

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2013

課題番号：22360269

研究課題名（和文）

：電子移動にともなう巨大分極の制御と理論解析

研究課題名（英文）

：Control and analysis of giant polarization generated by electron migration

研究代表者

鶴見 敬章（TSURUMI TAKAAKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70188647

研究成果の概要（和文）：巨大な誘電率を得るには、電界により誘起される分極を増加する必要がある。分極は電荷とその移動距離の積で与えられるため、電子やイオンの長距離移動を使えば分極を増加し、結果として誘電率の向上が期待できる。人工超格子中に2つの導電層を挿入しその層間での電子移動、および、スピノーダル分解により得られる絶縁体と半導体の交互積層構造での電子移動により、分極が発生し誘電率が飛躍的に向上することを明らかにした。また、同様の効果は電子の移動だけでなく、固体電解質中にイオン移動でも起こることを示した。

研究成果の概要（英文）：It is necessary to enhance polarization to obtain new materials with giant dielectric constants. Polarization is given by the product of charge and its displacement. We tried to enhance the polarization using migration of electrons in the artificial structures. Two kind of artificial structures, artificial superlattices with two conductive atomic layers and inhomogeneous structure formed by spinodal decomposition, were formed, and found that the electron migration in these artificial structures enhance the polarization, giving rise to a marked increase of dielectric constants. The similar enhancement was observed when the ionic migration in a solid electrolyte was used to generate polarization.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：誘電体、分極、人工超格子、キャパシタ、セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

チタン酸バリウムをはじめとする高誘電率材料は、積層セラミックスキャパシタ（MLCC）の誘電体として、現在の電子部品には不可欠な材料となっている。MLCCの高容量化は、主に誘電体層の薄層化により図ら

れてきたが、チタン酸バリウムの粒子径のナノサイズ化とともに誘電率が急激に減少する、いわゆる「サイズ効果」により、従来法による高容量化には限界が見え始めている。

このような背景において、もしもセラミックス誘電体の誘電率を飛躍的に向上する技術

が開発されれば、エネルギー用キャパシタおよびMLCCの直面する問題は瞬時に解決でき、まさに、革命的な技術となる。

誘電率は電場により物質中に発生する分極の大きさで決まる。ここで分極は電荷とその移動距離の積で与えられるため、同一の電荷であってもその移動距離を増やせば、高誘電率が得られることになる。この概念を実証するため本研究は計画された。

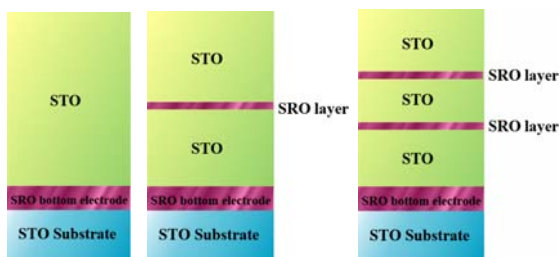
## 2. 研究の目的

本研究では、電荷（電子およびイオン）の電場による長距離移動が、分極の増加、すなわち、分極の増加をもたらすことを実証することを目的とする。材料および長距離移動する電荷は、1) 人工超格子中の電子移動、2) 電荷分布の不均一体中の電子移動、3) 固体電解質中のイオン移動である。

## 3. 研究の方法

### (1) 人工超格子中の電子移動

SrTiO<sub>3</sub> (STO) 系の人工超格子を分子線エピタキシー (MBE) 法で作製した。この人工超格子には電子伝導体である SrRuO<sub>3</sub> (SRO) の分子層が挿入されている。人工超格子の構造を図1に示す。伝導層である SRO が2層挿入された(c)で誘電率の増強効果が期待できる。



(a) (b) (c)  
図1 作製した人工超格子の構造

### (2) 不均一電荷分布体中の電子移動

電荷の不均一を有するバルク試料をスピノーダル分解を利用して作製した。用いた資料は (Sn, Ti)O<sub>4</sub> である。この系の状態図を図2示す。

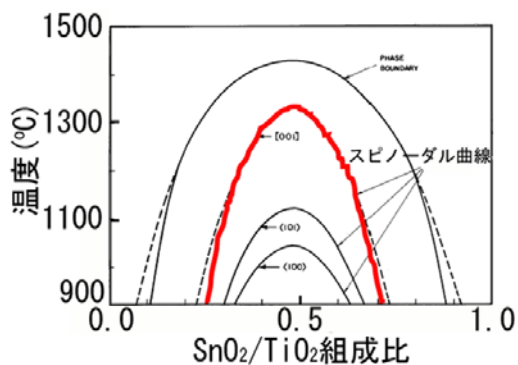


図2 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系の状態図

この図より 1400°C以上では SnO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> は固溶体を形成するが、1400°C以下の温度で長時間保持するとスピノーダル分解を起こして、SnO<sub>2</sub> のリッチな相と TiO<sub>2</sub> のリッチな相に相分離することがわかる。ニオブなどの異種元素を添加した TiO<sub>2</sub> は半導体となるため、相分離した試料に電場が印加されると、電子が TiO<sub>2</sub> 相間で移動し、非常に大きな分極が発生することが期待される。

### (3) 固体電解質中のイオン移動

電荷の長距離移動による分極の発生は、電子の移動でなく、イオンの移動でも生じるはずである。液体の場合には、電気2重層キャパシタやアルミ電解コンデンサとして知られている。電解質に固体を用いると、液体の場合とは異なった挙動や、さらには、薄層化による実効的な誘電率の向上も期待される。実験に供した試料は、NASICON 型のリチウムイオン電導性結晶化ガラス (オハラ製) であり、この試料の厚みを変えて蓄積電荷や交流インピーダンスを測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 人工超格子中の電子移動

図1に示した人工超格子(b)と(c)の複素誘電率の周波数依存性を図3に示す。

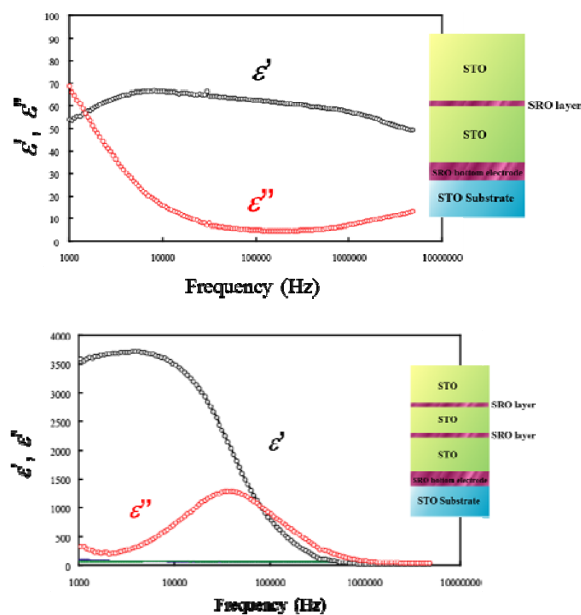


図3 人工超格子の誘電率

図1(a)の人工超格子の特性は(b)と同様であった。上の結果からわかるように、SRO 導電層を2層挿入した場合に、誘電率が顕著に増強されることが明らかとなった。この結果は実験前の予想と完全に一致するものであった。誘電率増加の原因は、2つの SRO 層間で電子のホッピングが起こり、それが分極に寄与するためである。図3下図にみられる大きなデバイ型誘電緩和は、この電子ホッピング

の緩和によるもので、導電層間の間隔や温度に依存して変化する。大きな誘電率を示した図 1 (c) の人工超格子について、導電層間の間隔を 10, 15, 20, 25 格子と変化したときの誘電率の周波数依存性を図 4 に示す。超格子中に導電層を含まない試料 (ST) および導電層を一層しか含まない試料 (single) では、誘電率は低い値のままである。このことから、2 層の導電体層間での電子移動が誘電率を増強していることは明らかである。導電体層の間隔が増加すると緩和周波数は低周波側にシフトしている。間隔が広がるに従い、層間の電子移動に時間がかかることが緩和周波数の変化の原因である。緩和周波数は導電層間隔に対し直線的に変化する (図 5)。このことは層間隔が変化しても、この層間隔の範囲内で室温では電子移動のメカニズムが同一であることを示している。この電子移動のメカニズムは温度により変化する。

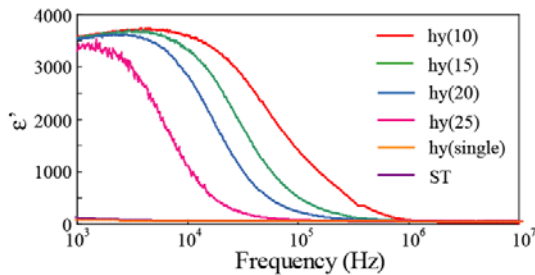


図 4 導電層間隔による誘電率の変化

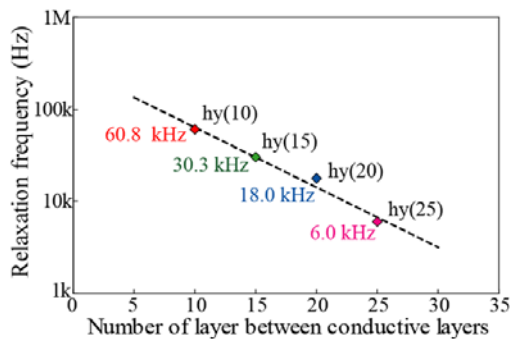


図 5 緩和周波数の導電層間隔依存性

導電層の間隔が 25 格子の試料 (hy(25)) について、緩和周波数の温度依存性をアレニウスプロットし図 6 に示す。ある温度を境に活性エネルギーが大きく変化している。高温側の活性化エネルギーは 0.12eV であり電子ホッピングで説明できる値であるが、低温側の値は 0.024eV と非常に低く、トンネル現象により電子移動が起きていることを強く示唆している。トンネル現象による電子移動で分極が発生することが、人工超格子を用いた実験で初めて確認された。

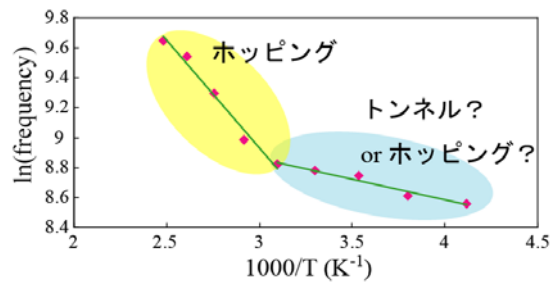


図 6 hy(25) 人工超格子の誘電緩和周波数のアレニウスプロット

(2) 不均一電荷分布体中の電子移動  
(Sn, Ti)<sub>0.4</sub> の焼結体を 1500°C で 10 時間保持した時の微構造の TEM 観察像を図 7 に示す。

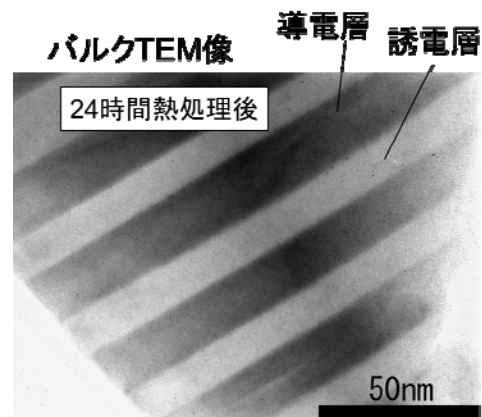


図 7 スピノーダル分解後の (Sn, Ti)<sub>0.4</sub> 焼結体の TEM 像

スピノーダル分解により 2 層が交互に並んだ組織が形成されている。色の薄い方が SnO<sub>2</sub> リッチ層で濃い方が TiO<sub>2</sub> リッチ層である。これらの層の間で電子移動が局部的に起これば分極に寄与し、誘電率が增加すると予想される。結果的には、ニオブを微量添加した試料で誘電率の増加が確認された。(Sn, Ti)<sub>0.4</sub> 系焼結体の誘電率の周波数依存性を図 8 に示す。

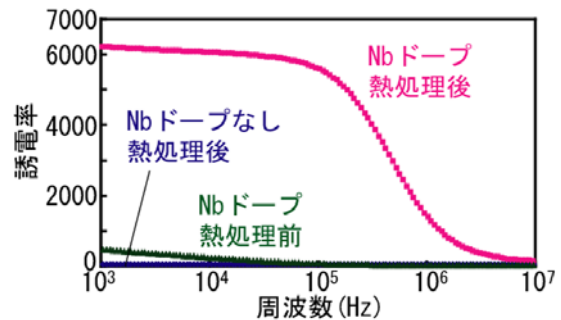


図 8 (Sn, Ti)<sub>0.4</sub> 系焼結体の誘電率の周波数依存性

純粋な(Sn, Ti)O<sub>4</sub>では熱処理によりスピノーダル分解を起こしても誘電率の増加は確認できなかった。これに対し、ニオブを微量添加した試料は、熱処理前は誘電率は低い値であるが、熱処理によりスピノーダル分解すると非常に高い誘電率を示すことが明らかとなった。この原因は次のように考察される。まず、電子価が5価のニオブは4価のスズとチタンに対しドナーとなり、ニオブ添加により試料中を動ける電子の濃度は増加する。スピノーダル分解により、TiO<sub>2</sub>リッチ層とSnO<sub>2</sub>リッチ層に相分離し、このときニオブを含むTiO<sub>2</sub>リッチ層は半導体化すると考えられる。このTiO<sub>2</sub>層間で電子が移動することにより、人工超格子のSRO導電層間の場合と同様に、誘電率の増加が起こっていると推察される。

誘電率緩和と周波数の温度変化を図9に示す。温度の上昇とともに緩和周波数は高周波側にシフトしている。これは電子のホッピング伝導が温度の上昇とともに活性化するためである。また、スピノーダル分解した組織(図7)の濃淡の間隔(スピノーダル層厚さ)と緩和周波数の関係を図10に示す。厚みが薄くなるほど緩和時間は短くなり、緩和周波数は増加することがわかる。これは2つの結果は、人工超格子の図5、図6の結果と対応するものであり、導電体層間の電子移動により分極が発生し、結果として誘電率が飛躍的に増大することを示している。

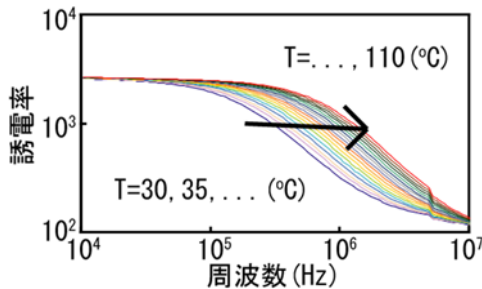


図9 スピノーダル分解試料の誘電緩和の温度変化

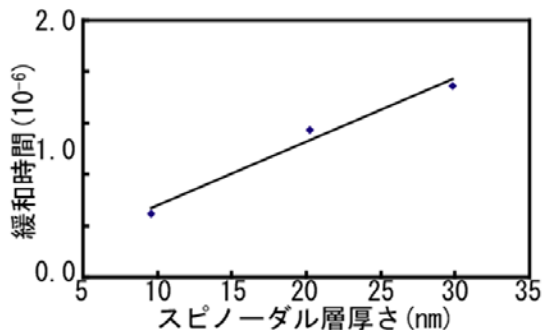


図10 スピノーダル層厚さと緩和時間の関係

### (3) 固体電解質中のイオン移動

これまで述べてきた結果は、物質中に導電層と絶縁層が交互に存在する系において、導電層間の電子移動が分極現象を引き起こし、巨大な誘電率が発生することを示している。ここで重要なことは、電子の移動を絶縁層により一定距離でストップしないと、単なる半導性になってしまうことである。物質中の荷電粒子は電子だけではなくイオンもある。イオンの移動をブロックする物質(貴金属など)を電極に使えば、電極界面へのイオンの集積が分極現象として現れると予想される。

これを実証するため、株式会社オハラから購入したリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス(LICGC, 主結晶層LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を試料として用い、金を電極としてキャパシタを構成した。このキャパシタに一定電圧を長時間印加し充電させたのち、一定電流で放電したときの電荷量から電極面積あたりの静電容量(比容量)を算出した。充電電圧と容量密度の関係を図11に示す。充電電圧の上昇に伴い比容量は上昇し、通常の電気2重層キャパシタよりも非常に高い値に到達することが明らかとなった。この原因については、現在までに明らかにはなっていないが、分極発生メカニズムとして図12のようなモデルを考えている。すなわち、電界を印加することでLICGCのリチウムイオンが移動し、それが電極界面および粒界に集積することで、分極が発生するというモデルである。この現象については、今後も継続して研究を行う必要があると考えている。

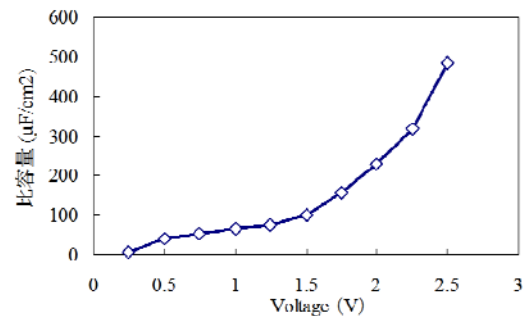


図11 LICGCの比容量の充電電圧依存性

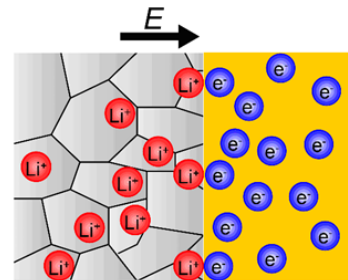


図12 LICGCの分極発生機構

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Mohammad A. Zubaire, Hiroaki Takeda, Colin Leach, Robert Freer, Takuya Hoshina, Takaaki Tsurumi, Bulk and conductive mode investigations of Pb free PTCR ceramics with high switch temperature, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 121 巻, 2012, 268-272, DOI:10.2109/jcersj2.121.268
- ② Kotaro Takeda, Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Takaaki Tsurumi, High electro-optic kerr effect in (Bi, K, Na)TiO<sub>3</sub> relaxor single crystals, Journal of Ceramics Society of Japan, 査読有, 120 巻, 2012, 613-615, DOI: 10.2109/jcersj2.120.61
- ③ Y. Yoneda, S. Kohara, H. Takeda, T. Tsurumi, Local Structure Analysis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 巻, 2012, 09LE06, DOI: 10.1143/JJAP.51.09LE06
- ④ Manabu Hagiwara, Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Identicalness between Piezoelectric Loss and Dielectric Loss in Converse Effect of Piezoelectric Ceramic Resonators, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 巻, 2012, 09LD10, DOI: 10.1143/JJAP.51.09LD10
- ⑤ Takuya Hoshina, Tsutomu Furuta, Takahiro Yamazaki, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Grain Size Effect on Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 巻, 2012, 09LC04, DOI: 10.1143/JJAP.51.09LC04

[学会発表] (計5件)

- ① Mohammad A. Zubair, Conductive Mode Microscopic Characterization of Grain-Boundary Structures in BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Based PTC Thermistor, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advance Ceramics (STAC-7), 2012 年 6 月 26 日～2012 年 6 月 28 日, メルパルク横浜 (神奈川)
- ② Hiroaki Takeda, Semiconducting behavior of CaO-added BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> solid solution ceramics, ISAF - ECAPD - PFM 2012, 2012 年 7 月 9 日～2012 年 7 月 13 日, University of Aveiro (ポルトガル)
- ③ 吉留 大地, 混合伝導性電極による

BaTiO<sub>3</sub>系セラミックスの絶縁信頼性向上, 第 32 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2012 年 10 月 26 日～2012 年 10 月 27 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)

- ④ Hiroaki Takeda, Effect of CaO addition on Resistivity of BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics, Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), 2012 年 12 月 9 日～2012 年 12 月 14 日, The Amari Orchid-Pattaya Hotel (タイ)
- ⑤ 和泉 達也, CaZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> セラミックスの絶縁破壊電界強度と誘電率の関係, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17 日～2013 年 3 月 19 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴見 敬章 (TUSUMI TAKAAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 70188647

(2) 研究分担者

武田 博明 (TAKEDA HIROAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 00324971

保科 拓也 (HOSHINA TAKUYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 80509399

(3) 連携研究者: なし