

ナノ粒子チタン酸バリウムの研究

青山 昌 義

広島大学大学院総合科学研究科

Research on nano-particle barium titanate

Masayoshi AOYAMA

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

Abstract

Particle barium titanates with various sizes from 10 to 1000 nm in diameter were investigated in the temperature range from around 600 °C to -150 °C using micro Raman spectroscopy. Based on the spectral change, the phase diagram with the particle size versus temperature was determined and the particles can be classified into three regions by their sizes. The first region is the bulk-like region with particle size larger than 90 nm, where the spectra were similar to those of the bulk crystal. The second is the transient region with the size of 60 nm to 90 nm, where new peak was exclusively observed. The last is the highly-distorted region with the size below 60 nm, where no remarkable spectra change was found. The energies of the new peaks in the particles of 70 nm and 85 nm in the transient region have around 145 cm⁻¹, which correspond to the energy at X-point Brillouin zone boundary observed by the inelastic neutron scattering. Thus, it was suggested that the break of the translational symmetry was occurred and the energy at X-point was folded to Γ point. This means the softening of the structure, thus the enhancement of the dielectric constant, so called the size effect, is expected in this region. Moreover, the ferroelectricity is suggested to be retained above around 100 nm particles.

1. 背景

本研究の対象物質であるチタン酸バリウム（化学式：BaTiO₃、以下BTOと呼ぶ）は、ペロフスカイト構造の強誘電体で、高温では常誘電体の立方相であるが、温度を下げると強誘電状態に転移し、強誘電状態においても複数の相転移を生じる物質で、情報通信を始めとする様々な産業・民生分野で使用されている。微粒子BTOは微細化すると特定の粒径で誘電率が発散的に増大する“サイズ効

果”と呼ばれる現象が生じることが知られている。このような特異現象の起源解明は、新たな誘電体の開発や既存物質の改良の手掛かりになることが期待されるので、様々な角度から研究されているが未だ研究途上にある。

2. 目的

サイズ効果には様々な要因の関与が考えられるが、本研究では主として顕微ラマンを使用して

微粒子BTOのサイズ効果の起源を探ることを目的に、以下の各項目を解明することとした。

(1) 微粒子BTOのマクロな性質の解明

微粒子BTOがサイズ効果を示すことから、粒径によってマクロな性質（特定な物性に注目しない総合的な様相）が変わる筈であるが、これまでの研究では、格子定数（c軸長、a軸長、及びその比など）、フォノンのエネルギーやダンピングの変化などの個別な物性の測定と議論に重点が置かれ、俯瞰的な観察はあまり行われていない。

本研究では、室温および基底状態の温度におけるラマン散乱スペクトル（以下、スペクトルと呼ぶ）を評価することにより、微粒子BTOのマクロな性質の粒径依存性を明らかにする。

(2) 表面構造の粒径依存性の解明

物質の表面は解放されているので、内部とは異なる状態にある。微粒子は、こうした表面が有意になった状態なので、微粒子の研究では表面状態を知ることが重要であるが、これまであまり議論されていない。

ラマン散乱では、次のようにして表面状態を識別できる可能性がある。顕微ラマンの測定では、レーザー光のスポットサイズが $\sim 5 \mu\text{m}$ で、BTOが透明な物質であることから、測定範囲における試料の表面比は、バルクでは ~ 0 であるのに対して微粒子では $\neq 0$ となる。また、十分に大きなサイズの微粒子の内部はバルクと同じ物性と考えられることなどから、バルクのスペクトルには内部状態だけが含まれ、微粒子のスペクトルにはバルクと同じ内部状態の他に表面状態も含まれることになる。

本研究ではこうした考察に基づき、バルクと微粒子のスペクトルの差異から、表面状態の性質とそれによって引き起こされる構造変化の粒径依存性を明らかにする。

(3) 誘電的性質の粒径依存性の解明

誘電率が発散的な値を示す粒径は、試料の製法などに依存し、 $\sim 70 \text{ nm}$ 辺りを中心に幅を持った値が報告されている。誘電率は電場に対する構造の

柔軟性であるから、ソフトモードの凍結という転移機構のもとでは、転移点で必然的に誘電率が発散する。このことから、サイズ効果の原因には相転移点の関わりや結晶構造の遷移状態の存在が示唆されるが、これまであまり議論されていない。

本研究ではスペクトルを解析し、微粒子の転移点および強誘電的性質（自発分極の振る舞い）の粒径依存性を調べ、サイズ効果と相転移の関係を明らかにする。

(4) 微粒子の相図の作成

結晶構造は物性の基本であることから、バルクBTOの相転移の振る舞いは広く知られている。微粒子BTOでも同様の相転移が期待されるが、余り議論されていない。

本研究では、(1) から (3) で得られた知見をもとに、粒径と温度に関するBTOの相図を作成する。

3. 結果

3.1 室温における結果

(1) バルクのスペクトル

本研究の対象は微粒子であるが、BTOの基準状態のスペクトルを得るため顕微ラマン後方散乱により、室温におけるバルク試料のスペクトルを測定し、その特徴を確認した。その結果、励起電場との相互作用のために偏光配置によってスペクトル形状に特徴的な変化を引き起こすこと、これまで報告されていなかったTO（光学横波）モードのエネルギーが変化することなどが分かった。

(2) 微粒子のスペクトル

同様に、粒径 10 nm から 1000 nm の10種類の試料を測定した。その結果、粒径 $\sim 100 \text{ nm}$ 以上の大粒径の試料は、バルクの性質を引き継ぎ、粒径 85 nm 以下の試料は微粒子特有の構造をとることが分かった。また、粒径 85 nm および 70 nm の粒子はバルクと微粒子の両者の性質を併せ持つ transient状態にあることが分かった。

3.2 広い温度範囲における結果

(1) 転移点の指標

バルクBTOのスペクトルは、C(立方晶)、T(正方晶)、O(斜方晶)、R(菱面体晶)の各相の転移点で、特定ピークのエネルギー変化あるいは形状変化を示す。エネルギーの変化は、転移点で原子位置が変位したことに伴う振動方向のバネ定数の変化を反映し、スペクトル形状の変化は、電場と自発分極の相互作用によるものであることを確認した。この変化は、微粒子BTOの転移点を判定する指標になることが分かった。

一方、微粒子では、スペクトルの温度依存性はバルクに比べ穏やかなものになり、転移点情報が得にくくなることも明らかになった。

(2) 微粒子のマクロな性質

基底状態 (-150 °C) と室温のスペクトルから微粒子BTOは粒径によって次の3つに分類できることが分かった。

Highly-distorted Region (粒径 ≤ 50 nm)

Transient Region (50 nm $<$ 粒径 < 100 nm)

Bulk-like Region (100 nm \leq 粒径)

(3) New Peakの観測

Transient Regionの粒径70 nm および85 nmの微粒子に限って、New Peak が観測され、結晶の並進対称性の破れが示唆された。

(4) 強誘電性の限界粒径

自発分極の方向変化に敏感なモードのエネルギー変化から、粒径100 nm以上の微粒子は、逐次相転移を生じ、強誘電性の限界粒径が ~ 100 nmであることが分かった。

(5) 微粒子の表面状態

~ 305 cm⁻¹のピーク (C-modeと呼ぶ) は、バルクではT相で存在しC相で明確に消滅することからT-C相の転移点を示す良い指標である。これまで、微粒子になるとこの消滅温度が拡散的にな

る(defused)ことは知られていたが、その原因は報告されていなかった。本研究によって、C-modeの消滅温度が、表面の緩和状態を反映したものであることが分かった。

3.3 その他の測定結果

(1) アニールによる微粒子の評価

先に分類した3つの粒径Regionの微粒子を各種温度でアニールした後、室温でスペクトルを測定した。アニールによって粒径成長が生じた後、融点よりも200 °Cから300 °C低い温度で表面が融解・結合することが分かった。アニール後の試料は、表面歪みが解消された理想微粒子のスペクトルを呈した。このスペクトルと実微粒子のスペクトルの対比から、微粒子境界における双極子秩序の遮断が示唆された。

(2) 外観に現われた微粒子の性質

微粒子の容器壁への付着状況から強誘電状態が判断できる。この結果はスペクトルから得られた強誘電状態の結果と一致した。

3.4 サイズ効果

Transient Regionの微粒子の構造は遷移状態にあり、並進対称性の破れ、或いはイオン鎖の乱れ (非直線化) が強く示唆された。この現象は電場に対する構造の柔軟性を増大させ、誘電率増加の原因になっているものと考えられる。

4. まとめ

本研究により、微粒子BTOは3つの粒径に分類できること、微粒子の強誘電的特性は、粒径 ~ 100 nm以上では維持され、Transient Regionでその状態が破れることが分かった。サイズ効果は、Transient Regionにおける結晶の並進対称性の破れ、イオン鎖の乱れに起因することが強く示唆された。得られた知見から微粒子の相図を作成した。