



放射光 XRD を用いた誘電体ナノ結晶の精密構造解析

板坂浩樹, 高田瑠子, 三村憲一, 濱本孝一
産業技術総合研究所

キーワード：チタン酸バリウム, 強誘電体, ナノ結晶, 構造相転移

1. 背景と研究目的

チタン酸バリウム(BaTiO_3)は、その優れた誘電特性から積層セラミックコンデンサ(MLCC)などの電子部品に広く用いられている代表的な強誘電体材料の一つである。近年の電子機器の急速な小型化・高集積化に伴い、材料となる BaTiO_3 の粒子サイズは既にサブミクロンスケールまで微小化しているが、今後の更なる小型化に対応するためには、粒子サイズをナノスケールにまで微小化することが求められている。しかし、 BaTiO_3 は粒子サイズがナノスケールまで微小化すると、強誘電性が失われ誘電率が著しく低下することが知られている。このような誘電率の低下の要因の一つとして、ナノサイズ化による結晶性の低下が影響していることが考えられるため、高結晶性を有する BaTiO_3 ナノ結晶の合成手法開発に関する研究が盛ん行われている。

我々のグループは、これまでに水熱法を利用した 15~20 nm サイズの BaTiO_3 キューブ状ナノ結晶(ナノキューブ)の合成手法を報告した¹。本手法により合成した BaTiO_3 ナノキューブは結晶性が高く、自己組織集積法により作製した集積膜はバルク結晶に匹敵する誘電率を示すことが明らかになっている²。ラマン分光法による結晶構造評価からは BaTiO_3 ナノキューブが強誘性を示す正方晶相を有していることが示されているが³、X 線回折の結果からは正方晶相に由来する回折ピークの分離は見られていない。これは、 BaTiO_3 ナノキューブの結晶サイズが小さいため回折ピークがブロード化することに加えて、通常の実験室における X 線回折装置ではピークの分離がより大きくなることが期待される高角側の回折ピークに対して十分な強度が得られないことが要因であると考えられる。そこで本研究では、高強度が得られる放射光 X 線回折測定により、 BaTiO_3 ナノキューブの結晶構造解析、および高温測定による正方晶から立方晶への構造相転移の観察を試みた。

2. 実験内容

水熱法により合成した BaTiO_3 ナノキューブを大気乾燥して得られた粉末を $\Phi 0.1$ mm の石英キャピラリーに封入した。ビームライン BL5S2 において、試料温度を 30°C ~ 200°C の間で昇温及び降温し(いずれも 10°C 刻み)、各温度に対して波長 1.10 Å の放射光 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

BaTiO_3 の正方晶相において比較的大きなピーク分離が期待される {400} 回折ピークに着目したところ、明確なピーク分離は見られなかったが、昇温方向と降温方向のいずれにおいても低温から高温にかけてピーク幅の減少がみられた。一方で、正方晶相においてもピーク分離がみられない(222)回折ピークに関しては温度変化に伴うピーク幅の大きな変化が見られないことから、{400} 回折ピークにおけるピーク幅の変化は構造相転移に由来するものであると考えられる。今後、リートベルト法による精密構造解析を行い、 BaTiO_3 ナノキューブの結晶構造と相転移挙動を明らかにする。

4. 参考文献

1. F. Dang, K. Mimura, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, and M. Kuwabara, *Nanoscale* **4**, 1344 (2012).
2. K. Mimura and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **53**, 09PA03 (2014).
3. H. Itasaka, K. Mimura, K. Yasui, K. Hamamoto, and K. Kato, *AIP Advances* **11**, 025235 (2021).