



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 の粒子サイズのナノスケール化が求められていることから、高結晶性・高誘電率を有する 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に加えて、集積体の誘電率が熱処理温度に大きく依存することがこれまでに明らかになっている²。また、最近の研究から熱処理によって集積体内部に生じる応力歪が誘電率に影響を与えていることが明らかになっているが³、 BaTiO_3 ナノキューブの誘電特性の発現メカニズムを解明するためには、熱処理がナノキューブの結晶構造に及ぼす影響を明らかにすることが不可欠である。

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、異なる温度で熱処理をした 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た後、400°Cと 850°Cの異なる温度で熱処理(O_2 雰囲気下 1h)を行い、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、熱処理なし、及び上記の熱処理試料に対して波長 1.10 Åの放射光 X 線回折測定を行った。また 850°C熱処理試料に対しては試料温度を 30°C~200°Cの間で昇温及び降温し(いずれも 10°C刻み)、各温度に対して放射光 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

各試料に関して、 BaTiO_3 の{400}回折ピークに着目して比較をしたところ、いずれの試料においても BaTiO_3 の正方晶に由来する明確なピーク分離は見られなかったが、熱処理温度によるピーク幅とピーク位置の変化が見られた。SEM 観察結果から熱処理による粒子径の変化が見られないことから、上記の変化は熱処理による BaTiO_3 ナノキューブの結晶性の変化に起因するものと考えられる。また、850°C熱処理試料に関しては、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、構造相転移に起因すると考えられる{400}回折ピーク幅の減少がみられた。過去の実験(実験番号 202005022)において、熱処理なしの試料に関しても同様の挙動が見られていることから、今後リートベルト法による精密構造解析を行うことで、熱処理温度が BaTiO_3 ナノキューブの結晶構造と相転移挙動に与える影響を明らかにする。

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).