

発光分光による BaTiO₃ ナノ粒子の電子状態の研究

中島伸夫^A、沖恵^A、石松直樹^A、圓山裕^A、手塚泰久^B、石地耕太朗^C、岩住俊明^C

^A広島大院理、^B弘前大理工、^C高エ研PF

チタン酸バリウム(BaTiO₃)は高い誘電率と屈折率を有する物質であり、電子部品材料として非常に注目を集めている。応用例の一つである積層セラミックコンデンサーは、近年マイクロスケールでの超小型化が進んでいるため、その主材料である BaTiO₃ には、より小さいナノサイズの均一な粒子が求められている。BaTiO₃ ナノ粒子は粒径の減少に伴い、ある臨界サイズ以下では正方晶から立方晶に近い構造へと相転移を起こし、それに対応して強誘電性を失うと考えられていた。しかし、予想に反して強誘電性を完全に失う直前の粒径(70nm)で誘電率の異常な増大が報告されている。[1]

BaTiO₃ はペロブスカイト構造をとり、酸素八面体の中心に位置する Ti が変位することにより強誘電性を示す変位型誘電体である。本研究では、放射光を用いた軟 X 線及び硬 X 線発光分光を中心に、ナノ粒子の強誘電性発現のメカニズムの解明を行った。

この発光分光を用いて Ti の電子状態の粒径依存性を測定した。その結果、Ti K 端の発光スペクトルでは、O 2p 軌道から Ti 3d 軌道への電荷移動(CT)によるラマンピークが 2 つ観測された。これは正方晶の単位格子内に複数の非等価な酸素が存在することと関係している。粒径の減少とともに正方晶から立方晶に近い構造へと対称性が向上するのに従って、CT によるラマンピークも 1 つになることがわかった。また、Ti L 端の発光スペクトルにおいては、3d 軌道間遷移(*d-d* 励起)に起因するラマンピークを観測し、粒径依存性も見られた。イオン結晶的モデルでは、BaTiO₃ は *d*⁰ 電子系であり、Ti が変位した状態の時に *d-d* 励起がおこるため、*d-d* 励起に起因するラマンピークの強度(*I_{d-d}*)は Ti の変位の指標になると考えられる。これらの結果を図に示す。

X 線回折より得られた *c/a* 比と、*I_{d-d}*/*I_{Elastic}* をプロットした。*c/a* 比から分かる結晶構造の変化と *I_{d-d}* からわかる Ti の変位には粒径依存性に違いが見られ、この違いが最大となった粒径で誘電率の増大が起こると結論づけられる。

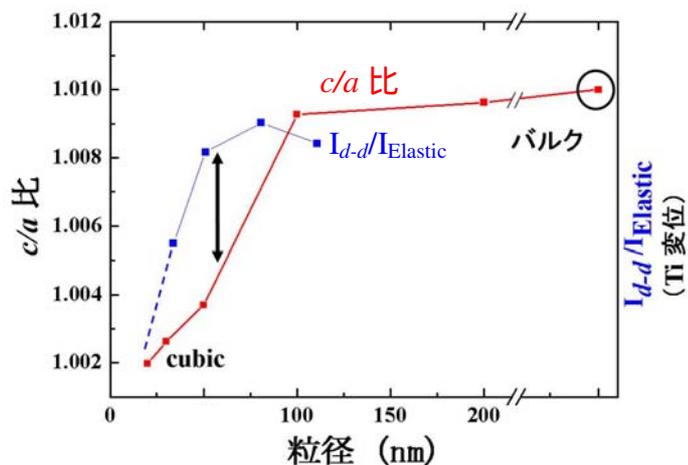


図 BaTiO₃ ナノ粒子の *c/a* 比と *I_{d-d}*/*I_{Elastic}* の粒径依存性

[1] S. Wada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6188 (2003).