

誘電体材料 BaCaTiO₃ の誘電率の電場依存性とその構造解析

Structural analysis of BaCaTiO₃ based materials with
the electric-field dependence of the dielectric constant

安川 勝正¹⁾

東 勇介¹⁾

越谷 直樹¹⁾

西村 道明¹⁾

Katsumasa YASUKAWA

Yusuke AZUMA

Naoki KOSHITANI

Michiaki NISHIMURA

西畠 保雄²⁾

松村 大樹²⁾

水木 純一郎²⁾

Yasuo NISHIHATA

Daiju MATSUMURA

Jun'ichiro MIZUKI

1)京セラ株式会社 2)日本原子力研究開発機構

BaTiO₃をベースとしたセラミックス材料の誘電率の電界依存性は domain wall motion が寄与していると考えられている。粒子サイズの異なるバルク試料、微構造が異なる試料の分極によるドメインの再配列を、dc 電界強度を変えながら X 線回折により調べた。

キーワード : BaTiO₃, domain wall motion, dc electric field

1. 目的

積層セラミックコンデンサ(MLCC)の小型高容量化が進み、誘電体 1 層の厚みが 1 μm 以下で設計されるようになってきた。その結果、定格電圧に対して、誘電体層に掛かる電界強度が大きくなつた。そのような中で誘電率の電界依存性を制御することが可能になれば、新たな誘電体材料や MLCC を創出することが可能になる。セラミックス中の粒子サイズ、微構造(コアシェル構造)¹⁾、および組成が domain wall motion に対して影響を及ぼすのかを調査するために電場印加 X 線回折実験を行つた。

2. 方法

SPRING-8/BL14B1 の多軸回折計を利用し、実験試料に dc 電界を印加した状態で X 線回折測定を行つた。試料は 0.5mm の厚さの誘電体セラミックスのペレットを準備した。ホットプレスや常圧焼成で得られた誘電体である。ペレットの上下面にスパッタにより Au 電極(30nm)を形成した。直流安定化電源から 50V のステップで最大 500V の電圧を印加して回折実験を行つた。Si(111)の分光結晶で単色化された 8keV の X 線を利用して正方晶 BaTiO₃の(002), (200)の反射について回折強度を測定した。ビームサイズは 0.3mm(V) × 3.0mm(H), 0.02° /2θ ステップで 44° から 46° /2θ の角度範囲を計測した。1 点あたりの計数時間は 10 秒とした。

3. 研究成果

平均粒径 0.35 μm の BaTiO₃原料をホットプレスにより焼成したセラミックスの回折強度の電界依存性を図 1 に示す。 $I(002)/I(200)$ の比率からそれぞれの電界に対するドメインの反転率 k を算出した。a ドメイン、c ドメインがそれぞれ A, C ずつ存在するとする。zero field の強度比 $R(0)$ 、電界 E が掛かった場合の強度比を $R(E)$ とすると、それぞれ式(1)、式(2)として表わされる。

$$R(0) = \frac{I_{(002)}(0)}{I_{(200)}(0)} = \frac{C}{A} \quad (1)$$

$$R(E) = \frac{I_{(002)}(E)}{I_{(200)}(E)} = \frac{C + n \cdot A}{(1-n)A} \quad (2)$$

ここで、n は a ドメインから c ドメインに電界によって反転した分率と仮定する。ドメイン全体の中での domain wall motion に寄与したドメインの反転率 k は式(3)のようになる。

$$k = \frac{n \cdot A}{A + C} \quad (3)$$

図1に示した回折ピークから式(3)によって見積もられた反転率 k の電界依存性と、誘電率の電界強度依存性を比較したものを図2に示す。この傾向は粒子サイズが 50nm から 10μm と大きくなるに従い、反転率も大きくなつた。また、コアシェル構造を有する試料においては、いずれの試料においても、1kV/mm の電界強度までは (002) と (200) のピーク強度の変化は見られなかつた。

4. 結論・考察

粒子サイズの異なる試料において、電界に対するドメインの反転率の違いを確認することができた。粒子サイズが 50nm と小さくなるとほぼシングルドメインの粒子となり、反転する domain wall が少なくなるため、誘電率の電場に対する依存性が小さいと考えられる。一方、コアシェル粒子を有する試料においては、誘電率の小さなシェル相に電界が集中すると考えられコアの強誘電相の domain wall motion が起こりにくくなつていると考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- 1) K. Yasukawa, M. Nishimura, Y. Nishihata and J. Mizuki, "Core-Shell Structure Analysis of BaTiO₃ Ceramics by Synchrotron X-Ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [4] 1107-1111 (2007)

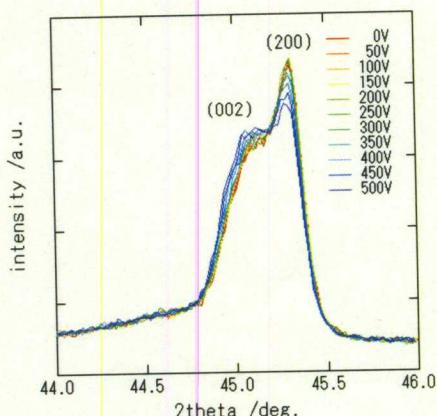


図1 回折強度の電界依存性

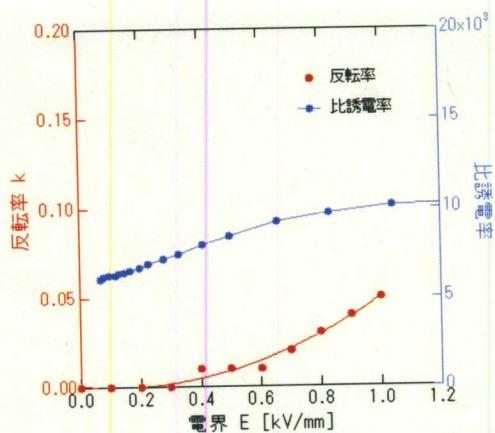


図2 ドメインの反転率と比誘電率の電界依存性