

二価のスズが固溶した鉛フリーペロブスカイト型強誘電体の超高压合成に成功 — ナノメートル分解能で固溶スズの二価を証明 —

【ポイント】

名古屋大学・大学院工学研究科の長谷川正教授と丹羽健助教及びエコトピア科学研究所の武藤俊介教授のグループでは、(株)村田製作所と共同でペロブスカイト型強誘電体に二価のスズを固溶させることに成功しました。

ペロブスカイト型構造^{*1}を有する強誘電体^{*2}は電子制御機器のコンデンサなどに欠かせない材料ですが、近年自動車などへの応用のために高温でも機能発現する強誘電体の開発が求められています。従来チタン酸鉛を主とする物質が使用されてきましたが、環境上の懸念のある鉛を使用しない物質の探索がなされており、二価^{*3}のスズを代わりに固溶させることが有効であることが理論的に示唆されてきました。しかし酸化物中ではスズは四価が安定であり、二価のスズを固溶させることは技術的に困難でした。そこで超高压力でペロブスカイト型構造の格子定数を制御することで、スズを二価の状態に固溶させることに成功しました。

固溶したスズが二価をとることを証明するには、X線吸収分光^{*4}などが標準的な測定法として用いられますが、試料サイズが小さいために、小さく絞ることのできる高エネルギー電子を使ってエネルギー損失を測定することが有効です。しかし、一般にこの手法で測られるスズの吸収エネルギースペクトルは、酸素とチタンのスペクトルに挟まれるために精度良く測定することができませんでした。そこで名古屋大学エコトピア科学研究所新設の超高压電子顕微鏡^{*5}と電子エネルギー損失分光器 (EELS)^{*6}を利用して、スペクトルの重なりが無い高エネルギー側の吸収スペクトルの測定に成功し、スズが二価であることを明確に示すことに成功しました。3500-4000電子ボルトの領域に現れるこのスズの電子エネルギー損失スペクトルは世界で初めて得られたものです。この成果によって基礎・応用両面での新しい展開が期待されます。

この研究成果は、2014年12月28日に学術雑誌『Journal of Materials Research』Vol.29に掲載される予定です。

【背景】

化学式 $ATiO_3$ 系ペロブスカイト型強誘電体 (A = 金属元素) は数多くのセラミックス電子部品、例えば、セラミックコンデンサ、半導体サーミスタ、圧電トランスデューサの標準材料になっていますが、特に積層セラミックコンデンサ (Multi-Layer Ceramic Capacitor; MLCC) は携帯電話などのエレクトロニクスの広い分野で利用されているキーコンポーネントの一つとなっています。誘電体層に高い比誘電率を示す強誘電体を用いることで大きな静電容量が得られるため、 $BaTiO_3$ (チタン酸バリウム) 系セラミックスが従来広く用いられてきました。近年、エレクトロニクスの導入が進む自動車用のセラミックス電子部品として、多数のMLCCが利用されるようになってきましたが、車の居住空間の拡大に伴って、MLCCを含む電子部品を搭載した電子制御装置 (Electric Control Unit; ECU) を自動車のエンジンルーム内に導入する動きが加速しています。こ

の結果、150°Cを超える温度まで高い静電容量を示すMLCCが求められています。BaTiO₃系セラミックスの強誘電相転移温度 T_c ^{*7}を上昇させることができれば、高温で高い静電容量を得ることが期待されます。このためにはBaTiO₃のBa（バリウム）をPb（鉛）で置換することが有効であることが知られていますが[1]、2006年に欧州で施行された電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令（通称；RoHS指令）により鉛は環境負荷物質として認定され、使用量を削減していくことが社会的要請となっており、鉛を代替する方法が求められていました。

近年、第一原理理論計算から鉛と同じ炭素族であるSn（スズ）でバリウムを一部置換した(Ba,Sn)TiO₃系セラミックスが高い T_c を示すことが予想されました[2]。そのためにはスズイオンを二価（2+）にする必要がありますが、大気中の合成ではスズイオンは四価（4+）が安定なため、酸素分圧の精密な制御をしながらの合成が必要でした[3]。

【研究の内容】

酸素の出入りをなくしてスズの価数変化を防ぐために、また、イオン半径^{*8}の小さいスズをバリウムサイトに置き換えるために、本研究では、図1に示すようなレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル^{*9}（LH-DAC）を用いたBaTiO₃-SnOの混合粉末の高圧合成によって、格子定数を縮小させてバリウムサイトをスズがほぼ固溶限の5%固溶した(Ba,Sn)TiO₃を合成しました（図2）。合成したサンプルを粉末X線回折、走査透過型電子顕微鏡ならびにエネルギー分散X線分析^{*10}した結果、SnOがBaTiO₃と反応して、BaTiO₃内に均一に分布していることを確認しました。さらに超高压電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光により、サンプル中のスズイオンの価数が2+であることを明らかにしました（図3）。したがって、バリウムサイトに二価スズが置換した(Ba,Sn)TiO₃を合成することに成功したといえます。

【成果の意義】

本成果によって、高圧によるBaTiO₃の格子定数の縮小効果で(Ba,Sn)TiO₃を合成できることが検証されました。この研究成果はATiO₃ペロブスカイト型強誘電体セラミックスが用いられている多くのセラミック電子部品へ応用展開が期待され、産業上のインパクトは極めて大きいといえます。また超高压電子顕微鏡（UHV-STEM）と電子エネルギー損失分光法（EELS）の組み合わせによって、X線吸収分光法が適用しにくいサイズが小さく異相が混合しているスズ酸化物試料のスズの価数を簡便かつ明確に測定する手法を確立しました。現在世界にはUHV-TEM/EELSは三台しかなく、我が国のお家芸である超高压電子顕微鏡の新たな効果的応用の道を拓いた点においても一つのマイルストーンとなります。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究（課題番号25106004）、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」の支援を受けました。

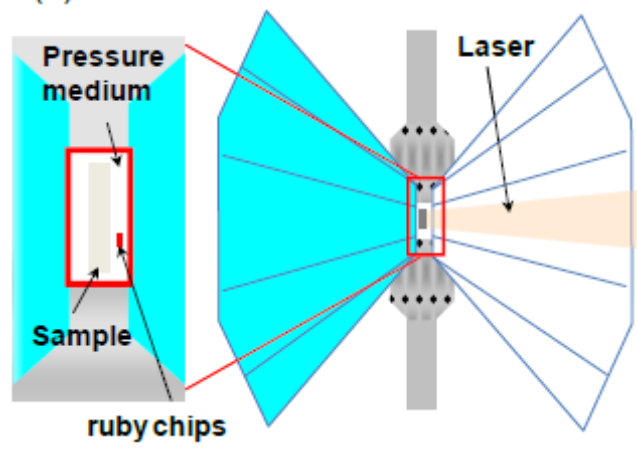


図1 ダイヤモンドアンビルセルの内部構造及びレーザー照射時の模式図

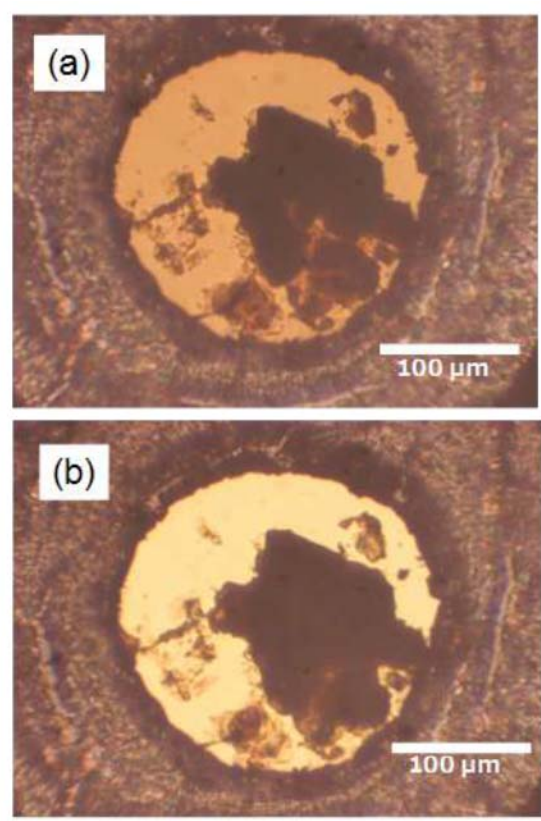


図2 レーザー加熱前後の室温・圧力 20GPa における試料の光学顕微鏡像. (a)加熱前 (b)加熱後

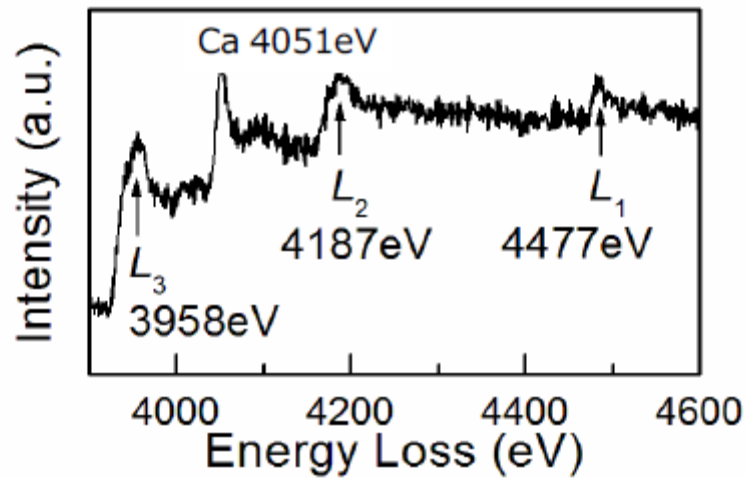


図3 高圧合成した SnO-BaTiO₃ 試料から得られた Sn-L 殻吸収スペクトル. 矢印はそれぞれ L₁, L₂, L₃ のピーク位置を示す. 不純物としてわずかに含まれていた Ca (カルシウム) K 殻吸収スペクトルを標準スペクトルとして各ピークのエネルギー位置が決まり, スズが二価であることが示される。

【用語説明】

*1 ペロブスカイト型構造

化学式 ABO_3 ($A, B =$ 金属元素) で表される酸化物の構造の総称。体心 (BCC) 及び面心立方構造 (FCC) を組み合わせた構造をとり, 一般に A は二価, B は四価金属で単位胞の角と体心位置をそれぞれ占め, 酸素原子が面心位置を占める。

*2 強誘電体

イオン結合性絶縁体の一種で外部から電場をかけなくても電氣的に分極し(自発分極), かつこの分極方向が外部電場によって向きと大きさを変化させることができる物質を指す。これは物質中の陽イオンと陰イオンの重心が分かれているために正味の電気双極子を持ち, その方向がある程度の大きさの範囲まで揃っているからである。

*3 二価

イオン結晶では, 各原子は電氣的に中性ではなく陽イオン側から陰イオン側に電子が移動して, この正負の電荷のクーロン力によって結合している。たとえば化学式 AO ($A =$ 陽イオン金属元素) という酸化物では, 通常酸素は二個の電子を金属から奪ってより安定になるので, 金属は二個の電子分だけ正の電荷を帯びる。このとき元素 A は二価であると言い, A^{2+} のように表す。

*4 X線吸収分光法

物質にX線を照射し、物質を透過または反射したX線の強度を照射したX線の波長（エネルギー）の関数として測定する手法。物質の電子励起によってX線の吸収が起こるので、特に物質の伝導帯に関する元素選択的な情報を与える。通常放射光の様な強いX線源を用いる。

*5 超高圧電子顕微鏡

1000kV以上の高加速電圧の透過電子顕微鏡。波長が短いことを利用した高分解能化が図られ0.1nm程度の分解能が得られている。試料に対する透過能が高いので厚い試料の観察ができること、電子線照射による材料損傷の研究ができること、試料室が大きいので試料環境を制御する研究が容易であることなどがその特徴として挙げられる。

*6 電子エネルギー損失分光

電子が薄片試料を透過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や電子構造を分析する手法。EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) と呼ばれる。4項のX線吸収分光法と同様な情報を与える。

*7 強誘電相転移温度 T_c

強誘電体の温度を上げるとある温度以上で自発分極が消える。もしくは高温から誘電体の温度を徐々に下げていくとある温度で自発分極を発生する。この温度を強誘電相転移温度 T_c (キュリー温度ともいう) という。

*8 イオン半径

イオン結合性結晶において各イオンの勢力範囲を表す半径。イオンが球対称であると見做せる場合、イオン結晶中の陽イオンおよび陰イオンの原子間距離は、両者の半径の和であると仮定することができる。X線回折により得られる原子間距離は陽イオンと陰イオンの半径の合計であり、単独イオンの半径を直接求めることはできない。そこで、ポーリング (L. C. Pauling) によって結晶構造のデータがあるものについて各種原子に割り当てられる半径が決定された。これをイオン半径という。

*9 ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

DACは物質に超高圧力を印加する装置で、ダイヤモンドの小さい面を互いに向かい合わせ、その間に試料(室)を含む金属ガスケットを挟み圧縮するという構造を持っている(図1参照)。圧縮する部分の面積を小さく取り、一番硬い物質といわれるダイヤモンドを用いることで、簡単に10万気圧以上の圧力を発生することができる。また、ダイヤモンドは光・X線に対して透明なので、DACは超高圧力下における光散乱・吸収、X線回折測定を超高圧印加下で行うことのできる有効な装置になっている。

*10 エネルギー分散型 X 線分析

エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry : EDX または EDS と略す) は, 広義の意味として, 電子線や X 線などの一次線を物体に照射した際に発生する特性 X 線もしくは蛍光 X 線を半導体検出器などのようなエネルギー分散型検出器にて検出し, そのエネルギーと強度から, 物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法である。この分析法は, 広エネルギー範囲を測定することができるため, 同時に多くの元素を分析する際に有効である。

【論文名】“High-pressure synthesis and Sn valence state analysis of BaTiO₃-SnO solid solution”

著者 : Shoichiro Suzuki, Ken Niwa, Atsushi Honda, Shunsuke Muto, Akira Ando, Masashi Hasegawa

発表雑誌 : Journal of Materials Society, Vol. 29 (2014) |DOI: 10.1557/jmr.2014.293

参考文献

[1] Kuroiwa, Y. et al. Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO₃. Phys. Rev. Lett. **87**, 217601 (2001).

[2] Uratani, Y., Shishidou, T. & Oguchi, T. First-Principles Study of Lead-Free Piezoelectric SnTiO₃. Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7735–7739 (2008).

[3] Suzuki, S, Honda, A, Higai, S, Ando, A, Wada, N, and Takagi, H, Effects of Lattice Constant and Sintering Atmosphere on Substitution of Sn²⁺ Ions at Ba Site in (Ba,Ca)TiO₃ Perovskites: Experimental and Theoretical Studies, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 09NC11.