

報告番号	※ 甲 第 10814 号
------	---------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Sn²⁺をAサイトに置換したATiO₃ペロブスカイト型誘電体セラミックスの研究

氏 名 鈴木 祥一郎

論 文 内 容 の 要 旨

BaTiO₃をはじめとする ATiO₃ 系ペロブスカイト型強誘電体セラミックスは数多くのセラミック電子部品に用いられている。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電子部品として、積層セラミックコンデンサ (Multi-Layer Ceramic Capacitor; MLCC) が多数利用されるようになってきた。特に、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おり、この結果、150℃を超える温度まで高い静電容量を示す MLCC が求められている。ところが、誘電体層に用いられる BaTiO₃ 系セラミックスの強誘電相転移温度 (T_c) は 125℃で、それ以上の温度では比誘電率が低下してしまう。静電容量は比誘電率に比例するため、高温で高い静電容量を得ることは難しい。この BaTiO₃ 系セラミックスの T_c を上昇させるためには、BaTiO₃ に PbTiO₃ を固溶させるのが有効である。しかし、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 Pb 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いる。したがって、Pb を代替する方法が求められていた。近年、第一原理を用いた理論計算から SnTiO₃ が PbTiO₃ と同等以上の T_c を持ちうることを示された。Sn は Pb と同じ炭素族で、電子配置も類似している。よって、Ba を Sn で一部置換した (Ba,Sn)TiO₃ 系セラミックスでも高い T_c を示すことは十分予想され、Sn は Pb を代替する元素の有力候補と考えた。そこで本研究では、BaTiO₃ 系セラミックスで Ba サイトを Sn²⁺ が置換するための因子を明らかにし、(Ba,Sn)TiO₃ 系セラミックスの合成に成功することと、その合成したセラミックスの T_c が 150℃を超えること、加えて、ATiO₃ 系セラミックスの A サイトに置換した Sn²⁺ により、T_c が高くなるメカニズムを解明することを目的に研究を進めた。過去の実験報告から、T_c を上昇させた成功例はなく、合成に成功すれば世界初の発見となる。第1章では上記に加えて理論的背景として、ATiO₃ の結晶構造と強誘電性の発現、T_c の関係について述べた上で、A サイトに Sn²⁺ が置換した ATiO₃ に関する先行研究について述べた。

第2章では BaTiO₃ の Ba サイトを Sn²⁺ が置換するために、BaTiO₃ の格子定数を縮小さ

せること、Sn イオンの価数を 2+ に制御することが重要であると仮定し、BaTiO₃ の Tc を低下させることなく格子定数を縮小できる (Ba,Ca)TiO₃ を用いて、酸素分圧 (P(O₂)) を精密に制御して実験を行った。また、第一原理計算で BaTiO₃ の Ba, Ti 各サイトへの Sn イオンの固溶エネルギーを算出し、実験と比較して考察した。加えて、X 線吸収端近傍構造や球面収差補正走査透過型電子顕微鏡を用いて、Sn イオンの価数と置換サイトを明らかにした。その結果、BaTiO₃ の Ba サイトに Sn²⁺ を置換するための因子は、Sn 金属と SnO/SnO₂ の境界から Sn 側に P(O₂) を精密に制御し Sn²⁺ とすることと、Ca イオンを置換し BaTiO₃ の格子定数を縮小することにあることを明らかにした。これらを制御することで、Ba サイトを Sn²⁺ で置換した (Ba,Ca,Sn)TiO₃ セラミックスの合成に世界で初めて成功し、Tc を 155 °C まで上昇させることができた。

第3章では、レーザ加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压合成によって、BaTiO₃-SnO の混合粉末から、Ba サイトを Sn²⁺ が置換した (Ba,Sn)TiO₃ の合成を試みた。合成したサンプルを粉末 X 線回折法、走査型電子顕微鏡ならびにエネルギー分散型 X 線分析で評価した結果、SnO が BaTiO₃ と反応して、BaTiO₃ 内に均一に分布していることを明らかにした。加えて、超高压電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法により、サンプル中の Sn イオンの価数が 2+ であることを明らかにした。したがって、Ba サイトに Sn²⁺ が置換した (Ba,Sn)TiO₃ を世界で初めて合成することに成功した。前章の結果から、常圧では BaTiO₃ の Ba サイトを Sn²⁺ で置換できないことから、超高压による BaTiO₃ の格子定数の縮小効果で (Ba,Sn)TiO₃ を合成できたといえる。以上より、BaTiO₃ の格子定数を縮小させることが、Ba サイトを Sn²⁺ で置換するために重要であることを明らかにした。

第4章では第2章で用いた (Ba,Ca)TiO₃ より格子サイズが小さい SrTiO₃ を用いて、Sr サイトへの Sn²⁺ の置換を試みた。常誘電体である SrTiO₃ が Sn²⁺ の置換によって Tc が 170K の強誘電体となった。このサンプルを球面収差補正走査透過型電子顕微鏡やラマン分光測定、自発分極の温度特性を評価した結果から、Sn²⁺ により Tc が上昇するメカニズムを以下のように解明した。SrTiO₃ の Sr サイトを置換した Sn²⁺ はイオン半径が小さいため、Sr サイトのオフセンター位置に変位する。この結果生じた分極によって、分極ナノ領域が常誘電体の SrTiO₃ 内に生成される。分極ナノ領域が温度低下と共に周囲の SrTiO₃ の格子に作用することで成長し、系内の分極ナノ領域間でも相互作用して SrTiO₃ 内の分極値が増加する。この分極の内在が SrTiO₃ に構造相転移を引き起こし、その結果 Tc が上昇した。ここで、Sn²⁺ は Pb²⁺ と比較して低い置換濃度で、SrTiO₃ の Tc を上昇できる。これは、Sn²⁺ の場合のオフセンター位置への変位が、Pb²⁺ の場合と比較して大きいと結論した。

第5章ではこれまでの研究結果をまとめて、本研究の総括を述べている。本研究では、ATiO₃ の A サイトに Sn²⁺ が置換するための因子は、ATiO₃ の格子定数の最適化と Sn イオンの価数制御にあることを明らかにした。また、目標の 150 °C を超える BaTiO₃ 系セラミックスの作製に成功した。加えて、A サイトに置換した Sn²⁺ が A サイトのサイトセンターから変位した位置にあることが、Tc の上昇に寄与していることを明らかにした。これらの研究成果は ATiO₃ 系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の応用展開が期待される。したがって、産業上のインパクトは極めて大きいといえる。