

# チタンキレート錯体を用いたnmオーダーチタン酸塩単結晶粒子の水熱合成とそのサイズ効果に関する研究

東京工業大学 大学院理工学研究科 助教授

和田 智志

## 1.はじめに

室温で強誘電性を示すチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )等のチタン酸塩は、その自発分極に由来する優れた特性(誘電、圧電性等)を持ち、これを利用した多くの製品が実用化されている。しかも現在、そのデバイスの大きさは $\mu\text{m}$ オーダーに到達し、これに伴い原料粒子径も100nmに至っており、更に小さな粒子が望まれている。しかし、微粒化には以下の問題がある。(1)100nm以下のチタン酸塩粒子の工業合成の困難さ、(2)粒径の減少に伴い強誘電性が減少するサイズ効果による特性低下。従って、nmサイズのチタン酸塩粒子の合成法の開発、及び合成したチタン酸塩粒子におけるサイズ効果の解明は非常に重要な問題である<sup>1-12)</sup>。しかし、現在、nmサイズのチタン酸塩微粒子を工業的に合成できる方法は存在しない。

$\text{BaTiO}_3$ は、チタン酸塩の中でも代表的な強誘電体であり、電子材料には欠かせない材料である。その微粒子を合成する方法として、ゾル-ゲル法<sup>13-14)</sup>、水熱法<sup>10-12)</sup>に代表される幾つかの方法が開発されている。ゾル-ゲル法は10nm近い $\text{BaTiO}_3$ 微粒子の合成に有効である。しかしながら、微粒子中には、有機物、水酸基など多くの不純物が存在し、これを完全に除去するためには500°C以上での熱処理が必要であるが、粒径は熱処理によって増大し、nmサイズではなくなってしまふ。一方、水熱法は20nmの $\text{BaTiO}_3$ 微粒子の合成に成功した報告例があるものの<sup>12)</sup>、出発原料に水酸化チタンゲルのようにある大きさの重合体を用いているため、この大きさ以下の $\text{BaTiO}_3$ 微粒子の合成は不可能である。更に、チタン源に由来する水酸基やバリウム空孔等の格子欠陥による強誘電性の減少も同時に見いだした<sup>10-12,15)</sup>。このため、nmサイズで、欠陥のないチタン酸塩単結晶粒子を如何に合成するかということが重要である。

この2点を解決するため、本研究ではチタン源として、過酸化水素等の配位子を用いたチタンのキレート錯体を用いる<sup>16)</sup>。これを用いることで、数nmサイズでしかも欠陥の少ないチタン酸塩単結晶粒子の合成が期待できる。実際に、本研究の開始に当たって、これらの可能性について検討した。その結果、

初めて安定なチタンキレート錯体の合成に成功した<sup>17)</sup>。そこで、このチタンキレート錯体と水酸化バリウムを原料に用いて水熱合成を試みたが、結果として上手く行かなかった。これは、反応容器であるオートクレーブに反応液を入れた瞬間に沈殿が生じ、通常の水熱法とあまり変わらない結果が得られたためである。チタンキレート錯体の配位子の検討や、反応条件の検討を行ったが、nmオーダーの $\text{BaTiO}_3$ 微粒子を得ることはできなかった。そこで、水熱法による $\text{BaTiO}_3$ 微粒子の合成をあきらめ、新しい合成方法を開発することに方針を変更した。

## 2.低温直接合成法の開発

チタン錯体は完全に溶液中に溶解しており、非常に安定な化合物である。また、水酸化バリウムも水溶液中に容易に溶解し、非常に安定な化合物である。しかしながら、前述したように安定な両者を混合すると沈殿物が生じてしまう。しかも詳細にこの沈殿物を調べた結果、XRD測定からは非晶質構造であること、また、Ba/Ti比は仕込み比通り、1.00であることがわかった。そこで、混合するときの条件を最適化することで、混合時に $\text{BaTiO}_3$ 微粒子がイオンから直接生成することを考えた。そのために、以下の合成方法を新しく考えた。まず、チタン錯体溶液をpHが1.0以下の強酸性溶液にする。一方、水酸化バリウム水溶液はそれ自身が強塩基性であり、そのpHは13.0以上である。従って、強酸のチタン錯体溶液を強塩基の水酸化バリウム水溶液中に入れると、酸-塩基反応による巨大な中和熱が発生する。この中和熱を反応の駆動力に用いることができれば、Tiイオン、Baイオンの状態から、直接 $\text{BaTiO}_3$ 微粒子を合成することができる。そこでこの方法を、低温直接合成法 (Low Temperature Direct Synthesis Method = LTDS法) と命名した。この概念図を図1に示す。もしも、LTDS法が上手くいった場合には、以下の大きなメリットが生ずることが予測できる。1つは、それぞれのイオンから直接 $\text{BaTiO}_3$ が生成するため、生成する粒子の大きさを極限まで小さくできる可能性がある。もう1つは、1度の反応で $\text{BaTiO}_3$ が生成するため、不純物の混入を防げる可能性が高いということ

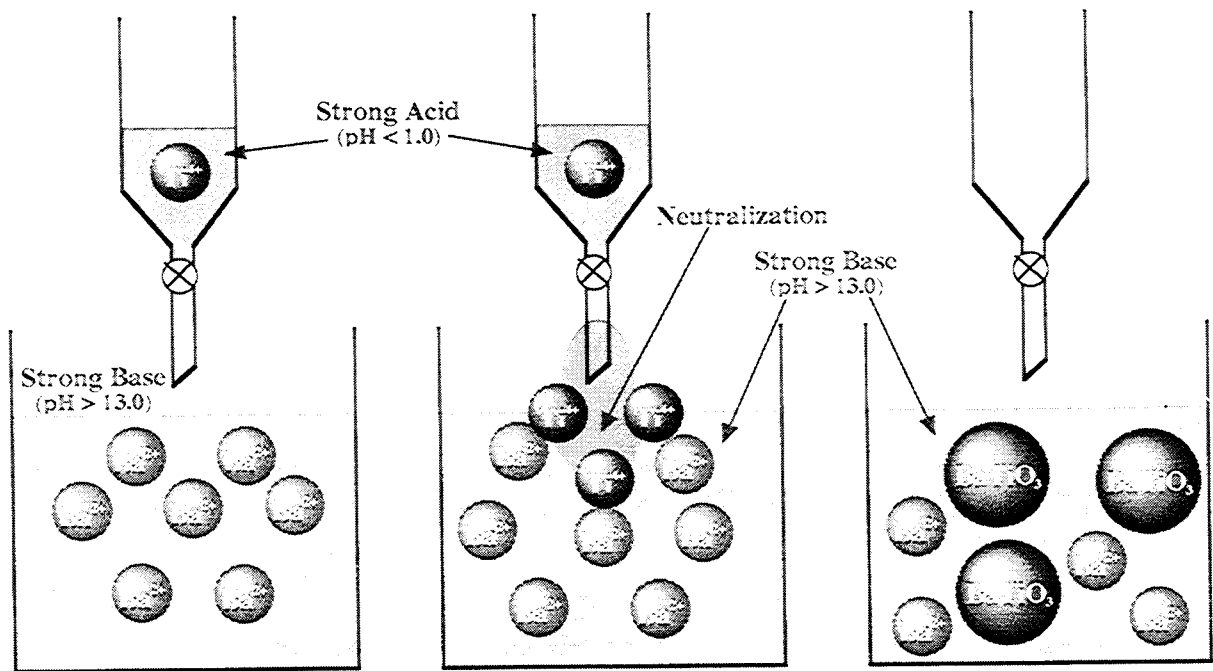


図1 低温直接合成法によるBaTiO<sub>3</sub>合成の概念図.

である。従って、実際にLTDS法を用いてBaTiO<sub>3</sub>が生成するかどうかを検討することとした。

### 3. 実験方法

#### 3-1. LTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>の合成

チタン源として、四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) 溶液を0°C付近まで氷冷した硝酸 (HNO<sub>3</sub>)、塩酸 (HCl) にゆっくりと加えることにより、NO<sub>3</sub>やClがTi<sup>4+</sup>イオンの周りに配位したチタン錯体溶液を作成した。チタン錯体の生成は、溶液の発色により確認できた。一方、バリウム源として、水酸化バリウム (Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) を純水に溶解したバリウム溶液を作成したものを用いた。このとき、pHをより14に近づけるために、強塩基性のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を使用した。図2にLTDS法のための反応装置の概略図を示す。反応容器は常に窒素流量下にあり、空気中の水や炭酸ガスの影響を除いた。最初に、反応容器中を真空ポンプで排気し、続いて窒素ガスを導入し、また排気という操作を20回近く繰り返すことで、水や炭酸ガスの影響を除去した。その後、一定流速で窒素ガスを流しながら、反応容器中にバリウム溶液を入れ、ホットスターラーにより攪拌しながら所定の温度で保持した。続いて、チタン錯体溶液を上部の滴下管に導入し、一定速度でバリウム溶液中に静かに滴下した。なお、反応中の温度、pHはその場測定した。反応により生じた沈殿物は、反応管中で何度もデカンテーションをすることで、余分な溶液中のバリウムイオンを除去した後、空气中で吸引濾過を行うことで得られ

た。得られた粉末は80°Cで16時間、真空中で乾燥され、これらを試料とした。なお、LTDS法で変化させることができるパラメータは幾つか存在するが、最初は、反応温度、及びバリウム水溶液中に含まれるバリウムイオンのモル数とチタン錯体溶液中のチタンイオンのモル数の比、すなわちBa/Ti比という2つのパラメータを変化させて反応を行い、その結果について検討する。

#### 3-2. キャラクターリゼーション

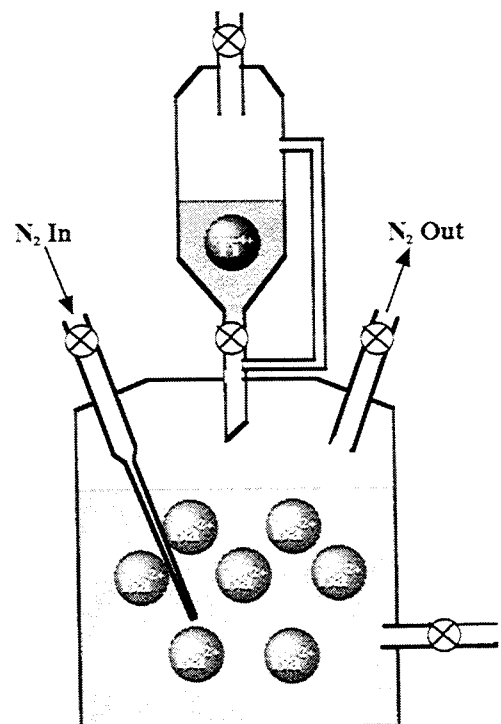


図2 LTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>合成装置の概念図.

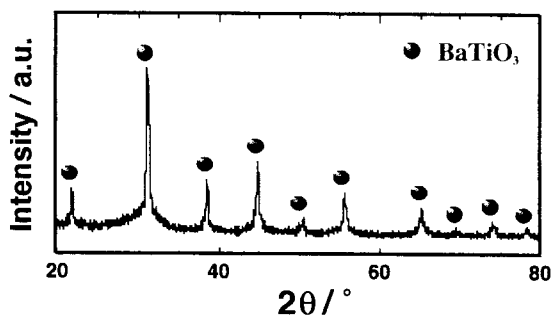


図3 70℃、Ba/Ti比10で合成した試料のXRD測定結果.

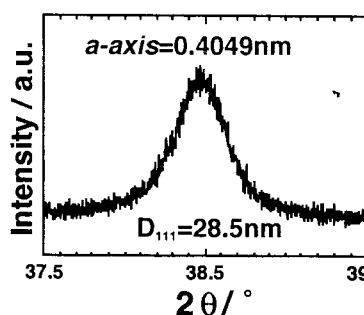


図4 図3の試料の(111)面測定結果.

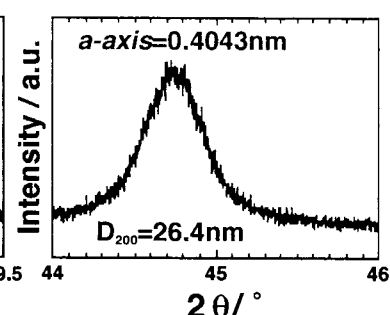


図5 図3の試料の(200)面測定結果.

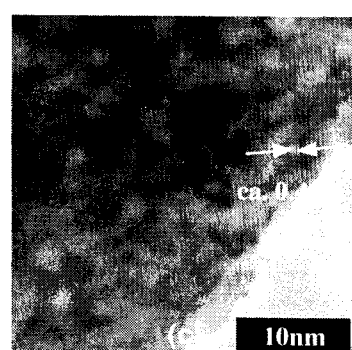
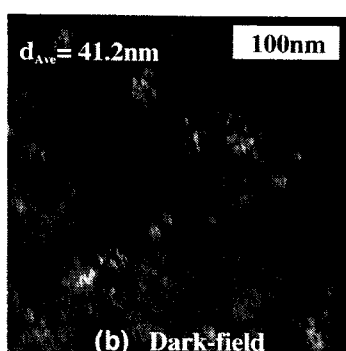
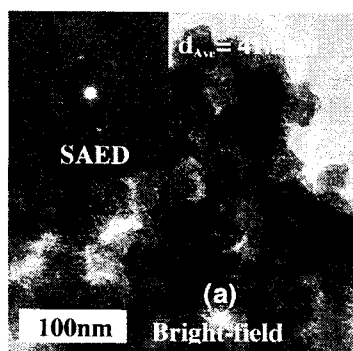


図6 図3の試料のTEM観察結果、(a)明視野像、(b)暗視野像、(c)格子像.

LTDS法を用いて得られた試料のキャラクターゼーションは以下に示す幾つもの方法を用いて行われた。まず、試料の結晶構造について、平均構造をX線回折測定 (XRD) により、局所構造をラマン散乱測定 (Raman) により求めた。また、粒子径について、単結晶の大きさである結晶子径をXRDよりBaTiO<sub>3</sub>の(111)面を用いて測定し<sup>18)</sup>、平均粒子径については透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、その明視野及び暗視野像より測定した。同様に格子像を観察することにより結晶性についても検討した。一方、粒子中に含まれる不純物について、TG-DTAや赤外分光測定 (FT-IR) を用いて評価した。更に、粒子中に含まれるBa/Ti比については、通常の重量分析法に加えて、ICP分析により測定した。

#### 4.LTDS法の原理の確認

図3に反応温度70℃、仕込み段階でのBa/Ti比10という条件で作成した試料のXRD測定結果を示す。図より得られた粒子はBaTiO<sub>3</sub>単相であることがわかる。従って、上述したLTDS法は概念だけでなく、予測通りにBa及びTiイオンからBaTiO<sub>3</sub>粒子が直接合成できることを確認できた。また、図4、図5にBaTiO<sub>3</sub>の(111)面、および(200)面の回折パターンを示す。(111)面から求めたBaTiO<sub>3</sub>粒子の結晶子径D<sub>111</sub>は28.6nmであるのに対し、(200)面から求めた結晶子径D<sub>200</sub>は24.7nmであり、ほぼ同じような値を示す。また(200)面は本来の正方晶構造であれば、(002)面

と(200)面の2つに分裂するが、図5からは分裂は観察されず、一本のピークに帰属できる。これらのことから、得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子の平均構造は正方晶ではなく、立方晶であることが確認できた<sup>19)</sup>。

図6は図3に示したのと同じ試料のTEM観察結果を示す。左から、(a)明視野像、(b)暗視野像、(c)格子像を示す。まず明視野像から表面に細かい粒子が付随しているものの1つ1つの粒子はほぼ球状であり、その平均粒径は41.2nmであることがわかる。また、明視野像と同じ場所での暗視野像から、1つ1つの粒子の大きさが明視野像と同じであることから、1つの粒子が単結晶であることが確認できた。また、(a)の左上に小さく示した制限視野電子線回折像から、この粒子がBaTiO<sub>3</sub>であることを確認できた。また格子像からは格子間隔がほぼ0.4nmと、BaTiO<sub>3</sub>の単位格子の大きさにほぼ等しいこと、また格子がきれいにそろっていることから結晶性が良いことがわかる。

#### 5.LTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>の生成Window

以上のことから、LTDS法は結晶性の良いBaTiO<sub>3</sub>単結晶粒子の合成に非常に適した方法であることを明らかにできた。そこで、反応温度、仕込み段階でのBa/Ti比を変えて合成を行い、その生成Windowについて検討を行った。その結果を表1に示す。表からわかるように、反応温度50℃以上、Ba/Ti比5以上の条件下でBaTiO<sub>3</sub>が生成していることがわかる。これまでの報告例では、BaTiO<sub>3</sub>生成の最低温度は70℃が限

表1 LTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>の生成Window.

Temperature (°C)	Ba/Ti atomic ratio				
	Ba/Ti = 1	Ba/Ti = 2	Ba/Ti = 5	Ba/Ti = 10	Ba/Ti > 35
25°C	X	X	X	X	-
50°C	X	X	O	O	O <sup>1</sup>
70°C	X	X	O	O	O <sup>2</sup>
90°C	X	O	O	O	O <sup>3</sup>

\* <sup>1</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 35, <sup>2</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 100, <sup>3</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 150

表2 LTDS法により生成したBaTiO<sub>3</sub>の結晶子径及び平均粒子径.

Temperature (°C)	Ba/Ti atomic ratio				
	Ba/Ti = 1	Ba/Ti = 2	Ba/Ti = 5	Ba/Ti = 10	Ba/Ti > 35
25°C	X	X	X	X	-
50°C	X	X	31.1nm	50.2nm	8.67nm
70°C	X	X	58.6nm	43.2nm	11.6nm
90°C	X	52.3nm	37.0nm	32.4nm	12.9nm
			43.1nm	35.5nm	9.72nm

\* <sup>1</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 35, <sup>2</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 100, <sup>3</sup>: Ba/Ti atomic ratio of 150, upper: average particle sizes estimated from TEM bright-field images, lower: crystallite sizes D<sub>111</sub> estimated from FWHM of {111} planes.

界と言われてきたが、LTDS法は50°Cという低い温度でも結晶性の高いBaTiO<sub>3</sub>粒子を合成できることを明らかにした。

表2は、表1で生成したBaTiO<sub>3</sub>の(111)面から算出した結晶子径D<sub>111</sub>を下段に、またTEM観察から算出した平均粒径を上段に示す。縦軸の温度に関しては、粒径の温度依存性はあまり認められない。これに対して、横軸のBa/Ti比に関しては、Ba/Ti比が増加するにつれて、粒径が急激に小さくなる傾向が明確に認められる。実際、反応温度50°C、Ba/Ti比100で合成したBaTiO<sub>3</sub>粒子において、TEMから求めた粒子径はほぼ4nmであった。このようなnmオーダーのBaTiO<sub>3</sub>粒子はこれまでの研究では得られたことがなく、本研究で開発したLTDS法を用いることで初めて合成できた。LTDS法という概念を考案した際に、その最大の特徴はイオンから粒子を直接合成できるため、限りなく臨界径に近い大きさのnm粒子を合成できる可能性であった。4nmという臨界径に非常に近いサイズを持ったBaTiO<sub>3</sub>粒子の生成は、LTDS法がnmサイズの粒子の合成に大きなアドバンテージを持っていることを明らかにできた。

また、LTDS法は単にBaTiO<sub>3</sub>粒子の合成にのみ有効な方法ではなく、他の誘電体粒子の作成にも有効である。実際に、Baイオンの代わりにストロンチウム (Sr) イオンを用いて、LTDS法を行うとチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) を合成できる。また、Tiイオンの代わりにジルコニウム (Zr) イオンを用いると、ジルコン酸バリウム (BaZrO<sub>3</sub>) の生成にも成

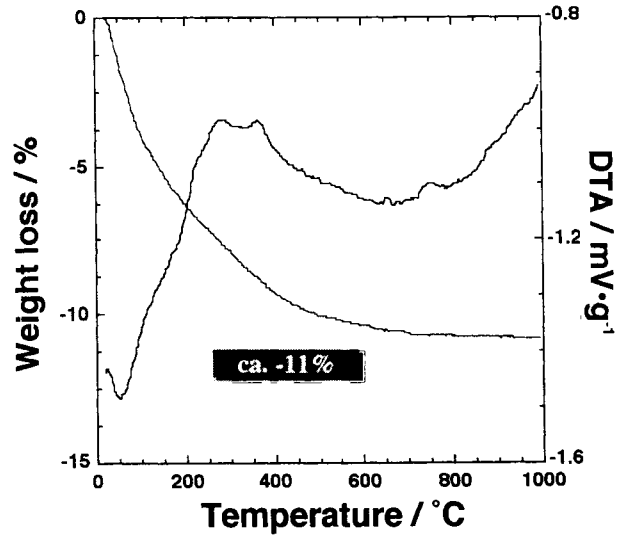


図7 図3の試料のTG-DTA測定結果.

功した。更にこれらの固溶体も仕込み原料の割合を制御することで容易に作成できる。従って、LTDS法はnmサイズの複合酸化物の合成一般にとっても非常に有効な方法であることがわかった。そこで、LTDS法をまとめて特許申請を行った。

## 6.LTDS法により得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子のキャラクタリゼーション

表1の条件の中で、図3で用いた条件（反応温度70°C、Ba/Ti比10）で合成したBaTiO<sub>3</sub>粒子について、種々のキャラクタリゼーションを行った。図7に得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子のTG-DTA測定結果を示す。11%近い

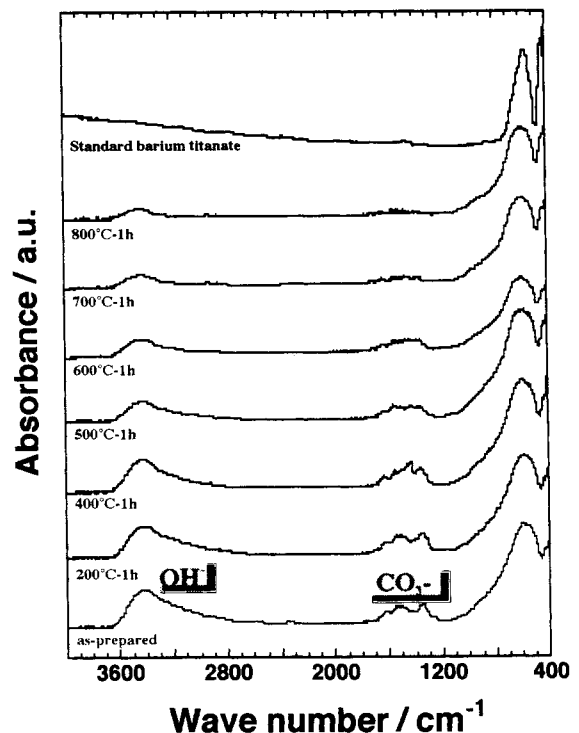


図8 図3の試料のFT-IR測定結果.

多量の重量減少が観察された。700℃以上でほぼ重量減少は終息し、ほぼ一定となった。11%という値は30~40nmの微粒子の比表面積を考慮しても、大きな値であり、表面吸着種以外の不純物の存在を考慮する必要がある。図8は図7の各熱処理段階で得られた粉末のFT-IR測定結果を示す。合成時のスペクトルに、水酸基(OH)の大きな吸収帯と炭酸(CO<sub>2</sub>)の吸収帯が若干認められた。従って、図7の重量減少の大部分はOHの脱離に帰属することができる。更に、OHの中でも表面吸着種ではなく、格子内に含まれる格子内OHは、3500cm<sup>-1</sup>付近に鋭い吸収帯を持つことが報告されている<sup>20-21)</sup>。図8の合成時のOHのスペクトルには3500cm<sup>-1</sup>付近にショルダーピークが認められ、このことから格子内水酸基が存在することが確認できた。

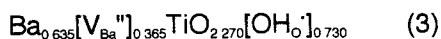
これとは別に重量分析により、図3の試料についてBa/Ti比を測定した結果、Ba/Ti比は0.635±0.005であることがわかった。通常、BaTiO<sub>3</sub>のBa/Ti比は当然ながら1.00であり、ずれても0.90~1.10の間にあると言われている。しかしながら、LTDS法で得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子のBa/Ti比は0.635という、多くのBa欠損を伴っていることが明らかとなった。この値を確認するため同じ試料を用いてICP発光分析を行ったところ、5%以内でほぼ同様な値を得ることができた。従って、この結果と、BaTiO<sub>3</sub>粒子中にTi欠損は存在しないという仮定をすると、LTDS法で得られたBaTiO<sub>3</sub>の化学式は以下のように表される。



しかしながら、(1)式は電気的中性条件を満足しておらず、正の電荷を持つ欠陥を考慮する必要がある。FT-IR及びTG-DTAの結果は、BaTiO<sub>3</sub>粒子中に格子内OHの存在を明らかにした。従って、LTDS法で得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子中では、Ba空孔と格子内OHの2種類の欠陥が存在していることがわかる。



(2)式を用いて、(1)式の酸素位置の一部を格子内OHで置き換えると以下の化学式を得ることができる。



もしも(3)式の化学式を持つ場合には、600℃以上の熱処理で格子内OHがすべて脱離すると考えると、3.57%の重量減少が生じることになる。この結果に基づいて図7を見ると、200℃と400℃付近に明瞭な変曲点が存在する。水熱法で得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子に

は、格子内OHが存在し、その脱離が200~400℃の短い温度範囲で急速に起こることが報告されている。従って、図7の200~400℃の範囲における重量減少を見るとほぼ5%近い重量減少が起こっていることがわかる。この値は式(3)から予測される重量減少値に近く、式(3)は妥当な値であると考えられる。

以上の結果は、LTDS法で合成したBaTiO<sub>3</sub>粒子は多くの格子内OHとBa空孔を含んでおり、ペロブスカイト構造を取っていること自体が信じられない構造である。これは微粒子であるから許容されているのか、それとも格子内OHが存在することで許容されているのか、現段階では不明である。

図9に図8の試料のXRD測定結果を示す。800℃まではペロブスカイト構造を保っているものの、1000℃での熱処理により、ペロブスカイト構造からTiリッチ相であるBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成が確認された。前述したように格子内OHは600℃でほぼ完全に脱離する。従って、もしも格子内OHの存在が(3)式でありながらペロブスカイト構造を保つ要因であるならば、600℃でBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相が生成するはずである。しかしながら、そのような傾向は認められない。現段階でペロブスカイト構造の安定性を説明することは困難である。

## 7. LTDS法により得られたBaTiO<sub>3</sub>粒子の平均構造と局所構造の違い

図10は図9の試料のRaman散乱スペクトルを示す。BaTiO<sub>3</sub>がPm3mという立方晶構造の場合には、

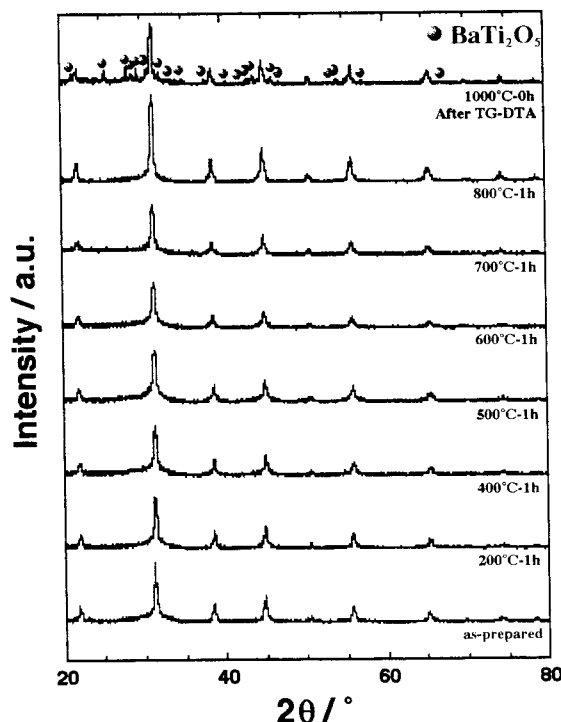


図9 図8の試料のXRD測定結果。

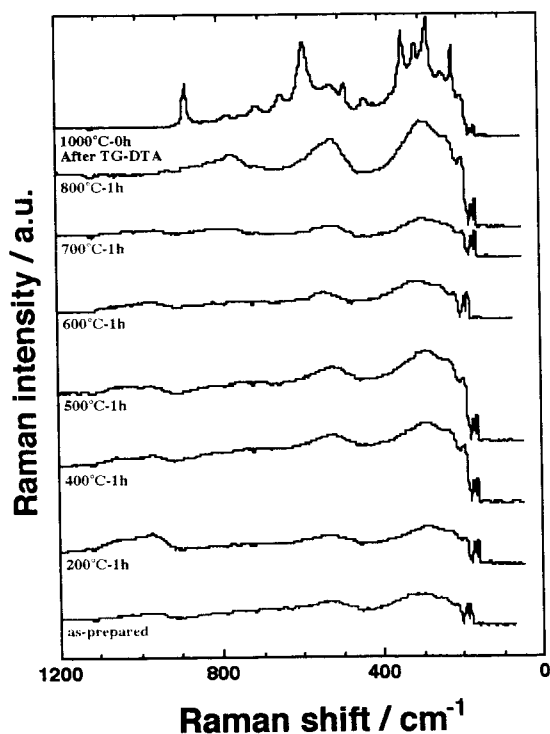


図10 図9の試料のRaman測定結果.

Raman活性なモードは存在しないため、ピークは現れない。図10において非常にブロードではあるものの何本もピークが認められ、これらはすべてP4mmという中心対称性を持たない正方晶に帰属できる。このことはLTDS法により合成したBaTiO<sub>3</sub>粒子の局所構造が、中心対称性を持たない正方晶であることを明らかにした。一方、前述したように結晶の平均構造を測定できるXRD測定からは中心対称性のある立方晶に帰属された。この違いはLTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>粒子の構造に揺らぎがあることを示した。

純粋なBaTiO<sub>3</sub>単結晶はXRD測定では室温でP4mmであるが、130°C以上でPm3mに変化することが知られている。しかし、Raman測定で観察できる局所構造は、130°Cで変わらず、200°C付近まで正方晶構造を保つことが報告され、BaTiO<sub>3</sub>そのものが130°C直上で、結晶構造に揺らぎを持っている。この現象は最近、Superparaelectricモデルを用いた説明が試みられた。これは、数nmのクラスター領域では正方晶構造を持つものの、その分極軸は固定されず、GHz以上の高速で等価なサイト間をフリッピングしているというモデルである。これを考慮すると、平均構造と局所構造の違いを説明することができる。

このモデルはLTDS法によるBaTiO<sub>3</sub>粒子にも適用できると思われる。従って、このBaTiO<sub>3</sub>粒子は正方晶という双極子が高速で動いていることになり、その結果は誘電率に反映されるはずである。このことから一般に言われているように、BaTiO<sub>3</sub>粒子の誘電

率は粒径の減少と共に単調に減少するのではなく、軸比の減少に伴う誘電率の減少とフリッピングの発生による誘電率の上昇という2つの効果の寄与により、かなり小さな粒径で誘電率が極大値を持つことが予測される。

## 8.LTDS法の改良

一連の研究を通して明らかとなった格子内OHとそれに伴うBa空孔という欠陥生成を抑制することが、欠陥のないBaTiO<sub>3</sub>粒子の合成にとって非常に重要である。そのためには如何に反応の途中で水酸基を取り込まないようにするかがポイントである。そこで、チタン錯体のキレート化剤の選択、酸溶液の選択、Ti濃度依存性等、ポイントを絞って検討を行った。その結果、最終的な結論として、反応に全く水を使用しない反応形態が重要であることがわかった。その究極のLTDS法は以下の通りである。まず、Ti源として純粋なTiCl<sub>4</sub>溶液を使用し、水は全く使用しない。これに対して、Ba源は無機化合物として最終的に残ったのは、やはりBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oであった。Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oは78°Cに融点を持っており、100°C以下では粘性の非常に低い液体として存在できる。但し、問題点としてBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oはあくまでも水和物であるため、水を含んでいるという点である。この溶融塩をBa源としてLTDS法を行った。

その結果、生成したBaTiO<sub>3</sub>粒子中のBa/Ti比は0.786と改良前の0.635という値からから0.8に近い

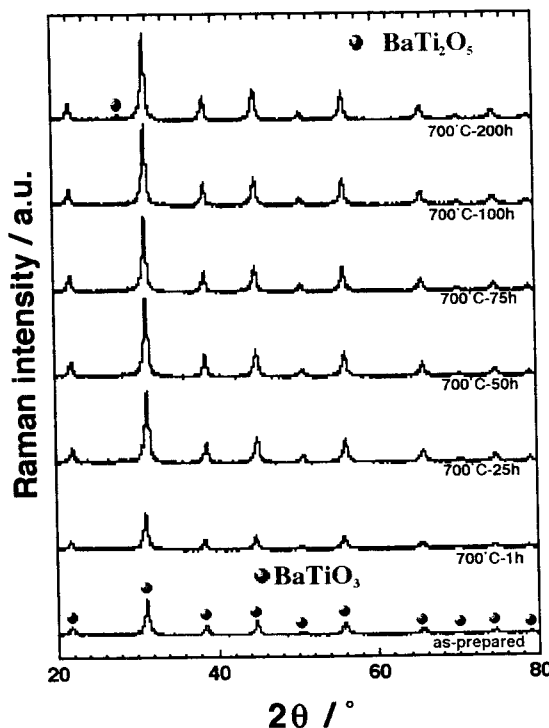


図11 改良LTDS法による試料のXRD測定結果.

値にまで大きく改善することができた。その結果、図11に示されるように、1000℃以上で生成するTiリッチ相であるBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相の生成量が非常に少なくなった。しかしながら、依然としてBa/Ti比1.00からはほど遠く、欠陥のないBaTiO<sub>3</sub>粒子の生成という目標は達せられていない。

もしもLTDS法で欠陥のないBaTiO<sub>3</sub>粒子の生成をあくまでも追求するのであれば、非常に危険ではあるが、そのときはTi源として純粋なTiCl<sub>4</sub>溶液を使用し、Ba源としては純粋なBaCl<sub>2</sub>の熔融塩を使用し、その反応を常圧の酸素ガス、又は高压の酸素雰囲気中で行うことになると予測される。

## 9. 結論

nmオーダーのチタン酸塩単結晶粒子を合成するため、LTDS法という新しい方法を提案し、実際4nmのBaTiO<sub>3</sub>粒子の作成に初めて成功した。また、LTDS法は他の誘電体粒子の合成にも適用できる普遍的な方法であることを明らかにした。しかしながら、完全に反応系から水を除去できないため、生成したBaTiO<sub>3</sub>粒子中に格子内水酸基とBa空孔という2種類の欠陥が生成し、それを除去できなかった。このため欠陥のない粒子作成という目標の1つは未だ達成されていない。今後更なる研究が必要である。

## 謝辞

本研究に対して多大なご支援をいただきました高柳記念科学技術振興財団および財団の関係者の皆様に心から感謝いたします。

## 参考文献

1. K. KINOSHITA and A. YAMAJI, *J. Appl. Phys.* **45** (1976) 371.
2. G. ARLT, D. HENNINGS and G. DE WIT, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1619.
3. K. ISHIKAWA, K. YOSHIKAWA and N. OKADA, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 5852.
4. K. UCHINO, E. SADANAGA and T. HIROSE, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1555.
5. H. IKAWA, in "Dielectric Ceramics; Ceramic Transactions, Vol. 32" (Am. Ceram. Soc., 1993) p.19.
6. M. H. FREY and D. A. PAYNE, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3158.
7. S. WADA, T. SUZUKI and T. NOMA, *J. Ceram. Soc. Japan* **104** (1996) 383.
8. K. ISHIKAWA, T. NOMURA, N. OKADA and K. TAKADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5196.
9. D. McCAULEY, R. E. NEWNHAM and C. A. RANDALL, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 979.
10. D. HENNINGS and S. SCHREINEMACHER, *J. Eur. Ceram. Soc.* **9** (1992) 41.
11. S. WADA, T. SUZUKI and T. NOMA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 5368.
12. S. WADA, T. SUZUKI and T. NOMA, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103** (1995) 1220.
13. H. MATSUDA, M. KUWABARA, K. YAMADA, H. SHIMOOKA, and S. TAKAHASHI, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3010.
14. H. MATSUDA, T. KOBAYASHI, H. SHIBASHI, and M. KUWABARA, CSJ Series - Publications of the Ceramic Society of Japan, Vol. 2, *Electroceramics in Japan II*, Edited by N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara and T. Kimura, (Trans Tech

Publications Ltd., Switzerland, 1999), in press.

15. R. VIVEKANANDAN, S. PHILIP and T. R. N. KUTTY, *Mater. Res. Bull.* **22** (1986) 99.
16. M. KIYONO, in "Sanka Chitan (Titanium Oxides)" (Gihoudo, Tokyo, 1991) Cap.10.
17. S. WADA, H. CHIKAMORI, T. NOMA and T. SUZUKI, submitted to *J. Mater. Sci. Lett.*
18. B. D. CULLITY, in "Elements of X-ray Diffraction, 2nd Edition" (Addison-Wesley, London, 1978) P.102.
19. H. F. KAY and P. VOUSDEN, *Philos. Mag.* **40** (1949) 1019.
20. K. NAKANISHI, P. H. SOLOMON and N. FURUTACHI, in "Infrared Absorption Spectroscopy" (Nankodo, Tokyo, 1978) p. 29.
21. S. KAPPHAN and G. WEBER, *Ferroelectrics* **37** (1981) 673.

## 本研究に関する発表論文

- [1] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Crystallites using New Stable Titanium Chelated Complex Solution," *Journal of Materials Science Letters*, **19** 245-247 (2000).
- [2] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Direct Synthesis of nm-sized Barium Titanate Crystallites using LTDS Method under CO<sub>2</sub>-free Atmosphere," *Journal of Materials Science Letters*, **19** 283-285 (2000).
- [3] S. WADA, T. TSURUMI, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Direct Synthesis of nm-sized Barium Titanate Crystallites using a New Preparation Method," *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **25** 15-18 (2000).
- [4] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Effect of Chelating Agents on Crystal Structure of nm-sized Barium Titanate Crystallites Prepared using LTDS Method," *Journal of Materials Science Letters*, **19** 935-938 (2000).
- [5] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. NOMA and T. SUZUKI, "Synthesis of nm-sized Ferroelectric Crystallites using a New LTDS Method and Their Characterization," *Key Engineering Materials*, **181-182** 19-22 (2000).
- [6] S. WADA, M. YANO, T. SUZUKI and T. NOMA, "Crystal Structure of Barium Titanate Fine Particles Including Mg and Analysis of Their Lattice Vibration," *Journal of Materials Science*, **35** 3889-3902 (2000).
- [7] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Synthesis of nm-sized Barium Titanate Crystallites using a New LTDS Method and Their Characterization," *Journal of Materials Science*, **35** 4857-4863 (2000).
- [8] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI and T. NOMA, "Synthesis of New Titanium Chelated Complexes Stabilized in Aqueous Solution and Their Stability on pH and Temperature," *Journal of Materials Science Letters*, **19** 1855-1858 (2000).
- [9] S. WADA, H. CHIKAMORI, T. SUZUKI, T. NOMA and T. TSURUMI, "Synthesis of nm-sized Barium Titanate Crystallites using a Modified LTDS Method and Their Characterization," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108** 728-735 (2000).
- [10] S. WADA, T. TSURUMI, H. CHIKAMORI, T. NOMA and T. SUZUKI, "Preparation of nm-sized BaTiO<sub>3</sub> crystallites by a LTDS method using a highly concentrated aqueous solution," *Journal of Crystal Growth*, **229** 433-439 (2001).