

実験番号：2020P0109

XAFSによるBaTiO₃中に添加したCaの局所構造解析

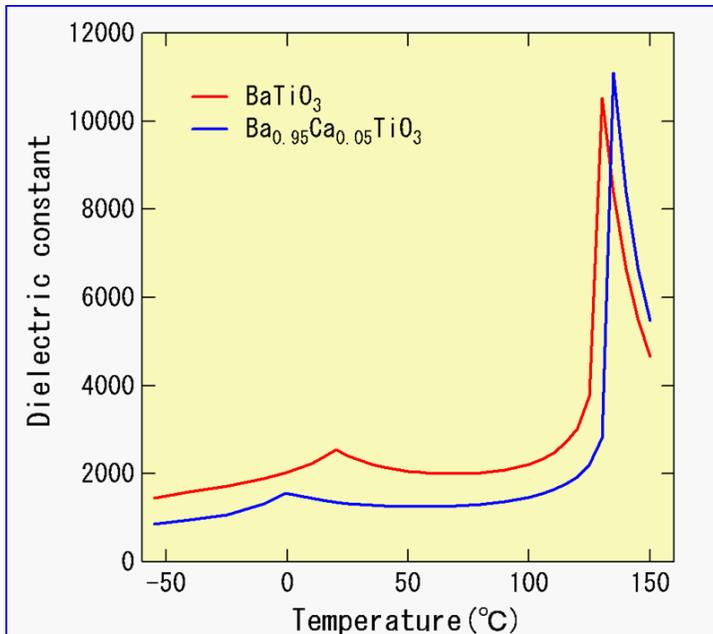
京セラ株式会社¹⁾・九州シンクロトロン光研究センター²⁾・あいちシンクロトロン光研究センター³⁾

○安川 勝正¹⁾・大曾根 遼¹⁾・瀬戸山 寛之²⁾・岡島 敏浩³⁾

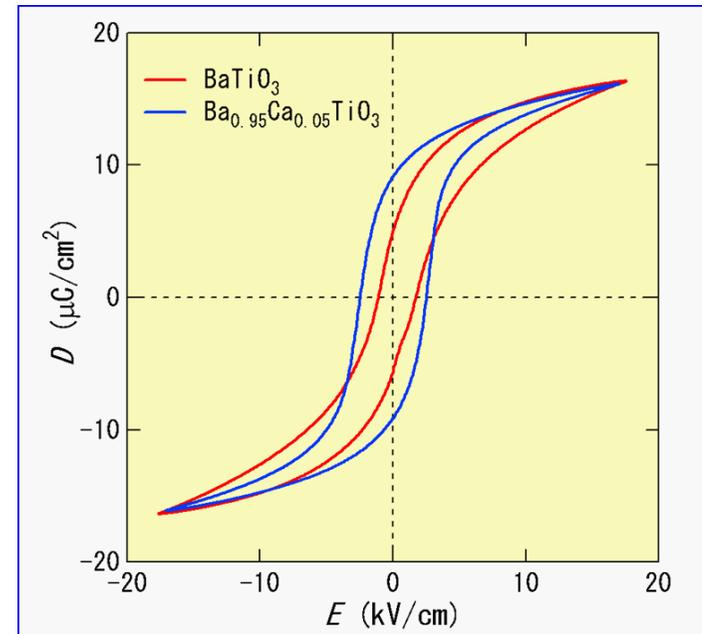
背景 その1

- ◆ BaTiO_3 (以下BTO) にCaを添加した $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (以下、BCTO) は積層セラミックコンデンサ (MLCC) に利用される強誘電体材料である。また、BTOと同様に逐次相転移することが知られており、立方晶から正方晶に相転移する温度 (キュリー温度) は 135°C 付近に存在する。
- ◆ その材料特性を利用して、高温で信頼性が求められるMLCCに利用されている。

BTOおよびBCTO($x=0.05$)の誘電率の温度特性



BTOおよびBCTO($x=0.05$)のD-Eヒステリシス

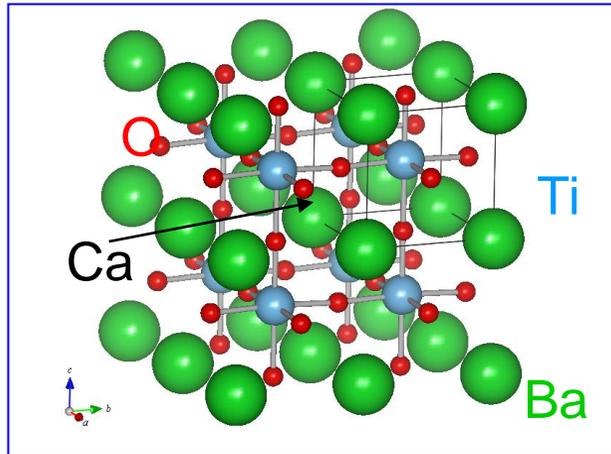


背景 その2

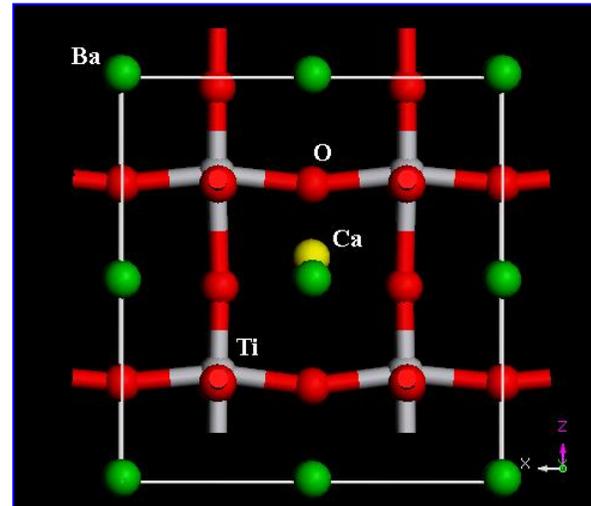
- ◆ これまでに、第一原理計算やXANESにより、BCTO中のCaの局所構造が調べられてきた。シミュレーションと実測値の比較により、CaはBaサイトに固溶し、Baの原子位置に対して、off-centeringしていることが分かった。

文献：T. Okajima et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 180 (2010) 53-57

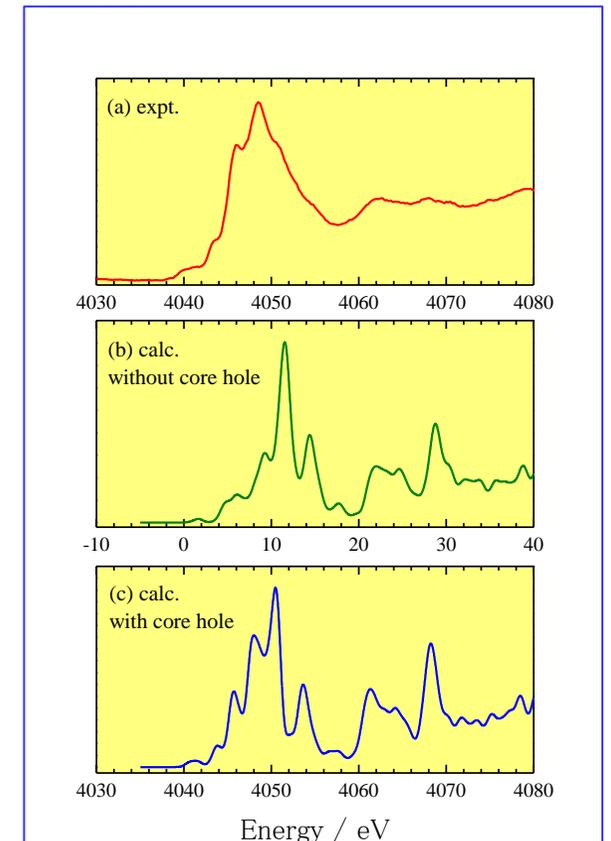
Ba_{0.875}Ca_{0.125}TiO₃の結晶構造モデル
(supercell : 2×2×2)



構造最適化したBa_{0.875}Ca_{0.125}TiO₃
XZ平面投影図



Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃のXANESスペクトル
(a) 実測値、(b)シミュレーション：core-holeなし
(c) シミュレーション：core-holeあり



- ◆ 一方、これまでの実験では、BCTOのCa K吸収端においてS/Nの良いEXAFSを取得することは難しかった。

- ◆ 本研究ではEXAFSスペクトルのS/Nを向上するために液体窒素温度での低温EXAFS実験を試みた。

実験

◆ Ca K吸収端 (4.038keV) のEXAFS実験

測定ビームライン：あいちシンクロトロン光センター BL6N1

ビームタイム：2020年7月9日(2シフト)
2020年11月25～27日(6シフト)

測定温度：室温および液体窒素温度※ (−183℃)
※低温測定用試料ホルダーを利用した

測定モード：部分蛍光収量法 (単素子SDD使用)

分光結晶：Si(1 1 1)

試料：BCTO(X=0.05)バルク体
1250℃にて焼成・酸化処理

試料形状：大きさ 8mmΦ、厚み0.8mm

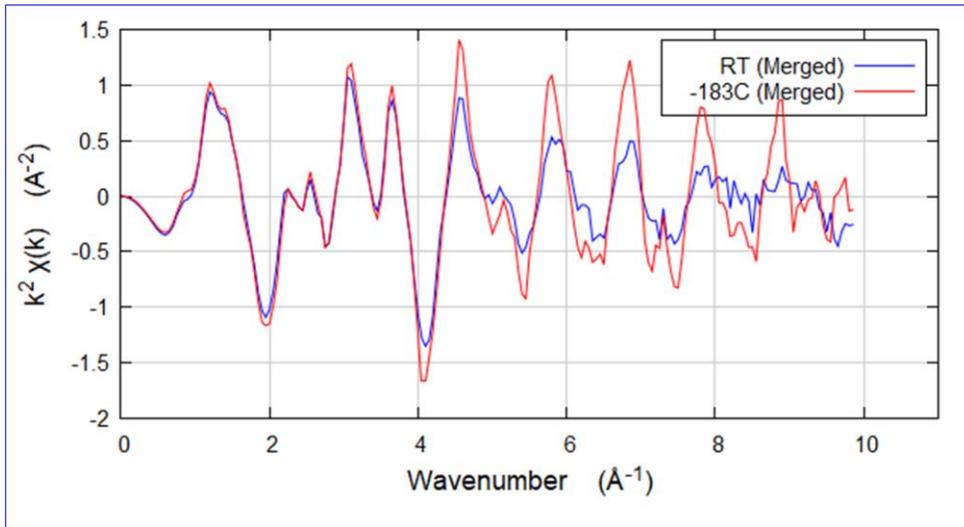
データ処理：Athena (Demeter0.9.26)

低温測定用試料ホルダー

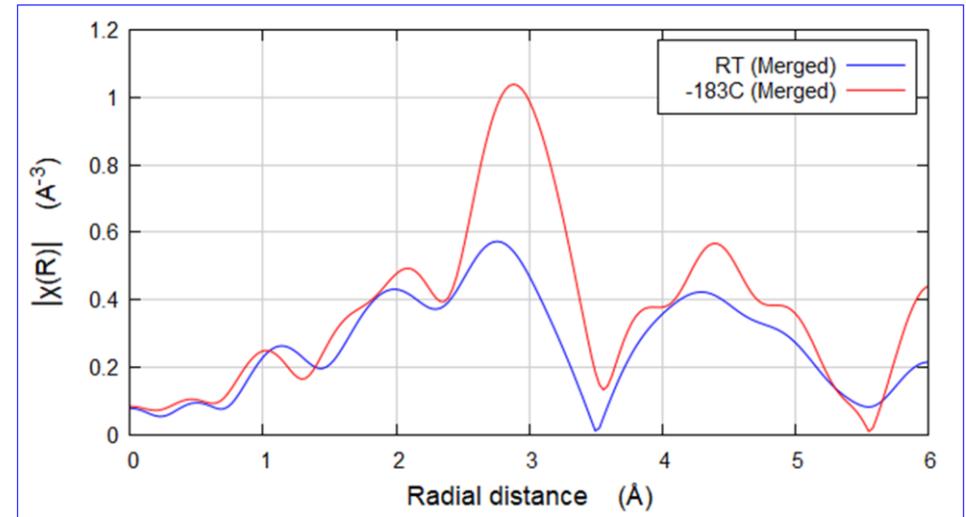


結果

BCTOのEXAFSスペクトル (k^2 で重み付け)
(青：室温、赤： -183°C)



BCTOの動径分布関数
(青：室温、赤： -183°C)



EXAFSスペクトルにおいて、波数が 6 Å^{-1} より大きな領域ではS/Nが悪くノイズが見られたが、 -183°C におけるスペクトル（赤色実線）は 9 Å^{-1} 程度まで振動も大きく、ノイズも低減された。

動径分布関数において、Ca原子から 2.8 Å 程度に現れるピークが室温（青色実線）では潰れたように見えているが、 -183°C （赤色実線）ではより鮮明なピークとして確認することができた。

考察

◆ 考察

本実験におけるEXAFSスペクトルの改善は、低温に冷却することによる原子の熱振動が抑えられた効果と考えている。

今後の方針

◆ データ解析：

Caのoff-centerについては、逐次相転移を考慮して、詳細な解析を進めていく予定である。
(現在、Artemisを用いて解析中)

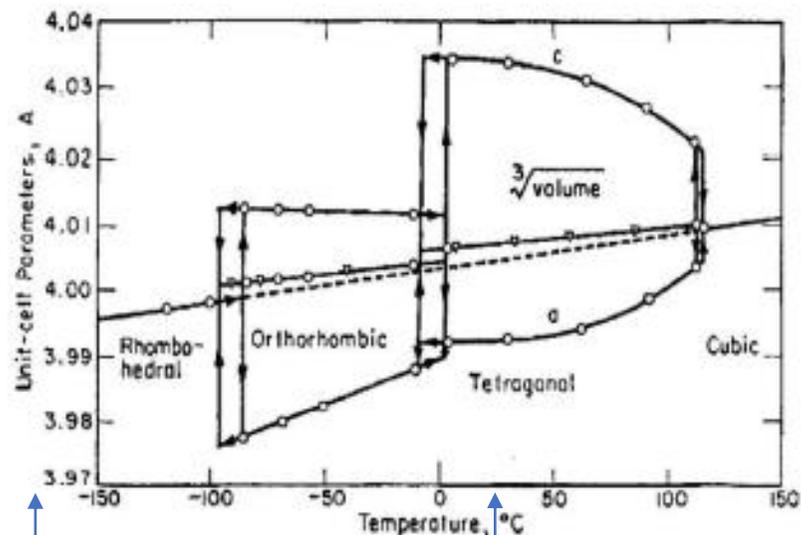
◆ 実験①：低温X線回折実験

得られた平均構造とEXAFSの局所構造を比較する。

◆ 実験②：室温XANES実験

製法、粒径、濃度の異なるBCTO材料評価

原料粉末の固溶状態の管理
(工業的な利用)



-183°C

RT

謝辞

2020年度の成果公開無償利用事業課題に採択いただきました
あいちシンクロトン光センターには深く御礼申し上げます。

また、実験を実施するにあたり、低温試料ホルダーをご準備いただきました
陰地博士に感謝申し上げます。

また実験計画および実験においてご協力いただきました
塚田博士、神岡博士、柴田様にこの場をお借りして御礼申し上げます。

ご静聴いただき、ありがとうございました。

THE NEW VALUE FRONTIER



KYOCERA Corporation