



XAFS による BaTiO₃ 中に添加した Ca の局所構造解析

安川 勝正¹, 大曾根 遼¹, 瀬戸山 寛之², 岡島 敏浩³

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

キーワード：XAFS, BaCaTiO₃, Ca K-edge

1. 測定実施日

2020年7月9日 BL6N1 (2シフト)
 2020年11月25日 BL6N1 (2シフト)
 2020年11月26日 BL6N1 (2シフト)
 2020年11月27日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

積層セラミックコンデンサ用誘電体材料として広く知られている Ba_{1-x}Ca_xTiO₃(x=0.05) (以下、BCTO) の Ca K 吸収端(4038 eV)の XAFS 測定を行った。測定はあいちシンクロトロン光センターの BL6N1 において、真空下での部分蛍光収量法により行った。ディスク状に焼成された測定試料を新たに導入された低温用試料ホルダーにセットした。測定温度は室温および液体窒素にて冷却した-183°Cとした。室温での 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は 9 Å⁻¹ 程度まで振動も大きく、ノイズも低減された結果となった。フーリエ変換を行った動径分布関数においても、Ca 原子から 2.8 Å 程度に現れるピークが室温では潰れたように見えているが、-183°Cではより鮮明なピークとして確認することができた。これらの結果は、低温に冷却することにより、原子の熱振動が抑えられたことによると考察している。今後、Ca の off-center については、BCTO の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。

3. 背景と研究目的

チタン酸バリウム BaTiO₃(以下、BTO)に Ca を添加した Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ は、積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体材料として広く利用されている。BTO に Ca を添加することにより、125°C 付近に存在する BTO のキュリー温度 T_c が高温側にシフトすること、また高温下において高電圧を印加した時の寿命が延びることが知られている。その理由を調査するために、これまでに BCTO 中の Ca の局所構造解析について、複数の放射光施設を利用させていただき実験を行ってきた。その結果、第一原理計算と XANES の解析により Ba サイトに Ca が(001)方向に off-center し存在することを明らかにした¹⁾。

今回、あいちシンクロトロン光センターBL6N1 軟 X 線 XAFS ビームラインを利用させていただき、(1)Ca の動径分布関数を得ること、(2)低温実験(液体窒素利用)を実施し、Ca が off-center 位置を占有することを実験的により明確にすることを目標とした。目標達成のため、具体的に以下の内容を行った。EXAFS 解析において、波数空間で 2.5<k<10 Å⁻¹ の範囲で良好なスペクトルを得る。次に、低温実験を実施し、EXAFS 解析により、熱振動と原子変位を切り分け、off-center していることを確認する。BTO では温度が低くなるに従い、正方晶系-直方晶系-菱面体晶系と逐次相転移することがよく知られているが、BCTO においても、自発分極と Ca の off-center の方位の調査を試みる。

4. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの BL6N1 において、Ca の K 吸収端(4038 eV)の EXAFS 測定を行った。測定モードは、真空下(10^{-1} mbar 程度)での部分蛍光収量法により測定した。分光結晶には Si(111)を用いた。ビームは高エネルギー分解能モードに調整され、4 象限スリットにて $3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ に整えられて試料に照射された。 I_0 は Au メッシュを用いてモニターし、 I は単素子シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた。

測定に供した試料として、Ca が Ba サイトに 5% 添加された BCTO 粉末を 1250°C にて焼成したディスク状の焼結体を使用した。試料サイズは、大きさが $8 \text{ mm} \phi$ 、厚みが 0.8 mm であった。

今回、低温測定を実施するにあたり、Fig.1 に示した低温測定用試料ホルダーを導入していただいた。試料ホルダーは、試料法線に対するビームの入射角が 20° となるように傾けてセットした。測定温度は室温および液体窒素で冷却し -183°C で実施した。それらの間の温度にて測定を試みたが、ヒーターによる温度制御が安定しなかったため、その結果については本報告において割愛する。



Fig.1 低温測定用試料ホルダー

5. 結果および考察

室温および -183°C において測定した Ca K 吸収端の EXAFS の振動スペクトル (k^2 で重み付けされた) を Fig.2 に示した。室温での EXAFS スペクトル(青色実線)において、波数が 6 \AA^{-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 \AA^{-1} 程度まで振動も大きく、ノイズも低減された結果となった。

次にフーリエ変換を行った動径分布関数を Fig.3 に示した。Ca 原子から 2.8 \AA 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。また、 $4 \sim 5 \text{ \AA}$ 付近に表れているピークに関し

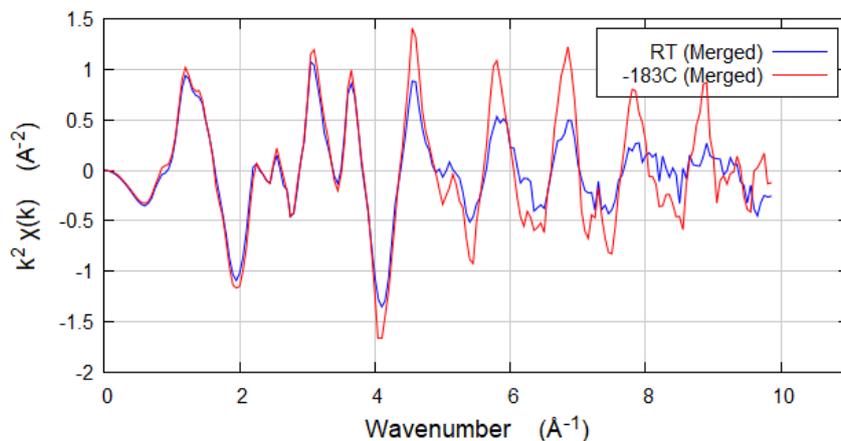


Fig.2 EXAFS スペクトル

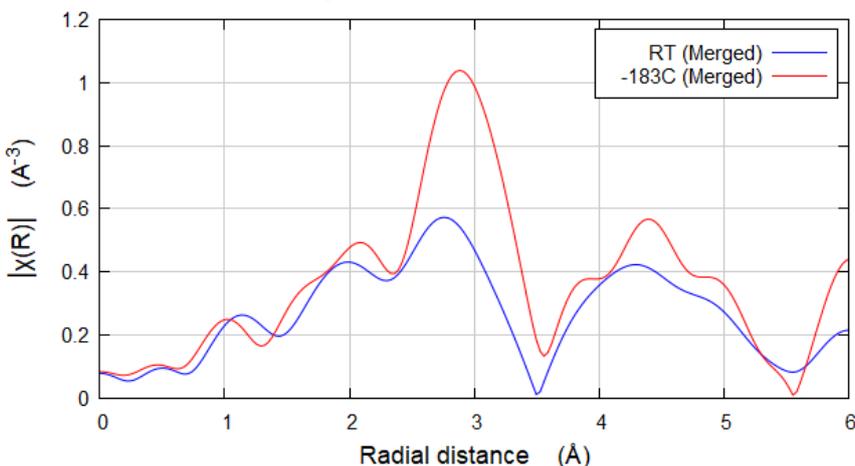


Fig.3 動径分布関数

ても構造が現れる結果となった。これらの結果は、低温に冷却することにより、原子の熱振動が抑えられた効果によると考察している。今後、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。

6. 今後の課題

逐次相転移に伴う BCTO の各温度における EXAFS の取得を計画していたが、今回のビームタイムにおいて、液体窒素で冷却をした-183°Cにおいては、ほぼ安定に測定することが出来た。BTO の相転移温度を参考にすると、BCTO も-183°Cでは菱面体晶系であると考えられ、その EXAFS データを取得することが出来た。しかしながら、BTO では+7~-73°Cにおいて直方晶系と考えられているが、その温度領域のデータ取得については、今回はヒーターによる制御が不安定であった為、データを取得することができなかった。また低温実験がメインとなってしまった為、異なる製法により作製された BCTO 粉末の室温における XANES 測定も未実施となった。今後、ヒーターによる温度制御が可能になれば、ビームタイムを申請して、これらの測定を実施したいと考える。また、平均の結晶構造と局所構造を比較して考察するために、低温での粉末回折実験についても検討する。

7. 参考文献

1. Toshihiro Okajima, Katsumasa Yasukawa, and Norimasa Umesaki, "Local structure of Ca dopant in BaTiO₃ by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure and first-principles calculations", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **180** (2010) 53-57

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ロ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まして御礼申し上げます。