

希土類元素をプローブに用いたチタン酸バリウムの相転移現象の EXAFS 解析 EXAFS study on phase transition phenomena of BaTiO₃ using Ho as a probe

松嶋雄太*, 春日慎之介, 岩瀬勝彦

山形大学大学院理工学研究科 〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16

1 はじめに

チタン酸バリウム(BaTiO₃)は代表的な電子セラミックスであり、積層セラミックコンデンサの主成分として用いられている。チタン酸バリウムの結晶は、室温では強誘電体相である正方晶系に属し、130°C付近で常誘電体相である立方晶系に相転移する。また、誘電率は相転移付近で極大を示す。この相転移現象について、X線回折法で調べた例はあるが、局所構造という観点で XAFS を用いて相転移現象を調べた例はない。その理由の一つとして、Ti K 吸収端(4965 eV)と Ba L 吸収端(L_I: 5951, L_{II}: 5630, L_{III}: 5249 eV)が近接しているため、構成元素に対する XAFS 法が適用できないということが挙げられる。

一方、筆者らは近年、新しい水溶性のチタン酸バリウム前駆体の開発に成功し、水系ディップコート法による透明チタン酸バリウム薄膜の作製に成功した[1]。この前駆体では、各成分が原料状態において、水溶液というイオン・分子レベルで均一な状態で分散されるため、ドーブチタン酸バリウム系作製の際に有利であることが分かってきた。希土類元素の一つである Ho を添加したチタン酸バリウム系に対する筆者らの一連の研究で、仕込み組成により容易に Ho の置換サイトを制御できる可能性が明らかになった。

本研究では、局所構造の観点から相転移挙動を調べるために Ho³⁺をプローブとして Ti⁴⁺サイトに置換し、温度とともに Ho 周囲の局所構造がどのように変化するかを調べることを目的とした。具体的には、筆者らの開発した置換サイト制御技術を用いて Ho³⁺を Ti⁴⁺に置換した BaTi_{0.95}Ho_{0.05}O_{3-δ}を作製し、温度を変化させながら Ho L_{III} EXAFS 解析を実施した。

2 実験

測定用の試料は、筆者らが開発してきた水溶液前駆体法を使用した[2]。BaTiO₃を基本組成とし、Ho³⁺を Ti⁴⁺に置換した BaTi_{0.95}Ho_{0.05}O_{3-δ} (Bサイト置換)を作製した。なお、Ti⁴⁺が酸化数の異なる Ho³⁺に置換される際の電荷補償メカニズムについては不明な点もあるが、ここでは便宜上酸素空孔によるものと仮定した。測定は XAFS 測定ステーション BL-7C, 9A, 9C で行った。測定はライトル検出器による蛍光法とし、Ho L_{III} 端にて測定を行った。作製したドーブチタン酸バリウムペレットを小型のセラミックヒータ上に固定し、温度を室温、50°C、80°C、110°C、140°C、180°Cと変化させながら XAFS スペクトルを測定した。なお、解析には FEFF6 を使用し、第一近接の酸素に対しシングルシェルモデルを使用してフィッティングを行った。

3 結果および考察

図 1 に、Ho³⁺をプローブに用いた局所構造の変化を示す。図 1(a)は Ho-O の原子間距離の温度変化、図 1(b)は第一近接の酸素シェルの Debye-Waller 因子の温度変化である。

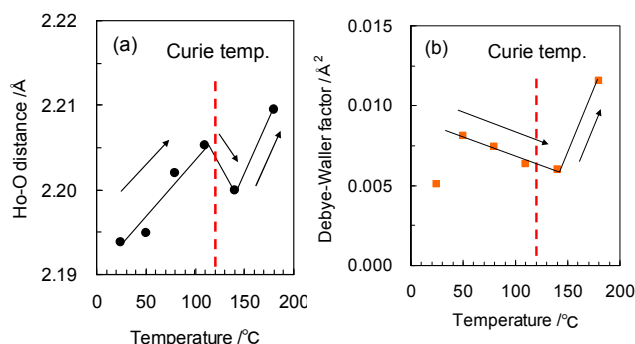


Fig. 1 Temperature dependency of Ho-O distance and Debye-Waller factor of Ho LIII EXAFS for BaTi_{0.95}Ho_{0.05}O_{3-δ}. (a) Ho-O distance and (b) Debye-Waller factor of the first O shell.

Ho-O 酸素の原子間距離に注目すると、大変興味深いことに、温度の上昇とともに Ho-O 間距離が増大し、強誘電体相-常誘電体相間の相転移点であるキュリー点付近で一旦原子間距離が減少することが分かった。そして、キュリー点後に再び増加に転じることが分かった。また、Ho に配位する酸素シェルの Debye-Waller 因子に注目する(図 1(b))と、温度の上昇とともに減少し、やはりキュリー点付近で特異な現象を示すことが分かった。

この結果を完全に解釈できていないわけではないが、局所構造的な観点から見て相転移付近で構造緩和などの特異な現象が起こっていることを示唆していると考えられる。ただし、測定温度の間隔が広いことは課題として残っており、また、現象の再現性などを慎重に調査している。今後更に解析の精度を挙げて検討していく予定である。

参考文献

- [1] 岩瀬勝彦ら, 日本セラミックス協会 2010 年年会講演予稿集 P.94 (2010).
- [2] S.Kasuga et al., 12th ECerS – in Stockholm, Abstract #1066 (2011).

* ymatsush@yz.yamagata-u.ac.jp