



先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2008I001
研究責任者： 安川 勝正（京セラ株式会社）
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A
利用期間： 平成20年4月～21年3月

XAFS法によるBaTiO₃セラミックス中の添加物の局所構造解析 Local structure analysis of dopant in BaTiO₃ ceramics by X-ray absorption fine structure

安川 勝正¹、松村 大樹²、西畑 保雄²、新田 清文³、稲田 康宏³、野村 昌治³
Katsumasa Yasukawa¹, Daiju Matsumura², Yasuo Nishihata²,
Kiyofumi Nitta³, Yasuhiro Inada³, Masaharu Nomura³

¹京セラ株式会社、²日本原子力研究開発機構、³高エネルギー加速器研究機構
¹Kyocera Corporation, ²JAEA, ³KEK,

アブストラクト： BaTiO₃(BTO)にCaを添加したBa_{1-x}Ca_xTiO₃(BCTO)はBTOに比べて自発分極が大きく、キュリー温度が高いという特徴を有する。誘電特性に与えるCaの添加効果をX線吸収微細構造(XAFS)により調べた。CaTiO₃(CTO)およびBCTOのXANESスペクトルの実測値とシミュレーションの比較により、CaはBa(A)サイトに配位することがわかった。BCTO(x=0.05)の室温のEXAFSスペクトルの解析より、Ca-O(第一近接)のデバイワラー因子はBa-Oに比べ大きな値を持つことがわかった。室温から200℃におけるEXAFS実験により、正方晶から立方晶へ相転移するキュリー温度より高温においても、Ca-Oのデバイワラー因子は大きな値を維持することがわかった。

Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0.05) (BCTO) ceramics has larger spontaneous polarization, and a little higher Curie temperature T_c than BaTiO₃ (BTO). We have studied the local structure of Ca in BCTO by X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) analyses. A comparison between experimental and calculated XANES spectra shows Ca dopants are located at the Ba site. Analyses of radial structure functions of EXAFS spectra shows that the Ca-O in BCTO (x=0.05) has a larger Debye-Waller factor than Ba-O in the BTO specimen. By high temperature EXAFS measurements, it was found that this large Debye-Waller factor was maintained above Curie temperature.

キーワード： BaTiO₃, Ca, MLCC, XAFS (X-ray absorption fine structure)

1. はじめに： 電子機器の小型化に伴い、これに実装される積層セラミックコンデンサ(MLCC)も小型化、大容量化が進んでいる。さらに、MLCCを実装した電子機器が電源や自動車用途に使用されることもある。例えば、小型電源において、内部回路が部分的に100℃を超える場合もあり、それを保証するためには、125℃の動作保証ができるMLCCを必要とする。さらに厳しい環境として、自動車のエンジン付近に利用される電子機器に搭載されるMLCCとして、150℃の動作保証ができる製品が求められている。厳しい使用環境でも動作保証できる小型大容量MLCCの需要は大きく見込まれている。

小型大容量MLCCの主な材料はBaTiO₃(以下、BTO)である。BTOは強誘電体ペロブスカイト型酸化物であり、高い誘電定数、高周波領域にお

ける良好な特性、さらには高い信頼性をもつために、広くMLCCに利用されている。純粋なBTOは130℃付近に常誘電体から強誘電体への相転移があるために、その相転移温度(以下、キュリー温度： T_c)以上の温度領域では、誘電率が低下する。この為、高温領域で大きな静電容量を得ることは難しい。従って、先述の高温で動作保障が必要なMLCCには、高温領域で静電容量が安定化するような誘電体材料が求められる。その実現方策のアイデアとして、BTOの T_c を高温にシフトさせることが挙げられる。

今回の研究において、我々はBTOに対するCaの添加効果について着目した。CaはPbやBiと同様にBTOの T_c を高くすることが可能な元素として知られているからである。しかしながら、BTOに対するCa添加によるキュリー温度

上昇のメカニズムはこれまでに十分に明らかにされていない。誘電特性に与える添加元素の機能を明らかにすることは大変意味深く、その機能発現のメカニズムを理解することにより次の材料開発への設計指針が得られると考えている。

これまでに X 線吸収微細構造 (XAFS) を利用した BCTO に関する報告^{2,4}がいくつかなされており、Ca の K 吸収端の XANES を測定し、第一原理計算により XANES スペクトルを計算し、Ca の占有サイトや電子状態について議論がなされている。しかしながら、EXAFS に関する報告はなされていない。

我々の研究においても、すでに第一原理計算や放射光を利用した XAFS 実験により、BCTO における Ca が Ba(A)サイトを占有すること、また Ba-O に比べ Ca-O が大きなデバイワラー因子を有することを確認してきた。しかしながら、Ca の K 吸収端が 4keV 付近にあり、このエネルギー領域で解析可能な EXAFS スペクトルを得るためには、5 時間程度の計測時間を要し、多くの試料について系統的な実験や、温度を変化させる実験に限られたビームタイムにおいて十分に出来ていなかった。そのため、今回の高エネルギー加速器研究機構(KEK)フォトンファクトリー(PF)における実験では、Ca の K 吸収端近傍で光強度が十分に確保できるビームライン BL-9A を利用し、BCTO における Ca の局所構造の Ca 濃度依存性および温度依存性を明らかにすることを研究目的とした。

実際の MLCC 誘電体材料として有望な $x=0.05$ 以下の低濃度 BCTO における Ca の局所構造を明らかにすること、また、高温 EXAFS 実験によりキュリー温度における相転移の前後で Ca の大きなデバイワラー因子の変化を直接的に観察する。これらの実験により、Ca を添加した BCTO の温度特性等の特性発現機構を理解する基礎データを取得できると考える。Ca の添加効果を解明できれば、誘電特性に優れ、高温域での動作保証が可能な誘電体材料の設計指針が得られるため、次世代の小型大容量かつ高温保証 MLCC の開発に貢献することが可能となる。

2. 実験：

BTO, BCTO($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$), および標準試料 CaTiO_3 (CTO)の粉末試料として、堺化学株式会社製の平均粒径 350nm の粉末を用いた。誘電特性を測定するために、通常のセラミックスの合成プロセスに従い、バインダー混合し、ペレットを成形した。ペレットは 1350°C で大気焼成され、径 14mm ϕ , 厚さ 1mm 程度の焼結体を得た。得られた焼結体の誘電特性の温

度依存性は LCR メータ (Model 4284A, Agilent Technologies Japan) を用いて、-55°C から +150°C の範囲で測定された。

Ca の K 吸収端 (4.038keV) における XAFS 実験は KEK-PF の BL-9A を利用した。実験は 24hr および 48hr の 2 回のビームタイムに分けて行われた。Si(III)により分光した放射光を試料に入射した。試料中の Ca 濃度が低いために、XAFS スペクトルの計測は 19 素子半導体検出器 (SSD) を用いた蛍光法により行った。粉末試料からの余分な散乱 X 線の混入を防ぐために、SSD の先端部にソーラースリットを付けて計測を行った。実験レイアウトを図 1 に示す。高温測定時には、高温試料セルを用いて、室温 (25°C), 100, 150, 200°C の測定を行った。比較対象としての Ba の K 吸収端 (37.45keV) の XAFS 実験は、SPring-8 (JASRI 高輝度放射光科学研究センター) の課題として実施した。SPring-8/BL-14B2 を利用した透過法実験により XAFS スペクトルを得た。XAFS スペクトルの解析にはプログラムパッケージ IFFEFIT⁵ および REX ver.2.3 (株式会社 Rigaku) を用いた。

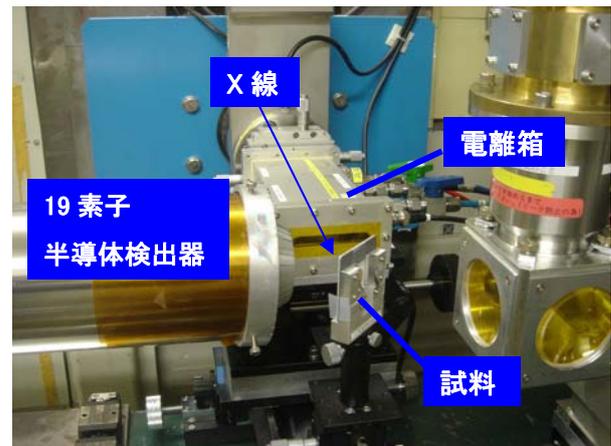


図 1 BL-9A における 19 素子半導体検出器 (SSD) を用いた実験レイアウト

3. 結果および考察：

BTO および BCTO($x=0.05$) のバルク体の誘電率の温度特性を図 2 に示した。BTO および BCTO の T_c はそれぞれ 130.1°C, 135.0°C であり、 $x=0.05$ の BCTO の T_c は凡そ 5°C 高くなった。この結果は、Mitsui ら¹が報告した $x=0.08$ の BCTO の T_c が 136°C であることと同様の結果である。また、BCTO の正方晶から斜方晶への相転移温度も BTO より低くなった。それらの転移温度のシフトによって、結果的に BCTO の室温の誘電率は BTO よりも低くなっている。

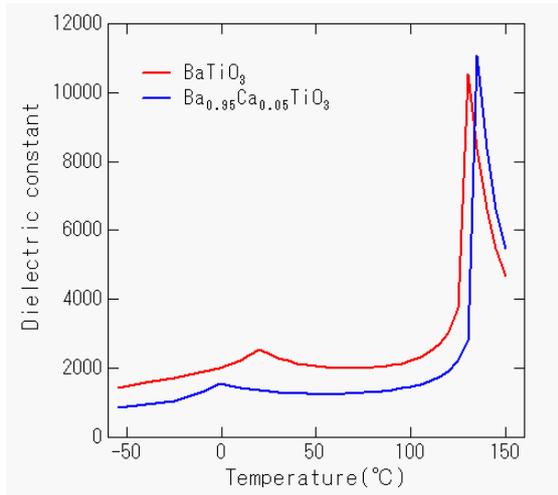


図2 誘電率の温度特性
(測定条件: 1kHz, 1Vrms)

図3にCa濃度が異なる $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)のXANESスペクトルを示す。Ca濃度が低いためにBCTOに関してはすべて19素子半導体検出器を用いた蛍光法で測定し、CTOについては透過法で測定した。PF BL-9Aの光強度と19素子半導体検出器によって、 $x=0.01$ の試料においても、S/N比の大きなXANESスペクトルを得ることができた。CTOとBCTOのXANESスペクトルにはpre-edge領域、4035eV付近のshoulder、4055eV付近の構造に違いが見られる。

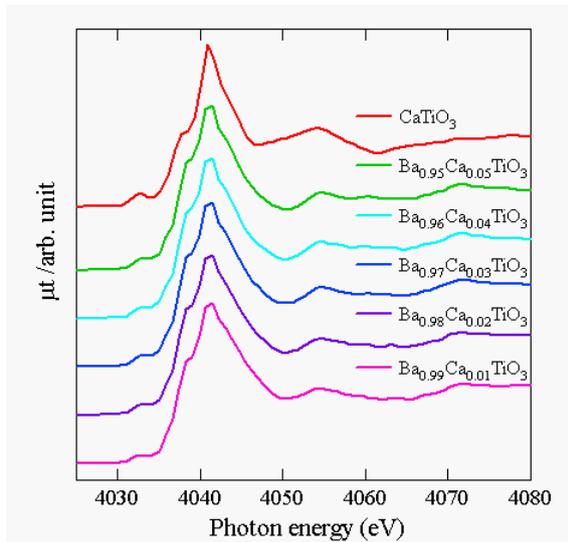


図3 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)のXANESスペクトル

BCTOにおけるCaの占有サイトを調べるためにFEFFによるXANESのシミュレーションを行った。図4に(a)CTO, (b) $BaTiO_3$ -Baサイト置換モデル、(c) $BaTiO_3$ -Tiサイト置換モデルの計算結

果を示す。FEFFの計算はそれぞれ $BaTiO_3$ の結晶構造を元に直径20Åのクラスターを用いて行った。クラスターに含まれる原子数はそれぞれ(a)381, (b)305, (c)326である。

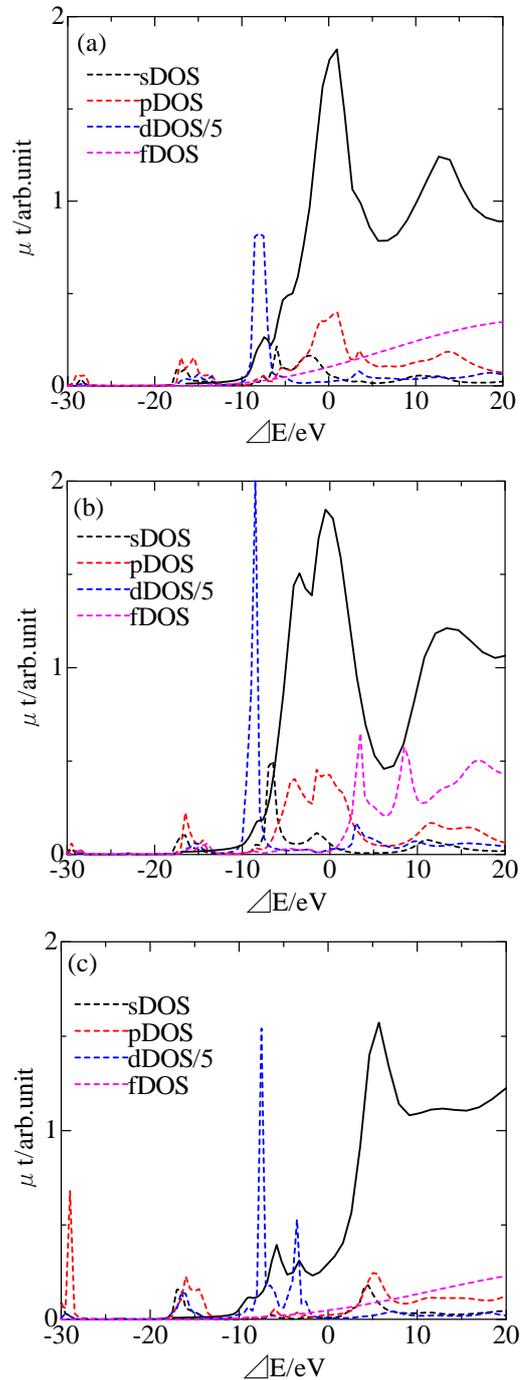


図4 FEFFによるXANESスペクトルのシミュレーション(a)CaTiO₃モデル、(b) $BaTiO_3$ -Baサイト置換モデル、(c) $BaTiO_3$ -Tiサイト置換モデル

図4(a)はCTOモデルのシミュレーション結果であるが、図3におけるCTOの実測XANESスペクトルをよく再現していることがわかる。また、BCTOにおけるCaの占有サイトについては、

図 4(b), (c)および図 3 との比較から、Ca は Ba(A) サイトを占有しているものと考えられる。

次に室温における $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ の EXAFS スペクトルの解析結果について述べる。試料中の Ca が低濃度であるため、検出器として 19 素子 SSD を用いた。Ca は 4keV 付近に K 吸収端があり、このエネルギーでは粉末回折が生じ、19 個存在するそれぞれの素子には、Ca の蛍光以外の回折線が混入していた。従って、EXAFS 解析に使用する $2.5 \leq k \leq 9 (\text{\AA}^{-1})$ の波数範囲に回折の影響が少なかった素子のデータだけを足し合わせて使用した。解析は IFEFFIT(Athena, Artemis)を使用した。図 5 に $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Ca K 吸収端の動径構造関数の実験値 (赤) とフィッティング (緑) の結果を示した。Ca が A サイトに存在する場合、最近接原子は酸素 (12 配位) となる。散乱元素が軽元素であるために、フーリエ変換の重み k^n の $n=1$ で解析を行った。フーリエ変換は $2.5 \leq k \leq 9 (\text{\AA}^{-1})$ の範囲で行った。フィッティングは R 空間で行い、 $1.2 \leq R \leq 5.2 (\text{\AA})$ の範囲で行った。フィッティングは 5 シェルで行った。フィッティングに使用したパラメータは dE (各シェル共通)、R、 C_2 、CN (理論値:固定)、 S_0^2 (FEFF 計算値:0.924 固定)とした。図 5 の動径構造関数に見られる $1.2 \leq R \leq 3.3 (\text{\AA})$ のピークの Ca-O1 シェルおよび Ca-Ti シェルのフィッティング結果を表 1 に示す。

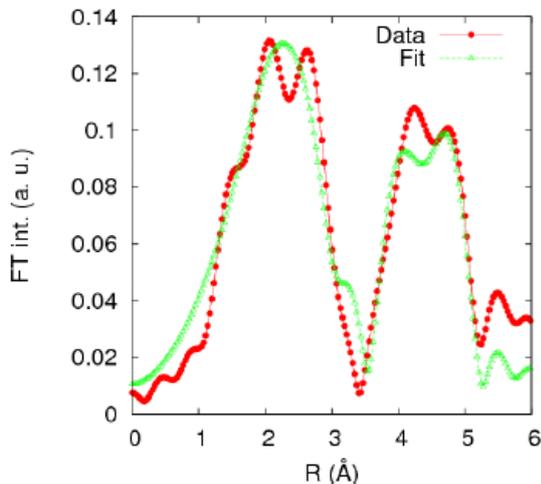


図 5 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ の Ca K 吸収端の動径構造関数 (測定温度: 25°C) 赤色実線が実験値、緑色実線がシミュレーション。

表 1 フィッティング結果

シェル	Ca-O1	Ca-Ti
R (Å)	2.75(8)	3.48(4)
C_2 (Å ²)	0.050(7)	0.021(4)

Ba K 吸収端の実験より BTO において Ba の最近接原子である酸素との結合距離は 2.82(1)Å、Ba-O の C_2 は 0.0050(10)Å²であった。BCTO における Ca-O と BTO における Ba-O 結合距離は誤差の範囲で一致しているが、それぞれのデバイワラー因子には顕著な違いが確認できた。Ba-O は 0.0050(10)Å²であるのに対して、Ca-O は 0.050(7) Å² と一桁大きなデバイワラー因子を有することがわかった。この結果は、これまでに行ってきた第一原理計算による構造最適化の結果から計算できるデバイワラー因子が大きな値を持つこととも矛盾しない。したがって、静的な (構造起因) の要因でデバイワラー因子が大きくなっているものと推察している。

続いて、100, 150, 200°Cにおける高温 EXAFS 実験により得られたデバイワラー因子 C_2 を図 6 に示した。

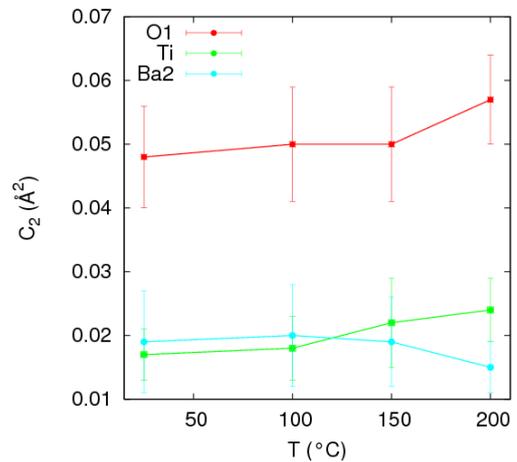


図 6 デバイワラー因子の温度依存性 (Ca-O1, Ca-Ti, Ca-Ba2 についてプロットした。)

図 6 より BCTO(x=0.05)の T_c よりも高温において、最近接酸素原子の大きなデバイワラー因子は変化がないことがわかった。

これらの実験結果から、Ca のように Ba よりもイオン半径が小さなカチオン添加は、添加元素の局所構造に局所的な歪みを形成し、Ti の分極を安定化させている可能性があると考えられる。最後に、Ca は Pb や Bi と異なり環境に優しく、安価な元素であるため、BTO 系材料の誘電特性改善に有効に利用できると考えられる。

4. まとめ:

BCTO の XAFS 実験により、BCTO の Ca の局所構造に関する以下の知見が得られた。

- (1)BCTO における Ca は Ba(A)サイトを占有する。
- (2)Ca の最近接酸素原子 (12 配位) は大きなデ

バイワラー因子をもち、 T_c より高温でも大きな温度依存性がみられない。

これらの結果は、BCTO における Ca の局所構造の特異性を顕著に示すものである。今後これらの結果からキュリー温度が上昇するメカニズムを考察していく。また、実際に MLCC 材料として、キュリー温度や分極の面では BTO に対しアドバンテージがあるものの、誘電損失が大きいというデメリットの面もある。この誘電損失を改善できる Ca の添加方法等についても検討していきたいと考えている。

最後に、先端研究施設共用イノベーション創出事業の一環として、「フォトンファクトリーの戦略的産業利用」のプログラムを通して、本課題を実施することができ、誘電体材料の特性発現に関わる基礎的な実験結果を得ることができました。この場をお借りいたしまして、感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T. Mitsui and W. B. Westpal, *Phys. Rev.*, 124, (1961) pp. 1354-59
- [2] K. Asokan, J. C. Jan, J. W. Chiou, W. F. Pong, M.-H. Tsai, H. L. Shih, H. Y. Chen, H. C. Hsueh, C. C. Chuang, Y. K. Chang, Y. Y. Chen and I. N. Lin, *J. Phys.: Condens Matter*, **13**, 2001, pp. 11087-95
- [3] K. Asokan, J. C. Jan, J. W. Chiou, W. F. Pong, M.-H. Tsai, Y. K. Chang, Y. Y. Chen, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, Y. W. Yang, L. J. Lai, and I. N. Lin, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2639-2643
- [4] T. Okajima and K. Yasukawa, *AIP Conf. Proc.* Volume 1092 (2009) pp. 75-78
- [5] B. Ravel and M. Newville, *J.Synchrotron Rad.*, **12**, (2005), pp. 537-41

成果発表状況：

学会発表、論文投稿および特許出願については未実施である。