

## BaTiO<sub>3</sub> 中に添加した Ca の局所構造解析

岡島敏浩<sup>1,2)</sup>, 安川勝正<sup>3)</sup>

1)九州シンクロトロン光研究センター, 2)九大院工, 3)京セラ株式会社総合研究所

小型化・高容量化が進む積層セラミックスコンデンサ (MLCC) は, 長寿命・高信頼性・温度安定性などが求められている. ペロブスカイト型酸化物である BaTiO<sub>3</sub> に Ca をドーピングした材料が有力な候補の一つとして研究されているが, これまでに構造的な検証はされていない. 本研究では, XANES と第一原理計算とを併用した局所解析手法を, BaTiO<sub>3</sub> に Ca をドーピングした系に適用し, Ca の局所構造についての検討を行った.

Ca K 吸収端領域の XANES スペクトルの測定は, BaTiO<sub>3</sub> に Ca をドーピングした試料に対し, 九州シンクロトロン光研究センターの BL15 で, Si マルチカソード検出器を使用し, 蛍光収量法で行った. Ca で置換した BaTiO<sub>3</sub> の構造は, 第一原理バンド計算コード『VASP』を用いて Ba サイトや Ti サイトを Ca で置換した幾つかの構造モデルについて行った. Ca K 吸収端の XANES スペクトルの計算は, 最適化された構造を用いて第一原理バンド計算コード『Wien2k』により行った.

実験で得られた XANES スペクトルと, Ba サイト置換モデル, ならびに Ti サイト置換モデルそれぞれから得られた XANES スペクトルとの比較から, Ca が Ba サイトを置換するモデルのほうがより実験で得られたスペクトルを再現していることがわかった. このとき, Ca 原子は c 軸方向に変位していることもわかった. この Ca の変位が自発分極等材料の特性向上に寄与していると考えられる.

# BaTiO<sub>3</sub>中に添加したCaの

## 局所構造解析

○岡島敏浩\*1,2, 安川勝正\*3

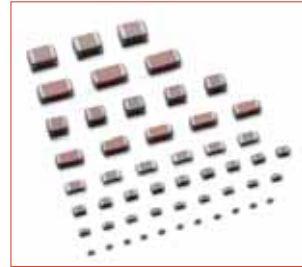
- 1) 九州シンクロトン光研究センター, 2) 九大院工  
3) 京セラ株式会社総合研究所

## 内容

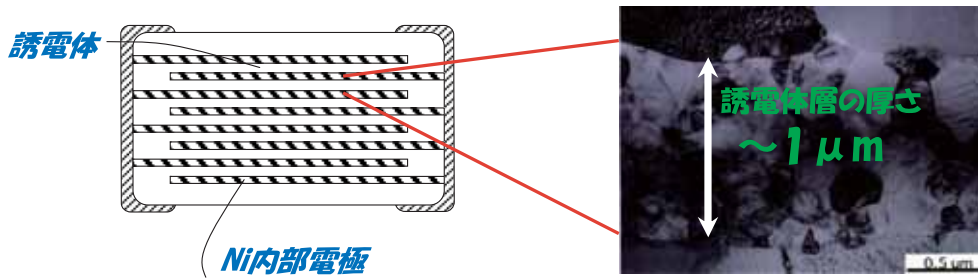
- はじめに
  - 積層セラミックスコンデンサ
  - 研究の目的
- 実験
  - XAFS測定
  - 計算方法
    - 構造最適化
    - XANESスペクトル計算
- 結果と考察
- まとめ

# 積層セラミックコンデンサ Multi-Layered Ceramic Capacitor

- $BaTiO_3$  系Ni内部電極  
積層セラミックコンデンサ
- 小型・高容量・高信頼性・温度安定性



MLCCの断面模式図

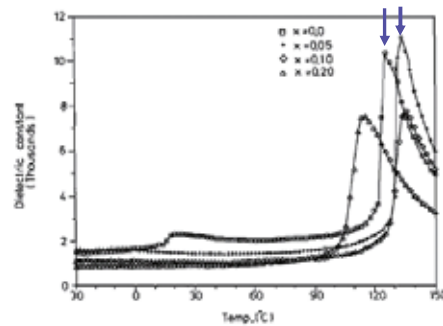


# Ca-doped $BaTiO_3$ 材料について

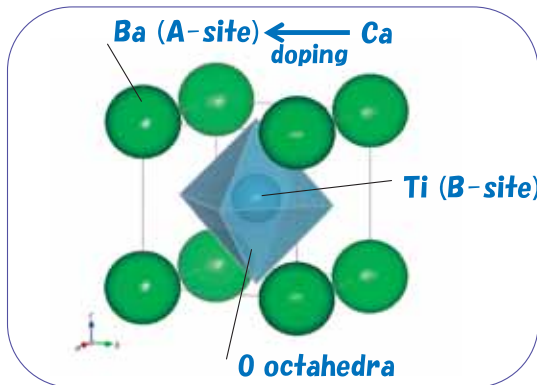
## 誘電特性

- キュリー温度( $T_c$ )の高温シフト

J. N. Lin and T. B. Wu *J. Appl. Phys.* 68 (3) 1990



## ペロブスカイト型酸化物の構造モデル

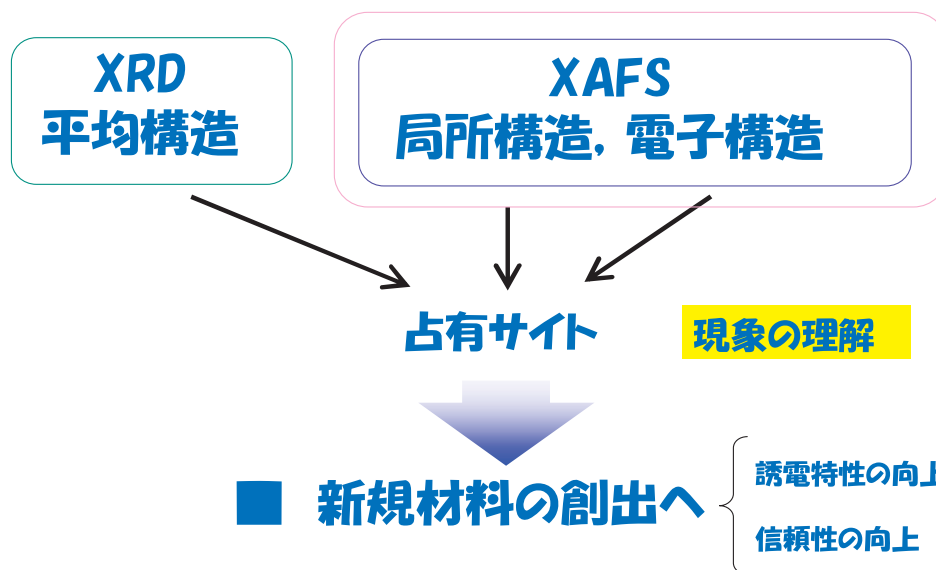


Sr, Ca (Ba site 置換)  
Zr, Sn (Ti site 置換)



- ・常誘電 - 強誘電相転移の振舞い
- ・格子振動のソフトモード

## 研究の目的



## XAFS実験

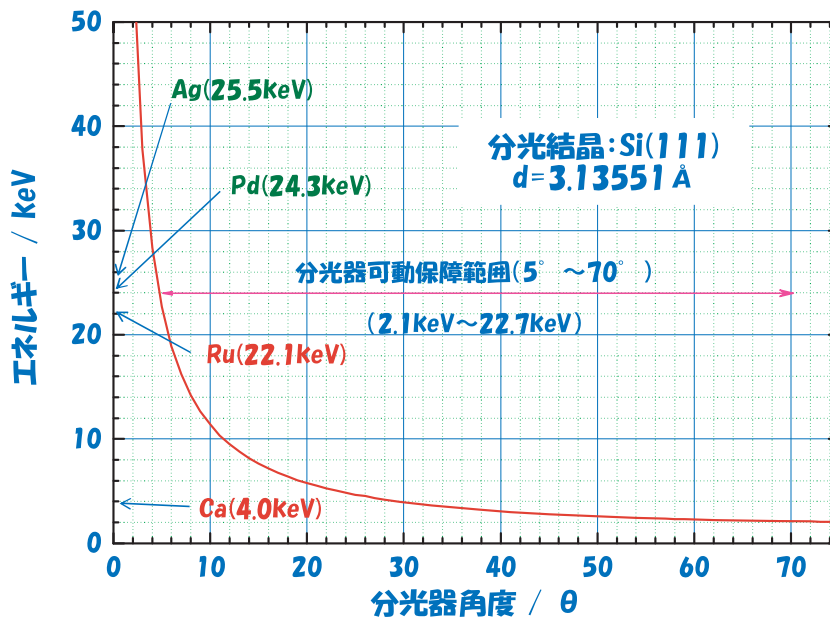
ビームライン : SAGA-LS/BL15  
単色器 : 2結晶分光器  
分光結晶 : Si(111)

測定吸収端  
: Ca K-edge (4.038keV)

測定法: 蛍光法  
 $I_0$  : ion chamber  
 $I$  : Siマルチチャンネル検出器  
..... 結晶材Si, 有感面積50mm<sup>2</sup>



# 分光器角度とエネルギーとの関係



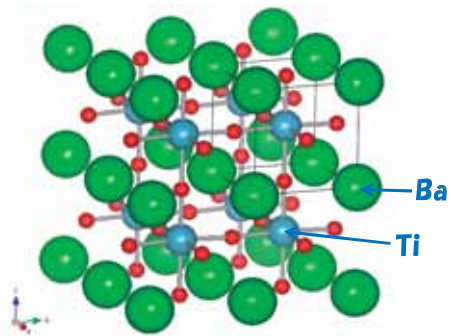
## Simulation (1)

### ・構造最適化 ... VASP

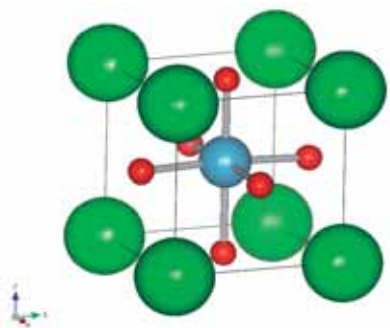
- ・BaTiO<sub>3</sub> A-site 置換モデル
  - ・BaTiO<sub>3</sub> B-site 置換モデル
- } 2×2×2 supercell (40原子)
- ・V1: Ti⇒Ca
  - ・V2: Ti⇒Ca, 0欠陥(ab面内)
  - ・V3: Ti⇒Ca, 0欠陥(c軸方向)
- ・CaTiO<sub>3</sub>(参照試料)
- (2×2×1 supercell (80原子))

### ・P1の対称性で構造最適化後、対称性を探す。

- ・A-site置換モデル : P4mm
  - ・B-site置換モデル
- |     |        |
|-----|--------|
| ・V1 | : P4mm |
| ・V2 | : Pm   |
| ・V3 | : P4mm |

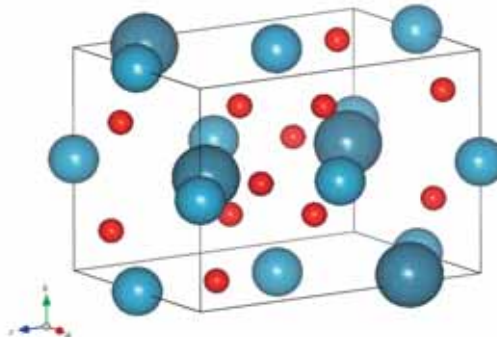


# BaTiO<sub>3</sub>とCaTiO<sub>3</sub>の構造



**BaTiO<sub>3</sub>**

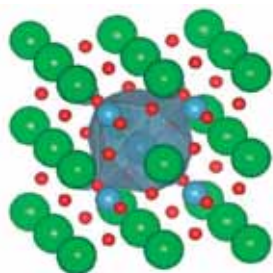
空間群:P4mm  
 $a=b=3.9956 \text{ \AA}$  .  
 $c=4.0433 \text{ \AA}$  .  
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$



**CaTiO<sub>3</sub>**

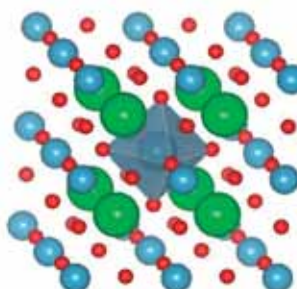
空間群:Pnma  
 $a=5.3789 \text{ \AA}$  .  
 $b=5.4361 \text{ \AA}$  .  
 $c=7.6388 \text{ \AA}$  .  
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

## 構造モデル



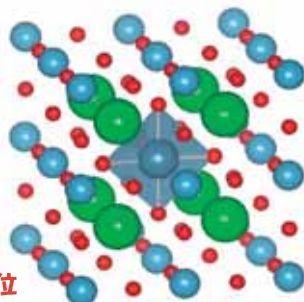
Ca-O:12配位

**BCT0**  
 Ba  $\Rightarrow$  Ca



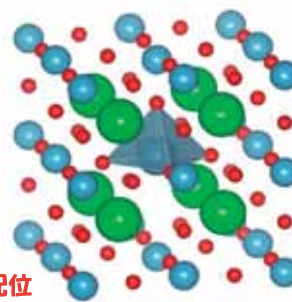
Ca-O:6配位

**BTC0\_V1**  
 Ti  $\Rightarrow$  Ca



Ca-O:5配位

**BTC0\_V2**  
 Ti  $\Rightarrow$  Ca, Vo(ab面内)



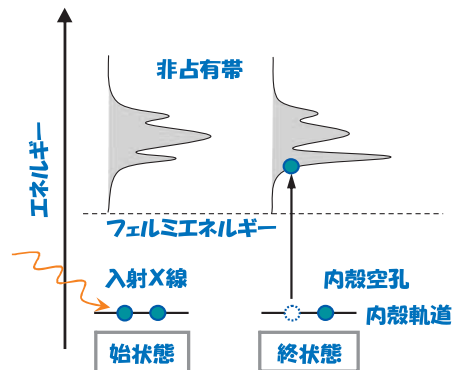
Ca-O:5配位

**BTC0\_V3**  
 Ti  $\Rightarrow$  Ca, Vo(c軸方向)

## Simulation (2)

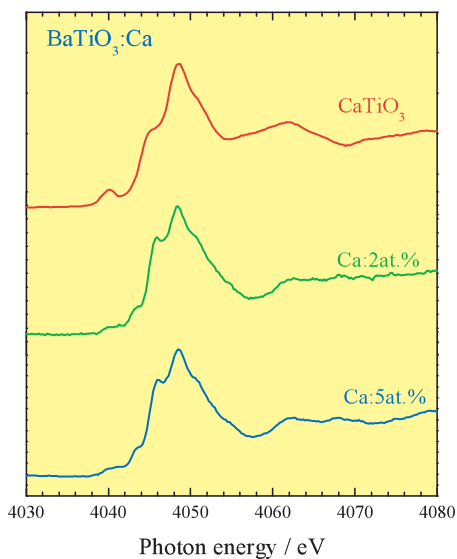
### • XANESスペクトル計算 … Wien2k

- Core holeを考慮した計算
- 遷移エネルギー: 励起状態と基底状態とのエネルギー差で評価
- ピーク半値幅  $FWHM = 1\text{ eV}$



## Ca K-edge XANESスペクトル(実験)

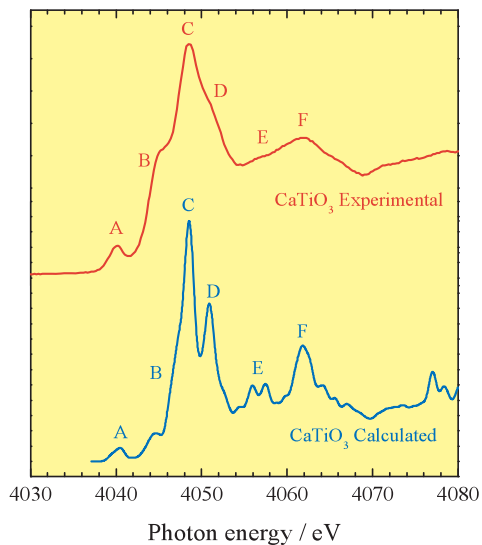
### BaTiO<sub>3</sub>:Ca



CaTiO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>:Caとの間で、メインピーク(4049eV)の低エネルギー側のスペクトルの形状に特に違いが見られる。

BaTiO<sub>3</sub>にドーピングしたCa原子の局所構造は、CaTiO<sub>3</sub>のものとは若干違っている。

## 実験と計算の比較 - CaTiO<sub>3</sub> -

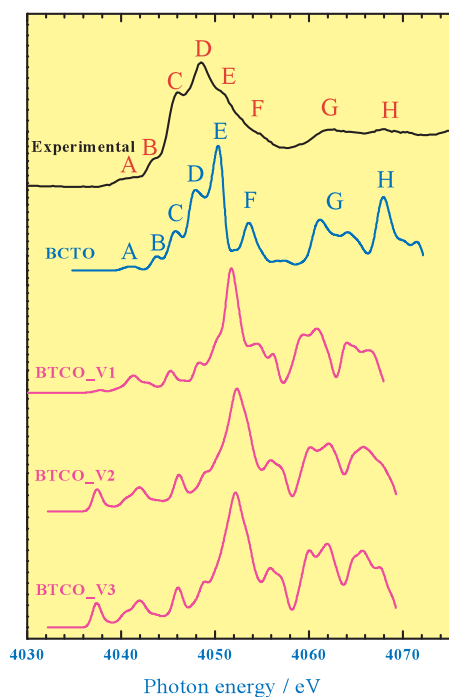


実験と計算との間で良い一致が見られる

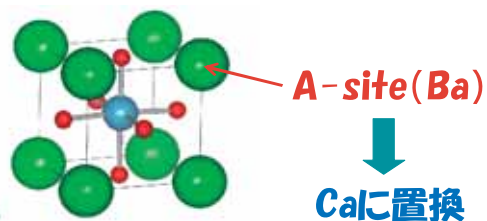
計算の妥当性

$$\Delta E = -15.8\text{eV} (\Delta E/E = 0.39\%)$$

## 実験と計算の比較 - BaTiO<sub>3</sub>:Ca -



CaがA-siteのBaを置換するモデルで計算したスペクトルは実験スペクトルを良く再現している



$$\Delta E = -15.8\text{eV} (\Delta E/E = 0.39\%)$$



# 構造最適化後の原子間距離

## BaTiO<sub>3</sub>

| 原子間距離 (Å) |       | 配位数 |
|-----------|-------|-----|
| Ti-O      | 1.890 | 1   |
|           | 2.000 | 4   |
|           | 2.160 | 1   |
| Ba-O      | 2.814 | 4   |
|           | 2.829 | 4   |
|           | 2.891 | 4   |

## BaTiO<sub>3</sub>:Ca (Aサイト置換モデル)

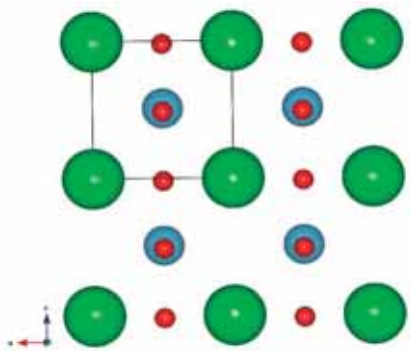
| 原子間距離 (Å) |       | 配位数 |
|-----------|-------|-----|
| Ti(1)-O   | 1.895 | 1   |
|           | 1.997 | 2   |
|           | 2.008 | 2   |
|           | 2.123 | 1   |
| Ti(2)-O   | 1.884 | 1   |
|           | 1.980 | 2   |
|           | 2.023 | 2   |
|           | 2.177 | 1   |
| Ca-O      | 2.564 | 4   |
|           | 2.780 | 4   |
|           | 3.055 | 4   |

- Tiの局所環境には大きな変化は見られない
- Caは0.25 Å程度、c軸方向に変位する

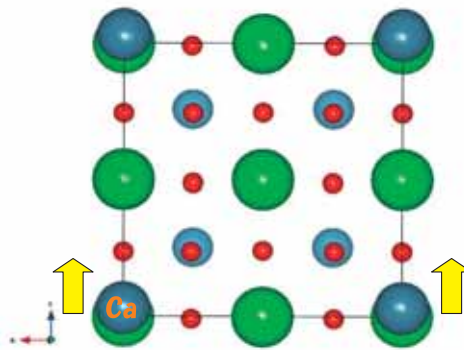


Caのc軸方向への変位が分極の増大に關与する

## Caの局所構造



| 原子間距離 (Å) |       | 配位数 |
|-----------|-------|-----|
| Ba-O      | 2.814 | 4   |
|           | 2.829 | 4   |
|           | 2.891 | 4   |

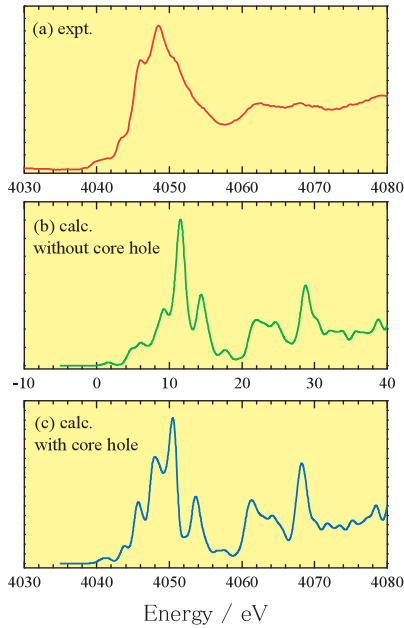


0.25 Å c軸方向に変位

構造最適化後の対称性:P4mm

| 原子間距離 (Å) |       | 配位数 |
|-----------|-------|-----|
| Ca-O      | 2.564 | 4   |
|           | 2.780 | 4   |
|           | 3.055 | 4   |

# 内殻空孔効果の検討



内殻空孔を考慮してないスペクトルは、実験スペクトルとまったく合わない。

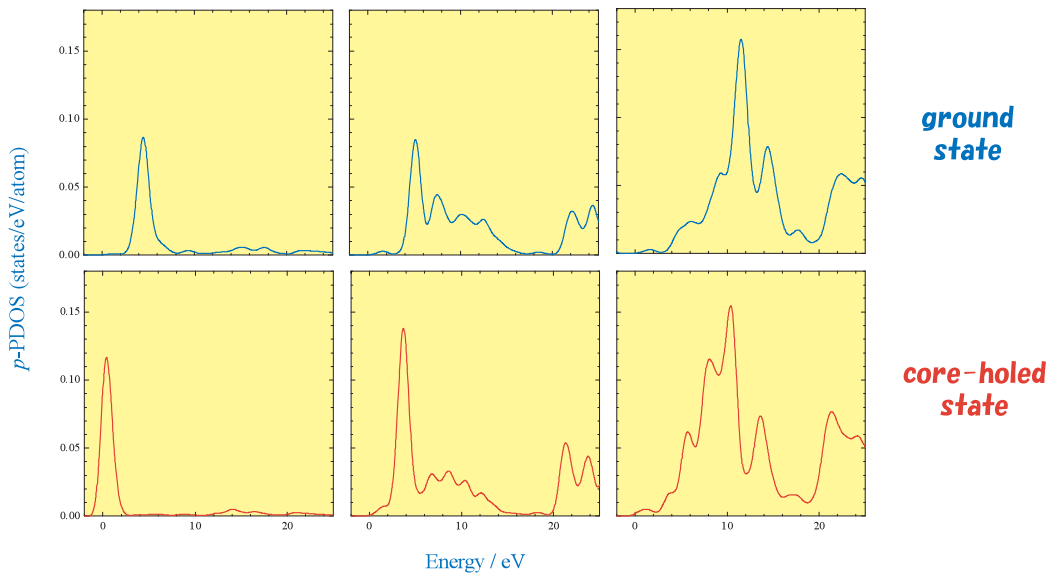


XANESスペクトルの計算には内殻空孔効果を考慮する必要がある

**3d ( $\times 1/40$ )**

**4s**

**4p**



$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ におけるCa K-edge XANESスペクトルは、Ca  $1s \rightarrow 4p$  の双極子遷移が支配的である。

## まとめ

- SAGA-LS/BL15を利用した蛍光XAFS測定により  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.02, 0.05$ )のXANESスペクトルを得ることができた。
- CaがA-siteを置換するモデルを用いて 第一原理計算により得られたXANESスペクトルは実験スペクトルをよく再現した。
- 構造最適化したCaがA-siteを置換するモデルから、Ca原子はc軸方向に変位していることがわかった。
- XANESスペクトルの解析には、内殻空孔を考慮した解析が重要である。