

XAFSによる(Ba,Ca)TiO₃におけるCaの局所構造解析

○安川勝正¹, 隅谷和嗣², 岡島敏浩²

¹京セラ株式会社 総合研究所, ²九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)

京セラ(株)総合研究所は鹿児島県霧島市に位置するセラミック材料の研究所である。京セラにおける多角化した事業展開の中で、取り扱うセラミックス材料も多岐にわたっている。総合研究所では、各事業部のプロダクトラインと密接にリンクして多種多様な材料及び製品の研究開発を行っている。構造材料に利用されるファインセラミック材料、コンデンサや圧電素子に利用される電子部品材料、パッケージや高密度実装基板に利用されるLTCC材料、そしてエネルギー関連においては固体酸化物型燃料電池(SOFC)の研究開発が行われている。

平成18年2月からSAGA-LSの供用が始まり、まずBL15(県有BL3)におけるXAFS測定システムが立ち上がった。交通のアクセスに恵まれたSAGA-LSは、我々のような九州に立地する企業にとって便利な放射光施設であり、供用開始後の比較的早い段階から施設を利用して頂くことになった。この1年間に誘電体材料やその他の機能性材料に添加された微量添加物の局所構造についてXAFS実験を行ってきた。本報告会においては、パイロットユースとして施設利用させて頂いている誘電体材料中の添加元素の局所構造解析に関する研究について報告する。

近年、積層セラミックコンデンサ(以下、MLCC)の小型化・高容量化がますます進み、誘電体材料の1層の厚みは1ミクロン以下のMLCCが開発されている。MLCCに求められる重要な要素として、誘電特性と信頼性が挙げられる。MLCCの誘電特性や信頼性を向上するために、誘電体の材料設計がキーポイントとなる。

ペロブスカイト型酸化物であるBaTiO₃をベースとする誘電体材料として、一部をCaで置換したBa_{1-x}Ca_xTiO₃(以下、BCTO)に着目し、結晶構造と信頼性との関係を調査している。MLCCの信頼性向上に寄与する微量なCaの機能を明確にすることが目的である。SAGA-LS/BL15において、Ca K-edge(4.038keV)のXAFS測定を行った。半導体ドリフト検出器(SDD)を用いた蛍光XAFS測定により、XANESスペクトル(上図)を得た。得られたXANESスペクトルについて、CaがBaサイト(A-site)あるいはTiサイト(B-site)に置換したモデルを仮定し、第一原理計算によりXANESスペクトルのシミュレーションを行った(下図)。その結果、CaがBaサイトを置換しているA-siteモデルのXANESスペクトルの計算値が実験値をよく再現した。現在、EXAFSによる固溶サイトの解析も進めている。当日の発表においてそれらについても述べる予定である。

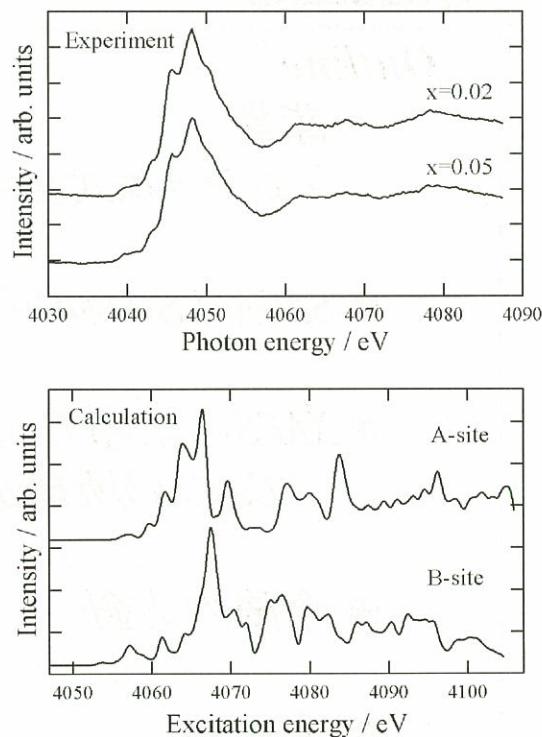


図 BCTO($x=0.02$ および 0.05) の Ca K 吸収端の XANES スペクトルの実測値(上)と計算値(下)

九州シンクロトロン光研究センター H18年度成果報告会

XAFSによる $(Ba, Ca)TiO_3$ におけるCaの局所構造解析

京セラ株式会社 総合研究所
○安川 勝正
九州シンクロトロン光研究センター
隅谷 和嗣, 岡島 敏浩

Outline

■ 背景

- ・京セラ株式会社 会社紹介

■ SAGA-LSの利用について

■ XAFSによる $(Ba, Ca)TiO_3$ における
Caの局所構造解析

■ 今後の方針

■ まとめ

京セラグループの国内生産・販売拠点



3つの市場にグループの総合力を結集。
「価値ある多角化」を目指し、各市場で成長し続ける。

人々の心と暮らしを豊かにする
生活文化産業市場

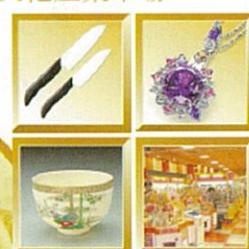
地球環境と人類の未来のために
環境保全産業市場



環境保全産業市場

京セラグループ
KYOCERA Group

通信情報産業市場



生活文化産業市場



ユビキタス・ネットワークを支える
通信情報産業市場

総合研究所（鹿児島）における研究分野

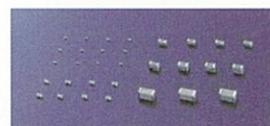
要素技術関連

ナノマテリアルに関する粉末合成技術、プロセス技術
材料技術、計測技術、シミュレーション技術



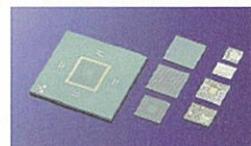
構造部品関連

エンジニアリングセラミック技術を応用展開した
ガスターイン部品、自動車用車載部品
固体電解質型燃料電池(SOFC)を用いた分散型発電装置の開発



電子部品関連

セラミックコンデンサ、圧電素子等電子部品
材料技術、プロセス技術、電子回路設計技術等を応用した回路基板
電子回路のモジュール部品



セラミック基板関連

高密度多層基板用セラミック材料(LTCC)
材料技術を応用展開した情報・通信用セラミック基板
車載用セラミック基板のプロセス開発、商品開発



解析技術関連

数値シミュレーションをベースとした解析、部品設計技術
●分析技術、評価技術、測定技術、信頼性評価技術

Outline

■ 背景

- ・京セラ株式会社 会社紹介

■ SAGA-LSの利用について

■ XAFSによる $(Ba, Ca)TiO_3$ における Caの局所構造解析

■ 今後の方針

■ まとめ

SAGA-LS/BL15を利用した実験

| 実施日 | Hr | 内容 | 利用形態 |
|----------|----|----------------------------|----------|
| 2006/3/9 | 10 | 誘電体 | パイロットユース |
| 4/26-28 | 25 | 誘電体、機能材料、他 | パイロットユース |
| 5/25 | 10 | 機能材料 | 有償 |
| 6/9 | 10 | 機能材料 | 有償 |
| 6/14 | 10 | 機能材料 | 有償 |
| 8/10 | 10 | 機能材料 | 有償 |
| 8/24 | 10 | 誘電体 (Lytle/原子力機構) | 有償 |
| 8/31 | 10 | 誘電体 (Lytle/原子力機構) | 有償 |
| 9/6 | 10 | 機能材料 | 有償 |
| 9/27-28 | 20 | 検出器デモ | パイロットユース |
| 12/13-14 | 20 | 機能材料 | 有償 |
| 12/15 | 10 | 誘電体 (CEY Lytle/SAGA-LS) | パイロットユース |
| 2007/3/1 | 10 | 誘電体(SDD) | パイロットユース |

Total 165hr (有償実験 90hr)

7

Outline

■ 背景

- ・京セラ株式会社 会社紹介

■ SAGA-LSの利用について

- XAFSによる $(Ba, Ca)TiO_3$ における Ca の局所構造解析

■ 今後の方針

■ まとめ

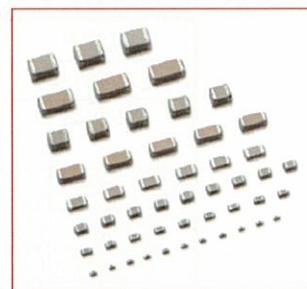
8

積層セラミックコンデンサ

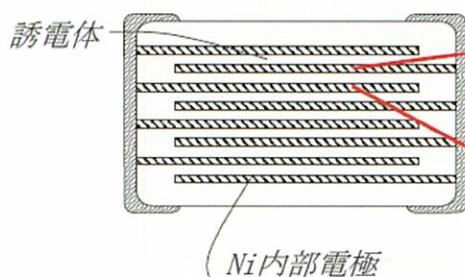
Multi-Layered Ceramic Capacitor

- $BaTiO_3$ 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



9

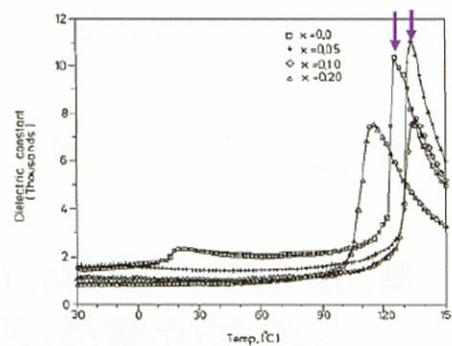
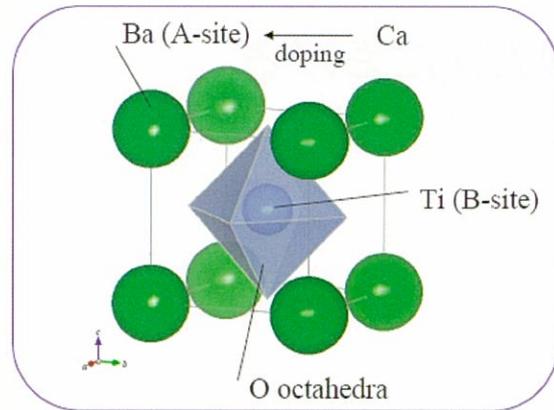
*Ca-doped BaTiO₃*材料について

誘電特性

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

- キュリー温度(T_c)の高温シフト

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

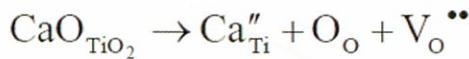
10

Ca-doped BaTiO₃材料について

信頼性

Y. Sakabe et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.41 (2002)

■ 長寿命 (高信頼性)



酸素空孔が増加する



寿命は長くなっている

酸素空孔のmobility

- ・格子縮小 (Ca のBa site 置換)
- ・内部格子歪 (Ca のTi site 置換)

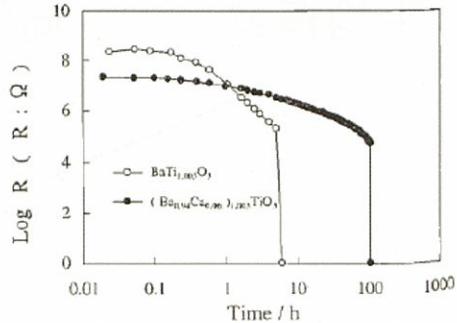


Fig. 8. Time dependence of the resistance under the accelerated life test for $(\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06})_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{BaTi}_{1-x}\text{O}_3$.

11

構造解析

Journal of Physics: CONDENSED MATTER 13 (2001) 11087-11095

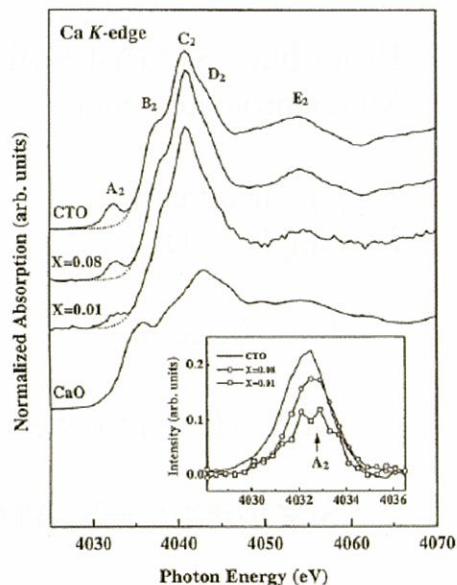
Electronic structures of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ studied by x-ray absorption spectroscopy and theoretical calculation

K Asokan^{1,3}, J C Jan¹, J W Chiou¹, W F Pong¹, M-H Tsai², H L Shih¹, H Y Chen¹, H C Hsueh¹, C C Chuang¹, Y K Chang³, Y Y Chen³ and I N Lin⁴

SRRCC (Synchrotron Radiation Research Center)
1.5GeV, 200mA

Ca K-edge

Fluorescence mode : 7-elements Ge detectors



研究の目的

XRD
平均構造

EXAFS
局所構造

XANES
電子構造

占有サイト

現象の理解

■ 新規材料の創出へ

誘電特性の向上
信頼性の向上

13

XAFS実験

Ca K-edge (4.038keV)

Beam-line: SAGA-LS/BL15

Monochromator: Si(111)

I_o : ion chamber

I : single SSD

Lytle detector



CEY (He ion Conversion Electron Yield) cell

SiマルチカソードX線検出器 (Vortex)

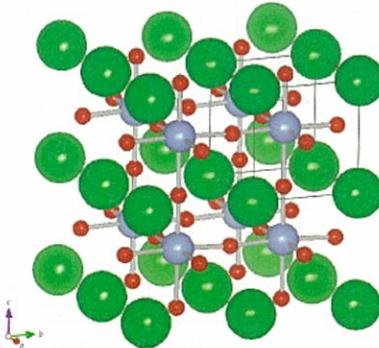
…結晶材Si, 有感面積50mm²

14

Simulation

■ VASP ・・・ 構造最適化

- $\text{Ba}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{TiO}_3$ A-site 置換モデル
- $\text{BaTi}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{O}_3$ B-site 置換モデル
- CaTiO_3 $2 \times 2 \times 1$ supercell

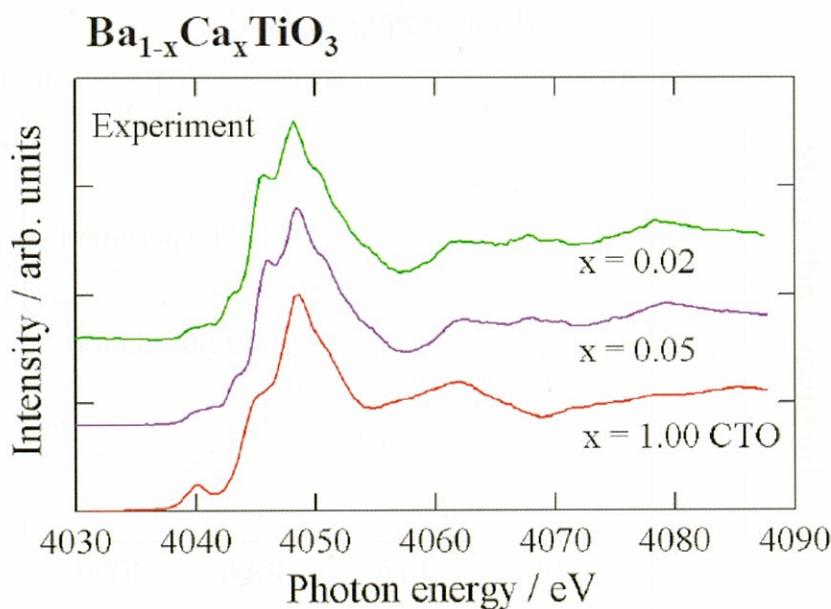


■ Wien2k ・・・ スペクトル計算

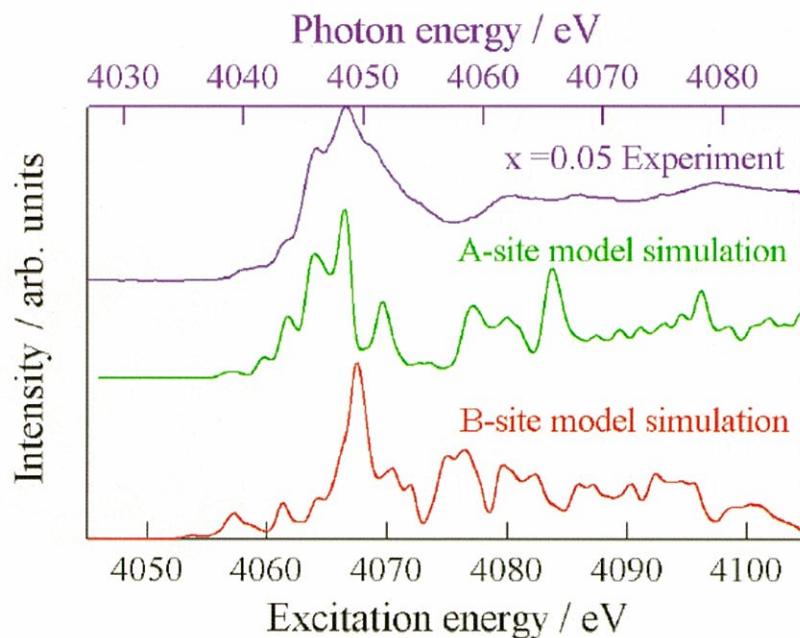
- Core holeを考慮した計算
- ピーク半値幅 FWHM=1eV

15

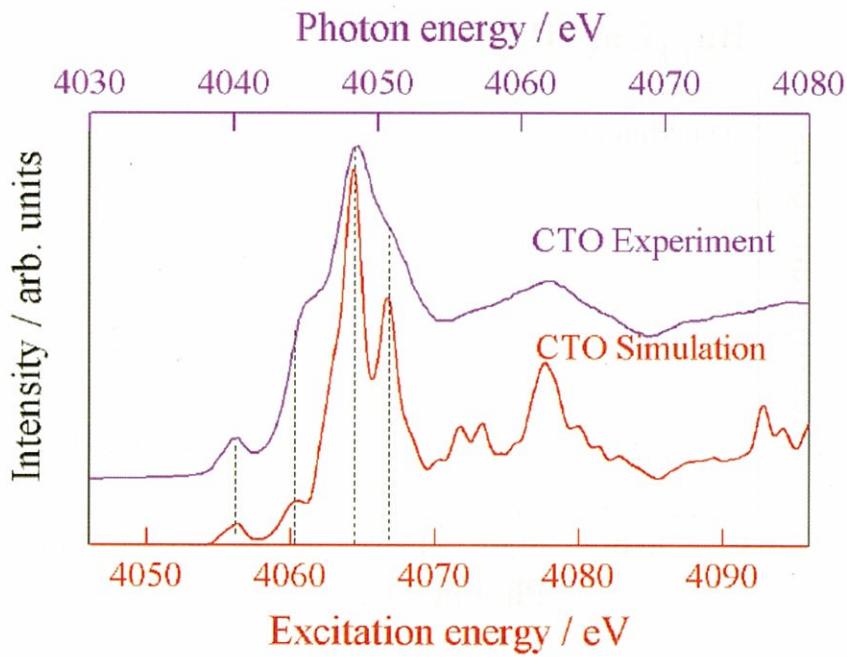
Ca K-edge XANES - Experiment -



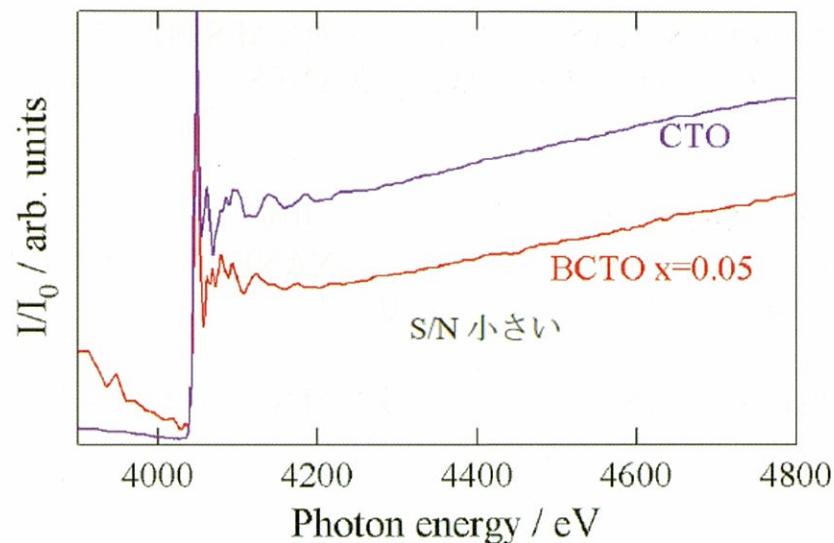
16

Ca K-edge XANES BCTO - Simulation -

17

Ca K-edge XANES CTO - Simulation -

18

Ca K-edge EXAFS spectrum

19

今後の方針

1. XANESスペクトルの解釈のために
詳細なシミュレーション・解析を行う
2. EXAFSスペクトルを改善し
Caの近傍の局所構造から占有サイトを解析する

20

まとめ

1. SAGA-LS/BL15を利用した蛍光XAFS測定により $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.02, 0.05$)のXANESスペクトルを得ることができた
2. 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
3. 現段階ではS/N比の大きなEXAFSスペクトルを得ることができていない

21

THE NEW VALUE FRONTIER



KYOCERA Corporation