

(様式第4号)

$Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ における Ca の局所構造解析 Local structure analysis around Ca in $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$

増野敦信

Atsunobu Masuno

東京大学生産技術研究所

Institute of Industrial Science

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

ガラスから結晶化させた強誘電体 $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ の Ca^{2+} 周囲の局所構造を、XAFS によって調べた。XANES スペクトルを比較したところ、安定相 ($x < 0.10$) と準安定相 ($0.10 \leq x < 0.40$) との間で明確な差異が見られた。これは、2つある Ba^{2+} のサイトに対する Ca^{2+} の選択性が、相の安定性に左右された結果であると考えられる。

(English)

The local structure around Ca^{2+} in ferroelectric $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ crystallized from the glass was investigated by XAFS. It was found that there was a clear difference between the stable phase ($x < 0.10$) and the metastable phase ($0.10 \leq x < 0.40$). The difference might be due to the difference in site-selectivity of Ca^{2+} for two sites of Ba^{2+} .

2. 背景と研究目的：

$BaTi_2O_5$ は $BaTiO_3$ よりも高い強誘電転移温度と大きな誘電率を持つ強誘電体であることから、将来のマイクロコンデンサーや、高温用コンデンサーの素材として注目されている。応用範囲を広げるためには、例えば $BaTiO_3$ のように種々のイオンを導入し、強誘電転移温度や誘電率、誘電損失等を制御することが必須となる。しかしながら、 $BaTi_2O_5$ の場合、 $Ba_{1-x}Sr_xTi_2O_5$ についての報告が1つあるだけで、その物性はほとんど変化していなかった。これは、Srの固溶域が極めて狭いこと ($x < 0.1$) や、 Sr^{2+} のイオン半径が Ba^{2+} と大きく変わらないため結晶構造が劇的には変化しなかったことなどが原因と考えられる。それに対して我々は、無容器浮遊法によって作製した $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ ガラスを熱処理することで、簡便に単相の $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ を結晶化させられることを見いだした。Caの固溶域は $x = 0.40$ にまで達し、強誘電転移温度を $250^\circ C$ も低下させることに成功した。放射光 X 線回折の結果から、 $x = 0.05$ の組成では、 Ca^{2+} は2つある Ba のサイトのうち一方を選択的に置換することが指摘されているが、確定するには至っていない。 Ca^{2+} のサイト選択性の有無を含めた局所構造についての知見を得ることは、今後の物質開発、物性制御に向けてきわめて重要な課題である。

そこで本研究では、 $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ における Ca 周囲の局所構造を XAFS 測定によって調べた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

実験には、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ ガラスを1000度以上で熱処理することで結晶化させた $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ を用いた。Ca置換量 x は、0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40である。また、参照用試料として CaTiO_3 を用意した。各試料10 mgに対してBN粉末を加えて約100 mgとし、乳鉢で十分混合後、ペレットの形に成形した。ペレットは直径10 mm, 厚さ0.5 mm程度とした。サンプルパックに入れたペレットを出射口のイオンチャンバーに貼り付け、CaのK端付近での透過X線、蛍光X線を測定した。 $x = 0.40$ の試料に対して透過法でEXAFS領域まで測定したが、良好なシグナルが得られなかったため、低濃度サンプルについては蛍光法でXANES領域のみ測定した。測定エネルギー範囲は3700 eVから4280 eVとし、3~5回程度の繰り返し測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$) と CaTiO_3 のCa K端付近のXANESスペクトルである。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ と CaTiO_3 のスペクトル形状は大きく異なっていることがわかる。また、 $x = 0.05$ とそれ以外でも違いが見られる。 $x = 0.05$ では4046 eVにピークを持ち全体的にブロードであるが、 $x = 0.10$ 以上になると、4047 eVのピークが現れる。4050 eV辺りにあるブロードなピークも x の増大とともに消失している。これらの結果は、 $x = 0.05$ の試料と $x \geq 0.10$ の試料で Ca^{2+} 周囲の局所構造が異なっていることを示唆する。

図2に BaTi_2O_5 の結晶構造を示す。 Ba^{2+} のサイトには、Ba1 (4cサイト) とBa2 (2bサイト) の2種類が存在する。これまでの放射光X線回折実験の結果から、 $x = 0.05$ の場合、 Ca^{2+} はBa1のサイトを選択的に置換していることが指摘されている。このことと計算機シミュレーションの結果を合わせると、 $x = 0.05$ のスペクトル形状は、 Ca^{2+} がBa1サイトに選択的に占有していることを明確に示している。一方で $x > 0.10$ の試料では、Ca濃度の増大とともにピーク形状はよりシャープになっている。 Ca^{2+} がBa2のサイトのみを選択的に占有した場合の計算機シミュレーションは、鋭いピークの存在を示唆しているが、実験データはそれよりもブロードである。これらの結果は、Caの濃度が低い場合には Ca^{2+} はBa1サイトを選択的に占有するが、濃度が高くなると、サイト選択性は小さくなり、Ba1, Ba2の両方のサイトにランダムに置換すると考えられる。ここで注目すべきは、 $x < 0.10$ の試料は通常固相反応でも合成可能な安定相であるが、 $x \geq 0.10$ の試料は、ガラスからの結晶化によってしか得られない準安定相であるという点である。つまり、通常は Ca^{2+} はサイト選択性を持ってBa1サイトを置換していくが、置換量が大きくなるにつれて、結晶の歪みが大きくなり、結果として $x \geq 0.10$ では得られなくなる。しかしながら、ガラスからの結晶化という手法を用いることで、 $x \geq 0.10$ の相を、 Ca^{2+} のサイト選択性が失われた準安定相として合成できることになったと考えられる。

本実験の結果から、 Ca^{2+} のサイト選択性に対する直接的な証拠だけではなく、サイト選択性と相安定性との間に相関があることが示唆された。

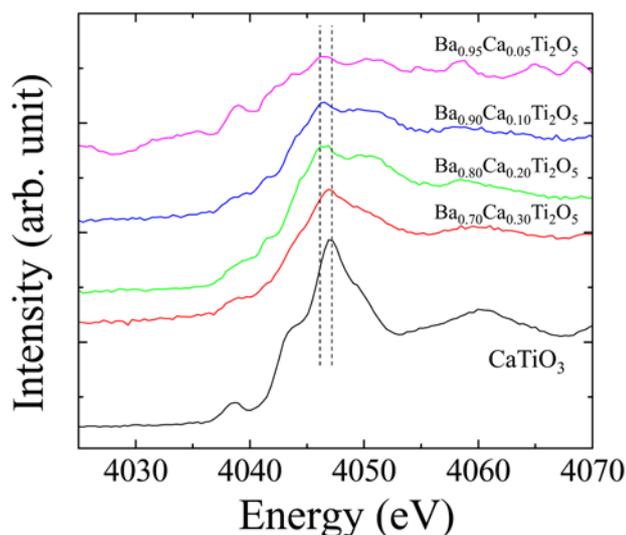


Fig. 1. Ca K-edge XANES spectra for $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$) and CaTiO_3 . Dashed lines are guide to the eye.

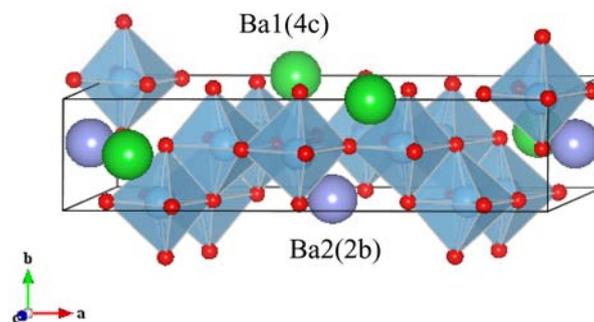


Fig. 2. Crystal structure of BaTi_2O_5 .

5. 今後の課題：

実験的に EXAFS 領域の測定は困難であった。XANES スペクトルについて、より詳細な計算結果と合わせ、サイト選択性と相安定性の相関について検討を進める。

6. 論文発表状況・特許状況

論文準備中

7. 参考文献

- [1] Charge Density Study on Phase Transition in BaTi_2O_5 Ferroelectric
C. Moriyoshi, N. Okizaki, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai, A. Masuno
J. Jpn. Appl. Phys. **48**, (2009) 09KF06.
- [2] 無容器法により作製した BaTi_2O_5 ガラスの構造および物性
増野敦信, 余野建定
日本マイクログラビティ応用学会誌 **26**, (2009) 134-138.
- [3] Comprehensive Structural Study of Glassy and Metastable Crystalline BaTi_2O_5
J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, T. Fukunaga, S. Koshihara, Y. Kuroiwa, S. Yoda
Chemistry of Materials **21**, (2009) 259-263.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

BaTi_2O_5 : BaTiO_3 よりも高い強誘電転移温度 (約 430 度) を持つ強誘電体。通常の固相反応で単相試料を得ることが難しい。我々は、無容器浮遊法によってガラス化した BaTi_2O_5 を 1000 度以上で熱処理するだけで、高純度の単相試料が得られることを見出した。