誘電体材料 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ における Ca の局所構造解析

京セラ株式会社　安川　勝正

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$（以下、BCTO）セラミックスにおける Ca の局所構造について、第一原理計算と XAFS によって解析した。第一原理計算により、Ca が Ba（A）および Ti（B）サイトに置換したモデルを作成し、構造を最適化した。最適構造をもとに XANES スペクトルを計算した結果、Ca が A サイトを置換するモデルが SAGA-LS/BL15 で測定した Ca *K* 吸収端の XANES スペクトルをよく再現した。また、SAGA-LS/BL15 において Ca *K* 吸収端、SPring-8/BL14B2 において Ba *K* 吸収端の EXAFS を測定した。Ca と Ba の EXAFS を解析した結果、Ca の第一近接の酸素原子のデバイワラー因子は Ba よりも大きな値をもつことがわかった。このことから Ca は Ba の平衡位置から変位していると考えられる。BCTO の誘電特性と Ca の off-center 原子位置の関係について考察した。

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

放射光産業利用セミナー SPring-8/SAGA-LSコラボレーション
サンメッセ鳥栖，2008/11/07（金）

誘電体材料 $Ba_{1-X}Ca_XTiO_3$ における Caの局所構造解析

○安川勝正，田中政博，東勇介（京セラ株式会社）
岡島敏浩（九州シンクロトロン光研究センター）
松村大樹，西畑保雄，水木純一郎（日本原子力研究開発機構）

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

Outline

1. 背景
2. 実験
3. 結果と考察
   - ■XANES：Caの固溶サイト
   - ■EXAFS：Caのoff-center原子位置
4. まとめ

2

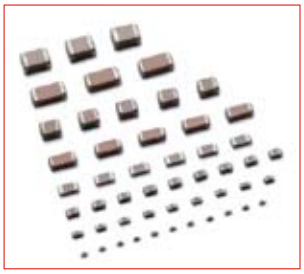
KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

積層セラミックコンデンサ (MLCC)

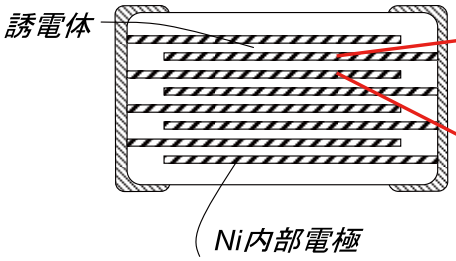
Multi-Layered Ceramic Capacitor

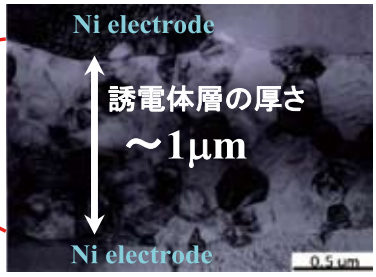
- $BaTiO_3$ 系Ni内部電極 積層セラミックコンデンサ
- 小型・高容量・高信頼性・温度安定性

ex. 0603 type: 0.6 ×0.3 ×0.3 (mm)



MLCCの断面模式図

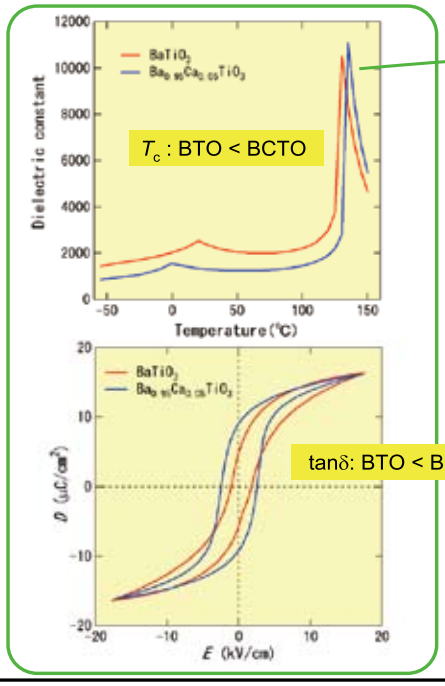




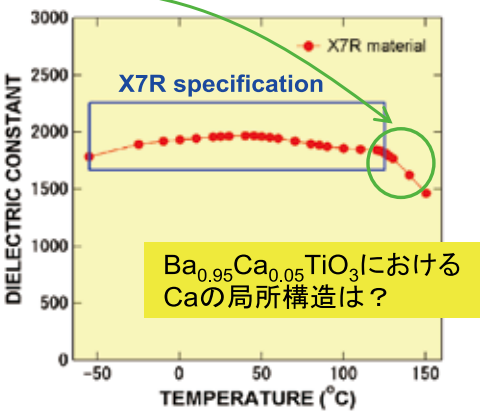
3

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

誘電特性 (BTO vs BCTO)



MLCCの誘電率の温度特性



Ca添加効果のメカニズムの理解

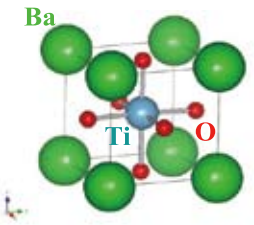
⇒ 高温特性の更なる改善（電源・車載用途）

4

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

(Ba,Ca)TiO_3の結晶構造

$BaTiO_3$



空間群：*P4mm*
a=b=3.9956 Å
c=4.0433 Å
$\alpha = \beta = \gamma$ =90.0°
Z=1 (5 atoms/unit cell)

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$の格子定数

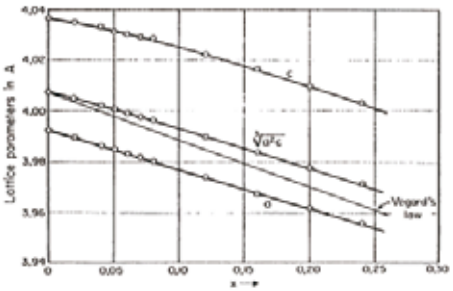
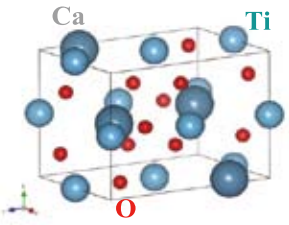


FIG. 4. Lattice parameters of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ vs molar ratio x (room temperature).

T. Mitsui *et al.*
Physical Review 124 (1961)

$CaTiO_3$



空間群：*Pnma*
a=5.3789 Å
b=5.4361 Å
c=7.6388 Å
$\alpha = \beta = \gamma$ =90.0°
Z=4 (20 atoms/unit cell)

5

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

実験：Caの固溶サイト

- **第一原理計算**
  - ・構造最適化
  - ・原子間距離
- **XANES**
  *(**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure)*
  - ・Caの固溶サイト
- **EXAFS**
  *(**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure)*
  - ・デバイワラー因子

6

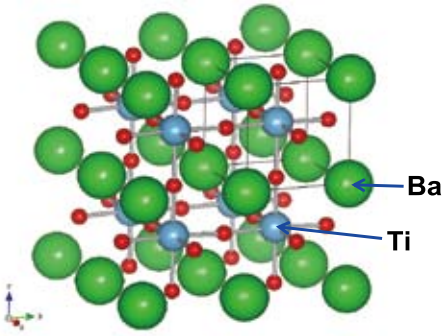
KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

第一原理計算

SAGA-LS岡島氏による計算

- 構造最適化 ・・・ VASP
  - $BaTiO_3$ A-site 置換モデル
  - $BaTiO_3$ B-site 置換モデル

  } 2×2×2 supercell（40原子）
    - V1：Ti⇒Ca
    - V2：Ti⇒Ca，O欠陥（ab面内）
    - V3：Ti⇒Ca，O欠陥（c軸方向）
  - $CaTiO_3$（参照試料）
    （2×2×1 supercell（80原子））

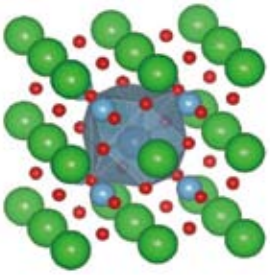


- P1の対称性で構造最適化後，
  対称性を探す．
  - A-site置換モデル ： *P4mm*
  - B-site置換モデル
    - V1 ： *P4mm*
    - V2 ： *Pm*
    - V3 ： *P4mm*

7

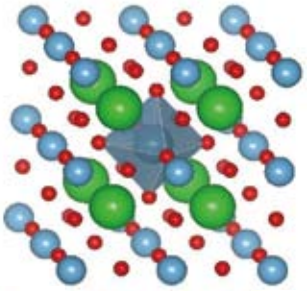
KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

構造モデル



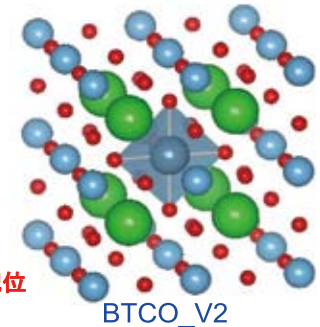
Ca-O：12配位

BCTO
Ba ⇒ Ca



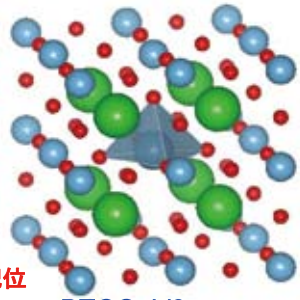
Ca-O：6配位

BTCO_V1
Ti ⇒ Ca



Ca-O：5配位

BTCO_V2
Ti ⇒ Ca，Vo（ab面内）



Ca-O：5配位

BTCO_V3
Ti ⇒ Ca，Vo（c軸方向）

8

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

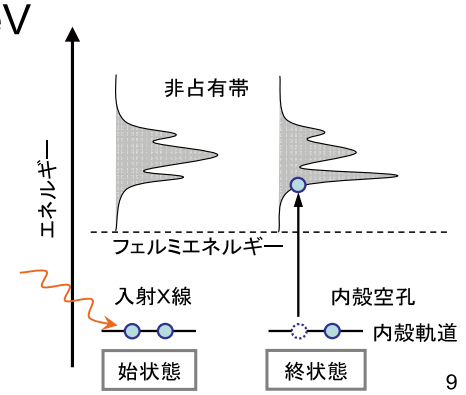
XANESスペクトルシミュレーション

プログラム・・・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=1eV



9

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

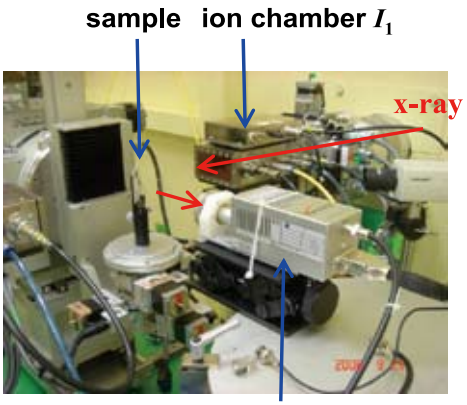
XAFS実験 （Ca K-edge）

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_o :ion chamber (17cm)
gas :He 70% + N_2 30%

I_1 :SDD
Siマルチカソード検出器
有感面積50mm^2

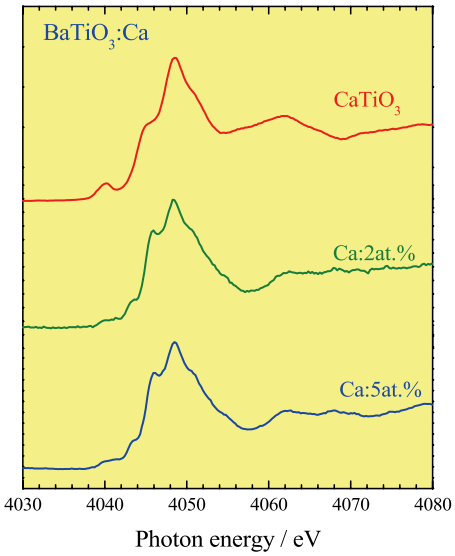


10

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

Ca K-edge XANESスペクトル（実験）

$BaTiO_3$:Ca



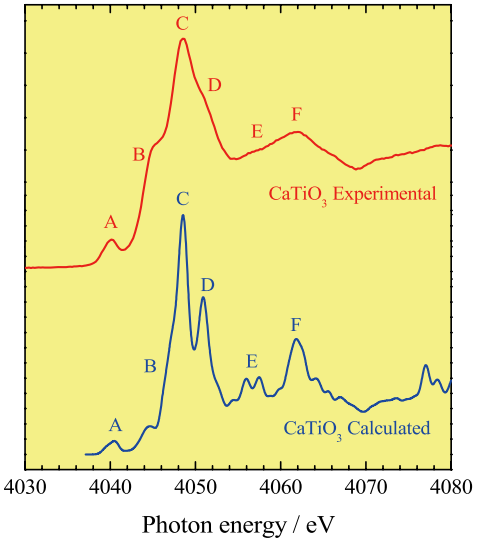
$CaTiO_3$と$BaTiO_3$:Caとの間で，メインピーク（4049eV）の低エネルギー側のスペクトルの形状に特に違いが見られる．

$BaTiO_3$にドープしたCa原子の局所構造は，$CaTiO_3$のものと若干違っている．

11

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

実験と計算の比較　－$CaTiO_3$－



実験と計算との間で良い一致が見られる

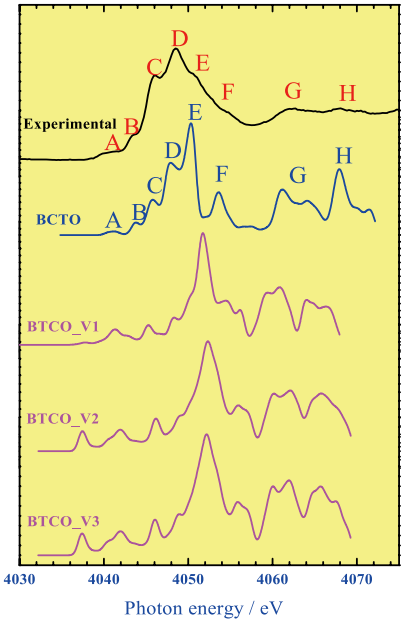
計算の妥当性

ΔE=-15.8eV（ΔE/E=0.39%）

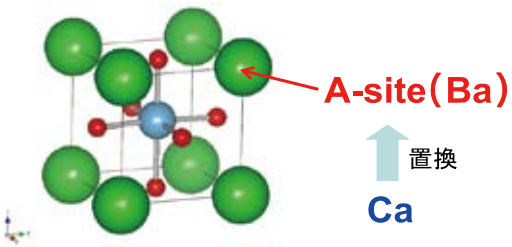
12

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

実験と計算の比較 －$BaTiO_3$: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



ΔE=-15.8eV（ΔE/E=0.39%）

13

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

実験 ：Caのoff-center原子位置

- **第一原理計算**
  - ・構造最適化
  - ・原子間距離
- **XANES**
  (X-ray Absorption Near Edge Structure)
  - ・Caの固溶サイト
- **EXAFS**
  (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
  - ・デバイワラー因子

14

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

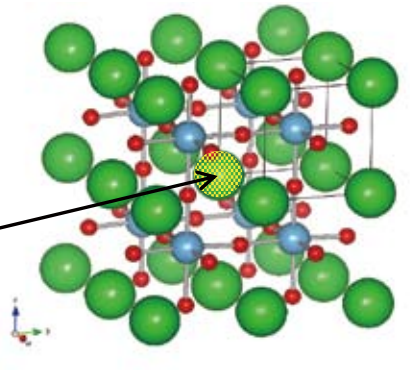
第一原理計算

化学式	: $Ba_7Ca_1Ti_8O_{24}$ ($Ba_{0.875}Ca_{0.125}TiO_3$)
Supercell	: 2×2×2
プログラム	: CASTEP ver.4.0
交換相関ポテンシャル	: LDA (local density approximation)
空間群	: *P*4mm

京セラ　田中氏による計算

Ca置換

Aサイト置換モデル: 1/8 Ba

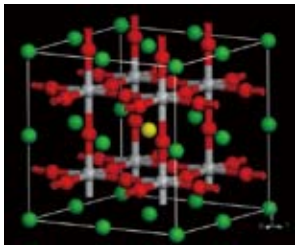


15

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

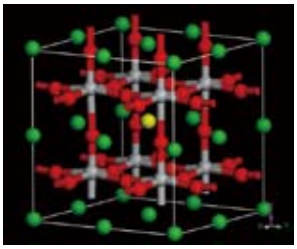
構造最適化: 格子定数

BTO



a = 3.935 (Å)
c = 3.999 (Å)

$Ba_{0.875}Ca_{0.125}TiO_3$



a = 3.921 (Å)
c = 3.987 (Å)

収縮

計算値

2%以内の一致

実験値

BTO

a = 3.991 (Å)
c = 4.032 (Å)

$Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$

a = 3.987 (Å)
c = 4.027 (Å)

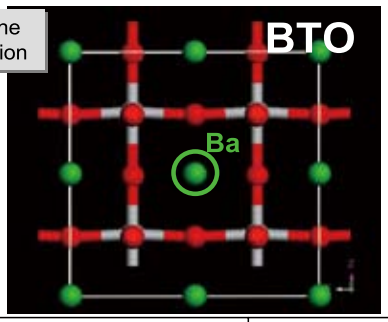
収縮

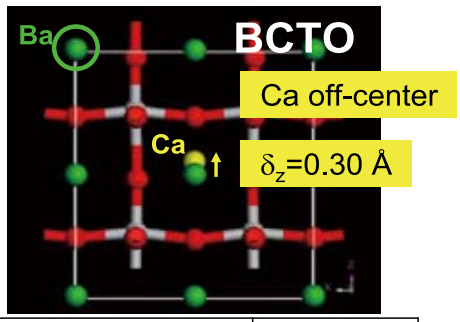
16

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

構造最適化

xz plane projection





原子間距離（Å）		配位数
Ba-O	2.763	4
	2.784	4
	2.848	4
σ^2 (Å^2)	0.0016	

原子間距離（Å）		配位数
Ca-O	2.493	4
	2.736	4
	3.046	4
σ^2 (Å^2)	0.053	
Ba-O	2.760	4
	2.788	4
	2.872	4
σ^2 (Å^2)	0.0025	

BTOとBCTOのBa-Oの原子間距離はほぼ同じ
Caはc軸方向に変位し、配位環境はBaと異なる

17

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

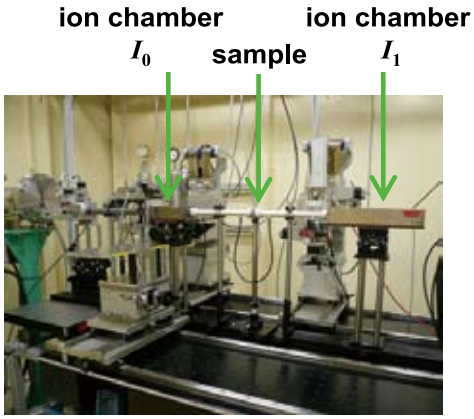
EXAFS実験 （Ba K-edge）

ビームライン　:SPring-8/BL14B2
単色器　:2結晶分光器
分光結晶　:Si(311)

測定吸収端　:Ba *K*-edge (37.41keV)

測定法　:透過法（50ms/point）
I_0　:ion chamber (17cm)
gas　: Ar 75% + Kr 25%

I_1　:ion chamber (31cm)
gas　:Kr 100%



本実験はSPring-8の重点産業利用課題
（課題番号：2007B1953）として実施しました。

18

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

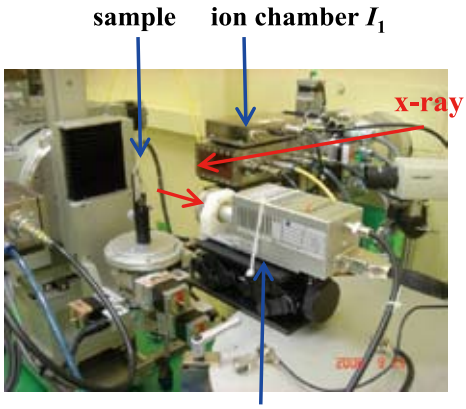
EXAFS実験 （Ca K-edge）

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_o :ion chamber (17cm)
gas :He 70% + N_2 30%

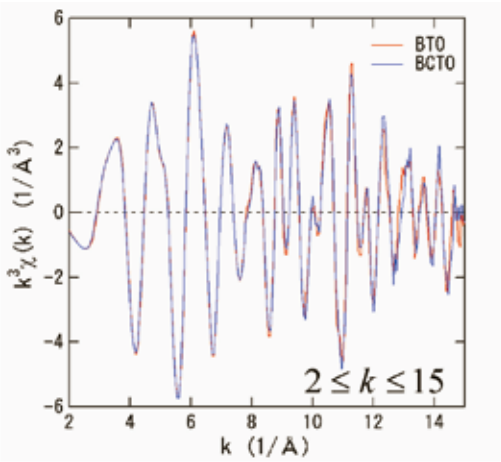
I_1 :SDD
Siマルチカソード検出器
有感面積50mm^2

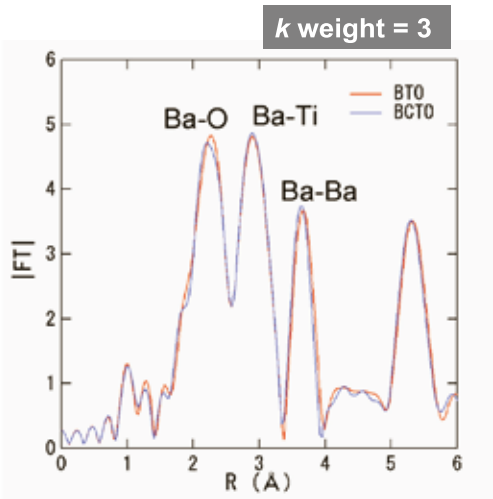


19

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

Ba K-edge EXAFS測定結果





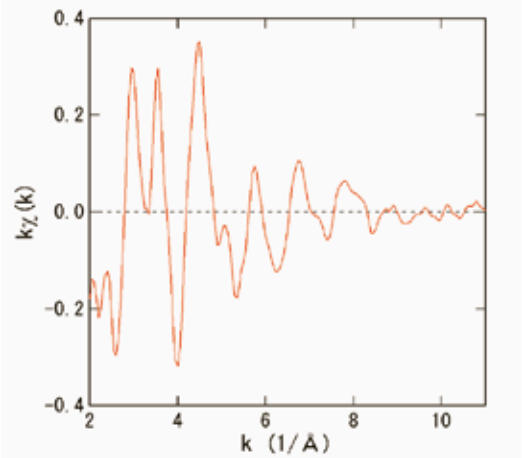
BTOとBCTOの$k^3\chi(k)$および動径構造関数はほぼ一致

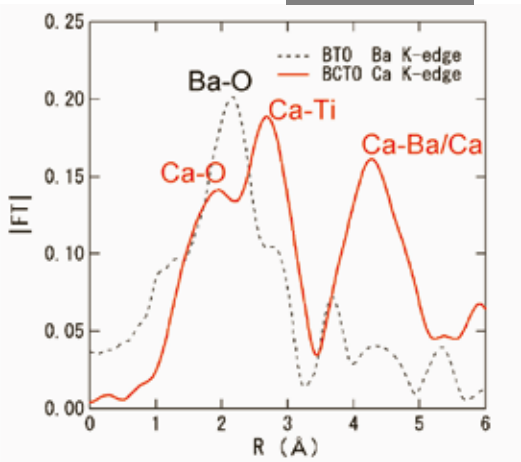
20

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

Ca K-edge EXAFS測定結果

k weight = 1





$2.5 \le k \le 9$

BTOのBa-Oのピーク強度に比べ
BCTOのCa-Oのピーク強度は小さい

21

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

フィッティング結果

Ba/Ca-O: 1シェルモデル(12配位)のフィッティング結果

Ba *K*-edge

		O1
BTO	R(Å)	**2.82(1)**
	C_2(Å^2)	**0.008(1)**
BCTO	R(Å)	**2.82(1)**
	C_2(Å^2)	**0.008(1)**

(参考:XRD 2.83Å)

fitting: R空間
R範囲: 1.5～4.0
N:モデル値(固定)
S_0^2 = 0.88(固定、FEFF8.2)
dE:共通
dR:モデルからの差分
キュミュラント:C_2まで

Ca *K*-edge

		O1
BCTO	R(Å)	**2.69(5)**
	C_2(Å^2)	**0.035(6)**

使用ソフト:
Athena 0.8.057
Artemis 0.8.012

fitting: R空間
R範囲: 1.5～3.0
N:モデル値(固定)
S_0^2 = 0.92(固定、FEFF8.2)
dE:共通
dR:モデルからの差分
キュミュラント:C_2まで

22

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

計算と実験の比較

	BTO	BCTO	
	$\sigma^2_{[Ba-O]}$ (Å^2)	$\sigma^2_{[Ba-O]}$ (Å^2)	$\sigma^2_{[Ca-O]}$ (Å^2)
第一原理計算 原子間距離の分散 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (**x=0.125**)	**0.0016**	**0.0025**	**0.053**
実験 EXAFS デバイワラー因子C_2 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (**x=0.05**)	**0.008(1)**	**0.008(1)**	**0.035(6)**

第一原理計算は絶対零度の計算である。
正方晶(室温)における(1シェルの)静的なDWを見積もっている。
EXAFSから計算される室温のC_2は静的および熱振動の要因を含む。
従って、室温における一般的なC_2の値(0.005 Å^2)を考慮すると、
計算結果と実験結果はコンシステントであり、
Caはオフセンタリングしていると考えられる。

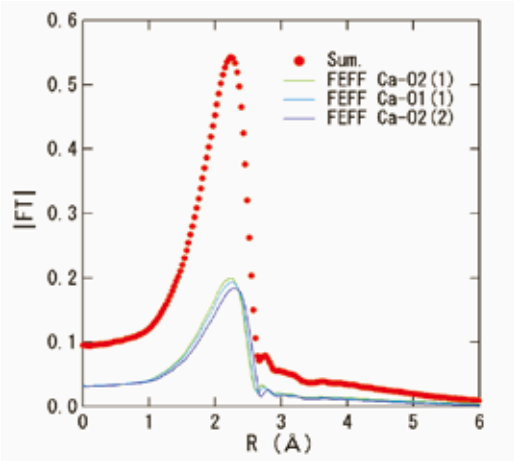
23

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

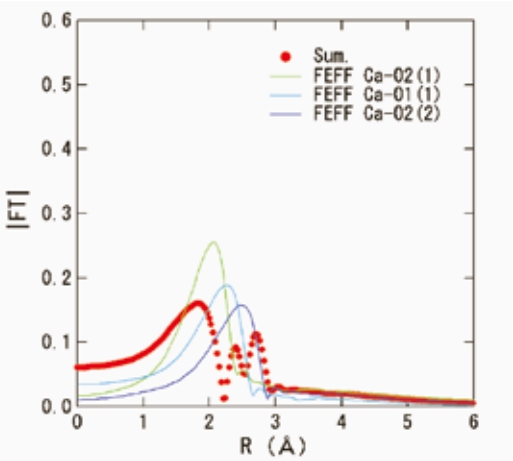
BCTO Ca K-edge FEFFシミュレーション

k weight = 1

Ca on-center model



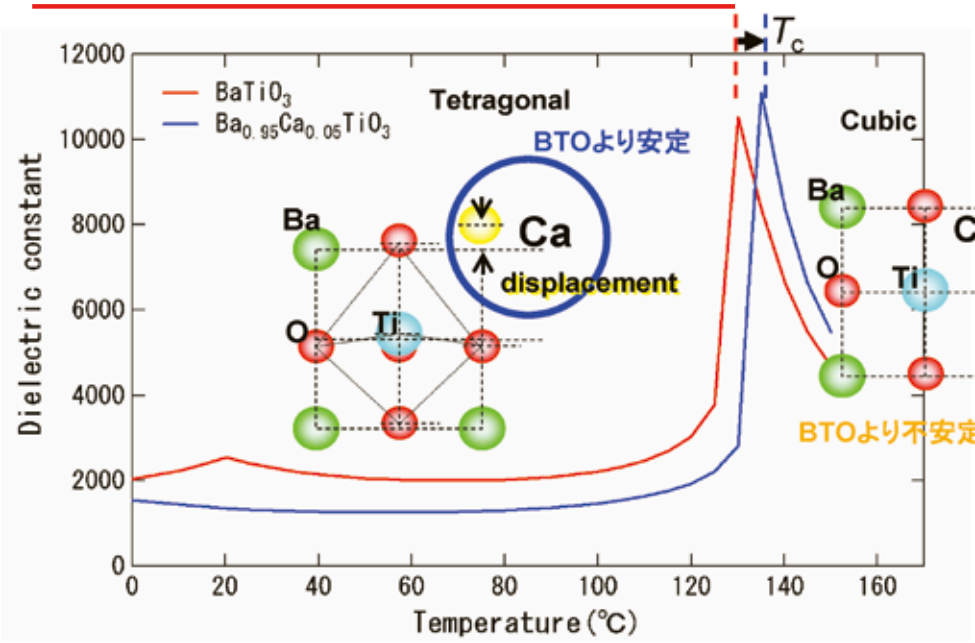
Ca off-center model
(0.3 Å off)



24

KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

誘電率の温度特性



KYOCERA THE NEW VALUE FRONTIER

まとめ

- 第一原理計算とXANES実験により、BCTO中のCaがBaサイトを置換していることがわかった。
- 第一原理計算によって、BCTO中のCaはBaの平衡位置から変位した位置に存在することが予測された。
  EXAFS実験により得られたCa-Oのデバイワラー因子からBCTOのCaがBaの原子位置に対してオフセンタリングしていると考えられる。

今後の方針

- 高温EXAFS実験　Ba *K*-edge SPring-8/2007B1953
  Ca *K*-edge PF/2008I001
- 高分解能X線回折実験 SPring-8/2008A1820

THE NEW VALUE FRONTIER

KYOCERA

Thank you for your attention !

KYOCERA Corporation

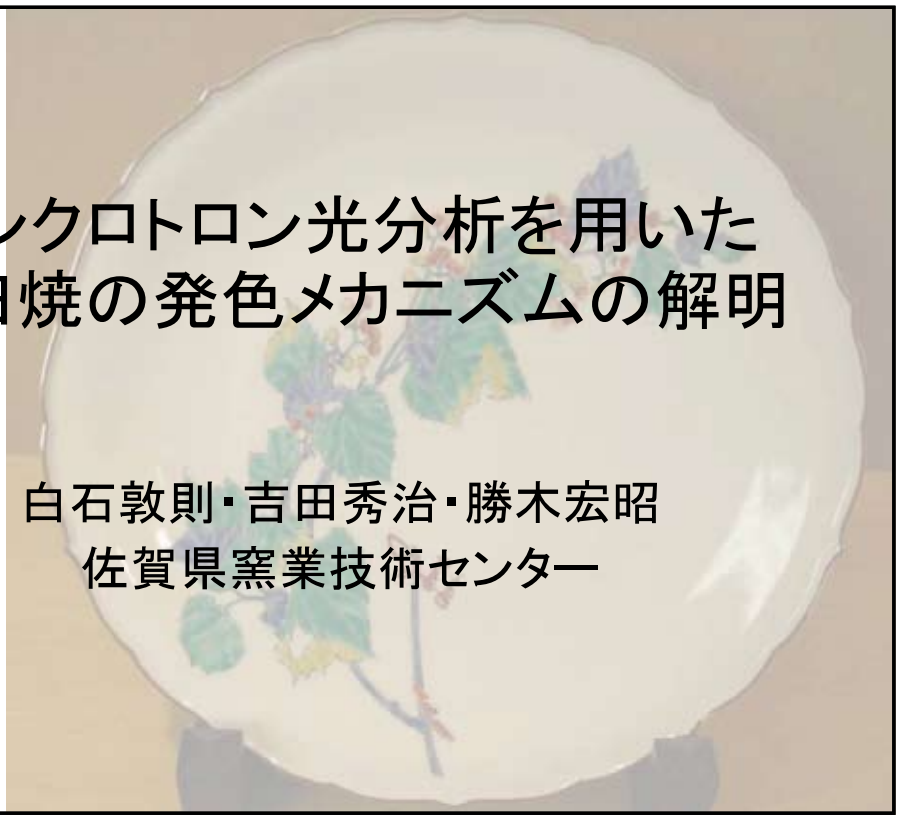
シンクロトロン光分析を用いた有田焼の発色メカニズムの解明

佐賀県窯業技術センター　　白石　敦則

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされていない。本研究では、シンクロトロン光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。

陶磁器の発色材には古くから遷移金属が利用されているが、代表的な発色材である鉄は釉薬や下絵付け、上絵付けの発色材として広く用いられ、加熱条件やガス雰囲気などにより赤、黄、緑、青、黒等の様々な色を示す。

今回は、青色から緑色まで変化する青磁釉の発色材である鉄の状態をシンクロトロン光(XAFS)によって分析し、発色変化と鉄の状態（鉄イオンの状態等）の関連性を調べ、青磁の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。



シンクロトロン光分析を用いた有田焼の発色メカニズムの解明

白石敦則・吉田秀治・勝木宏昭
佐賀県窯業技術センター

背景・目的

陶磁器の発色技術は、職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はあまりなされていない。

陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明する事を目指す

陶磁器の発色を安定して再現することが可能となる。
さらに、新規発色性陶磁器の開発につなげる。

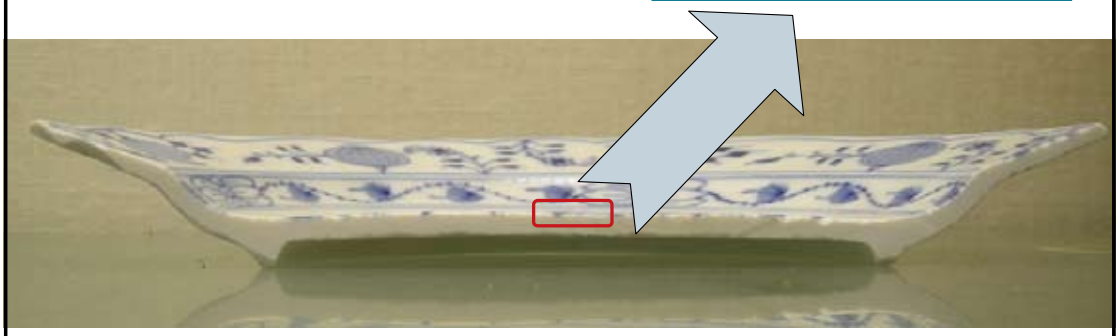
陶磁器の『色による』加飾

下絵、上絵、釉がある。

（この他　素地加飾）

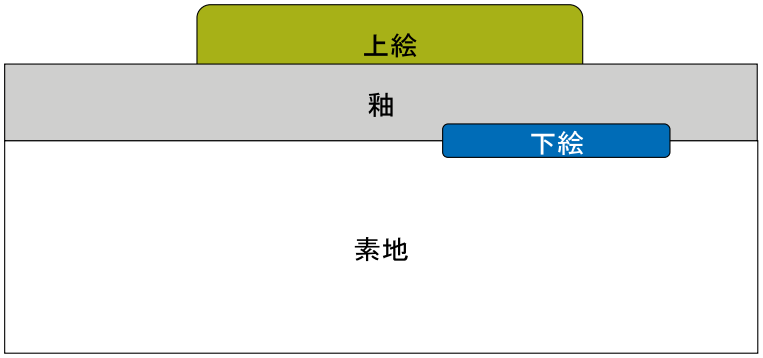
陶磁器の構造

拡大→モデル化



素地（焼結体）の表面に釉というガラス層がコートされている。

陶磁器の構造モデル（断面）



（下絵）
素地に下絵具（顔料等）を絵付けしている。
絵具は1300℃の加熱でも発色する事が条件。
絵具の一部は釉（ガラス）相に拡散している。

下絵加飾の例

呉須という発色成分が
酸化コバルト主体の
顔料が最も一般的。

↓

紺色の色彩

紺、茶、黒等、色の種類が限られている。
最近はピンク、黄色等もあるが、比較的彩度は低い。

上絵加飾の例

赤 → 酸化鉄

紺 → 酸化コバルト

緑 → 酸化銅

紫 → 酸化マンガン

・・・・等々

上絵具（低融点ガラスと酸化金属や顔料からなる色ガラス）で加飾。

色釉加飾の例

瑠璃釉（酸化コバルト等を釉に添加）

辰砂釉（酸化銅等を釉に添加）

黒天目釉（酸化鉄を釉に添加）

・・・・・・等々

今回の研究は

青磁の発色源であるFeの状態変化をシンクロトロン光で分析する事によって、青磁の発色機構を解明する。

XAFS →

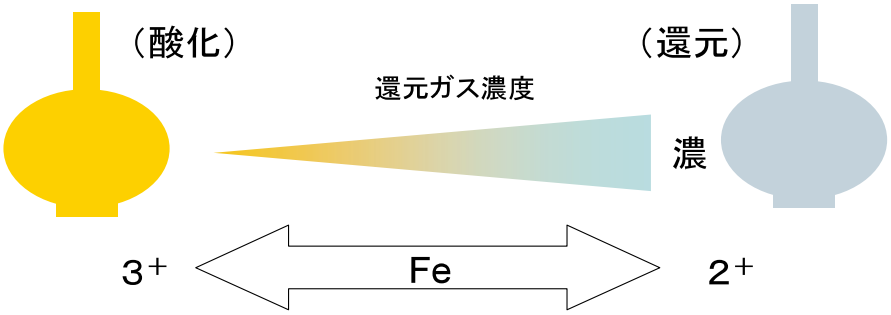
陶磁器釉中の発色材（鉄）の研究

シンクロトロン光を利用した発色機構の解明

- ガラス中のFeの状態（価数の変化等）
- 発色材とガラス（釉）の相互作用

研究内容①

青磁は、焼成時の還元ガス濃度の違いによって、発色が変化する。



釉中の発色成分であるFeの一部が、還元焼成によって3価から2価に変化することで、黄色から青（緑）色に変化するといわれている。

焼成時の還元濃度の変化によるFeの状態変化（価数）をXAFS測定によって調べる

研究内容②

青磁は、基礎釉の組成の違いによって、発色が変化する。

Feの価数変化？
d軌道の遷移のエネルギー変化？

釉組成のアルカリ土類金属の変化によって、Feの価数変化や、3d軌道の電子の遷移エネルギーの変化で、発色が黄緑色から青色に変化する？？

基礎釉の組成の違いによるFeの状態変化（価数）をXAFS測定によって調べる

実験方法

試験用基礎釉

【MG】	0.3(K_2O Na_2O) 0.4CaO 0.3MgO 0.5Al_2O_3 5SiO_2
【CA】	0.3(K_2O Na_2O) 0.7CaO 0.5Al_2O_3 5SiO_2
【BA】	0.3(K_2O Na_2O) 0.7BaO 0.5Al_2O_3 5SiO_2

※各釉薬にはFe_2O_3をそれぞれ2wt%添加。

アルカリ土類金属を変化させている。（他の化学組成は同じ）

Fe_2O_3を添加しない釉は、いずれも無色透明なガラス。

実験方法

3種類の釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、
これらを還元ガス濃度を変化させ1300℃で焼成し、
評価用試料を作製した。

今回は、青磁の発色メカニズムを解明するために、

◎焼成条件や釉組成の異なる各種青磁釉試料の色差測定

◎発色源である青磁釉中の鉄の状態変化（価数等）をXAFS分析によって解析

焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化

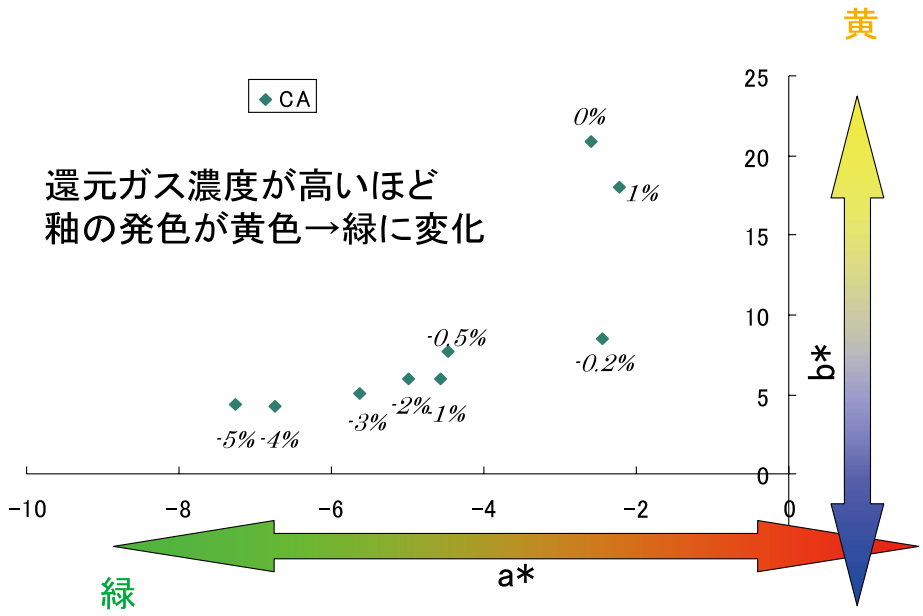
酸素濃度計指示値

	1%	0%	−0.2%	−0.5%	−1.0%	−2.0%	−3.0%	−4.0%	−5.0%
釉試料 MG									
釉試料 CA									
釉試料 BA									

酸化 → 還元

還元ガス濃度が高くなることで黄色→青色に変化。
還元ガス濃度が高いほど色の彩度が高くなる。
Mg、Ca、Baと原子が大きくなるほど、黄緑→青に変化。

色差測定結果



還元ガス濃度が高いほど
釉の発色が黄色→緑に変化

色差結果(L*a*b*)

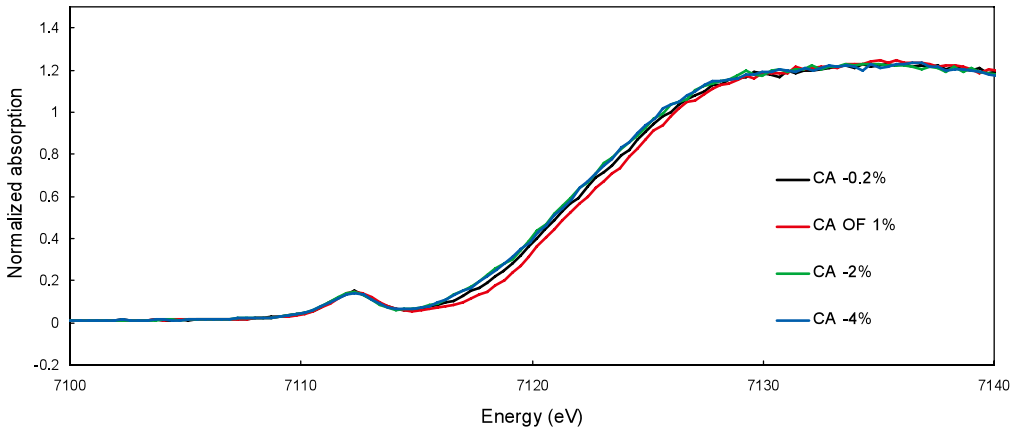
焼成時の還元ガス濃度の影響(研究内容①)

同一の釉薬(CA)を用い焼成時の還元ガス濃度を変化させ作製した試料

酸素濃度計指示値

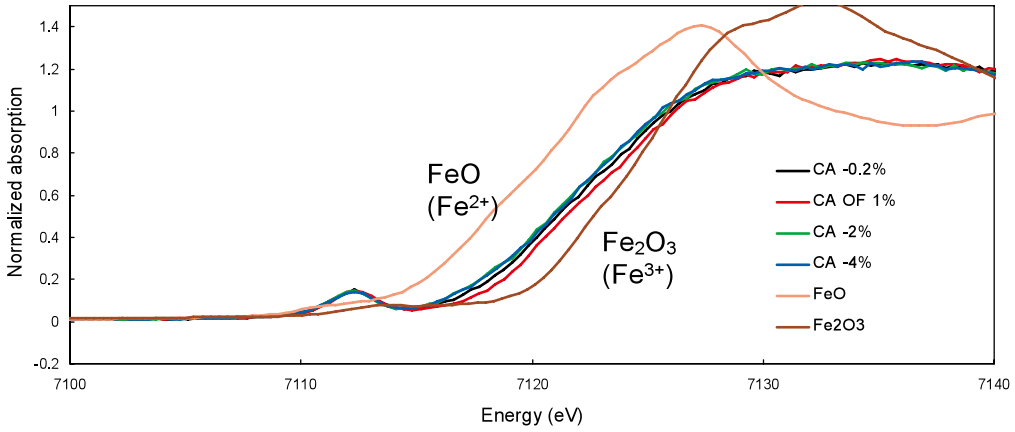
1%　　−0．2%　　−2%　　−4%

XAFS測定結果（1） 還元ガス濃度の影響



・焼成時の還元ガス濃度が高い試料が、FeのXANES(X線吸収端構造) の立ち上がりが低エネルギー側にわずかにシフトしている。
・他の2試料（Mg系,Ba系）でも同じ傾向であった。

XAFS測定結果（1） 還元ガス濃度の影響



焼成時の還元ガス濃度が高い試料（より青い釉）が、Feの2価の状態に近くなっている。

↓

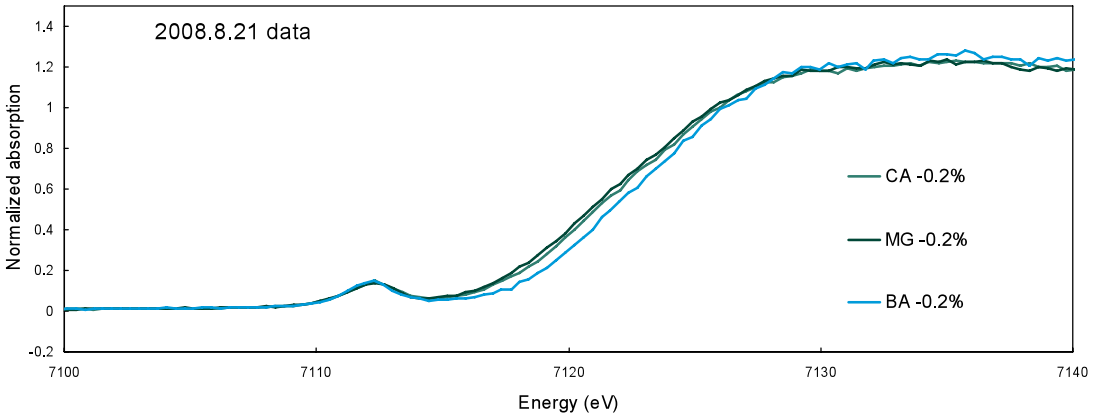
釉中のFeは還元焼成によって、価数が変化していると思われる。

XAFS測定結果（1）

2008.8.21	N	R	dE	DW
CA　OF 1%	2.9 ± 0.5	1.88 ± 0.02	7.3 ± 2.7	0.07± 0.03
CA　−0.2%	2.6 ± 0.3	1.90 ± 0.01	7.8 ± 1.9	0.07 ± 0.02
CA　−2%	2.5 ± 0.4	1.90 ± 0.01	8.3 ± 2.3	0.07 ± 0.02
CA　−4%	2.3 ± 0.3	1.89 ± 0.01	8.3 ± 2.4	0.05 ± 0.03

EXAFSの解析結果でも、焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が、隣接原子数（酸素と仮定した場合）が減少する傾向がでた。（Fe_2O_3→FeO）

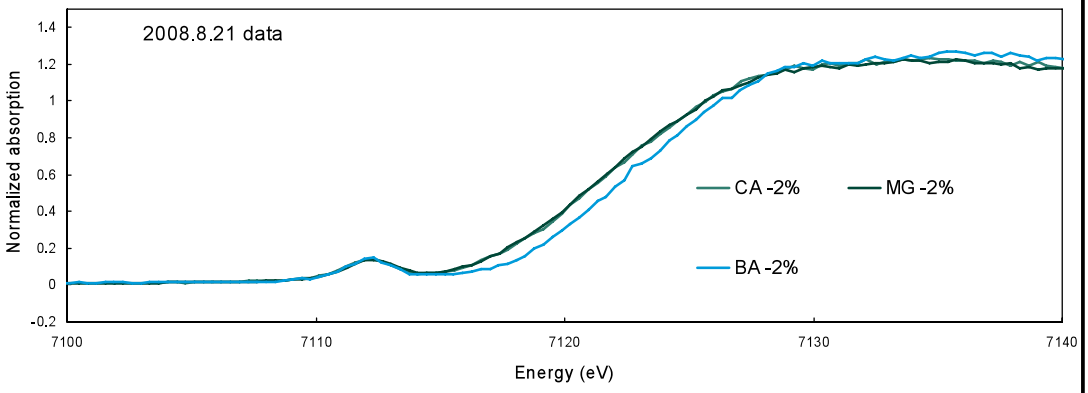
XAFS測定結果（2）



より青色が強い試料（BA釉）が、FeのXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。

より青色が強い試料の方がFeの価数が3価に近くなっている。→予想と逆の結果。

XAFS測定結果（3）



他の焼成条件（ー2%）の試料でも同じ傾向であった。
（より青色が強い試料（BA釉）が、FeのXANES の立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。

基礎釉（ガラス）の違いによる釉の発色の変化（黄緑色→青緑色）は、
Feの価数だけの影響ではない！

↓

青磁釉の発色は発色源であるFeの価数変化のみが発色を支配していない。

この結果によって、青磁釉の発色は単純なFeの価数の変化だけではなく、
例えば、Feの電子配置は[Ar]$3d^6 4S^2$であるが、同じ2価や3価でも、基礎釉のアルカリ土類金属（Mg,Ca,Ba）の変化により、Feのどの軌道の電子が移動（遷移）するかで発色が異なると思われる。この様な事が発色を支配する要因の一つであると考えられる。

従って、基礎釉のアルカリ土類金属の変化によるFeの電子状態を解明する事で、基礎釉の組成変化による青磁発色のメカニズムを解明できるのでは・・・・。

今後、軟X線のXAFSによってFeのL3端を測定することで3d軌道の状態を調べる予定。

まとめ

同一の釉組成の場合
青磁釉は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって、発色が黄色→青（緑）色に変化する。
XAFS測定の結果から、青磁釉中のFeは、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が2価から3価に変化していると思われる。
これが、青磁釉発色の変化要因と思われる。

青磁釉（基礎釉）のアルカリ土類金属を変化させた場合
原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色→青緑色に変化する。
XAFS測定の結果から、
青磁釉の発色は発色源であるFeのただ単なる価数変化のみが発色を支配しているのではなく、Feの電子配置の、どの軌道の電子が移動（遷移）したか等の状態を含めた複合的な要素によって変化していると思われる。

今後の計画

現段階では、青磁釉の色変化とFeの状態変化の関連性を見いだしてはいない。
今後、焼成時の雰囲気条件を変化させて作製した試料のXAFS測定（軟XのXAFS測定等）を繰り返し行い、釉中の鉄の価数、電子状態等変化と釉の色変化の関連性を解明していく。
また、鉄釉に限らず銅釉等の他色釉の発色機構を解明していく。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトロン光研究センターの副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の石地氏、隅谷氏をはじめ九州シンクロトロン光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。