

高分解能 X 線回折による $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の精密結晶構造解析

Crystal structure analysis of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ by high resolution X-Ray Diffraction

安川 勝正^a, 西畑 保雄^b
Katsumasa Yasukawa^a, Yasuo Nishihata^b

京セラ株式会社^a, (独)日本原子力研究開発機構^b
Kyocera Corporation^a, JAEA^b

強誘電体材料である $BaTiO_3$ および $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.04, 0.05$) について、高分解能 X 線 (波長 0.5027 \AA) を用いた大型デバイシェラーカメラによる粉末 X 線回折測定を行った。高温窒素ガス吹き付け装置を用いて、25, 50, 100, 135, 150, 200, 300, および 400°C の高温測定を行った。リートベルト法による結晶構造の精密化を行った。

キーワード： X 線回折, リートベルト法

【背景と研究目的】

$BaTiO_3$ チタン酸バリウム (以下、BTO) は積層セラミックコンデンサ (MLCC) の主要な材料である。高付加価値な MLCC の開発のために、広い温度領域で静電容量が安定な材料が望まれている。BTO は 130°C 付近にキュリー温度 (T_c) を持ち、その T_c において常誘電体から強誘電体への相転移が起きる。この T_c を高温側にシフトすることができれば付加価値の高いコンデンサ材料の開発に繋がる。

Ca は Pb、Bi と同様に BTO の T_c を高温に維持することができる添加元素として知られている¹⁾。Ca は Pb、Bi と異なり環境的にも安全な元素であるため期待が高い。さらに、BTO に Ca をドーピングした材料は分極が BTO に比べて大きく、また T_c が BTO よりも高いため、これらの特性発現機構の解明が望まれている。

【実験】

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の Ca の原子座標を決定することを目標として、SPring-8/BL02B2 の大型デバイシェラーカメラ (カメラ半径: 286.5mm) を利用した X 線回折実験を実施した。Si(111)の分光結晶を用いて、波長が 0.5027 \AA の単色化された放射光 X 線を用いた。コリメータはサイズが $0.5(\text{V}) \times 3.0(\text{H})\text{mm}^2$ のものを用いた。検出器には富士フィルム製 IP (MS-BAS2040) を用いた。ピクセルサイズは $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ であった。高温窒素ガス吹き付け装置を用いて、室温、50、100、135、150、200、300 および 400°C で測定を行った。

粉末試料は $BaTiO_3$ 、 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.04, 0.05$) の 3 種類の粉末を準備した。いずれも平均粒径が 350nm 程度の粉末を用いた。これらの粉末をガラスキャピラリー (径: $0.2\text{mm}\phi$) に充填して回折実験に用いた。IP への露光時間は 35min とした。

【結果および考察】

$BaTiO_3$ 、 $Ba_{0.96}Ca_{0.04}TiO_3$ 、 $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ の XRD プロファイルは、高エネルギー X 線を用いたことにより、実験室の X 線回折装置で得られる XRD プロファイルに比べ、多数の反射について回折強度を測定することができた。格子定数を精密解析するために、これらの回折データについてリートベルト解析を行った。Ca が Ba と同じ原子座標 (0 0 0) を占有する on center モデルで構造精密化を行った $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ のリートベルト解析結果を図 1 に示す。精密化された構造パラメータを表 1 に示す。

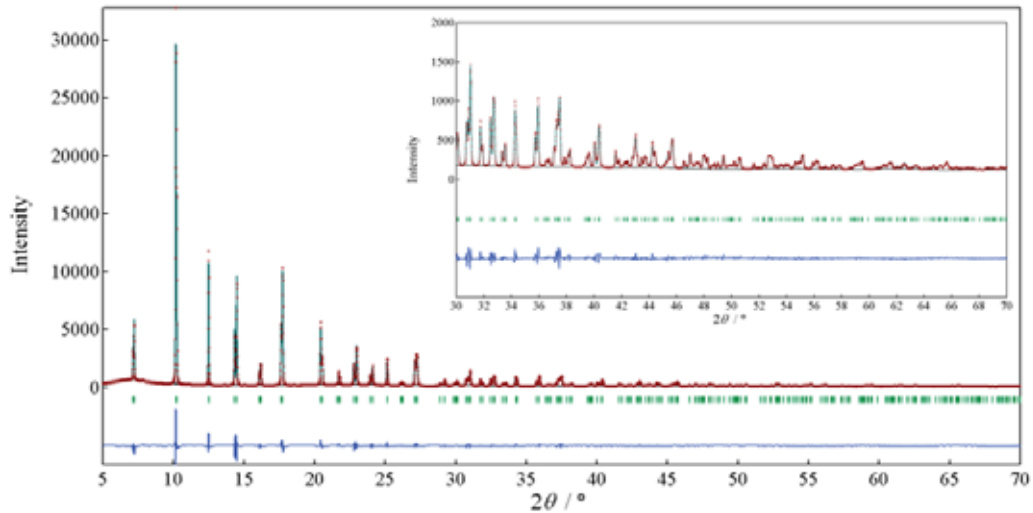


図1 Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃ (25°C) のリートベルト解析結果
(R_{wp}=7.32%, R_i=2.44, S=1.42)

表1 精密化された Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃ の結晶学的構造データ
Crystal system: Tetragonal, Space Group: *P4mm*
Lattice parameter (Å): *a*=3.98660(5), *c*=4.02717(6)

Atom	Wyc. site	Occu.	x	y	z	B(Å ²)
Ba/Ca	1 a	0.95/0.05	0	0	0	0.378(8)
Ti	1 b	1	1/2	1/2	0.514(1)	0.46(2)
O(1)	1 b	1	1/2	1/2	-0.026(3)	0.3(1)
O(2)	2 c	1	0	1/2	0.484(4)	0.66(8)

図2(a)にBTO、図2(b)にBa_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃の格子定数の温度変化を示す。室温において、Caを添加したBa_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃の方が、格子定数が両軸ともに小さいことがわかった。格子定数の比である*c/a*の値は、BTOとBa_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃はともに1.01と同じ値であり、変化はみられなかった。

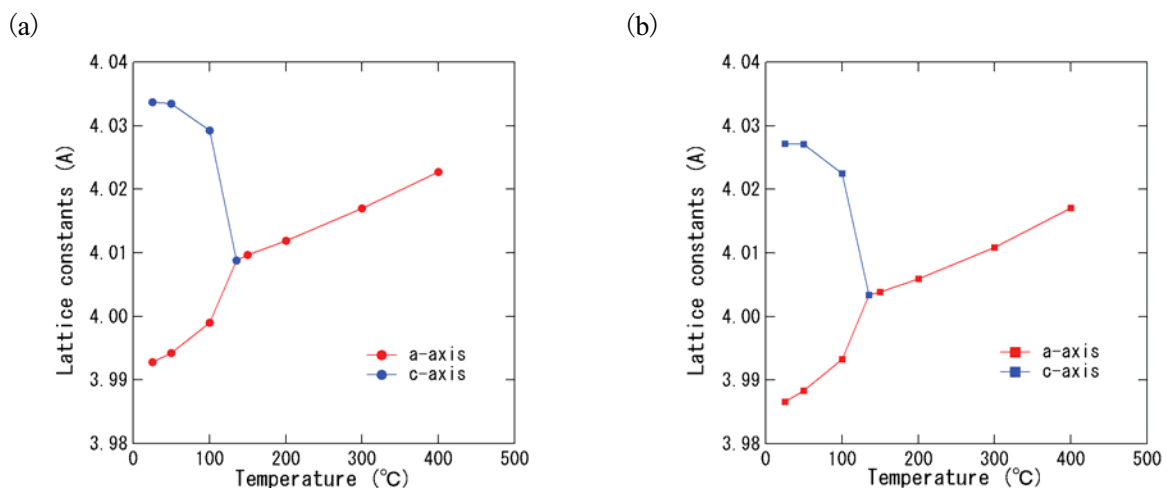


図2 (a)BTO, (b)Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃の格子定数の温度変化

現在Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃のCaをoff-center位置にした構造モデルを用いて構造精密化を行っている。第一原理計算やXAFSの結果を参考にして、Caの原子座標を精密化したいと考えている。

【今後の課題】

Ca の原子位置の変位を明確にするために、split-atom モデルを取り入れた MEM/リートベルト解析法に取り組んでいきたいと考えている。

【参考文献】

- [1] T. Mitsui and W. B. Westpal, "Dielectric and X-Ray Studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$," *Phys. Rev.*,124, (1961) pp. 1354- 59