

チタン酸バリウム系 PTC サーミスタにおける希土類イオンドナー
の XAFS による局所構造解析
XAFS Local Structural Analysis of Rare Earth Ion Donor
in Barium Titanate PTC Thermistors

玉置 純, 橋新 剛, 梅木真也, 小島一男

Jun Tamaki, Takeshi Hashishin, Shinya Umeki, Kazuo Kojima

立命館大学生命科学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

Pr、Nd、Y、および Er をドーピングした BaTiO₃ (Ca、Sr、Pb 含有) (希土類含有量 : 0.15、0.25、0.35 at%) における希土類イオンの存在状態を明らかにするため XAFS 測定を行った。他成分の妨害を防ぐため、希土類の L 吸収端を選んだ。PrL β 吸収端については BaL1 吸収端に取り込まれたこと、Nd については添加量が少ないこと、により十分な波形が得られなかった。他成分による妨害が少ないと考えられる Er ドープ BaTiO₃ については十分なビームタイムが得られず、信頼できるデータは得られなかった。

キーワード : 希土類ドーピング BaTiO₃、XAFS、希土類イオン存在状態

背景と目的

PTC は Positive Temperature Coefficient の略で、正の抵抗温度係数を持つ材料のことである。ある温度 (キュリー点) 以上に温度が上がると、相転移が起こるとともに、抵抗値が急激に ($10^5\Omega$ 程度) 上昇する。PTC 材料はサーミスタとしてヒーター、消磁回路、過電流保護回路、突入電流制限回路などに広く利用されている。BaTiO₃ 系 PTC サーミスタはセラミック PTC 材料として最も一般的である。BaTiO₃ 系 PTC サーミスタでは、一般的に低温時の抵抗を下げるため希土類イオンドナーが半導体化剤としてドーピングされている。しかしながら、これらドナーの挙動について、および PTC 特性との相関についてはほとんど知られていない。PTC サーミスタにおける市場動向は、過電流保護用としては低抵抗な有機 PTC が台頭してきているだけでなく、突入電流制限用としては高耐電圧化が求められている。これらに対応するため、BaTiO₃ 系 PTC サーミスタにおいても更なる高性能化 (低抵抗化、高耐電圧化など) が必要である。しかし、現状での BaTiO₃ 系 PTC 材料は半経験的に合成されており、新規ドナーの探索については新規 PTC 材料の開発にはかなりの時間を費やしてしまう。そこで、本実験では BaTiO₃ 結晶内における希土類イオンドナーの挙動の解明を目的とし、XAFS 測定による希土類イオンのドーピングサイトの同定に着目した。

Pr、Nd、Y、および Er をドーピングした BaTiO₃ (Ca、Sr、Pb 含有) を固相法により合成したもの

を試料とし、ドーパ元素の L 吸収端 XAFS 測定を行い、得られた EXAFS スペクトルを解析することで、ドーパ元素周りの配位構造を調べ、ドーパ元素が BaTiO₃ 結晶のどのサイトに入っているかを調べる目的で XAFS 測定を実施した。

実験

錠剤成型器でφ10mm、t=1mm のペレット状に成型し、測定に供した。微量元素の測定であるので、19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法により測定を行った。X 線入射角度は 45 度とする。試料によって共存元素の蛍光線が邪魔をするので、測定する蛍光線は以下のように適宜選択する必要がある。

1. Pr-doped BaTiO₃ (Pr: 0.15, 0.25, 0.35 at %) 固相法
Pr L3 吸収端 (5.96 keV) Pr L α 線は Ti K β 線と重なるため、Pr L3 線を測定。
2. Nd-doped BaTiO₃ (Nd: 0.15, 0.25, 0.35 at %) 固相法
Nd L3 吸収端 (6.21 keV) Nd L α 線は Ba L β 線と重なるため、Nd L3 線を測定。
3. Y-doped BaTiO₃ (Y: 0.15, 0.25, 0.35 at %) 固相法
Y K 吸収端 (17.0 keV) Y K α 線は Pb L γ 線と重なるので Y K β 線を測定。
4. Er-doped BaTiO₃ (Er: 0.15, 0.25, 0.35 at %) 固相法
Er L3 吸収端 (8.36 keV) Er L α 線を測定。

Pr と Nd については K 吸収端を選択することも可能だが、K 吸収端でも同様に共存元素の蛍光が K α 線に重なるので、K β 線を選択する必要がある。一方、光のエネルギーが高くとコンプトン散乱が強くなり蛍光測定の邪魔になる。以上から、L 吸収端を選んで測定することにした。

表 1 に本実験で測定した試料を示す。希土類の添加量が少ないため、予想以上に測定に時間がかかり、固相法で合成した希土類ドーパ BaTiO₃ 試料 12 種類をすべて測定することができなかった。

表 1 XAFS 測定に用いた試料

	試料	添加量 / at%
	BaTiO ₃	
	Pr ₂ O ₃	
固 相 法	Pr-doped BaTiO ₃	0.35
	Nd-doped BaTiO ₃	0.35
	Er-doped BaTiO ₃	0.35

結果と考察

まず母体材料となる標準サンプルとして BaTiO₃ の Ba および Ti をターゲットとして測定した (図 1、図 2)。さらに各希土類の酸化物も測定した。Pr₂O₃ および Pr-doped BaTiO₃ の XAFS 測定結果を図 3 に示す。Pr₂O₃ の PrL3 吸収端は 5.96keV 付近に存在するが Pr0.35 mol% - dope BaTiO₃

中の PrL3 吸収端は判別できない。これは希土類に比べて非常に濃度の多い BaL1 吸収端が 5.99 keV に存在し、PrL3 の吸収が BaL1 の吸収に取り込まれたことに起因する。

一方、NdL3 吸収端は 6.2keV 付近にあり、PrL3 吸収端に比べて BaL1 吸収端から離れているため、Nd-dope BaTiO₃ の測定を行ったが、Pr-dope BaTiO₃ と同様の原因で測定できなかった。この時点で、使用できるビームタイムがわずかしかなかったため、Y については Pr や Nd と同様に BaL1 吸収への埋没が危惧されたため、測定は見送った。

そこで、Er については L3 吸収端が 8.36 keV であるために BaL1 吸収端に隠れることなく測定ができるのではないかと考え、Er-doped BaTiO₃ の測定を行った。Er0.35 mol % - dope BaTiO₃

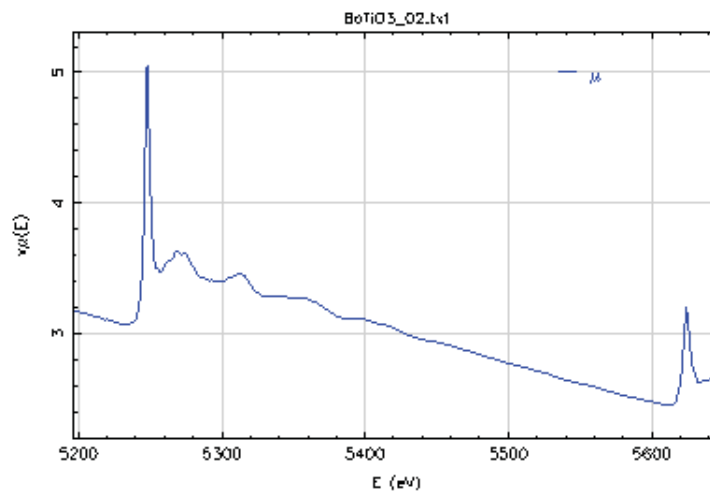


図1 BaTiO₃ 中の Ba の吸収端

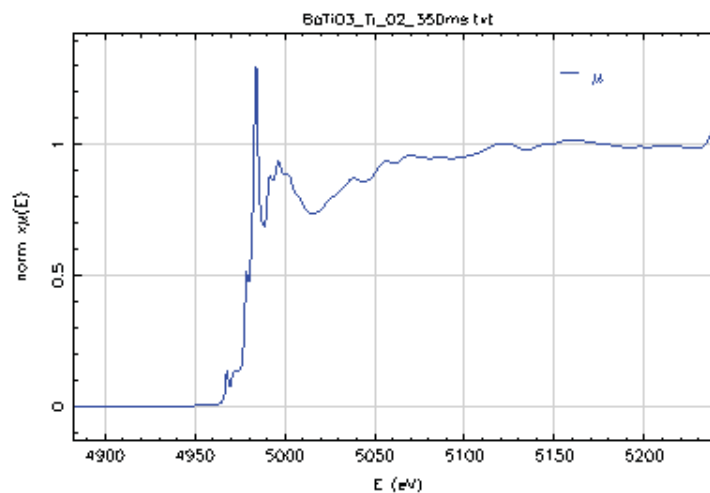


図2 BaTiO₃ 中の Ti の吸収端

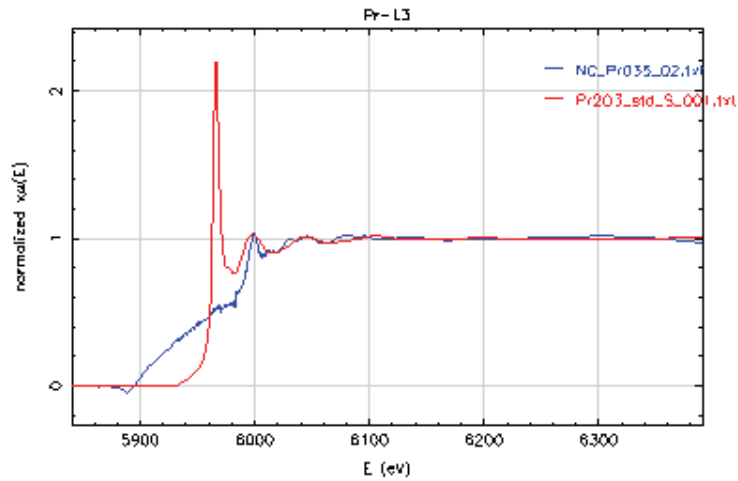


図3 Pr₂O₃ と Pr0.35 mol% - dope BaTiO₃ の吸収端

の吸収端を図4に示す。8.36 keV の ErL3 吸収端が BaL1 吸収端から離れているため、当初の計画通り測定できた。そこで、ErL3 吸収端の積算量を増やすために、サンプルの設置角度を5度ほど傾け（放射光の入射方向とサンプル表面のなす角は約 175 度）ることで、放射光の照射面積を増やし、蛍光をより多く検出することにした。検出器にサンフィルター（アルミホイルの厚み：約 3mm）を設置し、Ba の蛍光を吸収させることによって ErL3 の相対強度を上げた。

Er0.35 mol% -dope BaTiO₃ の k³χ の図を図5に示す。これをフーリエ変換することで近接原子間距離を算出することができる。フーリエ変換によって得られた原子間距離を図6に示す。

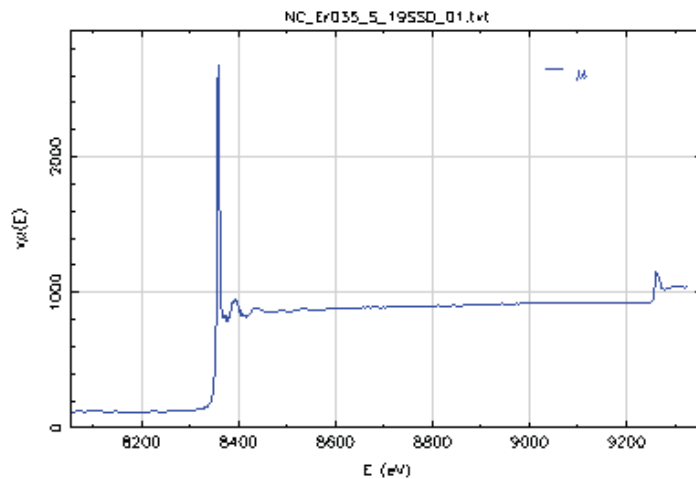


図4 Er0.35 mol% - dope BaTiO₃ の吸収端

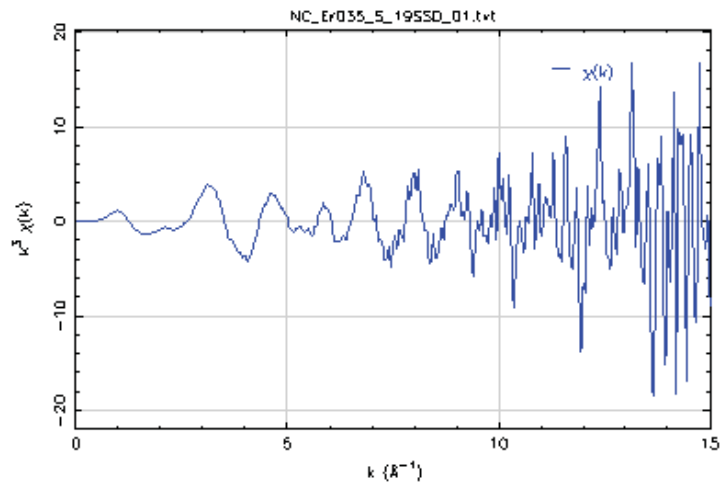


図5 Er0.35 mol% -dope BaTiO₃ の $k^3\chi$

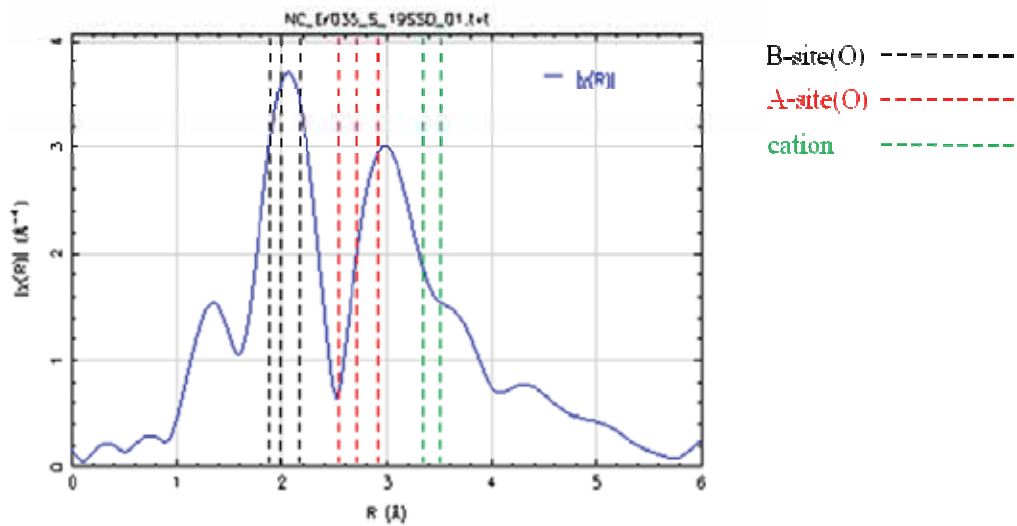
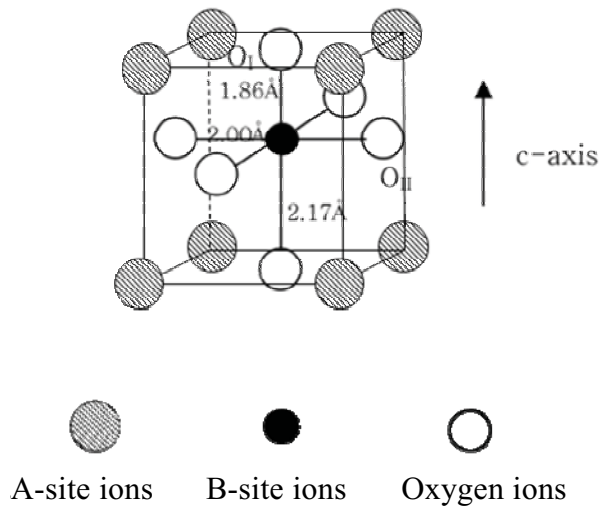


図6 Er0.35 mol% -dope BaTiO₃ 原子間距離

BaTiO₃ の構造モデルを図7のように考えることで Er からの近接元素を予想することができる。図7より A サイトに置換した場合 2.5–3.0 Å の範囲に酸素イオンが存在し、B サイトに置換した場合 1.8–2.2 Å の範囲に酸素イオンが存在すると考えられる。またカチオンは A、B サイトにあるためにどちらに置換した場合でも等距離に示される。

この結果から Er イオンが A サイト、B サイト両方に置換しているものと思われる。しかし、その存在割合など詳細にドーピング状態を明らかにするには至っていない。積算時間を増やすなどしてより信頼性の高いデータを取得すべきである。今回は時間の関係上、Er0.35 mol% -dope BaTiO₃ しかな測定出来なかった。今後は、ドーピングする希土類元素毎の測定における経験量と測定精度を上げるためにより多くのデータ取得とが必要である。

各サイトに置換した場合の
近接原子間距離



A-site	距離(A)	元素	数
	2.731	O	4
	2.828	O	4
	2.951	O	4
	3.382	B	4
	3.563	B	4

B-site	距離(A)	元素	数
	1.863	O	1
	2.000	O	4
	2.173	O	1
	3.382	A	4
	3.563	A	4

図7 BaTiO₃のAおよびBサイトからの近接原子間距離

今後の展開

Si単結晶フィルターを用いて蛍光をフィルタリングすることで波長選択的に特定の元素に関する光を集める手法で測定を行えば、希土類の蛍光が他の元素の蛍光に邪魔されることなく測定でき、構造に取り込まれた希土類を確認できるであろう。