

XAFS 測定による遷移金属酸化物誘電体への 2 元素同時添加の影響の観測 Effect of Co-doping on Transition Metal Oxide Dielectric Materials

藪田 久人, 渡邊 隆之, 久保田 純
Hisato Yabuta, Takayuki Watanabe, Makoto Kubota

キヤノン株式会社 総合 R&D 本部
Corporate R&D, Canon Inc.

代表的な強誘電体であるチタン酸バリウム(BaTiO_3)に微量の Bi と Mn を共添加した際の局所構造および化学状態の情報を得るために、Bi-L_{III} および Mn-K 端の蛍光 XAFS 測定を行った。Bi-L_{III} XANES スペクトルを参照試料のものと比較することにより、Bi は BaTiO_3 の Ba サイトを置換していることがわかった。また、Mn-K XANES スペクトルより、Bi 添加量の増加により Mn 価数は低価数に変化していることがわかった。それは Bi 添加により Bi^{3+} が Ba^{2+} サイトを置換した際の電荷補償のために Mn が低価数に変化するものと考えられる。

キーワード： 強誘電体、添加物、XAFS

背景と研究目的：

チタン酸バリウム(BaTiO_3)は古くからコンデンサ材料や圧電材料として盛んに検討されているが、分析・測定技術の向上により最近でも続々と新たな知見が論文誌などに発表されている。我々はこれまで BaTiO_3 - BiFeO_3 固溶体からなる強誘電・圧電材料の研究開発を行っており[1, 2]、その研究過程から BaTiO_3 とビスマス複合酸化物(特にペロブスカイト構造を有する物質)との固溶により何らかの構造の乱れが誘発され、リラクサーに似た振舞いを示すことに興味を持った。そこで、 BaTiO_3 へのビスマス複合酸化物の固溶による構造乱れのメカニズムを解明するため、また新たな電子材料開発への足掛かりにするために、主成分 BaTiO_3 にビスマス複合酸化物を微量固溶させた系についての物性、特に構造物性についての研究を開始した。今回の実験では添加するビスマス複合酸化物として BiFeO_3 に代表される Bi,Fe 系を用いずに、 BaTiO_3 の添加元素として最もポピュラーな Mn を採用し、Bi,Mn 共添加 BaTiO_3 を対象とした。この Bi,Mn 共添加 BaTiO_3 セラミックスの Bi および Mn の配位環境および化学状態に関する情報を取得する目的で、Bi-L_{III} 吸収端および Mn-K 吸収端近傍の XAFS 測定を実施した。

実験：

試料は大気中 1350°C で焼結した $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3\text{-xBiO}_{1.5}$ ($x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$) および Bi 添加のない $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.997}\text{Mn}_{0.003})\text{O}_3$ セラミック(直径約 15 mm×厚さ約 1 mm)である。

測定は BL14B2 において、蛍光法により Bi-L_{III} および Mn-K 吸収スペクトルを取得した。室温大気中でセラミック試料面に対して 45°の角度で X 線を入射し、正反射の位置に 19 素子 SSD 検出器を配置することで蛍光を検出した。試料中の測定対象元素濃度が低濃度のため、濃度に応じて 1 時間から 6 時間の露光を行った。分光結晶は Bi-L_{III} では Si(311)、Mn-K では Si(111)を用いた。参照として、ペロブスカイト型結晶構造を有するビスマス複合酸化物である BaBiO_3 , BiFeO_3 , $0.67\text{BiFeO}_3\text{-}0.33\text{BaTiO}_3$ 試料の Bi-L_{III} 吸収スペクトルも取得した。これら参照試料は窒化ホウ素粉末により Bi-L_{III}XAFS 測定に適した濃度になるよう希釈し、直径約 17 mm×厚さ約 1 mm のペレットに加工して透過法により測定した。

結果および考察：

図 1 に $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3\text{-xBiO}_{1.5}$ ($x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$) の Bi-L_{III} XANES スペクトルを示す。それぞれの試料のスペクトル形状はほぼ同じであることより、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_3\text{-xBiO}_{1.5}$ 中の Bi は濃度によらず同一サイトに存在していることを示している。図には BaBiO_3 , BiFeO_3 , および

0.67BiFeO₃-0.33BaTiO₃ の Bi-L_{III} XANES スペクトルも示した。これらのスペクトルと比較すると、Ba(Ti_{0.995}Mn_{0.005})O₃-xBiO_{1.5} の Bi-L_{III} XANES スペクトル形状は、Bi がペロブスカイト構造の B サイトを占有している BaBiO₃ とは異なり、BiFeO₃ および 0.67BiFeO₃-0.33BaTiO₃ と似ていることがわかる。これらは共にペロブスカイト構造の A サイトを Bi³⁺ が占有しているものであるが、歪の大きな菱面体晶である BiFeO₃ より立方晶の 0.67BiFeO₃-0.33BaTiO₃ のスペクトルに酷似していることから、Ba(Ti_{0.995}Mn_{0.005})O₃-xBiO_{1.5} 中の Bi は比較的歪の小さい正方晶ペロブスカイト構造の A サイト(Ba サイト)に存在していることが示唆される。

図2に Ba(Ti_{0.995}Mn_{0.005})O₃-xBiO_{1.5} (x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004) および Ba(Ti_{0.997}Mn_{0.003})O₃ の Mn-K XANES スペクトルを示す。Bi 添加量 x によって Mn-K 吸収端位置およびピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることが見て取れる。このことより、Ba(Ti,Mn)O₃ に Bi を添加することにより Mn 価数は低価数側に変化していることが示唆された。Mn⁴⁺ は Ti⁴⁺ と同程度のイオン半径を有することより、Mn が Ti サイト(B サイト)を置換し Mn⁴⁺ として存在していると予想されるが、さらに Bi を添加することにより Bi³⁺ が Ba²⁺ を置換すると、Ti サイトの Mn⁴⁺ は電気的中性を保つために一部が Mn³⁺ に変化し、Mn 平均価数が低下するものと考えられる。

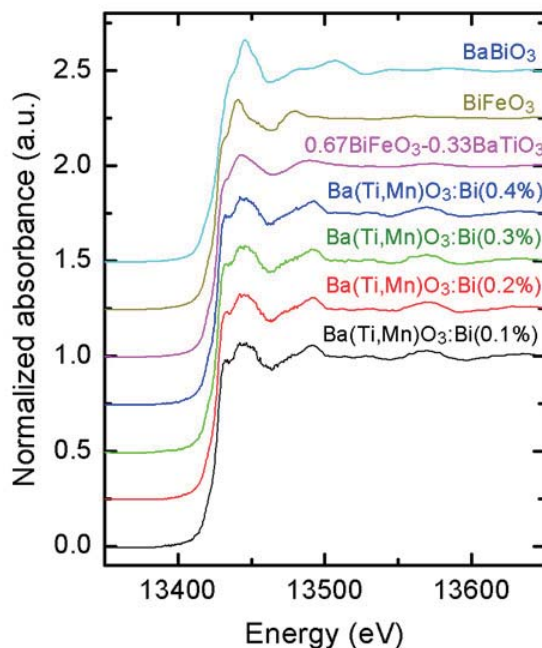


図1. Ba(Ti_{0.995}Mn_{0.005})O₃-xBiO_{1.5} および参照試料の Bi-L_{III} XANES スペクトル

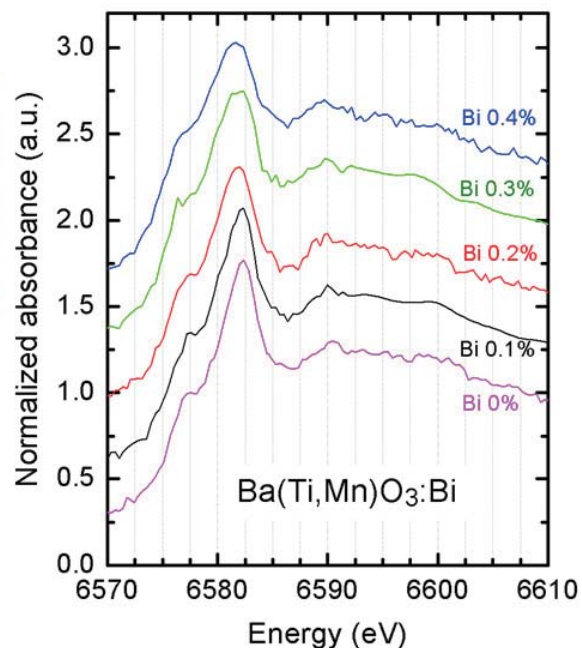


図2. Ba(Ti_{0.995}Mn_{0.005})O₃-xBiO_{1.5} および Ba(Ti_{0.997}Mn_{0.003})O₃ の Mn-K XANES スペクトル

今後の課題：

BaTiO₃ に微量の Bi, Mn を共添加したセラミック試料の蛍光 XAFS 測定から得られた Bi-L_{III} XANES スペクトルを参照物質の XANES スペクトルと比較することにより、Bi の占有サイトを推定することができたが、より確固たるものとするために十分な露光と適切なバックグラウンド処理を施した EXAFS 振動を抽出し、配位環境の定量的な評価を行う。Mn についても同様の処理と解析を行うことが望ましいが、信号がかなり微弱なため困難が予想される。Mn-K XANES スペクトルから Bi 添加による Mn 化学状態の定性的変化を確認することができたが、他の手法を用いて Mn 価数の定量的評価を行い、今回の XANES の結果と対比したい。さらに、これらの系に対して粉末 X 線回折や電子顕微鏡観察などを用いて別の側面からの構造情報を得るとともに、強誘電特性・圧電特性と微視的構造との相関を議論したい。

参考文献：

- [1] I. Fujii et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 09ND07 (2011).
- [2] H. Yabuta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LD04 (2012).