

Ba-Ti 系酸化物の XAFS による局所構造解析 Characterization of Ba-Ti Oxide by using XAFS Measurement

西堀 麻衣子^a, 牛尾 祐貴^a, 犬飼 浩之^b, 内山 智貴^c
Maiko Nishibori^a, Yuki Ushio^a, Koji Inukai^b, Tomoki Uchiyama^c

^a九州大学大学院総合理工学府, ^b(株)ノリタケカンパニーリミテド,
^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aKyushu University, ^bNoritake Co.,Ltd., ^cJASRI

二チタン酸バリウム(BaTi₂O₅: BT2)は、2003年に強誘電性が確認された比較的新しい強誘電体材料である。BT2の応用範囲を広げるためには、異種金属イオンの導入による強誘電転移温度や誘電率の制御が必要となる。本研究では、逆均一沈殿(RHP)法を用いて作製したZr固溶BaTi₂O₅(Ba(Ti_{1-x}Zr_x)₂O₅; BT2Z)におけるZr周囲の局所構造をXAFSによって調べ、固溶限を検討した。

キーワード: Ba-Ti系酸化物、誘電体材料、XAFS、元素置換、局所構造

背景と研究目的:

チタン酸バリウムBaTiO₃(BT)は、現在、セラミックコンデンサの代表的な実用強誘電体材料として広く用いられている。しかしながら、その強誘電性は120°Cという比較的低温で消失するため、使用できる温度は100°C程度に限られている。二チタン酸バリウムBaTi₂O₅(BT2)は、2003年に強誘電性が確認された比較的新しい強誘電体材料である。このBT2は、470°Cと高い強誘電転移温度を示すため、新規な高温対応型の誘電体材料としての応用が期待されている。一方で、BT2は相安定性が低く1150°C以上では分解するため固相法による合成が極めて困難であり、これまでの報告ではFloating Zone法[1]や無容器浮遊法[2]、ゾル-ゲル法[3]などの特殊かつ複雑な合成手法が用いられている。そのため、BT2の実応用を検討するためには、簡便かつ安価で低エネルギーな条件での合成法の確立が必要である。申請者らの研究グループでは、逆均一沈殿(RHP)法により作製した前駆体を焼成することで、BaTi₂O₅の単一相を得ることに成功している。この手法は、簡便かつ比較的低い焼成温度で高純度のBaTi₂O₅が得られるため、これまでにない新規なBa-Ti系酸化物の合成法として期待される。

一方で、BT2の応用範囲を広げるためには、異種金属イオンの導入による強誘電転移温度や誘電率の制御が必要となる。そこで本研究では、RHP法を用いて作製したZr固溶BaTi₂O₅(Ba(Ti_{1-x}Zr_x)₂O₅; BT2Z)におけるZr周囲の局所構造をX線吸収分光(XAS)法によって分析し、固溶限を検討した。

実験:

XAS測定はSPring-8 BL14B2にて行った。X線の単色化にはSi(311)を用い、ミラーで高次光を除去後、透過法を用いてZr-K吸収端(17.998 keV)でのX線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを収集した。試料透過前後のX線強度のモニタリングには、適切な組成のガスを流通させたイオンチャンバーを用いた。焼成体については、-263°C(10K)でのスペクトル収集を行った。また、BT2Z前駆体についてはin situ XAFS測定を実施し、高温石英セルを用いて乾燥空気流通下で50°Cから990°Cまで昇温しながらスペクトルの収集を行った。

BT2Zの組成はイオン比Ba/(Ti+Zr)=1/2、モル分率Zr/(Ti+Zr)=0.04、0.07、0.10とし、適切な量のBNと混合した後、ペレット状に成形した。

結果および考察:

図1に10Kで測定したBT2Z(X=0.04、0.07、0.10)および標準試料として準備したZrO₂、固相合成によるBaTi_{0.95}Zr_{0.05}O₃(Z=0.05)、BaZrO₃のZr K-edge XANESスペクトルを示す。XANESスペクトルの比較から、BT2Zのホワイトラインの形状はいずれの標準試料にも該当しないことがわかつ

た。また、 $X \leq 0.07$ の試料と $X=0.10$ の試料ではホワイトラインの形状が異なっており、特に $X=0.10$ 以上では ZrO_2 のホワイトラインの形状に近づいていることが確認できた。したがって $X=0.10$ 以上では Zr が Ti サイトに完全に固溶せず、 ZrO_2 が不純物相として存在していると考えられる。

図 2 に BT2Z($X=0.04$) 前駆体の昇温にともなう Zr K-edge XANES スペクトル変化を示す。前駆体のスペクトルは ZrO_2 に類似しており、前駆体中における Zr 原子は ZrO_2 として存在していることが確認された。また、昇温過程において 300°C から 700°C まではスペクトルに変化が生じないものの、 800°C で形状が大きく変化することがわかった。X 線回折の結果と合わせると、この変化は BT2Z が生成したことに起因すると考えられる。

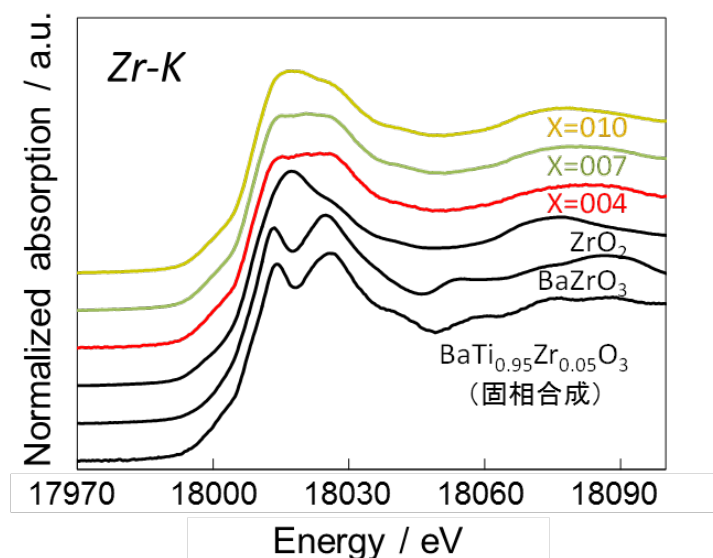


図 1. 10K で測定した焼成体の Zr -K XANES スペクトル

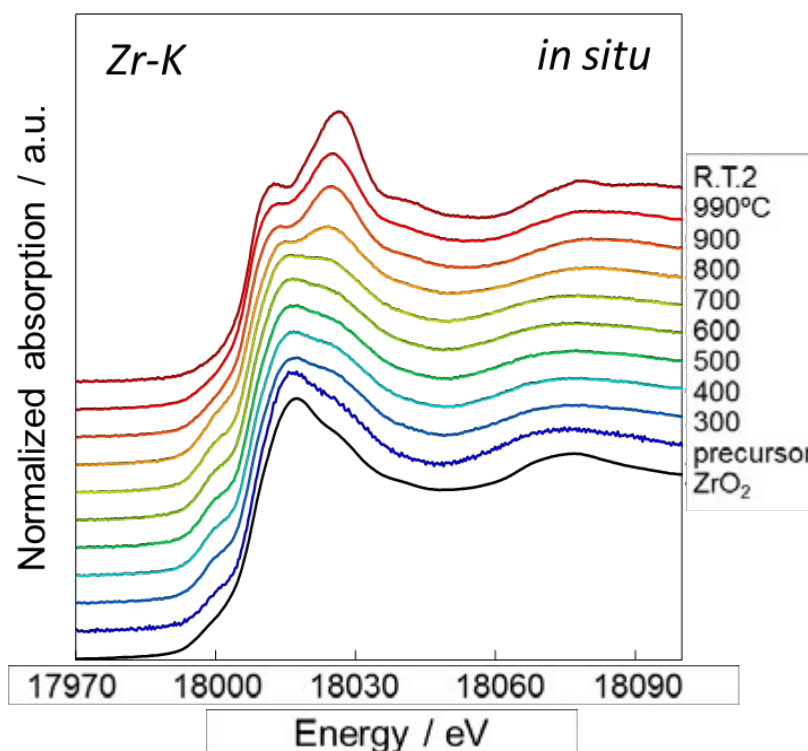


図 2. BT2Z($X=0.04$) 前駆体の昇温にともなう Zr K-edge XANES スペクトル変化

図3にBT2の各TiサイトをZrで置換した場合のZr K-XANESシミュレーション結果とBT2の結晶構造を示す。BT2は3種類のTi-O八面体から構成されており、Ti1O₆、Ti2O₆、Ti3O₆はそれぞれ1個、6個、3個の稜共有を持っている。各TiサイトのZr K-XANESスペクトルシミュレーションの結果、Ti1サイト置換した場合のスペクトルが図2におけるBT2Zの測定結果と類似していることがわかった。つまり、BT2Z(X=0.04)ではZrがTi1サイトに置換されていることが示唆される。BT2の強誘電性はTi1-O八面体のTi1がoff-centerすることで発現していると考えられているため、Ti1サイトにZrが置換されることで物性への寄与が期待される。

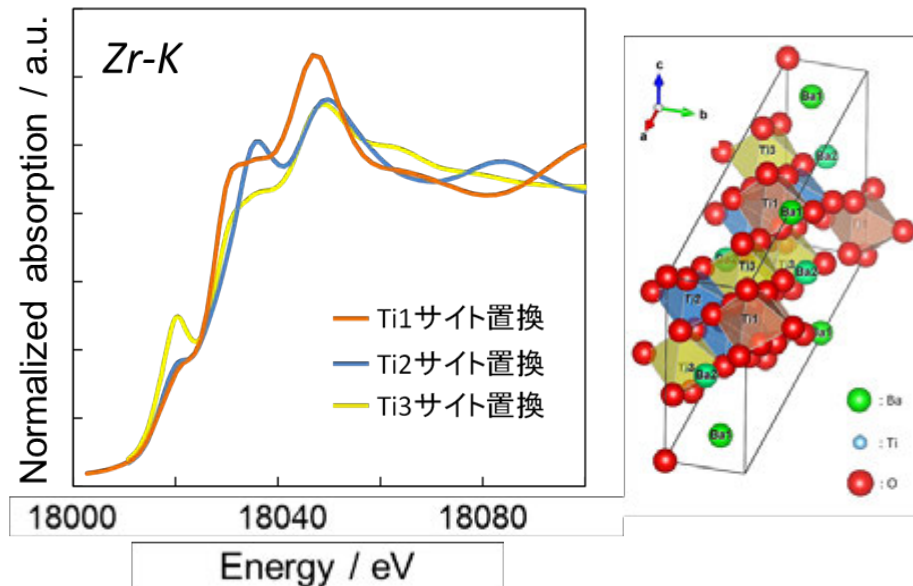


図3. BT2の各TiサイトをZrで置換した場合のZr K-XANESスペクトルシミュレーション結果(左)およびBT2の結晶構造(右)

参考文献：

- [1] T. Akashi, H. Iwata, T. Goto, *Material Transactions*, **44**, 802 (2003).
- [2] Y. Akishige, K. Fukano, H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L946 (2003).
- [3] Y. Xu, G. Huang, H. Long, *Mater. Lett.*, **22**, 3570 (2003)