

課題番号 : 2007A0108
 実施課題名 : XAFS によるタンタル酸リチウム(LT)にドーブした鉄の状態分析
 実施機関及び責任者 : 信越化学工業(株) 国谷 譲治
 使用ビームライン : BL19B2
 共同実験者 : 信越化学工業(株) 阿部 淳

実験結果：以下

1. 背景と目的

強誘電体のタンタル酸リチウム(LT)は古くから表面弾性の性質を使った大小様々な通信機器の電波フィルターに使われてきた。携帯電話にも LT が多用されていて、安定な通信の確保には不可欠なデバイスである。携帯電話と伴にこのデバイスも小型化してきたが、最近のこの要求に応ずるには LT そのものの強度や靱性を高くしてデバイスの製造工程での割れや欠けなどの不具合が生じないようにしなければならない。そこで、LT に異元素、ここでは鉄を添加してその可能性を検討している。

さて、鉄を加えて引上げた LT 単結晶の物理性質を合理的に解釈するには、この結晶中での鉄の結合や価数を詳しく解析することが不可欠である。即ち、物理特性がより高い LT 単結晶を設計するには、ドーブした鉄の状態の情報も重要である。

本測定のための目的は、蛍光 X 線分光法や電子線マイクロプローブでは得られない LT 単結晶にドーブした少量の鉄の結合状態と価数を SPring-8 の放射光を用いた XAFS 法により解析することである。

2. 試料及、測定及びデータ処理方法

標準は、純鉄(Fe)、酸化第一鉄(FeO)及び三酸化第二鉄(Fe₂O₃)の微粉末をそれぞれ窒化ホウ素(BN: Boron Nitride)に混合して成形した薄板を用い、薄いビニルに挟んで透過法により測定した。試料は、LT 単結晶から切り出して研磨したウエーハを短冊状としたものと、同じウエーハをアルミナ鉢で粉砕して少量のホウ酸を加えて加圧成形した試料を用いた。これらの試料の測定は、鉄の濃度が最大でも 0.05wt%と少ないので 19 素子の Ge 検出器による蛍光法を用いた。LT 試料はウエーハでも粉末のいずれでも回折線やスパイク信号が大きいので、測定中の試料には小刻みに振動を加えてこれらの雑音を極力小さくした。

データ処理には Athena プログラムを用いた。EXAFS スペクトルのシミュレーションには Artemis プログラムを Feff6 若しくは Feff8 の動作環境で行った。

3. 測定結果

3.1. Fe の XAFS スペクトル

Fig. 1 に、標準の Fe 化合物と LT の粉末及びウエーハ試料のそれぞれの Fe K 吸収端領域のスペクトルを示した。

各スペクトルは吸収端の前後のバックグラウンドを差し引いて規格化してある。標準試料は透過法で、LT 試料は蛍光法でそれぞれ測定した。

標準の鉄化合物のスペクトルは下側の 3 つである。上の 6 つのスペクトルはドーブ Fe 濃度や処理条件が異なる LT のスペクトルである。その内、青線で示したスペクトルは今回測定した LT 試料系で唯一の粉末試料であり、その他の 5 つの LT 試料はウエーハで得たスペクトルである。なお、図の上二つは Fe 濃度が低かったため XANES 領域にのみの測定に限った。

この図から、LT 試料系のスペクトルには多かれ少なかれ

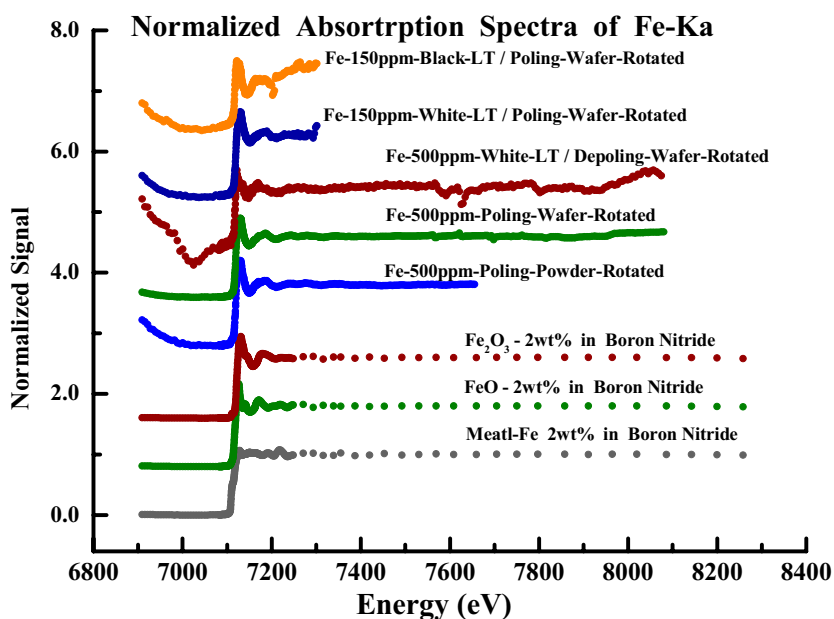


Fig.1. 標準試料(下側の 3 つ)と Fe ドープ LT(上側の 5 つ)の Fe の XAFS スペクトル。標準試料は透過法で、Fe ドープ LT は蛍光法で測定した。いずれのスペクトルも規格化処理を施した。

スパイク様の雑音のあることがわかる。特に、Feの添加量が150ppmと500ppmの橙と茶色で示したスペクトルは吸収端の前後などで信号が不安定になっている。しかし、Feを500ppm添加した青色と緑色のスペクトルではこの雑音が比較的少ないことがわかる。この二つの雑音が少ないスペクトルはEXAFS解析に用いると考えた。

これらのスペクトルから、先ず、LTにドーブした鉄の価数を評価できるか否かを、次いで、上述した雑音の少ない二つのスペクトルを用いてLT中にドーブした鉄の状態を解析することとした。

3.2. XANES スペクトルの解析

Fig.2(a)に標準試料のFe-Metal (Fe-0価), FeO (Fe-2価), Fe₂O₃ (Fe-3価)及びFeを500ppmドーブしたLTのFe K吸収端XANESスペクトルを示す。FeドーブLTスペクトルの立ち上がりの位置はFeOとFe₂O₃の間にある。このことから、LT中のFeの価数は2価か3価の間接的な価数、あるいは両者が混合していると可能性があり、少なくとも0価ではないことがいえる。標準のFe-metal, FeOとFe₂O₃のXANESスペクトルを線形結合で合成し、その合成スペクトルが実試料スペクトルにベストフィットする混合比を求めたところ、Fe-Metal : FeO : Fe₂O₃比は0:1:9となった。この比からは判断するとFeが3価に近い状態を取っていることになるが、この合成スペクトルを実試料のスペクトル(青色)から差し引くと(緑線), 7,120eV付近に大きな残差が生じるため、単純にFeは3価状態を取っているとは判断できない。この残差の由来の詳細は分からないが、LT中でFeはFeOやFe₂O₃のような単純な酸化物の状態で存在しないことが可能性として考えられる。

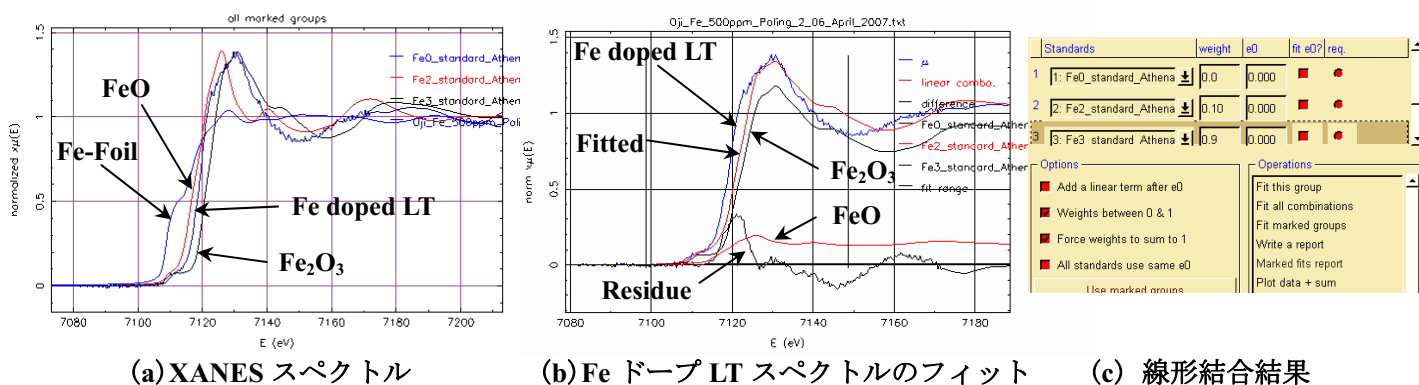


Fig.2. FeドーブLTと標準試料のFeの吸収端XANESスペクトル(a)と、線形結合によって処理した結果(b, c)。標準試料にはFe Metal (Fe-0価), FeO (Fe-2価)とFe₂O₃ (Fe-3価)のスペクトルを用いた。線形結合処理は手動で施した(自動処理を施すと、Fe-Metalが大部分の結果となって明らかに不一致となった)。

3.3. EXAFS スペクトルの解析

EXAFS解析については、いまのところ実測をよく説明する適切なモデル構造を見出していないため、はっきりとした結論は導き出せていないが、現在までで分かったことについて説明する。

Fig.3の青線は500ppm FeドーブLTのEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数である。

まず、単純にLT結晶中の少数のLiあるいはTaがFeに置換したモデルを考え、それぞれのモデル構造についてFEFFでシミュレートし、実測EXAFSスペクトルにフィットさせた。しかしいずれのフィッティング結果もamp値が小さくなるなど思わしくなく、少なくともこのような単純置換構造はとっている可能性は低い事が分かった。Liサイトをfirst-shellの6つのO原子の配位距離が等しくなるようにc軸上をシフトし(Liを(0, 0, 0.2197)から(0, 0, 0.205)に移動すると凡そその様な構造となる)、LiサイトをFeで置換した構造についてもシミュレートしたが、フィッティングはうまくいかなかった。

First shellはそのピーク位置から判断する

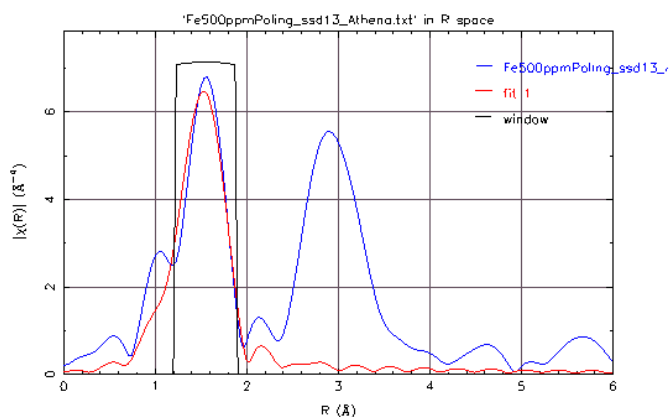


Fig.3. Feを500ppmドーブしたLTのEXAFSスペクトルをフーリエ変換することにより得られた動径構造関数とFirst shellのフィッティング結果。

と Fe-O の寄与によるものと考えられる。その配位数はフィッティングの結果 (Fig.3 の赤線) から凡そ 4 であると見積もられる。Second Shell は、いずれの原子の配位によるものなのか、現状では判断できていない。

Li や Ta と単純に置換していない構造を取っている可能性が高いことから、今のところ、LT にドーピングした Fe 原子は基本的に LT 結晶の空孔、あるいは結晶粒界の空隙に酸化物として侵入しているのではと考えている。しかし、LT の空孔あるいは結晶粒界に Fe 原子が侵入した構造についてはモデル構造の設定が難しく、これ以上の解析は行えなかった。

4. まとめと考察

以上の解析から、LT 結晶にドーピングした Fe 原子の状態を次のように考えた。

(1) XANES の結果から LT 結晶にドーピングした Fe 原子の価数は、少なくとも 0 価ではないと判断できる。標準試料スペクトルの線形結合によるフィッティングから、ドーピングした Fe 原子は 3 価の可能性が高いと推定したが、断定はできない。

(2) EXAFS 解析の結果から、少なくとも LT 結晶中の Ta や Li が Fe に単純に置換された構造は取っていない可能性が高い。動径構造関数に現れる First Shell は Fe-O によるものであると思われ、配位数は凡そ 4 である。しかし Second Shell の由来は現在のところ不明である。

(3) EXAFS 解析の現段階の結果から、LT にドーピングした Fe 原子は、LT 結晶の Li の位置や空孔、あるいは結晶粒界に存在している可能性が高いと考えている。例えば、Fe 原子は図 4 のように酸化鉄 (Fe_2O_3) が適当なクラスター様となっている可能性もある。しかし、単純な Fe_2O_3 結晶構造から導いたクラスターモデルについてのシミュレーションと実測との一致性は低い。

以上、LT にドーピングした Fe 原子がどのような構造であるかを XAFS スペクトルから推測した。仮に、鉄をドーピングして LT の物理特性が高くなるのであれば、今回の試料と異なる熱処理を施した場合どのようなスペクトルとなるかなど、様々な興味が生まれる。これらの解析を詳細に行うには、成長後の結晶に施す様々な処理の効果などの調査も重要であろう。

これらの考察から、次の測定の機会には、次の内容も重要と考えている。

- (1) Fe 原子をドーピングして成長させた LT 結晶。
- (2) 上記(1)に熱処理や極性化処理を施したもの。
- (3) 上記(1)と(2)から異なる特性品との比較。

今回、SPring-8 の放射光を用いた XAFS 測定によって LT の僅か 0.05wt% 程度の鉄の状態を解析することができた。今後、LT の物理特性を高くするにはどのような処理を施すべきかの方向付けも行えた。これらの成果は偏に高輝度のビームラインを用いたことによる。結晶の構造解析にはビームラインを用いた XAFS 手法を用いれば様々な検討が行えて、現時点でこの手法に優る手段は殆どない。ビームラインを用いた XAFS 解析は結晶以外にも様々な素材の構造解析に活用できる、応用範囲の広い手法である。今後も積極的に活用したい。

5. 謝辞

今回、初めてビームラインで XAFS 測定とその解析を行いました。当社にとって初めてのビームライン測定でした。この測定と解析では高輝度光科学研究センター産業利用推進室の本間様と陰地様には測定から解析の全てで、数多くのサポートを頂きました。私どもが初めての経験であるにも拘らず、極僅かの LT 中の Fe の状態を解析できましたのもお二方のサポートあってこそその結果です。深く感謝いたします。

以上

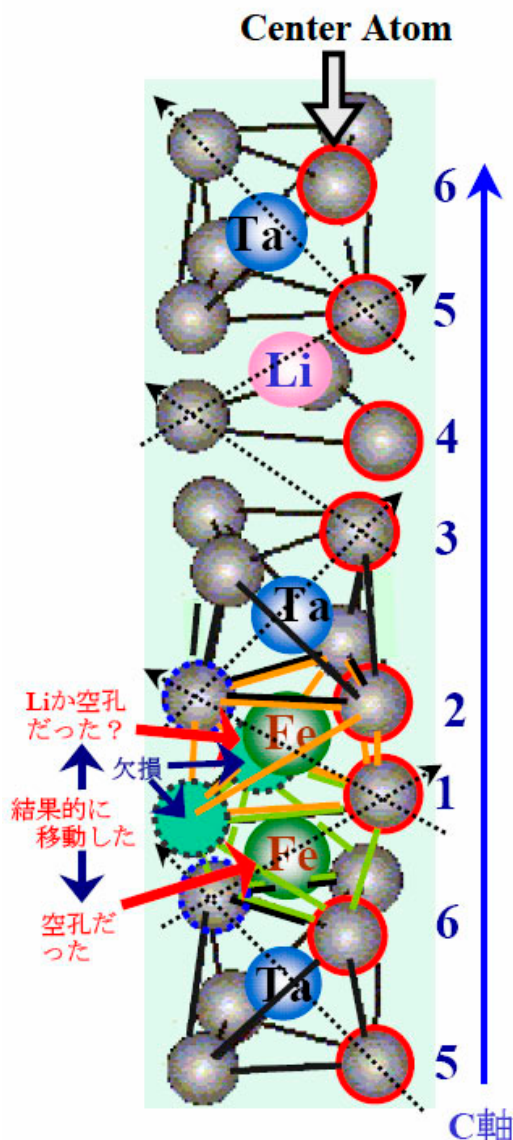


Fig.4. LT 結晶にドーピングした Fe 原子の状態の推測構造の一例。ドーピングした Fe 原子は LT 結晶の Li サイトと元々は空孔であった位置に存在する。この配置は歪みが大きく、LT の結晶構造データとは一致しない。 Fe_2O_3 の構造とはさらに一致しない