

課題番号：2007B1953

BaTiO₃ セラミックスの誘電特性に及ぼす Ca 添加効果の XAFS による研究

使用ビームライン：BL14B2

実施期間：2008 / 02 / 18 - 20 (6 シフト)

	ユーザーカード番号	氏 名	所 属
主著者	0004308	安川 勝正	京セラ(株)
共著者 1	0009035	松村 大樹	日本原子力研究開発機構
共著者 2	0001166	西畑 保雄	日本原子力研究開発機構

実験内容

BaTiO₃ 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元素として知られている。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 をドーブした材料は分極が BTO に対して大きく, またキュリー温度が BTO よりも高いため, この特異性の発現機構の解明が望まれている。

実験結果

今回の実験において, Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0.05) の Ca の K 吸収端 (4.038keV) の EXAFS を測定した。試料中の Ca 濃度が 1mol% であるために 19 素子半導体検出器 (SSD) を用いた蛍光モードで計測した。分光器は Si(111) を使い, I_0 イオンチェンバのガスは He70% と N₂30% の混合ガスを用いた。試料は径 14mmφ, 厚み 0.8mm のバルク体を使用した。

これまでに我々は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) において, 実験を積み重ねてきており 本課題では 19 素子 SSD を用いることにより EXAFS スペクトルの S/N を改善することが目標であった。

まず, I_0 イオンチェンバで計測した 4keV 付近の光強度について SPring-8/BL14B2 と SAGA-LS/BL15 の比較を図 1 に示す。それぞれの測定においてビーム幅やカウント時間が異なるためビーム 1mm・1 秒あたりのカウント数をプロットした。SPring-8/BL14B2 の 4keV における (実効的な) 光強度は SAGA-LS/BL15 の約 1/50 であることがわかった。この理由はそれぞれの光源およびビームラインの設計によるものであると考えられ, SPring-8/BL14B2 はもう少し高いエネルギー領域での EXAFS を想定した窓材などが用い

られていると思われる．実際の EXAFS 測定ではビームサイズを幅 8mm×縦 1mm に設定し，19 素子（実際には 18 素子である）SSD を利用し，かつ 7 回の繰り返し測定（積算時間 14hr）を行った．得られたスペクトルを図 2 に示す．結果として 19 素子 SSD を用いても SAGA-LS で得られているスペクトルを改善することはできなかった．今後，BCTO の Ca の EXAFS については，PF/BL9A などの利用を検討する方向で進めていく．

一方 SAGA-LS では BCTO の Ba について EXAFS 実験を行ってきたが SAGA-LS/BL15 では Ba L 吸収端の EXAFS しか計測できなかった． L_3 吸収端の EXAFS では高エネルギー側に L_2 吸収端があるために，十分なエネルギー範囲の EXAFS スペクトルを計測することができないという問題があった．そこで，高エネルギー領域に適した SPring-8 の光を利用し，Ba K 吸収端（37.4keV）の EXAFS の計測を行った．分光結晶は Si(311)を用い，コンティニュアス透過法で測定した．ビームサイズは幅 3mm×縦 1mm とした． L_0 イオンチェンバには Ar75%と Kr25%の混合ガスを， H イオンチェンバには Kr100%のガスを用いた．BTO および BCTO とともに良質な EXAFS スペクトルが得られたため，高温試料セルを用いた温度変化実験も行った．室温から 10 毎に 200 までそれぞれ測定を行った．データ数が多く，現在解析を進めているところである．

今回の課題では，4keV 付近の光強度が SAGA-LS よりも弱かったために，Ca については思った通りの結果は得られなかったが，Ba については計画していた実験をすべて行うことができた．今後，Ca の実験を他の放射光施設で進め，Ba の結果と比較することを計画しようと思う．

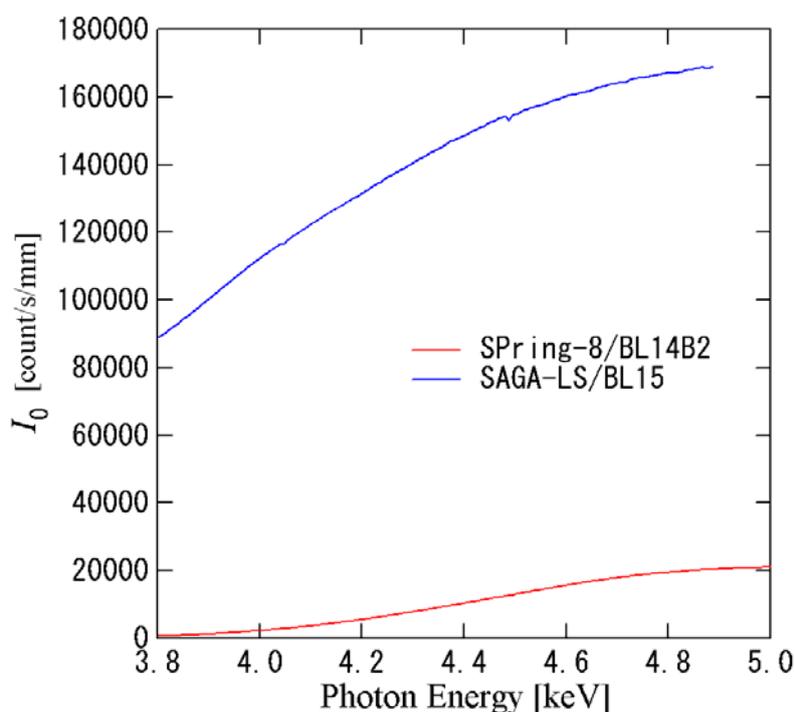


図 1 SPring-8/BL14B2 と SAGA-LS/BL15 の 4keV 付近の光強度の比較

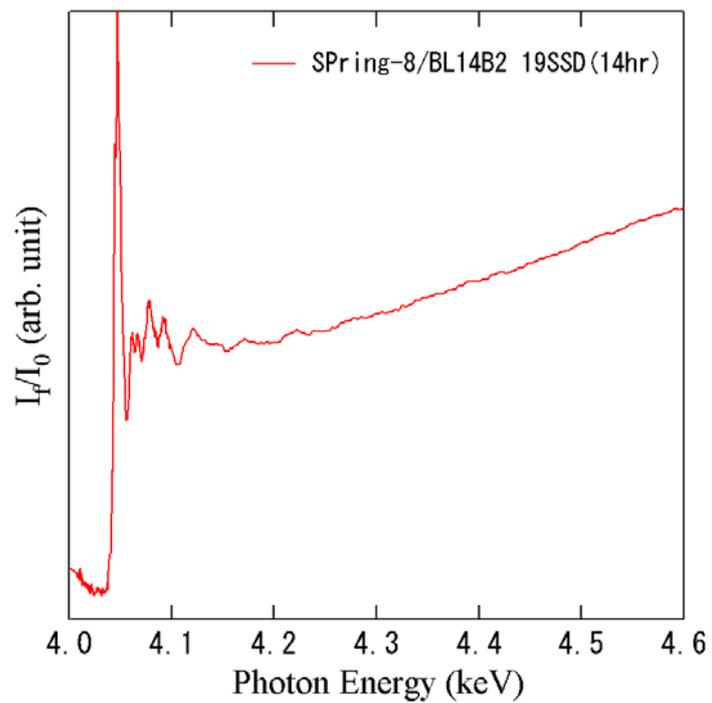


図2 Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃のCa K吸収端のEXAFSスペクトル
(19素子SSD使用, 7回繰り返し測定, 14時間計測)