
放射光産業利用セミナー SPring-8/SAGA-LSコラボレーション
サンメッセ鳥栖, 2008/11/07(金)

誘電体材料 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ における Caの局所構造解析

○安川勝正, 田中政博, 東勇介(京セラ株式会社)

岡島敏浩(九州シンクロトン光研究センター)

松村大樹, 西畑保雄, 水木純一郎(日本原子力研究開発機構)

Outline

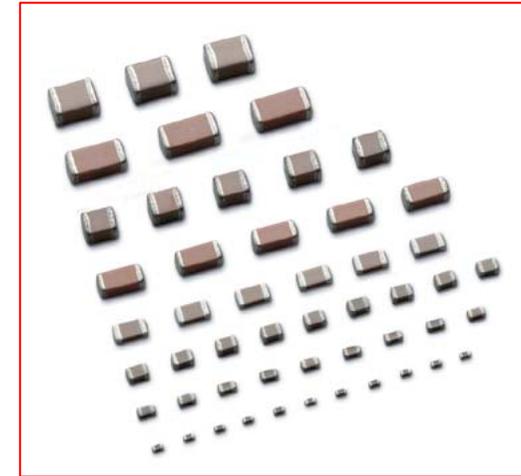
1. 背景
2. 実験
3. 結果と考察
 - XANES: Caの固溶サイト
 - EXAFS: Caのoff-center原子位置
4. まとめ

積層セラミックコンデンサ (MLCC)

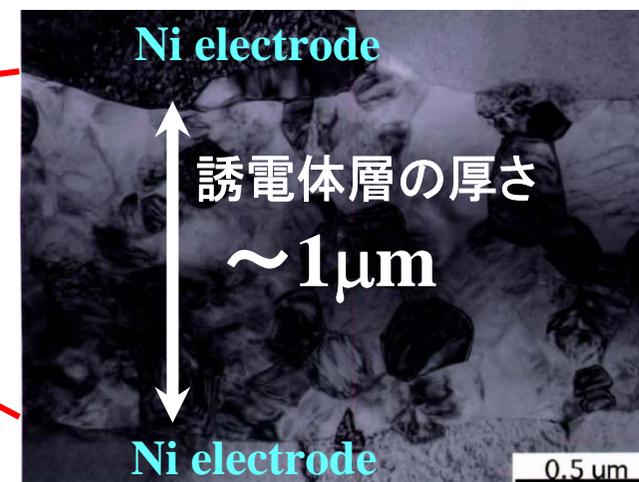
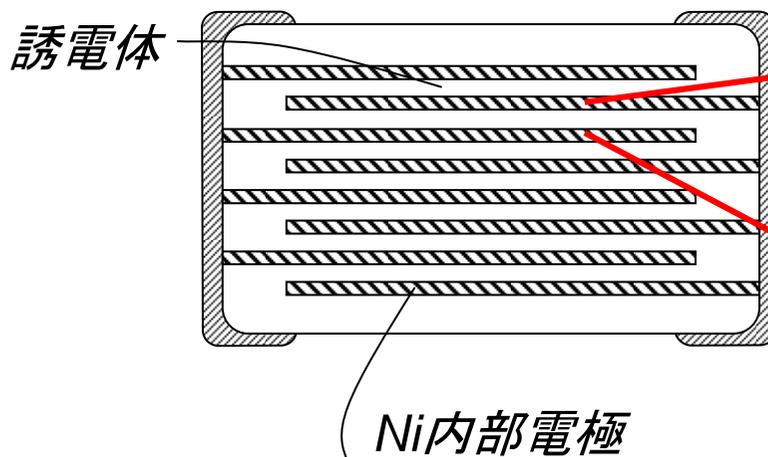
Multi-Layered Ceramic Capacitor

- $BaTiO_3$ 系Ni内部電極
積層セラミックコンデンサ
- 小型・高容量・高信頼性・温度安定性

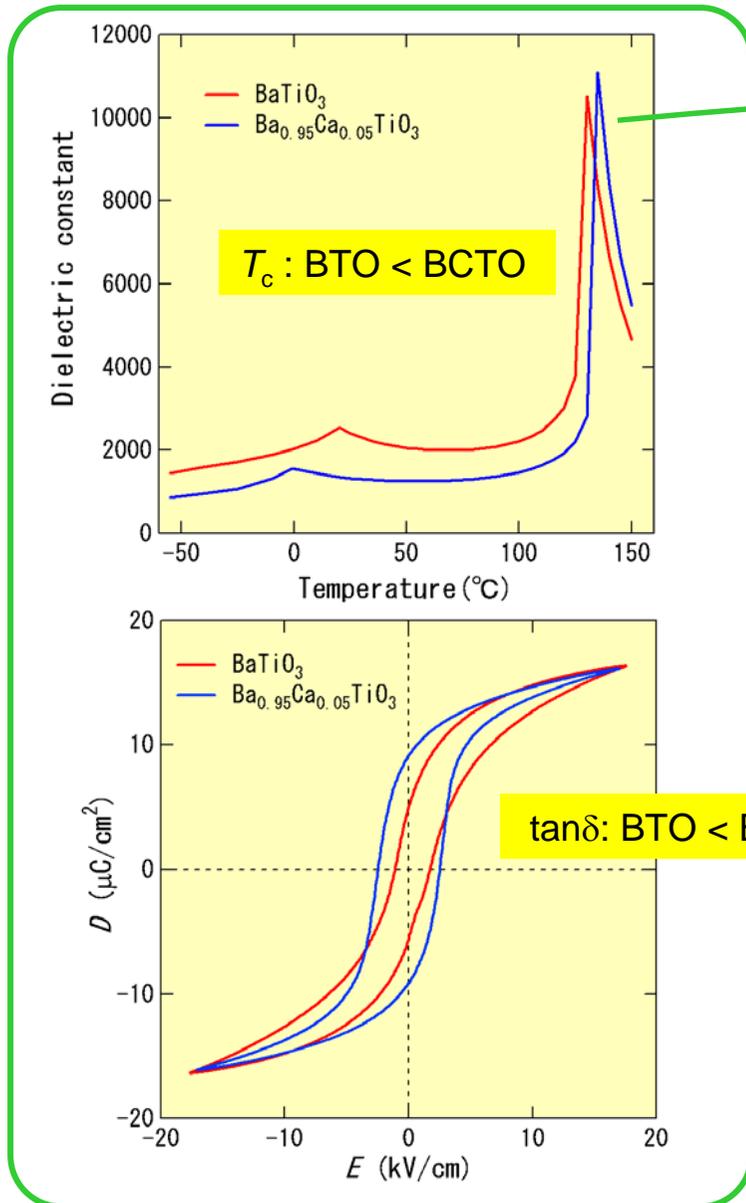
ex. 0603 type: $0.6 \times 0.3 \times 0.3$ (mm)



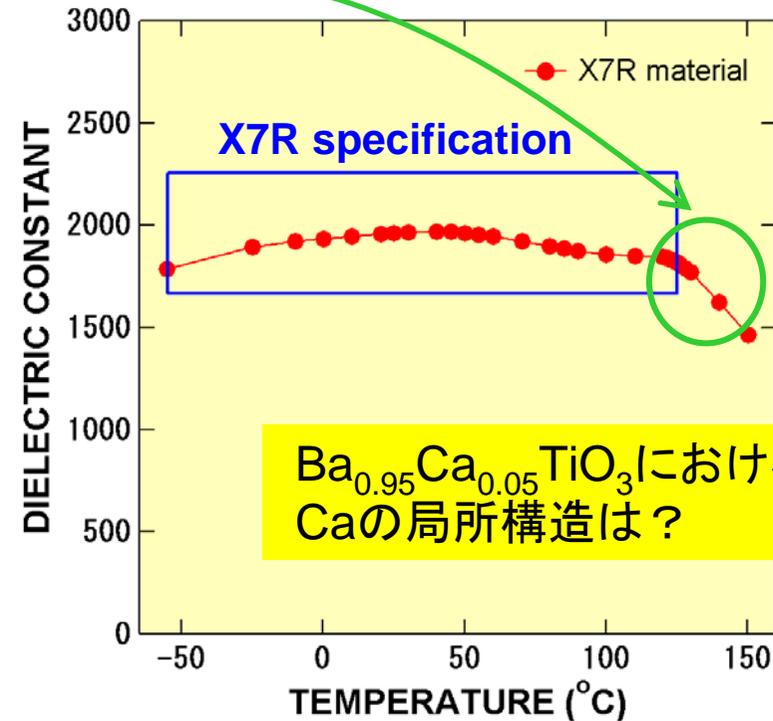
MLCCの断面模式図



誘電特性 (BTO vs BCTO)



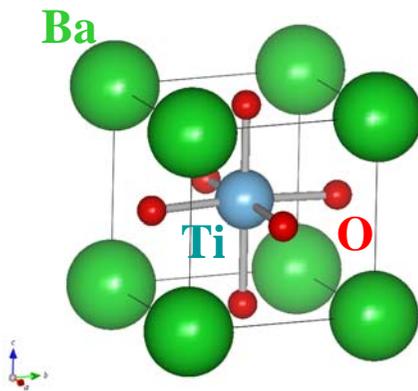
MLCCの誘電率の温度特性



Ca添加効果のメカニズムの理解
 ⇒ 高温特性の更なる改善 (電源・車載用途)

$(Ba,Ca)TiO_3$ の結晶構造

$BaTiO_3$



空間群: $P4mm$
 $a=b=3.9956 \text{ \AA}$
 $c=4.0433 \text{ \AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
 $Z=1$ (5 atoms/unit cell)

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ の格子定数

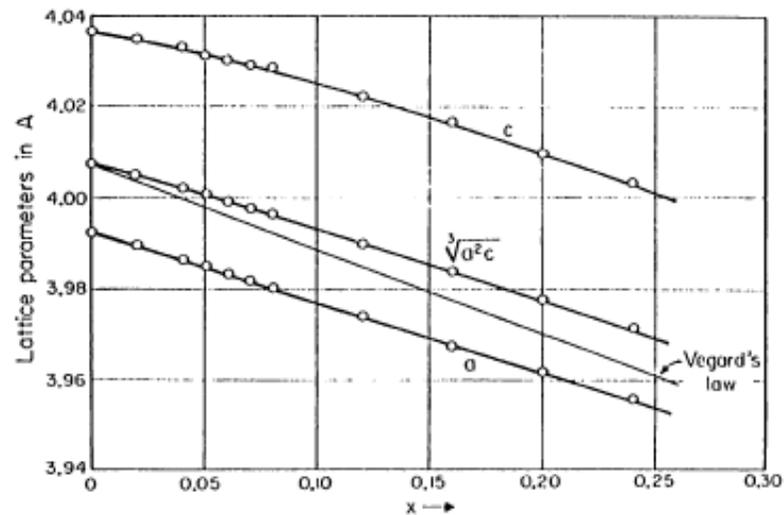
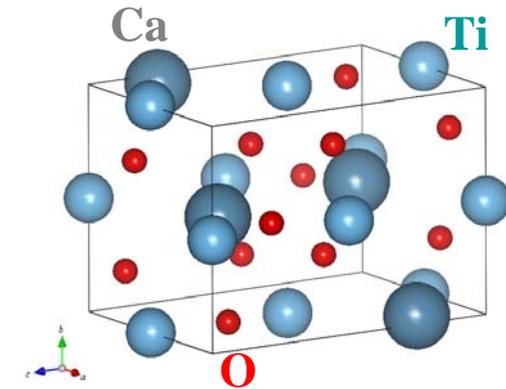


FIG. 4. Lattice parameters of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ vs molar ratio x (room temperature).

T. Mitsui *et al.*
 Physical Review 124 (1961)

$CaTiO_3$



空間群: $Pnma$
 $a=5.3789 \text{ \AA}$
 $b=5.4361 \text{ \AA}$
 $c=7.6388 \text{ \AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
 $Z=4$ (20 atoms/unit cell)

実験：Caの固溶サイト

■ 第一原理計算

- ・構造最適化
- ・原子間距離

■ XANES

(*X-ray Absorption Near Edge Structure*)

- ・Caの固溶サイト

■ EXAFS

(*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)

- ・デバイワラー因子

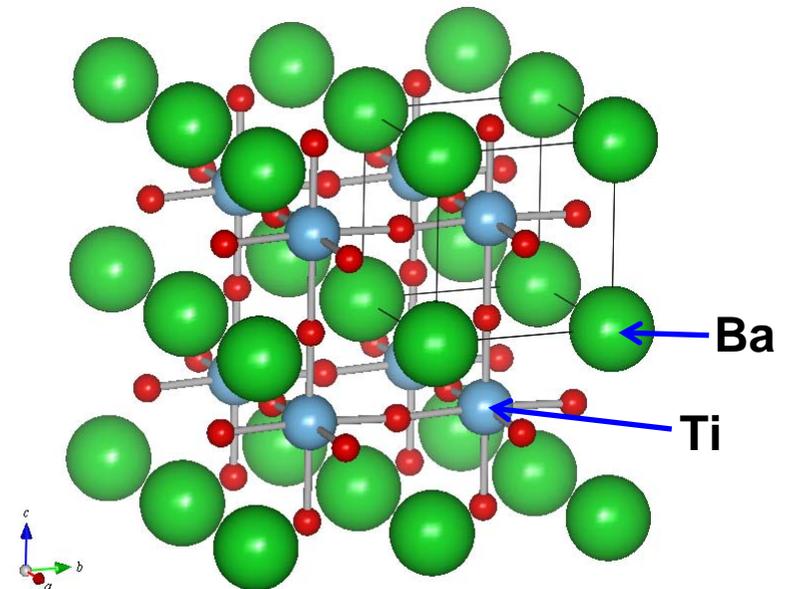
第一原理計算

SAGA-LS岡島氏による計算

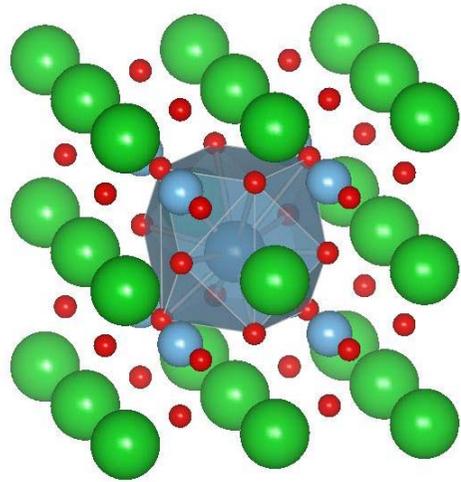
- 構造最適化 ... VASP
 - BaTiO₃ A-site 置換モデル
 - BaTiO₃ B-site 置換モデル
 } 2 × 2 × 2 supercell (40原子)
 - V1: Ti ⇒ Ca
 - V2: Ti ⇒ Ca, O欠陥(ab面内)
 - V3: Ti ⇒ Ca, O欠陥(c軸方向)
- CaTiO₃ (参照試料)
(2 × 2 × 1 supercell (80原子))

- P1の対称性で構造最適化後,
対称性を探す.

- A-site置換モデル : *P4mm*
- B-site置換モデル
 - V1 : *P4mm*
 - V2 : *Pm*
 - V3 : *P4mm*

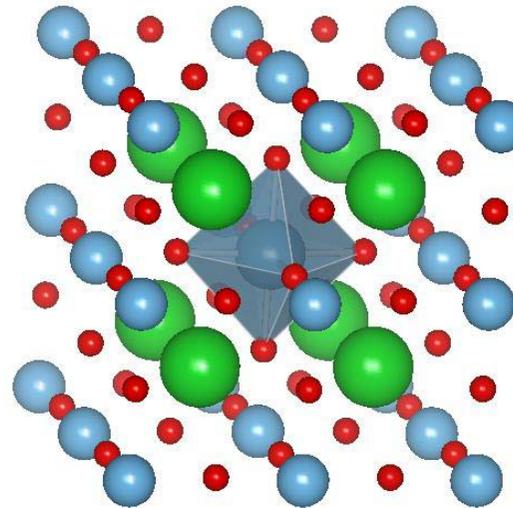


構造モデル



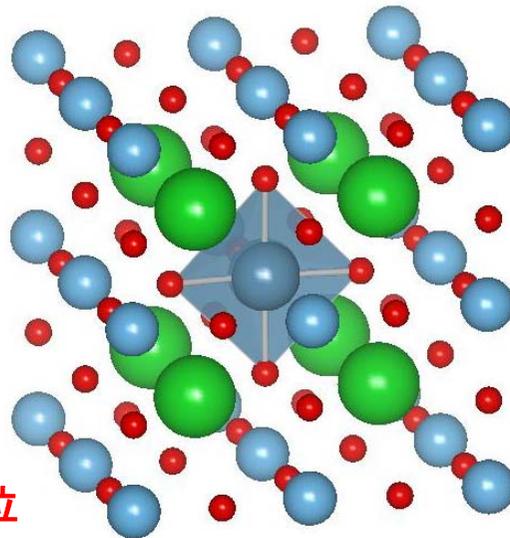
Ca-O: 12配位

BCTO
Ba ⇒ Ca



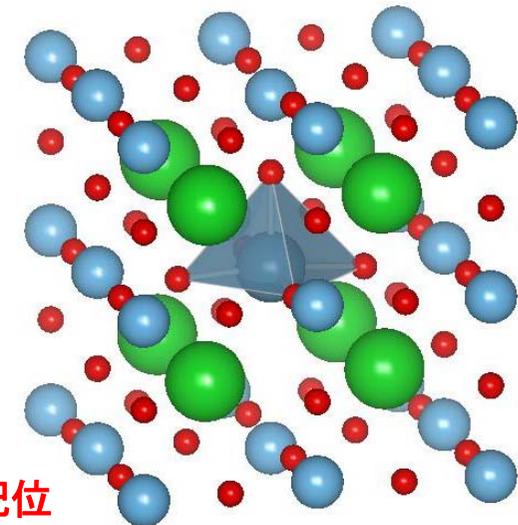
Ca-O: 6配位

BTCO_V1
Ti ⇒ Ca



Ca-O: 5配位

BTCO_V2
Ti ⇒ Ca, Vo(ab面内)



Ca-O: 5配位

BTCO_V3
Ti ⇒ Ca, Vo(c軸方向)

XANESスペクトルシミュレーション

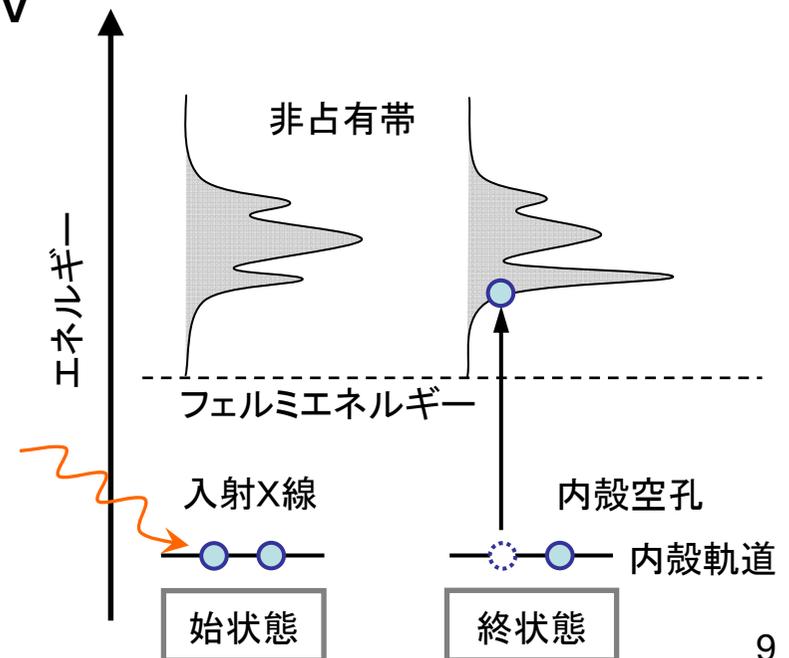
プログラム・・・Wien2k

◆Core holeを考慮した計算

◆遷移エネルギー:

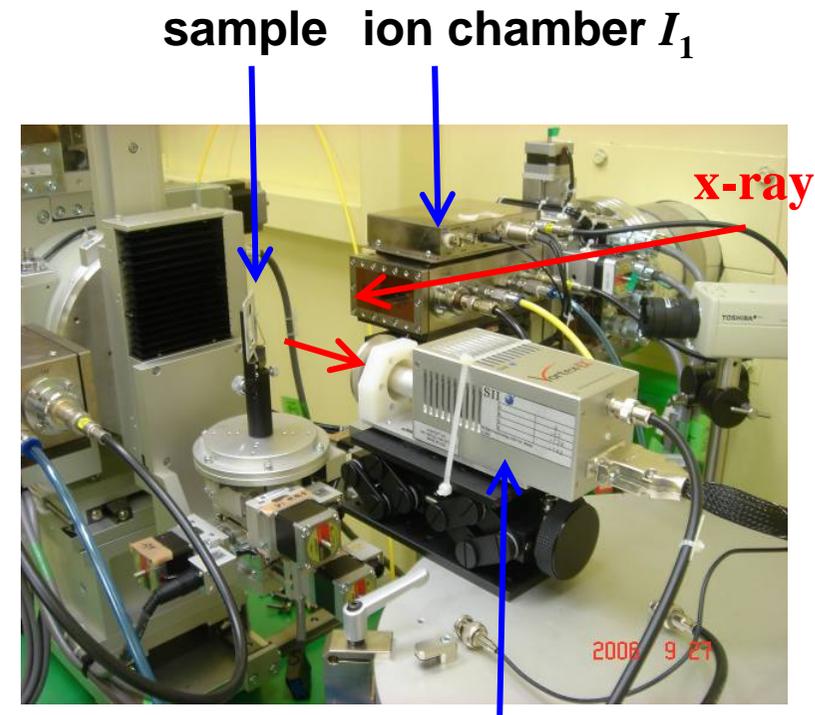
励起状態と基底状態とのエネルギー差で評価

◆ピーク半値幅 FWHM=1eV



XAFS実験 (Ca K-edge)

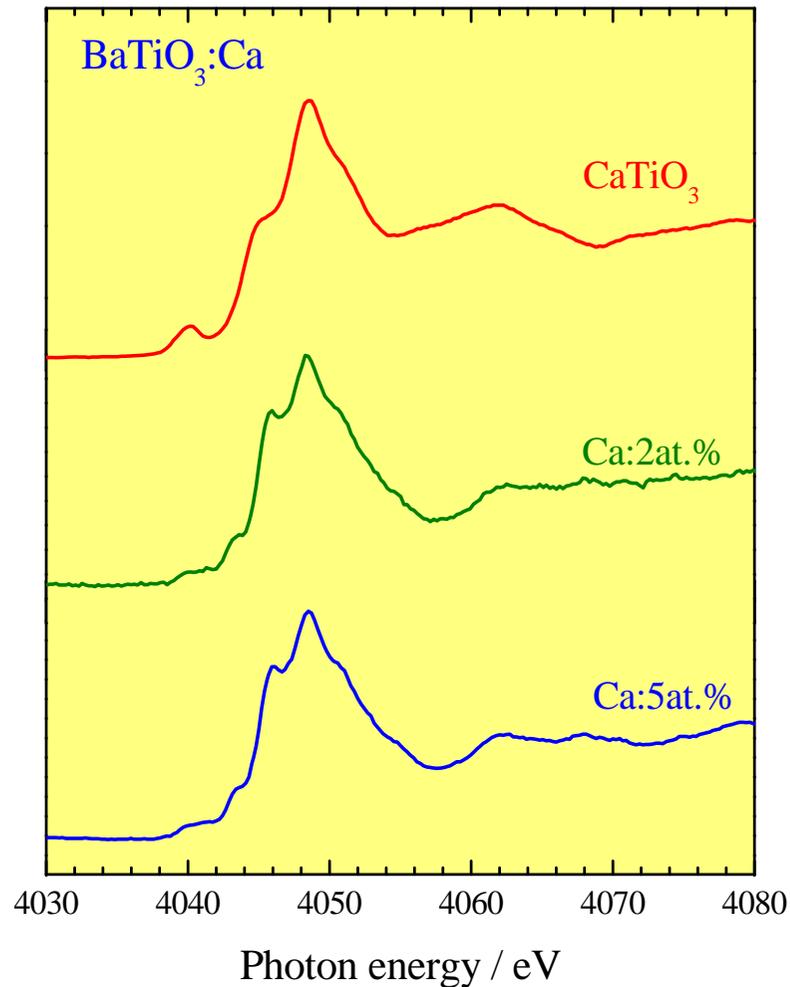
ビームライン	: SAGA-LS/BL15
単色器	: 2結晶分光器
分光結晶	: Si(111)
測定吸収端	: Ca K-edge (4.038keV)
測定法	: 蛍光法
I_0	: ion chamber (17cm)
gas	: He 70% + N ₂ 30%
I_1	: SDD Siマルチカソード検出器 有感面積50mm ²



Si multi-cathode detector (SDD)

Ca K-edge XANESスペクトル(実験)

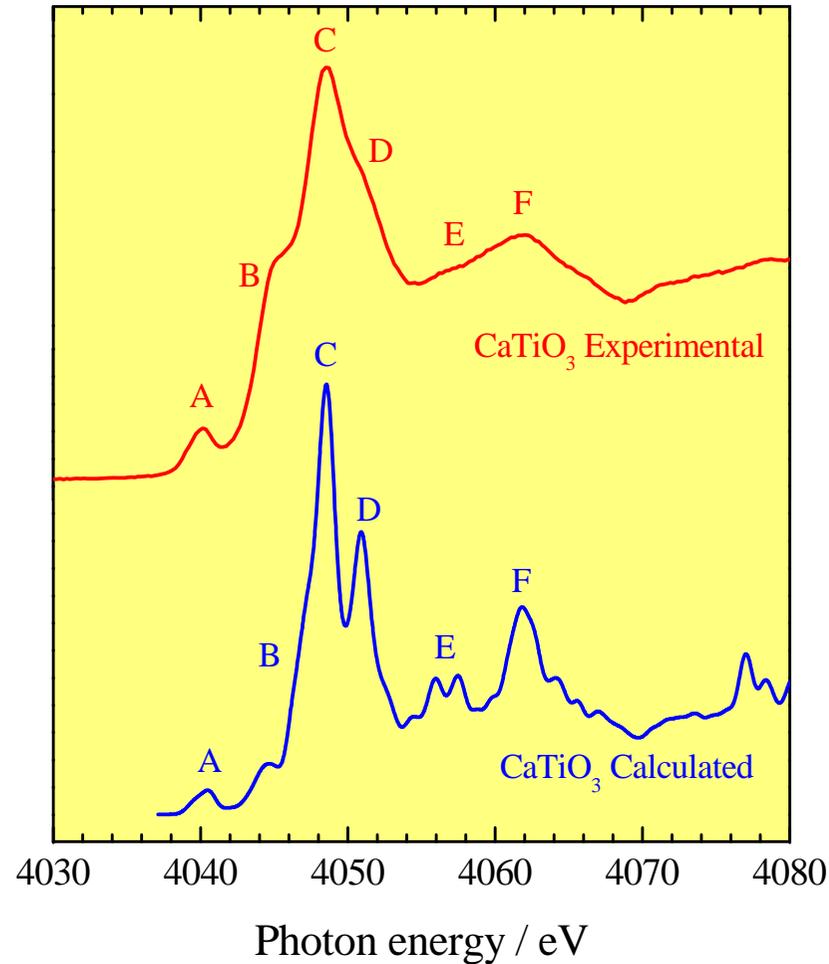
BaTiO₃:Ca



CaTiO₃とBaTiO₃:Caとの間で、メインピーク(4049eV)の低エネルギー側のスペクトルの形状に特に違いが見られる。

BaTiO₃にドーブしたCa原子の局所構造は、CaTiO₃のものとは若干違っている。

実験と計算の比較 —CaTiO₃—

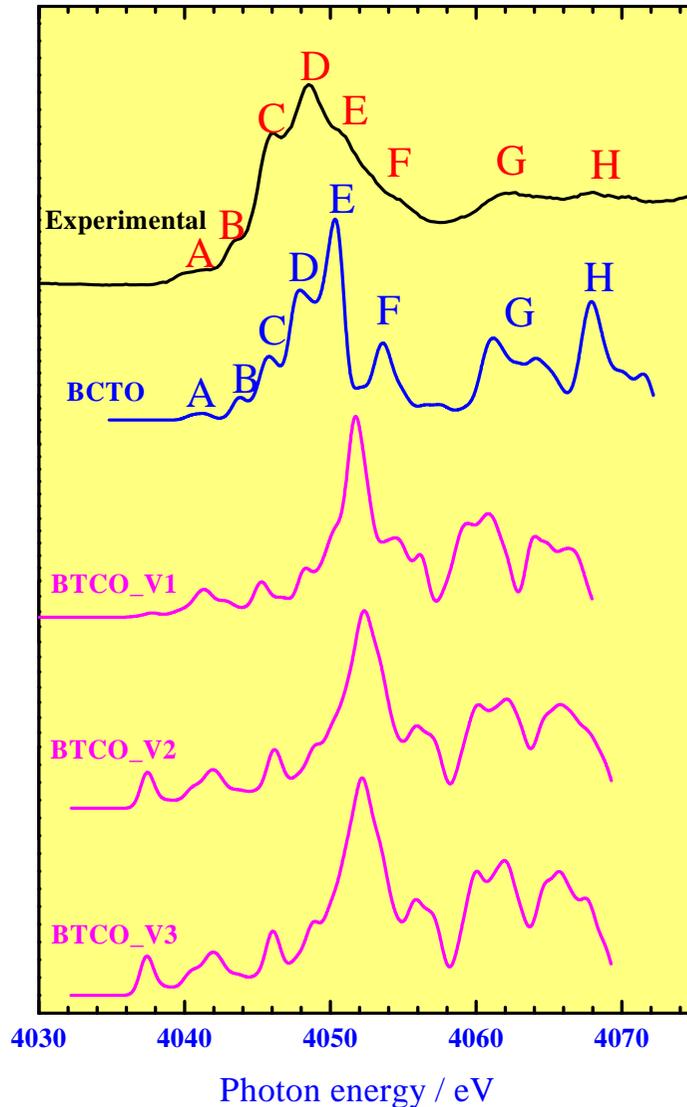


実験と計算との間で良い
一致が見られる

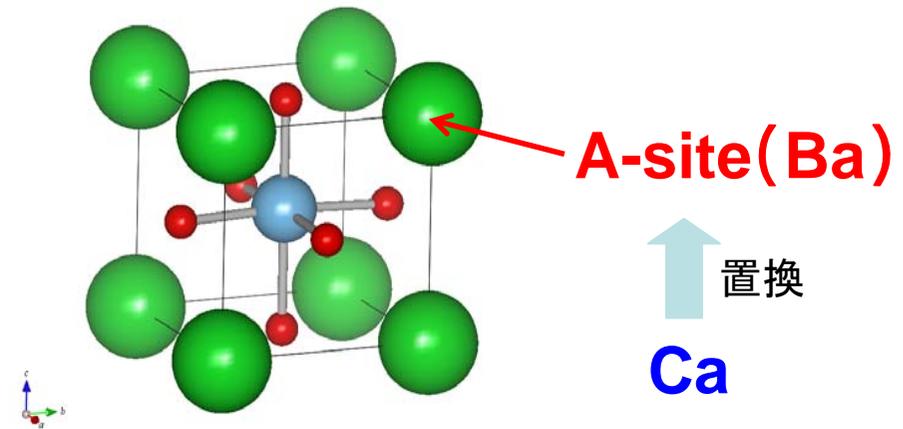
計算の妥当性

$$\Delta E = -15.8 \text{ eV} \quad (\Delta E/E = 0.39\%)$$

実験と計算の比較 —BaTiO₃:Ca—



CaがA-siteのBaを置換する
 モデルで計算したスペクトルは
 実験スペクトルを良く再現している



$$\Delta E = -15.8 \text{ eV} \quad (\Delta E/E = 0.39\%)$$

実験 : Caのoff-center原子位置

■ 第一原理計算

- ・構造最適化
- ・原子間距離

■ XANES

(X-ray Absorption Near Edge Structure)

- ・Caの固溶サイト

■ EXAFS

(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

- ・デバイワラー因子

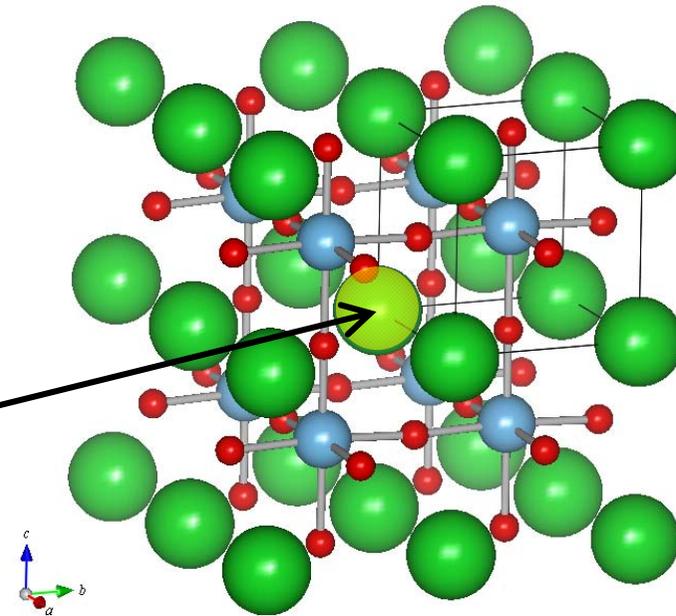
第一原理計算

化学式	: $\text{Ba}_7\text{Ca}_1\text{Ti}_8\text{O}_{24}$ ($\text{Ba}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{TiO}_3$)
Supercell	: $2 \times 2 \times 2$
プログラム	: CASTEP ver.4.0
交換相関ポテンシャル	: LDA (local density approximation)
空間群	: $P4mm$

京セラ 田中氏による計算

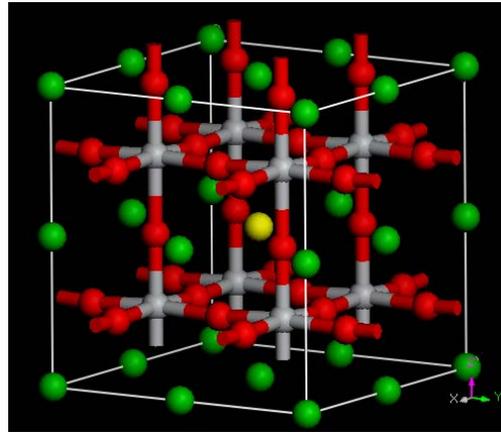
Ca置換

Aサイト置換モデル: 1/8 Ba



構造最適化: 格子定数

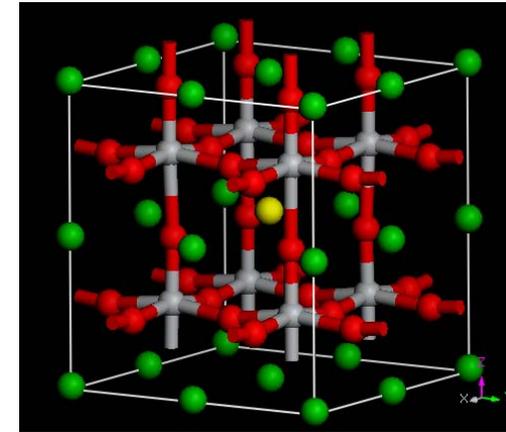
BTO



$$a = 3.935 \text{ (\AA)}$$

$$c = 3.999 \text{ (\AA)}$$

Ba_{0.875}Ca_{0.125}TiO₃



$$a = 3.921 \text{ (\AA)}$$

$$c = 3.987 \text{ (\AA)}$$

収縮

計算値

2%以内の一致

実験値

BTO

$$a = 3.991 \text{ (\AA)}$$

$$c = 4.032 \text{ (\AA)}$$

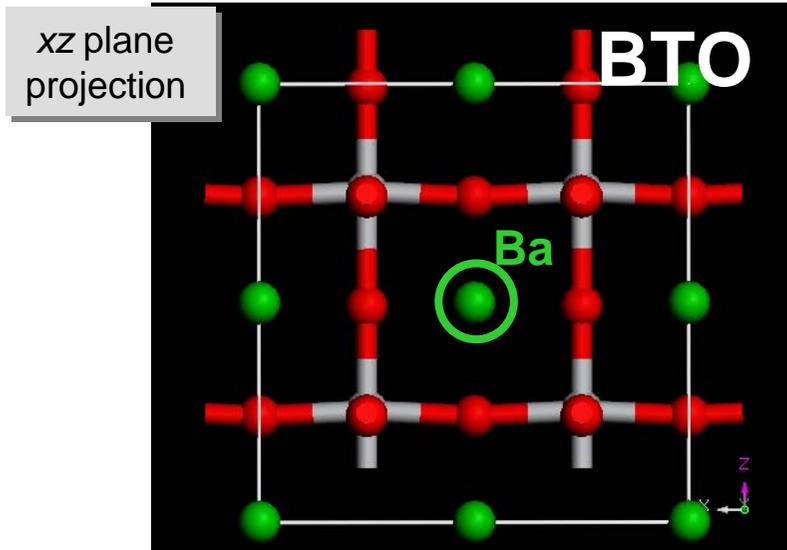
Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃

$$a = 3.987 \text{ (\AA)}$$

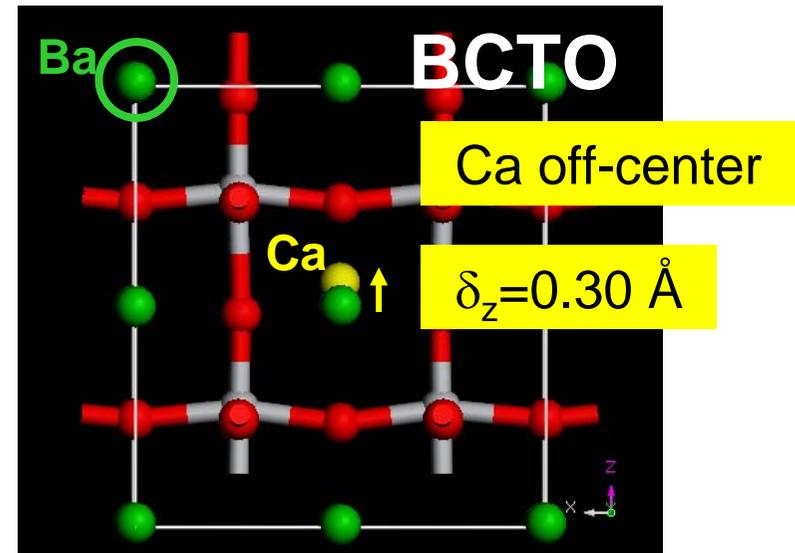
$$c = 4.027 \text{ (\AA)}$$

収縮

構造最適化



原子間距離 (Å)		配位数
Ba-O	2.763	4
	2.784	4
	2.848	4
σ^2 (Å ²)	0.0016	

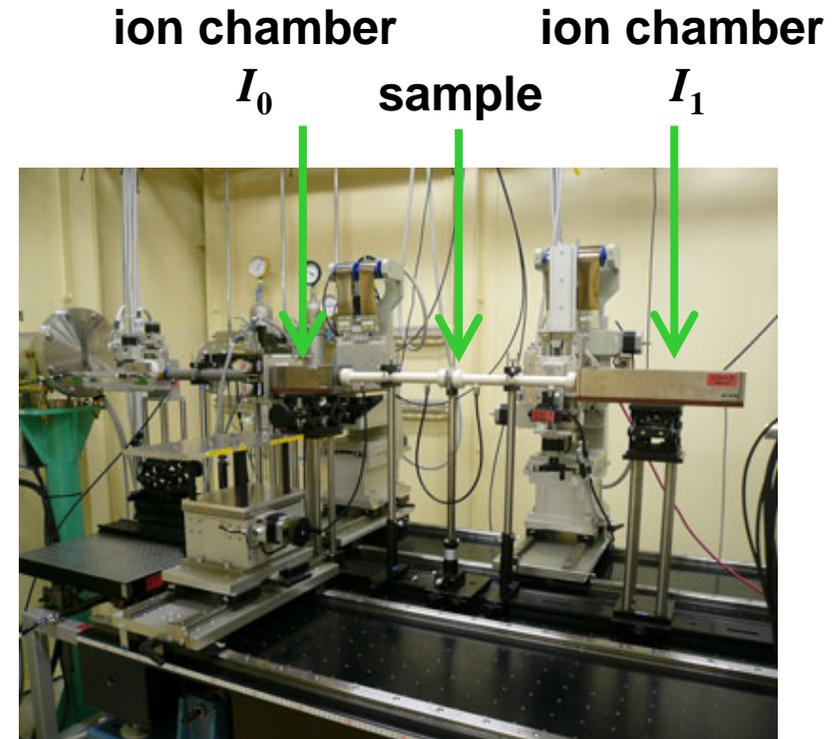


原子間距離 (Å)		配位数
Ca-O	2.493	4
	2.736	4
	3.046	4
σ^2 (Å ²)	0.053	
Ba-O	2.760	4
	2.788	4
	2.872	4
σ^2 (Å ²)	0.0025	

BTOとBCTOのBa-Oの原子間距離はほぼ同じ
Caはc軸方向に変位し、配位環境はBaと異なる

EXAFS実験 (Ba K-edge)

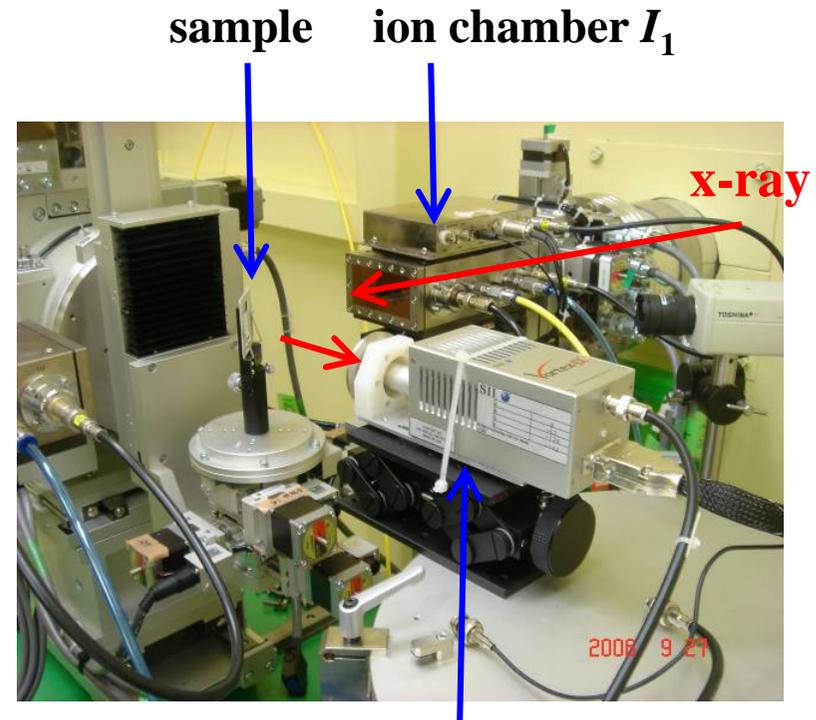
ビームライン	: SPring-8/BL14B2
単色器	: 2結晶分光器
分光結晶	: Si(311)
測定吸収端	: Ba K-edge (37.41keV)
測定法	: 透過法 (50ms/point)
I_0	: ion chamber (17cm)
gas	: Ar 75% + Kr 25%
I_1	: ion chamber (31cm)
gas	: Kr 100%



本実験はSPring-8の重点産業利用課題
(課題番号: 2007B1953)として実施しました。

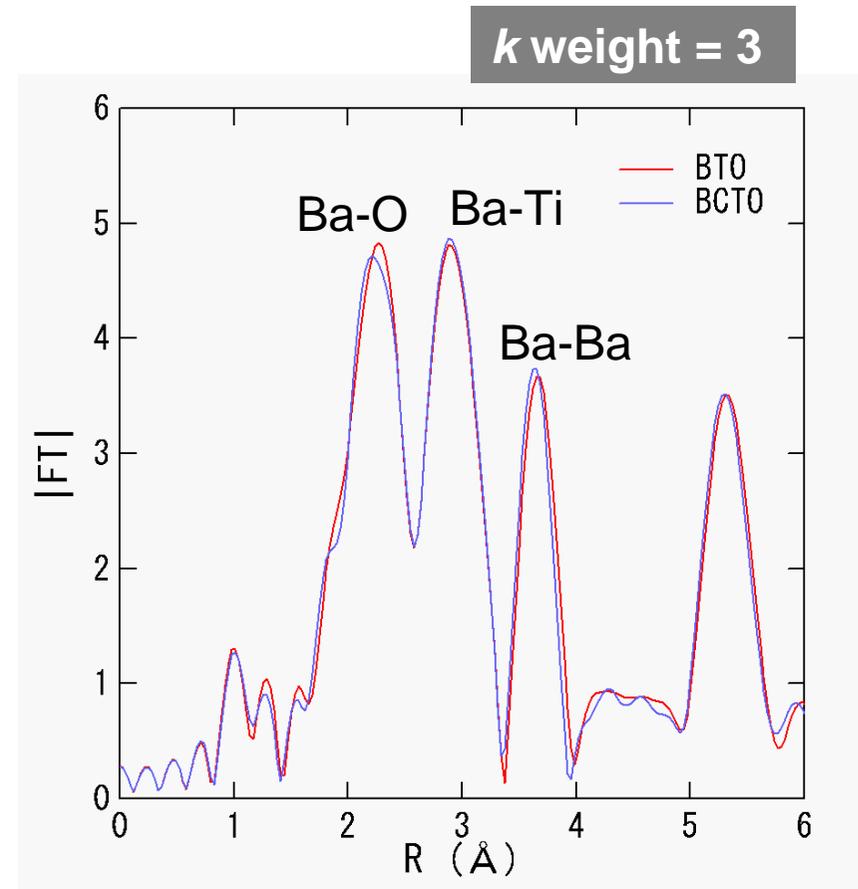
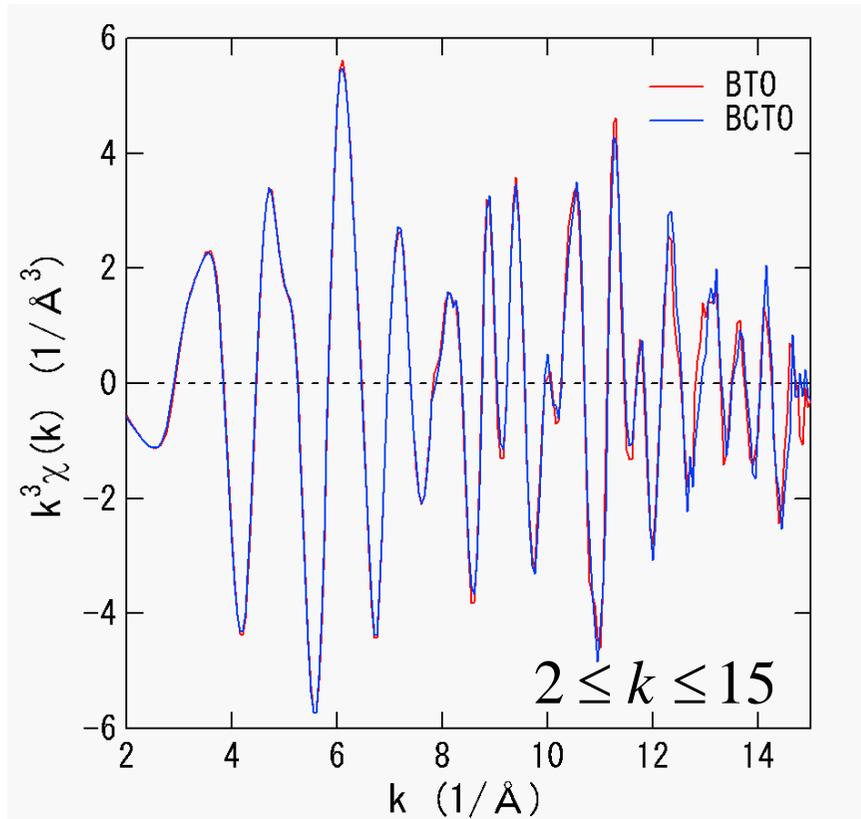
EXAFS実験 (Ca K-edge)

- ビームライン : **SAGA-LS/BL15**
 単色器 : 2結晶分光器
 分光結晶 : Si(111)
- 測定吸収端 : Ca K-edge
 (4.038keV)
- 測定法 : 蛍光法
- I_0 : ion chamber (17cm)
 gas : He 70% + N₂ 30%
- I_1 : SDD
 Siマルチカソード検出器
 有感面積50mm²



Si multi-cathode detector (SDD)

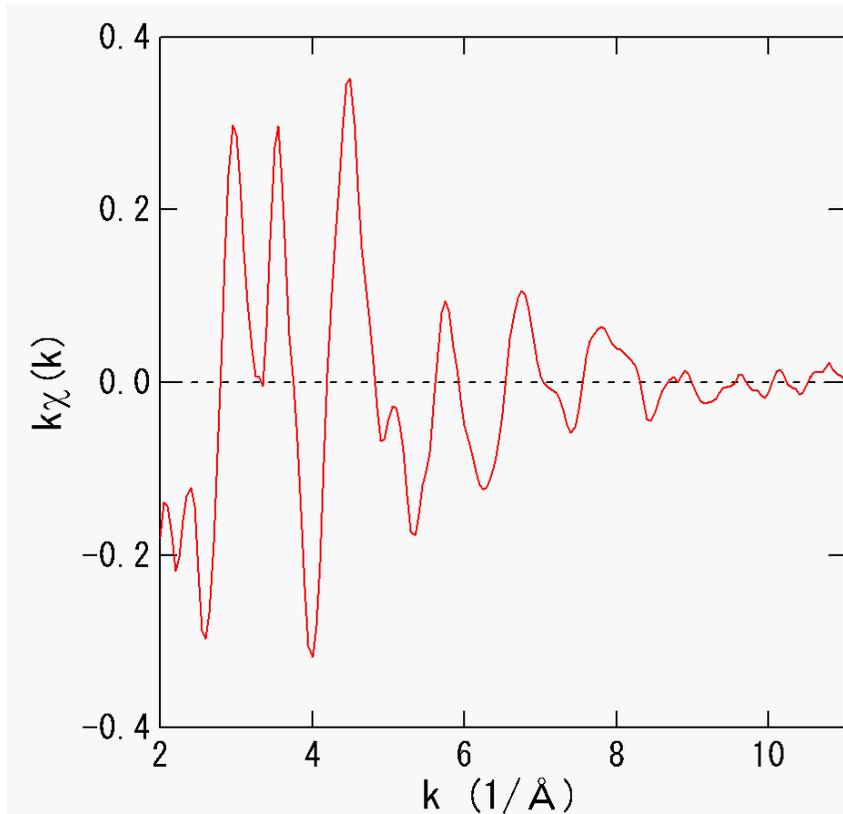
Ba K-edge EXAFS測定結果



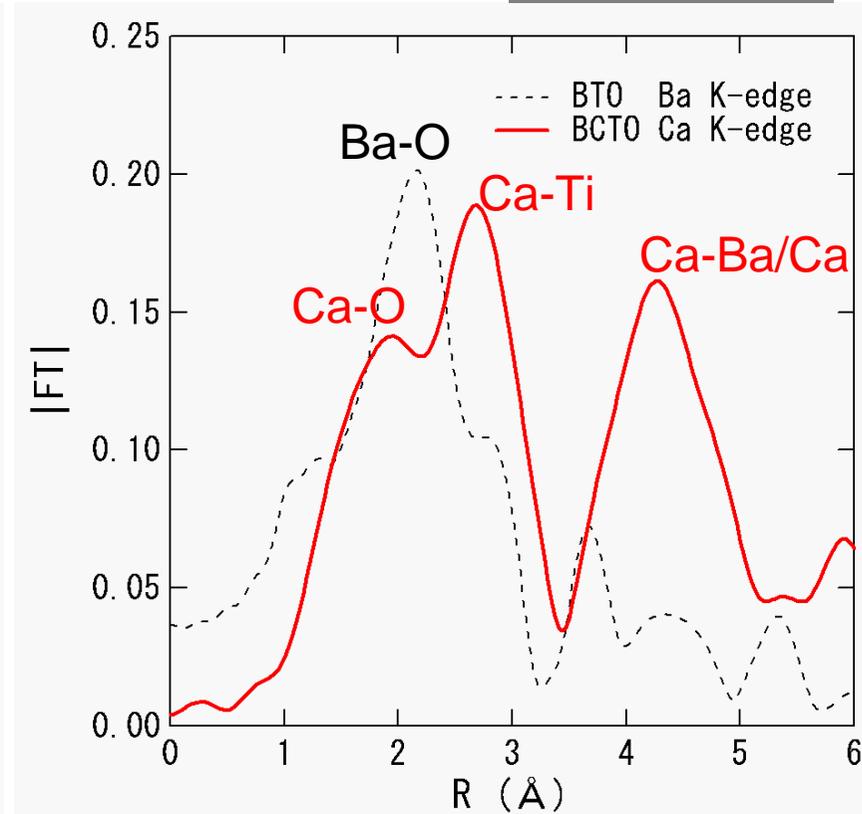
BTOとBCTOの $k^3\chi(k)$ および動径構造関数はほぼ一致

Ca K-edge EXAFS測定結果

k weight = 1



$$2.5 \leq k \leq 9$$



BTOのBa-Oのピーク強度に比べ
BCTOのCa-Oのピーク強度は小さい

フィッティング結果

Ba/Ca-O: 1シェルモデル(12配位)のフィッティング結果

Ba K-edge

		O1
BTO	R(Å)	2.82(1)
	C ₂ (Å ²)	0.008(1)
BCTO	R(Å)	2.82(1)
	C ₂ (Å ²)	0.008(1)

(参考: XRD 2.83 Å)

fitting: R空間

R範囲: 1.5~4.0

N: モデル値(固定)

 $S_0^2 = 0.88$ (固定、FEFF8.2)

dE: 共通

dR: モデルからの差分

 キュミュラント: C₂まで

Ca K-edge

		O1
BCTO	R(Å)	2.69(5)
	C ₂ (Å ²)	0.035(6)

使用ソフト:

Athena 0.8.057

Artemis 0.8.012

fitting: R空間

R範囲: 1.5~3.0

N: モデル値(固定)

 $S_0^2 = 0.92$ (固定、FEFF8.2)

dE: 共通

dR: モデルからの差分

 キュミュラント: C₂まで

計算と実験の比較

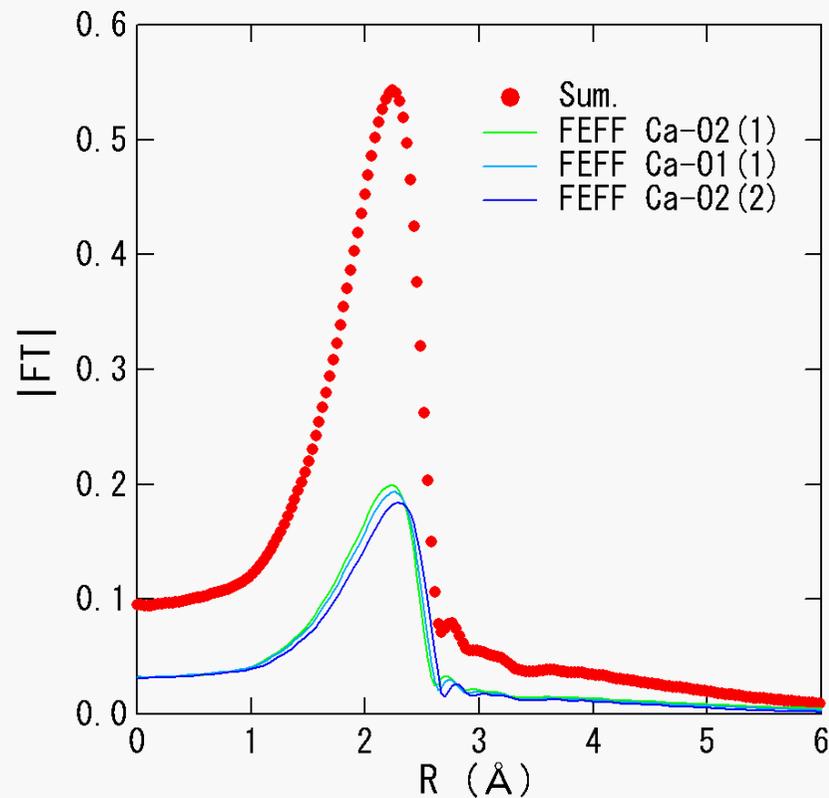
	BTO	BCTO	
	$\sigma^2_{[\text{Ba}-\text{O}]}$ (\AA^2)	$\sigma^2_{[\text{Ba}-\text{O}]}$ (\AA^2)	$\sigma^2_{[\text{Ca}-\text{O}]}$ (\AA^2)
第一原理計算 原子間距離の分散 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.125$)	0.0016	0.0025	0.053
実験 EXAFS デバイワラー因子 C_2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.05$)	0.008(1)	0.008(1)	0.035(6)

第一原理計算は絶対零度の計算である。
 正方晶(室温)における(1シェルの)静的なDWを見積もっている。
 EXAFSから計算される室温の C_2 は静的および熱振動の要因を含む。
 従って、室温における一般的な C_2 の値(0.005\AA^2)を考慮すると、
 計算結果と実験結果はコンシステントであり、
Caはオフセンタリングしていると考えられる。

BCTO Ca K-edge FEFFシミュレーション

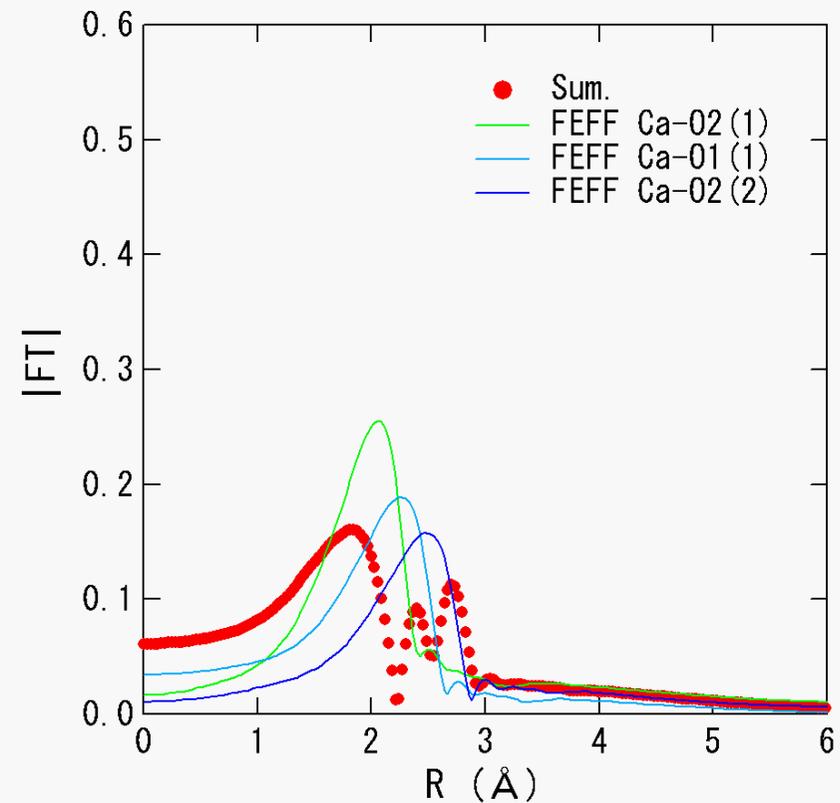
k weight = 1

Ca on-center model

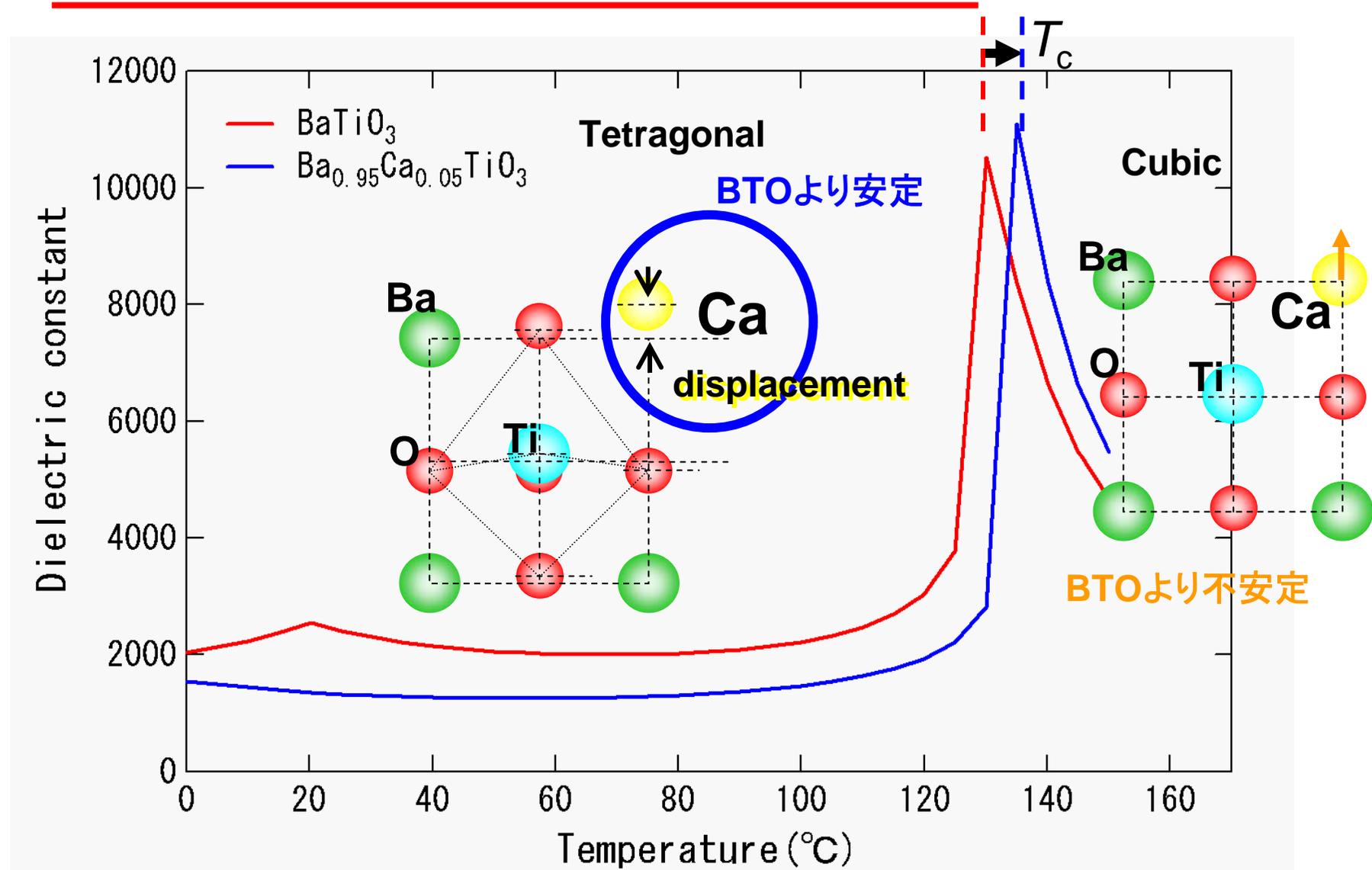


Ca off-center model

(0.3 \AA off)



誘電率の温度特性



まとめ

- 第一原理計算とXANES実験により、BCTO中のCaがBaサイトを置換していることがわかった。
- 第一原理計算によって、BCTO中のCaはBaの平衡位置から変位した位置に存在することが予測された。
EXAFS実験により得られたCa-Oのデバイワラー因子からBCTOのCaがBaの原子位置に対してオフセンタリングしていると考えられる。

今後の方針

- 高温EXAFS実験 Ba K-edge SPring-8/2007B1953
Ca K-edge PF/2008I001
- 高分解能X線回折実験 SPring-8/2008A1820

THE NEW VALUE FRONTIER



Thank you for your attention !

KYOCERA Corporation