

(様式第4号)

実施課題名※

X線回折による強誘電材料(Ba, Ca, Sn)TiO₃ならびに非鉛圧電材料 NKN の結晶構造解析

English

Crystal Structure Analysis of Dielectric (Ba,Ca,Sn)TiO₃ and Lead-free Piezoelectric NKN by using X-ray Diffraction.

著者氏名

岩堀 禎浩, 野口 博司.

English

Yoshihiro Iwahori, Hiroshi Noguchi.

著者所属

株式会社村田製作所 故障解析センタ

English

Murata Manufacturing Co., Ltd, Failure Analysis Center.

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

ビームライン BL15 に設置してあるデバイシェラー式 X 線回折計を用いて、誘電体材料の MEM/Rietveld 解析が行えないか検討した。我々は BL15 を初めて使用するため、解析用件を満たす回折パターンが測定できるか統計学的な側面から検討した。そして測定条件を最適化してから代表試料として強誘電体 BaTiO₃ を測定し、MEM/Rietveld 解析を行った。この結果、Rietveld 解析は R 因子が十分に小さくなり、バックグラウンドの強度ばらつきがやや大きい傾向であったが、回折線の統計精度が高かったため構造の精密化に成功した。

さらに MEM 解析を行うことにより電子密度分布の計算にも成功した。MEM 解析には構造因子 F(MEM)を用いて Rietveld 解析の精密化の精度を改善する MPF 法[1]を用いた。なお、他の誘電体試料は使用時間の都合で測定は行わなかった。

(English)

We examined optimal measurement condition of MEM/Rietveld analysis of dielectric materials by using Debye-Scherrer geometry's X-ray diffraction meter in SAGA-LS's BL15 beamline. Since we performed measurement in BL15 at first time, we researched optimal condition of measurement from a statistical standpoint. And after we optimized measurement condition, we performed measurement of X-ray diffraction pattern of the dielectric BaTiO₃ powder. Then we performed MEM/Rietveld analysis of the BaTiO₃.

As a result, although the background of the X-ray diffraction pattern was high a little, we could refine the crystal structure using Rietveld analysis with small R-factor. Because the peak profile was high accuracy.

In addition, we could calculate the electron density distribution by using MEM analysis. And we performed improvement of analysis precision of Rietveld refinement by reusing structure factor "F(MEM)" named MPF method[1] for MEM analysis.

Although, we didn't perform measurement of other dielectric material because we didn't have time of measurement in this time.

2. 背景と研究目的：

強誘電体 (Ba, Ca)TiO₃ は信頼性の高さから小型積層セラミックコンデンサに広く使用されている。近年, (Ba, Ca)TiO₃ の A サイトに Sn を置換する事で高い誘電率発現とキュリー温度の高温側シフトが見い出され[2, 3]。高温域での温度補償に適した材料として期待されている。この材料の誘電率とキュリー温度シフト量は Sn と Ca の固溶濃度に依存しているようであるが, メカニズムは十分に明らかになっていない。そこで誘電特性発現メカニズムを結晶構造解析により明らかにし強誘電性の高くなる Sn と Ca の固溶比を決定したい。なお Sn の置換サイトは XANES の第一原理計算より A サイトであることが示唆されている[2]。

次に, 近年, 非鉛非ビスマスの圧電材料開発が環境負荷の軽減ならびに新しいクリーンエネルギー源として注目され開発が急がれている。これらの材料系の一つに (Na, K)NbO₃+MTiO₃ があり, M(Mg, Sr, Ca など) の固溶濃度にてキュリー温度が制御出来ることを見出されている[4]。我々は CaTiO₃ を用いて実用性のある圧電 d 定数の制御を試みているが CaTiO₃ 固溶濃度に敏感であり安定した制御が十分に行えていない。そこで結晶構造解析から圧電 d 定数の制御因子を見出し実用域で安定動作を保証する材料設計支援を行いたい。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

実験する誘電体試料の作製法について表1に示す。強誘電体 $\{(Ba, Ca)_{(1-y)}Sn_y\}TiO_3$ は, BaCO₃, CaCO₃, SnO₂, TiO₂ を所定の組成比になるよう秤量したのち, 粉碎混合, 脱水の工程を経て, 1100°C で焼成した。実験時に粉末として扱い易いように通常より 200°C 低温で焼結させた。

表1 測定誘電体試料の作製方法

組成→	$\{(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{(1-y)}Sn_y\}TiO_3$ y = 0 and 0.06	$\{(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{(1-y)}Sn_y\}TiO_3$ y = 0 and 0.06	$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3+xCaTiO_3$ y = 0, 0.03, 0.06, 0.09
合成法	固相法	固相法	固相法
仮焼温度	なし	なし	950°C
焼成温度	1100°C	1100°C	1200°C

$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3+xCaTiO_3$ は, 各原料を所定の組成比になるように秤量したのち, 粉碎混合, 仮焼粉碎, バインダー投入したのち脱水して単板成型し1200°Cで焼結させた。その後, 粉碎し測定用の試料とした。本試料はキュリー温度や電気特性を測定するため単板状に成型した。

また, 結晶構造解析のリファレンス試料として弊社で作製した高純度 BaTiO₃ を検討用に測定した。作製方法は一般的な固相法を用い1100°Cで焼成して平均粒子径3~5 μmの粉末にした。

次に実験概要を述べる。本課題の最終的な目標はいずれも MEM/Rietveld 解析 (MEM: Maximum Entropy Method) による結晶構造解析を行うことにある。(Ba, Ca)TiO₃+Sn においては Ca の固溶濃度と Sn の固溶濃度と固溶結晶サイトの関係性を明らかにし, Sn 固溶濃度が高いほど誘電特性が改善するという第一原理計算の検証を行う。さらに (Na, K)NbO₃+CaTiO₃ では CaTiO₃ の固溶サイトと量を正確に求め MEM による電子密度解析から原子の結合にどのような変化が生じ, 誘電性の発現にどのような影響を与えているのかを明らかにする。

MEM/Rietveld 解析には, 汎用装置では得られない十分に高次の回折線を高い P/B 比で測定する必要がある。そこで BL15 物質科学ビームラインのデバイセラー光学系+イメージングプレートの組み合わせにより, 高次の回折線まで広く取得した。また Ba を含む材料による X線吸収の影響をなるべく抑えるため高エネルギーの放射光を使用した。

ただ今回初めての利用となるため、施設担当者の方と打ち合わせた上、精度良い回折データの収集に必要な測定条件の検討から開始した。ゆえに前述した試料は持ち込むが、全て測定することが必要最低条件ではない。より better な測定条件を決定する事に主眼を置き実験を行った。検討の中で測定条件がある程度決定出来れば、時間の許す限り測定に努めた。

今回、測定に使用したBL15に設置されたX線回折計の光学系を図1に示す。

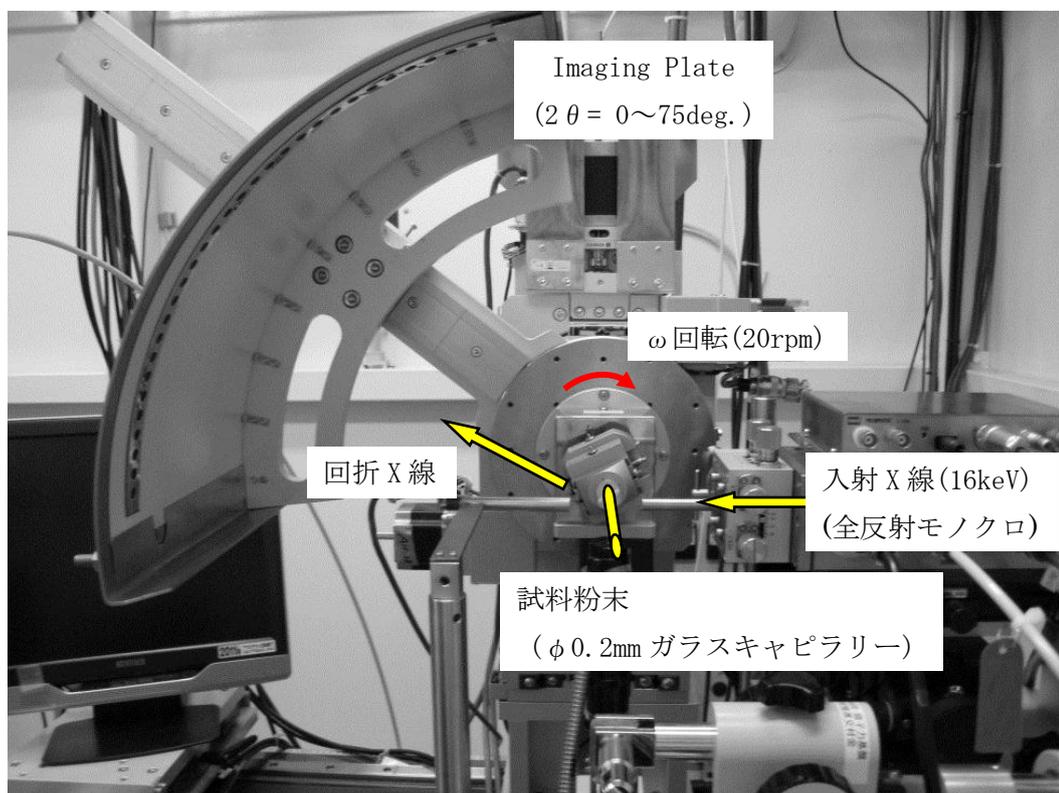


図1. BL15ビームラインに設置されたDebye-Scherrer 光学系とImaging Plate.

測定する粉末は沈降法で粒度分布を揃え平均粒子径が $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ になるように調整した（事前準備）。次に内径 0.2mm のリンデマンガラスキャピラリー先端に粉末を 1cm 程度充填し、全体で 3cm 程度の長さになるようのりしろを残して大気中で密封した（片方は溶接）（事前準備）。

試料はデバイシェラー光学系に基づきゴニオメーターの中央に置く。さらに試料を ω 回転（キャピラリーが自転軸になるよう回転）させX線 (16keV) を照射した。 2θ の測定範囲は $4^\circ\sim 120^\circ$ ($d=0.45\text{Å}$) で行った。

測定条件が最適化出来た後の手順は、最初に NIST640C (粉末 Si) を短時間 (15 分) で測定した。このデータはゼロ点シフト補正、角度補正関数、波長算出用に用いた。測定終了後、空のリンデマンガラスキャピラリーをバックグラウンド補正用に測定した。

4. 実験結果と考察

4-1. 測定条件の最適化

我々は最初に測定時間の最適化検討を行った。なぜなら MEM/Rietveld 解析には Peak/Background 比 (以下 P/B 比) が十分に高い回折線データが必要だからである。リファレンス試料は、MEM/Rietveld 解析の実績がある弊社の BaTiO₃ 粉末を用いた。与えられた測定時間を考慮し、15min、60min、120min の露光時間で、BaTiO₃ の第一強線 (101) 強度と $2\theta=28^\circ \sim 31^\circ$ のバックグラウンド強度の平均値を算出し P/B 比を比較した。露光時間に対するバックグラウンドの統計変動と P/B 比の結果を図 2 に示す。

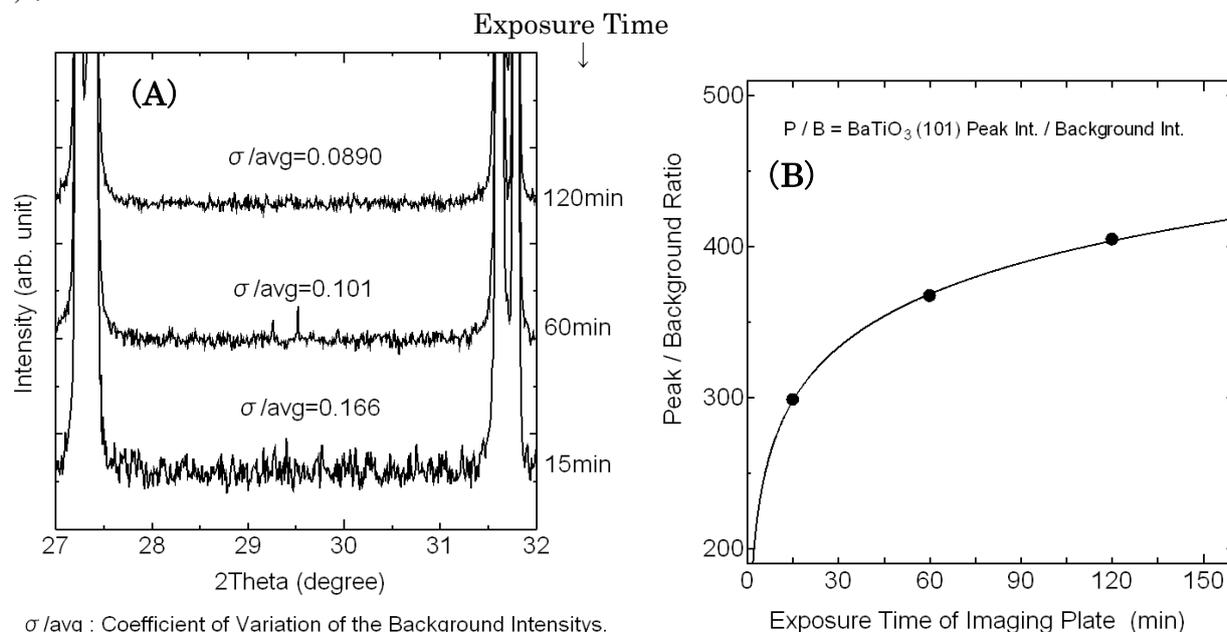


図 2. Peak/Background Ratio of BaTiO₃ (101)

(A) Background Intensity and C.V. Values. (B) Relationship Exposure Time and P/B Ratio.

図 2 (A) にはバックグラウンド強度の C.V. Value (変動係数値) を示した。イメージングプレートへの露光時間が 15min から 120min になると変動係数は約 50%改善した。加えて、図 2 (B) は露光時間に対する P/B 比の関係をプロットした。120min が最も高いが、さらに露光時間を延ばせば改善する可能性が考えられる結果となった。しかしながら実際の測定は、イメージングプレートの長さの制約から、 2θ の低角度側と高角度側を分けて測定する。このため実際の測定時間は 120min × 2 回 = 240min にもなり、与えられた測定時間 (600min) 内で測定を行う場合、このあたりが適当ではないかと判断した。

予想外に測定時間が掛かる事が分かったため、今回の課題では、予定していた強誘電体と圧電体の測定は断念し、BaTiO₃ のみとした。

4-2. Rietveld Analysis

次に、得られた BaTiO₃ の回折パターンを基に Rietveld 解析を行った。結果を次頁の図 3 に示す。Rietveld 解析のソフトウェアは RIETAN-FP (Ver. 1.62b) [5]を用いた。使用波長は NIST (640C) の回折線位置から、 $\lambda = 0.772988(5)$ であった。計算初期値の格子定数は、過去に同じ試料を SPring-8 にて測定し、算出した値を用いた。

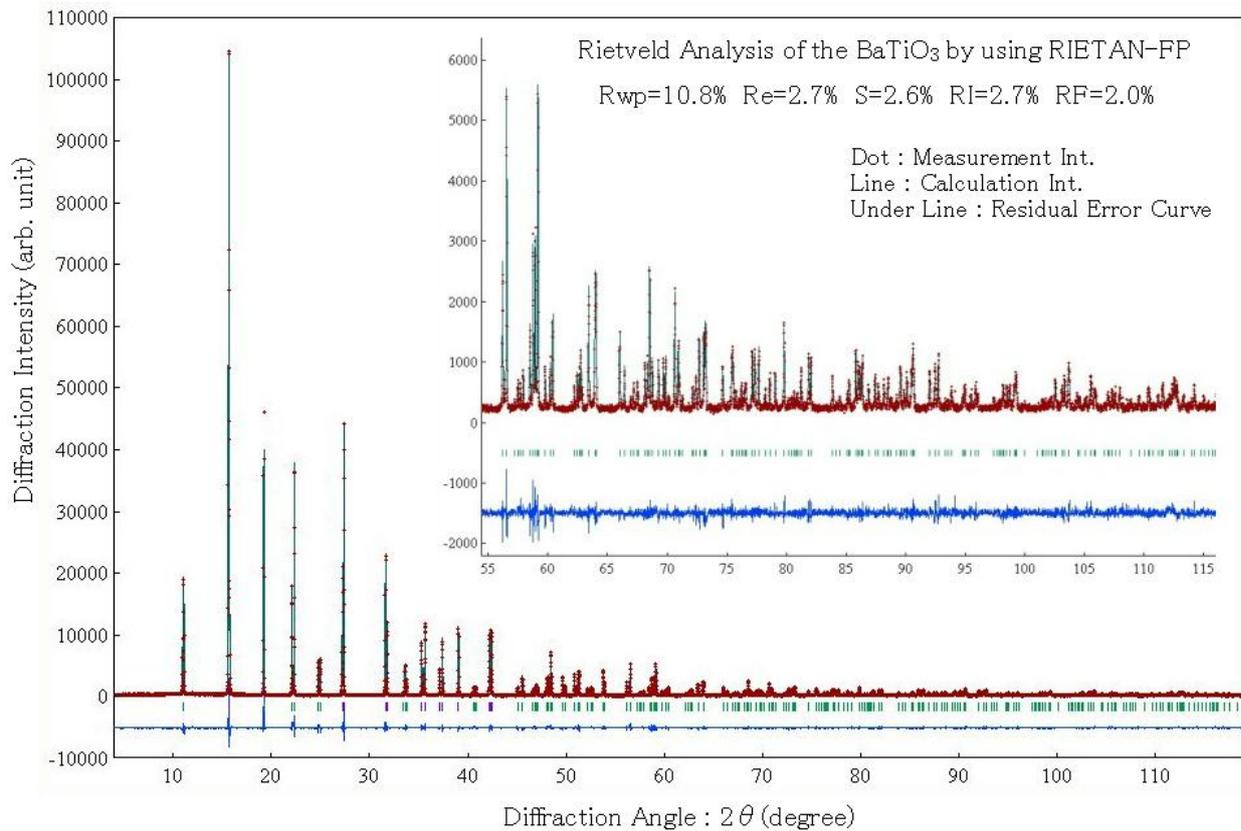


図 3. BaTiO₃ の Rietveld 解析結果パターン

各 R-factor は Rietveld 解析結果の信頼性指標. Rwp は残差二乗和, Re は統計的に予想される Rwp の最小値, $S = Rwp / Re$ (理想値は 1). RI と RF はそれぞれ回折強度と構造因子の R-factor.

図 3 の各信頼性因子と残差曲線からみて比較的良好な計算収束が行えた. 信頼性因子 S の値は, 1.2 前後が計算収束の目安として推奨されている[6]が, ピーク本数や重なりによりさまざまであり一概には言えない. また放射光を利用した実験では S の値が大きくなる傾向になることが知られている (今回も 2% を越えておりやや高い. ただ RI や RF が十分に低いため, 精密化の計算は精度良く行われたと判断した).

次に RIETAN-FP による精密化後の主な結晶構造パラメーターを表 2 に示す.

表 2. Crystal structure parameter of dielectric BaTiO₃ after refinement.

変数	最小二乗法による精密化後のパラメーター値	
格子定数 { $a = b$ (Å), c (Å)}	3.99277 (2),	4.03612(2)
Ba { x, y, z , B (Å ²)}	0, 0, 0,	0.306(6)
Ti { x, y, z , B (Å ²)}	1/2, 1/2, 0.502(1),	0.13(2)
O1 { x, y, z , B (Å ²)}	1/2, 1/2, -0.027(2),	0.24(7)
O2 { x, y, z , B (Å ²)}	1/2, 0, 0.482(2),	0.25(4)

空間群は P4mm (99) の正方晶系. 構成元素の{}内は規格化原子座標と等方性熱 (原子) 変位パラメーター (B). 各数値の最小桁の()は計算ばらつきを示す.

表 2 の原子座標の変位から分極はスレーターモード (チタンと, 配位酸素の反位相変位) であった. これは, 過去に SPring-8 の回折パターンを用いた結果と合致する.

4-3. 電子密度分布の計算

Rietveld 解析から十分に小さい d 値 ($\sim 0.45 \text{ \AA}$) が得られたため, MEM (Maximum Entropy Method) を用いて電子密度分布を評価した. 解析には PRIMA (Ver. 3.6b) [5] を用いて行った, 図 4 に BaTiO_3 の電子密度分布を示す.

MEM Analysis by PRIMA and MPF Method.

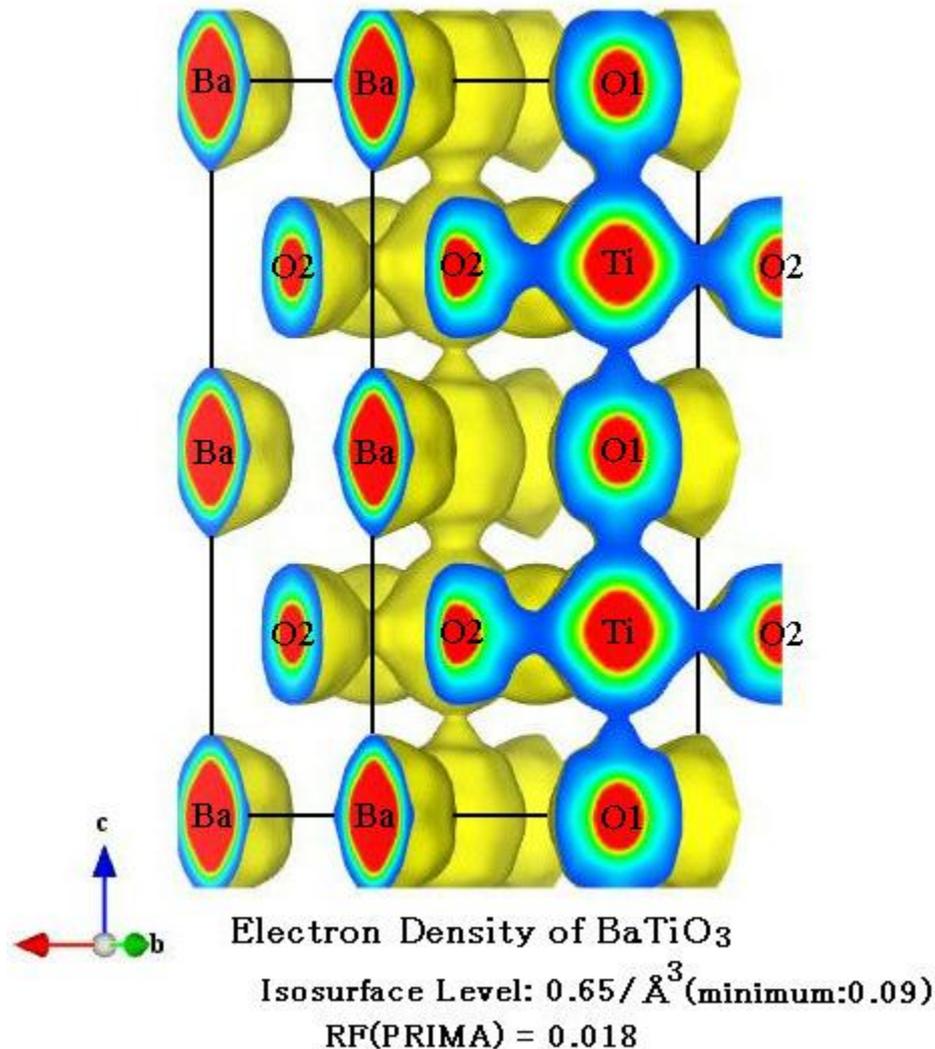


図 4. BaTiO_3 の電子密度分布

MEM の信頼性因子 (RF) は 0.018 (18%) と十分に低く, 推定モデルとしては確からしいと考えられる. 黒線は見易いように c 軸方向に 2 セル分を描いており, Unit Cell を示すものではない. 描画には VESTA2 [7] を使用した.

PRIMA の計算は MPF 法を用いて極力 Rietveld 解析による構造バイアスが掛からないような構造因子を算出して行った. MPF (MEM based Pattern Fitting) 法は RIETAN-PF から得られた構造因子 F (RIETAN) を基に PRIMA で電子密度計算を行い, 得られた構造因子 F (PRIMA) を RIETAN-FP へフィードバックし, $F(\text{Rietveld})$ を改善する手法で, 数回繰り返す事により最も確からしい解を得ることが出来た.

主成分が BaTiO_3 の電子密度分布解析についてはすでに多くの報告があり (たとえば [8, 9] など), 今回の結果も 6 配位している Ti イオンが酸素イオンと相対的にシフトし自発分極を発現している様子が認められた.

次に BaTiO₃ の (200) 面の電子密度面の等電子密度面を描画し、ペロブスカイト構造の共有結合性を確認した。(200) の等電子密度面を図 5 に示す。

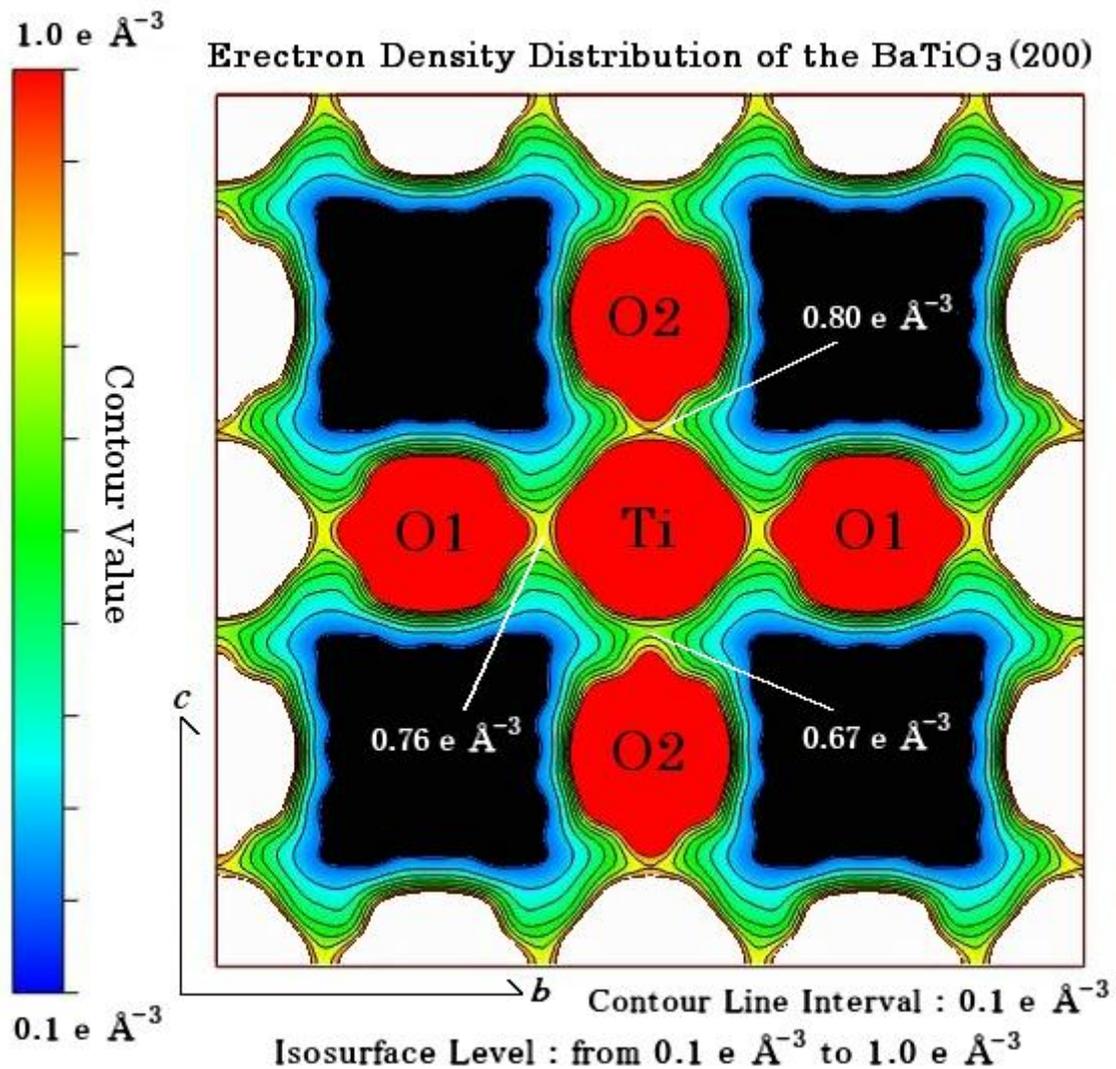


図 5. BaTiO₃ の等電子密度面と Ti-O1, Ti-O2 の最小電子密度値

Ti を中心に描いた等電子密度面. 6 配位中の Ti が c 軸方向に歪んでいる様子が分かる. 等電子密度面のバックグラウンド値は $0.2 \sim 0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ であった.

本試料の c/a 比は 1.011 であり BaTiO₃ では比較的高い正方晶性を持っている. Ti-O2 (短距離の方) の最小電子密度値は図 5 より, $0.80 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ で他の酸素の電子密度より高くなっており共有結合性が強い. 固溶元素や格子に掛かる応力由来の歪みにより共有結合性は変化し, この最小電子密度が変化する. この変化は材料の基本的な物性値や誘電特性などの電気特性とも密接に関連しており, 最小電子密度を考慮した材料設計を行えば, さまざまな使用環境 (温度変化による相転移点変化など) における材料の信頼性 (平均的な寿命や疲労劣化度) を評価する指標になると考えられる.

一つの例として, この図の電子密度データから Ti の価数を計算してみた. 方法は Ti の位置を原点に取り半径を最小電子密度 $0.80 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ の位置 (半径: 0.95 Å) に指定して電子数を積分した. この結果 Ti の総電子数は 18.4 となり, ほぼ Ti^{4+} であった. MEM から求められる価数は XPS など表面分析機器に比べると平均的な情報に基づいており, 元素固溶によるキャリアの形成状態を知ることで有効な材料設計または品質管理指針となる.

4-4. MEM の信頼性評価

電子密度は Rietveld 解析の構造因子 $F(\text{Rietveld})$ を使用して計算する。そこで、計算された電子密度解が統計的に正しいものなのか確認しておく必要がある。具体的には MEM を行うにあたり、“Unit Cell に配置された (ばらまかれた) 電子はガウス分布に従う”という前提 [6]よりその真偽を評価する。通常は 1000 個程度の $F(\text{Rietveld})$ から計算するが、無機物で正方晶のように比較的対称性の高い物質は物理的に無理である。今回の BaTiO_3 の場合は 271 個の $F(\text{Rietveld})$ から計算初期の電子分布を見積もった。

具体的には、MEM では誤差 (装置などに依存) σ の範囲内で構造因子 $F(\text{Rietveld})$ と一致する密度分布を求める。 σ がガウス分布しているか否かは、次式で求めた。

$$\varepsilon (\text{gauss}) = \frac{|F(\text{PRIMA})| - |F(\text{Rietveld})|}{\sigma}$$

ε の分布を図 6 に示す。 ε の分布はガウス分布に類似している結果が得られた。このことは、電子密度分布が MEM を行っても良いデータであるという前提条件をクリアしていることを示している。

この結果は MPF 解析を行った後に得られたものである。MPF 解析を行う前の ε 分布はローレンツ関数的な広がりを持っており正しい電子密度ではなかった。

MEM の信頼性を定量化することは難しいが、上記の結果をガウス関数とフィッティングして残差二乗和などを求めることが考えられる。

5. 今後の課題：

今回の測定から、SAGA-LS では MEM/Rietveld 解析が、精度の程はやや不確定だが、実行できることが分かった。ただし、実測定においては、広い d 値を得るために 4 時間の測定時間が必要なのがわかった。SAGA-LS では BL7 に高エネルギーの回折ラインを置かれるようであり、機会があれば対価格比に優れた本施設で実験を行いたい。

また、今回測定を断念した材料については、早急に測定施設を探し測定を行っていく。すでに SPring-8 の 2011 年 B 期の課題申請を行っており、現在採択の結果待ちであり、計画的に進んでいる。

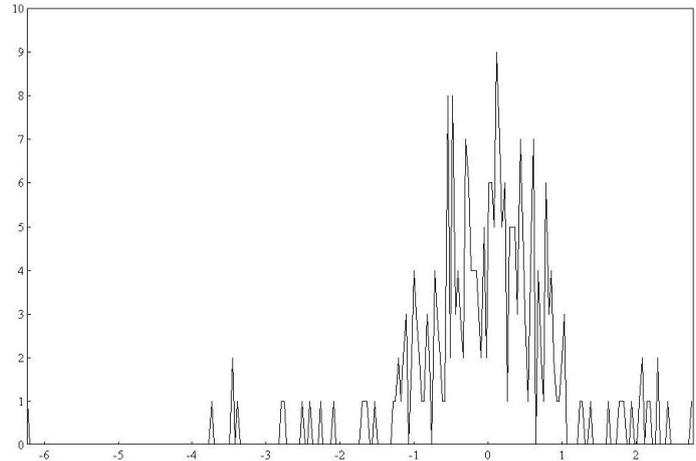


図 6. MEM における電子分布の形態

単位は全て任意である。ガウス分布に近く電子密度分布は信頼性のあるものとも言える。凹凸が多いのはデータ数が少ないためである。

6. 論文発表状況・特許状況

本測定結果から論文並びに特許を出願する予定は無い。しかしながら、今回測定を断念した材料の MEM/Rietveld 解析が行えれば、今回の結果と合わせて論文の作成を検討する予定である。

7. 参考文献

- [1] F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.
- [2] S. Suzuki, T. Takeda, et., al. Appl. Phys. Lett. 96, 132903(2010).
- [3] S. Suzuki, T. Takeda, et., al. Jap. Jour. Appl. Phys. 49(2010).
- [4] R. Wnag, H. Bando, and M. Itoh, Appl. Phys. Lett. 95, 092905(2009).
- [5] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).
- [6] 中井 泉, 泉 富士夫, 粉末 X 線回折の実際, (2002).
- [7] F. Izumi, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," J. Appl. Crystallogr., 41:653-658, 2008.
- [8] N. Inoue, et., al, Structural Characteristics of $(\text{Ba}_{0.94}\text{Gd}_{0.06})(\text{Ti}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_3$ in Cubic Structure Determined by High-Energy Synchrotron-Radiation Powder Diffraction Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009).
- [9] Chikako Moriyoshi, et., al, Charge Density Study on Phase Transition in BaTi_2O_5 Ferroelectric, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・ (粉末) X 線回折

多結晶体の結晶構造解析に利用される。X 線が電子散乱による際に生じる回折現象を利用して回折パターンを得る。回折線の位置や面積などから X 線を照射した物質の結晶構造を評価出来る。

・ Rietveld 解析

実測された回折強度と複数の構造パラメータ (格子定数など) を持つ理論式から計算された回折強度を方程式で結び、方程式を最小二乗法により解き、一意にパラメータを決め、実測された結晶構造を正確に決定する方法。

・ MEM (Maximum Entropy Method)

Rietveld 法より決定された構造因子 F を用いて、統計的理論から電子密度分布を一意に決定する方法