

S17027

Sn 置換リラクサー強誘電体(Sr, Ba)Nb₂O₆における Sn-XAFS 測定Sn-XAFS measurement of relaxor ferroelectric Sn-(Sr, Ba)Nb₂O₆寺西 貴志^a, 三谷 俊樹^a, 林 秀考^a, 岸本 昭^a, 吉村 真史^bTakashi Teranishi^a, Toshiki Mitani^a, Hidetaka Hayashi^a, Akira Kishimoto^a, Masashi Yoshimura^b,^a岡山大学大学院自然科学研究科, ^b立命館大学SRセンター^aGraduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,^bSR center, Ritsumeikan University

高 T_m (誘電率極大温度)を発現する高温用コンデンサ材料に向けて、Sn置換したリラクサー強誘電体(Sr, Ba)Nb₂O₆の作製、評価を行った。置換したSnの価数評価のためSn-L端におけるXAFS測定を立命館大学SRセンターBL13において行った。Sn置換量に関わらず有意な吸収端のエネルギーシフトは観察されなかった。さらにSn-L端におけるWhite LineのピークトップはSnO₂(IV)のそれと非常に近かったことから、今回、大気雰囲気において導入したSnの価数状態は、本焼成過程において4価に酸化されている可能性が示唆された。

Relaxor ferroelectric (Sr, Ba)Nb₂O₆ (SBN) with Sn loading are synthesized and characterized in attempt to applying them for high-temperature capacitor materials having high T_m . Valence state of loaded Sn is investigated by XAFS near Sn-L absorption at SR center BL13. Regardless the Sn loading level, significant absorption energy shift is not observed in SBNs. In addition, the peak energy of white line of Sn-L absorption is close to that of reference specimen; SnO₂ (IV). The result indicates the loaded Sn²⁺ is transformed into the tetravalent state during the sintering.

Keywords: Sn-K absorption, XAFS, relaxor ferroelectrics, (Sr, Ba)Nb₂O₆

背景と研究目的: 近年パワーエレクトロニクスの進歩により Si 系パワーデバイスは性能に限界が近づいている。高温でも動作可能な SiC 系半導体は次世代のパワーデバイスとして期待されており、高温パワーデバイスに向けて、高温環境下でも動作するコンデンサ材料の開発が進められている。SiC 系高温パワーデバイスに実装可能なコンデンサ材料には、高い相転移温度を持つ材料が求められる。Sn²⁺を A サイトに部分置換したペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ は強誘電性を発現し、Sn 置換量に伴いキュリー温度が増大することが鈴木らにより報告された[1]。しかし、こうした Sn²⁺のペロブスカイト A サイトへの置換固溶は焼成中の厳密な還元酸素分圧のコントロールを必要とする[2]。

本研究はタンゲステンブロンズ構造を有するニオブ酸ストロンチウムバリウム Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆(x-SBN)に着目した。SBN は比較的広い A サイトを有するため、単純ペロブスカイト型構造と異なり、厳密な酸素分圧の制御なしに Sn²⁺

の状態を A サイトへの置換が望めるのではないかと考えた。本研究は 0.7-SBN に対して少量の Sn を大気雰囲気中で置換した試料を作製し、XAFS 測定により Sn の価数・配位状態を調査することを目的とした。

実験: 本研究で作製する試料はSr/Ba比を7:3に固定とし、Snを部分置換した(Sr, Sn, Ba)Nb₂O₆(SSBN)とした。Sn置換量はSn0mol%(0.7-SBN)、0.5mol%、0.75mol%、1.0mol%、2.0mol%、5.0mol%とし、合成は汎用固相法により行った。出発原料としてBaCO₃、SnO(II)、SrCO₃、Nb₂O₅を用いた。秤量原料を遊星型ボールミル(FRITSCH社)を用いてエタノール中で20min×24セットの条件で湿式混合し、その後エタノールを蒸発させた。得られた粉末を1100°C4h保持にて仮焼した。ふるいがけを行った後、仮焼粉を約0.6g秤量し、10φの成形器を用いて一軸加圧装置(理研)を用いて13.6MPaで1min加圧し、CIP(NPaシステム株式会社)で150MPa、1min加圧することによって成形した。

本焼成は1330°C2h保持にて行った。Snの価数状態を調査するため、立命館大学SRセンターBL13にてSn-L端近傍でのXAFS測定を行った。

結果および考察: Fig. 1にリートベルト解析により求めた格子定数のSn置換量依存性を示す。各構成元素のイオン半径の序列は Ba^{2+} (1.61 Å) > Sr^{2+} (1.44 Å) > Sn^{2+} (1.35 Å), Sn^{4+} (0.69 Å) > Nb^{5+} (0.64 Å)であるから、Snが狙い通り2価でAサイト置換された場合は格子定数は低下し、4価としてBサイト置換された場合は格子定数は増大すると予想した。結果、*a*, *c*軸の格子定数はSn置換量0.5mol%まで増加し、その後1mol%まで低下した。この結果は、Sn 0.5mol%付近まではSnがBサイトに優先的に置換固溶し、それ以上の添加量においては Sn^{2+} としてAサイトに置換、あるいはカチオン欠陥量が増大したことによる格子収縮が生じたと推察した。

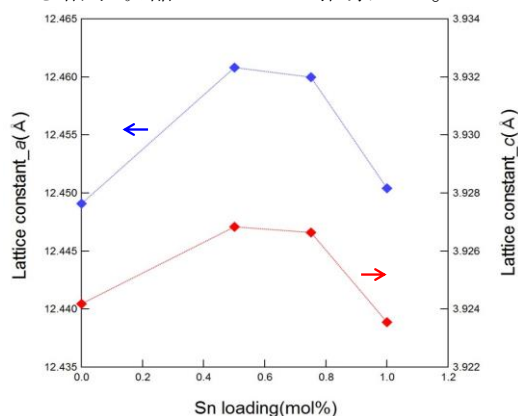


Fig. 1 Variations in the lattice parameters of SSBN determined by Rietveld analysis.

つづいて、立命館大学SRセンターにてSn-XAFS測定を行った。Fig. 2にSn-L吸収端近傍におけるXANESスペクトルを示す。比較のため、SnO(II)およびSnO₂(IV)粉末のスペクトルも示す。結果、Sn置換量に対して有意なエネルギーシフトは観察されなかった。またSn-L端におけるWhite LineのピークトップはSnO₂(IV)のそれと非常に近く、今回大気導入したSnの価数状態は、本焼成過程において4価に酸化されている可能性が示唆された。

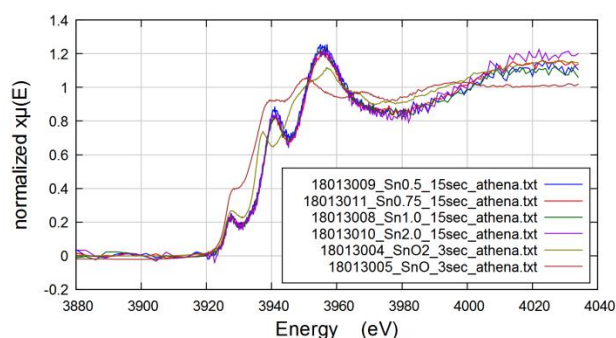


Fig. 2 Sn-L XANES spectra for SSBN.

一方、Sn-L吸収端においては、複数のpre-edgeが見られることから、吸収端のエネルギー位置を正確に決定することは困難と考える。今後、他放射光施設を利用し、Sn-K端でのXANES測定を試み、Sn価数および配位状態のより詳細な検討を予定している。

文献

- [1] S. Suzuki et al., Phys. Rev. B **86**, 060102 (2012).
- [2] S. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 09MC04 (2010).

学会発表

- 1) 三谷俊樹・寺西貴志・林秀考・岸本昭、Sn置換した(Sr, Ba)Nb₂O₆リラクサー強誘電体における高周波誘電特性、日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム (神戸) 2017年9月19-21日