

**Sn 置換したリラクサー強誘電体(Sr, Ba)Nb₂O₆における
Sn-K 端 XAFS 測定
Sn-K edge XAFS measurement of Sn-loaded relaxor ferroelectric
(Sr, Ba)Nb₂O₆**

寺西 貴志, 三谷 俊樹
Takashi Teranishi, Toshiki Mitani

岡山大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology,
Okayama University

Sn 置換したリラクサー強誘電体 Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆(x-SBN)において、Sn-K 吸収端 XAFS 測定を行った。Sn 1 mol%までは Sn⁴⁺存在量が Sn²⁺に比べて多く、B サイトの Nb⁵⁺と優先置換したと考えた。一方、誘電率は Sn 置換量 1 mol%まで急激に増加し、これは双極子分極の増大が要因であることが分かった。Nb⁵⁺と置換した Sn⁴⁺はアクセプタ的に振舞い、酸素欠陥が導入される。生成した酸素欠陥が PNR (Polar nanoregions, PNRs) の核生成を促進し、双極子分極を増強させたと推察した。

キーワード： リラクサー強誘電体、(Sr, Ba)Nb₂O₆、Sn-K 吸収端 XAFS

背景と研究目的：

Sn²⁺を A サイトに部分置換したペロブスカイト型 SrTiO₃は強誘電性を発現し、かつ Sn 置換量に伴いキュリー温度が増大するというユニークな現象が Suzuki 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]。本研究では、タングステンブル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 は典型的なリラクサー強誘電体として知られる。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と異なり、厳密な酸素分圧の制御なしに Sn²⁺の A サイトへの置換が望める。これまで、我々は SBN に対して Sn を少量置換した Sn-SBN(SSBN)を合成し、物性評価を進めてきた。

SPring-8 での測定に先立ち、立命館大学 SR センターBL13 にて Sn-L 吸収端 (3.88-4.04 keV) 近傍にて XAFS 測定を行った。Sn 添加量が微量 (~2 mol%) のため、十分な S/N 比の XAFS スペクトルが得られず、また Sn-L 吸収端においては、複数の pre-edge ピークが観測されたことから、吸収端のエネルギー位置を正確に見積もることは難しいといった課題があった。一方で、pre-edge ピークが観測されない Sn-K 吸収端エネルギーは 29 keV 付近であり、立命館 SR センターでは測定が不可能であった。

そこで、SPring-8 の高輝度 X 線源を用いた Sn-K 吸収端 XAFS 測定により、Sn 価数などの定量解析がより高精度で行えると考えた。本研究はリラクサー強誘電体 0.7-SBN に対して Sr/Ba 比を 7:3 に固定しつつ Sn 置換した(Sr, Sn, Ba)Nb₂O₆(SSBN)を作製し、Sn-K 吸収端 XAFS 測定から、Sn 価数/置換サイトと誘電特性の相関性について議論することを目的とした。

実験：

SSBN は、Sr/Ba 比を 7:3 に固定し Sn を一定量置換した組成式：Sr_{0.7-x}Sn_{x+y}Ba_{0.3-y}Nb₂O₆ [x, y-SSBN] とした。ここで x+y、すなわち Sn 置換量は 0 mol% (0.7-SBN)、0.5 mol%、0.75 mol%、1.0 mol%、2.0 mol%、5.0 mol% の計 6 水準とした。出発原料として BaCO₃、SrCO₃、Nb₂O₅、SnO (II) を用いた。各原料粉を秤量後、エタノール中で遊星型ボールミルを用いて湿式混合した。スラリーを乾燥・仮焼し得られた粉末を一軸加圧、CIP によって直径 10 mm のペレット状に成型し、1330°C で 2 時間保持して試料を作製した。誘電率温度依存性を 40 Hz ~ 10 MHz の範囲において測定し、室温高周波誘電率測定により分極種の定量を行った。低濃度 Sn 置換試料 (Sn = 0.5 ~ 2 mol%) においては、19 素子 Ge 半導体検出器を使用した蛍光法によって測定し、高濃度 Sn 置換試料 (Sn = 5 mol%)

においては透過法で測定した。

結果および考察：

図1にSn置換量0.5-5 mol%におけるSn-K吸収端XANESスペクトルを示す。得られた吸収端スペクトルの解析により、 Sn^{2+} および Sn^{4+} の存在割合を求めた。決定した Sn^{2+} 全置換量(mol%)と室温誘電率の関係を図2に示す。誘電率はSn置換量1 mol%にかけて急激に増大した。Sn置換量1 mol%までは Sn^{2+} に比べ、 Sn^{4+} 置換量が約3倍程度多く、Bサイトに優先置換していると考えられる。 Sn^{4+} がBサイトの Nb^{5+} と置換することで Sn^{4+} はアクセプタ的に振舞い、電荷補償として酸素欠陥が導入される。ここで、SBNは典型的なリラクサー挙動を示すことから、双極子分極の起源はナノ分極領域(Polar nanoregions, PNRs)の揺らぎとされている。すなわち、導入された酸素欠陥がPNRの核生成を促進し、双極子分極を増強させたと考えた。

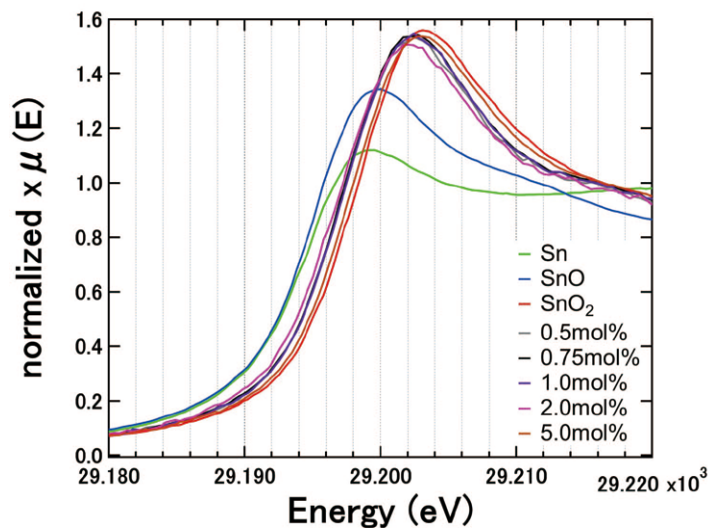


図1. Sn置換量0.5-5 mol%におけるSn-K吸収端XANESスペクトル

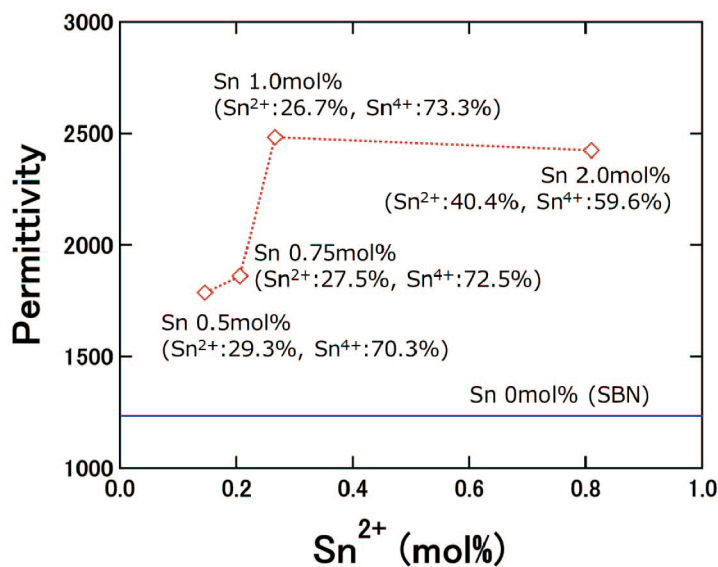


図2. Sn置換量に対する誘電率変化 ($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の存在比を図中に示した)

図 3 に、高周波誘電率測定から求めた、全誘電率 ϵ_{total} 、双極子分極に由来する誘電率 ϵ_{dipole} およびイオン・電子分極に起因する誘電率 $\epsilon_{ionic+el.}$ の Sn 置換量依存性を示した。全誘電率は Sn 置換量 1 mol% まで増加したが、同時に ϵ_{dipole} も大きく増大した。すなわち、全誘電率の増大は双極子分極の増強によることが分かった。今回検討した組成に近い 0.6-SBN において、酸素欠陥の導入によって誘電率が増加することが Ke et al. らにより報告されており [3]、本結果とも一致する。一方、Sn 置換量 2 mol% において誘電率は微減した。Sn 2 mol% においては、 Sn^{2+} の存在割合が約 40% まで増大していることから (図 2)、 Sn^{2+} の A サイト置換効果が優位になりつつあるためと解釈された。

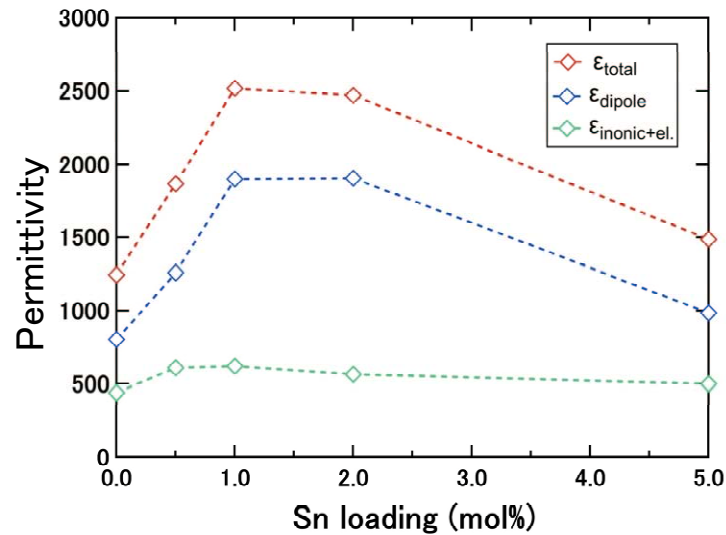


図 3. ϵ_{total} 、 ϵ_{dipole} および $\epsilon_{ionic+el.}$ の Sn 置換量依存性

参考文献：

- [1] S. Suzuki et al., *Phys. Rev. B* **86**, 060102 (2012).
- [2] S. Suzuki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MC04 (2010).
- [3] S. Ke et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6800 (2007).