

2018A1069

BL05XU

マイクロビーム XAFS による(K,Na)NbO<sub>3</sub>セラミックス中の  
Mn 化学状態評価  
Micro Beam XAFS Study for Chemical State  
of Mn in (K,Na)NbO<sub>3</sub> Ceramics

西村 仁志, 尾山 貴司  
Hitoshi Nishimura, Takashi Oyama

株式会社村田製作所  
Murata Manufacturing Co., Ltd.

(K,Na)NbO<sub>3</sub>[KNN]系無鉛圧電セラミックスは還元焼成すると低抵抗化や部品寿命低下が起こるが、実験的にMnを添加することでその不具合を改善することができる。そこでセラミックス中でのMnの化学状態が重要と考え、マイクロビームXAFSによる評価を試みた。その結果、Mnは平均価数が2.6価でNbサイトに固溶していることが示唆された。今後、検討を進めることで抵抗や部品寿命との関連を明確化できれば、特性向上のための設計指針が得られるものと期待される。

キーワード： (K,Na)NbO<sub>3</sub>、無鉛圧電セラミックス、X線吸収分光、マイクロビーム、Mn 価数

#### 背景と研究目的：

最近、圧電素子向け電子部品の材料として(K,Na)NbO<sub>3</sub>[KNN]が見いだされ、「無鉛圧電材料」として研究開発が進められている。その電子部品化においては電極となる金属材料と共焼成できることが重要である。また電極に卑金属を用いるためには還元雰囲気での共焼成が必須であるが、その際のKNNの低抵抗化や部品寿命低下が大きな問題となっている。

こうした問題に対してMnの適当量の添加が効果的であることが分かってきたが、そのメカニズムが明確になっていない。KNNと同じペロブスカイト型の強誘電体であるBaTiO<sub>3</sub>の研究によると抵抗や部品寿命には酸素空孔の存在や拡散挙動の関連が指摘されている[1-4]。またKNNでは粒内に固溶したMnの有効電荷が高温高電圧下での酸素空孔の拡散に関与する可能性が指摘されている[5]。こうしたことから上記メカニズムの明確化や問題解決においてはKNN粒子へのMnの化学状態（価数や固溶サイト）に関する情報が欠かせないと考えられる。一方、開発中のKNNには偏析物が多数存在することが分かっており、部品寿命に関わっている可能性も考えられる。

以上から本課題ではセラミックス中のMnの化学状態を明確にすることを目的とするが、重要なことはKNN粒子と偏析物の化学状態を区別して評価できることである。一般に固体中の元素の化学状態分析法として、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、ESR (Electron Spin Resonance)、STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscope-Electron Energy Loss Spectroscopy)、放射光XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) が挙げられるが、必要な空間分解能と感度を考慮すると、いずれも本課題の目的に対して不十分と考えた。よって本課題ではそれらを必要なレベルで両立できるマイクロビームXAFSを用いてKNN粒子や偏析物を区別したMnの化学状態評価を試みた。

#### 実験：

セラミックスと金属電極を積層した電子部品を想定し、KNNセラミックスとNi電極を共焼成した積層体 (KNN厚み約30 μm、Ni電極厚み約2 μm、有効圧電層5層) を準備した。これらを最終的な厚みが1 mm程度となるまで断面研磨処理してKNN/Ni積層部の断面を露出させたものを試料とした。

表1に測定試料水準を示す。試料1、2はそれぞれ焼成温度を1100°C、1035°Cとしたもので、試料2の方が優れた部品寿命を有する。添加Mn量は共に5.0 mol%であるが、多くのMn偏析物が形成されるためKNN粒子に固溶するMnはそれよりも大幅に少なくなる。また試料1を高温高電圧の部品寿命試験によって故障させ、IR-OBIRCH (Infrared Optical Beam Induced Resistance Charge) で特定した低抵抗部を試料3とした。

装置はBL05XUに整備された走査型顕微分光計測装置を使用し、放射光をSi(111)二結晶モノクロメーターにより単色化した後、KB (Kirkpatrick - Baez) ミラーによって1.1  $\mu\text{m}$ ×1.2  $\mu\text{m}$ に集光したマイクロビームで測定を行った。まず蛍光X線マッピング (入射X線のエネルギー9.2 keV) によって35  $\mu\text{m}$ □ (140 pixel×140 pixel) の領域でMn K $\alpha$ 並びにNi K $\beta$ のマップを得た。そして、これらを基にXAFSの測定位置を決定し、蛍光収量法によってMn K吸収端スペクトルを測定した。またドリフト確認のため、簡易条件のマッピング (数分間) による位置確認を必要に応じて実施した。検出器には4ch-SDD検出器を用い、蛍光X線マッピングは0.1 s/pixelの1回積算 (約45分間)、マイクロビームXAFSは3 s/stepの1回積算 (約60分間) で測定を行った。

表 1 測定試料水準

No	Mn添加量	焼成温度
試料1	5.0 mol%	1100°C
試料2 (試料1より部品寿命が優れる)	5.0 mol%	1035°C
試料3 (試料1の部品寿命試験後の低抵抗部)	5.0 mol%	1100°C

### 結果および考察：

試料1のMn K $\alpha$ 並びにNi K $\beta$ の蛍光X線マップ (35  $\mu\text{m}$ □) を図1に示す。Ni K $\beta$ マップにおいてX線強度が高い領域がNi電極と思われ、KNN層の厚みを考慮すると厚み方向にKNN層1層全域がほぼ捉えられていると言える。Mn K $\alpha$ マップにはX線強度が高い層状の領域が中央に存在することが分かる。過去のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) の評価から、これらはMnを含有する偏析物層 (Mn偏析層) と考えられ、Ni電極近傍にもMn偏析物は存在するようである。一方、Mn偏析物が存在しない領域はKNN粒子のみで構成 (KNN粒子層) されていると考えられることから、KNN粒子のマイクロビームXAFSはこの領域で実施することにした。

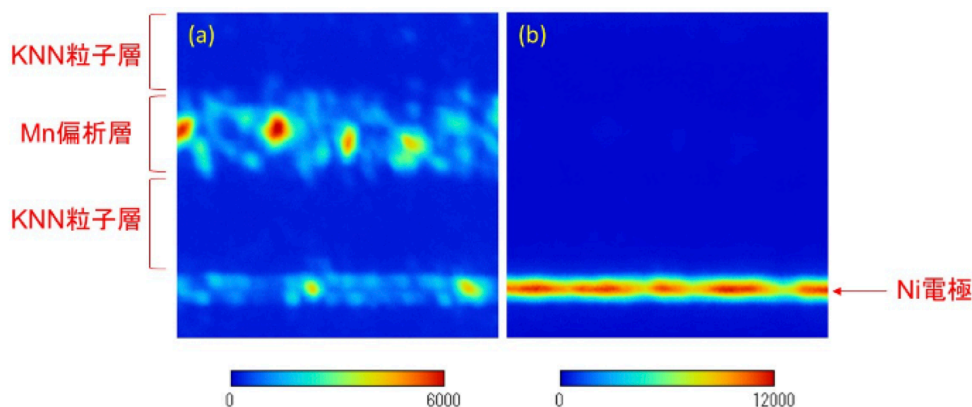
図 1 KNN 層の (a) Mn K $\alpha$ 並びに (b) Ni K $\beta$ の蛍光 X 線マップ (35  $\mu\text{m}$ □)

図2はマイクロビームXAFS で得た試料1の複数のKNN粒子 (KNN grain1-1、1-2) とMn偏析物 (Mn Segregation) のMn K吸収端スペクトルである。ここでは解析ソフトAthenaによってバックグラウンド除去並びにポストエッジで規格化を行ったXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) を示してある。KNN粒子は複数の測定点でほぼ同じ形状のスペクトルが得られていることから試料1では粒子間のMnの化学状態に大きな違いがないと推察される。またKNN粒子とMn偏析物を比較するとスペクトル形状が異なっており、それぞれ固有のスペクトルが得られていると思われる。仮に通常のXAFSで評価した場合は両者の平均スペクトルが得られることになり、それぞれのスペクトルを得ることは困難だったと予想される。つまりマイクロビームXAFSを行うことで、はじめてKNN粒子に固溶したMnのみの解析ができるようになったと言え、この点で他の手法では得られない貴重なデータが得られたと考えられる。

一般に3d遷移金属元素のK吸収端スペクトルの場合、吸収端エネルギー値の比較から価数が議論される[6]。そこでリファレンス酸化物の吸収端エネルギーの価数依存性からKNN粒子に固溶したMnの平均価数の解析を試みた。図3はKNN粒子とリファレンス酸化物のXANESペクトルを比較したものである。これによるとKNN粒子のスペクトルの立ち上がりはMnOとMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の間にあることから、Mnの平均価数は2~3価であると考えられる。そこでリファレンス酸化物の吸収端エネルギー

ギーと形式価数の関係を検量線としてMnの平均価数を求めたところ2.6価との結果を得た。なお、今回は吸収量がエッジジャンプの半分となるエネルギーを吸収端エネルギーとして採用した。

一方、Mn偏析物は、過去のX線回折から $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (Mn2価) などのMn複合酸化物である可能性を考えていた。しかし今回得られたスペクトルから少なくともMnは2価より大きいと思われる。よって例えば $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ にKやNaが固溶することでMn価数が変動した複雑な化合物になっていることが想像されるが、詳細な解析には至っていない。

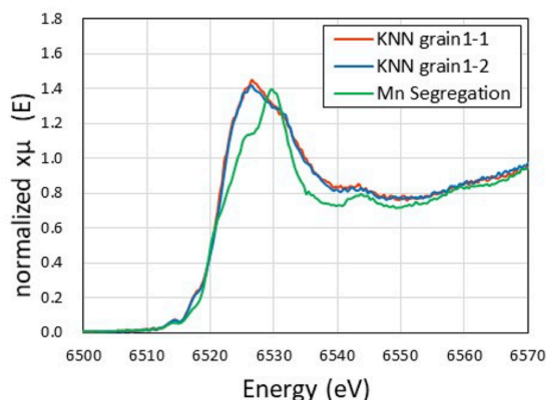


図2 試料1のKNN粒子とMn偏析物のMn K吸収端スペクトル

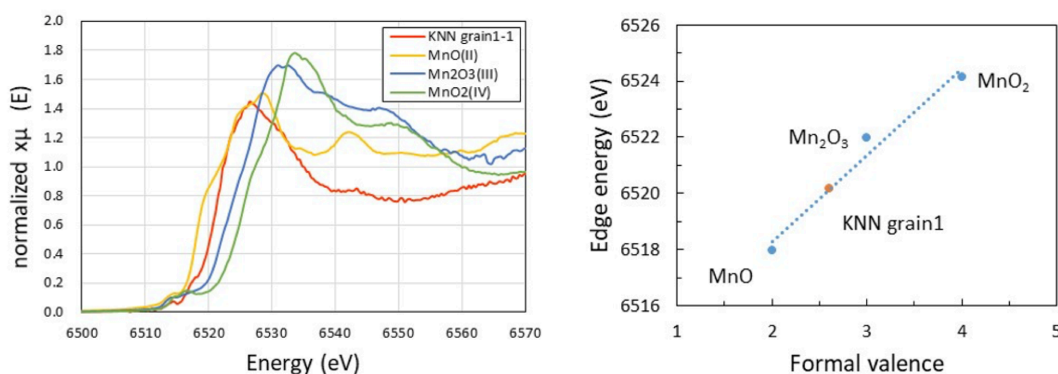


図3 試料1のKNN粒子とリファレンス酸化物のMn K吸収端スペクトル(左)とそれぞれの形式価数に対するMn K吸収端エネルギー(右)

続いてEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 解析によるMn固溶サイトの解析を試みた。図4は試料1のEXAFSから波数の重みづけを $k^3$ とし $3\sim 9 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数であり第一近接ピークの動径距離は約 $1.6 \text{ \AA}$ となった。図4にはOrthorhombic  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (格子定数 $a : 4.0308 \text{ \AA}$ 、 $b : 3.998 \text{ \AA}$ 、 $c : 4.0498 \text{ \AA}$ ) のAサイトまたはBサイトを1つMn置換したモデルのシミュレーションで得た理論カーブも示した。これは解析ソフトArtemisによるFEFF計算で $5 \text{ \AA}$ までの一回散乱パスを合計したもの(デバイワラー因子 $\sigma^2 = 0.003 \text{ \AA}^2$ )で、Mn-OはAサイト約 $2.4 \text{ \AA}$ 、Bサイト約 $1.6 \text{ \AA}$ となった。フィッティング解析は割愛したが、試料1の動径構造関数に近いのはBサイト置換モデルであることからMnの固溶サイトはB (Nb) サイトであると推察した。なおBサイトモデルの $3\sim 4 \text{ \AA}$ 付近のピークが試料1で見えないのは構造ひずみなどの影響によると考えられる。

以上を価数の情報と合わせると、5価のNbサイトに平均価数が2.6価のMnが固溶している。つまりMnはKNN粒子に固溶しアクセプタとして働いていると考えられる。なおMnがBサイト固溶であることはイオン半径を考慮した予測とも一致するし、わずかな焼成温度の違いでMnの固溶サイトが変わるとは考え難いことから、他の試料も同様にBサイト固溶であると推察される。

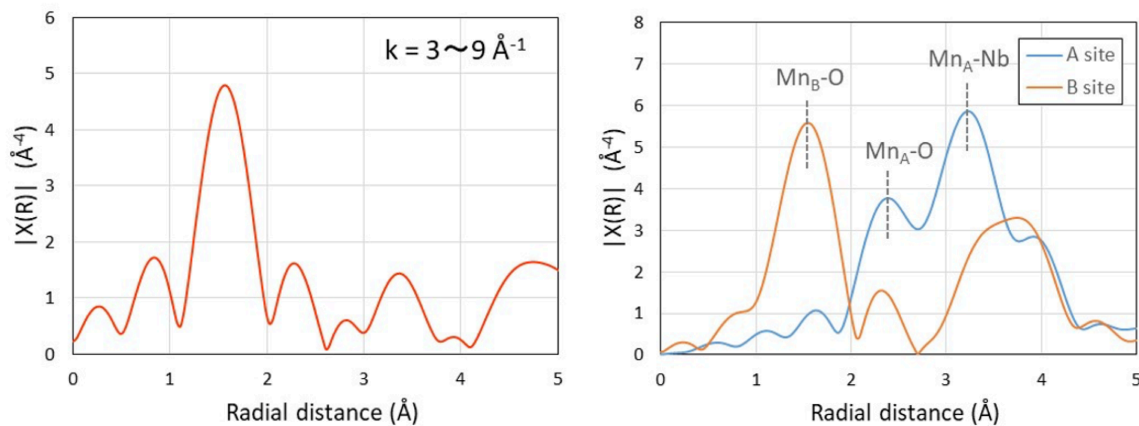


図4 試料1のKNN粒子のMn K吸収端EXAFS動径構造関数(左)とAサイトまたはBサイトMn置換モデルからFEFFシミュレーションで得た理論カーブ(右)

図5に試料2並びに試料3のKNN粒子層から得たMn K吸収端のXANESスペクトルを示す。試料2では複数の測定点でスペクトル形状が異なる結果となり、粒子間でKNN粒子に固溶したMnの化学状態が異なる可能性が得られた。この結果は固溶したMnの化学状態の均一性が焼成温度に依存することを示唆するものである。また試料1と比較するとピーク形状に違いがあり高エネルギー側の強度が高いことから高価数のMnが相対的に増えていることが推察される。また試料3の結果も試料1(KNN grain1-1)と比べてピークの高エネルギー側の強度がわずかに高く、試料2と同じように高価数のMnの増加が起こっている可能性を示唆している。

しかしながら吸収端エネルギーに着目すると、若干の違いはあるものの試料2、3ともに試料1とそのエネルギーはほとんど同じである。よって試料間には少なくとも吸収端エネルギーが大きく変わるほどのMnの平均価数の違いはないと思われる。これらのことから、別の可能性として試料2、3のスペクトル形状は高価数のMnの増加ではなく、蛍光X線マップでは捉え切れていない微小なMn偏析物やMnOが存在し、その情報が混在してしまった結果とも考えられる。よって本測定では蛍光X線マップから可能な限りKNN粒子のみを狙って測定しておりMn偏析物やMnOの混在はないと想定していたが、そのように断定するのは難しいように思われる。

以上、こうしたスペクトル形状の違いが、KNN粒子に固溶したMnの化学状態、もしくは微量なMn偏析物やMnOの混在によるものかを判断するには、KNN粒子のみと断定できる箇所での測定が必要である。そのためにはより高い空間分解能のXAFSやSTEMによる予備測定などと合わせた検討が必要と思われる。

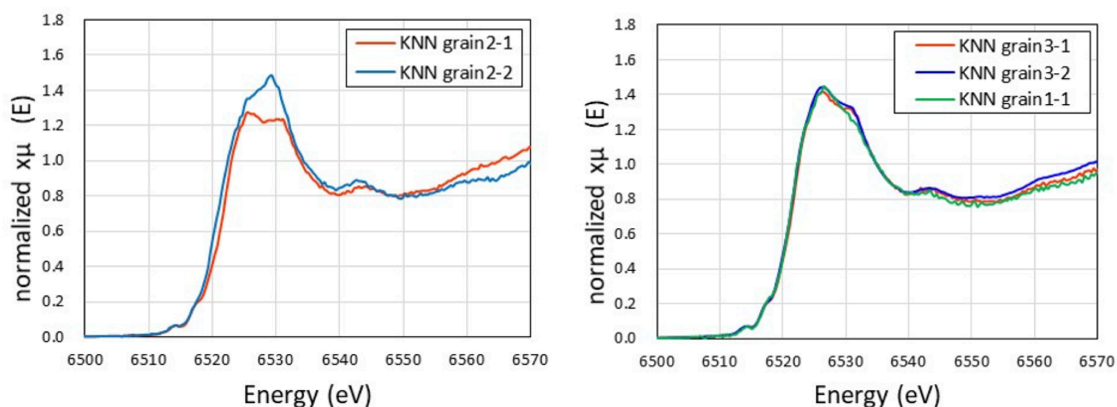


図5 試料2(左)と試料3(右)のKNN粒子のMn K吸収端スペクトル

#### 今後の課題：

マイクロビームXAFSによってKNN粒子や偏析物に関する化学状態の情報を得ることができた。しかし試料によっては微小なMn偏析物やMnOの情報が混在した可能性が懸念された。これらの懸念の払しょくが今後の課題であり、より高い空間分解能での評価や2次元分布の情報がその解決に寄与することが期待される。

参考文献：

- [1] I. Burn and G. H. Maher, *J. Mater. Sci.* **10**, 633 (1975).
- [2] Y. Sakabe and H. Seno, U. S. Pat. No. 4 115 493 (1978).
- [3] H. J. Hagemann and H. Ihrig, *Phys. Rev. B* **20**, 3871 (1979).
- [4] G. Y. Yang et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 7492 (2004).
- [5] Rudiger-A. Eichel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 368 (2011).
- [6] 山本 孝、行本 晃, *BUNSEKI KAGAKU* **62**, 555 (2013).

---

(Received: December 19, 2019; Early edition: May 27, 2020

Accepted: July 6, 2020; Published: August 21)