

2011B1785

BL19B2

X線回折による圧電体(1-x)(Na_{0.45}K_{0.55})NbO₃ + xCaTiO₃の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Piezoelectric (1-x)(Na_{0.45}K_{0.55})NbO₃ + xCaTiO₃ by Using X-ray Diffraction.

岩堀 禎浩 , 野口博司
Yoshihiro Iwahori , Hiroshi Noguchi

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

(Na,K)NbO₃(NKN)は、CaTiO₃(CT)と化合物を作ることによって圧電特性を制御する。我々は CT の添加濃度に対する NKN の結晶構造変化を解析した。測定は BL19B2 で行い、粉末 X 線回折パターンから格子定数の変化を評価した。この結果、NKN に対する CT の添加濃度が 3 mol% から 9 mol% の間は、斜方晶と正方晶の混晶系になっていると推定した。この混晶系は、Pb(Zr,Ti)O₃ のモルフォトロピック相境界(Morphotropic Phase Boundary : MPB) 組成域と似ており、CT の固溶濃度を最適化すれば圧電特性を最大にできる可能性を見出した。

キーワード：圧電材料、モルフォトロピック相境界 (MPB)、粉末 X 線回折、結晶構造解析

背景と研究目的：

近年、Nb 系の圧電材料開発が進んでいる。この圧電材料を使ったデバイスはモバイル機器を中心として利用範囲が拡大している。また「RoHS (注 1)」や「J-Moss (注 2)」といった環境基準を満たした製品に使用されることが多い。

IT 分野では、日に日に溜まる膨大なデータをサーバーの大容量ハードディスク (HDD)に保管する。HDD は保存容量に対する価格の安さからまだまだ保存媒体として主流であり、故障を起こさない読み書き出しヘッドのアクチュエーターとしての需要も高い。本材料に関わる産業分野は非常に広いことが特徴である。

非鉛非ビスマス圧電材料領域の研究では Pb(Zr,Ti)O₃ に匹敵する性能を持つ圧電体を目指し研究開発が広く行われている。齋藤康善らの研究^[1]によれば、Pb(Zr,Ti)O₃ の圧電特性に迫る材料グループ((K,Na)NbO₃+LiTaO₃+LiSbO₃)がすでに開発されており MPB(Morphotropic Phase Boundary)組成の制御技術などに発展している。

一方、齋藤らの((K,Na)NbO₃+LiTaO₃+LiSbO₃)に対して圧電定数 d_{33} が約 1/2 ~ 1/3 しかない (K,Na)NbO₃ のグループが存在する。(K,Na)NbO₃ の特徴は、キュリー点が約 400°C で他の圧電体と比べ高いため、産業利用として扱い易い利点がある。

(K,Na)NbO₃ グループの材料系は (Na,K)NbO₃+MTiO₃ (M=Mg, Sr, Ca など) が研究されており、M (Mg, Sr, Ca など) の添加濃度に応じてキュリー温度が制御できることが見出されている^[2, 3]。

我々は工業的に入手し易く安価な CaTiO₃ を用いて実用性のある (キュリー点が高く圧電定数が安定している) 材料を開発するため CaTiO₃ 固溶濃度に対する圧電定数の制御を試みている。しかしながら我々の実験では CaTiO₃ の固溶濃度変化 (数 mol%) に対し圧電定数 d_{33} の変化は約 ±10 % もある。ゆえに安定した特性制御が十分に行えておらず、また原因も明確になっていない。

そこで結晶構造解析から圧電特性の制御因子を見出すことを目的とし、安定した材料設計を行い安全な製品を作り出すことを最も重要な目標とする。

(注 1)Restriction on Hazardous Substances (RoHS : ローズ) : 電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令 (EU が提唱)。

(注 2)J-Moss (JIS C0950) : 日本版ローズ。特定物質の含有表示を規定している。

実験：

実験試料は、 KNbO_3 粉末（純度：99.8 %）と NaNbO_3 粉末（純度：99 %）、そして CaTiO_3 粉末（純度：99.9 %）を所定のモル比で混合し 1400°C で 2 時間焼成して $(1-x)(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3+x\text{CaTiO}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$) 単板セラミックスを作製した (Na と K の比率は物性値に対する経験値)。この単板を粉砕し平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ の粉末を測定用とした。実験試料名と組成比を表 1 に示す。

表 1. 粉末 X 線回折測定用の試料名と組成比

試料名	組成
NKN	$(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3$
NKNCT3	$0.97(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3+0.03\text{CaTiO}_3$
NKNCT6	$0.94(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3+0.06\text{CaTiO}_3$
NKNCT9	$0.91(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3+0.09\text{CaTiO}_3$

粉末化した試料は内径 0.2 mm のリンデマンガラスキャピラリーの先端約 1 cm に充填し、充填口を接着剤で密封した。

粉末 X 線回折の測定は SPring-8 の BL19B2 に設置してある大型デバイ・シェラー計を使用した。BL19B2 に設置してあるデバイ・シェラー測定器を図 1 に示す。

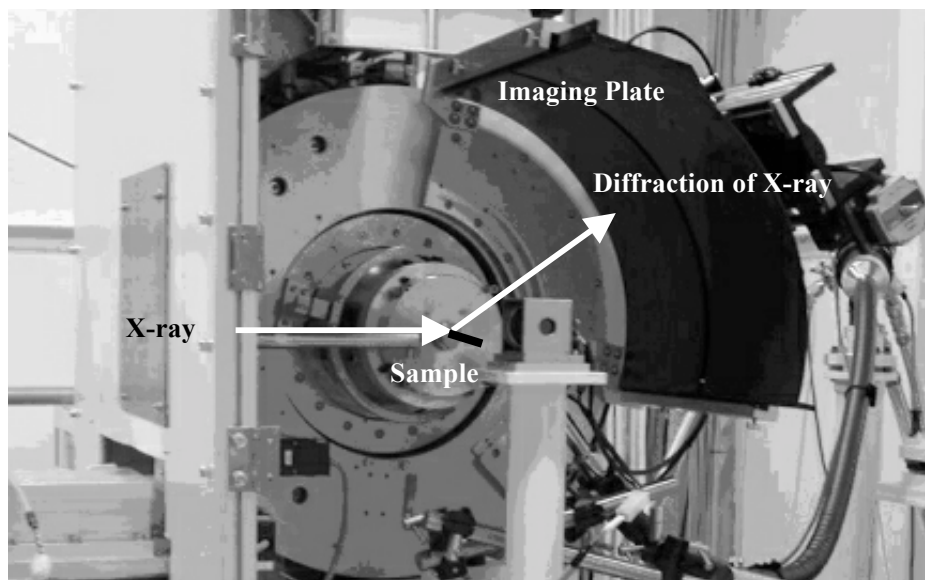


図 1. BL19B2 のデバイ・シェラー測定器と検出器の関係 (SPring-8 の web site から転載)
(Quot. : <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL19B2/instrument/lang-en/INS-0000000331>)

検出器は十分に 2θ が高角度の回折線まで捉えられるイメージング・プレートを用いた。X 線の波長は $0.49994(5) \text{ \AA}$ (NIST の Si 粉末を標準試料として校正した。()内は最小二乗法の標準偏差)の単一波長光を用いた。試料の入ったガラスキャピラリーは測定中に自転させ、回折線に与える粉末粒子の選択配向や粗大粒子の影響が最小限になるようにした。X 線の照射によるイメージング・プレートへの積算時間はイメージング・プレートのサチレーション・タイムを考慮して 15 分で行った。また、全ての測定は室温で行った。

測定終了後、イメージング・プレートに記録した回折線の強度と位置を読み取り、回折線位置と回折線強度の 2 次元回折パターンデータを得た (2θ / 強度データ)。

結果および考察：

測定の結果得られた NHN、NHNCT3、NKNCT6、NKNCT9 の粉末 X 線回折のパターンを図 2 に示す。非常に広い回折角度範囲 (2θ /degree) を測定しているため、結晶に固有の回折線のみを示した。

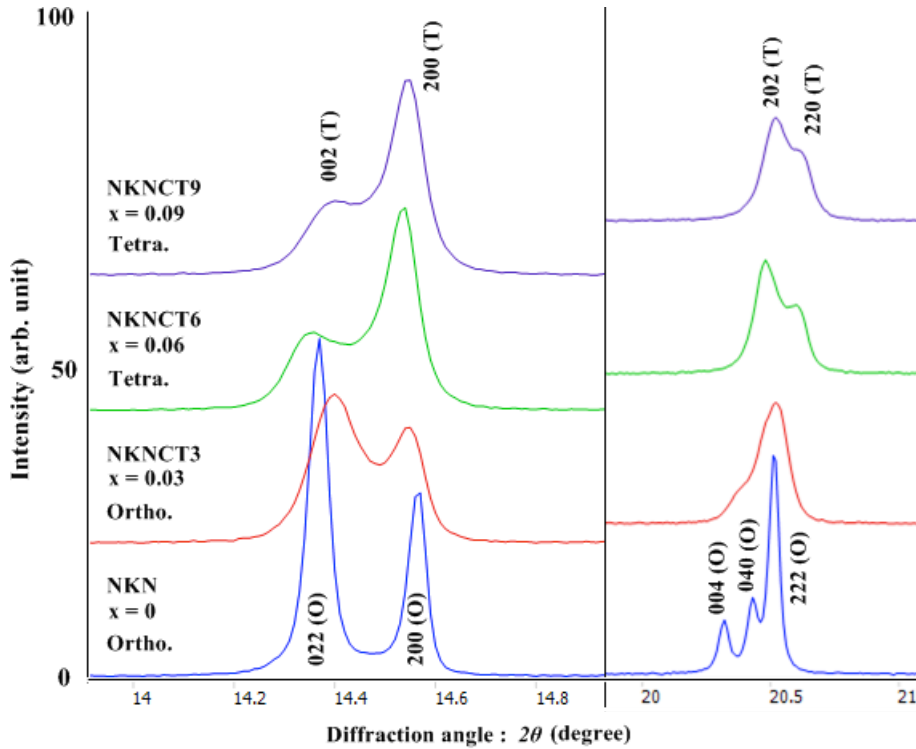


図 2. 各試料の測定回折線と指数付け結果 (Ortho.: 斜方晶、Tetra.: 正方晶)

回折線の指数付けから NKN($x=0$)と NKNCT3($x=0.03$)は斜方晶、NKNCT6($x=0.06$)と NKNCT9($x=0.09$)は正方晶と考えられた。CaTiO₃ 添加試料 (NKNCT3, NKNCT6, NKNCT9) はいずれも回折線幅が広く結晶性が低い傾向が認められた。さらに回折線の位置より求めた格子定数変化を図 3 に示す。

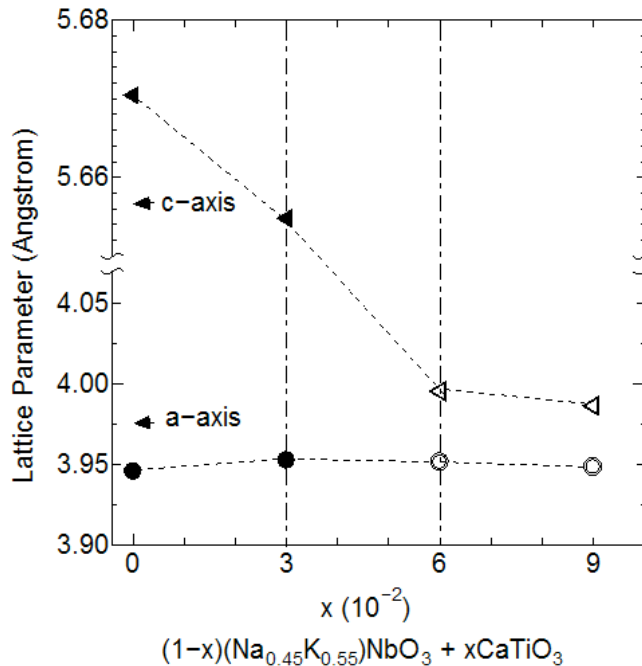
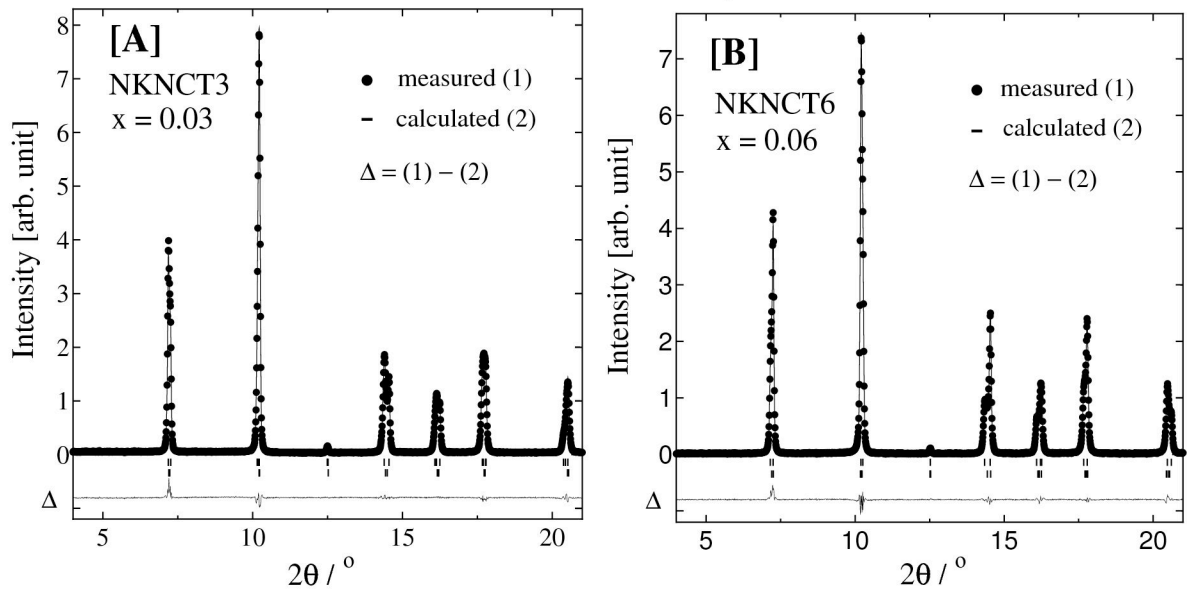


図 3. $(1-x)(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3 + x\text{CaTiO}_3$ の格子定数比較 (Rietveld 解析(注 3)実施前)

図3において斜方晶の c 軸長と b 軸長は近接しているため c 軸のみ描画している。図3より、NKNは CaTiO_3 濃度が 3mol%~9mol% ($x = 0.03 \sim 0.09$)において斜方晶から正方晶への相転移点を持つ可能性が高い。ただ図2で該当するモル数 (3 mol% ~ 9 mol%) の回折線は 0 mol% ($x = 0$) に比べると広がっており単一の結晶からの回折線だけでは説明が困難である。そこでこの領域には $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の様に MPB 組成域が存在し、斜方晶と正方晶の混晶系になっていると考えたと説明できそうである。MPB 組成域内で斜方晶と正方晶の存在量が 1:1 の近傍になるよう材料設計すれば大きな圧電特性を得られる可能性がある。つまり斜方晶相と正方晶相の比率が圧電特性の制御因子となる。

我々は混晶系 (斜方晶+正方晶) の仮説のもと Rietveld (リートベルト) 解析^[4] (注3) を行い実測値とよく一致することを確認したため混晶系であると判断した (図4参照)。

$[\times 10^4]$ $R_{wp} = 6.02\%$ $R_I = 1.88\%$ $R_F = 0.891\%$ $[\times 10^4]$ $R_{wp} = 7.31\%$ $R_I = 1.56\%$ $R_F = 1.30\%$



$[\times 10^4]$ $R_{wp} = 6.70\%$ $R_I = 1.26\%$ $R_F = 0.782\%$

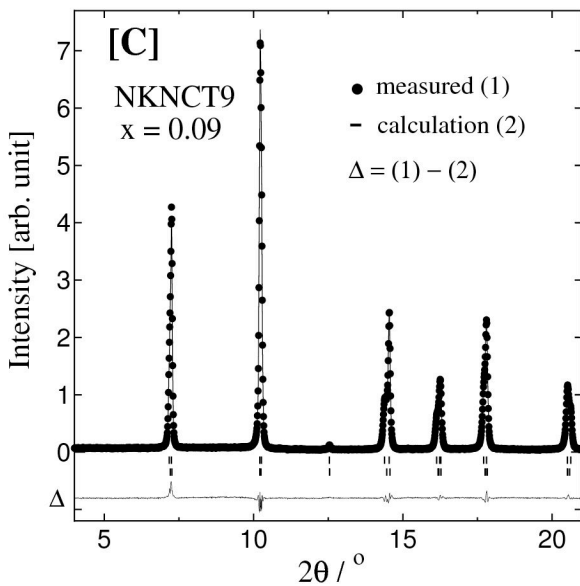


図4. 斜方晶と正方晶の混晶モデルを用いた Rietveld 解析結果
信頼性因子 (R-factor) は R_{wp} (重み付き全 Profile)、 R_I (回折線のみ)、 R_F (構造因子) を示す。

リートベルト解析の結果、NKNCT3 ~ NKNCT9 の Perovskite 構造に対する CaTiO_3 添加の効果については以下のように述べる事ができる。斜方晶+正方晶領域($x = 0.03 \sim 0.09$)の B サイト(Nb, Ti)はいずれの結晶でも六配位しているが、斜方晶の B (Nb, Ti)–O (c 軸方向) の最小距離は $x = 0$ で 1.8539 (3) Å、 $x = 0.03$ で 1.8493 (3) Åとなっており CaTiO_3 固溶によって短くなっていた。この傾向は $x = 0.03 \rightarrow 0.09$ に成るに伴っても同様であった。

一方、正方晶では傾向が異なり、 $x = 0.06$ のとき最も B-O 間 (c 軸方向) が短くなった。つまり 6 mol% ($x = 0.06$)の CaTiO_3 添加は B サイトと分極方向の酸素 O との共有結合強度を強め、キュリー点を高温側へシフトさせている起源と言える。そして B-O 距離と共有結合強度の観点から、さらなるキュリー点の制御には(Ca,Mg)TiO₃ のような添加方法も考えられる。

また、図 3 に示す正方晶 (+斜方晶) 領域では c/a が 6 mol% ($x = 0.06$)で 1.0111(2)、9 mol% ($x = 0.09$)で 1.0096(2)となり、 CaTiO_3 濃度が増すと Tetragonality (正方晶性) が 6 mol%で最大になった。つまり 6 mol%($x = 0.06$)では正方晶性が高いため Perovskite 構造の歪が大きくなっていると考えられ、高い圧電定数 d_{33} を得ることが期待できる。しかし Rietveld 解析の結果から、この時の結晶相の重量比は、斜方晶 : 正方晶 = 32 : 68 であり MPB 組成域からずれているため、最適な組成比とは言えなかった。結晶相の定量比から単純な比例計算を行うと約 $x = 0.05$ で MPB 組成域となることが明らかになり、材料設計のひとつの指標を構築できた。

(注 3) Rietveld 解析法 : 粉末回折パターンから非線形最小二乗法を用いて格子定数と結晶構造パラメータ {原子位置、原子変位 (温度因子)、格子占有率など} を精密化する手法。

まとめ :

粉末回折パターンから Rietveld 解析法を用いることで $(1-x)(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.55})\text{NbO}_3 + x\text{CaTiO}_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09$)は斜方晶と正方晶の混晶系であった。ゆえに MPB 組成域になる CaTiO_3 固溶量を計算することで圧電定数を最大にできる可能性が明らかになった。従来まで圧電定数 d_{33} のばらつきが大きかったのは組成比ずれによるものと思われるため、組成比の管理を徹底することで精度の高い材料設計が期待できることが判明した。

今後の課題 :

本件は解析の途中結果である、今後は MEM/Rietveld 解析^[4,5] (注 4) からさらなる物性解明を行い、圧電特性の制御因子をより具体的に解明する。

(注 4) MEM/Rietveld 解析 : 粉末回折パターンより格子定数と結晶構造パラメータを精密化すると共に構造因子(F)から電子密度分布を求める手法。

参考文献 :

- [1]Y. Saito et al., "Lead-free Piezoceramics", *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [2]R. Wnag, H. Bando, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 092905 (2009).
- [3]Hwi-Yeol Park, et al., *Appl. Phys.* **102**, 124101 (2007).
- [4]H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [5]F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).

© JASRI

(Received: April 6, 2012; Accepted: June 20, 2012; Published: February 28, 2013)