

マイクロビーム XAFS による (K,Na)NbO<sub>3</sub> セラミックスの  
Mn 化学状態とその分布の評価  
Micro Beam XAFS Study for Chemical State Distribution  
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]セラミックスは還元焼成すると低抵抗化や部品寿命の低下が起こる。KNN 粒子に固溶した Mn はこの不具合改善を担っている可能性が指摘されており、その化学状態についてマイクロビーム XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) による評価を行っている。前課題では KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態が特定サンプルで不均一である可能性を得たが、本課題の 0.1 μm レベルの集光ビームでの評価からその結果は微小 Mn 偏析物の情報が含まれていたものと推察され、KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態は一様に分布している可能性が見出された。

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

背景と研究目的：

圧電製品（アクチュエータ、センサ、発振子など）には鉛を含む圧電材料が利用されることが多いが、(K,Na)NbO<sub>3</sub>[KNN]はそれに代わる無鉛圧電材料として研究開発が進められている。その製品化において電極に安価な卑金属を用いるには還元雰囲気での共焼成が必須であるが、還元焼成による KNN の低抵抗化や部品寿命の低下（長期電圧印加による抵抗劣化）が大きな問題となる。これを解決するためには Mn などの遷移金属元素を適量添加すること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。代表的な強誘電体材料である BaTiO<sub>3</sub>（KNN と同じペロブスカイト構造）で行われてきた研究によると、電圧印加による抵抗劣化には酸素空孔が関連することが指摘されている[1-4]。また KNN においては粒内に固溶した Mn の見かけの電荷が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 粒子に固溶した Mn の化学状態（価数や占有サイト）の情報が欠かせないと考えられる。

以上から本課題では KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態やその分布を明確にすることを目的とするが、KNN セラミックスには、Mn などの添加物で構成される偏析物が多数点在する。そのため通常 XAFS によるマクロ的な評価では KNN 粒子に固溶した Mn だけでなく偏析物中の Mn の情報も含まれる。さらに EPMA による評価では偏析物の含有 Mn 量に対して KNN に固溶した Mn 量はその 1/10 以下にも満たない量であることから、固溶した Mn のみの化学状態を評価することは容易ではない。そこで前課題（課題番号 2018A1069）では KNN セラミックスに対するマイクロビーム XAFS の適用を試み、はじめて KNN 粒子に固溶した Mn のみの化学状態を解析することに成功した。また試料によっては複数の測定点で再現の良いスペクトルが得られない場合があり、化学状態が不均一である可能性が示唆された。ただし再現しない原因として空間分解能が足りずに検知できていない微小偏析物の情報が混在しており、正確に KNN 粒子の固溶状態を捉えられていない可能性が懸念される。よって本課題では上記の真偽を明確化すること、KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態やその分布の有無を明らかにすることを目標に評価を行った。なお、前課題では BL05XU にて約 1 μm×1 μm の集光ビームを用いたが、今回はより高い空間分解能を得るため約一桁小さいサイズのビームが得られる BL37XU にてマイクロビーム XAFS を行った。

## 実験：

セラミックスと金属電極を積層した圧電製品を想定し、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  $\mu\text{m}$ 、Ni 電極厚み約 2  $\mu\text{m}$ 、有効圧電層 5 層) を試料とした。なお試料は部品寿命が異なる 2 水準を準備した。これを断面研磨処理して KNN 層の断面を露出させたものを測定した。装置は BL37XU の走査型 X 線顕微鏡を使用し、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 0.12  $\mu\text{m}$ ×0.14  $\mu\text{m}$  に集光した微小ビームで測定を行った。

まずステージスキャンによる蛍光 X 線マッピング (入射 X 線のエネルギー 8.3 keV) によって厚み方向に KNN セラミックス 1 層が含まれるように 30  $\mu\text{m}$ □ (300pixel×300pixel) の領域で Mn K $\alpha$  の元素マップを得た。そしてこれらを基にマイクロビーム XAFS の測定位置を決定し、蛍光収量法による Mn K 吸収端スペクトルを表 1 のステップ条件で測定した。なお、検出器には 4ch-SDD 検出器を 2 つ用い、蛍光 X 線マッピングは 10 ms/pixel の 1 回積算、マイクロビーム XAFS は 3 s/step の 1 回積算で測定を行った。

表 1. マイクロビーム XAFS 測定ステップ条件

| Start Step (eV) | End Step (eV) | eV/step (eV) |
|-----------------|---------------|--------------|
| 6205.00         | 6505.00       | 6            |
| 6505.00         | 6595.96       | 0.4          |
| 6595.96         | 6672.16       | 2            |
| 6672.16         | 6778.85       | 3            |
| 6778.85         | 6916.01       | 3            |
| 6916.01         | 7083.65       | 4            |
| 7083.65         | 7281.75       | 5            |

## 結果および考察：

本検討における代表的な KNN 層の Mn K $\alpha$  の蛍光 X 線マップを図 1 に示した。この図は Ni 電極が視野の上下に含まれるように 30  $\mu\text{m}$ □にて測定したものである。図から Ni 電極周辺並びに素子中央に Mn 強度が高い領域が広く分布していることを確認した。前課題のマイクロビーム XAFS やこれまでの EPMA の評価結果を考慮すると、これらは Mn を主成分とする偏析物と考えられる。素子中央の層状の偏析領域は数  $\mu\text{m}$  サイズの Mn 偏析物からなる「Mn 偏析層」であり、それらがなく図で青く表示されている領域が「KNN 粒子層」である。材料開発を進める上で重要なのは後者において KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態であることから、この領域において XAFS スペクトルの測定を試みた。しかし詳細に見ると「KNN 粒子層」にも微小 Mn 偏析物が多数点在していることが分かる。前課題ではこうした微小 Mn 偏析物は明瞭ではなかったことから KNN 粒子層の XAFS スペクトルには固溶した Mn だけでなく、これらの微小 Mn 偏析物の情報が含まれていた可能性が高い。つまり前課題でスペクトル形状が複数の測定点で再現しなかったケースはこれらの影響である可能性が考えられる。

そこで KNN 粒子層から微小 Mn 偏析物を避けて KNN 粒子と思われる箇所から XAFS 測定を複数箇所で行った。スペクトルの詳細はここでは割愛するが、2 水準それぞれで複数点のスペクトル形状がほとんど一致する結果を得た。つまり、確実に微小 Mn 偏析物を避けるとスペクトル形状に違いがないことが分かり、KNN 粒子に固溶した Mn の化学状態は KNN 粒子層内で一様であると推定された。

こうした結果を考慮すると、前課題において複数の測定点で再現の良いスペクトルが得られなかったケースは、検知できなかった微小 Mn 偏析物の情報が混在していた可能性が高いと思われる。以上より KNN セラミックスへのマイクロビーム XAFS の活用では微小 Mn 偏析物を避けられる 0.1  $\mu\text{m}$  レベルの集光ビームが必要であると結論された。

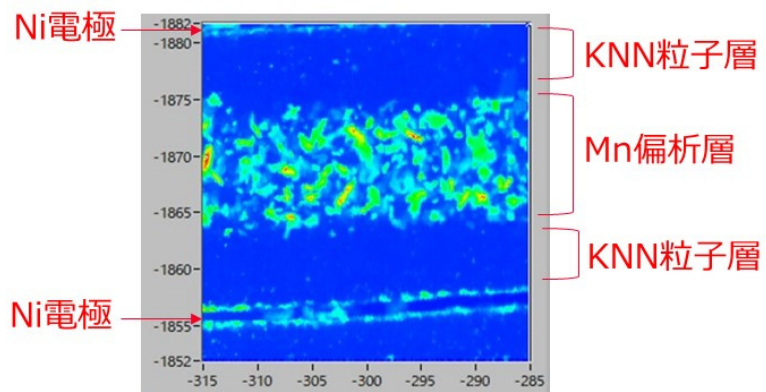


図 1. Mn の蛍光 X 線マップ (暖色ほど高強度)

今後の課題：

今後、詳細な価数解析などを実施する。またマッピング解析によっても化学状態とその分布の有無を確認する予定である。

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**, 368-384 (2011).