

2019A1616

BL37XU

マイクロビーム XAFS による(K,Na)NbO₃ 粒子に固溶した
Mn の価数評価
Micro Beam XAFS Study for the Valence of Mn Solved
in (K,Na)NbO₃ Grain

西村 仁志, 尾山 貴司, 林 裕之
Hitoshi Nishimura, Takashi Oyama, Hiroyuki Hayashi

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

(K,Na)NbO₃[KNN]圧電セラミックスは還元焼成すると低抵抗化や部品短寿命化が起こる。添加 Mn はこの不具合改善を担うと考えられ、その化学状態についてマイクロビーム XAFS による評価を行っている。本課題では約 0.1 μm 角の集光ビームで評価した結果、KNN 粒子に固溶した Mn 価数が一様であることが示唆された。また、試料間でも Mn 価数に差がなく部品寿命の違いを説明するためには Mn 価数以外の要因を考える必要がある。

キーワード：(K,Na)NbO₃、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：

圧電素子向け電子部品には鉛を含む圧電セラミックスが利用されることが多いが、(K,Na)NbO₃[KNN]はそれに代わるペロブスカイト構造の無鉛圧電セラミックス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電極に安価な卑金属を用いるには還元雰囲気焼成が必須である。しかしそれによる KNN の低抵抗化や長期電圧印加による部品短寿命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の添加が効果的であることが分かってきたが、特に部品短寿命化メカニズムには不明点が多い。代表的な強誘電体材料である BaTiO₃ (KNN と同じペロブスカイト構造) の研究によると、電圧印加による部品短寿命化には酸素空孔の量や拡散が関連すると考えられている[1-4]。また KNN 粒子に固溶した 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のためには KNN 粒子に固溶した Mn の価数や固溶サイトの情報が欠かせないと考えられる。

開発中の KNN セラミックスには Mn を主成分とする偏析物 (Mn 偏析物) が多数点在する。よって通常の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) では Mn 偏析物を避けて KNN 粒子に固溶した Mn のみの情報を得ることは難しい。そこで前課題 (課題番号 2018A1069) ではマイクロビーム XAFS の適用を試み、KNN 粒子に固溶した Mn のみの価数や固溶サイトを解析することにはじめて成功した。一方、試料によっては空間分解能が不足しており検知できていない微小な Mn 偏析物の情報が混在していることが懸念された。そこで本課題では、前課題の BL05XU (約 1 μm 角の集光ビーム) に対して約一桁小さいサイズのビームが得られる BL37XU においてマイクロビーム XAFS を行った。また試料には部品寿命が大きく異なるものや高温・高電圧の加速試験 (HALT) によって低抵抗化したものを選定し、KNN 粒子に固溶した Mn 価数との関連を明らかにすることを目的に評価を行った。

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 KNN セラミックス層 5 層) を試料とした。試料は部品寿命が大きく異なる 2 水準 (試料 A0, B0) を選定した。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 粒子に固溶した Mn はそれよりも大幅に少なくなる。部品寿命が優れるのは試料 A0 で、出発原料の比表面積が試料 B0 よりも約 10 % 高い。また試料 A0, B0 に対して HALT によって低抵抗化したものを準備し、それぞれ試料 A1, B1 とした。

これらを断面研磨処理して 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) ミラーによって約 0.1 μm 角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 粒子層」が含まれるように 30 μm 角 (300 pixel \times 300 pixel) の領域で Mn K_{α} の蛍光 X 線マップを得た。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、蛍光収量法によって Mn K 吸収端スペクトルを測定した。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。

結果および考察：

試料 A0 の Mn K_{α} の蛍光 X 線マップを図 1 に示す。図 1 から Ni 電極周辺および素子中央に 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 (Electron Probe Micro Analyzer) の評価結果を考慮すると、これらは Mn 偏析物と考えられる。素子中央の層状の偏析領域は数 μm サイズの Mn 偏析物からなる「Mn 偏析層」であり、Mn 偏析物がほとんどない図 1 の青色領域が「KNN 粒子層」である。材料開発を進める上で重要と考えているのは後者の KNN 粒子に固溶した Mn 価数であることから、「KNN 粒子層」において Mn K 吸収端スペクトルの測定を行った。なお、「KNN 粒子層」にも微小な Mn 偏析物が点在していることが分かる。前課題ではこうした微小な Mn 偏析物は可視化できていなかったことから、この結果は前課題の評価では空間分解能が不足していたことを示唆している。

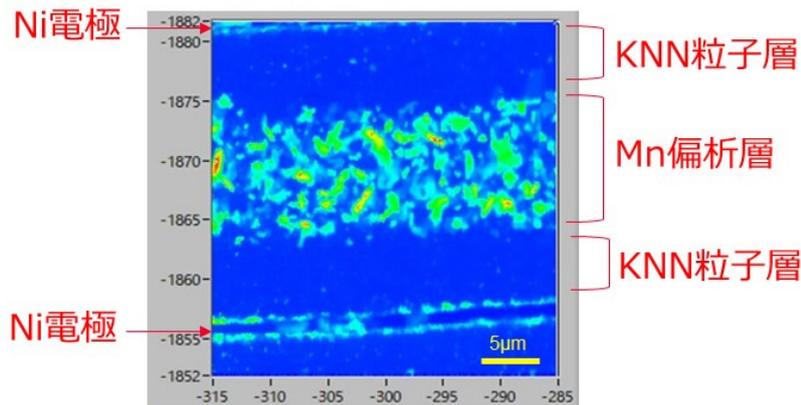


図 1 試料 A0 の Mn K_{α} の蛍光 X 線マップ (寒色ほど低強度)

試料 A0、B0 の「KNN 粒子層」から得た Mn K 吸収端スペクトルを図 2 に示す。解析ソフト Athena によってバックグラウンド除去および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。図 2 は微小 Mn 偏析物を避けて KNN 粒子と思われる 3 箇所から測定したものであるが、それぞれ非常に再現性の良い Mn K 吸収端スペクトルが得られた。このように微小な Mn 偏析物を確実に避けるとそれらのスペクトル形状に違いがないことから 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した。前課題では Mn K 吸収端スペクトルの形状が測定点によって違う試料があったが、この結果を考慮すると、その試料では Mn の化学状態に分布があったのではなく微小な Mn 偏析物が混在していたと考えるのが妥当である。以上より KNN セラミックスで KNN 粒子に固溶した Mn の評価を行うためには 0.1 μm 角の集光ビームで測定することが重要である。

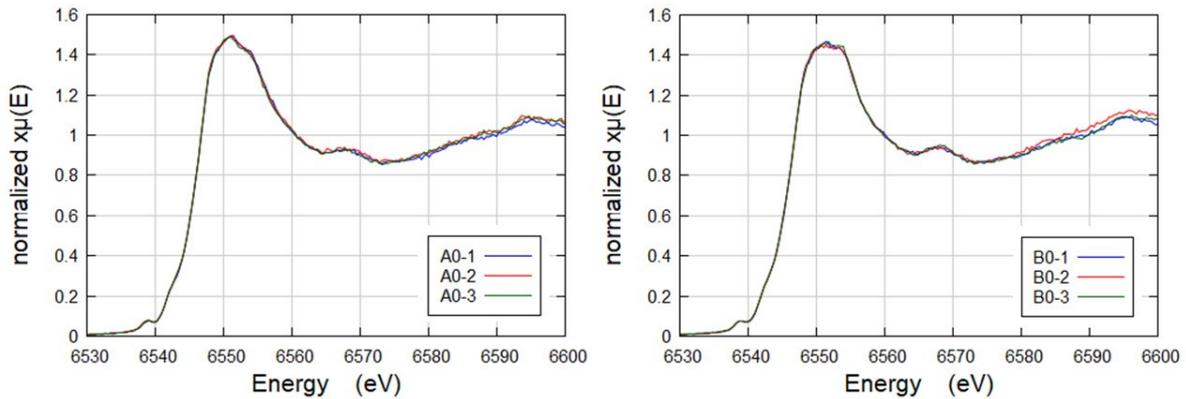


図2 KNN 粒子層から得た Mn K 吸収端スペクトル：(左) 試料 A0、(右) 試料 B0

試料 A0、B0 の Mn K 吸収端スペクトルは偏析物の影響がなく KNN 粒子に固溶した Mn の情報を反映していると考えられる。試料間で比較するとほぼ同様なスペクトル形状が得られている。一方、試料 A0、B0 のスペクトル形状と、図 3(a)に示した Mn 酸化物の標準試料 (MnO(II)、Mn₂O₃(III)、MnO₂(IV)) のスペクトル形状とを比較すると形状が明らかに異なることが分かる。つまり試料 A0、B0 のスペクトルは KNN 粒子に固溶した Mn 固有のスペクトルと推定される。前課題を踏まえると Mn は KNN 粒子の Nb サイトに固溶し、その取り得る価数からアクセプタとして作用すると考えられる。またクーロン力の観点から Mn 価数が小さいほど負電荷が大きく、見かけ正電荷を持つ酸素空孔を強くトラップすると推定される[5]。このことから Mn 価数に着目した解析を行った。

一般に 3d 遷移金属元素の K 吸収端スペクトルの場合、吸収端エネルギーの比較から平均価数が議論される[6]。そこでこれに倣い、吸収端位置から Mn の平均価数の解析を行った結果を図 3(b)に示す。これは規格化スペクトルの立ち上がりにおいて強度が 0.5 となるエネルギーを吸収端エネルギー (例えば、MnO の場合は 6542.8 eV) としたもので、標準試料の結果を検量線として解析した。その結果、試料 A0、B0 共に Mn の平均価数は約 2.4 となり、両者に顕著な違いは認められなかった。この結果から KNN 粒子に固溶した Mn による酸素空孔のトラップ力は試料間で違いがないと推定された。

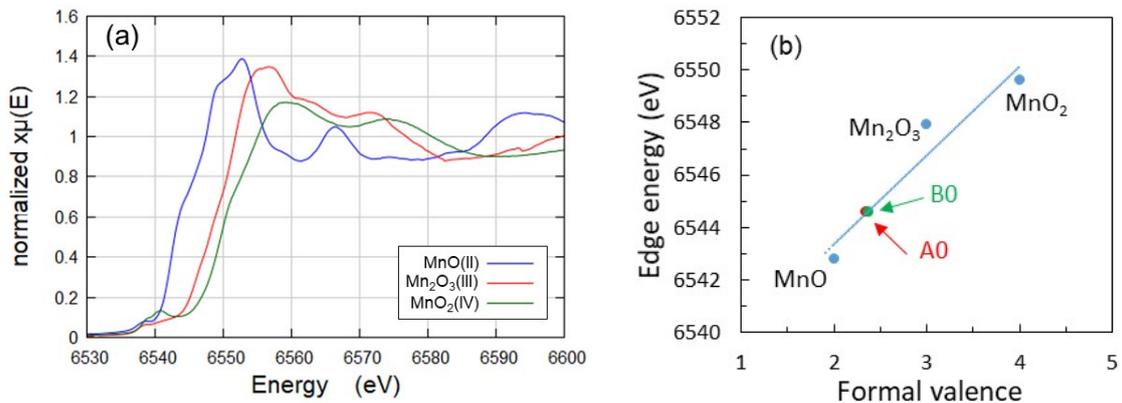


図3 Mn 酸化物の(a)Mn K 吸収端スペクトルと(b)価数解析

続いて HALT の前後で比較を行うため、試料 A0、A1 および試料 B0、B1 の Mn K 吸収端スペクトルを図 4 に示す。それぞれ 3 点の結果を示したが、これを見ると両者共に HALT 前後で Mn K 吸収端スペクトルはほとんど一致し、KNN 粒子に固溶した Mn の平均価数に変化がないことが分かった。一般に HALT によって酸素空孔が負極側に拡散することが部品寿命に影響すると言われている。一方で Mn から酸素空孔が解離すればその電荷補償のため Mn の平均価数が大きくなると考えられる。これらの前提に基づくと今回の試料では部品寿命の優劣に関わらず Mn にトラップされた酸素空孔が HALT によって解離・拡散するようなことは起こっていないと推定される。よって Mn が関与していない酸素空孔が「KNN 粒子層」に存在し、低抵抗化に影響している可能

性などが考えられる。

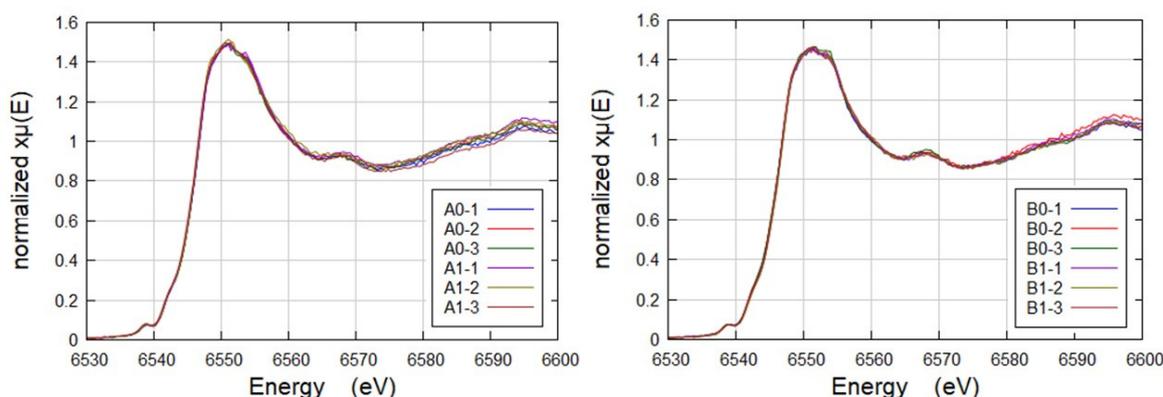


図4 HALT 前後の KNN 粒子層から得た Mn K 吸収端スペクトル：
(左) 試料 A0 と A1、(右) 試料 B0 と B1

まとめ：

(空間分解能に関して)

BL37XU のマイクロビーム XAFS によって KNN 粒子に固溶した Mn を評価することができた。Mn K_{α} の蛍光 X 線マップから「KNN 粒子層」に微小な Mn 偏析物が存在しており、前課題では Mn 偏析物を避けた Mn K 吸収端スペクトルの測定ができていなかった可能性が示唆された。よって KNN セラミックスで KNN 粒子に固溶した Mn の評価を行うためには $0.1 \mu\text{m}$ 角の集光ビームが必要である。

(部品寿命に関して)

今回の評価では KNN 粒子に固溶した Mn 価数が一様であることが示唆された。また、試料間でも Mn 価数に差がなく部品寿命の違いを説明するためには Mn 価数以外の要因を考える必要がある。また HALT 前後での差もなかったことから部品寿命の優劣に関わらず酸素空孔は強固に Mn にトラップされており HALT によるそれらの解離・拡散は起こっていないと推定された。よって Mn が関与していない酸素空孔が「KNN 粒子層」に存在し長期電圧印加による部品寿命低下に影響している可能性などが考えられる。今後は本観点も含めて様々な角度から部品寿命を決めるメカニズムについて検証することが必要となる。

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: February 14, 2022; Accepted: Apr. 1, 2022; Published: August 31, 2022)