



AichiSR

## 圧電材 $(1-x)[Li_y(Na,K)_{1-y}]NbO_3+xBaZrO_3$ の Li と Zr の局所構造と電気特性の関係

Relationship Between Li/Zr-Local Structure and Piezoelectric property in Piezoelectric  $(1-x)[Li_y(Na,K)_{1-y}]NbO_3+xBaZrO_3$

岩堀禎浩、野口博司

Yoshihiro Iwahori, Hiroshi Noguchi

株式会社村田製作所 信頼性技術センタ

Murata Manufacturing Co., Ltd. Reliability Technology Center

### 1. 測定実施日

2014 年 11 月 6 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト), BL7U

2014 年 11 月 7 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1

### 2. 概要

固相法により作製された無鉛圧電材 $(1-x)[Li_y(Na,K)_{1-y}]NbO_3+xBaZrO_3$  セラミックスは  $x=0.035$ 、 $y=0.06$  の時に大きな圧電特性を生じることが知られている<sup>1)</sup>。我々は本材料の圧電メカニズムを粉末 X 線回折法による構造解析から研究を進めモルフォトロピック相境界(Morphotropic Phase Boundary ; MPB)の存在による分極ベクトルの増加であることを明らかにした<sup>1)</sup>。また、X 線結晶構造解析によって、ユニットセルにおける Li と Zr の格子サイトが圧電特性に影響していることが示唆された。この原因を明確にするため XAFS による局所構造解析を行った。その結果、Zr は Perovskite 結晶構造中の B サイトを占有しており Disorder は認められなかった。また Li は  $Li_2O$  と  $LiNbO_3$  の XANES スペクトルの比較から Perovskite 結晶構造中の A サイトを占有していることが示唆された。しかしながら Li が Disorder の証拠を得ることは出来なかった。本研究では、Li と Zr に由来する新しい分極の知見は得られなかった。

### 3. 背景と研究目的

#### 【研究の位置付け】

$(Na,K)NbO_3$ (以下、NKN と表記)は、鉛を含まない誘電体として注目され 1950 年代から研究が進められている<sup>2)</sup>。近年、NKN は Li や  $BaZrO_3$  を固溶させることで  $Pb(Zr,Ti)O_3$  に見られるような MPB が生成し大きな圧電特性を

示すことが報告されている<sup>3,4)</sup>。

しかしながら、現在研究中の $(1-x)[\text{Li}_y(\text{Na},\text{K})_{1-y}]\text{NbO}_3+x\text{BaZrO}_3$  は各組成比により結晶構造が複雑に変化するため圧電特性との傾向を評価するに留まっている。そのため、現時点では、大きな圧電定数を得るための確定的な方法は見出されていないと考えられる。

そこで本検討では大きな圧電定数が得られるのは、添加物がどのような微細構造変化に由来するのか明らかにすることを目的とする。

#### 【実験の狙いと期待する成果】

我々は、 $(1-x)[\text{Li}_y(\text{Na},\text{K})_{1-y}]\text{NbO}_3+x\text{BaZrO}_3$  の平均的な結晶構造を理解するため粉末 X 線回折を用いた構造解析を行った。粉末 X 線回折で得られた構造解析からは大きな圧電特性がえられる場合 PZT と類似の MPB の存在が認められた。しかしながら、微量な添加物 Li が占める格子サイトや、Li どのように圧電特性に寄与しているのか十分明確に出来ていない。また Zr については Perovskite 結晶構造中の B サイトを占有することが分かっているが、Disorder といった微細構造が明らかになっていない。

そこで、本検討では 2 元素(Zr および Li)の XAFS により局所構造を明らかにし、Disorder に由来する未知の分極の発見に繋げたい。

## 4. 実験内容

### 4.1 実験試料

測定用セラミックス試料は固相法によりターゲット元素である Li と Zr の添加量を変えて 2 種類作製を行った。以下の組成の円板焼結体を作製した。

Sample-1: $(1-x)[\text{Li}_{0.06}(\text{Na},\text{K})_{0.94}]\text{NbO}_3+x\text{BaZrO}_3$ ( $x=0.035, 0.045, 0.055, 0.065, 0.075$ )

Sample-2: $0.965[\text{Li}_y(\text{Na},\text{K})_{1-y}]\text{NbO}_3+0.035\text{BaZrO}_3$ ( $y=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )

上記の組成比になるよう精秤し混合した後に仮焼成を行い、1000°Cで 2hr. 焼成し焼結体を得た。

実験は、あいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS 測定および超軟 X 線 XAFS 測定用のビームライン（それぞれ BL5S1 および BL7U）を使って行った。

### 4.2 BL5S1(硬 X 線 XAFS)の実験条件と解析法

透過法により Zr-K 吸収端の XAFS スペクトル取得を行った。検出器は不活

性ガスを循環させたイオンチャンバ ( $I_0$ 測定;  $N_2 25\% \cdot Ar 75\%$ 、 $I$ 測定;  $Ar 100\%$ ) を使用した。Sample-1 は  $\phi 8\text{mm}$  の円板セラミックスで、円板の厚みは Zr 濃度を考慮して  $\Delta \mu t \sim 1$  になる様に理論計算を基に調整した。Zr の測定は EXAFS スペクトルが十分に取得できるエネルギー範囲 ( $17700\text{eV} \sim 18900\text{eV}$ ) で行った。

動径分布関数の算出は、解析ソフト(Athena)を用いて行った。また動径分布関数から得られたピークの帰属は EXAFS スペクトル・シミュレーションソフト (Artemis) を用いて行った。

#### 4.3 BL7U(超軟 X 線 XAFS)の実験条件と解析法

Li K 吸収端の XANES スペクトルの取得を行った。試料は Sample-2 を微粉末にして測定用の金属治具に張り付けたカーボンテープ上に塗布し、高真空チャンバー内に設置した。測定方法は Li からの X 線が微弱なため全電子収量法を用いて行った。Li -K 吸収端の標準試料は  $Li_2O$  粉末(99%:高純度化学研究所)を用いた。解析は標準試料との吸収端エネルギーシフトを比較した。

### 5. 結果および考察

Zr の EXAFS スペクトルとフーリエ変換結果(動径分布関数)を図 1 に示す。

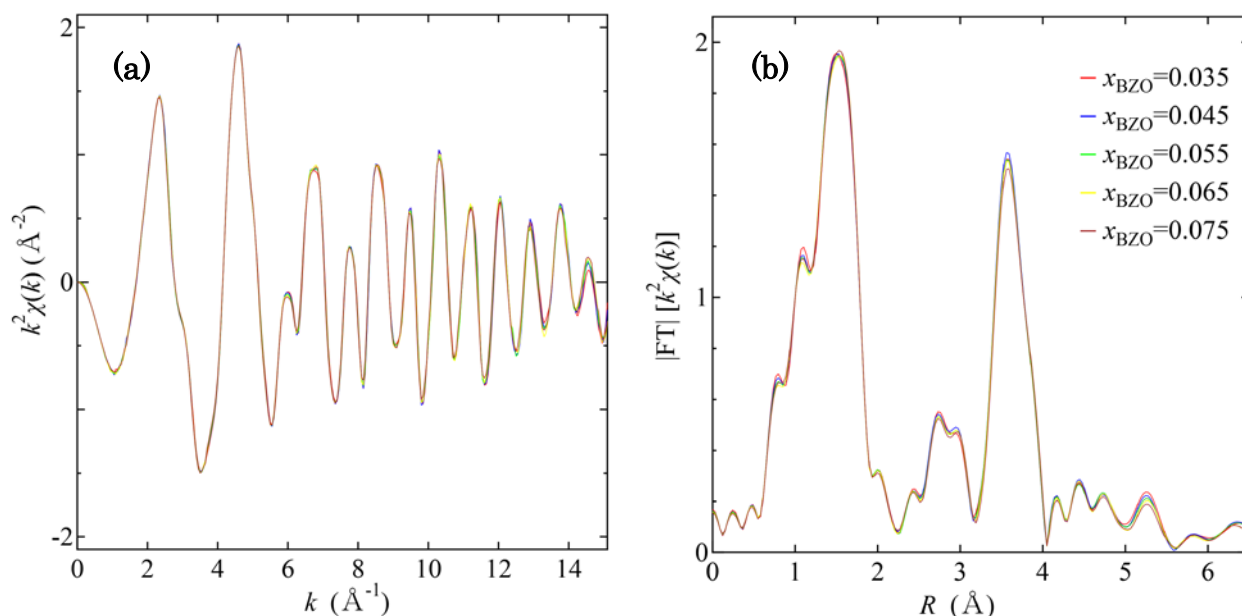


図 1 Zr の EXAFS スペクトル解析結果(a)EXAFS スペクトル、および (b)Fourier 変換による動径分布関数

図 1(a)に示すようにいずれの試料も測定した波数領域において、極めて S/N

が高くかつほぼ類似の EXAFS スペクトルが得られた。Fourier 変換に際しては、全ての試料において  $k=3.0\sim 14.3$  の波数領域を用いた。

Fourier 変換結果を図 1(b)に示す。図 1(b)の各ピークの帰属は EXAFS スペクトル・シミュレーションソフト (Artemis) を用いて決定した。シミュレーションの結果、 $R=1.5$  Å 付近のピークは Zr が第一近接元素の酸素によって 6 配位されていることが分かった。いずれの Zr 濃度においてもピーク強度、形状に差はほとんど認められず、Zr-O の動径距離、配位数に有意差は検出されなかった。また、 $R=2.6\sim 3.0$  Å のピークは第二近接の Perovskite 結晶構造中の A サイト (Ba)、 $R\approx 3.6$  Å のピークは第三近接の Perovskite 結晶構造中の B サイト (Zr,Nb) である。図 1(b)から第三近接 Nb のピーク強度は Zr 固溶量の増加により減少する傾向が認められる。これは B サイトの Debye-Waller 因子の増加によるものと考えると、Zr の固溶により Nb の熱振動範囲が広がったのではないかと推測される。このことより、Zr が Disorder しているという仮説を肯定する実証は見いだせなかったが、Zr が B サイトに Order していることが解析された。

次に Li -K 吸収端の XANES スペクトルの解析結果について述べる。図 2 に  $\text{Li}_2\text{O}$  標準試料と比較した XANES スペクトルを示す。Li=2 atm% から 6 atm% までの試料は Li の XANES スペクトルが検出されなかったため、Li=8 at. % スペクトルについてのみ報告する。Li=8 at. %、未満の試料は Li からの X 線強度が検出下限を下回っていたと考えられる。

ここでは標準物質との比較から Li が Perovskite 構造の中で占有する格子サイトを検討する。

$\text{Li}_2\text{O}$  については酸素との  $\pi$  軌道に帰属すると思われる吸収スペクトルが 59 eV 付近に表れている。

一方、本材料 (Li=8 at. %) では同様なスペクトル位置は 60 eV 付近に現れ

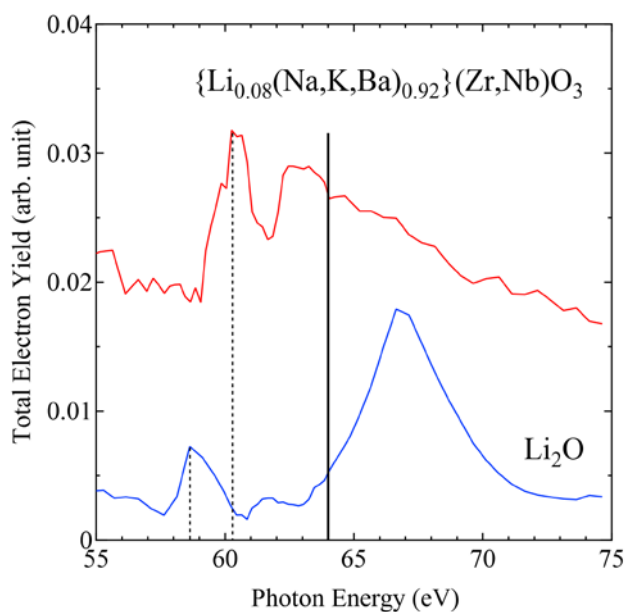


図.2 Li -K 吸収端の XANES スペクトル

ており  $\text{Li}_2\text{O}$  に比べ高エネルギー側へシフトしている。つまり本材料の Li の周辺は  $\text{Li}_2\text{O}$  (Li-O-Li) のような格子サイトとは異なっている。

次に H. Mizota ら<sup>5)</sup>が報告している  $\text{LiNbO}_3$  (Li-O、Li-Nb) の Li -k 吸収端のエネルギー位置 (図 2 中の実線) を比較した (64 eV)。 $\text{LiNbO}_3$  中の Nb サイト (B サイト) は酸素によって 6 配位された八面体構造を有するが、Perovskite 構造より歪んだ Ilmenite 類似構造を取る<sup>6)</sup>。本材 Li=8 at. % のスペクトルと比較すると  $\text{LiNbO}_3$  のスペクトル位置は更に高エネルギー側にシフトしていることから、Li の局所構造は Ilmenite 型構造とも異なっている。しかしスペクトル形状は  $\text{LiNbO}_3$  に類似しているため、Li 占有格子サイトの可能性としては Perovskite 結晶構造中の A サイトに近いと考えられる。

## 6. 今後の課題

- (1)  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{LiNbO}_3$  のスペクトルを標準として用いたが、Li が Perovskite 結晶構造中の A サイトを占有する物質のスペクトルと比較し検証する。
- (2) 微量の Li スペクトルが検出出来るような測定系と測定条件を明確にする。
- (3) Li については、Perovskite 結晶構造中の A サイトを占有すると予想しているがシミュレーション技術を用いて各スペクトルの帰属を明らかにして Li の占有サイトを明らかにする。

## 7. 参考文献

- 1) Y. Iwahori, H. Noguchi, *The 75th JSAP Autumn Meeting*, 18p-A9-3(20-14).
- 2) G. Shirane, R. Newnham, and R. Peplinsky, *Phys. Rev.* **96**, 581-588(1954).
- 3) Y. Saito, H. Takao, T. Tani et., al. *Nature*, **432**, 84-86(2004).
- 4) R. Wang, H. Bando, T. Katsumata, et., al. *Phys. Status Solidi RRL* **3**, No. 5, 142-144(2009).
- 5) H. Mizota, Y. Ito, T. Tochio et., al. *AIP Conf. Proc.*, **882**, 508-510(2007).
- 6) N. Kumada, N. Kinomura and F. Muto, *Ceram. Soc. Jpn*, **98**, 384-388(1990).