研 究

K₃Nb₃O₆Si₂O₇ 添加による Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ セラミックスの微細構造設計とその圧電特性

波多野桂一, 土信田 豊, 水野 洋一

太陽誘電(株) R&D センター, 〒370-3347 高崎市中室田 5607-2.

Microstructural Design and Piezoelectric Properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Ceramics by adding K₃Nb₃O₆Si₂O₇

Keiichi Hatano, Yutaka Doshida and Youichi Mizuno

R&D Center, Taiyo Yuden Co., Ltd., 5607-2 Nakamuroda, Takasaki 370-3347, Japan.

Received February 20, 2012

SYNOPSIS

The microstructural evolution and piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ ceramics by adding K₃Nb₃O₆Si₂O₇ (NKN + x mol% KNS; $x = 0.0, 0.3, 0.7, 1.4$) were investigated. The advantageous effect of the additive KNS for NKN ceramics was good sinterability for well controlled particle size distribution during sinter process. The rate of sintering shrinkage of NKN was improved from 8% to over 13% by adding KNS. The NKN + 0.3 mol% KNS ceramics exhibited that the median diameter for a particle size decreased significantly from 2.2 μm (for NKN) to 1.3 μm , and also the maximum diameter decreased from 12.3 μm to 5.3 μm . In addition, the piezoelectric constant, d_{33} , and the electromechanical coupling factor for the radial mode, k_r , of NKN + 0.3 mol% KNS were 130 pC/N and 39.6% respectively. The well controlled microstructure of NKN ceramics by adding KNS possessed higher reliability. The break-down voltage of NKN + 0.7 mol% KNS showed over 11 kV $\cdot$ mm⁻¹ in silicone oil at 150 °C. The additive KNS for NKN implied to prevent evaporation of K₂O during sintering process, which is believed to be derived from the crystal structure of KNS.

KEY WORDS

lead-free, alkaline niobate ceramics, microstructural design, sinterability, piezoelectric properties

1 緒 言

チタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) は, その高い圧電特性を応用して様々な電子部品へ応用されている。しかしながら, その 60 wt% 以上が鉛で構成されるため, 環境への鉛の拡散が問題となる。これを防止するため, 近年, PZT の代替を目標として, 鉛を含有しない非鉛圧電セラミックスの開発が活発に行われている¹⁾。

PZT を代替し得る非鉛圧電セラミックスの一つとして, ニオブ酸カリウムナトリウム Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ (NKN) が注目されている²⁾。この材料は A サイトに Na⁺, K⁺ が配座し, B サイトに Nb⁵⁺ が配座する典型的な ABO₃ 型のペロブスカイト構造を有する。NKN は高い電気機械結合係数を有し, さらに Li や Ta, Sb を固溶させた (Li, Na, K)NbO₃³⁾ や (Li, Na, K)(Nb, Ta, Sb)O₃⁴⁾ は PZT に匹敵する圧電特性を有することが知られている。

一方, NKN は焼成におけるカリウムの揮発等により, 通常

の焼結方法では緻密に焼結させ難く, またそのセラミックス微細構造には, 10 μm 以上となる巨大な粒子を伴いやすいことが知られている。これを解決するために古くはホットプレス法による焼結^{5,6)}が, そして近年では, スパークプラズマ焼結^{7,8)}や, 焼成プロファイルの2段階化⁹⁾が試みられている。しかし, このような手法を用いて実際に圧電セラミックスを利用した電子部品を生産するには, 新規に高価な焼成炉を導入する必要性が生じたり, 生産性が大幅に低下するなど, 生産コストの大幅な上昇を引き起こす可能性があり, PZT 系材料を代替するには大きな障害となり得る。

本研究では, 前記のホットプレス法等の焼結技術を用いず, 緻密な NKN 焼結体を得るため, K₃Nb₃O₆Si₂O₇ (KNS)^{10,11)} に解決の糸口を求め, これを添加物として導入して, NKN セラミックスを緻密な焼結体とすること, そして, その微細構造の制御を目的とした。

2 実験方法

NKN を合成する出発原料として、純度 99.5 % 以上の Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 を用いた。エタノール溶媒中にて、 ZrO_2 ビーズと共に、24 時間湿式で混合し、溶媒を 100°C 乾燥後、大気雰囲気中にて 900°C で 3 時間の仮焼成を行い、NKN とした。これに対して、KNS を NKN に対してモル分率で $x=0.3$, 0.7 , 1.4 mol% となるように添加し、再度エタノール溶媒中で ZrO_2 ビーズと共に、24 時間湿式混合した。その後、 100°C で乾燥して混合粉末を得た。この粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、円板形状に一軸機械プレスで 100 MPa の圧力にて成型した。そして、大気雰囲気中にて $1080\sim 1120^\circ\text{C}$ の範囲で 2 時間の焼成を行うことで、直径 $8.5\text{ mm}\phi\times$ 厚み 0.4 mm となる焼結体を得た。

まず、その焼結性を評価するために、上記の焼成の温度範囲にて、最適な嵩密度 (ρ) が得られた 1110°C における焼結挙動を評価するために、ディラートメータ (ブルカー社製 TD5000) により、その緻密化特性を評価した。評価は 400°C にて脱脂後の成型体を、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて昇温し、 1110°C で一定に保つ温度プロファイルで行った。次に、焼結体を構成する結晶相を評価するために、 $2\theta/\theta$ 法によって X 線回折 (XRD) を測定した。測定は $\text{Cu-K}\alpha$, 50 kV , 100 mA の X 線源としたリガク製 RINT-2500PC で行い、被検試料にはメノウ乳鉢にて 30 分湿式粉碎した粉末を用いた。さらに、焼結体の微細構造を評価するために、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製 S-4000) にて、焼結体の表面および破断面を観察した。その結晶粒子径と粒子径分布は、焼結体表面写真を用い直径法にて評価し、メディアン径 D_{50} と最大粒子径 $D_{\max}$ としてまとめた。評価粒子の数は 400 個程度とした。得られた NKN セラミックス焼結体の電気および圧電特性を評価するために、その両面に Ag ペーストを印刷し、 850°C で焼き付け処理を行って電極とし、評価試料を得た。まず、NKN の斜方晶系から正方晶系への相転移温度と正方晶系から立方晶系への相転移温度であるキュリー温度 (T_C) を評価するために、誘電率 (ϵ_s) の温度依存性を評価した。その次に、 150°C のシリコンオイル中で $3\text{ kV}/\text{mm}$ の電界強度にて、15 分間の分極処理を行い分極試料を得た。15 時間静置の後、その分極軸方向の誘電率 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) および誘電損失 ($\tan\delta$) を、1 Vosc, 1 kHz の条件で LCR メータ (HP4284A) を用いて測定した。圧電特性に係わる定数として、円板形状試料における径方向電気機械結合係数 (k_t) を、“圧電セラミック振動子の電氣的試験方法” (JEITA EM-4501) にしたがって、インピーダンスアナライザ (YHP4194A) による共振および反共振周波数から算出した。さらに d_{33} メータ (中国科学院声学研究所製 ZJ-4B) によって、分極軸方向への圧電定数である d_{33} を評価した。これら、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$, k_t , および d_{33} の測定は各々室温にて評価した。最後に、各々の分極試料にて、 150°C のシリコンオイル中で、昇圧速度を $2\text{ kV}/\text{min}$ の条件として絶縁破壊電圧を測定した。

3 結果および考察

嵩密度による相対密度で 95 % 以上となった 1110°C にて焼

成した焼結体について、詳細な評価を行った。NKN の理論密度は $4.51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした⁶⁾。これより低い温度による焼成では、緻密に焼結せずに良好な電気特性を得ることができず、これより高い温度では、焼結体が部分的に融解したためである。まず、ディラートメータによる、各添加量 (x) における緻密化特性を Fig. 1 に示す。KNS 添加の無い $x=0.0$ では、昇温過程の 1000°C 程で既に収縮が開始し、 1110°C の保持段階では、20 分程度で緻密化が飽和した。結果として 8 % の収縮に留まった。一方で KNS 添加をした $x=0.3\sim 1.4$ では、緻密化の開始温度は KNS 添加の無い場合に比べ上昇し、 1110°C 保持段階で緻密化が進行し、13 % 以上の収縮率が確認され、緻密な焼結体を得られた。 1110°C で焼成した各添加量の焼結体について、XRD により析出した結晶相を評価した結果を Fig. 2 に示した。NKN については、斜方晶系 (空間群: $\text{Amm}2$) とした場合を、KNS に関しては、S. Launary らの結果¹⁰⁾ を参照して指数付けし、Fig. 2 (a) に示した。KNS 添加をした $x=0.3\sim 1.4$ において、NKN および KNS に帰属可能な回折線以外の結晶相は確認されなかった。一方で、Fig. 2 (b) に示したように、KNS 添加の無い $x=0.0$ では、タングステンブロンズ相である $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ と考えられる結晶相 (PDF#01-070-5051) がわずかに確認された。これより、ディラートメータによる収縮率の結果は、NKN に KNS を添加することによって、他の成分が新たに析出して、その析出物によって焼結が促進するような、反応焼結的な振る舞いではないことが判った。そして、タングステンブロンズ相はその組成比から NKN から K^+ が揮発することによって、析出する結晶相と考えられる。したがって、KNS 添加をした $x=0.3\sim 1.4$ においては、焼成過程において K_2O としての揮発が抑制されたことが示唆される。

Fig. 3 に SEM によって観察した焼結体表面と破断面の写真を示した。KNS 添加量が増えるのにしたがって、構成する粒子形状が明らかに小さくなり、その粒子径の分布も均一になった。また、その破断面においては、KNS 添加の無い試料は空隙が所々散見されたのに対し、KNS 添加した試料は抑制されていた。さらに、KNS 添加した試料は、粒界破断でなく粒内破断の傾向を強く示した。KNS 添加の無い NKN における粒子は、明らかに角形状となっていた。大きな角形状粒子

Fig. 1 The sintering shrinkages for $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ by adding x mol% $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramics.

Fig. 2 (a) XRD profiles for Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ by adding x mol% K₃Nb₃O₆Si₂O₇ ceramics sintered at 1110 °C. The Miller's indices were applied a general perovskite structure of orthorhombic system with Amm2 for Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ and refer to the indices by S. Launary et al.⁽¹⁾ for K₃Nb₃O₆Si₂O₇. (b) The extended XRD profiles for 2θ from 20° to 32°.

Fig. 3 SEM images of the each ceramics surfaces (above) and fracture surfaces (below) by adding x mol% K₃Nb₃O₆Si₂O₇.

は焼結体の内部において、うまく充填せずに空隙ができやすいため緻密に焼結し難い。KNS添加の無い試料では緻密化が開始する前段階にて、粒成長が低温で起こり、大きな角形状の粒子が緻密化の際に収縮を阻害したため、収縮率が早く飽和すると考えられた。一方でKNS添加した試料は粒子が大きく成長することが抑制され、粒子径が均一となった結果、粒子形状に由来するような空隙が抑制できたと考える。また、粒内破断の傾向となったことは、粒界拡散によって粒界が強く接合したと考えられる。これら微細構造の変化はディラートメータによる収縮率の結果を良く反映したと考える。

Fig. 4に、未分極の試料について、 ϵ_s および $\tan\delta$ の温度依存性を示した。Fig. 2に示した通り、NKNとKNSの間の反応は

確認出来ず、その結果を反映して、KNSの添加量を $x=1.4$ まで増やしても、200°C付近および415°C付近における相転移に伴う ϵ_s のピーク温度に変化は認められなかった。ここで200°Cのピークは斜方晶系から正方晶系への相転移であり、415°Cのピークは T_c と判断した。 $\tan\delta$ については、KNS添加の無い $x=0.0$ の試料では、各温度において、KNS添加した試料と比較して高い値にあった。SEMによる観察で確認された微細構造の差異から、粒界破断の傾向が強いため粒界に駆動し易い成分が残存し、電気的な損失として評価されたと予想した。これには、例えば焼成中にNKNから揮発したことが示唆されたK₂O等が考えられる。

Table 1に分極後の各試料における圧電特性として、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$,

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_s) and loss tangent ($\tan\delta$).

$\tan\delta$, k_r , および d_{33} の値と, その嵩密度となる ρ , さらに焼結体表面の SEM 観察写真から得られた D_{50} および D_{max} の値をまとめた. $x=0.0$ の試料は, $\tan\delta$ が 7.4% と大きく, また得られた k_r の値も 34.7% と L. Egerton らのホットプレス法による結果²⁾ の 45% と比較して低い結果となった. これは, 今回の結果は ρ が $4.31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ に留まり, 一方で L. Egerton らの結果は $4.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ まで高まっていることが影響したと考える. KNS が添加されている場合は, 特に $x=0.3$ において, 大きな圧電特性の向上が認められた. k_r の値は 39.6% まで向上し, d_{33} の値も 130 pC/N と大きく改善した. そして ρ も $4.37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と KNS 添加の無い $x=0.0$ の試料と比較して向上した. これらの結果は前記の通り, 焼結密度, 結晶粒子径およびその分布といった微細構造の改善によると考える. その粒子径の評価結果は, D_{50} においては 2.2 から $1.3 \mu\text{m}$ に, D_{max} は 12.3 から $5.3 \mu\text{m}$ となり, 微細な粒径の NKN セラミックスとなった. しかし, KNS の添加量が $x=1.4$ まで増加すると, その粒径はさらに微細に改善しているものの, k_r や d_{33} の値の低下が確認され, その ρ も低下が確認された. これは, KNS 自体は, 空間群は六方晶

Table 1 The piezoelectric properties, relative densities and particle size properties for $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ by adding $x \text{ mol}\%$ $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramics.

Additive amount of $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $x \text{ (mol}\%)$	0.0	0.3	0.7	1.4
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ at 1 kHz	440	472	498	580
$\tan\delta$ at 1 kHz (%)	7.4	2.4	2.5	2.8
k_r (%)	34.7	39.6	39.1	35.7
d_{33} (pC/N)	116	130	128	122
ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.31	4.37	4.35	4.32
D_{50} (μm)	2.2	1.3	1.1	0.8
D_{max} (μm)	12.3	5.3	3.7	3.3

Fig. 5 Relationship between the break down voltages and the additive amount (x) of $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ on silicon oil at 150°C .

系の $P6_2c$ であり圧電体ではないため, 母相に過剰に存在しても圧電セラミックスとしては好ましくなく, 圧電特性の低下を引き起こすこと, また, その X 線による理論密度が $3.889 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり, NKN に比較して軽いため, 見かけ上の密度が低下したことが考えられる.

次に, 絶縁破壊特性を評価し, 結果を Fig. 5 に示した. 予想通り大きな空隙が内部に存在し, その粒界接合性も劣った KNS 無添加の $x=0.0$ の場合は, 分極した電界強度より少し高い, 5.4 kV/mm となった. 一方, KNS 添加の場合は大きく改善し, $x=0.7$ の場合において, 11.6 kV/mm と 2 倍以上の耐電圧となった. これは, 緻密な焼結体, 均一な結晶粒子径, および均一な粒子径分布などの微細構造の影響と考えられ, しかも T_c が 415°C の高温であることから, 広く電子部品としての応用が期待できる. 例えば Kawada ら¹²⁾ は, NKN に CaZrO_3 を固溶させた組成系を用いて, Ni 電極を用いた積層圧電アクチュエータを試作している. 平均の粒子径で $0.7 \mu\text{m}$ の均一な

微細構造を有するが, CaZrO₃ を固溶させおり, その T_c は 260 °C と低い. KNS 添加した NKN 圧電セラミックスの T_c は 415 °C であるから, より高温での動作保証を期待できる.

さて, 最後に KNS を添加することによる効果を考察した. Fig. 6 に KNS の結晶構造を示した. NbO₆ の八面体と, SiO₄ の四面体が入り組んだ構造になっており, NbO₆ の八面体が組み合わさり部分的に三角の格子を形成していること, SiO₄ の四面体周囲に K が配座することを特徴とする. また, K は c 軸方向に五角形の広い空間を有している. 明らかに ABO₃ 型のペロブスカイト構造と比較して, K 周りに広く空間が広がっている. ABO₃ 型のペロブスカイト構造の安定性を評価する指標として, よく Goldschmidt のトラレンスファクター: t が用いられる¹⁴⁾.

R_a を A サイトイオン半径, R_b を B サイトイオン半径, R_o を酸素のイオン半径とし, イオン半径に Shannon のイオン半径¹⁵⁾ を利用すると, KNbO₃ の場合は, $R_a = 0.164$ nm, $R_b = 0.064$ nm, $R_o = 0.140$ nm となり, $t = (R_a + R_o) / \left\{ \sqrt{2} \cdot (R_b + R_o) \right\} = 1.054$ となる. $t = 1$ の時が理想的なペロブスカイト構造における値と知られているので, これよりも大きい値となる. これは Nb⁵⁺ のイオン半径に対して, K⁺ のイオン半径が大きいことため不安定に存在することを示唆する. この不安定で揮発しやすいと考えられる K⁺ を, KNS に五角形の収まりやすい空間が存在することで, 焼成過程においてうまく K₂O としての揮発を制御する作用があると予想した. KNS を添加したことによるより詳細な物性変化を解明するために, KNS 添加した NKN セラミックス内での NKN と KNS 間における K 組成の変化など, よりミクロな視点での解析が必要と考えられる.

4 結 論

本研究においては Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ (NKN) に対して, K₃Nb₃O₆Si₂O₇ (KNS) を添加して焼成することで, 以下の結果を得ることができた.

- (1) KNS 添加により, 焼成時の収縮率が 8% 程度から 13% 以上に改善し, その結果, 緻密な焼結体を得ることが可能になった.
- (2) XRD の評価から, KNS 添加した試料では, 原料である NKN および KNS の結晶相のみが存在し, 新たな反応相は検出されなかった. また誘電率の温度依存性の評価からも, 斜方晶系から正方晶系への相転移温度, およびキュリー温度は変化しなかったため, 添加した KNS は焼成時に NKN へは反応していないと判断した.
- (3) KNS 添加によって, 単に焼結性が改善したのみでなく, その微細構造としても粒成長が抑制され, KNS 添加量が増えるほど均一な粒径となった. その結果, 焼結体の大きな空隙を低減することができた. また, 粒界破断から粒内破断の傾向に変化しており, 強固な粒界が形成できたことを確認した.
- (4) 圧電特性は, KNS 添加により大きく改善し, NKN + 0.3 mol% KNS において, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 472$, $\tan\delta = 2.4\%$, $k_r = 39.6\%$,

Fig. 6 Crystal structure of K₃Nb₃O₆Si₂O₇, it was described by VESTA 3¹³⁾.

および $d_{33} = 130$ pC/N を得た. そのときの焼結体のメディアン粒径 D_{50} は 1.3 μm であり, 最大粒径 D_{max} は 5.3 μm であった.

- (5) さらに, NKN + 0.7 mol% KNS とした試料は, 150 °C のシリコンオイル中で, 11.6 kV/mm の耐電圧を確保した. キュリー温度も 415 °C と高いため, 高温でも動作可能な電子部品としての応用が期待される. 例えば積層圧電アクチュエータなどへの応用が期待される.
- (6) KNS 添加によって微細構造の粒径が均一化するのは, その構造によって, K の揮発を制御する作用が得られたと予想した.

文 献

- 1) T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma: "Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 47(2008)3787.
- 2) L. Egerton and D.M. Dillon: "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate", J. Am. Ceram. Soc., 42(1959)438-442.
- 3) Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato: "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics", Appl. Phys. Lett., 85(2004)4121-4123.
- 4) Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura: "Lead-free piezoceramics", Nature, 432(2004)84-87.
- 5) R.E. Jaeger and L. Egerton: "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates", J. Am. Ceram. Soc., 45(1962)209-213.
- 6) G.H. Haertling: "Properties of Hot-Pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 50(1967)329-330.
- 7) R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, and Y. Shimojo: "Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method", Mater. Res. Bull., 39(2004)1709-1715.
- 8) B.-P. Zhang, J.-F. Li, K. Wang, and H. Zhang: "Compositional

- Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2006)1605-1609.
- 9) K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka: "Piezoelectric Properties of Pure and Mn-doped Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006) 4479-4483.
- 10) S. Jaulmes, S. Launay, P. Mahè, and M. Quarton: "Silicatonibate de Potassium, $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ", *Acta Cryst.*, **C51**(1995)794-796.
- 11) S. Launay, P. Mahè, and M. Quarton: "Synthesis and crystal data for $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ", *Powder Diffr.*, **9**(1994)96-97.
- 12) S. Kawada, M. Kimura, Y. Higuchi, and H. Takagi: "(K,Na) NbO_3 -Based Multilayer Piezoelectric Ceramics with Nickel Inner Electrodes", *Appl. Phys. Express*, **2**(2009)111401.
- 13) K. Momma and F. Izumi: "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Cryst.*, **44**(2011)1272-1276.
- 14) A.S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy: "The perovskite structure -a review of its role in ceramic science and technology", *Mat Res Innovat*, **4**(2000)3-26.
- 15) R.D. Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**(1976)751-767.