

(様式第 5 号)

X 線吸収分光による Multi-piezo 機能性材料の局所構造解析 Local structure analysis of Multi-piezo ceramics by X-ray absorption spectroscopy

西堀麻衣子・二宮翔

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Multi-piezo の原理解明に不可欠な格子欠陥や置換元素、局所微細構造に関する基礎データを取得するために、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}$ 系材料に対する X 線吸収分光計測を実施した。 Na^+ を Li^+ サイトに置換した試料では、 Na^+ の置換量に応じた Mechanoluminescence 強度の変化が確認できたが、 $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ では応力発光を確認することができなかった。これらの試料に対し Nb-K 吸収端および Pr-L 吸収端 XANES スペクトルを計測したところ、スペクトル形状に変化は見られなかった。

(English)

X-ray absorption spectroscopy measurements were performed on $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}$ -based materials to obtain basic data on lattice defects, substitutional elements, and local structures, which are indispensable for elucidating the principle of Multi-piezo. In the sample in which Na^+ was replaced with the Li^+ site, a change in mechanoluminescence (ML) intensity according to the amount of Na^+ substitution was confirmed, but ML was not confirmed with $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$. When Nb-K edge and Pr-L edge XANES spectra were measured for these samples, no change was found in the shape of these spectra.

2. 背景と目的

低い力学刺激下で発光現象を生じる「応力発光」物質は、応力分布の可視化が実現できるため、破壊予知・亀裂診断など社会インフラの保守を支える要素技術として強く期待されている。中でも、圧電体を母体材料とした応力発光材料は、様々な電子制御機能や、電気-力-光間の多元変換が可能という特長のため、様々な検討がなされている。しかしながら、これまでに検討された圧電体を母体材料とする応力発光材料は、応力発光強度が比較的高いものは圧電性が弱く、また、圧電性の強いものは応力発光強度が弱いという相反性がある。

最近徐らは、微小な力 (pN) に対しても高感度で発光する単相圧電体 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{My}$ を発見し、本材料は Li_xNbO_3 母体由来の強い圧電性を示すと共に、微弱な力刺激でも繰り返し強い光を放出し、その発光強度はひずみエネルギーに比例することを報告した[1]。この $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{My}$ は、高感度高効率な応力弾性発光 (Piezo-luminescence) と圧電性 (Piezo-electricity) 両方を同時に有するいわゆる「Multi-Piezo 機能」

を備えた物質であると言える。Multi-piezo 機能は発見されたばかりであり、カギとなるその現象固有の原理は全く理解されていない。この原理を明らかにできれば、目的に合わせて他の材料系への開発展開が可能となる。

本課題では、2017年に徐らが発見した Multi-piezo 機能を有する $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}$ 系材料を軸に、同機能を発現することが予想される材料系、および比較対象とする材料系に対して X 線吸収分光 (XAS) 計測を実施した。本材料系はすべて非化学量論組成や発光中心ドーブを施しているため、本計測により、Multi-piezo の原理解明に不可欠な格子欠陥・添加物固溶密度・局所微細構造に関する基礎データを取得することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は固相反応法により合成した。 $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}$ 系材料では目的組成を ANbO_3 (A=Li, Na, K) とし、 Pr^{3+} のドーブ量は 0.2 mol% となるように試薬を秤量した。秤量した試薬を乳鉢で十分に混合し、空气中 $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ で 8 時間焼成した。焼成後の試料は X 線回折法 (XRD) により結晶相を同定するとともに、蛍光分光光度計を用いて蛍光スペクトルを、光電子倍增管とフォトカウンタを用いて Mechanoluminescence (ML) 強度を評価した。また、試料の圧電定数を d_{33} メーターにより測定した。

XAS 計測は、対象とする元素 (吸収端) に応じて BL7 (Sr-K, Zr-K, Nb-K, Sn-K) および BL11 (Pr-L, Sm-L) に分けて実施した。測定はすべて透過法とし、窒化ホウ素と混合した試料粉末をペレット化したものを用いた。

4. 実験結果と考察

Na^+ を Li^+ サイトに固溶した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ (以下 LN_xN) では、 Na^+ の置換量に応じた ML 強度の変化が確認できたが、 $\text{NaNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ では応力発光を確認することができなかった。これらの試料に対し XRD により結晶相同定を実施したところ、 Na^+ の置換量に応じて LiNbO_3 三方晶イルメナイト類似構造から菱面体晶系の $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ にわたる複数の相が存在することがわかった。

図 1 および図 2 に、ML 強度が異なる試料の Nb-K 吸収端および Pr-L 吸収端 XANES スペクトルを示す。ML 強度が異なるにも関わらず、Nb-K 吸収端および Pr-L 吸収端ともに XANES スペクトルに違いは見られなかった。今後、詳しい解析を行うとともに、Na-K 吸収端 XAS 計測を実施し ML 強度に寄与している因子を検討する。

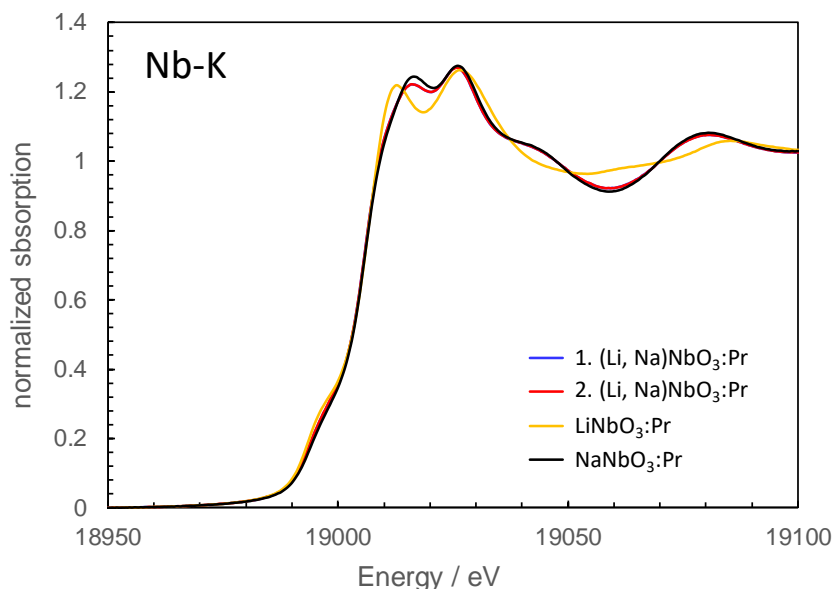


図 1 ML 強度が異なる試料の Nb-K 吸収端 XANES スペクトル

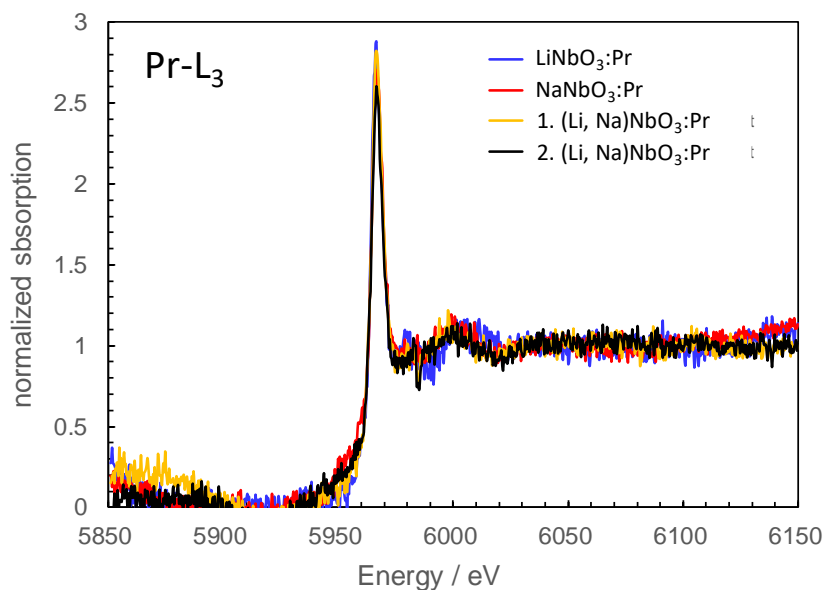


図 2 ML 強度が異なる試料の Pr-L 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

Na 置換量による詳細なスペクトル変化を追跡し、ML 強度および圧電特性との対応を検討する。また、置換元素である Na の状態および局所構造を軟 X 線吸収分光により明らかにする。

6. 参考文献

[1] Dong Tu, Chao-Nan Xu, Akihito Yoshida, Masayoshi Fujihara, Jou Hirotsu, Xu-Guang Zheng, “LiNbO₃:Pr³⁺: a multi-piezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence”, Adv. Mater., 29, 22, 1606914 (2017).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3) Multi-piezo、応力弾性発光、圧電性、ニオブ酸リチウム

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2021年 3月)