

# X線吸収分光による Multi-piezo 材料の局所構造解析

池田 尚輝、二宮 翔、西堀 麻衣子  
九州大学

微小な力 (pN) に対しても高感度で発光する単相圧電体  $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:M}_y$  は、 $\text{Li}_x\text{NbO}_3$  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発光を示す。この  $\text{Li}_x\text{NbO}_3\text{:M}_y$  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、鍵となるその現象固有の原理は全く理解されていない。本課題では、 $\text{Na}^+$  を  $\text{Li}^+$  サイトに固溶した  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$  について、 $\text{Na}^+$  の置換量に応じた Nb の局所構造変化を追跡し、構造変化と発光強度の相関を検討した。その結果、Nb-K XANES スペクトルからは、Na 置換量に応じたピーク位置の不連続な変化が生じており、Nb の電子状態が変化することがわかった (図 1)。さらに、この変化は X 線回折により求めた構造変化のタイミングとは異なっており、Nb の局所構造・電子状態の変化が結晶構造変化よりも早く生じる可能性が示唆された。

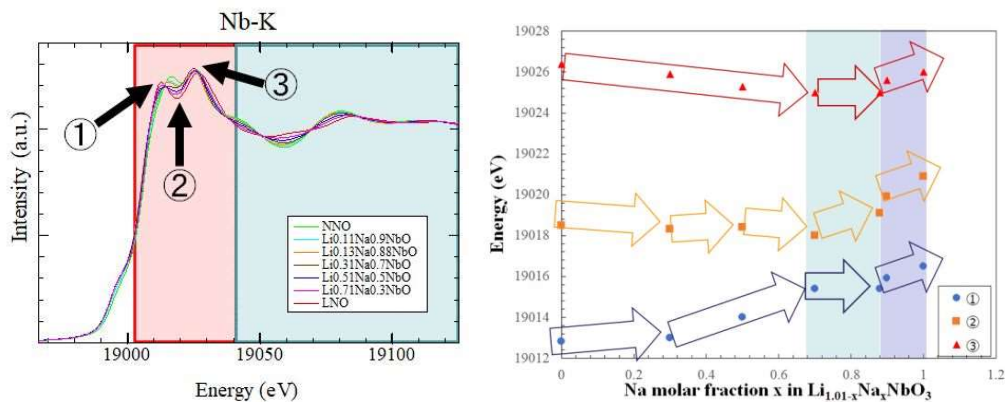


図 1 (a)Nb-K XANES スペクトル、(b)スペクトル変化の傾向と Na 置換量の相関

# X線吸収分光法によるMulti-Piezo材料の局所構造解析

池田 尚輝、二宮 翔、西堀 麻衣子

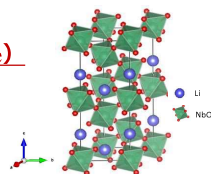
九州大学大学院総合理工学府

## Introduction

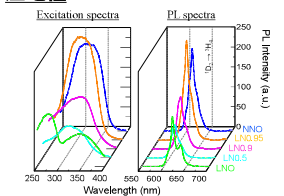
### LiNbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> : 圧電 (Piezoelectricity) + 応力発光 (Mechanoluminescence)

#### 【課題: 発光強度の向上】

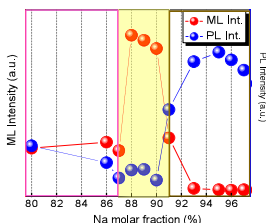
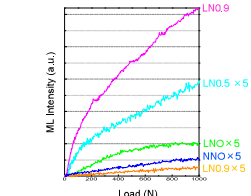
Na置換したLi<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (xはLi/Naの比率に応じて複雑に相変化)  
⇒ 構造変化と機能の相関を検討する必要性



#### 圧電性



#### 応力発光



Na置換量: 0.88~0.90付近で  
発光強度が特異的に上昇

#### 【本研究の目的】

圧電性・応力発光特性とバルク・局所構造との相関を明らかにする

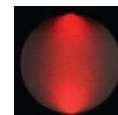
## Experimental method

### ◆測定試料

- Li<sub>(1.01-x)</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>, (x = 0~1)
- ※Li, Na置換量を変化させた計7つ

### ◆ 作製したLiNbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の応力発光の様子

D. Tu, et al., *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1606914



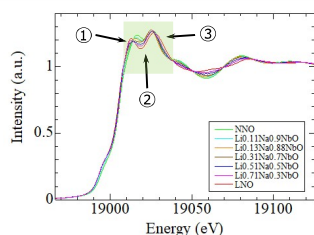
### ◆ XAS測定

【BL11@SAGA-LS】

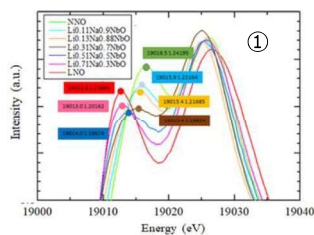
- ・ビームサイズ: 5 × 1 mm
- ・入射X線エネルギー: Nb-K : 9.5~9.9 keV, Pr-L<sub>3</sub> : 7.2~7.5 keV
- ・測定方法: Nb-K : 透過法(Quick-XAFS), Pr-L<sub>3</sub> : 部分蛍光収量法

## Results and Discussions

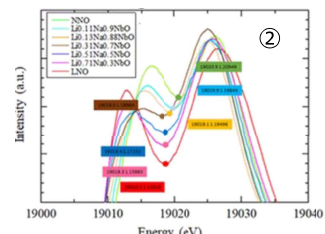
### (1) Nb-K吸収端XAFSスペクトルによる骨格NbO<sub>6</sub>の電子状態変化



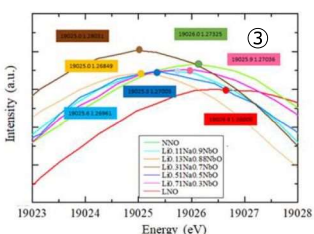
Li/Na比率に依存して  
Nb-K XAFSスペクトル形状が変化



- ・Na置換量が増えるとピーク位置が高エネルギー側にシフト
- ・ピーク強度が減少した後増加



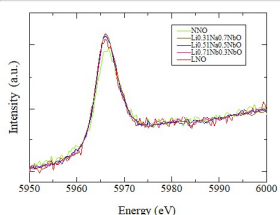
- ・Na置換量x=0.7を境目にピーク位置の高エネルギー側にシフト
- ・Na置換量とともにピーク強度が増加



- ・Li, Naの混合系はLNO, NNOより低エネルギー側にピークが存在

LNO, NNOの間に、それらと異なる**特異的な状態が存在**

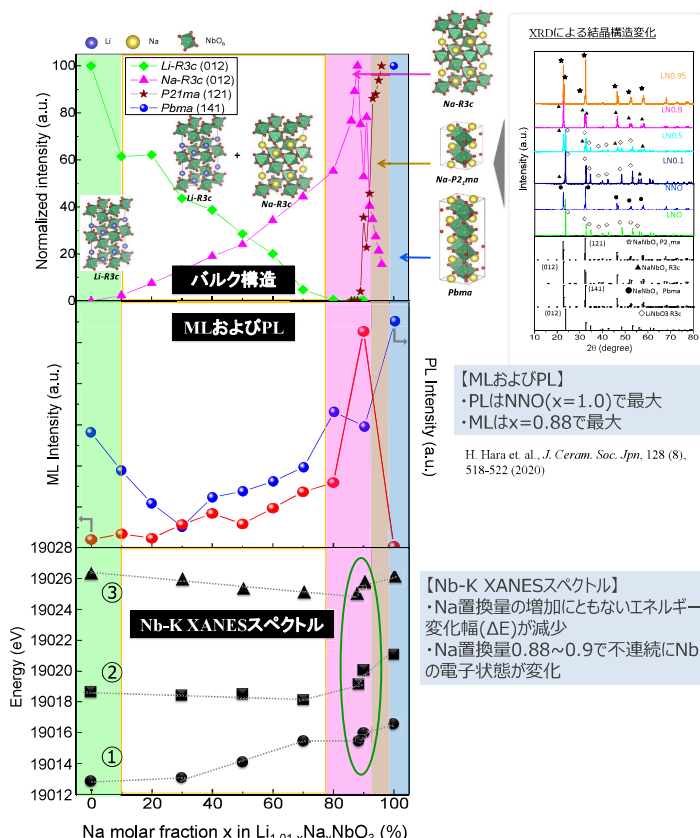
### (2) Pr-L<sub>3</sub>吸収端XAFSスペクトルによるPr<sup>3+</sup>発光中心の電子状態評価



- ・Na置換量に応じたスペクトルの変化は見られない
- ⇒ Pr<sup>3+</sup>自体の電子状態はLi/Na比率に依存して変化しない

発光中心の電子状態ではなく、**母相の構造変化が特性を支配**

### (3) Discussion : 発光強度、バルク構造、電子状態の比較



- 【MLおよびPL】
- ・PLはNNO(x=1.0)で最大
- ・MLはx=0.88で最大

H. Hara et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 128 (8), 518-522 (2020)

- 【Nb-K XAFSスペクトル】
- ・Na置換量の増加に伴ないエネルギー変化幅(ΔE)が減少
- ・Na置換量0.88~0.9で不連続にNbの電子状態が変化

- ・MLが強い領域で、骨格のNbの電子状態が不連続的に変化
- ・バルク構造変化のタイミング (図中の背景色の違い) と電子状態のタイミングは必ずしも一致しない

## Summary

- ・Naの置換量に応じて骨格のNbの電子状態が変化し、Li, Naを同時に添加した試料はLiNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>単相と異なる状態であることを示した
- ・MLが強い領域で、骨格のNbの電子状態が不連続的に変化した
- ・Pr-L<sub>3</sub> XAFSスペクトルが変化しなかったことから、発光特性は母相の構造変化が支配していることが示唆された

## Acknowledgements

本研究は産業技術総合研究所 徐超男先生、原弘峻君と共同で実施しました。Li<sub>(1.01-x)</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>試料は産総研研究室にご提供いただきました。放射光実験はSAGA-LS BL11 (課題番号: 1910089F, 2003021F) で実施しました。本研究はJSPS科研費19H00835の助成を受けて実施しました。