

(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

九州大学大学院総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※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）

Na⁺をLi⁺サイトに固溶したLi_{1-x}Na_xNbO₃:Pr³⁺について、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。さらに、この変化はX線回折により求めた構造変化が生じる組成とは異なっており、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。

(English)

The local structural changes of Nb in Li_{1-x}Na_xNbO₃:Pr³⁺ depending on the amount of Na substitution was investigated by Nb-K XAFS measurement. The spectral peak position, which indicates the electronic state, changed discontinuously with the amount of Na substitution. This change was different from the composition in which the structural change was observed by X-ray diffraction. Therefore, it suggests that the change in the local structure and the electronic state of Nb occurred earlier than the change in the crystal structure.

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Li_xNbO₃:M_yを発見し、本材料はLi_xNbO₃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Li_xNbO₃: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、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し、学理を開拓できれば、目的に合わせて他の材料系への開発展開が可能となる。

これまでに、 LiNbO_3 系材料においてわずかな構造変化を示す相境界付近で、特異的に強い応力発光を示すことを見出している。そこで本研究では、 Na^+ を 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、 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。

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。目的組成を $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0\sim 1.0$)とし、 Pr^{3+} のドーブ量は0.2 mol%に固定した。秤量した試薬を乳鉢で十分に混合し、空气中 $1000\text{ }^\circ\text{C}\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 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、光電子倍増管と光子カウンタを用いて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。なお、XAS計測は透過法で行った。

4. 実験結果と考察

$x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.88, 0.9, 1.0$ とした $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ に対し、Nb-K 吸収端 XAFS 測定を行ったところ、Na の置換量に応じて XANES および EXAFS スペクトルがともに変化していることが分かった (図 1a)。XANES スペクトルのホワイトラインは2つのピークに分裂しており、低エネルギー側のホワイトラインピーク①はNa置換量が増えると高エネルギー側にシフトするが、強度は低下した後増加に転じていた。一方で、高エネルギー側のホワイトラインピーク②は、位置、強度ともにNa置換量に応じた明瞭な変化は見られなかった。

図 1(b)にNa置換量にともなうホワイトラインピークの強度、およびピーク間のエネルギー変化を示す。これより、 $x = 0.7$ を境界としてそれぞれの変化の傾向が変わり、その後 $x = 0.88\sim 0.9$ 以上で不連続な変化が生じることがわかった。また、 $x = 0\sim 0.7$ まではNa置換量が増加するにつれてホワイトラインピーク①と②のエネルギー幅 (ΔE) が小さくなっており、吸収端のシフトだけではない変化が生じていることが示唆された。この変化はX線回折により求めた構造変化が起こる組成とは異なっており、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。

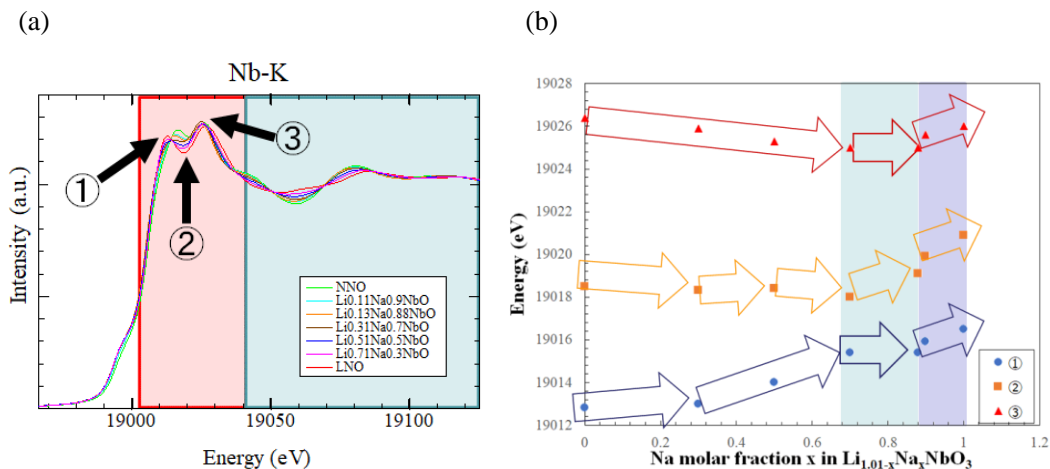


図 1 (a)Nb-K XANES スペクトル、(b)スペクトル変化の傾向と Na 置換量の相関

5. 今後の課題

得られた EXAFS スペクトルを詳細に解析し、局所構造変化との比較を行う。また、Pr のドーブ量を変えた試料に対して同様の測定を実施し、Multi-piezo 機能の発現機構を局所構造変化の観点から議論する。

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）

1) Hiroataka Hara, Chao-Nan Xu, Ruiping Wang, Xu-Guang Zheng, Maiko Nishibori, Eiji Nishibori, "Control of Crystal Structure and Performance Evaluation of Multi-piezo Material", Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 128 (8), pp. 518-522, 2020

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 機能、 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、X線吸収分光

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： 2022年 3月）