

(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）

Multi-piezo 材料として知られる $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の応力発光強度と圧電特性の相関を明らかにするために、 LiNbO_3 の Li^+ を一部 Na^+ で置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ に対して X 線吸収分光（XAS）計測を実施し、Na 置換量にともなう局所構造変化を検討した。その結果、Na-K XANES スペクトルの形状は Na 置換量によって変化したものの、明確な変化の傾向を捉えることはできなかった。また、Pr- L_3 XANES スペクトルでは、Na の置換により Pr^{3+} に関連したピーク強度の低下がみられたが、置換量との明確な相関は観察されなかった。一方で、ホワイトラインのピーク強度とエネルギーシフトは結晶構造変化とのわずかな相関が示唆された。

(English)

In order to investigate the mechanism of mechanoluminescence and piezoelectricity in the multi-piezo material $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, x-ray absorption spectroscopy has been carried out for $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with various Li^+/Na^+ ratios. As a result, although the shape of the Na-K XANES spectrum changed depending on the amount of Na substitution, a clear tendency of the change of spectrum could not be observed. In addition, in the Pr- L_3 XANES spectrum, the peak intensity related to Pr^{3+} was decreased by the substitution of Na, however, no clear correlation with the substitution amount was observed. On the other hand, the peak intensity and energy shift of the white line suggested a slight correlation with the change in crystal structure of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$.

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。

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 $\text{Li}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ は、 Li_xNbO_3 母体由来の強い圧電性を示すとともに微弱な力刺激でも繰り返し強い光を放出し、その発光強度がひずみエネルギーに比例することを報告した[1]。しかしながら、実用化に向けては、発光強度および圧電特性の改善が必須である。

応力発光強度の向上には、元素置換による結晶構造制御が有効である。 LiNbO_3 の Li^+ を一部 Na^+ で置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ は、複雑な状態図を示すことが知られている。そこで本課題では、 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の Li^+ を一部 Na^+ で置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ に対して X 線吸収分光 (XAS) 計測を実施し、Na 置換量にともなう局所構造変化を検討した。

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+} のドーピング量は 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 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 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、光電子増倍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 BL11 (Pr-L) および BL12 (Na-K) に分けて実施した。なお、測定は BL11 では蛍光収量法、BL12 では電子収量法で行った。

4. 実験結果と考察

Li^+ サイトを Na^+ で一部置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 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 に、 Na^+ 置換量にともなう Na-K 吸収端 XANES スペクトル変化を示す。なお、XRD による相同定の結果、 $x = 0$ では $Li-R3c$ 、 $x = 0.9$ では $Na-R3c$ 、 $x = 1.0$ では $Pbma$ 、それ以外は $Li-R3c$ と $Na-R3c$ の混合相であることを確認している。Na-K 吸収端 XANES スペクトルは Na 置換量により形状が変化しているものの、変化の傾向は明瞭ではなかった。

図 2 に、 Na^+ 置換量にともなう Pr-L₃ 吸収端 XANES スペクトル変化を示す。Na を置換することで Pr^{3+} に関連するピーク強度が減少したが、置換量との明瞭な相関関係は見られなかった。しかしながら、

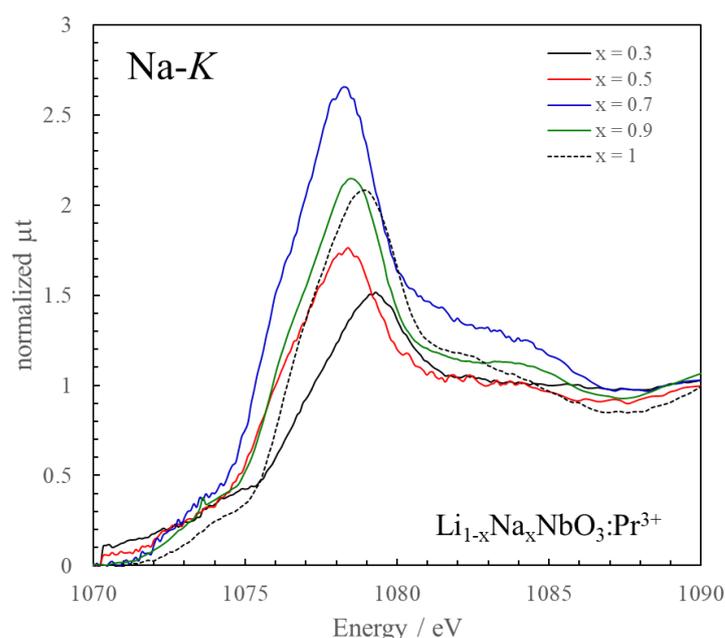


図 1 Na^+ 置換量にともなう Na-K 吸収端 XANES スペクトル

ホワイトラインのピーク強度およびエネルギーシフトはわずかに結晶構造との相関がみられており、今後、詳しい解析を実施する。

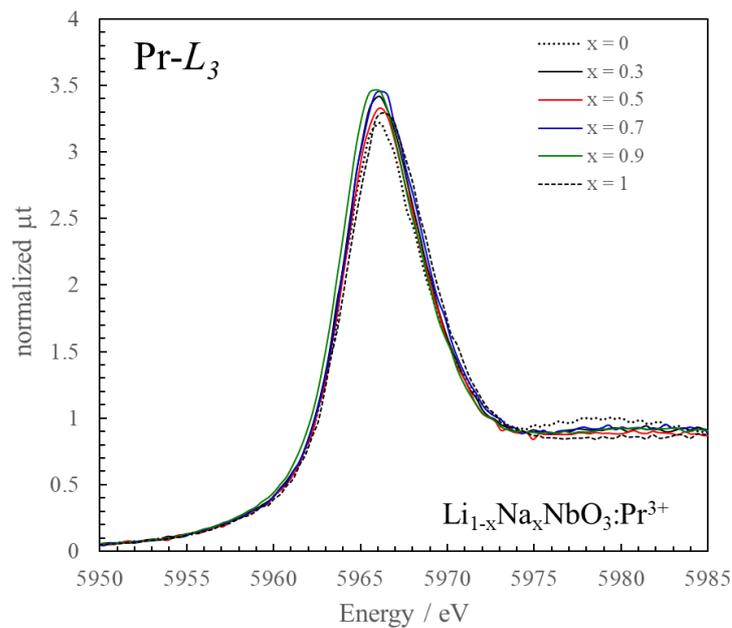


図 2 Na⁺置換量にともなう Pr-L 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

Na 置換量による $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の局所構造変化と ML 発光強度の相関を検討し、応力発光強度のメカニズムを議論する。

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)

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 12月)