

(様式第5号)

加熱下でのその場 XAS 測定による Multi-piezo 機能性セラミックスの局所構造変化の追跡

In-situ observation of the local structure change of
Multi-piezo ceramics by X-ray absorption spectroscopy

二宮翔¹⁾・西堀麻衣子^{1,2)}・谷地赳拓¹⁾・宮野陽²⁾・池田尚輝²⁾・板本航輝²⁾・茶田順文²⁾
Kakeru Ninomiya¹⁾・Maiko Nishibori^{1,2)}・Takehiro Yachi¹⁾・Akira Miyano²⁾・Naoki
Ikeda²⁾・Koki Itamoto²⁾・Nobufumi Chaen²⁾

¹⁾東北大学、²⁾九州大学

¹⁾Tohoku University, ²⁾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）

Pr を添加した (Li, Na)NbO₃ は、圧電性とともに応力発光特性を備えた Multi-piezo 特性を示し、Li/Na 比率に応じて複雑に相転移する。(Li, Na)NbO₃ に対して、高温下での Nb K-edge XAFS スペクトル測定を実施し、NbO₆ 八面体の局所構造変化を追跡した。その結果、LiNbO₃ ではデバイワラー因子に従い、温度に応じて単調にスペクトル形状が変化した。一方、Li_{0.13}Na_{0.88}NbO₃ および Li_{0.11}Na_{0.9}NbO₃ では温度に応じて不連続にスペクトル形状が変化しており、複雑な構造転移をしている可能性が示唆された。

(English)

(Li,Na)NbO₃:Pr³⁺ has attracted attention as a multi-piezo material and shows the complicated phase transitions depending on the Li/Na ratio. We performed Nb K-edge XAFS spectra measurement for (Li,Na)NbO₃ at high temperatures to follow the local structural changes of NbO₆ octahedra. As a result, the XAFS spectral shape of LiNbO₃ changed monotonically with temperature according to the Debye-Waller factor. On the other hand, the spectral shapes of Li_{0.13}Na_{0.88}NbO₃ and Li_{0.11}Na_{0.9}NbO₃ changed discontinuously with temperature, suggesting the possibility of a complicated structural transition.

2. 背景と目的

ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイトは、圧電性、焦電性、電気光学特性、非線形光学挙動などの興味深い応用が報告されている¹⁾。近年、LiNbO₃ に Pr を添加することで、圧電性とともに応力発光特性を備えた Multi-Piezo となることが発見され、電気-カー光間の多元変換を実現するものとして注目されている²⁾。最近では、Li サイトを Na に置換することで結晶構造を制御し、Na 置換量 0.88~0.9

の相境界近傍で特異的に発光特性が向上することが見いだされている³⁾。

微量元素置換が引き起こす構造相転移への深い理解は、物性制御につながる重要な知見となる。このような複雑な構造相転移挙動は、自由エネルギーのほぼ等しい複数の構造が競合していることを示唆しており、長距離秩序構造の解析から現象の全貌を明らかにすることは難しい。そこで本研究では、高温その場 XAFS 測定により NbO₆ 八面体の局所構造変化を追跡することで、相変化と室温安定相を明らかにする。これにより、Multi-piezo 機能の発現において重要となる因子（組成あるいは結晶構造）を検討する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定には、固相反応法で合成した Li_{1-x}Na_xNbO₃:Pr³⁺ (Li_{1.01-x}Na_xPr_{0.002}NbO₃, 0.95 < x < 1.05) を用いた [3]。

高温保持下でのその場 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル測定を実施した。測定に使用した加熱用実験セルおよびその配置を Fig. 1 に示す。He ガス雰囲気下で室温から 550 °C まで 10 °C/min で昇温した。20 °C 昇温する毎所定の温度で保持し、XAFS スペクトルを測定した。なお、XAFS スペクトル測定はクイックスキャンによる透過法で実施した。

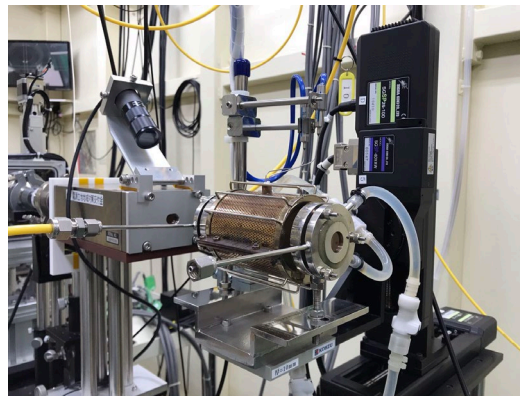


Fig. 1 加熱用実験セルおよびその配置

4. 実験結果と考察

測定した Nb K-edge XAFS スペクトルから、Na 含有量に応じて XAFS スペクトルが変化することを確認した。Na 置換量に応じた吸収端位置 E₀ の変化から Nb の化学状態変化を検討した結果 (Fig. 2)、LiNbO₃, NaNbO₃ の E₀ は概ね等しい値を示したが、Li と Na が共存すると低エネルギー側にシフトすることがわかった。Na 置換量 0 から 0.88 の間で E₀ が単調に減少し、0.88 と 0.9 の間で急激に増加した。このことは、Li と Na が共存すると Nb が低価数をとることを示しており、酸素空孔量が増加した可能性が考えられる。RDF より Nb 近傍の短距離秩序構造を求めたところ、Nb-O, Nb-Na, Nb-Nb に起因するピークが確認でき、Na 置換量に応じてピーク位置と強度が複雑に変化することがわかった

(Fig. 3)。特に Nb-O に起因するピーク (R = 1 ~ 2 Å) は、Na 置換量に依存せず 2 つに分裂した。このことは、すべての組成において、長短の Nb-O 結合が存在すること、すなわち NbO₆ 八面体における Nb 位置が偏心していることを示唆している。高温でのその場測定を実施した結果、LiNbO₃ ではデバイワラー因子に従い、温度に応じて単調にスペクトル形状が変化した。一方、Li_{0.13}Na_{0.88}NbO₃ および Li_{0.11}Na_{0.9}NbO₃ では温度に応じて不連続にスペクトル形状が変化しており、複雑な構造転移をしている可能性が示唆される。

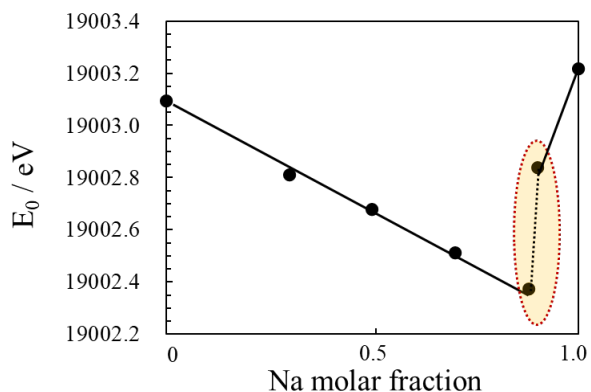


Fig. 2 高温下における LiNbO₃ の Nb K-edge XAFS スペクトル

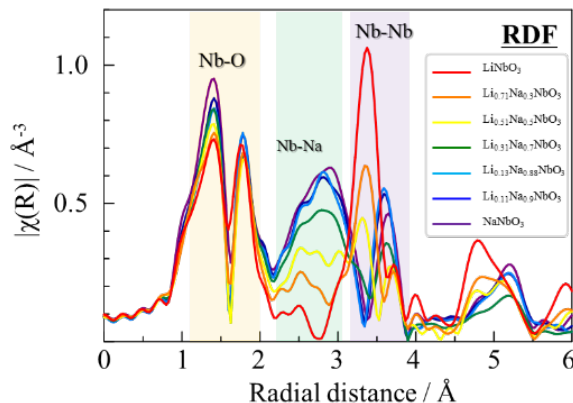


Fig. 3 50 °C を基準とした吸収端位置 E₀ の変化

5. 今後の課題

高温でのその場 Nb K-edge XAFS スペクトルを解析し、詳しい相転移挙動を局所構造の観点から明らかにする予定である。今後、高温 XRD による長周期構造変化と合わせて議論し、Multi-piezo 機能などの物性発現・特性向上メカニズムについても検討を進めたい。

6. 参考文献

- (1) C.L. Marchena, C. Saux, R. Dinamarca, G. Pecchi, L. Pierella, *RSC Adv.*, **6**, 102015 (2016).
- (2) D. Tu, C.-N. Xu, A. Yoshida, M. Fujihara, J. Hirotsu, X.-G. Zheng, *Adv. Mater.*, **29**, 1606914 (2017).
- (3) H. Hara, C.-N. Xu, R. Wang, X.-G. Zheng, M. Nishibori, E. Nishibori, *J. Ceram. Soc.*, **128**(8), 518-522 (2020).

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)

本課題の結果を基に学会発表および論文投稿を行う予定である。

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)

X 線吸収分光、応力発光体、マルチピエゾ

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: 2024 年 3 月)