```
BL-6C/2024G614
```

蛍光 X 線ホログラフィーによる KNbO3 の局所構造解析と Eu 添加 KNbO3 の XANES 解析

Local structural analysis of KNbO₃ by X-ray fluorescence holography and XANES analysis of Eu-doped KNbO₃

森口晃大¹,木村耕治^{1,*},八方直久²,林好一¹

1名古屋工業大学大学院物理工学科,〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

2広島市立大学大学院情報科学研究科, 〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

Kota MORIGUCHI¹, Koji KIMURA^{1*}, Naohisa HAPPO², and Koichi HAYASHI¹ ¹Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555 ²Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1 Ozukahigashi, Hiroshima Asaminami-ku, Hiroshima

1 <u>はじめに</u>

E電材料は材料に機械的応力を加えることで分極 が発生し、分極が生じて材料内部に電位差が生じる ような物質である。逆に、電圧を加えると材料にひ ずみが生じる逆圧電効果も起こる。このような現象 はペロブスカイト構造を持つ材料によく見られ、 ABX₃(A,B=カチオン、X=アニオン)の組成式で表さ れる。圧電効果が大きい等の性能の良い材料には鉛 が使用されており、鉛の変位が圧電性に大きな影響 をもたらす。しかし、鉛は環境や人体への影響が懸 念されており、近年、鉛を用いない代替材料が求め られている。そこで、鉛フリー圧電材料が近年注目 されており、中でもニオブ酸カリウム(KNbO₃)は A サイトにK、BサイトにNbが配列した酸化物のペロ ブスカイト構造を持つ性能の良い圧電材料として期 待されている。

KNbO₃は比較的大きな電気機械結合定数と非線形 光学係数を保有し[1,2]、圧電材料や非線形光学結晶 としての応用が考えられる。また、この材料に希土 類元素を添加することで、新たに発光特性を付与で きることが期待され、多機能材料としての応用も考 えられる。しかし、機能発現のメカニズム解明には 元素やその周辺の結晶構造解析が必要となる。そこ で、元素選択性があり、広範囲で3次元の原子配列 を可視化できる蛍光 X線ホログラフィーに着目した。

本研究では、赤色に発光する準位間を持つ Eu を 添加した KNbO3 を用いた。Eu 添加 KNbO3 の結晶構 造の比較の前段階として、蛍光 X線ホログラフィー 法をブリッジマン法で育成した母材である KNbO3に 適用した。また、Eu はイオン半径の観点から、A サ イトに入った場合、2 価と 3 価の両方の価数を取り 得るので Eu 添加 KNbO3 に対しては価数の揺動を調 べるために結晶が斜方晶と正方晶となるそれぞれの 温度で XANES 解析を行った。

2 <u>実験</u>

蛍光 X 線ホログラフィーの測定試料は、垂直ブリ ッジマン法にて育成した KNbO3単結晶を切り出して、 試料サイズが2mm×6mm×3mm程度の大きさのも のを使用した。図1に蛍光 X 線ホログラフィー実験 装置の写真と概略図を示す。 試料に X線を照射する ことで蛍光X線を発生させ、発生した蛍光X線をグ ラファイト単結晶を用いた分光結晶で集光し、SDD で注目元素の蛍光 X 線を検出する。これを 0° ≦θ≦75°(1°step)と 0°≦φ≦360°(0.25°step)で回転させて 測定を行った。本測定では K の Kα線(3.31 keV)を用 いて測定したため、Kの吸収端(3.61 keV)を超えるよ うにエネルギーを決め、7.5 keVから11.5 keVで0.25 keV step ごとの入射 X 線を使用した。得られた 17 枚 のホログラムのうち1枚は12時間で、残りの16枚 は1枚当たり3時間でスキャンを行い、すべての測 定に、12 (hours) +3 (hours) ×16 (energy) = 60 時間を 要した。



図1 蛍光 X 線ホログラフィー測定装置の(a)写 真及び(b)概略図。

また、XAFS については 100 ℃から 240 ℃まで 20 ℃ずつと室温で測定を行った。ヒーターをホルダ ーに取り付けて電圧で温度を制御する。2.0 eV step で 6900 eV から 7580 eV まで 1 step 10 秒で測定した。 測定は 9 (temperatures) ×3400 (sec) = 8.5 時間を要し た。

3 結果および考察

図 2(a)に入射 X 線のエネルギーが 8.0 keV で得 られた K-Kα のホログラムを示す。ペロブスカイト



図 2 (a) 8.0 KeV の入射 X 線のエネルギーで測 定した K 周りのホログラム。K が配列した面か ら(b) z = 0.0 Åと (c) z = 2.0 Åにおける原子像。 青丸が K の理想位置、緑丸が Nb の理想位置。

構造に特徴的な二つの十字の定在波線が明瞭に見え ていることから解析に十分なデータが得られたとい える。また、他の入射エネルギーで得られたホログ ラムも用いて原子像再生したものを図2(b)(c)に示す。 z=0.0 Åには少なくとも第五近接まで理想位置に K の原子像がみられており、妥当な結果であるといえ る。また、z=2.0 Åにおいても Nbの理想位置に原子 像が観測された。この面で原子像はブロードに観測 されているが、結晶育成の際に形成されたドメイン が原因だと考察される。また、理想位置以外に強度 を持ったアーティファクトと呼ばれるものも広範囲 で観測されており、バックグラウンド処理の条件を 最適化していく必要がある。

図3に室温から 240℃まで測定した XAFS 測定に おける XANES 領域を示す。2価の Eu は 6.972 keV 付近にピークを有するが、今回の測定ではそのよう なピークは観測されなかった。従って、斜方晶から 正方晶への温度域で価数の揺動はなく、3価の Eu のみが添加元素といて存在していると考えられる。 今後、EXAFS 領域についても解析を行うことで Eu



図3 2 at%Eu-dope KNbO₃焼結体の XANES スペクトル。6.980 keV にみられるピークは Eu³⁺に対応する。

を添加したことによる相変化温度の影響まで考察を 進める。

4 <u>まとめ</u>

本研究では希土類元素である Eu を添加した圧電 材料の KNbO₃ と non-dope の KNbO₃のそれぞれにつ いて XAFS 測定と XFH 測定を実施した。純粋な結晶 で測定したホログラムでは理想位置に原子像が観測 されており、測定に十分な結晶を育成できたといえ る。Eu を添加した KNbO₃の単結晶の育成も同様の 手法で行い、同じ入射 X線のエネルギー帯で測定す ることにより、今回得られた原子像と実験的な要因 まで含めた比較が期待される。また、XAFS 測定に おいて XANES 領域を解析することで 3 価の Eu のみ が含まれていることが分かった。今後は、EXAFS 領 域の解析を進めることで、原子間距離の情報から相 変態時の原子の挙動を明らかにする。

参考文献

- D. Xue and S. Zhang, Chem. Phys. Lett. 291, 401 (1998).
- [2] K. Yamanouchi, Y. Wagatsuma, H. Odagawa, and Y. Cho, J. Eur. Ceram. Soc. 21, 2791 (2001).
- * kimura.koji@nitech.ac.jp