

圧電結晶 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 中 Ta 原子周囲 Ca 原子の可視化 Visualizing Ca toms around the Ta atom in piezoelectric crystals $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

北浦 守¹, Artoni Kevin R. Ang², 山本裕太³, 八方直久⁴,
木村耕治⁵, 林 好一⁵, 渡邊真太⁶, 大西彰正¹

¹山形大学, ²豊田工業大学, ³奈良先端大学院大学, ⁴広島市立大学,
⁵名古屋工業大学, ⁶東京工業大学

Mamoru KITAURA^{1*}, Artoni Kevin R. ANG², Yuta YAMAMOTO³, Naohisa HAPPO⁴,
Koji KIMURA⁵, Kouichi HAYASHI⁵, Shinta WATANABE⁶, Akimasa OHNISHI¹

¹Yamagata Univ., ²Toyota Tech. Inst., ³NAIST, ⁴Hiroshima City Univ.,

⁵Nagoya Inst. Tech., ⁶Tokyo Inst. Tech.

1 はじめに

$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS)は空間群 P321 の三方晶系に属する圧電結晶である[1]。この物質群ではランガサイト($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$; LGS)が最もよく知られている。CTGS は 4 つのカチオンサイトを 4 つの異なる原子が占める秩序型である。無秩序型の LGS と比べて圧電特性は劣るものの、誘電特性の温度安定性などで優れた特性を示す。CTGS を用いた圧電デバイスが既に市販されており、燃焼センサーなどへの利用が期待されている。

LGS 結晶の圧電性はこれまでに数多く調べられており、その起源を説明するモデルも提案されている[2]。LGS は、12 面体の中の A サイト、8 面体の中の B サイト、4 面体の中の C サイトと D サイトからなる。B サイトの原子に対する A サイトの原子の変位量が圧電性と密接に関係付けられている。CTGS の場合、Ta 原子に対する Ca の相対原子変位が圧電性と関係すると考えられるので、その相対変位量を調べることで CTGS の圧電性の起源を理解するためには不可欠である。

一般に格子構造を調べる場合には XRD や XAFS の測定が行われる。前者は相対原子変位を捉えるのが困難であり、後者は相対原子変位をとらえられるが遠方の原子を観測することが難しい。XRD や XAFS が抱える問題を解決できるのが蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)である[3]。この方法は格子定数を超える範囲内に存在する原子の位置と相対原子変位を全方位にわたって観察できるユニークな構造解析法である。本研究では、CTGS 圧電結晶において Ta 原子周りに存在する Ca 原子の位置と相対原子変位を調べるために、Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線をモニタして XFH の測定を 100K で行なった。

2 実験

実験に用いた CTGS 結晶はチョクラルスキー法で育成された。XFH の測定は BL6C ビームラインで行った。Ta L_3 吸収端のエネルギーを超える単色 X 線を

(001)面に照射した。試料からの Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線をグラファイト分光結晶で分光してアバランシェフォトダイオード(APD)検出機で検知し、ディスクリミネーターを通してカウンターで計数した。Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線ホログラムを得るために、方位角 ϕ を $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ の範囲で、極角 θ を $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ の範囲で変えて、蛍光 X 線強度を計数した。入射 X 線の強度は試料前方のイオンチャンバーで計数し、その値で蛍光 X 線強度を割って入射 X 線強度の変化を補正した。Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線ホログラムは入射 X 線のエネルギーを 11.0keV から 14.5keV まで 0.5keV 間隔で変えて測定した。得られたホログラムからホログラム振動を抽出し Ta 原子を中心としたクラスターの対称性を考慮して全方位にわたって拡張した。8 枚のホログラムからパートンアルゴリズムに従って原子像を再生した。ホログラムの解析から原子像の再生にはソフトウェアパッケージ 3D-Air-Image を利用した。

3 結果と考察

図 1 に 11keV で得られた CTGS(001)面の Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線ホログラムを示す。X 線定在波に起因する様々なパターンが見られ、Ta 原子の点対称性を反映した 3 重回転対称を示す。X 線低在波線が観測された事実は実験に用いた CTGS が結晶性の高いものであることを示す。Ta 原子周囲の再生原子像を図 2 に

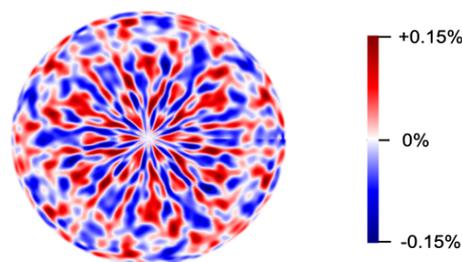


図 1: 11.0keV で測定した CTGS(001)面結晶の Ta $L\alpha$ 蛍光 X 線ホログラム。

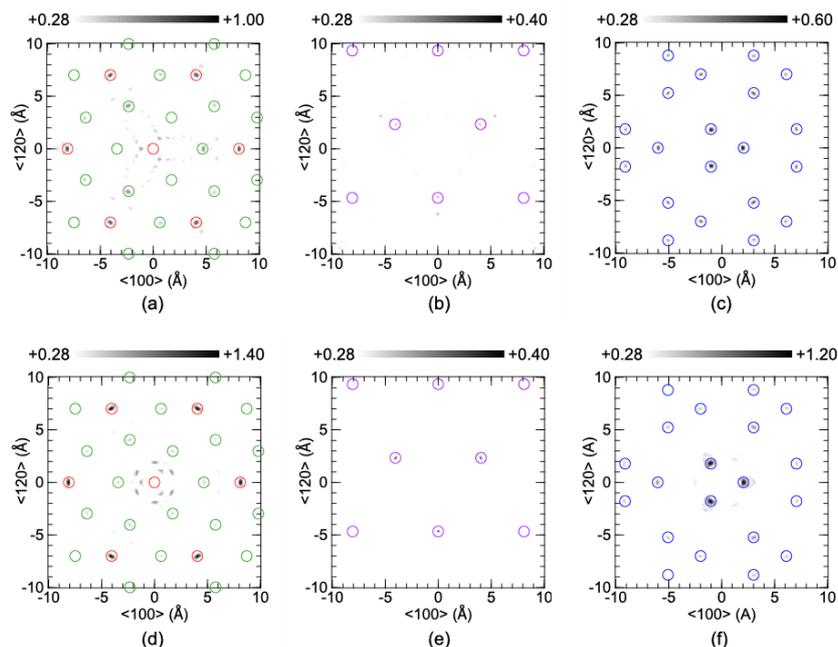


図2: $z=0\text{\AA}$ (左), 2.24\AA (中央), 2.49\AA (右)における CTGS の再生原子像。図の上と下の再生原子像はそれぞれ実験とシミュレーションによって得られた。赤、緑、紫、青の丸はそれぞれタンタル、カルシウム、珪素、ガリウムの位置を示す。

示す。ここでは $[001]$ 軸を z 軸として $z=0\text{\AA}$, 2.24\AA , 2.49\AA で切り取った面を示した。図の丸の中心が単結晶 XRD (SC-XRD) で決定された原子位置であり、丸の大きさに意味はない。実験とシミュレーションから得られた再生原子像をそれぞれ図の上と下に示した。シミュレーションにはあらかじめ SC-XRD で決定した結晶パラメータを用いた。原子像が丸の中に見られ、XFH は SC-XRD で決定された原子位置を再現する。(a)では、Ta 原子像が Ca 原子像に比べて強い。原子像が原子番号に比例して強くなるので、これは妥当な結果である。Ta 原子の右側には Ca 原子像が明瞭に観察されるが、左側には観察されない。(d)では、左側だけでなく右側にも Ca 原子像が見られるが(a) に比べて弱い。(a)の右側の Ca 原子像の強度は(d)の 1.11 倍であり、Ca 像強度が計算でよく再現されている。(b)の Si 原子像は (e)のそれと比べて弱い。(c)の Ga 原子像も(f)のそれよりも弱い。O 原子像は見られなかった。軽元素の X 線散乱係数は小さいためである。

図2において Ta 原子像と Ca 原子像の強度比は実験とシミュレーションで明らかに異なる。これは Ta 原子像が弱められるためであり、Ta 原子の大きな相対原子変位によって引き起こされる。Ta 原子の右側の Ca 原子像は観測されるが、左側の Ca 原子像はほとんど見られない。この結果は Ta 原子と Ca 原子の原子変位を別々に考えても説明できない。左側の Ca 原子は Ta 原子と比べて大きく変位し、そのためにその Ca 原子像強度が弱められる。右側の Ca 原子

は Ta 原子と同じ様に変位するために、Ca 原子像は弱められずはっきりと見ることができる。

4 まとめ

圧電結晶 CTGS の Ta $L\alpha$ XFH 測定を 100K で行った。Ta 原子周りの再生原子像の位置は SC-XRD で決められた原子位置と一致した。一方、再生像強度は実験とシミュレーションの間で一致していなかった。XFH では SC-XRD で困難な二原子間での相対原子変位を正確に再生でき、置換型圧電結晶における相対原子変位解析にも有効であると期待される。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(No. 21H05546)、生体医歯工学共同研究拠点共同研究、物質デバイス領域共同研究拠点基盤共同研究によってサポートされました。CTGS 結晶は東北大学金属材料研究所吉川研究室から提供していただきました。CTGS の SC-XRD では東北大学多元物質科学研究所の山根久典教授にお世話になりました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys. **105**, 114107 (2018).
- [2] H. Ohsato *et al.*, Trans. Electr. Electron. Mater. **13**, 171 (2012).
- [3] K. Hayashi *et al.*, J. Phys. :Condens. Matter **24**, 093201 (2012).

* kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp