

電圧印加蛍光X線ホログラフィーによる $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ の構造解析

Structural analysis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$
by X-ray fluorescence holography under an electric field

外山寛¹, 木村耕治^{1,*}, 中嶋誠二², 八方直久³, 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兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

³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

Hiroshi TOYAMA¹, Koji KIMURA^{1,*}, Seiji NAKASHIMA²,
Naohisa HAPPO³, and Koichi HAYASHI¹

¹Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute
of

Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555

² Department of Electronics and Computer Sciences, Graduate School of Engineering,
University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan.

³Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1
Ozukahigashi, Hiroshima Asaminami-ku, Hiroshima

1 はじめに

圧電材料は機械的応力を与えることで電気的分極が生じ、電圧を加えることで機械的ひずみが生じる圧電効果及び逆圧電効果を示す材料である。この特性を生かし、3D プリンター、圧電センサ、精密モーターなど様々な用途で利用されている。現在、電場応答の高速化や鉛フリー化を目標とした材料探索が行われており、これらを効率よく見つけていくためには圧電特性に対して、電圧印加時における原子レベルでの理解を深めることが重要である。圧電特性は内部の様々な元素がそれぞれ複雑な変位を行うため、広い空間スケールで特定の元素に注目した構造解析が必要である。しかし、元素選択性のない X 線回折(XRD)測定や遠方の原子間相関が得られない X 線吸収微細構造(XAFS)測定では、このような構造情報は得ることが出来ない。そこで本研究では蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)[1]に着目した。

XFH は、特定元素まわりの 3 次元原子配列を広範囲で可視化できる手法である。他の構造解析手法と比較してモデルフリーで 3 次元構造が得られる、同じ B サイトを占める元素を分離して解析ができる、XAFS よりも遠方の構造情報が得られる、といった特徴がある。

本研究では圧電材料に $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PMN-PT)を使用した。PMN-PT は圧電材料の中でも高い電圧に耐えることができ、高い電場応答を示す。そのため、超音波センサや圧電アクチュ

エータなどの精密部品として用いられている[2]。本研究では電圧印加によるそれぞれの B サイト元素周辺の局所構造の違いを調査することで、圧電特性の性能発現機構を探ることを目的とした。

2 実験

図 1 (a)に電圧印加 XFH 用に準備した試料の概念図を示す。市販の PMN-PT 単結晶試料(JFE ミネラル社製)に Au-Cr 積層電極を蒸着し、 $\langle 001 \rangle$ 方向に電場を発生させる。PMN-PT の性能が最も高い PMN と PTO の比が 7:3 の試料を用いた。試料及び電極の面積は共に $5 \times 5 \text{ mm}^2$ であり、試料厚さと電極厚さはそれぞれ、 $100 \mu\text{m}$, 100 nm である。

電圧印加 XFH 測定は BL6C にて実施した。試料を専用のゴニオメーターに取り付け、X 線を照射することで発生する蛍光 X 線を円筒型の分光器を用いて集光し、アバランシェフォトダイオード検出器にて

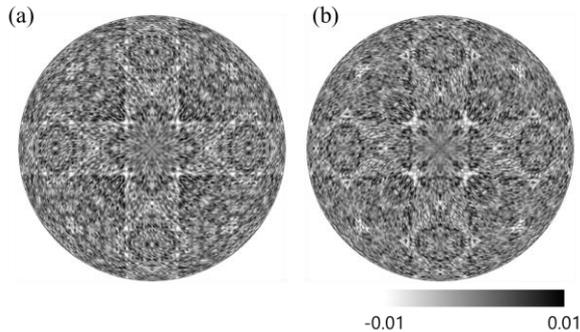


図 2 入射 X 線エネルギー 8.0 keV で記録した Ti-K α による (a) 0 V (b) 400 V での PMN-PT のホログラム。

検出する。電圧は PMN-PT 単結晶試料の $\langle 001 \rangle$ 方向に 0 V, 400 V の順に設定した。本測定では Ti の K α 線 (4.51 keV) を測定した。Ti の K 吸収端は、4.97 keV であるため、各電圧において、7.0, 7.5, 8.0, 10.0, 10.5, 11.0 keV の入射 X 線を使用し、6 枚のホログラムを記録した。ホログラム 1 枚あたり、3 時間の測定が必要なため、全ての測定に、3 (hours) \times 6 (energies) \times 2 (voltages) = 36 時間を要した。

3 結果および考察

図 2 (a)(b) に入射 X 線エネルギー 8.0 keV で記録した 0 V 及び 400 V の電圧印加時の Ti-K α のホログラムを示す。明瞭な定在波線が得られたことから、質の良いデータが得られたことが確認できる。他の入射エネルギーにおいても同様に質の良いホログラムを得ることが出来た。さらに 400 V の定在波線は 0 V の定在波線と比べ、不明瞭になる様子が観察された。これらのホログラムから原子像再生を行った。

図 3(a) (b) に 0 V 及び 400 V における Ti 周辺での Pb 面の原子像を示す。PMN-PT の結晶構造から予測される Pb 原子の位置を黒い円で示した。円の位置に明瞭な原子像が観測出来たことから、妥当な結果が得られたことが確認できる。さらに 0 V と 400 V で原子像に変化が得られたことから、最近接 Pb の原子像に注目する。

図 3(c) (d) に 0 V 及び 400 V における Ti 周辺での最近接 Pb 原子の原子像を示す。図 3(c)(d) はそれぞれ図 3(a)(b) の最近接 Pb 原子に対して、横軸 $\langle 1-10 \rangle$ 、縦軸 $\langle 001 \rangle$ で再生を行った結果である。電圧は $\langle 001 \rangle$ 正方向に +400 V 印加した。電圧印加により Ti 原子に対する Pb の原子像の相対位置が $\langle 001 \rangle$ の負の方向に変位する様子が観測された。さらに $\langle 1-10 \rangle$ にも電圧印加により Ti 原子に近づく方向に変位する様子が観察された。これらの結果は電圧印加による Ti

原子の変位量よりも Pb 原子の変位量大きいことを示している。

本実験では、PMN-PT の Ti 周辺における構造をモデルフリーで得ることが出来、これらの結果は回折実験や PDF 解析に基づいて行われる、モデル構造を用いた議論よりも直接的な観測結果である。今後は

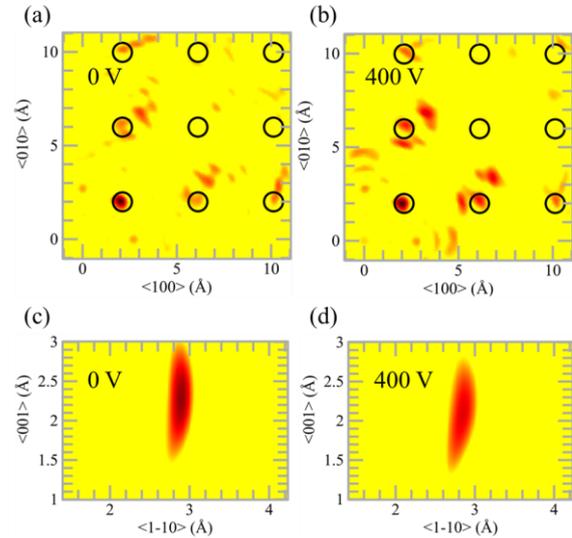


図 3 (a) 0 V (b) 400 V における Ti 周辺の Pb 面の原子像。(c) 0 V (d) 400 V における Ti 周辺の最近接 Pb の原子像。

原子像強度の観点からも最近接 Pb の挙動を定量的に評価するとともに、同じく B サイトを占有する Nb とも比較を行い、各 B サイト周辺の電圧印加に対する挙動の違いを調査する予定である。

4 まとめ

本研究では、圧電材料の一種である PMN-PT の電圧印加 XFH 測定を実施し、Ti 周辺の最近接 Pb の原子像の電圧印加による原子変位について議論を行った。最近接 Pb 原子は電圧印加により $\langle 001 \rangle$ 方向への変位が観測されたことから、Ti よりも Pb の方が電圧印加による変位が大きいことが分かった。今回得られた結果は従来の手法とは異なり、モデルフリーで観測されたものである。このことから、PMN-PT の特定元素周辺の構造変化に XFH 法が有用であることが示され、緒言の問題を解決することが可能であると考えられる。今後は、原子像の位置・強度・形状を詳しく解析するとともに、ホログラムに現れる定在波線のパターンからも原子変位の定量評価を試みる予定である。

参考文献

- [1] K. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 091005 (2022).
- [2] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao, J. Appl. Phys. **90**, 3471–3475 (2001).

* kimura.koji@nitech.ac.jp