

圧電単結晶 PMN-PT の内殻吸収・発光分光法による局所構造の研究

柏木 裕介、中島伸夫^A、石松直樹^A、圓山裕^A、手塚泰久^B
 広島大理、^A広島大院理、^B弘前大院理工

近年、誘電・圧電特性の高い物質として、リラクサーと呼ばれる鉛系化合物とPbTiO₃の全率固溶体が注目を集めている¹。中でも、その特性の高い物質がリラクサーとしてPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃を用いたPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO₃-PbTiO₃ (PMN-PT)である。両者の固溶体の中間組成に、非常に大きな誘電・圧電特性を示すモルフォトロピック相境界(MPB)がある。本研究では、X線吸収分光 (XAS)法とX線発光分光(XES)法を用いて、MPBにあるPMN-PTのPb、Tiおよび酸素(O)の局所構造の情報を引き出し、この物質の持つ大きな誘電・圧電特性を電子状態の立場から理解することを目的とした。

測定試料は JFE ミネラル株式会社から提供頂いた{110}板状結晶 [5mm×20mm×0.5mm *t*]を用いた。入射 X 線(*hν*)の偏光ベクトル(*E*)を試料の 110 方向と 100 方向のそれぞれに合わせて測定し、スペクトル構造の変化を調べた。測定はPhoton Factory [Ti *L*吸収端、O *K*吸収端]とSPring-8 [Pb *L*吸収端]で行った。

右図に全電子収量法で測定した O *K* 吸収端 XAS と図中 C ピークで励起した XES の結果を合わせて示す。1*s*→3*p* 双極子遷移による主ピーク(A)のほか、20 eV 程度に渡って、幾つかの構造が見られる。特に、*hν*=537.5 eV の C ピークの強度に明瞭な偏光依存性が見られる。理論計算による部分電子状態密度との比較から、C ピークはPbとOの軌道混成によって形成されたと考えられる。*E*// 110 の場合は酸素から見て偏光ベクトルの方向に Pb があるのに対し、*E*// 100 では Pb は無い。その結果、*E*//

110 のときに C ピークが増大したと理解される。この偏光依存性は C ピークを共鳴励起して測定した XES でも同様に観測された。この試料は 100 方向に縦振動モード(33 モード)が発生するが、O *K*-XAS から明らかになった Pb と酸素の軌道混成の結晶方位による違いが、試料の固有振動モード、つまり圧電特性に大きく影響を与えていると考えられる。

一方、Ti *L*吸収端[XAS, RXES]およびPb *L*吸収端[XAS]の測定では、明瞭な偏光依存性は見られなかった。KuroiwaらによるX線構造解析の結果²から、PTOでは室温の正方晶において、Tiの(ペロブスカイト構造)の体心位置からの変位(オフセンター効果)が生じて酸素との共有結合性に結晶方位依存性があることが分かっている。MPB近傍にあるPMN-PTでは、混晶となることでTiのオフセンター効果が弱められていると考えられる。逆に言えば、電場印加によって自由に変位し、大きな誘電・圧電特性を持つようになるといえる。その結果、Ti *L*吸収端で、偏光依存性が見られなかったと考察できる。

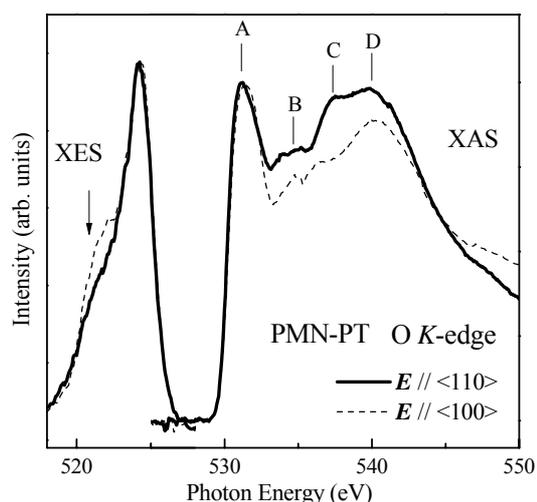


図 PMN-PT 単結晶の O *K* 吸収端 XES と XAS。入射直線偏光 X 線の偏光ベクトル (*E*)を 110 および 100 に合わせて測定した。各ピーク強度で適宜規格化した。

1)松下三芳 他, JFE 技研 8, 43 (2005), 2) Y. Kuroiwa *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87, 217601 (2001).