

蛍光 X 線ホログラフィーを用いた Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) $\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ の電圧印加時分極構造 3 次元可視化： 高压電特性の発現メカニズム解明

名古屋工業大学 物理工学科 木村耕治

Three-Dimensional Visualization of Polarization Structure in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$
under an Electric Field using X-ray Fluorescence Holography

Koji Kimura

Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

本研究では、極めて高い圧電特性を有する $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) をターゲットとして、電圧印加時の構成元素の変位を原子レベルで観測する。電圧印加その場測定技術と特定元素周りの 3 次元原子配列を可視化できる蛍光 X 線ホログラフィーとを掛け合わせ、電場応答の原子レベル立体観測に挑戦する。これにより、複数元素が協同的に関与して発現する圧電特性の本質に迫る測定手法の提案を目指す。特に、PMN-PT の電場応答から高い圧電性能の起源を理解するとともに、有害元素である Pb の圧電性への寄与を浮き彫りにする研究へと展開できると考えられる。そのような観点から、同様に Pb を含む高性能圧電体である $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) の測定も試みた。これにより、高い性能を誘起するカチオンの組み合わせの効率的探索や Pb フリー圧電材料開発に資する構造的知見を提供できると期待される。

In this study, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), which has extremely high piezoelectric properties, is targeted to observe the displacement of the constituent elements at the atomic level under an electric field. We attempt to observe the electric field response at the atomic level by combining in situ voltage-applied measurement technique with X-ray fluorescence holography, which can visualize the three-dimensional atomic arrangement around specific elements. This will enable us to obtain the essential insight into the piezoelectric properties that are manifested by the cooperative involvement of multiple elements. In particular, the electric field response of PMN-PT will allow us to understand the origin of the high piezoelectric performance and to elucidate the contribution of the toxic element Pb to piezoelectric properties. From this perspective, we also attempted to measure $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), a high-performance piezoelectric material that also contains Pb. This study is expected to provide structural knowledge that will contribute to the efficient search for optimal cation combinations and to the development of Pb-free piezoelectric materials.

1. はじめに

圧電体は、電気エネルギーと機械エネルギーを相互に変換できる材料であり、ソナーやアクチュエーターなど、身の回りで広く使用されている。圧電体のこのような挙動は、構成原子が理想位置からシフトする(分極する)ことに由来する。しかし、どの元素が、どの向きに、どれだけの大きさに分極するのはX線回折をはじめとした従来手法では評価が難しく、圧電性能の本質解明には至っていない。

蛍光X線ホログラフィー(XFH)は分極構造を元素別に3次元可視化できるユニークな手法であり、SPring-8やフotonファクトリーなどの大型放射光施設を利用した実験により我が国を中心として多くの成果が上がっている^{1,2)}。本手法は圧電材料であるPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃への適用例があり、Nbイオンの3次元的な分極構造を可視化した実績がある³⁾。我々は、これまでPb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃圧電体へ本手法を適用し磁気相転移時に誘起されるPb位置シフトの観測に成功した⁴⁾。さらに、最近では、非鉛圧電体であるCa添加BaTiO₃においてCaイオンの変位を精密に評価し、理想位置から大きくずれていることを見出した⁵⁾。

本研究では、XFHに電圧印加その場測定技術を掛け合わせ、電場応答の原子レベル立体観測を世界で初めて試みた。試料として、極めて高い圧電性能を有するPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT)およびPb(Zr,Ti)O₃(PZT)をターゲットとした。これにより、複数元素が協同的に関与して発現する圧電特性の本質に迫るための新しいアプローチを提案することを目的とした。

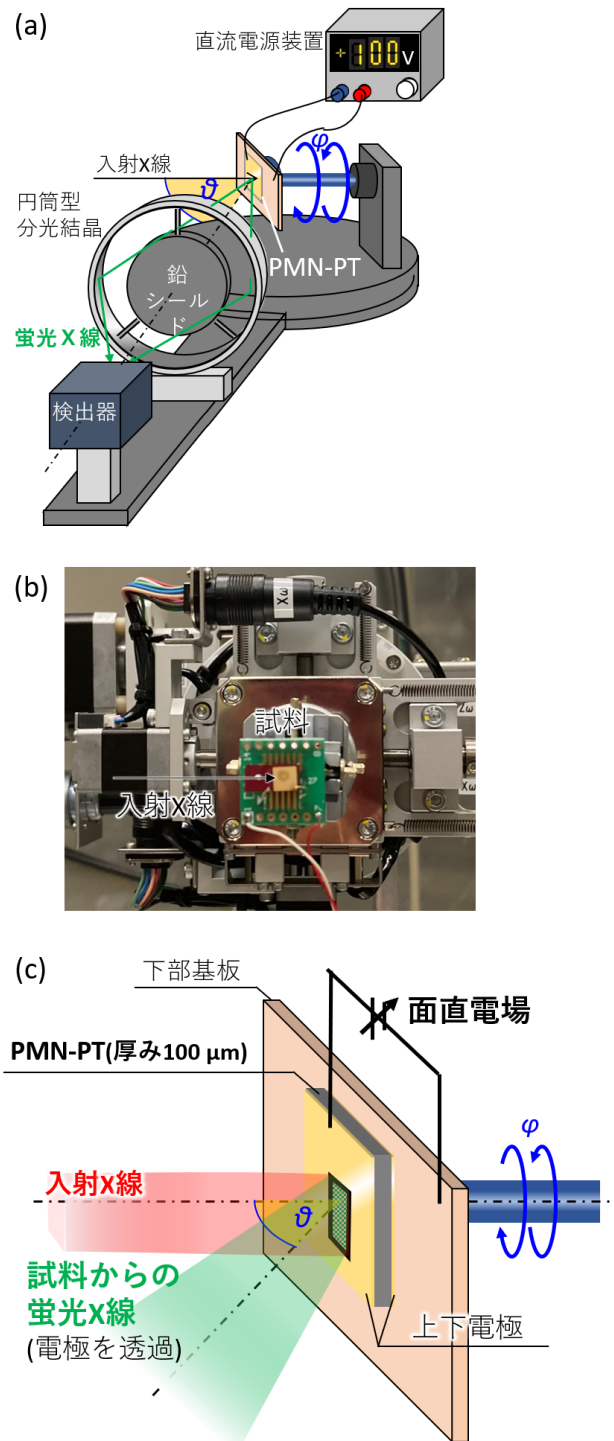


図1 (a)電圧印加XFH装置の概略図。(b),(c)電圧印加XFH用に準備したPMN-PTの写真および試料周りの概略図。

2. 実験方法

2.1 電圧印加その場測定装置

図1(a)に電圧印加XFH測定を実施するための装置の模式図を示す。ここでは、従来の二軸(θ, φ)ゴニオメータ、円筒型分光結晶気および検出器から構成される従来のXFHの実験装置に電圧印加機構を導入している。図1(b)は、SPring-8にて本装置を使用した際の写真である。図1(c)は試料周りの拡大図である。上下面に電極を蒸着した厚み $100\mu\text{m}$ のPMN-PT単結晶試料(JFEミネラル社製)を準備し、基板上に設置した。その後、電圧を印加するための導線を銀ペーストで取り付けた。X線は、試料表面に電極越しに照射する。試料から発生した蛍光X線は電極を透過し、検出器に至る。電極厚みは、十分に薄い(\sim 数百nm)く、X線はほとんど減衰することなく透過するため、測定に支障はない。電圧印加には、Keithley社のエレクトロメータ6517B/Jを用いた。

図2(a)には、PZT試料の詳細を示す。基本的に、PMN-PTのセットアップと同様の電圧印加機構であるが、PZTはバルクの単結晶を得るのが難しいため、薄膜試料を用いた点が異なっている。下部電極上に $3\mu\text{m}$ の厚みで製膜したPZT(Krystal社製)を購入し、さらに、上部電極を蒸着した上で、銀ペーストで導線を取り付けた。図2(b)には、準備した試料の写真を示す。

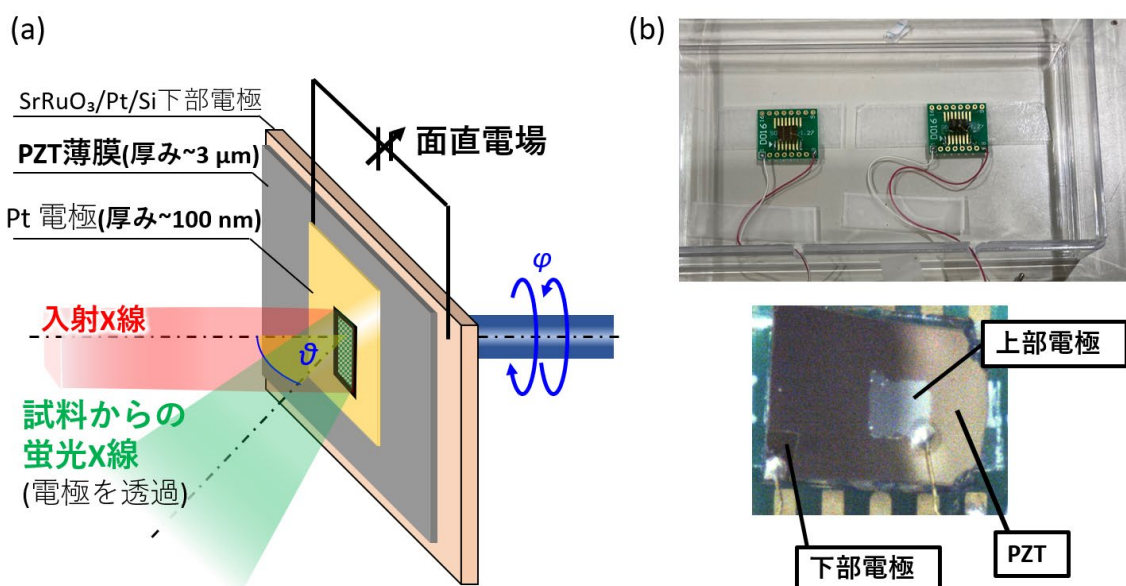


図2 電圧印加XFH用に準備したPZT試料の(a)概略図および(b)写真。

2.2 実験条件

図1のセットアップを用いて、PMN-PTのXFH実験を実施した。実験は、SPring-8 BL39XUで行った。 θ は、1度ステップで0度から75度まで、 φ は、0.25度ステップで0度から360度の範囲で動かした。円筒型分光結晶により、NbのK α 線(16.58keV)を分光しホログラムを記録した。入射X線のエネルギーは、NbのK吸収端(18.99keV)より高い19.5keVから22.0keVの範囲を0.5keV刻みで変化させ、合計6枚のホログラムを得た。0Vおよび400Vの二種類の電圧印加状態下で実験を行った。測定はすべて室温で実施した。

PZTの実験では、図2の試料を用いてZrのK α 線(15.77keV)のホログラムを記録した。

実験は、SPring-8 の BL47XU で実施した。入射 X 線のエネルギーは、Zr の K 吸収端 (18.00keV) より高い 20.0keV から 22.0keV の範囲を 0.5keV 刻みで変化させ、合計 5 枚のホログラムを得た。電圧の大きさは、0V および 10V とした。その他の条件は、PMN-PT と同様である。

3. 結果と考察

3.1 PMN-PT

図 3 (a) (b) に、0V および 400V の電圧下で取得した PMN-PT の Nb-K α 線のホログラムを示す。双方とも明瞭な定在波線が観測されており、図 1 の実験セットアップにより質の高いデータが取得できることが分かった。現在、電圧印加によりホログラムのパターンに変化が現れないか、詳細に検討しているところである。

図 4 (a) (b) には、0V および 400V の電圧印加状態かで測定したホログラムから再生した原子像を示す。再生は、Barton 法⁶⁾で行った。ここでは、Nb から見て一番近い Pb が存在する (001) 面を再生している。○で示した位置が、格子定数から予測される Pb イオン

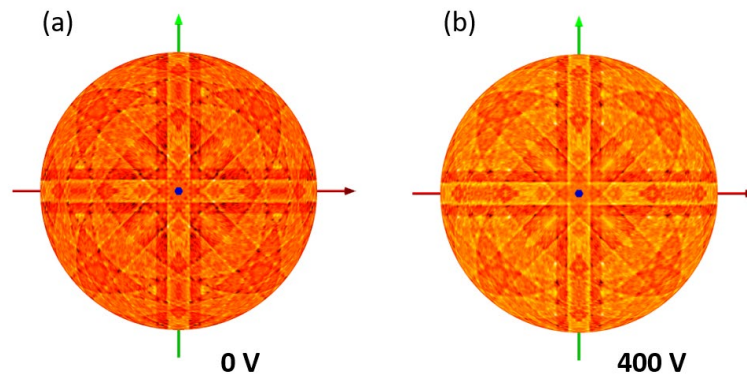


図 3 (a) 0V および (b) 400V の電圧を印加した状態での PMN-PT の Nb-K α 線のホログラム。

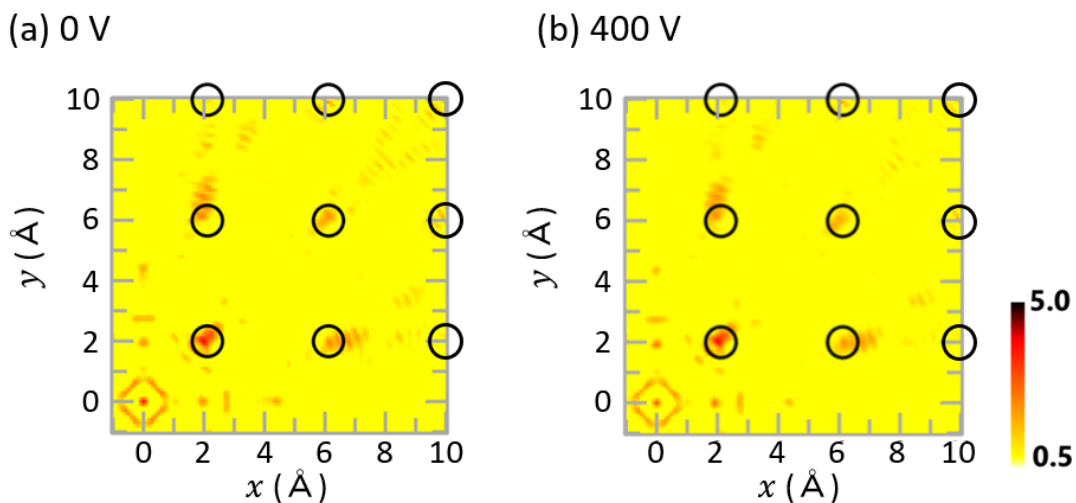


図 4 (a) 0V および (b) 400V の電圧を印加した状態での PMN-PT の Nb 周りの原子像。Nb から見て最近接の Pb を含む (001) 面に対応。

の位置に対応するが、 $(x,y) \sim (2,2)$, $(2,6)$,

$(6,2)$, $(6,6)$ Å に明瞭な原子像が観測される。これは、電圧印加状態化において、初めて観測できた原子像である。図4では、電圧印加による原子像の変化は、それほど顕著には観測されない。現在、原子像再生の解像度を上げて、電圧印加前後の違いをより詳しく解析している。

3.2 PZT

図5(a)(b)に、0Vおよび10Vの電圧印加状態化で測定したZr-K α 線のホログラムから再生した最近接Pbの原子像を示す。ここでは、3次元原子像と $\langle 110 \rangle$ 面((c)に示す面)でスライスした二次元原子像を示している。電圧印加により、原子像の形状が変化している様子が見て取れる。すなわち、0Vで観測された楕円に近い形状の原子像が、電圧を印加することで、非等方的な形状に変化している。このことは、電圧印加方向以外にも、イオンが変位している可能性を示唆している。

ただし、実験中に、高強度の放射光を照射することによって、試料の絶縁性が損なわれる様子が観測された。そのため、測定前後で、試料が同じ状態に保たれているか注意深い検討が必要である。現在、実験初期と終盤で取得したデータを比較し、解析結果の再現性の確認を行っている。

さらに、Tiのホログラムも測定し、Ti周りの原子像の解析も進める予定である。同じBサイトを占めるZrとTiを区別して解析することで各元素の役割を明確にできると考えている。

4. まとめ

本研究では、電圧を印加した状態でのその場XFH測定 of 技術開発を行った。PMN-PTおよびPZTを対象として、質の高いデータを得ることに成功し本技術の有効性を実証することができた。PMN-PTについては、電圧印加による構造変化を確認するため、より解

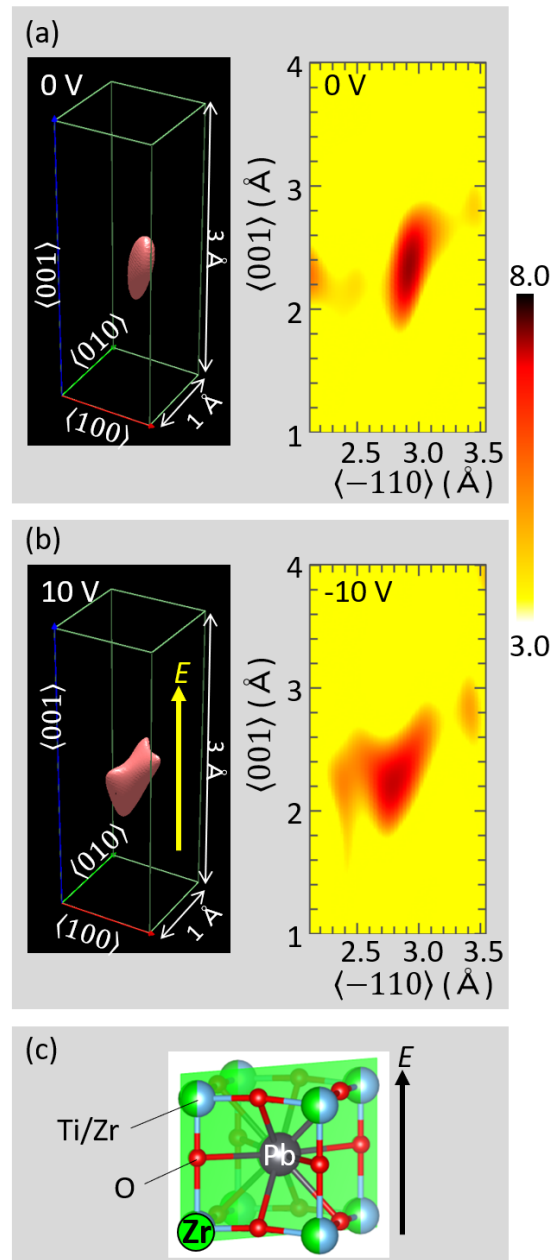


図5 (a)(b) 0Vおよび10Vの電圧印加状態化で測定したZr-K α 線のホログラムから再生した最近接Pbの原子像。3次元原子像および $\langle 110 \rangle$ 面((c)に示す面)でスライスした二次元原子像を示す。

像度の高い原子像再生を行い、詳細な違いを比較する必要がある。PZTでは、実験中に放射光照射による絶縁性の低下の影響があったものの、Zrの最近接Pbに対応する原子像の形状が電圧印加によって変化する様子が観測された。本研究で開発した技術は、他の圧電材料へも展開可能であり、圧電性の起源理解に大きく貢献できると期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) K. Kimura *J. Phys. Soc. Jpn.* 91, 091005 (2022).
- 2) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, and T. Matsushita, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 093201 (2012).
- 3) W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahashi, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* 89, 140103 (R) (2014).
- 4) K. Kimura, K. Yokochi, R. Kondo, D. Urushihara, Y. Yamamoto, A. K. R. Ang, N. Happo, K. Ohara, T. Matsushita, T. Asaka, M. Iwata, and K. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 100601 (2019).
- 5) Y. Yamamoto, K. Kawamura, H. Sugimoto, A. Gademawla, K. Kimura, N. Happo, H. Tajiri, K. G. Webber, K. Kakimoto, K. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* 120, 052905 (2022).
- 6) J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3106 (1991).