

強誘電体 BaTiO₃ の電場誘起格子歪みのダイナミクス：時分割 X 線回折による研究

森吉千佳子

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

黒岩芳弘

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

要旨 放射光単結晶回折実験とポンププローブ型時分割構造計測システムにより、強誘電体 BaTiO₃ 単結晶に電場印加したときに起こる分極反転と圧電振動の際の格子歪みをマイクロ秒オーダーで観測することに成功した。

1. はじめに

誘電体に応力を印加すると結晶内に電気分極が発生する。逆に、誘電体に電場を印加すると結晶がマクロに伸縮したり変形したりする。これらの現象のうち電場の1次の項で表される歪みの発生は圧電効果及び逆圧電効果と呼ばれ、19世紀の終わりに G. Lippman, J. Curie と P. Curie によって予言、発見された。今日ではこの現象を用いたピエゾ素子がプリンターのインク噴出機構やソナー、アクチュエータなどに応用され、我々の生活に欠かせないものとなっている。また、自発分極をもち、かつ外部電場によって自発分極の向きが回転する誘電体は強誘電体と呼ばれ、強誘電体は例外なく圧電体でもある。このような強誘電性をあわせもつ圧電性結晶の場合、変形するしくみは2種類に大別される。①1つは強誘電分域の配向変化に起因する extrinsic な変形と呼ばれるもので、ピエゾメータなどを用いたマクロ測定により観測可能である。もう1つは②結晶を構成する原子の変位による intrinsic な格子変形で、X 線などを用いた回折実験が測定に威力を発揮すると考えられてきた。しかし、この電場誘起原子変位は物質固有の本質的な圧電効果を研究するうえで重要であるにもかかわらず、電場を印加した状態で精密構造解析をすることが困難であったため、実験室光源が主流である時代には測定例はごく限られていた¹⁾。最近では、放射光 X 線などを用いた回折実験により静的な電場を印加したときの格子定数の変化などが調べられるようになってきた²⁾が、結晶中の原子位置の変化まではほとんど明らかにされていない。さらに、強誘電体に電場を印加したときの圧電効果、さらには蓄電や分域の配向変化の機構を理解するには、電圧が変化した瞬間からミクロなレベルで結晶中の原子がどのように変位するのか、その結果結晶格子がどのように変形するのか、その時間変化するしくみを知ることが重要で

ある。上述の電場による外形変化のうち①はより変化量が大きいため応用上特に注目されることが多く、薄膜やセラミックス試料を対象に、高輝度放射光源を利用した時間変化の研究が日本を始め世界中で行われている³⁻⁵⁾。一方我々は、物質固有の性質である②を明らかにするため、放射光単結晶回折実験により強誘電体バルクの結晶構造そのものの電場応答の精密時分割測定を目指している。SPring-8 では高速時間分解計測技術の実現に努めており、これまでに DVD 記録媒体への高速記録実現のキーポイントとなる構成元素の高速再配列の仕組みなどを解明している⁶⁾。また、SPring-8 の単結晶構造解析用ビームライン BL02B1 では、重点研究課題の中で高エネルギー・高輝度単結晶回折の技術の向上と物質科学への応用を推進してきた⁷⁾。本研究では、これら2つの先端計測技術を融合し、圧電体結晶が電場中に置かれて圧電振動するときマイクロ秒オーダーで結晶格子がどのように時間変化するのかを計測することに成功した⁸⁾。本稿で紹介する内容が今後の物質構造のダイナミクス研究の一助となることを期待する。

2. 強誘電体 BaTiO₃ の電場誘起歪み

チタン酸バリウム BaTiO₃ は古くから知られる強誘電体で、その強誘電性は第二次大戦中に日本、アメリカ、当時のソ連によって同時に発見された⁹⁾。高温では常誘電相である立方晶系（空間群 $Pm\bar{3}m$ ）に属し、温度が下がると $T_c = 400$ K で強誘電相である正方晶系（空間群 $P4mm$ ）へ相転移する。さらに温度が下がると斜方晶系（空間群 $Amm2$ ）、菱面体晶系（空間群 $R3m$ ）へと逐次一次相転移する。これら3つの強誘電相で発生する自発分極の向きを立方晶系の軸を基準に表現すると、正方晶では[001]、斜方晶では[101]、菱面体晶では[111]である。正方晶相では自発分極の向きの異なる6つの分域の発生が可能で

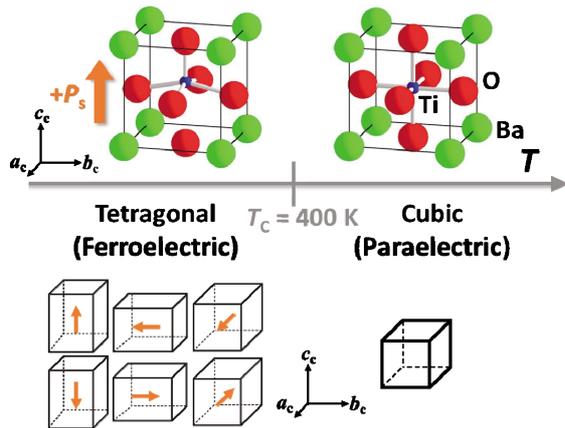


Fig. 1 (Color online) Ferroelectric phase transition in BaTiO₃. Six kinds of domain are possible in the ferroelectric phase associated with the phase transition from the cubic to tetragonal symmetry.

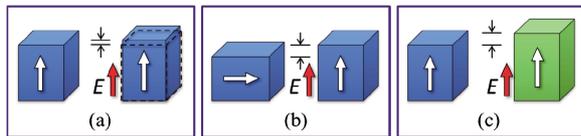


Fig. 2 (Color online) Schematic view of possible electric-field-induced strain in ferroelectric materials. (a) Piezoelectric and electrostrictive strain. (b) Strain by orientation change of spontaneous polarization. (c) Strain by electric-field phase transition.

ある。これらの分域は結晶学では双晶と呼ばれるものである。結晶中ではこれらのいくつか(または全て)が混在し、電気的エネルギーと分域境界の歪みエネルギーを最小にするように互いに接し、多分域構造を形成するとされている。隣り合う分域の分極が180°を成すときは180°分域、90°を成すときには90°分域と呼ばれる。このような多分域構造をもつ結晶に対し、結晶軸の一軸に平行に電場を印加するときの結晶の歪みの発生機構の概念図を Fig. 2 にまとめた。(a)は電気歪みと呼ばれ、主として電場の一乗に比例する圧電歪みと二乗に比例する電歪からなる。(b)は分極の配向変化による長さの変化である。また、電場や温度の条件によっては、(c)のような電場誘起相転移によって発生する歪みも可能である。

BaTiO₃ の室温強誘電相である正方晶相を例にこれらの電場誘起歪みの程度を見積もってみる。BaTiO₃ は正方晶相では点群 4mm に属し、強誘電性とともな圧電性を有する。まず(a)の物質固有の圧電性に起因するものを考える。圧電性結晶に電場 E_i を印加したときの格子歪み ϵ_{jk} は圧電定数 d_{ijk} を用いて以下のように書ける。

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk} E_i, \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (1)$$

または

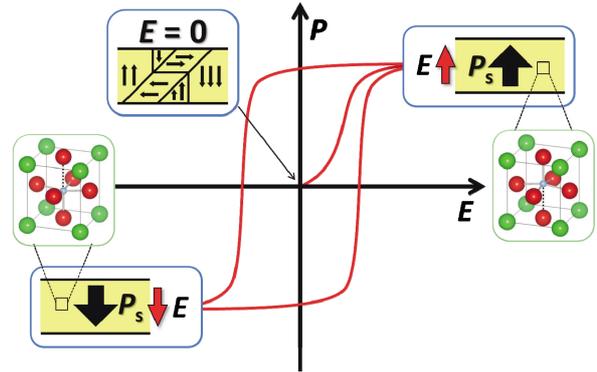


Fig. 3 (Color online) Schematic view of P - E hysteresis loop of BaTiO₃-type ferroelectric materials with domain structure and crystal structure. Total polarization contains contributions of both the domain orientation (extrinsic) and crystal structure (intrinsic).

$$\epsilon_j = d_{ij} E_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (1')$$

点群 4mm の場合、対称性の制約から許されるパラメータは $d_{31} = d_{32}, d_{33}, d_{15}$ の 3 つである¹⁰⁾。ここで BaTiO₃ の c 面に電極をとりつけ電場を印加する場合を考える。室温では BaTiO₃ の格子定数は $a = 3.9920 \text{ \AA}$, $c = 4.0361 \text{ \AA}$ で、正方晶歪みの目安である a と c との軸比は $c/a = 1.0110$ である。これまでに報告されている BaTiO₃ の圧電定数にはばらつきがあるが、それらの平均値 $d_{33} = 136 \pm 92 \text{ pm/V}$, $d_{31} = -53 \pm 30 \text{ pm/V}^2$ を参考にする、例えば $E_3 = 10 \text{ kV/cm}$ の直流電場を印加した場合は $a = 3.9918 \text{ \AA}$, $c = 4.0366 \text{ \AA}$, $c/a = 1.0112$ となり、 $\Delta(c/a) = 10^{-4}$ オーダーの微小歪み変化を検出する必要があることがわかる。一方、(b)の配向変化による歪みの場合、正方晶歪みの変化は $(c-a)/a \sim 10^{-2}$ となり、(a)の場合よりかなり大きい。なお、BaTiO₃ は(c)のような電場誘起相転移を起こし、 T_c にごく近い立方晶相で電場を印加すると正方晶相に相転移することが報告されている。このときの格子定数の飛びは T_c 直上では $\Delta c/c = 10^{-2}$ 程度と報告されている¹⁾。(a)~(c)の歪みを比較すると(a)の歪みは極めて小さく、これを検出するには高空間分解能の測定が必要であることがわかる。

Fig. 3 には BaTiO₃ が初期状態で多分域である場合の分極-電場履歴曲線の概念図を描いた。正の向きの電場印加により、自発分極の向きが揃って(b)の歪みが生じると同時に、1つの分域中の結晶構造変化に由来する(a)の歪みが発生する。逆に、負の向きの電場印加により、自発分極は反転し同時に逆向きの(a)の歪みが発生する。現実の結晶では、外部電場の大きさや変化の速度によって結晶の分極応答は異なり、履歴曲線の形も異なる。このようなマクロに実測される強誘電体の電場応答を理解するには、様々な条件で外部電場を与えたとき、結晶中でどのような構造

変化が起こりどのように時間変化するかをミクロなレベルで調べる必要がある。ここでは、外部電場が負の向きに印加された状態から、急激に電場が正の向きに変化されたとき、自発分極の反転やその後の過渡的な過程で、どのような結晶格子の変形が起こるかを明らかにするため、放射光単結晶回折実験と時分割構造計測を組み合わせた実験を計画した。

3. 強誘電体 BaTiO₃ の電場下での時分割構造計測

微小格子歪みの測定のみを目的とするならば、回折角度の大きい回折指数を用いてピーク位置を精度良く調べるのがもっとも確実である¹¹⁾。さらに、X線の波長を長く（エネルギーを小さく）することにより逆空間を拡大して観測し、高い空間分解能で格子定数を決定することも有効である¹²⁾。本実験では、精密結晶構造解析の電場下での実現を目指し、これらとは逆の発想で高エネルギー X 線を用いた回折実験を検討した。

低エネルギー X 線の試料透過率は小さく試料表面の情報がより強調される場合があるため、バルクからの回折強度を得るには高エネルギー X 線がより望ましいと考えられる。実験室光源としてよく用いられる CuK α 線、MoK α 線、そして 35 keV の X 線を例にとり、BaTiO₃ の線吸収係数と試料の厚さが 0.1 mm の場合の X 線の透過率を **Table 1** にまとめた。35 keV の放射光を用いると透過率は 0.8 にもなるため透過法による測定が可能で、この条件下で観測される回折 X 線にはバルクの情報が十分に含まれているであろう。多くの回折指数の強度を必要とする精密構造解析には高エネルギー X 線が本来向いているため、この点でも有利である。また、従来の多くの時分割回折実験では、特定の数個の回折ピークに注目してその位置や強度の時間変化を測定しているものが多いが、本実験では高エネルギーの放射光 X 線を大型二次元検出器とともに用いることによる長所を活用した。つまり、高エネルギー X 線により回折球を大きくし、より多くの回折ピーク的位置を同時に測定する。回折球の拡大によって角度分解能が犠牲となるが、それを高輝度・高指向性の放射光を使用することによって補い、多くの回折ピーク位置と強度を同

Table 1 Energy of X-rays, X-ray linear absorption coefficient μ of BaTiO₃, and transmission ratio I/I_0 of X-rays when BaTiO₃ plate with thickness $l=0.1$ mm is interposed normally into a parallel beam of X-rays. I_0 and I are the intensities of initial and transmitted X-ray beams, respectively.

Energy of X-rays (keV)	μ (BaTiO ₃) (cm ⁻¹)	I/I_0
8 (CuK α)	1400	8×10^{-7}
17 (MoK α)	170	0.18
35	24	0.78

時に精度良く観測する。それらを最小二乗法によって解析することにより格子定数を決定すると、その誤差を統計的に小さくすることが可能で、さらに回折強度の解析を行えば精密結晶構造解析にも発展できる。

高エネルギー放射光 X 線単結晶回折実験は SPring-8 の単結晶構造解析ビームライン BL02B1 にて行われた。BL02B1 は単結晶の X 線回折実験を行うステーションで、大型湾曲 IP カメラ、CCD カメラ、及び多軸回折計が備えられている。使用可能な X 線のエネルギーは 8~115 keV である。このビームラインの特徴の一つは、高エネルギー X 線を用いることにより、重原子を含んだ物質であっても吸収の効果をほぼ無視して構造決定可能な点である。特に、高エネルギー X 線を大型湾曲 IP カメラと組み合わせると、微小結晶であっても統計精度の高いデータを広い逆空間範囲で収集することができ、電子密度レベルの精密構造解析を行うことも可能である^{13,14)}。本研究では、将来的に電子密度分布レベルでの時分割測定を目指し、大型湾曲 IP カメラを検出器として選択した。電場印加のための試料には BaTiO₃ 単結晶をサイズ $5 \times 2.5 \times 0.1$ mm³ に平板に加工したものをを用いた。結晶中に酸素欠損や加工による歪みなどが含まれる場合、外部電場を印加したときの分極反転が起こりづらくなることが知られている^{15,16)}。これを回避し分極反転を容易にするため、1200°C の空気雰囲気中で 24 時間平板試料をアニールした。その後、平板両面に厚み 20 nm 程度の金電極を塗布した。SPring-8 BL02B1 にて 35 keV の放射光を用いて振動写真法により測定した回折パターンの一例を **Fig. 4** に示す。ここに示す回折スポットは平板試料を透過した回折線が記録されたものである。回折角の小さく強度の大きいスポットはもちろん、両間隔 $d=0.25$ Å という回折角の大きいスポットも十分な統計で測定されていることがわかる。

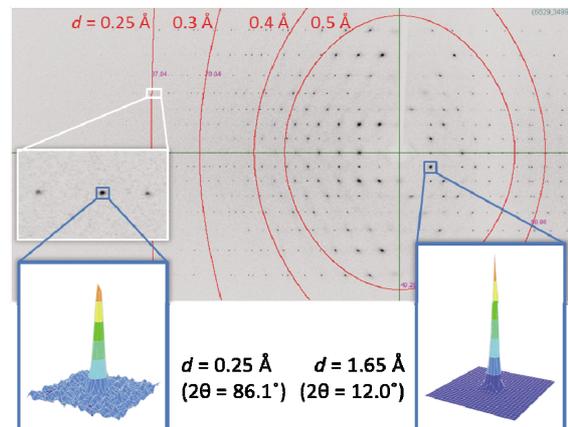


Fig. 4 (Color online) Diffraction image of BaTiO₃ single crystal recorded on two-dimensional detector Imaging Plate (IP) at SPring-8 BL02B1 using high-energy SR X-ray of 35 keV ($\lambda = 0.35$ Å). The diffraction spots in the range of $d > 0.25$ Å are clearly observed.

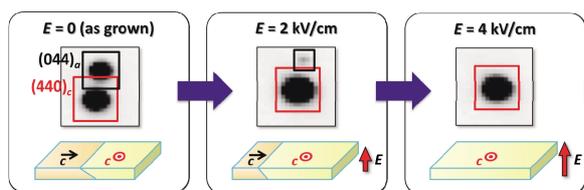


Fig. 5 (Color online) Diffraction spots of BaTiO₃ recorded on IP under static external electric field. At $E=0$, the peak of $(440)_c$ from the c -domain and the peak of $(044)_a$ from the a -domain are observed in this area. With increasing E , the intensity of $(044)_a$ decreases. The sample is monodomain at $E > 4$ kV/cm.

時分割測定に先立ち、予備測定として静電場印加実験を行った。測定温度は BaTiO₃ が正方晶系となる 300 K である。Fig. 5 に (440) スポットを抜き出したものを示す。電場を印加しない状態では接近した 2 つのスポットが観測される。1 つは自発分極方向である c 軸が電場方向（平板試料の法線方向）と平行である c 分域からの $(440)_c$ スポット、もう 1 つは c 軸が電場方向と垂直である a 分域からの $(044)_a$ スポットである。この結果から試料中に 90° 分域が存在することがわかる。電場を印加していくと、電場方向に分極をもつ分域の割合が増大することに伴いこれらの強度比が変化し、最終的に結晶全体が電場方向に分極をもつ c 分域へと単分域化する。今回用いた試料では、少なくとも電場を 4 kV/cm 以上とすることにより単分域化されることがわかった。このような電場は抗電場と呼ばれる。

次に、ポンプ-プローブ法による動的単結晶 X 線回折像収集システムを構築した。概念図を Fig. 6 に示す。本測定では、時分割測定のためのポンプとしての外部電圧 V_{ext} の波形は 600 Hz（周期 $t_0 = 1667 \mu\text{s}$ ）で交番する矩形波とした。この条件下では μs オーダーで変化する過渡現象のうち $\sim 10^3 \mu\text{s}$ 未満で変化が完了する現象を調べることができ、後述べるが、本研究で用いた BaTiO₃ 試料の圧電振動の検出に適している。この V_{ext} の振幅を静電場印加時の抗電場の条件より大きくすることにより、BaTiO₃ 結晶中では $-P_s$ から $+P_s$ 、 $+P_s$ から $-P_s$ への分極反転が 833 μs 毎に繰り返して誘起される。つまり Fig. 3 の左下と右上に示す状態間の移り変わりが繰り返される。 V_{ext} と同期した X 線パルスは X 線チョッパーによって発生された。本実験での時間分解能は 4 μs である。 V_{ext} が $V_{\text{ext}} < 0$ から $V_{\text{ext}} > 0$ に変わった瞬間からの時間 Δt でのみ X 線が試料に照射されるよう遅延機構を用いてチョッパーを制御することにより、任意の Δt での回折パターンを IP に記録する。1 回の X 線照射による回折強度は極めて小さいが、矩形波 V_{ext} の各周期の各 Δt にて同様に X 線を試料に照射し、それらの強度を繰り返し IP に記録することにより解析に十分な強度を得る。

Fig. 7(a) に試料に矩形波 V_{ext} を印加した場合の試料両端の電位差の時間変化 $V(t)$ を示す。ポンプ-プローブ型の

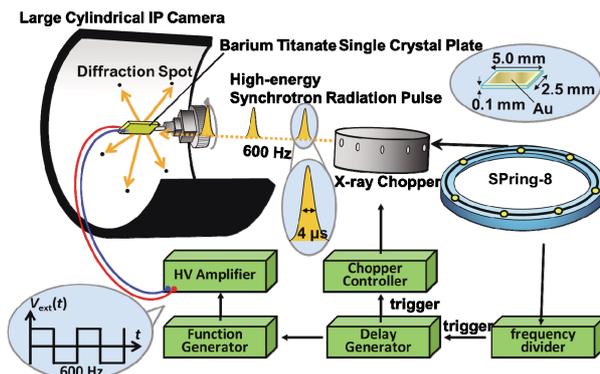


Fig. 6 (Color online) Experimental setup for time-resolved single crystal diffraction measurement installed in SPing-8 BL02B1. The SR X-ray is monochromatized to be 35 keV, and the 1667 μs X-ray pulse is generated by an X-ray chopper. The external electric potential $V_{\text{ext}}(t)$ is a bipolar square wave whose period is 1667 μs . The diffraction spots from the BaTiO₃ single crystal plate at each Δt are detected by a large cylindrical IP camera.

時分割測定に求められる条件の 1 つは、ポンプの繰り返しに対し試料中に誘起される現象も繰り返すことであるので、そのような $V(t)$ が得られるように V_{ext} の条件を調節して得たものが Fig. 7(a) の $V(t)$ である。 V_{ext} の周期が $t_0 = 1667 \mu\text{s}$ であるのに対応して $V(t)$ も t_0 の周期を持っている。 $V(t)$ は $V(\Delta t + nt_0) = V(\Delta t)$ と表現でき、また、 V_{ext} が符号を変えると $V(\Delta t)$ の符号も反転し $V(\Delta t + t_0/2) = -V(\Delta t)$ の関係を満たしているので、 $V(\Delta t)$ の性質を $0 \leq \Delta t < 833 \mu\text{s}$ の範囲で調べれば良い。これを拡大したものが Fig. 7(b) である。 $V(\Delta t)$ は試料全体にかかる実効的な電場 (Fig. 3 の横軸 E) に対応する。Fig. 7(b) 中の I の領域では試料全体が下向きの自発分極をもっている (Fig. 3 の左下に対応)。 $\Delta t = 0$ で急激に $V_{\text{ext}} > 0$ とすることにより試料中で分極反転が徐々に引き起こされ、II の領域では特に急激に反転が起こっている (Fig. 3 の P が $P < 0$ から $P > 0$ に立ち上がる部分 ($E > 0$) に対応)。本実験で用いた試料と V_{ext} の条件下では約 50 μs の間に分極反転が起こることがわかる。III の領域は分極反転が完了して全体が上向きの自発分極をもった瞬間で、 V は平衡値を行き過ぎて一度大きくなり (Fig. 3 の右上のさらに右に対応)、その後、IV、V の領域では振動しながら減衰し、VI の領域の定常状態となる。領域 III 以降の振動成分は急激に外部電場を変化したことによって生じた圧電振動によるものである。II の領域では結晶中で分極反転が起こっているため多分域状態であるはずである。

次に、Fig. 7(a) でみた I~VI の領域のそれぞれでどのような格子変形が起こるかを調べるため、いくつかの Δt で BaTiO₃ の振動写真を撮影した。各 Δt で得られた回折ピークのうち $d > 0.4 \text{ \AA}$ の範囲の約 600 個のピーク位置を用いて最小二乗法による解析を行うことにより軸比 c/a の Δt に対する変化を調べた。結果を Fig. 7(c) に示す。まず、

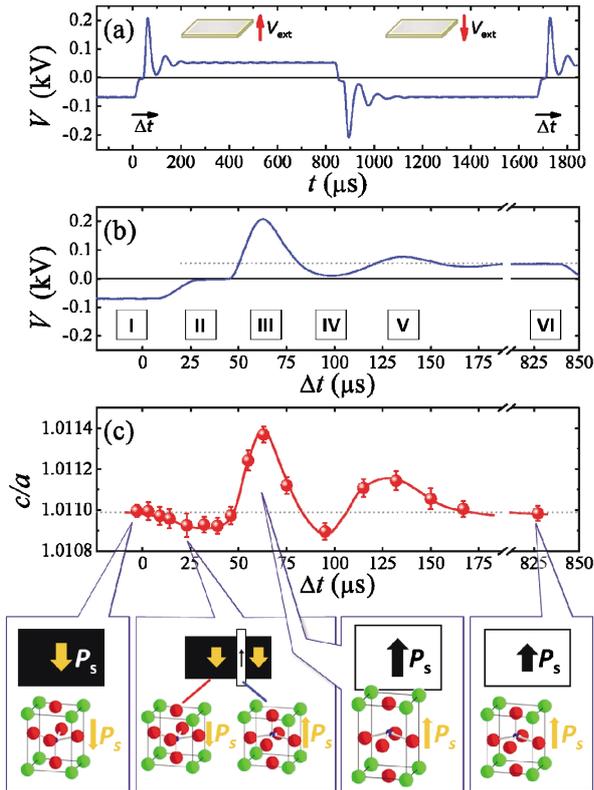


Fig. 7 (Color online) (a) Time dependence of electric voltage $V(t)$ between electrodes of BaTiO₃ single crystal plate when a cyclic driving electric voltage of bipolar square wave type is applied. When the direction of V_{ext} changes, $V(t)$ changes gradually in that direction and shows the behavior of a damped oscillation. The shape of V has a periodicity of 1667 μs , which is the same as that of V_{ext} . Δt is defined as the time in each period. (b) Enlarged $V(t)$ within half period. There are characteristic time regions named I to VI. (c) Tetragonality c/a versus Δt plot. $(c/a)_0 = 1.0110$ in the steady state.

$V_{\text{ext}} < 0$ と $V_{\text{ext}} > 0$ のときの定常状態（静電場を印加した場合に対応）である領域 I と VI の値を見てみる。 c/a は $\Delta t = -3 \mu\text{s}$ のとき $c/a = 1.01100(3)$, $\Delta t = 827 \mu\text{s}$ のとき $c/a = 1.01098(4)$ で、両者は誤差 $\sim 10^{-5}$ の範囲内で等しい。領域 I では分極は下向き、領域 VI では分極は上向きであるにも関わらずこれらの領域の格子歪み ε_{ij} が等しいというこの結果は、 ε_{ij} が 2 階テンソルであることからの当然の帰着で、逆に言えば ε_{ij} が確かに精度良く決定されていることの証明でもある。次に分極反転が起こっている最中である領域 II の結果を考察する。この領域では、Fig. 5 に示したような 90° 分域状態を示唆するスポットの分裂は観測されなかった。したがって、本実験の条件下では分極反転は 180° 分域を形成しながら起こっていると考えられる。この領域の c/a はわずかながら減少した後増大している。分極反転の初期段階では、結晶中の大部分は下向きの自発分極をもった分域で占められ、一部だけが上向きの自発分極をもった分域となっているはずである。このよ

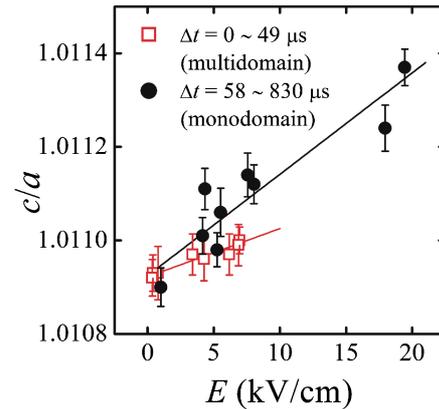


Fig. 8 (Color online) Relationship between c/a and E of BaTiO₃ in time-resolved measurement. The tendency is well fitted by $c/a = (c/a)_0(1 + \alpha E)$, where $(c/a)_0 = 1.01092 \pm 0.00001$ and $\alpha = 100 \pm 30 \text{ pm/V}$ for $\Delta t = 0 \sim 49 \mu\text{s}$, at which the sample is in the transient multidomain state, and $(c/a)_0 = 1.01093 \pm 0.00003$ and $\alpha = 210 \pm 30 \text{ pm/V}$ for $\Delta t = 58 \sim 830 \mu\text{s}$, at which the sample is in the monodomain state. Here, α is identical to $d_{33} - d_{13}$.

うな多分域状態の結晶に上向きの V_{ext} を印加すると、大部分の分域では自発分極と逆向きの V_{ext} が印加されていることになり、格子歪みは減少する。この結果、 c/a は領域 I よりも減少したと考えられる。この考えが正しいとすると厳密には兩分域の格子歪みは異なるはずで、2 種類の格子歪みの存在を示す回折スポットの分裂やスポットの広がり観測されても良いと思われるが、今回はそのような明瞭な証拠は得られなかった。したがって領域 II で決定された c/a は試料全体の平均値とみなすべきである。兩分域の格子歪みを真に分離して観測できるのか、それともそのような歪みの違いは存在しないのかを明らかにするには、検出器の空間分解能と放射光パルスの時間分解能の向上が必要であり、今後の課題である。領域 III~V では c/a は減少しながら振動しており、あたかもバネが減衰振動しているようである。これは BaTiO₃ バルクの圧電振動を格子定数のレベルで実験的に示した初めての例である。このように、BaTiO₃ に分極反転と圧電振動が起こる条件下で電場を印加したとき、格子歪みがどのように時間変化するかをマイクロ秒オーダーで検出することに成功した。

最後に、Fig. 8 の結果を用いて式 (1) 中の圧電定数 d_{ji} を見積もってみる。Fig. 8 は c/a を $E = E_3$ に対してプロットしたもので、 \square は多分域状態のとき、 \bullet は単分域状態のときの結果である。どちらの場合も線形に変化しているが、傾きが異なる。 c/a は線形応答の範囲内では

$$c/a = (c/a)_0(1 + (d_{33} - d_{31})E) = (c/a)_0(1 + \alpha E) \quad (2)$$

と表される。 $(c/a)_0$ は $E = 0$ のときの c/a である。多分域のときは $(c/a)_0 = 1.01092 \pm 0.00001$, $\alpha = 100 \pm 10 \text{ pm/V}$, 単分域のときは $(c/a)_0 = 1.01093 \pm 0.00003$, $\alpha = 210 \pm 10$

pm/Vであった。多分域状態の α は単分域状態の α と比較して約1/2である。これは、上向きの分極と下向きの分極が結晶中に混在していることに起因する。したがって、単分域状態のときの α がBaTiO₃のintrinsicな圧電定数であると言える。本稿では V_{ext} を600 Hzの矩形波としたときの結晶格子の応答をもとにintrinsicな圧電定数を抽出して議論できることを示した。 V_{ext} の振動数や波形を変化することにより、結晶中で起こる任意の時間スケールの現象を観測することが原理的には可能であるので、今後、BaTiO₃結晶中の原子のダイナミクスに踏み込んだ測定にチャレンジし、マクロな誘電分極とミクロな原子変位との関連を議論していきたい。

4. おわりに

現在では高輝度放射光 X 線や中性子線を用いた誘電体や圧電体の時分割構造計測が世界中で行われつつあるが、実用材料を意識した薄膜やセラミックス試料を用いたものが主流であるため試料中の基板や粒界の影響を含めた現象を観測している場合が多く、物質固有の性質を抽出しようとする仮定や複雑な手続きが必要であった。今回、単結晶回折を用いたマイクロ秒レベルの時分割構造計測手法を確立したことにより、基板等の影響を受けない圧電体本来の格子歪みを時分割測定できるようになった。SPring-8 BL02B1に設置されている大型湾曲 IP カメラはよく整備されており決して難しい装置ではなく、高速 X 線チョッパーも既にビームラインに準備されているので、試料の調製を周到に行いさえすれば、本稿で紹介したレベルの時分割構造計測ならば一般ユーザーも比較的簡単に実施できると思う。今後も強誘電体のダイナミクスの構造物性研究を推進するとともに、よりユーザーフレンドリーな実験手法も提案していきたい。

また、SPring-8を利用した時間分解測定技術は既にピコ秒オーダーにまで達している。さらに、静的な結晶構造解析については、原子座標や熱振動振幅の決定はもちろん電子密度分布や静電ポテンシャル分布の可視化のレベルにまで進歩している。今後、放射光を利用したこれらの測定技術の高度化が進み、ピコ秒オーダーで結晶構造や電子密度分布の情報をその場観察する研究が発展すると、分極反転に伴う結晶中の化学結合が切断・再構成される瞬間までもが可視化できるようになり、物質の電場応答の時間スケールの解明に貢献できると思う。さらに、これらの測定技術や基礎研究の発展により、動作している電子デバイス中の原子の挙動をあたかも透視して観測することができるようになり、強誘電体だけでなくイオン伝導体などの新しい材料創成に貢献できると期待する。

謝辞

ここで紹介した研究は、JASRIの大沢仁志研究員、杉

本邦久研究員、木村滋先生、理化学研究所の高田昌樹先生、東京大学の北中佑樹博士、野口祐二先生、宮山勝先生らとの共同研究です。この研究の一部は、SPring-8利用者指定重点研究（研究代表者：澤博2009-2011）の一環として、また、科学研究費補助金を受けて進められました。実験および解析にご協力いただきました多くの方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば D. B. McWhan, G. Aeppli, J. P. Remeika and S. Nelson: *J. Phys. C* **18**, L307 (1985).
- 2) 例えば R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, M. Daimon and S. Koshihara: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 215903 (2009).
- 3) A. Pramanick D. Damjanovic, J. E. Daniels, J. C. Nino and J. L. Jones: *J. Am. Ceram. Soc.* **94**[2], 293 (2011).
- 4) S. Nakashima, O. Sakata, Y. Nakamura, T. Kanashima, H. Funakubo and M. Okuyama: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042907 (2008).
- 5) Y. Ehara, S. Yasui, J. Nagata, D. Kan, V. Anbusathaiah, T. Yamada, O. Sakata, H. Funakubo and V. Nagarajan: *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182906 (2011).
- 6) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yasuda, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: *APEX* **1**, 045001 (2008).
- 7) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa and M. Takata: *AIP Conf. Proc.* **1234**, 887 (2010).
- 8) C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osa-wa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi and M. Miyayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09NE05 (2011).
- 9) 村田製作所：驚異のチタバリ―世紀の新材料・新技術，丸善（1990）。
- 10) J. F. Nye: *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Publications (1985).
- 11) A. Okazaki and Y. Soejima: *Acta Crystallogr. A* **60**, 33 (2004).
- 12) E. Magome, C. Moriyoshi, K. Itoh, E. Ikenaga, S. Yagi, H. Namatame and M. Taniguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 500 (2005).
- 13) S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro and H. Tobita: *Nature Chemistry* **2**, 678 (2010).
- 14) A. Fujiwara, K. Sugimoto, C. Shih, H. Tanaka, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki and M. Takata: *Phys. Rev. B* **85**, 144305 (2012).
- 15) K. Yamamoto, Y. Kitanaka, M. Suzuki, M. Miyayama, Y. Noguchi, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162909 (2007).
- 16) Y. Kitanaka, Y. Noguchi and M. Miyayama: *Phys. Rev. B* **81**, 094114 (2010).

著者紹介



森吉千佳子

広島大学大学院理学研究科 准教授

E-mail: moriyosi@sci.hiroshima-u.ac.jp

専門：誘電体結晶の構造物性

【略歴】

1997年広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了。日本学術振興会特別研究員、広島大学助教を経て、2009年1月より現職。



黒岩芳弘

広島大学大学院理学研究科 教授

E-mail: kuroiwa@sci.hiroshima-u.ac.jp

専門：酸化物（主として強誘電体や半導体）を対象とした放射光精密構造物性

【略歴】

1990年筑波大学工学研究科博士課程修了。千葉大学助手、岡山大学助教授を経て、2005年10月より現職。

Observation of Intrinsic Lattice Strain of Ferroelectric BaTiO₃ during Domain Reversal and Piezoelectric Vibration under Electric Field: Time-Resolved Synchrotron Radiation Single Crystal Diffraction Study

Chikako MORIYOSHI Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

Yoshihiro KUROIWA Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

Abstract The dynamic response of an intrinsic lattice strain in a ferroelectric tetragonal BaTiO₃ single crystal to an electric field is successfully observed by using the time-resolved single crystal diffraction measurement. High-energy synchrotron radiation enables us to detect the time dependence of the small change in the tetragonality of BaTiO₃ during polarization reversal and piezoelectric vibration after a step like electric field antiparallel to the spontaneous polarization is applied to the BaTiO₃ sample.