

長期利用課題報告

外場によって誘起される原子・分子ダイナミクスの マルチモード時分割構造計測

名古屋市立大学 大学院システム自然科学研究科
青柳 忍

Abstract

物質の機能発現機構をより詳しく理解するために、電場などの外場によって誘起される原子・分子のダイナミクスをリアルタイムに計測可能な時分割単結晶 X 線構造解析技術を確認すると共に、それを用いて実用的な誘電体材料の電場下原子・分子ダイナミクスの計測を行った。水晶のような圧電変形の小さい圧電体でも、共振効果を利用して変形を大きく増幅させることで圧電振動中の原子ダイナミクスを計測できる新しい実験手法を確認した。含鉛リラクサーのような X 線吸収効果の大きい強誘電体でも、微小な単結晶に電極を形成する技術を開発することで、交流電場下の分極反転に伴う構造ダイナミクスを追跡することに成功した。30 MHz の水晶振動子の圧電振動から 3 kHz のリラクサー強誘電体の分極反転まで、様々な周波数(マルチモード)の電場下構造ダイナミクスの時分割計測を達成した。

1. はじめに

圧電体や強誘電体は電場の印加によって、圧電変形や分極反転など応用上有用な機能を発現する。これらの機能は、圧電定数や誘電率などの物理定数によって特徴づけられるが、その微視的機構の理解のためには、機能発現時の原子や分子のダイナミクスに目を向ける必要がある。圧電変形や分極反転は、電場印加による原子・分子の変位や回転などの構造ダイナミクスにより発現するとされている。このことは当然のように受け入れられているものの、圧電体・強誘電体の電場下の原子・分子のダイナミクスを、直接的に精度よく計測した研究例はほとんど見当たらない。それは機能発現に関わる外場下の原子・分子の構造ダイナミクスが、直接観測するにはあまりにも高速かつ微小であるためである。一方、物質の外場下での機能発現時の原子・分子ダイナミクスを直接計測することで、物質の機能発現機構の微視的理解は飛躍的に進むであろう。SPring-8の短パルス放射光は、物質中の原子・分子ダイナミクスをリアルタイム計測するのに適したプローブである。本長期利用課題(2013A0100~2015B0100)は、SPring-8の短パルス放射光と高速 X 線チョッパー、BL02B1の大型湾曲 IP カメラを組み合わせることで、kHz から MHz 領域までをカバーする様々な周

波数(マルチモード)での原子・分子ダイナミクスの時分割構造計測を実現することを目標とした。特に、圧電素子、メモリ素子などに実用されている酸化物誘電体の電場下の圧電変形および分極反転時の原子・分子ダイナミクスのリアルタイム計測を目指した。また、分子素子としての応用が期待され、ナノ空間に閉じ込められた原子・分子の外場応答ダイナミクスに興味を持たれる原子内包フラーレンも測定対象として研究を進めた。3年間の実験で得られた研究成果の中から、以下に代表的な成果を紹介する。

2. 水晶振動子の原子ダイナミクス計測

水晶は、固有の振動数で正確、安定に圧電振動することから、様々な電子機器の振動子に広く用いられている。水晶の圧電変形は、古くから Si^{4+} 陽イオンと O^{2-} 陰イオンの電場による交互なイオン変位によって生ずると理解されてきた。しかし、Si-O 結合は共有結合性を有しており、各原子は電場に対して自由に変位できるわけではない。水晶の圧電変形に伴う構造変化は、これまで静電場下の X 線回折によって調べられてきているが、電場印加による原子変位が極めて小さいために、十分な精度での結晶構造解析は達成されていなかった。また、静電場によって引き起こされる静的な原子変位に加えて、振

動中の高速な原子ダイナミクスを明らかにすることが望まれる。

水晶振動子に共振周波数の交流電場を印加すると共に、それと同期した SPring-8 の短パルス X 線を照射することで、共振状態の水晶振動子の時分割構造解析を行った。試料には共振周波数 30 MHz の市販の水晶振動子（厚さ 0.05 mm）を用いた。SPring-8 の H モード運転時に、X 線チョッパーを用いて蓄積リング 8 周に 1 回の単バンチ X 線（パルス幅 ~50 ps、周波数 26 kHz）を取り出し試料に照射した。単バンチ X 線と水晶振動子に印加する 30 MHz の交流電場間のタイミングを調整することにより、共振中の水晶の X 線回折パターンの時間変化を計測した。このとき、30 MHz の水晶の共振と繰り返し周波数 26 kHz の短パルス X 線を同期するために、新しい同期技術が開発された。

実験の結果、共振周波数の交流電場に対する水晶の格子歪は、静電場に対する格子歪の 1 万倍に達することが分かった。共振状態では格子歪が極端に大きくなるため、振動中の原子ダイナミクスを精度よく計測することが可能となる。結晶構造解析の結果、共振状態での巨大な格子歪に対して、共有結合性の強い SiO₄ 四面体は全く変形せず、SiO₄ 四面体を連結する Si-O-Si 角が微小に変形することが明らかとなった。この実験の成果をまとめた論文は、*Appl. Phys. Lett.* 誌に掲載された^[1]。また、実験の詳細を解説した記事が、本誌前号に掲載済みである^[2]。

3. ランガサイト振動子の原子ダイナミクス計測

ランガサイト (La₃Ga₅SiO₁₄) は、水晶に比べて数倍大きい圧電定数を有し、1,000°C を超える高温でも圧電性を示すことから、水晶に代わる高温用の圧電素子材料として期待されている。水晶は 573°C での相転移により、それより高温では圧電性を示さない。ランガサイトの結晶構造は頂点共有した GaO₄ 四面体、Ga_{0.5}Si_{0.5}O₄ 四面体、GaO₆ 八面体で構成され、La 原子がその隙間の 8 個の酸素原子に囲まれたサイトを占有する (図 1)。頂点共有した SiO₄ 四面体だけで構成される水晶に比べて、なぜランガサイトは圧電定数が大きいのか、その圧電変形機構の違いに興味を持たれる。ランガサイトの圧電変形機構を明らかにするために、共振周波数 28 MHz のランガサイト Y カット振動子（厚さ 0.05 mm）を試料に用い、交流電場下の時分割 X 線回折実験を行った。上記 2. の

水晶振動子に対する時分割構造解析と同様の手法を用いて、28 MHz の交流電場下で共振する試料に対して、パルス幅 ~50 ps の短パルス X 線を 52 kHz の繰り返し周波数で照射し、X 線回折データの時間変化を測定した。電場の印加方向は、図 1 中の *b* 軸方向である。

共振中の格子定数 γ の 90° からのずれ $\Delta\gamma$ の時間変化を図 2 に示す。交流電場と同じ周期の正弦波状の大きな時間変化が観測された。 $\Delta\gamma$ の最大値は 0.1° 程度であった。印加した交流電場の電場振幅は 0.20 kV/mm である。0.20 kV/mm の静電場に対する $\Delta\gamma$ を圧電定数から計算すると、0.0001° 程度となる。従って、共振効果により歪みは 1 千倍程度増幅された。共振による歪みの増幅効果は水晶に比べると小さかったが、圧電定数が大きいため同程度の格子歪みが観測された。

$\Delta\gamma$ の時間変化の位相は、共振状態では印加交流電場に対して 1/4 周期 (90°) 遅れると期待される。 $\Delta\gamma$ の印加交流電場に対する位相遅れを調べた結果、100° 程度と見積もられた。また、印加交流電場の周波数を共振周波数から 0.3 MHz 程度低周波側にずらすと、 $\Delta\gamma$ の位相遅れはほぼなくなり、 $\Delta\gamma$ の最大値 (振幅) は 1/5 程度になった。前述の水晶で同様の測定をした場合、印加交流電場の周波数を共振

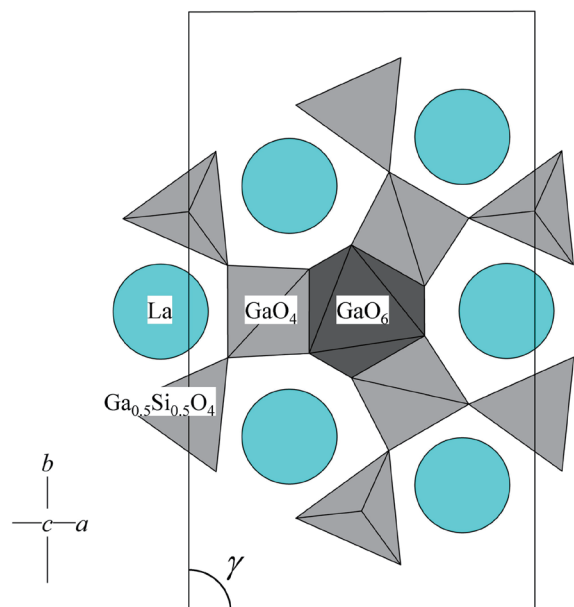


図 1 ランガサイトの結晶構造。長方形は C 底心格子でとった単位格子。

周波数から 0.03 MHz 程度低周波側にずらすだけで格子歪みの位相遅れはほぼなくなる。ランガサイトの方が広い周波数範囲で位相遅れが観測されたことから、ランガサイトは水晶に比べて交流電場下での格子振動のエネルギー損失が大きい。このことは、共振による $\Delta\gamma$ の増幅効果が水晶に比べてランガサイトの方が小さいことと矛盾がない。

ランガサイトの圧電振動機構を理解するため、図 2 の $\Delta\gamma$ が正に最大になる時間 ($\Delta t = 9$ ns) および負に最大になる時間 ($\Delta t = 27$ ns) での結晶構造を X 線回折データから解析し比較を行った。共振中のランガサイトの構造変化として、 GaO_4 四面体と $\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ 四面体を連結する $\text{Ga-O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 角の微小な変形が観測された。これは水晶で観測された SiO_4 四面体を連結する Si-O-Si 角の変形に類似である。水晶の Si-O-Si 角は 143° 程度であり、共振中の変形量は最大で $\pm 0.4^\circ$ であった。一方ランガサイトの $\text{Ga-O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 角は 122° 程度であり、共振中の変形量は最大で $\pm 0.2^\circ$ であった。四面体の連結角度の変形量はランガサイトの方が小さいことから、 $\text{Ga-O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 角の変形からランガサイトの大きな圧電変形を説明することはできない。

ランガサイトでは、 $\text{Ga-O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 角の変形に加えて、 O-Ga-O 角、 $\text{O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}-\text{O}$ 角にも微小な変形が観測された。つまり、水晶では SiO_4 四面体の変形しないのに対して、ランガサイトでは GaO_4 四面体および $\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ 四面体の変形する。共振中の水晶の O-Si-O 角は測定誤差範囲内で変形しない。一方、共振中のランガサイトの O-Ga

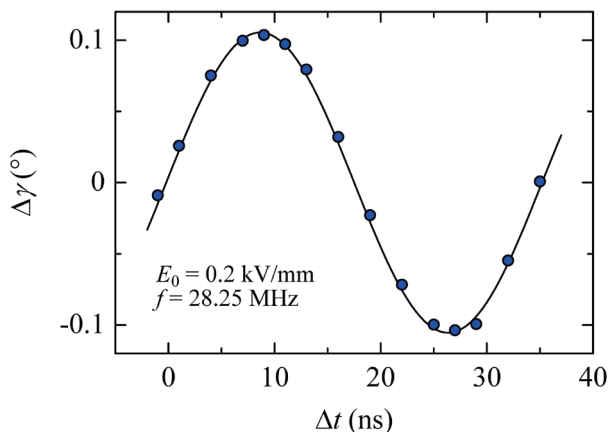


図 2 28 MHz で共振したランガサイトの γ 角の変化量 $\Delta\gamma$ の時間変化。

$-\text{O}$ 角、 $\text{O-Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}-\text{O}$ 角の変形量は最大で $\pm 0.3^\circ$ であった。従って、ランガサイトの大きな圧電変形は、 GaO_4 四面体および $\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ 四面体の変形によってもたらされる。

水晶とランガサイトの共振中の原子ダイナミクスの比較の結果から、 Ga-O 結合は Si-O 結合に比べて柔軟な変形が可能であると言える。従って、 Ga-O 結合の柔軟性は、ランガサイト系圧電結晶の物質開発を進める上で鍵となる。先に述べたとおり、ランガサイトは高温用の圧電材料として有用であるが、高温での低い電気抵抗率が問題となっており、ランガサイトを母体とした新規圧電材料開発が進められている。本研究の成果が、そうした材料開発の一助となれば幸いである。この実験の成果をまとめた論文は、近々 *Jpn. J. Appl. Phys.* 誌に掲載される^[3]。

4. LiTaO_3 の分極反転時の構造変化計測

強誘電体の電場による分極反転現象は、不揮発メモリなどに利用されている。強誘電体に電場を印可したときに、原子やイオンがどのように変位をして分極反転するのか、その動的な構造変化に興味を持たれる。強誘電体の分極反転前後の X 線回折パターンの変化は、主に異常分散効果によるフリーデル対の微小な強度変化として観測される。従って、分極反転中の原子ダイナミクスを追跡するには、精度の高い X 線回折強度計測が要求される。

強誘電体 LiTaO_3 は非線形光学材料や表面弾性波素子として利用されている。結晶構造は、晶系は trigonal で、頂点共有した TaO_6 八面体の共有結合ネットワークと、その隙間に配置したリチウムイオンによって構成される。自発分極の反転に伴う各原子の変位と強誘電ドメインの核形成・成長に伴う X 線回折パターンの微小な変化の検出を目指した。実験に用いた試料は、市販の定比単結晶を表面研磨して作製した。試料の厚みは 0.1 mm 以下である。金蒸着により試料表面に電極を形成した。作製した試料の分極-電場履歴曲線を測定した結果、分極反転の起こる抗電場は 1 kV/mm 程度であった。静電場の印加に対する X 線回折パターンの変化を計測した。

実験の結果、分極反転に伴う微小な格子歪みと回折強度変化を計測することに成功した。静電場を自発分極 (c 軸に平行) に平行に印加すると格子定数 c は伸び、反平行に印加すると c は縮む。1 kV/mm

の静電場の印加に対する c の変化量は $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 程度であった。この歪み量はバルクの圧電定数と矛盾がない。自発分極に反平行に印加した静電場を強くしていくと、抗電場 (1 kV/mm) で自発分極の反転が起き、格子定数は不連続に伸びた (図3上)。このときの c の変化量は、 $2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 程度であった。分極反転前後の回折強度の変化は主にフリーデル対の回折強度比に現れる。異常分散の寄与の大きい高角の微弱なブラッグ反射についてフリーデル対の回折強度比の印加電場に対する変化を調べた結果、分

極反転に対応するヒステリシスループを観測した (図3下)。分極反転前後の強度比の変化は数%であった。更に結晶構造解析を行った結果、分極反転に伴う強誘電ドメイン比の静電場依存性も求めることに成功した。この実験の成果をまとめた論文は、*Jpn. J. Appl. Phys.* 誌に掲載された^[4]。

5. リラクサーの分極反転時の構造変化計測

リラクサー強誘電体は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に代表される複合ペロブスカイト型化合物であり、その巨大な誘電率と巨大な圧電定数から、コンデンサー、振動子、アクチュエータなどの実用材料として広く産業応用されている。リラクサー強誘電体の優れた圧電性能は、常誘電の立方晶結晶中に発生した微小な分極ナノ領域に起源があるとされるが、微視的な誘電・圧電応答メカニズムについて完全な理解には至っていない。リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答特性の発現機構をより詳細に理解するためには、分極ナノ領域の電場に対する過渡的な構造応答を明らかにすることが望まれる。そのために上記4.の実験を進展させ、短パルス放射光を用いた交流電場下の時分割 X 線回折実験により、リラクサー強誘電体の分極反転に伴う構造ダイナミクスの計測を目指した。

試料には、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -4.5% PbTiO_3 (PZN-4.5PT) 単結晶を用いた。PZN-4.5PT は室温で菱面体晶である。Pb 原子による X 線吸収をなるべく軽減するために、0.1 mm 以下の単結晶試料に電極を形成し交流電場を印加する実験技術を新たに開発した。厚さ 0.05 mm の単結晶試料に 3 kHz の交流電場を主軸 (c 軸) に沿って印加すると共に、それと同期した短パルス X 線を試料に照射し、X 線回折パターンの時間変化を測定した。

PZN-4.5PT は圧電定数が大きく、共振効果を使わなくても、交流電場下の格子歪みを明瞭に追跡できた。この場合、圧電変形による格子歪みは静電場下でも同様に計測できる。しかし、静電場下の実験では、分極反転が開始してから終了するまでの過渡的な構造変化を追跡することはできない。上記4.の静電場下の実験では分極反転開始前と分極反転終了後の構造を比較できているが、その途中を追跡することはできていない。交流電場下の時分割 X 線回折により PZN-4.5PT の格子定数の時間変化を追跡した結果、印加電場が抗電場を超えて分極反転が開

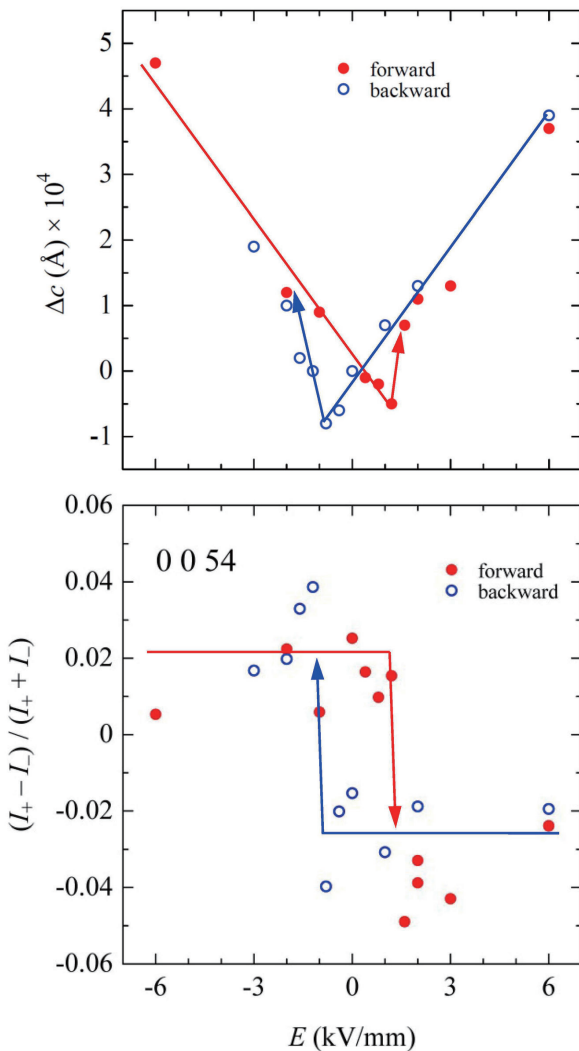


図3 LiTaO_3 の分極反転に伴う X 線回折データの変化。上：格子定数 c ($\sim 13.78 \text{ \AA}$) の変化量 Δc の静電場依存性。下：0 0 54 ブラッグ反射のフリーデル対の強度 (I_+ 、 I_-) のいずれの割合の静電場依存性。赤は静電場を -6 から +6 kV/mm に変化させた場合。青は静電場を +6 から -6 kV/mm に変化させた場合。

始すると、それに伴い格子定数 c が連続的に伸長していき、およそ 20 μs 程度で分極反転が完了することが明らかとなった。測定したデータから現在結晶構造解析を進めており、今後分極反転過程の原子ダイナミクスを明らかにしていく。この実験の成果の一部は、日本物理学会第71回年次大会（2016年3月）にて口頭発表した。

6. おわりに

交流電場下の原子・分子ダイナミクスをリアルタイムに計測可能な時分割単結晶 X 線構造解析技術を確立すると共に、いくつかの誘電体材料の構造ダイナミクスを実際に計測することに成功した。30 MHz の水晶振動子の共振状態の構造ダイナミクスから、3 kHz のリラクサー強誘電体の分極反転時の構造ダイナミクスの計測まで、様々な周波数（マルチモード）の構造ダイナミクス計測を達成した。本長期利用課題では、以上の他にフラーレンに内包された原子・分子の構造ダイナミクス計測も目指した。いくつかの技術的困難により、その達成には至らなかったものの、関連物質の物質開発や物性解明を本研究の中で推し進め、いくつかの成果を得た^[5-8]。以上のことから、本研究の目標は概ね達成できたとと言える。今後、本研究で確立した実験手法により様々な圧電・強誘電体材料の電場下の構造応答が次々に明らかにされることで、圧電・強誘電現象の微視的理解が飛躍的に進むものと期待している。

謝辞

SPring-8 での実験は、長期利用課題（2013A0100～2015B0100）の中で行われた。実験にご協力頂いた高輝度光科学研究センター 大沢仁志博士、杉本邦久博士、広島大学 竹田翔一氏、森吉千佳子准教授、黒岩芳弘教授に深くお礼申し上げます。本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（26870491）、豊秋奨学会、大幸財団による研究助成のもと行われた。

参考文献

- [1] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, A. Fujiwara, S. Takeda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa: *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 201905-1-5.
 [2] 青柳忍、大沢仁志、杉本邦久、森吉千佳子、黒岩芳弘: SPring-8/SACLA 利用者情報 **21** 2 (2016) 78-83.

- [3] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Takeda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) accepted.
 [4] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, M. Iwata, S. Takeda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 10NB03.
 [5] Z. Wang, S. Aoyagi, H. Omachi, R. Kitaura, H. Shinohara: *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 199-202.
 [6] H. Ueno, H. Kawakami, K. Nakagawa, H. Okada, N. Ikuma, S. Aoyagi, K. Kokubo, Y. Matsuo, T. Oshima: *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 11162-11167.
 [7] H. Ueno, S. Aoyagi, Y. Yamazaki, K. Ohkubo, N. Ikuma, H. Okada, T. Kato, Y. Matsuo, S. Fukuzumi, K. Kokubo: *Chem. Sci.* **7** (2016) in press.
 [8] S. Aoyagi, A. Tokumitsu, K. Sugimoto, H. Okada, N. Hoshino, T. Akutagawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) accepted.

青柳 忍 AOYAGI Shinobu

名古屋市立大学 大学院システム自然科学研究科
 〒467-8501 愛知県名古屋市瑞穂区瑞穂町山の畑1
 TEL : 052-872-5061
 e-mail : aoyagi@nsc.nagoya-cu.ac.jp