

# 放射光でみる結晶構造のダイナミクス

広島大学大学院理学研究科 森吉 千佳子

## 概要

「固体物理研究に結晶構造の情報は欠かせない！」という意見に異論のある人は少ないと思います。電子が主役になることが多い分野ではありますが、結晶構造の情報無しに物性を語ることはできません（よね）。X線回折による結晶構造解析はポピュラーなので、みなさんも経験があるかもしれません。近年、大型放射光施設の発展や装置の高度化、コンピュータの高速化や解析技術の向上が急速に進んだことから、放射光X線回折を用いた超精密結晶構造解析が身近なものになりつつあります。結晶中の原子の位置や熱振動の様子はもちろん、電子の空間分布や静電ポテンシャル分布、波動関数までもが議論できるようになってきたのです。我々の研究グループでは、このような「静的な」精密構造解析による物性研究を推進するだけでなく、放射光の高輝度性とパルス性とを活用して、時々刻々変化する結晶構造の瞬間を解明する「動的な」構造解析の手法の確立を目指しています。さらに、この手法により誘電体結晶の電場印加構造ダイナミクスの研究を行っています。結晶構造解析の魅力は、なんとといっても原子や電子の振る舞いを実空間で理解できることです。集中ゼミでは、構造解析の基礎知識をお話しした後、圧電体の結晶構造の電場応答を例に最近の結晶構造のダイナミクス研究についてご紹介します。本テキストでは、強誘電体チタン酸バリウム単結晶に電場を印加したときの結晶構造の変化[1]を例に、ポンププローブ型の放射光時分割単結晶回折実験を紹介します。

## 1. 本題に入る前に

20世紀初めにM. von Laueらによる世界初の『結晶からのX線回折写真』の撮影、W. H. BraggとW. L. Bragg親子による『X線結晶構造解析』の手法の提案、寺田寅彦や西川正治らによる空間群に基づく結晶構造決定が行われて以来、X線結晶構造解析は常に物性研究の中心に位置づけられてきたと思います。実験室で用いるX線の光源や回折計の開発もめざましく進み、誰でも簡単に精度の高いデータが取得できるようになりました。日本では放射光光源も利用可能で、高輝度・高空間分解能の回折データにより電子密度レベルの超精密結晶構造解析も身近なものになりつつあります。

まず、X線回折強度の表式中に結晶中の原子の位置情報がどのように含まれているかを紹介しておきます[2]。図1に結晶からのX線散乱の概念図を示します。 $l$ 番目の単位格子の $j$ 番目の原子が時刻 $t$ に座標 $\mathbf{r}_{jl}(t)$ にあるとします。原子は熱振動などにより揺らいでいますから、 $\mathbf{r}_{jl}$ を平均位置、 $\mathbf{u}_{jl}(t)$ を平均位置からのずれとすれば、 $\mathbf{r}_{jl}(t)$ は

$$\mathbf{r}_{jl}(t) = \mathbf{r}_{jl} + \mathbf{u}_{jl}(t)$$

と書けます。この原子からの散乱X線が

$$f_{jl}(\mathbf{Q}) \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{jl} + \mathbf{u}_{jl}(t))]$$

で書かれるとき、結晶全体からのX線散乱強度は

$$I(\mathbf{Q}) = \langle Y^*(\mathbf{Q})Y(\mathbf{Q}) \rangle, \\ Y(\mathbf{Q}) = \sum_{jl} f_{jl}(\mathbf{Q}) \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{jl} + \mathbf{u}_{jl}(t))],$$

と表すことができます。⟨ ⟩は時間平均を意味します。もう少し書き換えると、

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{jl} \sum_{j'l'} f_{jl}(\mathbf{Q}) f_{j'l'}(\mathbf{Q}) \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{j'l'})] \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{u}_{jl}(t) - \mathbf{u}_{j'l'}(t))] \rangle$$

となり、これが結晶全体からのX線散乱強度の一般的な表式です。 $W_j$ がj番目の原子のデバイーワラー因子として、バツサリ間を省略して書くと、

$$I(\mathbf{Q}) = I_0(\mathbf{Q}) + I_1(\mathbf{Q}) + I_2(\mathbf{Q}) + \dots,$$

$$I_0(\mathbf{Q}) = \left| \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(-W_j(\mathbf{Q})) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \left| \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_l) \right|^2,$$

$$I_1(\mathbf{Q}) = \exp(i(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \cdot (\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{j'l'})) \text{や} \exp(i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \cdot (\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{j'l'})) \text{を含む式} \dots,$$

( $\mathbf{q}$ はフォノンの波数) となります。 $I_0$ の $W_j$ には原子の熱振動をEinsteinモデル的に取り扱ったときの情報が含まれています。断りなく『結晶構造解析』といった場合、この $I_0$ の中の単位格子に関する結晶構造因子

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(-W_j(\mathbf{Q})) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

みを取り扱っていることに注意しておく必要があります。つまり、結晶中の原子の位置情報を時間空間平均したようなものを対象にしています。 $I_1$ 以降の項には単位格子間の原子の相関であるフォノンの情報があらわに含まれており、散漫散乱強度として観測されます。 $I_1$ 以降の項は物性研究を行う上で大変重要かつ有用ですが、本稿では考慮せずにお話しします。

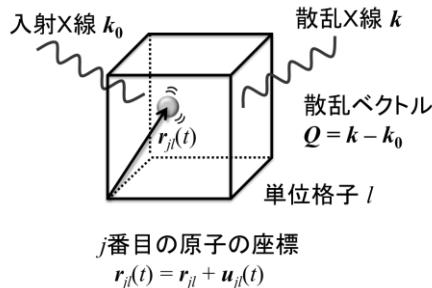


図1 X線回折の理解に必要な各量の定義。

## 2. 強誘電体の分域構造と電場による歪み –BaTiO<sub>3</sub>を例にして–

誘電体結晶は外部から外部から応力を印加されると電気分極を生じます。逆に、電場が印加されると巨視的に歪みます。電場に比例する歪みは圧電歪み、電場の二乗に比例する歪みは電歪と呼ばれています。このような現象は19世紀にJ. CurieとP. Curieによって実験的に示されました。圧電体はインクジェットプリンターやタッチパネル、超音波発振器など多くの機器に応用されており、今や私たちの生活には欠かせないものになっています。

もし、誘電体が自発電気分極をもっていて、その分極が外部電場により方向を変える(反転する)とき、この誘電体は強誘電体と呼ばれます。強誘電体結晶は極性結晶ですから、対称性の観点から圧電性結晶でもあります[3]。強誘電体に電場を印加したときに生じる歪みを模式的に示したものが図2です。(a)はいわゆるintrinsicな歪みで、電場によって結晶格子が伸縮したり変形したりする圧電歪みや電歪です。(b)はextrinsicな歪みで分極が電場によって向きを変えるとときに結晶方位も変化することから生じる歪みです。また、相転移温度付近で電場印加することにより電場誘起相転移が起こり、(c)のような歪みが発生することもあります。

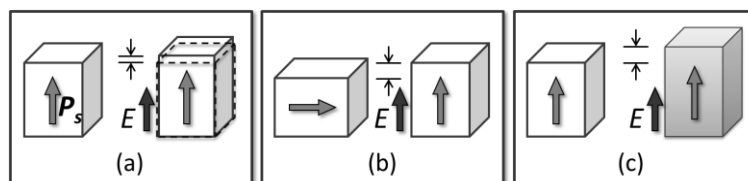


図2 強誘電体に電場を印加したときに発生する歪みの模式図。  
 (a) 圧電歪みや電歪による歪み。(b) 分極反転(回転)による歪み。  
 (c) 電場誘起相転移による歪み。

強誘電体チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)を例として具体的に説明します。チタン酸バリウム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ました[4]。チタン酸バリウムは高温相では立方晶ペロブスカイト型構造(空間群は $Pm\bar{3}m$ )をもちます。温度が下がると、 $T_c \sim 400$  Kで正方晶系(空間群 $P4mm$ )の強誘電相へ、さらに温度が下がると直方晶系(空間群 $Amm2$ )、菱面体晶系(空間群 $R3m$ )へ逐次構造相転移します。ここでは正方晶相にのみ注目します。自発分極の向きは正方晶系の $c$ 軸の向きです。立方晶相から正方晶相に相転移するとき、どの軸が $c$ 軸になるかは六通りあるので、正方晶系では六つの方位が可能です。多くの場合、電気エネルギーと歪みエネルギーを小さくするように六つのうちのいくつかが結晶中に混在し、分域構造を形成します。各分域の関係は双晶です。二つの隣り合う分域の $c$ 軸の向きが90°あるいは180°であれば、それぞれ90°分域、180°分域と呼ばれます。

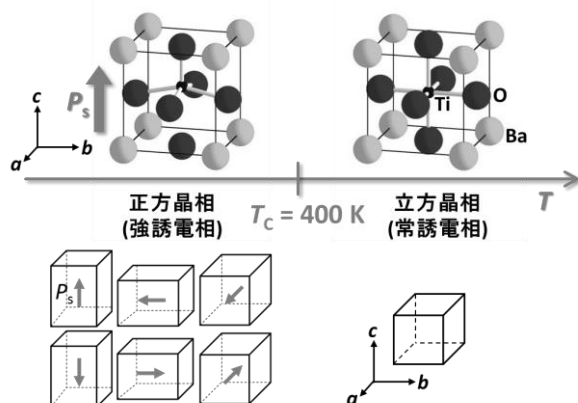


図3 チタン酸バリウムの強誘電相転移と強誘電相で発生する6つの強誘電分域。

室温でチタン酸バリウムに電場を印加したとき、図2の歪みにより結晶格子のサイズがどの程度発生するかを見積もってみます。まず、図2(a)について考えます。圧電性結晶に電場 $E_i$ を印加したときの格子歪み $\varepsilon_{jk}$ は圧電定数 $d_{ijk}$ を用いて以下のように書けます。

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

または

$$\varepsilon_j = d_{ij}E_i \quad i = 1, 2, 3, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

点群 $4mm$ の場合、対称性の制約から許されるパラメータは $d_{31} = d_{32}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{15}$ の三つです[3]。チタン酸バリウムの $c$ 面に電極をとりつけ電場を印加する場合を考えます。室温では格子定数は $a = 3.9920 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.0361 \text{ \AA}$ で、正方晶歪みの目安である $a$ と $c$ との軸比は $c/a = 1.0110$ です。これまでに報告されている圧電定数にはばらつきがあるのですが、それらの平均値 $d_{33} = 136 \pm 92 \text{ pm/V}$ ,  $d_{31} = -53 \pm 30 \text{ pm/V}$  [5]を参考にすると、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ります。一方、図2(b)の結晶の配向変化による歪みの場合、電場方向の長さの変化は $\Delta(c - a)/a \sim 10^{-2}$ となり、(a)の場合よりかなり大きいです。図2(c)については、 $T_c$ 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し、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ます[6]。三種類の歪みを比較すると図2(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ります。

### 3. チタン酸バリウムの時分割放射光単結晶回折実験

図4(a)は正方晶チタン酸バリウムの $c$ 軸に平行な電場を印加したときに予想される正方晶歪み $c/a$ の模式図です。このような変化はX線回折実験によって実際に調べられています[5,7]。では、急激に電場の向きを下向きから上向きに変化したとき、結晶格子はどのように変化するのだろうか？—これが我々の実験の動機でした。

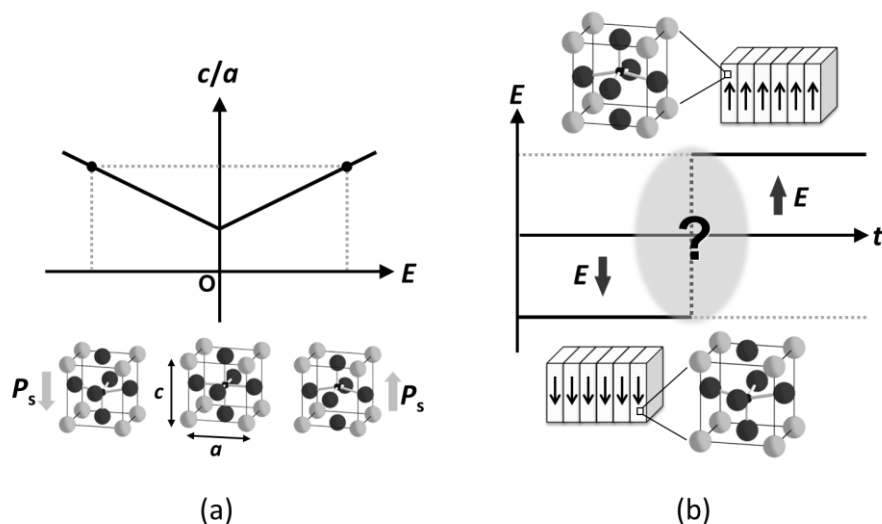


図4 チタン酸バリウムの時分割実験の動機。  
 (a) 圧電性のみを考慮したときの正方晶歪み $c/a$ の電場 $E$ に対する変化。  
 (b) 急激に電場 $E$ を反転したときどのような歪みが生じるのか？

もし格子歪みの精密測定だけを目標にするのならば、低エネルギーのX線を用いて特定の回折ピークの角度変化を精密に測定するのがお勧めです[8,9]。しかし、低エネルギーX線は試料透過能が低く、表面の情報を強調して測定する傾向があります。また、同時に結晶構造解析も行う場合、試料の内部からの多くの回折ピークの強度を測定する必要があります。このような場合は高輝度高エネルギーで試料透過能の高い放射光X線を用いるのが有効です。図5に厚み0.1 mmのチタン酸バリウムにX線を入射したときの透過率がエネルギーによってどのように変化するかを示します。35 keVのX線を用いると0.8にもなることがわかったので、チタン酸バリウムの実験ではこのエネルギーを選択しました。目的とする物質ごとにこのような計算を行い、最適な試料サイズとエネルギーを決定します。

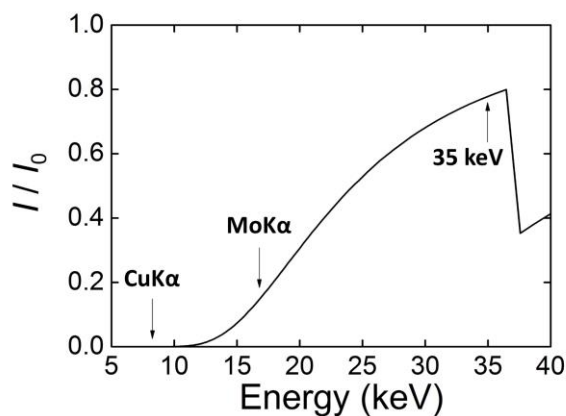


図5 X線の透過率のエネルギーによる違い。厚み0.1 mmのチタン酸バリウムの場合。

放射光単結晶回折実験は SPring-8 BL02B1 で行われました。このビームラインには大型湾曲イメージングプレート (IP) カメラと CCD カメラが検出器として備えられています [10-12]。本実験では IP カメラが使用されました。5 × 2.5 × 0.1 mm<sup>3</sup>の平板状に加工されたチタン酸バリウム単結晶を試料とし、35 keV の放射光 X 線を用いて IP に記録された回折パターンを一例を図 6 に示します。回折角度が大きく  $d$  値の小さい (high- $Q$  の) 回折スポットもはっきりと観測されました。

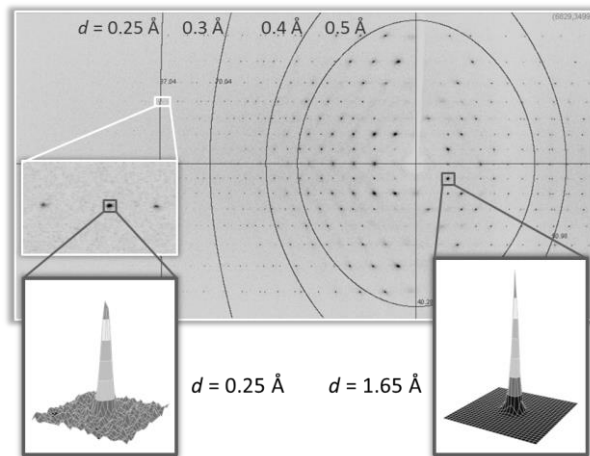


図 6 35 keVの放射光を用いてイメージングプレートに記録されたチタン酸バリウムの回折パターンの例。high- $Q$ まではっきり観測されている。

時分割実験に先立って行われた静電場を印加したときの回折スポットの電場変化を図 7 に示します。作成したままの強誘電体単結晶には  $a$  分域と  $c$  分域が混在しており、接近した複数の回折スポットが観測されますが、電場を大きくすると  $c$  分域が成長し、ついには回折スポットは単一になり単分域になる様子が観測されました [1]。この結果から、この単結晶試料の抗電場は  $E_c \sim 4$  kV/cm であることがわかりました。

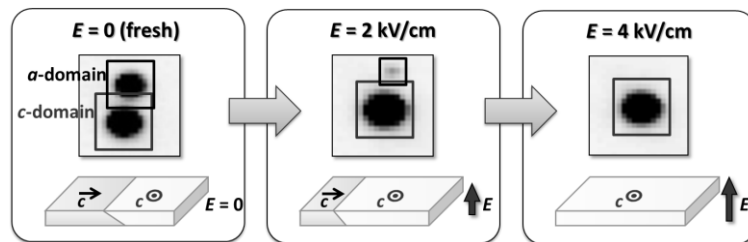


図 7 チタン酸バリウムに電場を印加しながら測定された回折スポット。4 kV/cmの電場を印加すると単分域化された。

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の考え方を図 8 に示します。このチタン酸バリウムの測定では、時分割測定のためのポンプとしての外部電

圧の波形を600 Hzで交番する矩形波としました。この条件下ではマイクロ秒オーダーで変化する過渡現象のうち $10^3$ マイクロ秒程度で変化が完了する現象を調べることができます。ポンプ電圧の振幅を抗電場の条件より大きくすると、チタン酸バリウム単結晶中では分極の向きが $-P_S$ から $+P_S$ 、 $+P_S$ から $-P_S$ への分極反転が繰り返し誘起されます。つまり図4(b)の変化を繰り返すわけです。ポンプ電圧と同期したX線パルスはX線チョッパーによって発生されます。X線チョッパーはパルスX線を発生させるシャッターの役割を果たしています。高速回転していて、ある向きに向いたときのみX線が通り抜けることができます。ポンプ電圧が負から正になった瞬間からの時刻 $\Delta t$ でのみX線が試料に照射されるように、遅延機構を用いてX線チョッパーの回転を制御します。1回のX線照射による回折強度は極めて小さいですが、ポンプ電圧の各周期の各 $\Delta t$ で同様にX線を試料に照射し、任意の $\Delta t$ での回折パターンを繰り返しIPに記録すると、解析に十分な強度を得ることができます。これが今回の実験のポンププローブ法動的単結晶X線回折像収集システムの考え方です。原理的には、繰り返すポンプに対して試料が繰り返し安定して応答する系であれば、外場の種類によらずこのような測定は可能です。

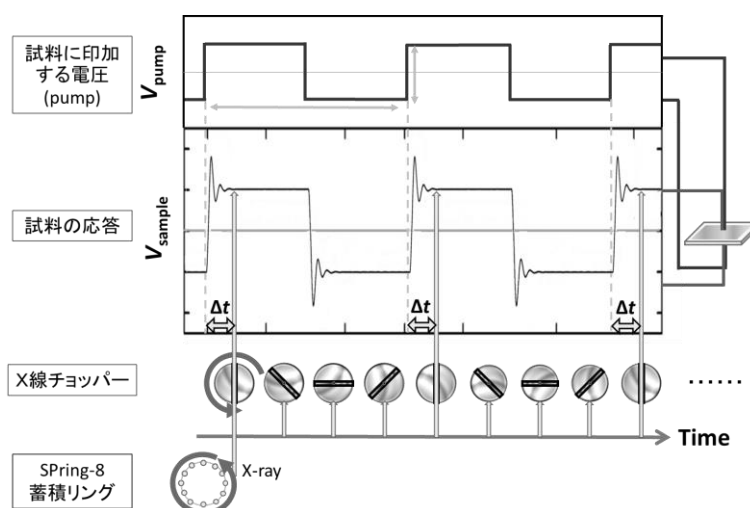


図8 ポンププローブ型動的単結晶X線回折像収集システムの考え方。ポンプである周期的に変化する電場に対して試料が周期的に応答するとき、同位相の時刻 $\Delta t$ でのみX線が試料に照射されるようにX線チョッパーの回転するタイミングを調整し、回折強度を繰り返し検出器に記録することにより、解析に十分な強度を得る。

図9(a)に試料の電気応答を、図9(b)にその半周期分を示します。図9(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ます。 $\Delta t = 0$ で急激にポンプ電圧の向きを正に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ます。この実験で用いた試料とポンプ電圧の条件下では、約50マイクロ秒の間に分極反転が起こることがわかりました。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、試料の応答は平衡値を行き過ぎて一度大きくなり、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ことがわかりました。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す。

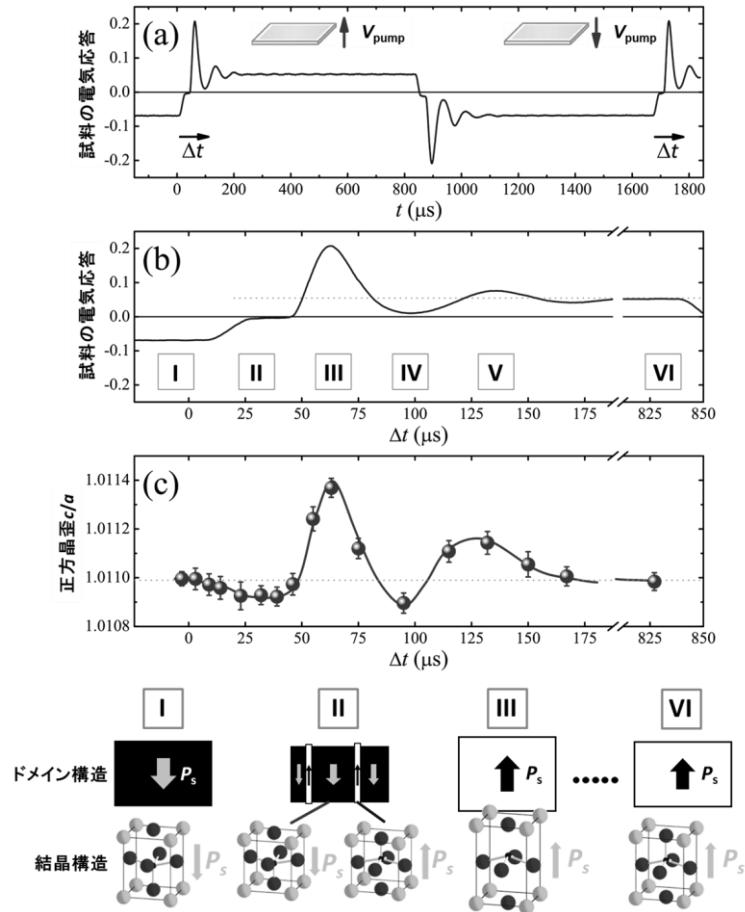


図9 チタン酸バリウムの正方晶歪みの時間変化の実験[1]。

(a) ポンプ電圧 $V_{\text{pump}}$ を交番する矩形電圧としたときの試料の応答。

(b) (a)の半周期分を拡大したもの。(c) それぞれの時刻 $\Delta t$ で決定された正方晶歪み。

次に、図9(b)でみたIから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 $\Delta t$ でチタン酸バリウムの回折パターンを撮影しました。このときのX線パルスの時間幅は4マイクロ秒でした。各 $\Delta t$ で得られた回折ピークのうち面間隔 $d > 0.4 \text{ \AA}$ 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、正方晶歪み $c/a$ の $\Delta t$ に対する変化を調べたものが図9(c)です。領域IとVIは、それぞれ静電場を負の向きと正の向きに印加した場合に対応していて、誤差の範囲内で等しい $c/a$ が得られました。格子歪み $\epsilon_{jk}$ が確かに精度良く決定されていることの証明です。分極反転が起こっている最中である領域IIでは、 $c/a$ はわずかに減少した後、増大しました。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と考えられるので、このような多分域状態の結晶に上向きの電圧を印加すると、大部分の分域では自発分極と逆向きの電圧が印加されていることになるため格子歪みは減少したと考えられます。領域ⅢからⅤでは $c/a$ は減少しながら振動することがわかりました。あたかもバネが減衰振動しているようにみえます。これはチタン酸バリウム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す。

図9の結果を用いてチタン酸バリウムの圧電定数 $d_{ijk}$ を見積もってみます。図10は $c/a$ を電場 $E = E_3$ をに対してプロットしたもので、□は分極反転が起こっている最中の多分域状態のとき、●は単分域状態のときの結果です。どちらの場合も線形に変化していますが、傾きが異なることがわかりました。 $c/a$ は線形応答の範囲内では

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

と表されます。多分域状態のときは $\alpha = 100 \pm 10 \text{ pm/V}$ 、単分域状態のときは $\alpha = 210 \pm 10 \text{ pm/V}$ となりました。巨視的歪みから調べられているチタン酸バリウムの圧電定数の報告値にはばらつきがあるのですが、それは分域の状態が異なるためであると推測されます。本稿のような動的測定を行うことにより、圧電性結晶のintrinsicな圧電定数とextrinsicな圧電定数を切り分けて議論できることがわかりました。

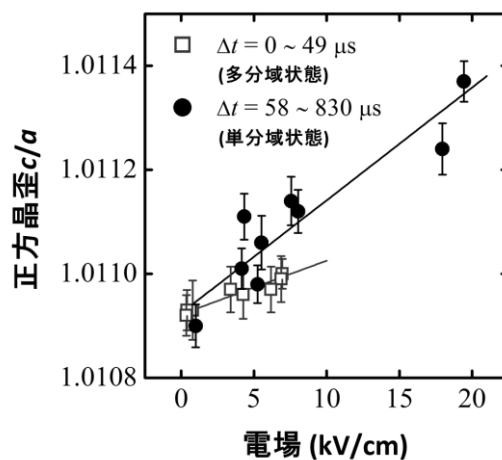


図10 チタン酸バリウムの正方晶歪みと電場との関係。  
単分域状態のときの結果からintrinsicな圧電歪みを議論することができる。

#### 4. おわりに

このテキストでは、チタン酸バリウムが圧電振動するときの結晶格子の形を数マイクロ秒の時間スケールで明らかにした研究を例として時分割回折実験について紹介しました。現在、SPring-8 BL02B1では、X線チョッパーの開発がさらに進められ[13]、蓄積リングを周回する電子のシングルバンチを切り出した50ピコ秒の時間スケールの時分割回折実験測

定があたかも通常の単結晶回折実験を行っているような感覚で実施できるようになってきています。これは JASRI の大沢仁志研究員, 杉本邦久研究員, 木村滋先生始め, 関係のみなさまのご努力によるものです。最近では, 水晶やランガサイト単結晶がなぜ優れた圧電振動子として実用されているかを明らかにするため, 単結晶が共振しているときの結晶構造を 50 ピコ秒の時間スケールで決定した研究も報告されています[14,15]。このような「動的な」構造解析の手法がよりポピュラーになり, 多くの動的現象が解明されると期待しています。

## 参考文献

- [1] C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09NE05 (2011).
- [2] B. T. M. Willis and A. W. Pryor, 'Thermal Vibrations in Crystallography', Cambridge University Press, 1975.
- [3] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Publications (1985).
- [4] 村田製作所, 驚異のチタバリ一世紀の新材料・新技術, 丸善 (1990).
- [5] 例えば R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, M. Daimon, and S. Koshihara, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 215903 (2009).
- [6] 例えば D. B. McWhan, G. Aeppli, J. P. Remeika, S. Nelson, *J. Phys. C* **18**, L307 (1985).
- [7] I. N. Leontyev, O. E. Fesenko, N. G. Lontyev, and B. Dkhil, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), 142904.
- [8] A. Okazaki and Y. Soejima, *Acta Crystallogr. A* **60**, 33 (2004).
- [9] E. Magome, C. Moriyoshi, K. Itoh, E. Ikenaga, S. Yagi, H. Namatame and M. Taniguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 500 (2005).
- [10] K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa and M. Takata, *AIP Conf. Proc.* **1234**, 887 (2010).
- [11] K. Sugimoto, *SPring-8/SACLA 利用者情報* **14**(1), 36 (2009).
- [12] SPring-8 のウェブページ  
[http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B1/instrument/lang/INS-0000000581/instrument\\_summary\\_view](http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B1/instrument/lang/INS-0000000581/instrument_summary_view) および <http://www2b1.spring8.or.jp/>
- [13] H. Osawa, T. Kudo, and S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 048001 (2017).
- [14] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, A. Fujiwara, S. Takeda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 201905 (2015).
- [15] S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Takeda, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 10TC05 (2016).