

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：23903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870491

研究課題名(和文)短パルス放射光を用いた電場誘起原子ダイナミクスの時分割計測

研究課題名(英文)Time-resolved measurements of electric-field induced atomic motions by using short-pulse synchrotron-radiation

研究代表者

青柳 忍 (AOYAGI, Shinobu)

名古屋市立大学・その他の研究科・准教授

研究者番号：40360838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高輝度短パルス放射光を利用した電場下の原子ダイナミクス精密計測技術を開発すると共に、その技術を用いて水晶などの交流電場下原子ダイナミクスを解明した。交流電場との共振により格子歪みを1万倍に増幅させることで、水晶振動子の高速かつ微小な原子の運動を追跡して観測することに成功した。水晶振動子の安定した圧電振動は、強固なSiO<sub>4</sub>四面体をつなぐSi-O-Si結合角の弾性的な変形と復元によって引き起こされることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Atomic motions of a quartz oscillator under an alternating electric field are revealed by using a time-resolved synchrotron-radiation X-ray diffraction technique developed by this research subject. The lattice strain resonantly amplified by the alternating electric field is 10000 times larger than that induced by a static electric field. The resonantly amplified lattice vibration of the quartz oscillator is achieved by fast displacements of oxygen anions and collateral resilient deformation of Si-O-Si angles bridging rigid SiO<sub>4</sub> tetrahedra.

研究分野：構造物性物理学

キーワード：時分割X線回折 電場下X線回折 放射光 圧電体 強誘電体 水晶

## 1. 研究開始当初の背景

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。これまで X 線や中性子を用いた結晶構造解析により、静的な状態での原子・分子の微視的構造と物性との関連性が詳しく調べられてきている。しかしそれらの多くは、電場を印加していない静的な状態の試料に対して行われたものであり、圧電変形や分極反転などの電場下の機能発現時の動的な状態を、直接調べたわけではない。一般に行われる X 線回折は、高速な物理現象の過程を捉える時間分解能を持たないためである。近年、短パルス X 線を用いることで、時間分解能を持った X 線回折が行われるようになってきた。SPring-8 などの放射光施設では、数十ピコ秒の時間幅を持つ短パルス X 線を利用できる。短パルス X 線を試料に印加する交番電場と同期して試料に入射することで、電場印加後の動的構造の時間変化を追跡できる。これまでに、圧電体や強誘電体の電場下の構造の時間変化を追跡した例がいくつかある。しかし、それらの測定では電場印加による強誘電ドメインの運動や格子の歪を捉えることには成功しているものの、原子や分子の高速なダイナミクスまでを観測するには至っていない。これは、電場によって誘起された原子変位や電子分極の X 線回折強度に与える影響が、ドメイン運動や格子歪のそれに比して、著しく小さいためである。また、電場下の時分割 X 線回折では、通常の X 線回折実験に比べて、精度の高い X 線回折データを得にくい。短パルス X 線を用いた時分割 X 線回折実験は、物質の機能発現時の原子や分子のダイナミクスを直接計測するのに有望な手法であるが、それを実現するにはいくつかの問題点を克服する技術革新が必要であった。

## 2. 研究の目的

圧電体・強誘電体の電場印加による機能発現機構の微視的理解を飛躍的に進めるために、短パルス放射光を用いた時分割 X 線回折の実験技術開発を行い、電場誘起原子ダイナミクスの精密計測技術を確立する。更に、その技術を用いて、実用的な圧電・強誘電体材料の電場誘起原子ダイナミクスを解明する。特に、水晶などの圧電体の振動中の原子ダイナミクスや、リラクサーなどの強誘電体の分極反転時の原子ダイナミクスの計測を目指す。

## 3. 研究の方法

測定対象とした物質は、産業利用されている水晶やランガサイト、 $\text{LiTaO}_3$ 、リラクサーなどの実用的な圧電・強誘電材料である。薄

く切り出した単結晶試料表面に、電場を印加するための電極膜を形成し、X 線回折実験に用いた。X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B1 で行った。試料に直流および交流の電場を印加した状態で、短波長 X 線を試料に入射し、試料からの回折 X 線を大型湾曲イメージングプレートカメラで測定した。交流電場下で時分割 X 線回折実験をする場合には、SPring-8 の蓄積リング内を周回する単電子バンチまたは電子トレインから放射する短パルス X 線を高速 X 線チョッパーにより取出し、交流電場と同期させて試料に入射した。短パルス X 線に対する交流電場の遅延時間を変化させることで、交流電場下の結晶構造の時間変化を最高サブナノ秒の時間分解能で追跡した。実験技術開発として、微小単結晶試料研磨技術、微小単結晶試料表面に電極膜を形成する技術、共振により増幅された構造ダイナミクスを X 線パルスに同期させて計測する技術の開発などを行った。

## 4. 研究成果

圧電体・強誘電体の交流電場下の原子ダイナミクスを時分割 X 線回折により計測する実験技術を確立し、以下の研究成果を得た。

## (1) 水晶の圧電振動の時分割構造解析

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。水晶の圧電振動は、古くから  $\text{Si}^{4+}$ 陽イオンと  $\text{O}^{2-}$ 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、 $\text{Si-O}$ 結合は共有結合性を有することから、本来は共有結合ネットワークの変形によって説明されるべきである。水晶の圧電歪に伴う構造変化は、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、圧電振動中の水晶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ともに、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 0.055mm)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)を抜き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。

実験の結果、共振周波数の交流電場に対する格子歪は、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。共振状態では圧電歪が極端に大きくなるため、圧電振動中の原

子変位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圧電歪に対して、共有結合性の強い  $\text{SiO}_4$  四面体は全く変形せず、 $\text{SiO}_4$  四面体を結ぶ  $\text{SiO}_4$  四面体間の角度が微小に変形することが明らかとなった。

### (2) $\text{LiTaO}_3$ の分極反転時の構造変化の計測

強誘電体の電場による分極反転現象は、揮発メモリなどに利用される。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  $\text{LiTaO}_3$  は非線形光学材料や表面弾性波素子として利用される。結晶構造は、晶系は trigonal で、頂点共有した  $\text{TaO}_6$  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、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。1kV/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。このひずみ量 ( $7 \times 10^{-6}$ ) はバルクの圧電定数とも矛盾がない。反平行に印加した静電場を強くしていくと、抗電場で自発分極の反転が起き、格子定数は不連続に伸びる。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。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。

### (3) ランガサイト圧電振動の時分割構造解析

ランガサイト ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) 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、水晶に代わる圧電素子材料として期待されている。ランガサイトの結晶構造は頂点共有した  $\text{GaO}_4$  四面体、 $\text{Ga/SiO}_4$  四面体、 $\text{GaO}_6$  八面体で構成され、La はその隙間の 8 個の酸素原子に囲まれたサイトを占有する。頂点共有した  $\text{SiO}_4$  四面体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、発振周波数 28 MHz のランガサイト Y カット振動子を試料に用い、交流電場下の時分割 X 線回折実験を行った。上記 1. 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。

共振中の格子定数  $\gamma$  の  $90^\circ$  からのずれ  $\Delta\gamma$  の時間変化を図 1 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  $0.1^\circ$  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、 $0.0001^\circ$  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。ランガサイトの圧電振動機構を理解するため、 $\Delta\gamma$  が負に最大になる時間 ( $\Delta t = 8 \text{ ns}$ ) および正に最大になる時間 ( $\Delta t = 26 \text{ ns}$ ) 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。その結果、ランガサイトでは、 $\text{GaO}_4$  四面体を結ぶ結合角の変形に加え、 $\text{GaO}_4$  四面体の変形も観測された。水晶では  $\text{SiO}_4$  四面体の変形が観測されていないことから、ランガサイトの大きな圧電変形は、Ga-O 結合の柔軟性に起因すると考えられた。

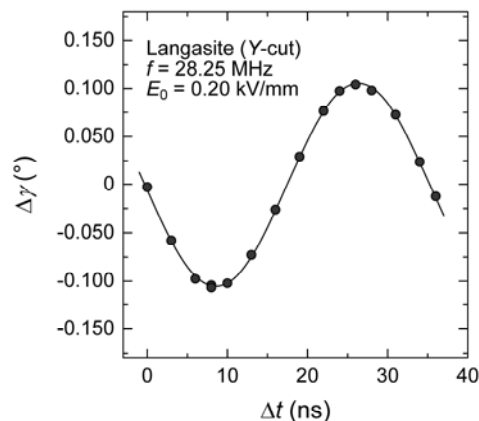


図 1 共振したランガサイトの  $\Delta\gamma$  の時間変化

### (4) リラクサー強誘電体の分極反転の構造ダイナミクス計測

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。そこで本研究では、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交流電場下のドメイン配向や格子歪み、原子変位のダイナミクスを明らかにすることを目指した。

試料には  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}4.5\%\text{PbTiO}_3$  (PZN-4.5PT) 単結晶を用いた。PZN-4.5PT は室温で菱面体晶である。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観測できた。印加電場の大きさにほぼ比例する格子定数の変化が観測されたが、印加電場が抗電場を超えると分極反転に伴い格子定数は逆方向に連続的に変化し、およそ 20  $\mu\text{s}$  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。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
短パルス X 線回折による水晶の振動機構の解明  
*SPring-8/SACLA 利用者情報* **21** (2106) 78-83. (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4935591
- ② Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Fujiwara A, Takeda S, Moriyoshi C, Kuroiwa Y  
Atomic motion of resonantly vibrating quartz crystal visualized by time-resolved X-ray diffraction  
*Applied Physics Letters* **107** (2015) 201905. (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4935591
- ③ Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Iwata M, Takeda S, Moriyoshi C, Kuroiwa Y  
Crystal structure analysis of  $\text{LiTaO}_3$  under electric field  
*Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 10NB03. (査読有)  
DOI: 10.7567/JJAP.54.10NB03

[学会発表] (計 9 件)

- ① 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
共振状態のラングサイト振動子の時分割結晶構造解析  
第 33 回強誘電体応用会議 (2016 年 5 月

25 日~28 日)

コープイン京都 (京都市中京区)

- ② 青柳忍, 青柳鮎美, 大沢仁志, 杉本邦久, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 岩田真  
 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  の交流電場下時分割 X 線回折  
日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年 3 月 19 日~22 日)  
東北学院大学 泉キャンパス (仙台市)
- ③ 青柳忍  
誘電体の電場下原子ダイナミクス計測  
2015 年冬季中部・関西誘電体セミナー (2015 年 12 月 19 日)  
中部大学 春日井キャンパス (春日井市)
- ④ 青柳忍  
原子・分子ナノダイナミクスの放射光構造計測  
日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第 4 回研究講演会 -次元制御と  $\pi$  造形科学がもたらす物性科学の新展開 - (2015 年 5 月 29 日)  
化学会館 (東京都千代田区)
- ⑤ 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 岩田真, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
 $\text{LiTaO}_3$  の電場下結晶構造解析  
第 32 回強誘電体応用会議 (2015 年 5 月 20 日~23 日)  
コープイン京都 (京都市中京区)
- ⑥ 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 藤原明比古, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
共振した水晶振動子の巨大な原子ダイナミクス  
日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年 3 月 21 日~24 日)  
早稲田大学 早稲田キャンパス (東京都新宿区)
- ⑦ 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 藤原明比古, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
水晶の MHz 交流電場下でのサブナノ秒時分割構造解析  
第 28 回日本放射光学会年会 (2015 年 1 月 10 日~12 日)  
立命館大学 びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ⑧ 青柳忍  
単結晶時分割構造解析実験の現状と将来展望  
平成 26 年度 SPRUC 構造物性研究会 (2015 年 1 月 10 日)  
立命館大学 びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ⑨ 青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 藤原明比古, 竹田翔一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘  
水晶の圧電振動のサブナノ秒時分割構造解析  
平成 26 年度日本結晶学会年会 (2014 年 11 月 1 日~3 日)  
東京大学 農学部 (東京都文京区)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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・准教授  
研究者番号：40360838

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：