

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760010

研究課題名（和文）ペロブスカイト型結晶中の原子の非調和熱振動を可視化する技術の開発

研究課題名（英文）Visualization of anharmonic thermal vibration of atoms in perovskite-type crystals

研究代表者

森吉 千佳子（MORIYOSHI CHIKAKO）

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00325143

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト型強誘電体の構造相転移を支配するフォノンの振る舞いを明らかにするため、高エネルギー放射光回折実験に基づいた非調和熱振動解析手法の確立を目指した。これをチタン酸バリウムに適用し、これまで不明であった結晶中の原子の異方的な熱振動を明らかにした。また、結晶中の熱振動のその場観測を目指し、時分割構造計測システムの構築に着手し、チタン酸バリウムが電場印加されたときに起こる圧電振動時の結晶格子の時間変化を明らかにすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Development of the experimental technique on the visualization of anharmonic thermal vibration of atoms in the perovskite-type ferroelectrics was performed. Anisotropic thermal motion of atoms in Barium Titanate in the cubic phase was revealed. A new technique to observe the time-dependence of crystal structures was developed. The time-resolved motion of the Barium Titanate crystal lattice under the external electric field was successfully detected.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：誘電体、ペロブスカイト、放射光、X線回折

1. 研究開始当初の背景

固体中の原子の熱振動はフォノンと呼ばれる素励起として記述され、固体の中を波として伝搬する。熱振動の非調和性が顕著な場合、フォノンは電子や他のフォノンと相互作用し、興味ある物性を引き起こす。固体の熱膨張すら非調和性ゆきには理解できないことはよく知られている。非調和性が注目される系の例として、強誘電体の相転移を支配す

るソフトフォノンモードや、熱電材料の高い熱電能の鍵を握るラットリング振動があげられ、これらの理解には、原子の非調和熱振動の解明が必要と考えられている。

非調和性の観測方法には、熱膨張測定、散漫散乱測定、光散乱や中性子散乱による励起振動モードの測定などがあるが、これらの測定から非調和性を理解するには複雑な理論計算を経由する必要がある、間接的でわかり

にくい。そのため、より直感的に理解できる非調和熱振動そのものを調べる方法が有効で、これにはX線回折や中性子回折による結晶構造解析の実験・解析技術の向上が必要である。しかし、国内外を見渡してこのような解析が成功した例はほとんどない。

一方、最近、放射光回折実験の高度化及び解析技術の進歩により、結晶中の電子密度分布の可視化技術が発展し、物性の理解に貢献し始めている。例えば、我々は強誘電体メモリ材料の候補であるチタン酸ビスマスタランタンの電子密度分布を放射光粉末回折実験により可視化した結果、この物質が分極反転に対して高い耐久性をもつ原因を解明した。このような可視化に加え、結晶中の「非調和熱振動の直接可視化」が確立されたならば、「物性の可視化」へ向けさらに一步前進できると期待する。この目的達成のため、我々は超精密構造計測を目指し、2008年に他大学と共同でSPring-8 BL02B1に新たに単結晶回折装置を導入した。さらに2009年以降はSPring-8の重点課題に利用者指定(パワーユーザー)され、研究環境も整いつつあった。

2. 研究の目的

従来、非調和熱振動解析はごく限られた単純な構造をもつ物質でしか成功していない。この理由は、非調和性の強度への寄与が大きいのは高い回折指数 (high-Q) であるにもかかわらず、このような指数の強度は小さく、データを統計精度良く取得することが困難なためであった。さらに、よく利用される粉末回折実験では、high-Q 領域では異なる指数のピークが重畳するため回折強度の分離が難しいことから、high-Q データの測定には単結晶回折実験が有利であると考えられる。以上のような観点から、これまでほとんど例のない「高エネルギー放射光 (high-Q データの取得)」+「単結晶回折 (回折ピークの重畳を回避)」+「非調和熱振動の可視化 (ソフトウェア)」の技術を完成することを第一の目的とした。また、これを代表的なペロブスカイト型誘電体チタン酸バリウムの立方晶相構造に適用し、非調和性を考慮した熱振動解析に基づいて強誘電相転移機構を議論することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

SPring-8 BL02B1 に設置した単結晶回折用大型湾曲 IP カメラは、 $d = 0.2 \text{ \AA}$ もの高分解能回折データの取得が可能である。チタン酸バリウム単結晶を直径 $100 \mu\text{m}$ 未満の球形に整形することにより回折強度の吸収補正を必要としない高統計精度・高分解能データを得ることができる。このようにして、立方晶相および正方晶相の数点の温度でデータを測定した。汎用の結晶構造解析ソフトウェア

及び自作の非調和熱振動解析ソフトウェアを用い、結晶構造解析を行った。

また、最近、放射光の高輝度パルス光特性を利用し、物質の瞬間的な振る舞いを調べる「時分割測定」が世界中で盛んになりつつある。従来の時間空間平均された熱振動解析だけでなく、固体中の原子の熱振動の時間変化を追跡することによる非調和性の理解のさらなる深化を目指し、放射光単結晶時分割回折実験の新しい技術の開発も新たに目的に加えた。SPring-8 BL02B1 にポンプ-プローブ型の時分割構造計測システムを構築し、チタン酸バリウム単結晶に電場印加した際の格子歪みの時分割測定を試みた。

4. 研究成果

4-1. 高エネルギー放射光単結晶回折によるチタン酸バリウム中の原子の非調和熱振動の解析

①通常の調和熱振動モデルに基づく構造解析、②原子が複数の平衡位置を占める可能性を検討する無秩序構造解析、③熱振動の非調和性を考慮した解析の3種類の解析を行った結果、この結晶の相転移を特徴付ける熱振動を見いだした。図1はチタン酸バリウムの熱振動と予想される構造相関を描いた模式図である。チタン原子は複数の平衡位置をもって熱振動している。これは一部の研究者が提案しているモデルを直接証拠づける結果である。また、従来はあまりバリウム原子の挙動に注目されていなかったが、非調和熱振動解析によりバリウム原子も特徴的な異方性熱振動を示すことを見いだした。これらの結果を総合すると、立方晶相ではチタン原子のストカスティックな熱揺らぎが引き金となりバリウム原子が異方的に熱振動していると考えられる。両者の熱揺らぎの間には強い相関があることが予想され、これが立方晶相における極性クラスターを形成し、ついには強誘電相転移を引き起こすと考えられる(学会発表(13))。この性質が相転移近傍でどのように変化するかを考察し、論文発表する予定である。

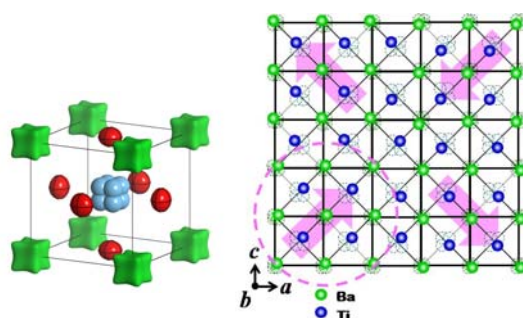


図1. 立方晶相におけるチタン酸バリウムの熱振動。左：熱振動の異方性，右：構造相関 (学会発表(13))。

4-2. 放射光単結晶回折を用いた時間分解構造解析手法の開発

図2に導入した時分割構造計測システムの概念図を示す。電極をとりつけたチタン酸バリウム（正方晶）を試料とし、35 keVの高エネルギー放射光を用いた回折実験を行う。このとき、放射光チョッパーを用いてシャッター開閉と試料に印加する電場周期とを同期させる。チョッパーには遅延機構が備わっており、電場印加とシャッター開閉のタイミングを任意に変化することができる。電場印加後から Δt 秒の回折像を繰り返しイメージングプレート上に記録し、数百個の回折ピーク位置から最小自乗法により格子定数を決定する。このようにして得られた回折像から、結晶格子の Δt に対する変化を明らかにした。

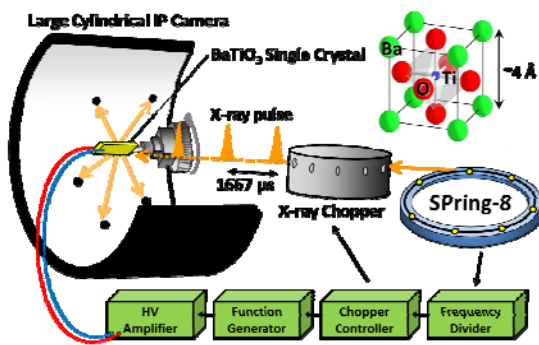


図2. SPring-8 BL02B1に導入した時分割構造解析システム（雑誌論文(2), 学会発表(3, 4, 6)).

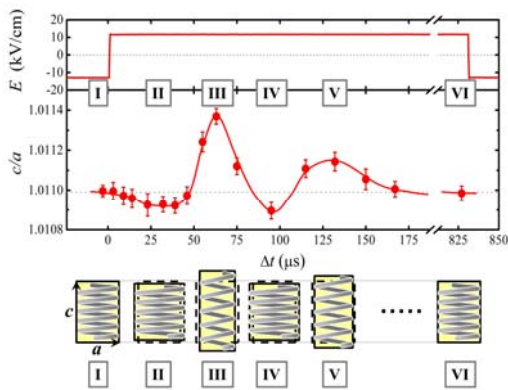


図3. 時分割構造計測により明らかになったチタン酸バリウムの圧電振動時の歪みの時間変化（雑誌論文(2), 学会発表(3, 4, 6)).

チタン酸バリウムの自発分極を $-c$ の向きにそろえた後、 $+c$ の向きにステップ状の電場を印加したとき、正方晶歪みの目安 c/a がどのように時間変化するかをマイクロ秒オーダーで調べた。その結果を図3に示す。 c/a は分極反転時に一度小さくなり、反転完了後に飛び上がるように大きくなった後、減衰振

動することが明らかになった。これはバネの減衰振動の振る舞いによく似た圧電共振によるものである。このときの格子定数の変化量は極めて小さいことからこれまで観測された例はほとんどなく、放射光単結晶回折+放射光チョッパーの組み合わせにより、初めてその場観測することに成功したものである。この研究は格子定数の時間変化を精密に調べたものであるが、これにより、原子位置、熱振動、電荷密度の時間変化の解明にまで踏み込んだ議論ができる可能性が示され、誘電体の電場下時分割精密構造計測の新たなステージを拓くことができた。

本研究の成果は Jpn. J. Appl. Phys. (JJAP)に公表され、JJAP 編集会が選出する注目論文"SPOTLIGHTS"として取り上げられた。また、2011年11月11日 文部科学省にてプレスリリースを行った。さらに、国際結晶学連合発行の学術英文誌 J. Synchrotron RadiationにSPring-8の最新研究成果として広告掲載されている。招待講演(学会発表(3)他)や解説記事(準備中)の寄稿も依頼されている。

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5件)

(1) C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, and H. Inoue, Site-Selective Calcium Substitution in BaTi_2O_5 : Effect on the Crystal Structure and the Ferroelectric Phase Transition, 査読有り, J. Phys. Soc. Jpn., 81, 2012, 014706-1 - 014706-5.

(2) C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, 査読有り, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 2011, pp. 09NE05-1 - 09NE05-4

【Jpn. J. Appl. Phys. "SPOTLIGHT"に選出。2011年11月11日 文部科学省にてプレスリリース。国際結晶学連合発行の学術雑誌 J. Synchrotron RadiationにSPring-8の最新成果として広告掲載】。

(3) Y. Utsumi, H. Sato, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Hiraoka, K. Kojima, and K. Sugimoto, Synchrotron Radiation Diffraction Study of YbInCu_4 , 査読有り, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 2011, pp. 05FC10-1 - 05FC10-2.

(4) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa, and M. Takata, Extremely High Resolution Single Crystal Diffractometry for Orbital Resolution Using High Energy Synchrotron Radiation at SPring-8, 査読

有り, AIP Conf. Proc., 1234, 2010, pp. 094114-1 - 094114-5.

(5) C. Moriyoshi, N. Okizaki, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai, and A. Masuno, Charge Density Study on Phase Transition in BaTi_2O_5 Ferroelectric, 査読有り, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 2009, pp. 09KF06-1 - 09KF06-4.

〔学会発表〕(計18件)

(1) 増野敦信, 溝口照康, 井上博之, 渡辺康裕, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 岡島敏浩, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ 強誘電体の構造と物性, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012年3月19日, 京都.

(2) 佐藤辰徳, 森吉千佳子, 川田翔, 三村功次郎, 光田暁弘, 和田裕文, 黒岩芳弘, 放射光単結晶回折による EuPtP の価数秩序相の結晶構造解析, 第25回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2012年1月9日, 鳥栖.

(3) C. Moriyoshi, Time-resolved structural study on dielectric materials under electric field using synchrotron radiation single crystal diffraction, Pusan National University- Hiroshima University Joint Workshop, 2011年12月1日, Yangsan, Korea 【招待講演】.

(4) 森吉千佳子, 平本尚三, 大久保寿紀, 黒岩芳弘, 大沢仁志, 杉本邦久, 北中佑樹, 野口祐二, 放射光単結晶回折による BaTiO_3 の電場誘起格子歪みの時分割測定, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月23日, 富山.

(5) 田治一晃, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 森分博紀, S. Bhattacharjee, and D. Pandey, 巨大正方晶歪みをもつ BiFeO_3 - PbTiO_3 固溶体の放射光構造物性, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月22日, 富山.

(6) 森吉千佳子, 平本尚三, 大久保寿紀, 黒岩芳弘, 大沢仁志, 杉本邦久, 木村滋, 高田昌樹, 北中佑樹, 野口祐二, 宮山勝, 放射光単結晶回折による放射光単結晶回折による放射光単結晶回折による BaTiO_3 の正方晶歪みの時分割測定, 第28回強誘電体応用会議, 2011年5月25日, 京都.

(7) 吉田芙美子, 田治一晃, 岡崎裕真, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 森分博紀, D. Pandey, 巨大正方晶歪みをもつチタン酸鉛型ペロブスカイトの構造研究, 第24回日本放射光学会年会, 2011年1月10日, つくば.

(8) C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Propeller-like Thermal Vibration of Molecules in Ferroelectric Molecular Crystal $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$, The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010), 2010年10月31日-11月3日, プサン, 韓国.

(9) H. Sato, Y. Utsumi, C. Moriyoshi, T. Hashimoto, Y. Kuroiwa, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Hiraoka, K. Kojima, and K. Sugimoto, 17th International Conf. on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-17), 2010年9月27-30日, バクー, アゼルバイジャン.

(10) 龍大樹, 吉田芙美子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 後藤正人展 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 の放射光精密構造解析, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月25日, 堺.

(11) 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 増野敦信, 井上博之, $\text{LuFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ の粉末 X線構造解析, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月23日, 堺.

(12) C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Rotational Fluctuation of Molecule in Weak Ferroelectric $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$, 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08), 2010年8月3-6日, 姫路.

(13) 森吉千佳子, 三好覚, 黒岩芳弘, 余野建定, 荒井康智, 増野敦信, BaTi_2O_5 の準安定相構造, 第27回強誘電体応用会議(FMA-27), 2010年5月29日, 京都.

(14) 橋本隆, 吉田芙美子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 杉本邦久, 高エネルギー放射光を用いた単結晶回折によるチタン酸バリウムの非調和熱振動解析, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月22日, 岡山.

(15) 大野聡士, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 和田智志, 非鉛強誘電体 $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ の温度-濃度相図, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月21日, 岡山.

(16) 龍大樹, 橋本隆, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 池田潤, カルシウム元素置換したチタン酸バリウムの結晶構造解析, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月25日, 神戸.

(17) 森吉千佳子, 高エネルギー放射光回折によるペロブスカイト型酸化物の構造物性, 日本セラミックス協会東海支部第38回東海若手セラミスト懇話会2009年夏期セミナー, 2009年7月10-11日, 鳥羽 【招待講演】.

(18) 森吉千佳子, 沖崎直也, 黒岩芳弘, 余野建定, 荒井康智, 増野敦信, 電子密度分布可視化による BaTi_2O_5 の強誘電相転移の研究, 第25回強誘電体応用会議(FMA-26), 2009年5月27日, 京都.

〔その他〕

ホームページ

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/xtalphys/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森吉 千佳子 (MORIYOSHI CHIKAKO)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 00324143