構造解析から見る圧電固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の モルフォトロピック相境界の解釈

千葉大学大学院理学研究科 横田紘子

Hiroko YOKOTA: New Sight on the Morphotropic Phase Boundary of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ from a View Point of Structural Analyses

Powder samples of lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ with several Zr/Ti composition ratio have been prepared by mixed-oxide and sol-gel routes. Their crystal structures were determined by the Rietveld refinement using a high resolution time-of-flight neutron diffraction. It is found that the best refinement results have been obtained with mixture-phase models at all compositions and temperatures below the cubic phase. Anisotropic peak broadening and coherent scatterings of domains were considered in the refinement. The existence of monoclinic Cm phase suggests that there is no definite phase boundary known as the morphotropic phase boundary.

1. はじめに

反強誘電体であるジルコニウム酸鉛と強誘電体であるチタン酸鉛の混晶系であるチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: PZT) はそれが示す高い誘電率, 圧電定数, 電気機械結合定数からセンサーやアクチュエータとして幅広く応用されている物質である. PZT はチタン濃度 $x = 0.48$ 近傍に菱面晶と正方晶とを隔てる濃度相境界 (モルフォトロピック相境界: MPB と省略されて呼ばれている) が存在するとされ, この近傍において圧電定数などの物理定数が最大値を示すことから注目を集めている. この濃度相境界は温度依存性をほとんど示さないことから応用の観点からも重要である. 高い圧電性はデバイスの小型・軽量化を可能にし, マイクロマシーン, 虫などを擬態する人工飛翔物体などへの応用が期待されている.¹⁾ また濃度相境界の概念は PZT に限らず混晶系一般においても適用することができ, 凝縮系物理全体にわたる広がりをもつ.²⁾

PZT における組成, 温度に関する相図は Jaffe らにより提案されており長い間その相図が受け入れられてきた.³⁾ しかしながら, より詳細な構造解析を行うことで PZT の相図および濃度相境界に関して新しい解釈ができることが明らかとなってきた. ここでは PZT における濃度相境界のこれまでの解釈に始まり, 巨大応答を説明する理論的アプローチ, および最近のわれわれの構造解析の結果について述べる.

2. 濃度相境界における構造モデル

2.1 濃度相境界の解釈

PZT の結晶構造は, 濃度相境界を挟んで x の濃度 48 % 以上は正方晶系 (空間群 $\text{P}4\text{mm}$), 以下は菱面晶系 ($\text{R}3\text{c}/\text{R}3\text{m}$)

とされてきているが, この 2 つの晶系の間には, どちらか一方がほかの空間群の対称要素の一部からできているという関係 (部分群) がない. このため Jaffe によって相図が提案されて以来, 濃度相境界近傍においては (i) 正方晶と菱面晶の 2 相共存状態, もしくは (ii) どちらにも属さない中間相のどちらかが存在していると考えられてきた.

2.1.1 2 相共存モデル

このモデルは 1968 年に Ispov らによってランダウ理論より提案され,⁴⁾ 誘電率測定などからも 2 相共存領域が存在し, その領域はチタン濃度に関してある幅をもって存在していることが予想された. 実験的な直接的証拠が報告されたのは 1975 年のことで, X 線回折実験より $36\% < x < 51\%$ の領域において菱面晶系と正方晶系の共存を示す 3 つのピークを確認している.⁵⁾ この報告以降, 2 相共存モデルは長い間受け入れられてきた.

2.1.2 中間相モデル

濃度相境界での解釈に関して大きな変化が生じたのは 1999 年の Noheda らによる報告を受けてである.⁶⁾ 彼女らはチタン濃度 48 % の PZT に関して放射光を用いて結晶構造解析を行うことにより, 正方晶から単斜晶 (空間群 Cm) へと変化することを見出した. この実験結果はそれまでの共存モデルとは異なる新しい解釈であり, その後多くの追従実験がなされ, 単斜晶が広い温度, 組成領域において存在することが報告された. このモデルは現在に至るまで広く支持されており, PZT に限らず多くの混晶系物質の濃度相境界近傍において同様な低対称相の存在が報告されている. 単斜相の存在が支持されている理由の 1 つとしては空間群 Cm が $\text{R}3\text{c}/\text{R}3\text{m}$ および $\text{P}4\text{mm}$ の部分群であることが挙げられる. すなわち Cm 相は 2 つの異なる構造を結び付ける一種の架け橋のような役割を担っている

と解釈することができる。しかしながら、この中間相モデルが現在に至るまでに確固たる地位を確立した最大の理由は第一原理計算による理論的なサポートが大きな貢献を果たしているように思われる。以下ではそれについて簡単に説明する。

2.2 巨大応答現象の起因

2.2.1 分極回転モデル

濃度相境界近傍においては圧電定数や電気機械結合定数などが最大値を示すことが知られていたが、その起因については明確な結論が得られていなかった。Fu, Cohenらは第一原理計算から、単斜晶が最もエネルギーが低い構造となること、これにより混晶系において見られる濃度相境界での巨大圧電応答は分極回転モデルによって解釈することができることを提案した。⁷⁾ すなわち、鏡映面のみをもつ単斜晶系では分極ベクトルが面内に存在するため、分極方向が固定されている菱面晶系や正方晶系に比較して外場に対してより自由に回転可能となる。このために大きな圧電応答を示すというものである。

2.2.2 中間相の解釈

上述の分極回転モデルでは濃度相境界近傍において対称性が低下した相（中間相）が存在することが前提となっている。しかしながら、この中間相に関してもいくつかの異なる解釈が存在する。ここではそのうちのアダプティブ相モデルについて説明する。このモデルはKhachaturyanらによって合金におけるマルテンサイト変態を説明するために提案されたものである。⁸⁾ その後、濃度相境界近傍における中間相を説明するためにJinらによって強誘電体へと適用された。⁹⁾ 彼らは、ランダウ理論によると濃度相境界近傍における強誘電相は不安定解であり、均一な相としては存在しえないと結論付けている。また濃度相境界近傍においては結晶学的な異方性が不安定性の結果消失し、ドメイン壁エネルギーが著しく小さくなり、これにより系は局所的に見ると不均一で、巨視的に見ると均一なアダプティブ相へと変化するとしている。すなわち、アダプティブ相モデルにおいては、中間相はナノ双晶構造などの平均化構造として解釈できる。この場合には、巨大圧電性は異なる結晶構造の体積比が、低いドメイン壁エネルギーのために外場によって容易に変化することによって説明することができるとしている。

3. PZTの構造解析

3.1 室温における構造解析

これまでにPZTに関してはX線、中性子、電子線を用いた多くの構造解析がなされてきているが、その多くは濃度相境界近傍に関する報告でジルコニウムリッチな菱面相やチタンリッチな正方相に関するものはきわめて少ない。ごく最近、Pandyらによってこれまで菱面相だとみなされてきた領域は単斜相のCcと考えたほうがよいとの報告が

なされた。¹⁰⁾ このような背景をうけ、われわれは $x < 0.4$ の領域に着目をし、構造解析を行った。

3.1.1 粉末試料作製

これまでに多くの回折実験などが行われてきたにもかかわらず、PZTの結晶構造および相図にいまだに不確定性がある要因の1つとして良質な単結晶育成が非常に困難なことが挙げられる。このため、粉末試料を中心に実験がなされてきた。粉末試料においては試料の作製方法により結晶構造が異なる場合があることで知られている*。PZTにおいてはゾルゲル法を用いて作製した試料では濃度相境界において単斜晶系が占める領域が固相反応法で作製した使用に比べて著しくせまくなるとの報告もある。¹¹⁾ そこで本研究では固相反応法およびゾルゲル法を用いて試料作製を行い、試料作製方法による構造の違いについても検討した。

3.1.2 中性子回折実験

実験はイギリスのISISにある高分解能粉末回折装置(HRPD)を用いて行った。この装置を用いることで広い逆格子空間での測定を行うことが可能となる。PZTのように提案されている構造モデルが非常に似通っていて区別が付きにくい場合には広い逆格子空間を測定することが重要である。特に面間隔 d が小さな領域を測定することでより高次回折を観測することが可能となり、空間分解能を高めることができる。

リートベルト解析はTOPAS Academicソフトウェアを用い、構造モデルとして、R3cおよびCcを仮定して行った。空間群Ccの場合には、 $d \sim 4.7 \text{ \AA}$ に強度の非常に弱い110（以下、指数付けは擬立方晶）反射が現れることが知られていることから、この逆格子空間近傍で長時間X線回折測定を行ったが、対応する回折反射は観測されなかった。またR3cモデルと比較し、解析結果がよくないことからPandyらによって指摘されていた単一の単斜晶系の可能性は取り除くことができると結論付けた。一方でR3cモデルにおいても実験結果との間にわずかではあるが明確な差異が見られた。そこで、2相以上の共存状態になっているのではないかと考え、リートベルト解析を行った。その結果、今まで菱面相と考えられていた相がR3cとCm相との共存状態を仮定した場合に最もよく実験結果を説明できることが明らかとなった。興味深いことに2つの相の体積比をチタン濃度の関数としてプロットすると図1に示すように濃度相境界に近づくにつれて単斜相の占める割合が増加していくことが明らかとなった。組成比とともに構造が系統的に変化することを明らかにしたことは、ただ単に2相共存を仮定したためにフィッティングパラメーターが増えたことによる効果ではないことを示している。またジルコニウムリッチな領域ではこれまでCorkerらによって酸素イオンの熱振動因子が著しい異方性を示

*ごく最近YeらによってPZTの良質単結晶が育成された。

図1 PZTにおける室温での単斜晶 C_m の体積比率のTi濃度(x)依存性。(Ti concentration dependence of C_m phase volume fraction in PZT at room temperature.)

すことが報告されていたが,¹²⁾ 2相共存モデルを仮定することによりこの異方性が大きく改善の様子が見られた。すなわち、これまで報告されていた大きな異方性は(1)高対称相モデルを仮定して解析を行っていた、(2)限られた逆格子空間を用いて解析を行っていたことによる見かけの効果であることがわかった。¹³⁾ また、試料作製依存性についてはゾルゲル法で作製した試料のほうが半値幅が狭いなどの違いはあったが、構造解析の結果には大きな違いは見られなかった。

3.2 新しい相図の提案

これまで単一の菱面相だと考えられていた領域が2相共存状態と考えたほうがよいとの解析結果をうけ、ほかの組成、温度領域においてもこのような共存状態が実現しているのではないかと考え、温度範囲8~623 K、チタン濃度 $x = 0.3 \sim 0.6$ の範囲で中性子回折実験を行った。特に今回解析をするにあたり新しく考慮した点は、ナノドメインからの回折の相互干渉(コヒーレンス)効果である。

3.2.1 コヒーレンス効果

濃度相境界近傍においてはこれまでに透過型電子顕微鏡観察(TEM)などによりマイクロドメイン領域の中にさらに小さなドメインが存在するナノドメイン状態となることが観察されている。特に、このナノドメインが占める領域は濃度相境界近傍に向かうにつれて広くなることが知られている。^{14),15)} このときX線や中性子のコヒーレンス長よりも小さな歪や細かいドメインを伴う試料からのデータを解析する際には、コヒーレンス効果の影響を考慮する必要がある。この干渉効果はピークの半値幅を広くする、ピーク位置をシフトさせるなどの影響を与えるほか、実際には存在しないはずのピークをもたらしたり、逆に存在するはずのピークを消失させたりする場合もあることが明らかとなっている。¹⁶⁾ そこで、本研究ではこのコヒーレンス効果の寄与を考慮し、熱振動因子に異方性を取り入れたピークブロード関数を導入し、¹⁷⁾ リートベルト解析に用いた。

図2 PZT ($x = 0.45$) における $[200]$ 回折ピークの温度依存性。($[200]$ profiles for PZT ($x = 0.45$) at various temperatures.)

図3 異なるTi濃度のPZTの室温での $[200]$ 回折プロファイル。($[200]$ reflection profiles at room temperature with some Ti concentrations.)

3.2.2 リートベルト解析

図2にPZT-0.45における $[200]$ 回折プロファイルの温度依存性を示す。低温では比較的にブロードな単一ピークとなっていることが見てとれる。これは主に菱面晶の存在を示唆しているといえる。温度上昇に伴い、半値幅が広がっていき、473 Kにおいてピークが分離し始めている様子がわかる。503 Kにおいては明確なピークの分離が見られるがこれは正方晶の出現に対応するものである。正方晶からの回折強度が強くなる一方で、菱面晶からの寄与も完全に消失することなく共存状態は広い温度領域において実現されていることがわかる。同様な共存状態を示唆する結果はほかの回折反射においても見てとれた。

図3には $[200]$ 回折の室温でのチタン濃度依存性を示し

である。チタン濃度 45 % 以下では菱晶相に対応する単一のピークが観測され、チタン濃度増大とともにその半値幅が広がっていくことがわかる。さらにチタン濃度を増大させていくとピークは分離し始めるがこの際に、ピークは非対称となり、長い尾を引いたような形状となり、また半値幅が異常に広がる現象が観察された。図 2 に示した温度依存性の結果も踏まえ、これらの現象が菱面晶と正方晶との共存状態に起因するものではないかと考え、リートベルト解析を行った。しかしながら、この 2 相共存モデルでは観察されたピークの非対称性や長い尾を説明することはできず、多くの回折反射に実験結果と計算結果の間に相違が見られた。そこで、より対称性の低い三斜晶系や単斜晶系の可能性も示唆に入れ、リートベルト解析を行ったがいずれのモデルも単一相で実験結果を説明することはできなかった。最もよい一致を示したのは、菱面晶・単斜晶・正方晶 ($R3c + Cm + P4mm$) の 3 相共存状態であることが解析結果から明らかとなった。またコヒーレンス効果を取り入れることにより構造解析の信頼度を表す R 因子が向上し、ピークの非対称性や長い尾を説明することが可能となった。

3.2.3 単斜晶相の存在の信頼性

構造解析を行った結果、混晶系の場合には組成・温度に関係なく単斜晶系が存在することが明らかとなった。この単斜相がナノドメイン構造や双晶構造による見せかけの相であるのかどうかを検証するため、10 K における $\{222\}$ 回折の半値幅のチタン濃度依存性が図 4 に示してある。

比較のため図にはリートベルト解析から得られた単斜晶の存在比率も併せて示してある。半値幅と単斜晶の存在比が非常に近い振る舞いを示していることが見てとれる。このことはすなわち、両者の間に強い相関関係があることを示唆している。半値幅は歪や粒径サイズ、ドメイン壁からの散乱などさまざまな影響を受けることから、当然これらの寄与と単斜相の存在に起因する効果とを区別して議論する必要があるが、それは今後の課題である。

Wang は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ 系において濃度相境界近傍で観察されている単斜晶は実際には不安定相であるとし、¹⁸⁾ ドメイン壁エネルギーが非常に低い場合には系は Khachatryan らによってマルテンサイトで提案されているように共存状態もしくはアダプティブ相となることを示唆している。すなわち、中間相とされている単斜晶は正方晶もしくは菱面晶のナノ双晶構造がもたらす見せかけの相であるとし、実験的に観察された単斜晶系の格子定数とアダプティブ相としての格子定数との関係を導き出している。われわれは今回得られた単斜晶がアダプティブ相によるものであるかを検討するため、Wang によって提案されている菱面晶と単斜晶との格子定数の関係式 $c_m = a_r = (a_m + b_m)/2^{3/2}$ (添え字の m は単斜晶、 r は菱面晶に対応) を用いてリートベルト解

図 4 10 K における $\{220\}$ 反射の半値幅と単斜晶の存在比の相対関係。(A comparison of FWHM of the $\{220\}$ reflections and volume fraction of Cm phase against Ti concentration at 10 K.)

図 5 PZT ($x = 0.4$) における格子定数の温度依存性。(Temperature dependences of lattice constants of PZT ($x = 0.4$).)

析から得られた格子定数の評価を行った。単斜晶系がアダプティブ相で解釈できる場合には、図 5 における格子定数プロットはすべて同じ値をとるはずである。しかしながらグラフからもわかるようにこれらの格子定数は異なる値をとり、また温度に対しての振る舞いも異なっている。同様な解析を正方晶ナノ双晶構造についても行ったが、こちらも構造解析から得られた単斜相とは異なる格子定数を示した。このことから、今回われわれが観測した単斜晶は菱面晶や正方晶のナノ双晶構造に起因する見かけの相ではないことがわかった。すなわち、単斜相は存在し、正方相や菱面相との共存状態を実現していることが PZT の本質であることを明確にした。

3.2.4 新しい相図

今回行った構造解析から PZT の結晶はこれまで考えられていたような明確な境界線が存在するのではなく、異なる 2 つ以上の相が共存、組成・温度に対してそれぞれの相の体積比率を変化させることによって解釈することがで

図6 (a) 菱面相, (b) 単斜相, (c) 正方晶の存在比率のチタン濃度, 温度依存性. (Counter maps of volume fraction for rhombohedral (a), monoclinic (b), and tetragonal phases (c).)

図7 PZTにおける新しい相図. (New phase diagram of PZT.) 黒丸は測定点を表している.

きると考えられる。菱面晶, 単斜晶, 正方晶が組成・温度に関してどのように変化していくのかを理解するために, それぞれの相の体積比率を図6に示す。菱面晶は主に, 低温・チタン濃度が低い領域に存在し, 一方, 正方晶は高温・チタン濃度が高い領域に存在していることが見てとれる。単斜晶は濃度相境界近傍において多く存在していることがわかる。このことはチタン濃度が増大するに伴い, まず菱面晶が単斜晶へと変化し, その後正方晶へと移り変わっていくことを示唆しており, 単斜相が相転移に際して2つの相の架け橋的な役割を果たしていることがわかる。これらの結果をもとに, われわれは図7に示すようなPZTの新しい相図を提案している。¹⁹⁾ これまでの相図との最大の違いは単相の単斜相は存在せず, 単斜相はキュリー点以下のすべての領域に存在する, という点である。

3.2.5 単結晶を用いた回折実験との整合性

ごく最近 Gorfman らは Ye らが育成に成功した PZT 単結晶 ($x = 0.46, 0.31$) を用いて放射光回折実験を行っている。²⁰⁾ 室温において $x = 0.46$ 試料に関して $\{002\}, \{222\}, \{011\}$, $x = 0.31$ 試料に関して $\{002\}, \{111\}, \{011\}$ 反射周辺における逆格子マッピングを測定した結果, 単一の菱面相もしくは単斜相では双晶構造を考慮したとしても説明ができ

ない回折ピークを観測した。彼らは $x = 0.31$ の場合には菱面相と単斜相の2相共存状態を考えることにより実験結果を説明することが可能であると結論付けており, これはわれわれの粉末回折実験の結果とよい一致を示している。 $x = 0.46$ に関してはより対称性の低い三斜晶系についても検討を行っているが, 単一相の三斜相では解釈することができないとしている。実験結果を最もよく再現しているモデルは菱面相と単斜相の2相共存状態であると結論づけているが, このモデルでは彼らが観測した $\{002\}$ 回折に見られる非常にブロードな回折反射や5つ以上のピークを解釈することができないとし, 3相以上の共存状態の可能性についても言及している。この結果も濃度相境界近傍において見られるわれわれの3相共存状態と非常によい一致をしているといえる。彼らの実験において3つ目の相を同定できなかった原因として, 結晶構造の類似性が挙げられる。われわれのリートベルト解析から, 正方晶と三斜晶は擬立方晶系に変換して考えると格子定数などが非常に近くなることがわかっている。このため, この2つの相を分離することが難しかったのではないかと考えられる。

3.3 高温における構造解析

構造解析を行った結果, 図7に示すように単斜晶はチタン濃度および温度にかかわらずキュリー点以下においてはどの領域でも存在することが明らかとなった。このことは相図において (1) 単斜晶はいつ発生するのか, (2) 立方晶においても単斜晶は存在するのかなど新たな問題を提起する。そこで, われわれはキュリー点以上において HRPD を用いて中性子回折実験を行った。

立方晶系での構造解析は構造が単純で, 精密化する変数が少ないことなどから, これまでに詳細な構造解析はほとんど行われておらず, Kuroiwa らによる放射光回折の報告のみに限られている。²¹⁾ 彼らはキュリー点以上において構造解析を行った結果, 測定結果と計算結果との間に系統的な差異が存在し, 単純な立方晶系では説明することができないとしている。ジルコニウムリッチな領域においては鉛イオンが $\langle 111 \rangle$ 方向に, チタンリッチな領域では $\langle 110 \rangle$ 方向に変位していると仮定した無秩序モデルに

図8 PZT ($x=0.1$) 構造の (111) 方向からの射影図. (A plot of PZT ($x=0.1$) structure projected along (111).)

よって解釈することができると結論付けている.

われわれはまず、すべてのイオンが理想的な位置にある立方晶系 (空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) を仮定しリートベルト解析を行った.²²⁾ その結果, $\{211\}$, $\{311\}$, $\{004\}$, $\{322\}$ など多くの回折ピークにおいて実験値と計算結果との間に差があることが見てとれた. しかしながら, 放射光実験によって報告されているような系統性は見られなかった. そこで, 鉛イオンのシフトを考慮にいれた無秩序モデルを用いて構造解析を行ったが, 解析結果に著しい改善は見られなかった. これはX線と中性子の特性に由来するものだと考えられる. X線は回折強度が電子密度に比例するため一般的に重元素からの寄与が大きくなるが, 中性子の場合には酸素イオンなどの軽元素に対して有効な実験手法である. この特性を踏まえ, リートベルト解析を行った結果, 最もよい解析結果は酸素イオンの熱振動因子に異方性をもたせた場合であった. 特に, ジルコニウムリッチな場合に酸素イオンの異方性の効果が顕著に表れた. また, 得られた結晶構造を (111) 方向からの射影でプロットしたものを図8に示す. 室温において酸素八面体が回転している様子が見てとれる. 温度上昇に伴い, 酸素八面体の回転角は小さくなり473 Kにおいては消失し, 空間群 $\text{R}3\text{m}$ となるが, 八面体の回転を反映したような酸素イオンの異方性が残っていることがわかる. さらに温度を上昇させた立方晶相においてもこの傾向が残っていることが伺える. すなわち, キュリー点以上においても理想的な立方晶にならずに, 低対称相の対称性を反映した異方性が残っていることが判明した. このことは低温相における共存状態とかかわりがあることが予想されるが, 結論に至るにはさらなる実験が望まれる.

4. まとめ

PZT において詳細な構造解析を行った結果, これまで単一相だと考えられてきた領域が, 異なる2つ以上の相の共存状態であることが明らかとなった. これらの相は組成お

よび温度に関して連続的に体積比を変えており, 従来のような明確な濃度相境界は存在しないことがわかった. この概念は強誘電体にとどまらず, ほかの凝縮系物理にも適用することが可能であると考えられ, 今後の巨大応答物質探索に新しい研究の指針がもたらされることが期待される.

文 献

- 1) M. H. Dickinson, F.-O. Lehmann and S. P. Sane: *Science* **284**, 1954 (1999).
- 2) J. -H. Lee, M. -A. Oak, H. J. Choi, J. Y. Son, H. M. Jang: *J. Mat. Chem.* **22**, 1667 (2012).
- 3) B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press (1971).
- 4) V. A. Isupov: *Sov. Phys. -Solid St.* **12**, 1084 (1970).
- 5) P. Ari-Gur and L. Benguigui: *J. Phys. D* **8**, 1856 (1975).
- 6) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S. -E. Park: *Appl. Phys.* **74**, 2059 (1999).
- 7) H. Fu and R. Cohen: *Nature* **403**, 281 (2000).
- 8) A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro and S. Semenovskaya: *Phys. Rev. B* **43**, 10832 (1991).
- 9) Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197601 (2003).
- 10) D. Pandey, A. K. Singh and S. Baik: *Acta Crystallogr. A* **64**, 192 (2008).
- 11) A. P. Wilkinson, J. Xu, S. Pattanaik and S. J. L. Billinge: *Chem. Mater.* **10**, 3611 (1998).
- 12) D. L. Corker, A. M. Glazer, R. W. Whatmore, A. Stallard and F. Fauth: *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 6251 (1998).
- 13) H. Yokota, N. Zhang, A. E. Taylor, P. A. Thomas and A. M. Glazer: *Phys. Rev. B* **80**, 104109 (2009).
- 14) T. Asada and Y. Koyama: *Phys. Rev. B* **70**, 104105 (2004).
- 15) R. Theissmann, L. A. Schmitt, J. Kling, R. Schierholz, K. A. Schonau, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl and M. J. Hoffmann: *J. Appl. Phys.* **102**, 024111 (2007).
- 16) H. Boysen: *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 275206 (2007).
- 17) P. W. Stephens: *J. Appl. Cryst.* **32**, 281 (1999).
- 18) Y. U. Wang: *Phys. Rev. B* **76**, 024108 (2007).
- 19) N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer and P. A. Thomas: *Acta Cryst. B* **67**, 386 (2011).
- 20) S. Gorfman, D. S. Keeble, A. M. Glazer, X. Long, Y. Xie, Z. -G. Ye, S. Collins and P. A. Thomas: *Phys. Rev. B* **84**, 020102 (2011).
- 21) Y. Kuroiwa, Y. Terado, S. J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata and M. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7151 (2005).
- 22) N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer and P. A. Thomas: *Acta Cryst. B* **67**, 461 (2011).

プロフィール

横田 紘子 Hiroko YOKOTA

千葉大学大学院理学研究科基盤理学専攻物理学コース

Department of Physics, Faculty of Science, Chiba University

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

e-mail: yokota@physics.s.chiba-u.ac.jp

専門分野: 強誘電体, 非線形光学

現在の研究テーマ: 多機能性薄膜の創製と構造・物性評価, 非線形光学顕微鏡を用いた局所領域構造評価システムの確立