

共鳴 X 線発光分光による典型強誘電体チタン酸バリウムの局所分極状態の研究

中島伸夫

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

要旨

電子デバイスのナノ微細化技術の向上に伴って、積層セラミックコンデンサーに用いられている誘電体の電場応答についても、原子スケールでの特性評価が重要になってきている。我々は、代表的な強誘電体であるチタン酸バリウムを対象として、分極形成の主役を担っているチタン陽イオンと酸素陰イオンの共有結合性と誘電特性の関係を、共鳴 X 線発光分光法を用いて調べてきた。特に、電荷移動励起によるラマン散乱は、応答の早いコヒーレントな二次光学過程であることから、発光原子を取り囲むごく狭い領域の電子状態に関する情報を選択的に含んでいる。この利点を最大限に活かすことで、誘電分極内の分極一個の外場応答を効果的に引き出すことが可能になる。その結果、キュリー温度よりも高温側でも十分な大きさの電気双極子モーメントが残っていること、ナノ粒子では変位型の強誘電性発現機構が顕著になりバルクの物性とは異なった新規物性の発現に繋がっていることなどがわかってきた。

1. はじめに

スマートフォンやタブレット端末などの情報機器は、小型大容量の積層セラミックコンデンサー (MLCC) に支えられている。MLCC の特性は内部に充填する誘電体セラミックが決め手である。従来、誘電材料にはペロブスカイト構造をもつチタン酸鉛やジルコン酸鉛などの鉛含有物質が用いられてきたが、環境規制の強化から、その使用が事実上禁止に追い込まれている¹⁾。その代替物質として、同じ結晶構造をもつチタン酸バリウム (BaTiO_3) に白羽の矢が立った。すでに製品化もされており、さらなる性能向上を目指して産官学を挙げた研究開発が進められている。

BaTiO_3 の誘電特性は、Fig. 1 に示すように、体心の B サイトを占有するチタン陽イオンと酸素八面体の重心のズレで生じる電気双極子モーメントが微視的起源である²⁾。しかし、この単位格子をアボガドロ数個程度積み上げて得られる実際の結晶では、結晶粒 (Grain) やその粒界 (Grain boundary) などの欠陥構造が存在し、それらが特性劣化や疲労現象 (Fatigue) を引き起こしている。一方、この BaTiO_3 に元素置換することで耐絶縁性能が向上したり³⁾、結晶粒よりも小さなナノ粒子では巨大誘電特性が出現したりする⁴⁾など、原子スケールでの解明が重要な新規特性も見出されている。

放射光 X 線を用いたさまざまな分光測定は、X 線吸収微細構造 (XAFS) に代表されるように、入射 X 線のエネルギーを注目元素の吸収端に共鳴させることで、その元素周辺の局所的な情報を引き出すことができる手法であ

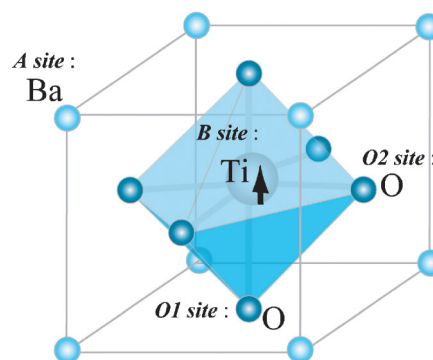


Fig. 1 Unit cell of Barium titanates. An arrow indicates displacement of a Ti ion from the body-center position, i.e. an electric dipole moment in the unit cell.

る。しかし、置換元素や界面に起因するわずかなスペクトルの変化は、大抵はマジョリティ成分の変化に埋もれてしまい、十分な精度で検出されることは稀である。また、データ解析でも、例えば結晶構造の仮定が必要になるなど、得られる結果は試料全体の平均情報としてならされたものになってしまう。

局所的な電子状態変化による特異物性の起源を明らかにするためには、X 線ラマン散乱分光法 (X 線発光分光法) が有効である^{5,6)}。この手法では、レーザー光源を用いたラマン分光法と同様に、物質の対称性の変化によって生じる新たなスペクトル上のピークの消長を観測する。両者の違いは、レーザーラマン分光では主に結晶格子の基準振動が光散乱を媒介するのに対し、X 線ラマン散乱では電荷

移動励起 (CT 励起) や結晶場励起 (dd 励起) など電子系の多体効果が光散乱を媒介するところにある。ちなみに、本稿で扱う硬 X 線ではなく軟 X 線領域において、二次 X 線分光器の分解能向上によって meV オーダーのマグノン励起も発光分光装置で観測されるようになり、すでに高エネルギー分解能化が進んでいる光電子分光と相補的な情報が得られるまでになっている⁷⁾。

本稿では、X 線ラマン散乱分光法を用いて BaTiO₃ の誘電特性を調べた幾つかの例を紹介する。電荷移動励起によるラマン散乱ピークが、局所的な誘電分極の直接的な知見を与えることが研究の要である。

2. X 線発光分光における蛍光成分とラマン成分

X 線ラマン散乱は、X 線発光分光で観測されるコヒーレントな二次光学過程である。X 線発光分光には、Fig. 2 に示したように、(a) X 線吸収による電子励起の後に緩和を介して脱励起する蛍光過程と、(b) X 線による電子励起と脱励起が、CT 励起や dd 励起などの相互作用を介して起こるラマン過程がある⁸⁾。前者は、いわゆる特性 X 線の放出過程として知られているものであり、強度の強い二次 X 線が発生する。一方、後者のラマン過程では、特定元素の共鳴条件近傍でのみ、その元素に関係した CT 励起や dd 励起などで散乱された弱い X 線が放出される。これらの電子遷移を伴う励起が、入射 X 線と散乱 X 線の位相情報を保持したコヒーレントな過程を介して行われることから、X 線ラマン散乱は局所的な電子状態を調べるのに有効である。

両者の違いは、光学遷移の表式にも見ることができる。入射 X 線 (エネルギー $\hbar\omega$) の摂動 H' による始状態 i (エネルギー ε_i) から終状態 f (エネルギー ε_f) へ遷移確率 $T_{i \rightarrow f}$ は、時間依存の二次摂動によって、

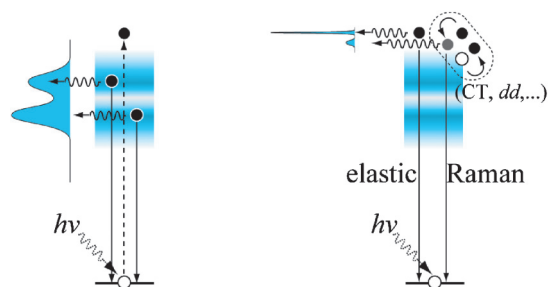


Fig. 2 Two intrinsically different X-ray emission processes. (a) Fluorescence X-ray or (also known as) characteristic X-ray: the incident X-ray excites a core electron followed by the de-excitation of a shallower core electron. (b) Raman Scattering: the incident X-ray excites a core electron followed by the coherent de-excitation of the electron via charge-transfer (CT) excitations or crystal field (dd) excitations.

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | H' | n \rangle \langle n | H' | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_n + i\Gamma_{c.h.}} \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega)$$

と表される⁹⁾。第一項は、一次摂動による遷移確率の表式であり、いわゆるフェルミの黄金律として知られている項である。Fig. 2(a)の蛍光過程は、励起と脱励起が緩和過程を介した連続した一次摂動として起こる過程である。一方、ラマン過程は第二項の二次摂動で記述される過程である。この表式はクラマース・ハイゼンベルグの式 (KH 式) として知られている。中間状態 n (エネルギー ε_n) が単位演算子 $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ の形で含まれているので、表式上この中間状態は仮想的な状態である。実際のスペクトル測定では、入射 X 線のエネルギーに依存して特定の中間状態を経由した散乱過程が共鳴増大し、内殻寿命 $\Gamma_{c.h.}$ による線幅を持ったラマンピークとして観測される。本稿では、CT 励起によるチタン酸バリウムのラマンピークに注目する。次節で CT ピークと誘電分極の関係について、もう少し詳しく説明する。

3. 電荷移動励起ラマン散乱による誘電分極評価

Fig. 1 に示したペロブスカイト構造をとるチタン酸化物は、イオン結合的に考えると、A サイトイオンが +2 価、B サイトのチタンが +4 価、それを取り囲む各酸素が -2 価の形式価数をそれぞれもつことで電荷補償条件を満たしている。このとき、Ti⁴⁺ は Ar 殻と同じ閉殻電子配置である。すなわち、中性原子のときに持っていた二個の 4s 電子に加え、さらに二個の 3d 電子も奪われて、いわゆる d^0 -ness の基底状態 ($|d^0\rangle$) をとっている (Fig. 3 左端)。実際の結晶では、さまざまな多体効果の影響で共有結合的にもなっている^{10,11)}。Fig. 3 では、Ti 3d 軌道と O 2p 軌道の pd 混成を考慮したエネルギー準位図を示している ($|i\rangle$)。その際、 $|d^0\rangle$ と強く混成する対称型の波動関数をもつ電荷移動状態 $|d^1_{\uparrow L}\rangle$ と、混成の弱い反対称型の電荷移動状態 $|d^1_{\downarrow L}\rangle$ の二つの電荷移動状態を考慮することができる (L は配位子正孔を表す)。両者との混成の結果、反結合軌道的な電荷移動状態 $|CT1\rangle$ と非結合軌道的な電荷移動状態 $|CT2\rangle$ が形成される。基底状態 $|GS\rangle$ とのエネルギー差 (電荷移動エネルギー) を、それぞれ Δ_1 および Δ_2 とする¹²⁾。

このエネルギー準位図を元に、KH 式で記述されるラマン過程を示したものが Fig. 3 の右側である ($|i\rangle \rightarrow |n\rangle \rightarrow |f\rangle$)。中間状態 n から終状態 f への脱励起のうち、黒矢印はエネルギー損失がない弾性散乱に対応し、青矢印はラマン散乱に対応する。TiO₆ 八面体クラスターを用いた計

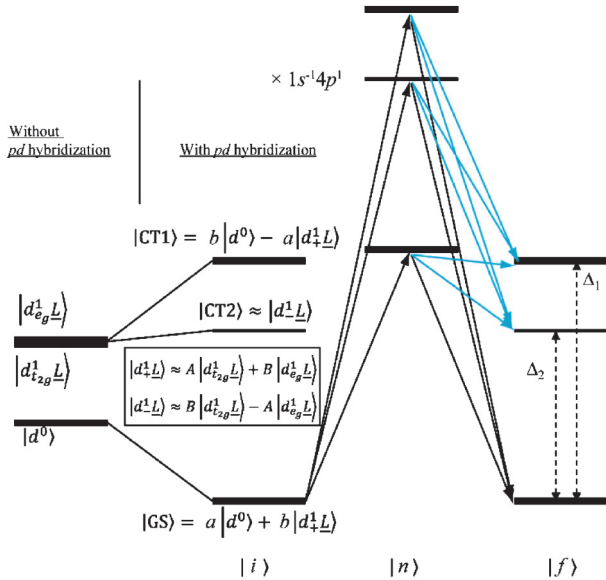


Fig. 3 Schematic transition diagram of the X-ray Raman scattering in the X-ray emission process. Taking pd hybridization into account, the $|d^0\rangle$ ground state is hybridized with the $|d^1_L\rangle$ states with different symmetry through a configuration interaction to form a ground state $|GS\rangle$ and two charge-transfer states, $|CT1\rangle$ and $|CT2\rangle$ as an initial state $|i\rangle$. Black (Blue) arrows correspond to the elastic (Raman) processes.

算によれば、立方対称場のもとではCT2励起はほとんど起こらず、CT1励起のみがラマンピークとして発光スペクトルに観測される。しかし、対称性が低下して正方晶になった途端に、CT2励起によるラマンピーク（CT2ピーク）が現れる。特に、チタンイオンの体心位置からの変位量（オフセンター量）に敏感である。このことは、発光スペクトルに現れるCT2ピークが、単位格子内に生じる誘電分極、すなわち電気双極子の局所的なプローブとなることを意味する。

4. 強誘電体 BaTiO₃ のラマンピークと局所誘電分極

BaTiO₃ で得られたCTピークと誘電分極の実験結果を紹介する。実験は、Photon Factory (BL7C, BL15B1) および SPring-8 (BL39XU) で行った。装置の詳細は文献^{12,13}を参考にされたい。Fig. 4にBaTiO₃のTi $K\beta$ 共鳴発光スペクトル (RXES) を示す。弾性散乱ピーク (Elastic) のエネルギーは、挿入図に示したTi K 吸収スペクトル ($1s \rightarrow 4p$) のwhite lineピークのエネルギー (4985.3 eV) に対応する。弾性散乱ピークが観測されるためには、この光学過程が入射X線で振動させられた物質中の電荷による双極子放射によって引き起こされるため、入射X線と散乱X線の偏光方向を保ったまま測定配置を組む必要がある (偏光保存配置)⁸)。また、弾性散乱ピークの強度は主に試料表面の平坦さなどの幾何学的な要因に

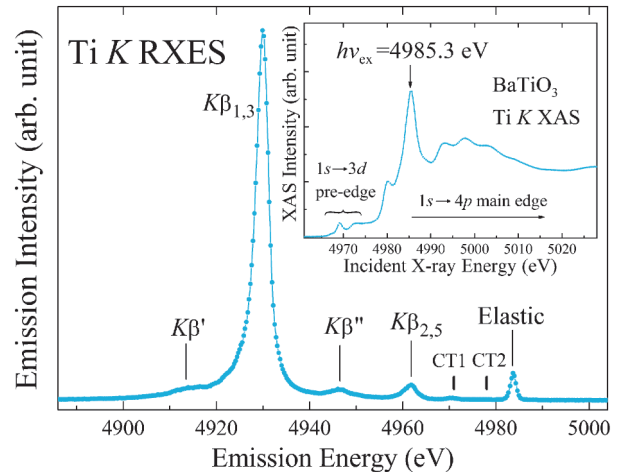


Fig. 4 Ti $K\beta$ resonant X-ray emission spectrum of BaTiO₃. The excitation energy of the incident X-ray, which is equal to the elastic peak energy, is tuned to the white-line peak of the absorption spectrum shown in the inset. Besides the four fluorescence peaks ($K\beta_{1,3}$, $K\beta'$, $K\beta''$, $K\beta_{2,5}$), two faint Raman peaks (CT1 and CT2) are observed.

左右される。Fig. 4の結果は粉末試料のものであるため、比較的弱くなっている。一方、Ti $4p$ 準位より深い $3p$ 内殻準位からの脱励起である蛍光成分 ($K\beta_{1,3}$, $K\beta'$, $K\beta''$, $K\beta_{2,5}$) は、位相情報をリセットする緩和過程を介するため、偏光保存配置および非保存配置のどちらでも観測される。また、その強度も強い。試料からは、さらに強度の強いTi $K\alpha$ スペクトル (~ 4500 eV) も放出されているが、検出器で一度に検出できるエネルギー範囲の制約から、本研究では測定していない。 $K\alpha$ や $K\beta$ などの蛍光X線 (特性X線) は、物質中の構成元素を同定するために用いられている。しかし、専ら配位子 (酸素) との結合には直接関与しない内殻軌道が発光過程に与るため、物質の強誘電性などを反映する電子状態変化は蛍光X線には現れない。

ラマン散乱は弾性散乱と同様に偏光保存配置でのみ観測される。ただし、Fig. 4を見て分かる通り、その強度は蛍光成分に比べてせいぜい1/100程度と極めて弱い (図中のCT1, CT2)。さらに、共鳴条件から外れると急速に減衰して観測されなくなる。一見見落とされそうなピークではあるが、逆にこの共鳴条件の厳しさと明確な偏光依存性こそが、このピークが発光原子の局所的な電子状態を反映した重要なスペクトル構造であることを示唆している。Fig. 5にラマンピークの領域を拡大して示す。(a)粉末試料の温度依存性¹⁴、(b)ナノ粒子の粒径依存性¹²および(c)単結晶の電場依存性¹⁴のそれぞれを、ベースラインにオフセットを加えて示してある。どの場合も、下から上に正方晶ひずみ (c/a 比) が増えるように並べてある。

BaTiO₃ は、室温では強誘電相にあり $c/a = 1.01$ の正方晶であるが、 $T_c = 120^\circ\text{C}$ を超えると立方晶に構造相転移して常誘電体になる¹⁵)。この変化に呼応して、CT2ピーク

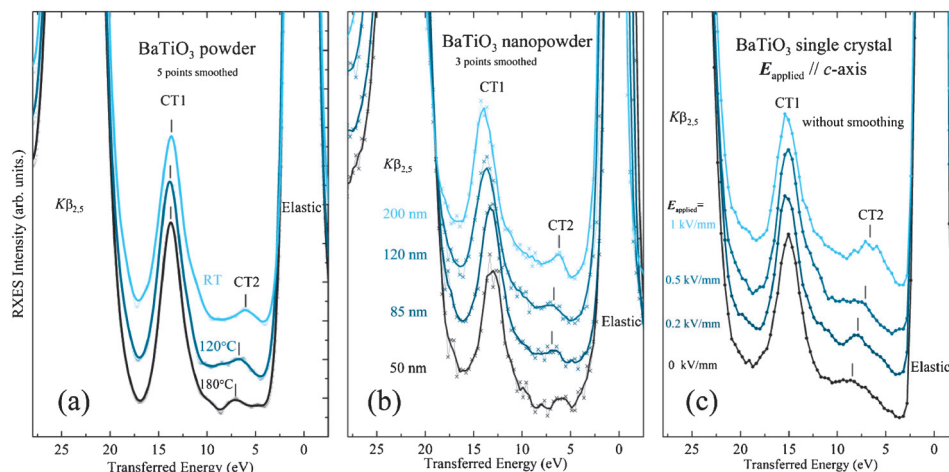


Fig. 5 Enlarged graphs of Ti $K\beta$ resonant X-ray emission spectra of BaTiO_3 around the CT peaks. (a) Temperature dependence of the powder sample. (b) Particle-size dependence of the nanopowder samples. (c) Electronic field dependence of a crystalline sample. For each graph, tetragonal distortion of the sample is increased from bottom to top with an offset for each spectrum.

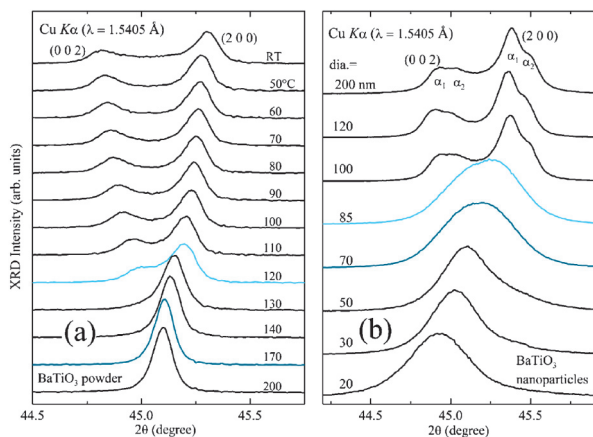


Fig. 6 Temperature variation (a) and particle-size dependence (b) of X-ray diffraction pattern around $\{200\}$ peaks of BaTiO_3 .

の強度が減少していく (**Fig. 5(a)**)。この変化は、エネルギー準位図を用いて説明したとおりである。しかし、120°Cのスペクトルをみると、室温のそれよりもCT2強度は弱くなっているものの、十分な強度をもっていることがわかる。さらに、 T_c よりも十分高温の180°Cのスペクトルにも、ややS/N比は悪いものの依然としてCT2が残っているように見える。一方、**Fig. 6(a)**のX線回折パターンを見ると、140°C以上では(002)ピークと(200)ピークの分裂が消失し、平均構造としては立方晶の常誘電相にあることがわかる。ラマンピークが局所的な電子状態を反映していることを考えると、 T_c 直上でもチタンイオンは体心位置から変位 (オフセンター) して単位格子内に電気双極子モーメントを持っているものの、Aサイトが形作る格子は立方晶になっていると考えることができる。実際、 BaTiO_3 では古くから T_c よりも十分高温 (Burns 温度) でモーメ

ントが出現し始めると提唱されている¹⁶⁾。最近では、軟X線レーザーを用いたスペックル観察から、 T_c よりも4.5°C高温側でモーメントの大きさと配向ゆらぎの緩和時間が最大になることが報告されている¹⁷⁾。

5. BaTiO_3 ナノ粒子の誘電異常

X線回折パターンから結論される転移点とX線発光分光から結論される転移点の違いは、ナノ粒子の場合にさらに顕著になる。冒頭文に紹介したMLCCでは、 BaTiO_3 ナノ粒子が用いられている。単にバルク材料として従来から用いられてきたというだけではなく、ナノサイズ化によって一粒子当りの誘電率が增大することが大きな利点である。試料の作製条件や評価方法にも依存するが、粒径50~70 nm程度 (臨界粒径) で最も増大し、さらに粒径が小さくなると一転して常誘電転移することがわかっている⁴⁾。**Fig. 6(b)**の回折パターンを見ると、粒径85 nm以下で(1)正方晶から擬立方晶へ急速に構造転移していること、(2)それに伴って格子緩和していることが、ピーク分裂の消失やブラッグ角の減少からそれぞれ読み取ることができる。結晶構造の観点からは、臨界粒径よりも大きな粒径で、すでに常誘電転移しているように見える。一方、**Fig. 5(b)**の発光スペクトルを見ると、粒径85 nmのナノ粒子でもチタンイオンのオフセンター配置に対応するCT2ピークが、正方晶の粒径120 nmの結果と同程度に残っていることがわかる。

この結果から、先の温度依存性の場合と同様の結論が得られる。すなわち、臨界粒径より若干大きい粒径ではほぼ立方晶に構造相転移しているが、チタンイオンはまだオフセンター配置しており、結果として BaTiO_3 ナノ粒子は電気双極子モーメントを持っていると考えることができる。バ

ルグ BaTiO₃ では、チタンイオンは二重井戸ポテンシャルの影響を受けて、*c* 軸方向にオフセンターすることでエネルギー的に安定化し、自発分極の発現に繋がっている¹⁸⁾。ナノ粒子では、格子緩和によってこのポテンシャルが浅くなり、外部電場に対する応答が敏感になることが誘電率の増大に繋がっていると結論できる。格子緩和の進行に遅れてチタンイオンのオフセンターが消失する相転移機構は、局所的な電子状態を反映する X 線ラマンピークの観測により初めてその実相が明らかになった。

6. 電気双極子モーメントの電場応答

X 線発光分光により、BaTiO₃ では T_c 直上や臨界粒径以下の巨視的な分極が消失した常誘電相でも、電気双極子モーメントが残っていることが明らかになった。では、この電気双極子モーメントの電場応答は、巨視的な分極と何か異なるのであろうか。Burns らは、両者は電場に対して同様にふるまうと提唱している¹⁶⁾。そこで、X 線発光分光で観察される CT2 ピークの電場応答を確かめた。Fig. 5 (c) に BaTiO₃ 単結晶を用いた X 線発光分光の結果を示してある。室温（強誘電相）の BaTiO₃ に、*c* 軸方向に外部電場を 1 kV/mm まで印加した。チタンイオンのオフセンター配置に対応する CT2 ピークが、電場の印加とともに強度が強くなるとともに電荷移動エネルギー Δ_2 （弾性散乱とのエネルギー差）が小さくなっている様子も見て取れる。これは、電場印加により電気双極子モーメントが大きくなる変位型強誘電体の分極発現機構を反映した変化であり、チタンイオンのオフセンターによって、局所的な正方晶ひずみ (*c/a* 比) が大きくなったためと理解できる。印加電場の測定点が少ないためヒステリシス特性までは結論できないものの、Burns らの予想通り、局所的な電気双極子モーメントも巨視的な分極と同様に電場応答することが明らかになった。

ちなみに Fig. 5 の三つのグラフのうち、電場依存性のグラフのみ SPring-8 で測定した結果である。平滑化処理をしなくとも CT2 ピークの変化がはっきりと見て取れるほどに、S/N 比が向上している。これは、ビームスポットが 1 mm ϕ 程度 (PF) から 10 μ m 程度 (SPring-8) になり、二次分光結晶が見込む試料上の発光点が 1/100 程度になったことが効いている。スポットサイズの縮小のメリットは、単に発光スペクトルのエネルギー分解能向上に留まらず、顕微分光的に単一分域や分域境界の電子状態を調べられるようになることにある。BaTiO₃ の分域はさらに小さいが、リラクサー誘電体として注目を集めている物質の中には数 μ m 程度の分域構造を持つものもあり、顕微 X 線発光分光法をこれらの物質に適用したいと考えている。

7. まとめ

本稿では、放射光共鳴 X 線発光分光で表れるスペクトル構造のうち、電荷移動励起によるラマン散乱ピークが、BaTiO₃ の局所的な電気分極の応答を反映した構造であることを解説してきた。誘電体内の微視的な分極構造は、分極ナノ領域 (polar nanoregion) や分極クラスター (polarization cluster) といったキーワードで議論されている。局所的な誘電分極の直接的な知見を与えることのできる発光分光による測定が、この概念的な秩序構造に電子状態の立場から物理的根拠を与えることができると期待している。

謝辞

本研究は、広島大学大学院理学研究科物理科学専攻電子物性研究室の圓山裕教授、石松直樹助教の全面的なご理解の下で、歴代の学生、沖恵、磯濱陽一、渡辺剛基、川上修平の各氏の尽力により実現した。エネルギー単位図の提案と裏付けとなるクラスター計算は岡田耕三教授 (岡山大学) に、Photon Factory での実験は岩住俊明教授 (大阪府立大学) と手塚泰久准教授 (弘前大学) に、SPring-8 での実験は河村直己博士と水牧仁一朗博士 (JASRI) に、それぞれご協力いただいた。この紙面を借りて感謝申し上げたい。本研究の一部は、村田学術振興財団と日本学術振興会 (Grant No. 24540325) の研究助成により行われた。放射光実験は PF 課題番号 2012G625, 2010G535, 2008G626 と SPring-8 課題番号 2011A1504, 2010B1573 で行った。

参考文献

- 1) Official Journal of the European Union L **174**, 88 (2011).
- 2) 中村輝太郎, 強誘電体と構造相転移, 裳華房 (1998).
- 3) S.-H. Yoon, C. A. Randall and K.-H. Hur: J. Appl. Phys. **108**, 064101 (2010).
- 4) S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto and T. Tsurumi: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6188 (2003).
- 5) 辛 埴: 放射光 **8**, 470 (1995).
- 6) 平岡 望: 高圧力の科学と技術 **23**, 252 (2013).
- 7) 田口宗孝: 固体物理 **48**, 379 (2013).
- 8) Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita and S. Shin: Phys. Rev. B **61** 12854 (2000).
- 9) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 10) R. E. Cohen: Nature **358**, 136 (1992).
- 11) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata: Phys. Rev. Lett. **87**, 217601 (2001).
- 12) N. Nakajima, M. Oki, Y. Isohama, H. Maruyama, Y. Tezuka, K. Ishiji, T. Iwazumi and K. Okada: Phys. Rev. B **86**, 224114 (2012).
- 13) Y. Isohama, N. Nakajima, G. Watanabe, M. Mizumaki, N. Kawamura and H. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE04 (2011).
- 14) Y. Isohama, N. Nakajima, H. Maruyama, Y. Tezuka and T. Iwazumi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**, 207

- (2011).
- 15) W. J. Merz: Phys. Rev. **75**, 687 (1949).
 - 16) G. Burns: Phys. Lett **43A**, 271 (1973).
 - 17) K. Namikawa, M. Kishimoto, K. Nasu, E. Matsushita, R. Z. Tai, K. Sukegawa, H. Yamatani, H. Hasegawa, M. Nishikino, M. Tanaka and K. Nagashima: Phys. Rev. Lett. **103**, 197401 (2009).
 - 18) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara and T. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE02 (2011).

著者紹介



中島伸夫

広島大学大学院理学研究科 准教授

E-mail: nobuo@hiroshima-u.ac.jp

専門：固体物性，放射光科学

【略歴】

1997年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。博士（理学）。1997年4月高エネルギー加速器研究機構 COE 研究員。1998年4月弘前大学理工学部助手。2004年6月より現職

Local electric polarization of a typical ferroelectric barium titanate probed by resonant X-ray emission spectroscopy

Nobuo NAKAJIMA Graduate School of Science, Hiroshima University
Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

Abstract With the rapid improvement of nanofabrication techniques of electronic devices, an atomic-scale characterization is required to understand the electric field response of dielectric materials in multilayer ceramic capacitors. We have intensively studied the dielectric property of a typical ferroelectric material, BaTiO₃, using resonant X-ray emission spectroscopy, with a focus on the covalency between Ti⁴⁺ cations and O²⁻ anions. Especially, Raman scatterings mediated by charge-transfer excitations contain local information around the emitting atoms, since the scattering is a rapid-response and coherent second-order optical process. This enables one to observe applied field response of a single electric polarization in dielectric domains. In BaTiO₃, it is found that the electric dipole moment remains above the Curie temperature with sufficient intensity, and that the displacive-type mechanism of ferroelectric phase transition becomes conspicuous in nanoparticles, leading to novel properties such as gigantic enhancement of dielectric constant.