

硫酸グリシンの焦電気電流と自発分極

中 谷 訓 幸

Pyroelectric Current and Spontaneous Polarization of Tri-glycine Sulfate

Noriyuki NAKATANI

The pyroelectric current in single crystals of tri-glycine sulfate was measured from room temperature up to the Curie point. The spontaneous polarization P_s was obtained from these measurements, and it was nearly saturated with poling d.c. field of about 1000V/cm. The value of P_s was $3.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 25°C . Analyzing the temperature dependence of P_s , using Devonshire's phenomenological theory, the expansion coefficients of free energy were obtained: $\xi=4.3\times 10^{-10}(\text{esu}/\text{cm})^{-2}$ and $\zeta=5.7\times 10^{-18}(\text{esu}/\text{cm})^{-4}$.

1. 緒 言

硫酸グリシン ($\text{TGS}:(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) は、1956年にMatthias⁽¹⁾らによって発見された強誘電体で、その後多くの研究者によって種々の面から研究されてきた⁽²⁾。その結果、その相転移は2次の強誘電転移として現象的に最も典型的なものと言われている。すなわちDevonshire⁽³⁾が最初チタン酸バリウムに対して適用したいわゆる現象論によって、その多くの性質が非常に正確に説明できるということである。そして最近北大においてなされた誘電率の精密測定は、キュリー点のごく近傍までキュリーワイスの法則が極めて正確に成り立つことを示している⁽⁴⁾。

しかし、キュリー点以下の強誘電相における現象は結晶が分域構造をもつために、純熱力学的な現象論だけでは説明のできない複雑なものとなる。したがって、たとえば自発分極の測定は、できるだけ分域構造の影響をうけない静的な方法で行なわなければならない。本論文ではTGSの焦電気電流を測定し、これより自発分極の値を計算し、さらに現象論における自由エネルギーの分極による展開式の係数を計算した結果を報告する。また比較のため履歴曲線による自発分極の測定も行った。なお、TGSの焦電気は、Savage⁽⁵⁾とMiller⁽⁶⁾およびChynoweth⁽⁷⁾によって、いわゆる動的な方法で研究されている。

2. 実験方法

キュリー点(約 49°C)以下の温度において徐冷法⁽⁷⁾によって作製したTGSの単結晶から、厚さ(b軸方

向) $0.3\sim 0.6\text{mm}$ 、面積 $0.1\sim 0.3\text{cm}^2$ の薄板状の試料を切り出し、両面にアルミニウムを真空蒸着して電極とした。試料への不均一な力をさけるために、電極はb面全体につけ、アルミ箔を銀ペーストで電極に接着してリード線と接続した。

焦電気電流は次の手順によって測定した。まず、試料をキュリー点以上の温度まで加熱し、一定の直流電圧(以下poling電圧と呼ぶ)を加えながらゆっくり室温まで冷却する。poling電圧によって試料のすべての部分の分極は同一方向を向いている。(すなわち単分域)ここでpoling電圧をはずし、試料の両電極を短絡して等電位とする。次に試料の温度をゆっくり上昇させれば、分極の値の変化に等しい電荷がリード線を通して移動するから、これを試料の直流低抗より小さい低抗を通して測定する。昇温速度が小さいと電流は微小であるから直流増巾器で拡大し、記録計によって時間および温度に対して連続的に記録する。

試料の加熱は恒温水槽中で $0.6\sim 0.8^\circ\text{C}/\text{分}$ の速さで行い、温度は銅コンスタンタン熱電対で測定した。

履歴曲線は、図-2に示すようないわゆるSawyer-Tower回路⁽⁸⁾を用いて観測した。

3. 実験結果および考察

図-3は焦電気電流の測定結果の一例である。焦電気電流 i は、時間を t 、温度を T とすると、

$$i = \frac{dQ}{dt} = S \frac{dP}{dt} = S \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots(1)$$

で与えられる。ここで Q は試料の分極の総量、 P は分極、 S は電極面積である。 dT/dt はほぼ一定であるか

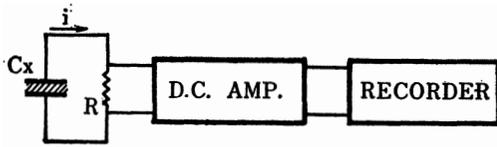


図-1 焦電気電流の測定
Cx: TGS試料
i: 焦電気電流

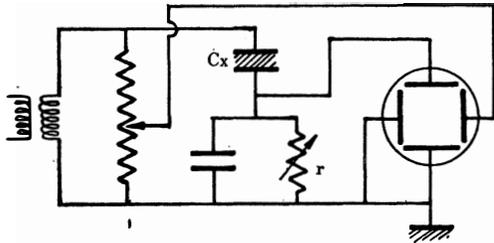


図-2 Sawyer-Tower回路
rは試料Cxの伝導度を補償する可変抵抗

ら、 $i \propto dP/dT$ であり、図-3はキュリー点に近づくにつれて、Pが温度によって大きく変化することを示

している。

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{1}{S} \int idt \dots\dots\dots(2)$$

によって分極Pを計算することができるが、この結果を自発分極Psとして示したのが図-4である。(積分はPsを求めようとする温度を示す時刻からキュリー点以上で電流が零になる時刻まで行う。) 図-4は典型的な2次転移の強誘電体の自発分極の温度変化を示している。poling電圧が大きいくほどPsが大きくなるが、これはpoling電圧が十分大きくないと試料が完全に単分域に成らないこと、および、poling電圧によって自発分極以外の分極が誘起される可能性があることを示すがともかく1000V/cm程度のpoling電圧でほぼ飽和していることがわかる。25°CでPs = 3.4μC/cmの値は、Hoshinoら⁽²⁾の履歴曲線より得た2.7μC/cmよりやや大きい。図-4には履歴曲線から得たPsを実線で示した。(履歴曲線は60Hz・3500V/cmの正弦波を用いて得た。またPsは履歴曲線とY軸との交点として決定した。) 履歴曲線によって得たPsは焦電気電流から求めたものよりかなり小さい値を示しているが、これは試料の抗電場がかなり大きいために分極の一部分しか反転していないためと思われる。履歴曲線によるPsの測定は動的であり、分域核の発生・分

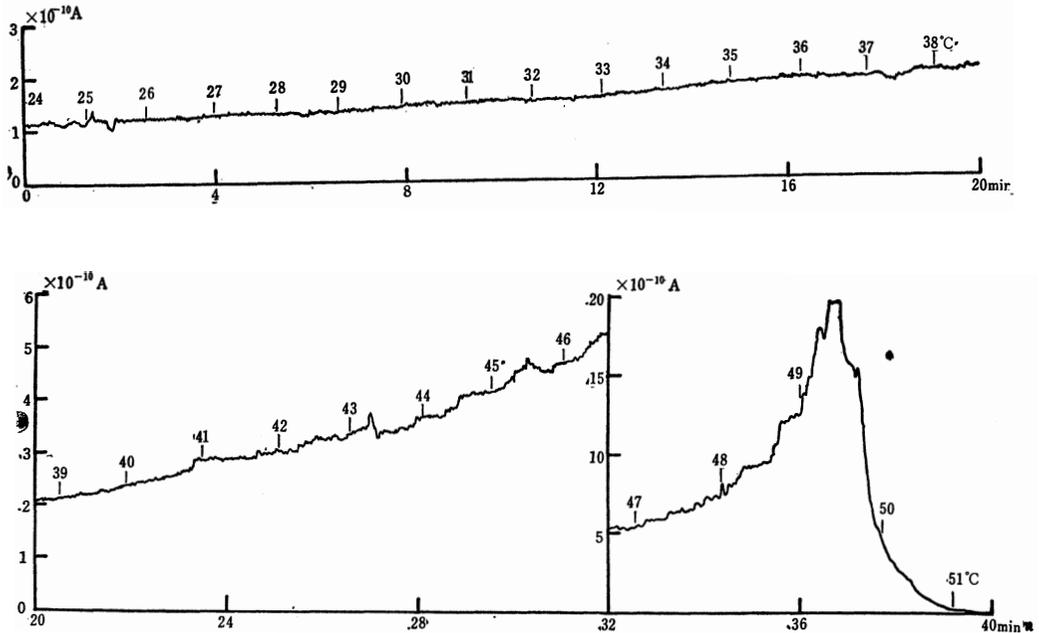


図-3 TGSの焦電気電流iの記録の一例(360V/cm poling)
横軸は時間(単位:分)。図中の数字は温度(°C)を示す。

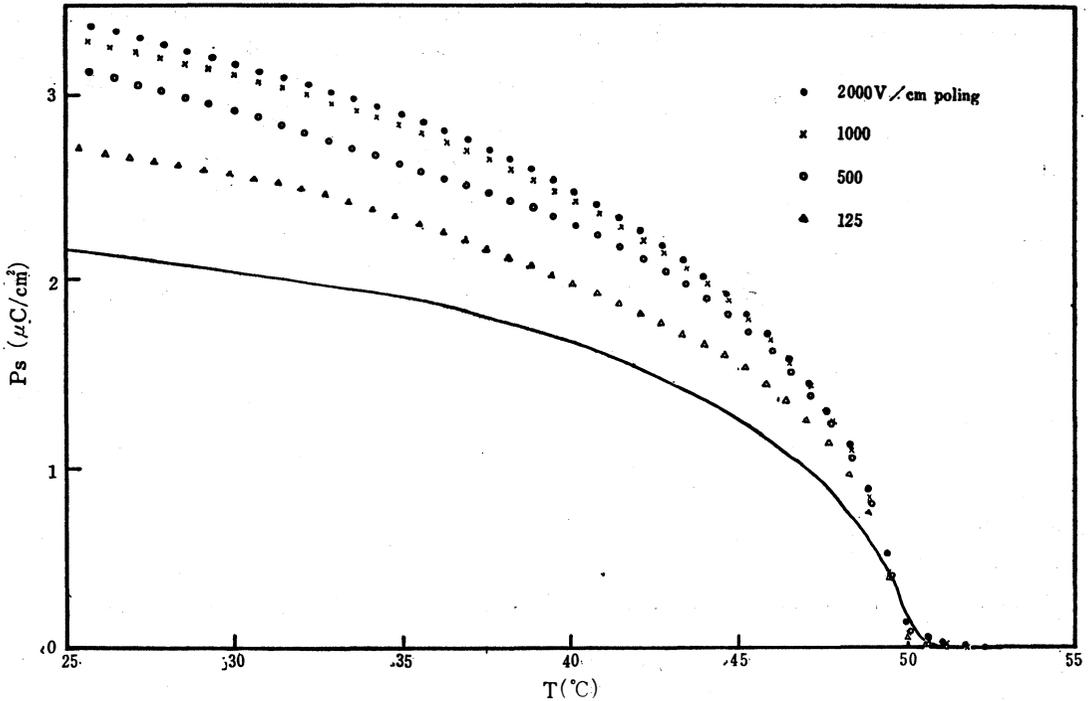


図-4 焦電気電流より求めたTGSの自発分極Psの温度変化。(実線は履歴曲線から得た値)

域壁の移動という複雑な問題がからみ、さらに試料の伝導度補償という微妙な点も有るため、自発分極の値を正確に得る手段としては必ずしも良い方法であるとは思えない。

Devonshire⁽³⁾の現象論によると、2次相転移の強誘電体の自発分極は、キュリー点(=強誘電転移点)の近傍では次式で与えられる。

$$P_s = \frac{4\pi}{\epsilon} (T_c - T) \left[1 - \frac{4\pi\zeta}{\epsilon^2 C} (T_c - T) + 2 \left\{ \frac{4\pi\zeta}{\epsilon^2 C} (T_c - T) \right\}^2 \right] \dots\dots\dots(3)$$

ここでεおよびζは、自由エネルギーを分極Pで展開したときのP⁴/4およびP⁶/6の項の係数である。Cはキュリー定数で、T_c以上の温度で誘電率はキュリー-ワイスの法則:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \dots\dots\dots(4)$$

をみます。

まず、T_cおよびCを求めるため交流ブリッジで試料の容量の温度変化を測定した。これより誘電率εの逆数を求め、温度に対して示したのが図-5である。キュリー-ワイスの法則が良く成り立つのがわかる。図-5と(4)式よりT_c=49.70°C、C=3220°Kが得られる。

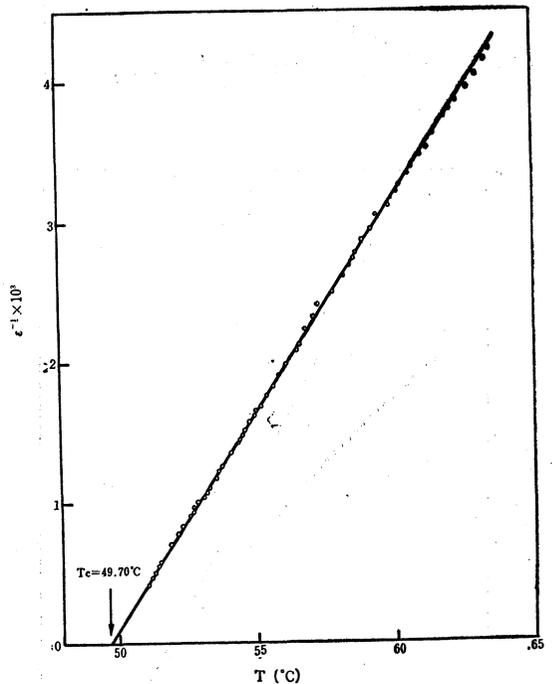


図-5 TGSの誘電率εの逆数の変化。(測定周波数15.4KHz)キュリー-ワイスの法則がよく成り立つことを示している。

図-6は焦電気電流より求めたPsと(Tc-T)を対数グラフにとったものであり、図-7はPs²をTに対してとったものである。(3)式を使ってξおよびζを計算すると、ξ=4.3×10⁻¹⁰(esu/cm²)⁻²、ζ=5.7×10⁻¹⁸(esu/cm²)⁻⁴が得られる。

なお、Gonzalo⁽⁹⁾はξ=6.9×10⁻¹⁰(esu/cm²)⁻²、ζ=8.2×10⁻¹⁸(esu/cm²)⁻⁴、そしてTriebwasser⁽¹⁰⁾はξ=8.0×10⁻¹⁰(esu/cm²)⁻²、ζ=5.0×10⁻¹⁸(esu/cm²)⁻⁴を得ているがこれらはいずれも履歴曲線より得たPsの温度変化から計算している。

図-6、図-7における直線は、(3)式の第1項による寄与を示したもので、低温側での実測値の直線からのずれは(3)式の第2項以下の寄与をあらわしている。また高温側でのずれはキュリー点以上の温度であられるわずかの分極による寄与であり、これは焦電気電流がTc以上で完全に零にならずに少し尾を引いていることによる。(図-3参照)

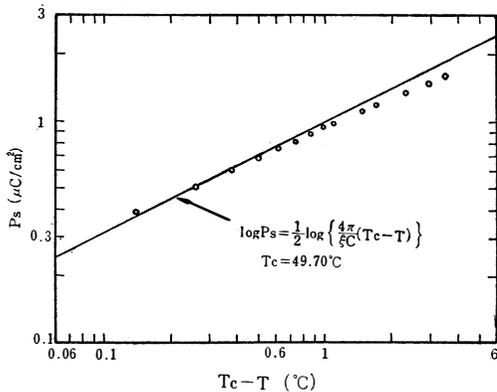


図-6 キュリー点近傍におけるTGSの自発分極の変化

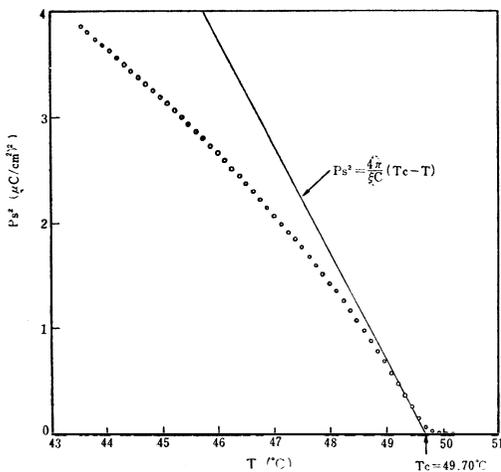


図-7 TGSの自発分極の自乗の温度変化。

図-3にみられるような焦電気電流のゆらぎは、昇温速度の不均一・試料内での温度の不均一・測定回路の雑音等によるものと考えられるが、さらに、Chynoweth⁽⁶⁾が示した内部分域(internal domain)および表面層との関連も考えられるので、温度制御をさらに良くするとともに、昇温速度・poling電圧を広範囲に変化させて、焦電気電流の微小変動を精密に測定することが必要と思われる。また、より純粋な単結晶を作製することも今後に残された課題である。

4 結 論

硫酸グリシンの焦電気電流を測定し、自発分極を計算した結果をまとめると次のようになる。

- (1) 焦電気電流より求めた自発分極は、約1000V/cmのpolingでほぼ飽和する。
- (2) 自発分極の値は25°Cで約3.4μC/cm²であり履歴曲線から得られる値より大きい。
- (3) 自発分極の温度変化より求めた自由エネルギーの展開係数は次のとおりである。

$$\xi = 4.3 \times 10^{-10} (\text{esu/cm}^2)^{-2}$$

$$\zeta = 5.7 \times 10^{-18} (\text{esu/cm}^2)^{-4}$$

なお、誘電率の測定に御協力をいただき、実験的ならびに理論的な多くの助言をして下さった金沢大学井田光雄教授・河田脩二氏に謝意を表します。

(日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会(昭和44年11月29日)に発表)

文 献

- (1) B. T. Matthias, C. E. Miller and J. P. Remaika: Phys. Rev. **104** (1956) 849.
- (2) S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona and R. Pepinski: Phys. Rev. **107** (1957) 1255.
- (3) A. F. Devonshire: Phil. Mag. **40** (1949) 1040.
A. F. Devonshire: Phil. Mag. Suppl. **3** (1954) 85.
- (4) 三井利夫, 中村英二: 日本物理学会誌 **24** (1969) 369.
- (5) A. Savage and R. C. Miller: J. Appl. Phys. **30** (1959) 1646.
- (6) A. G. Chynoweth: Phys. Rev. **117** (1960) 1235.
- (7) 田中陽一, 和久茂: 応用物理 **27** (1958) 561.
- (8) C. B. Sawyer and C. H. Tower: Phys. Rev. **35** (1930) 269.
- (9) J. A. Gonzalo: Phys. Rev. **144** (1956) 662.
- (10) S. Triebwasser: IBM J. Res. Developm. **2** (1958) 212.