

## 走査型電子顕微鏡による硫酸グリシンの 強誘電分域の観察

中谷 訓幸

### Observation of Ferroelectric Domain Structures of Tri-Glycine Sulfate Using a Scanning Electron Microscope

Noriyuki NAKATANI

This paper reports some ferroelectric domain patterns of triglycine sulfate obtained by utilizing a scanning electron microscope. Covering the crystal surface with gold of 20~30Å in mean thickness by vacuum evaporation, clear secondary electron images showing ferroelectric domains were obtained. It is supposed that some parts of the electric and thermal currents flow in the evaporated gold, and protect the specimen from the charge-up and destruction. It has been found that, annealing the crystal above the Curie point, the lenticular domain structure changed into the fine lamellar one.

#### 1. 緒 言

強誘電体の分域(ドメイン)を観察する一般的方法として、これまでエッチング法、帯電粒子法(コロイド法・装飾法・露滴法)、偏光顕微鏡や電子顕微鏡による方法、さらにはX線回析顕微鏡法等多くの報告がなされている<sup>(1)</sup>。これらの方法にはそれぞれ一長一短があり、また強誘電体の種類によっては使用不可能なものもある。例えばここでとりあげた硫酸グリシン(TGS)の場合、逆方向を向いた分域のそれぞれの光学的弾性軸が一致するので偏光顕微鏡による観察は不可能である。また薄膜を作製するのが困難であるため透過型電子顕微鏡による方法もまず不可能と思われる。一般的にいつてエッチング法及び帯電粒子法は静的な分域構造を示すにすぎず、何らかの外部因子の変化に対する分域の動的なふるまいをこれらの方法で得ることは極めて困難である。

以上のような方法に加えて新しい方法として注目

されているのが、エレクトロンミラーマイクロスコープ(EMM)<sup>(2)</sup>及び走査型電子顕微鏡(SEM)<sup>(3),(4)</sup>による分域の観察である。これらはいずれも試料表面に電子線を照射し、表面電位による応答から分域構造を得ようとするものである。

このうち走査型電子顕微鏡によるこれまでの報告例は、 $WO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SbSI$ <sup>(3)</sup>及びTGS<sup>(4)</sup>に対してBihanらによって行なわれたものである。彼らの報告では、走査型電子顕微鏡による分域観察の利点として、

- (1). 分解能がかなり高い。
- (2). 被写体深度が深い。
- (3). 動的な分域のふるまいを観測できる可能性がある。

をあげている。

しかし、 $SbSI$ や $WO_3$ 等のように比較的電気伝導度の高い物質に対しては極めて良い結果が得られているが、TGSのように電気伝導度が非常に小さく、し

かも電子線照射によって破壊されやすい物質に対して安定で鮮明なdomain patternを得ることはかなり困難である。もちろん加速電圧をできるだけ低くしプローブ電流もできるだけ小さくすることによって像を得ることは可能であるが、結局は試料表面に電荷が蓄積するので像が安定でない。

筆者は、TGS表面に金を薄く真空蒸着することによってこれらの難点がある程度克服し、かなり安定で鮮明な像を得ることができたのでそのいくつかを報告する。そしてアニーリングによる分域構造の変化についても簡単に報告する。

## 2. 試料及び観察方法

まず飽和水溶液徐冷法<sup>(5)</sup>によって作製した硫酸グリシン( $TGS : (NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ )単結晶から、へき開によってb軸(強誘電軸)に垂直な薄い板状試料を切り出す。これを水研磨・エメリー研磨した後、アルミナ( $0.3\mu$ )で研磨して平滑面に仕上げる。さらにこの表面に薄い金属の膜を真空蒸着によってつける。蒸着は金・クロム・アルミニウム等についてそれぞれ種々の厚さで行なったが、平均厚さ $20\sim 30\text{\AA}$ の金で最も良い結果が得られた。以下に示すものはいずれもこの蒸着を行なったものである。

走査像としては加速電圧 $10\text{kV}$ 、試料電流 $0.01\text{nA}$ での2次電子像で、撮影倍率は $30\sim 1000$ 倍である。試料温度の昇降のためサーモモジュールを組みこんだ試料ホルダーを作製して使用した。なお使用した装置は島津-ARL EMX-SMである。

## 3. 観察結果と考察

### 3-1 . 2次電子像による分域の観察

図-1はTGS b面の2次電子像である。典型的なレンズ状の分域が見られる。明るい部分は2次電子放出の多いところ、すなわち表面電位の低いところであるから分極の負の端が表面に出ている分域である。逆に暗いところは分極の正の端が表面に出ている分域である。

図-2は $(02\bar{1})$ 面をb面に垂直な方向から見た像である。2次電子像は被写体深度がかなり深いのでこのように傾いた面の分域構造を観察することができる。この面はTGS単結晶の自然成長面で、研磨はとくにしていなためかなり汚れているが、レンズ状

の分域の様子がよくわかる。

2次電子像で得られる分域構造とエッチング法によって得られる分域構造とを比較したのが図-3である。まずb面の2次電子像を撮影した後試料を水でエッチングし、同一視野を光学顕微鏡で観察した。2つのパターンを比較するとほぼ完全な対応がつくが、2次電子像の方が分域構造の細部がよくわかる。しかしエッチングによって分域構造がいくらか変化することも考えられるので、両者の完全な一致は必ずしも期待できない。なお分極の正の端が表面に出ている分域の方が反対の分域より深くエッチされるが<sup>(6)</sup>、このような分域は2次電子像ではまわりより暗くなっている。このことは図-1のところで述べたことと一致する。

### 3-2、アニーリングによる分域構造の変化

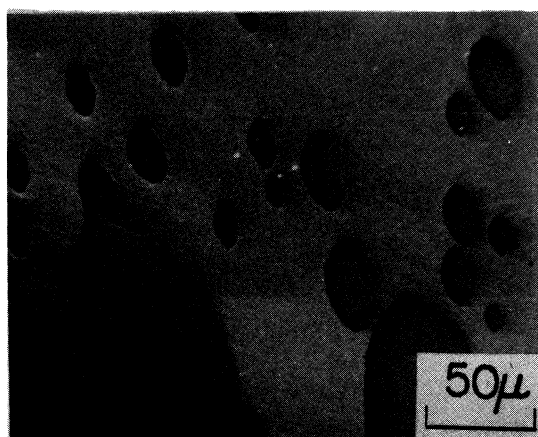


図-1 TGS(010)面の強誘電分域(2次電子像)

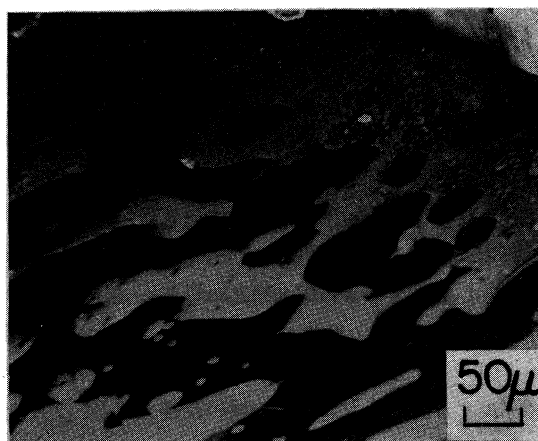


図-2 TGS( $02\bar{1}$ )面の強誘電分域(2次電子像)



図-3 TGS(010)面の強誘電分域  
(a)、2次電子像  
(b)、エッチング像

図-4 aは室温でのb面の2次電子像である。この場合、単結晶作製の際にあらわれる自然成長面をそのまま観察したので、キズや微細結晶がついていてかなり凹凸がある。その凸凹によるコントラストが強くあらわれているが、レンズ状の分域もいくつか見られる。この試料をキュリー点(49.7°C)の上まで加熱すると自発分極が消失するため、図-4 bのように分域は見られなくなり、凹凸によるコントラストだけになる。この試料を再び室温まで冷却すると図-4 cのように縞状の分域があらわれてくる。このような縞状の分域の幅は結晶の場所によって異なりだいたい1~10 $\mu$ 程である。

図-4 aと4 cを比較すればわかるように、アニールする前のレンズ状の分域の長軸方向と、アニール後の縞の方向は常に一致している。しかもこの方向は一般にc軸に垂直であることが多く、育成した

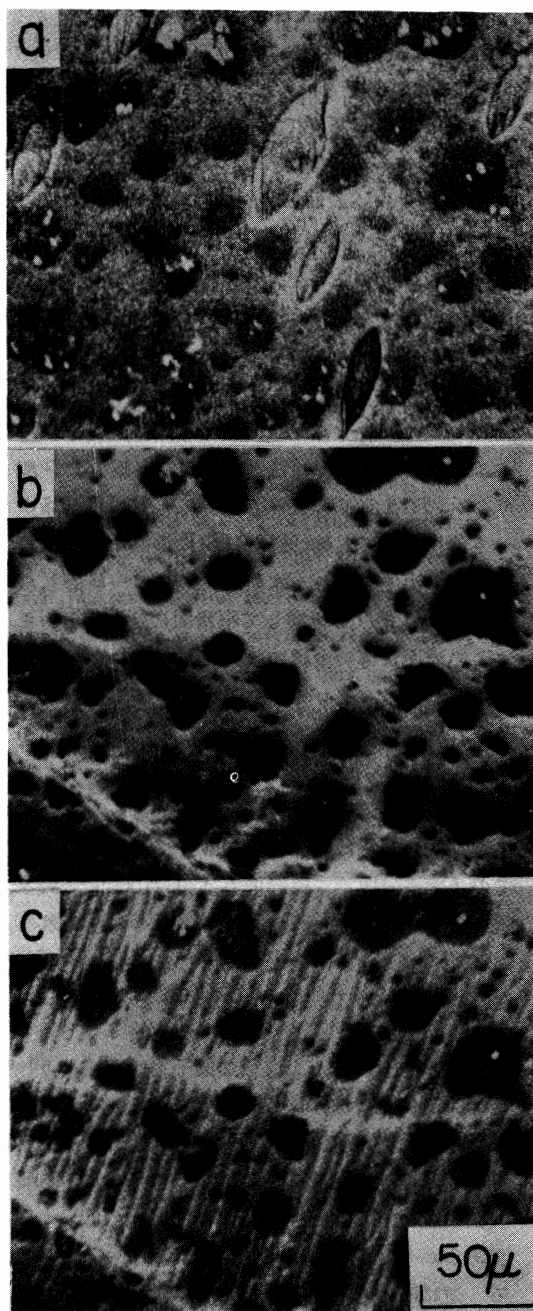


図-4 アニールによる分域構造の変化  
(2次電子像)  
(a) 25°C(アニール前)  
(b) 75°C(常誘電相)  
(c) 25°C(アニール後)

単結晶の周辺部で例外的に方向が異なる部分があることがわかった。このことは、キュリー点近傍では

強誘電的な分極の相互作用はc軸方向が、それに垂直な方向よりとくに弱いことを示しているものと思われる。そのためキュリー点を(冷却しながら)通過する際、自発分極発生による静電エネルギーのため同一分極がc軸方向に長くのびにくいのであろう。しかし、静電エネルギーは結晶の外形に影響されやすいので結晶の周辺部では縞の方向は必ずしもc軸に垂直にはならないものと考えられる。

なお、この縞状構造はアニールごとに同一のパターンにはならず、しかも放置しておくことによって次第に幅が広くなるような経時変化を示すが、通常のレンズ状の構造にまでもどるかどうかはまだ確認していない。

以上のようにアニールすることによって、レンズ状から縞状へと分域構造が変化することはエッチング法によっても確認されるが、エッチングの分解能はそれほど高くないのでこのような構造の細部を観察するのは困難である。

### 3-3 .蒸着膜について

蒸着膜の役割を考察するため、b面(研磨面)に蒸着した平均厚さ $20\text{\AA}$ の金のカーボンエキストラクションレプリカを作製し、透過型電子顕微鏡で観察すると図-5に示すように、いわゆる島状をしているこれらの島の大きさは平均 $100\text{\AA}$ 程度である。

蒸着膜が厚過ぎて試料表面が完全に金で被われてしまうと、表面全体が等電位になるため強誘電分域を2次電子像で観察することはできなくなる。一方、蒸着膜があまりに薄いか、あるいはぜんぜん蒸着しない場合は、緒言で述べたように電荷が表面に蓄積したり、電子線照射によって試料が破壊したりするために安定で鮮明な像を得ることができなくなる。金蒸着の場合、平均厚さが $20\sim 30\text{\AA}$ のとき最も良い結果が得られたが、このとき蒸着された島状の金が試料表面の電気伝導及び熱伝導の一部を担って、試料のcharge-upと破壊を防いでいるものと思われる。

蒸着膜の役割を厳密に確認するためには、TGS単結晶の表面抵抗と蒸着膜の抵抗との定量的な比較、あるいは加速電圧による2次電子像のコントラスト

の変化等をさらにくわしく調べる必要があると思われる。

なお、ビーム電流を大きくした場合や、観察倍率を極端に高めると、試料表面に照射される電流密度

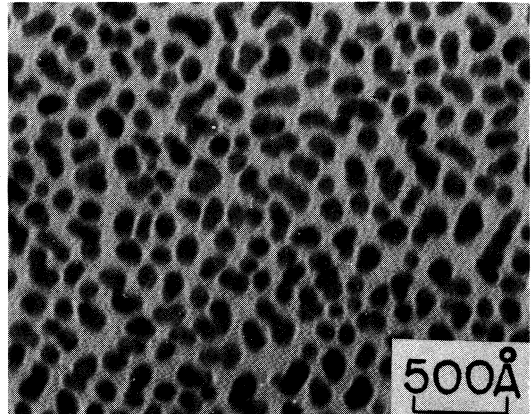


図-5 TGS (010)面に蒸着した金の透過電子顕微像。平均厚さ $20\text{\AA}$

が高くなり像が次第に不安定となる。試料電流が $0.01\text{ nA}$ の場合、観察できる倍率は1000倍ぐらいまでである。

本稿の一部は、日本物理学会第27回年会(1972年10月11日、於広島大学)で発表したものである。

### 文 献

- (1) 強誘電体の分域構造の観察法について総合的な解説をしたものとして  
阿部隆治：応用物理 **36** (1967) 45.
- (2) T. Someya : *Proc. Intern. Meeting Ferroelectricity, Kyoto, 1969*; J. Phys. Soc. Japan **28** (1970) Suppl. P374.
- (3) R. Le Bihan and C. Sella : *ibid.* P377
- (4) R. Le Bihan and M. Maussion : *CR Acad. Sci. (Paris)* **272** (1971) 1010B.
- (5) 田中陽一、和久茂：応用物理 **27** (1958) 561.
- (6) T. Nakamura and H. Nakamura : *Japan. J. Appl. Phys.* **1** (1962) 253.