硫酸グリシンの強誘電分域構造に対する熱処理効果

中谷　訓幸

Annealing Effects on Ferroelectric Domain Configuration of Tri-Glycine Sulfate

Noriyuki NAKATANI

Annealing effects on the domain configuration of TGS single crystals are examined with etching the (0 1 0) plane. The domain of the one annealed at a temperature higher than 70℃ is fine lamellar elongated along the direction perpendicular to the c-axis. The lamellar becomes larger with the lapse of time after the annealing. The change lasts more than 1 0 0 days. The moving domain boundaries, during this change, are not caught by dislocations introduced in the process of the crystal growth. The annealing effect on the domain is not related to the annealing time and the cooling rate.

1．緒　言

硫酸グリシン（TGS；$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$）の強誘電性に関しては，その典型的な2次相転移（$T_c$＝49.4℃）を中心にさまざまな角度から研究されている。[1,2] TGS単結晶は強誘電相においていわゆる180°分域にわかれる。[3,4] その独特のレンズ状の分域自体極めて興味のあるものであるが，分域構造が結晶のマクロな性質に直接あるいは2次的に影響を与えることがしばしば指摘されている。[5,6] とくに分域境界が単なる双晶境界ではなく，それ自体構造をもったものであるとすれば強誘電相におけるTGSのふるまいはすべて分域構造の影響をうけているものと考えなければならない。

一方，TGSの転移点近傍のcriticalな性質を調べる実験等[7]において，より純粋な結晶を得る必要から，いわゆる「熱処理」がなされ，それ相当の効果をあげ得ることが判明したが，[8] 熱処理によってその分域構造に大きな変化があることも指摘されている。一般に，as grown のTGSはレンズ状の分域をもっているが，熱処理後，すなわち結晶を転移点以上まで加熱した後再び強誘電相までもってくると分域が再構成され細かいラメラー状になる。[9]~[12] そしてそのラメラー状の分域は時間の経過とともに次第に粗くなっていくが，この経時変化は極めて長時間におよぶ。[5,11,12]

我々の研究室ではTGSの分域構造に関する実験を種々行なってきたが，その熱処理効果について極めて定性的ではあるが，いくつかの重要な知見を得たのでその概略を報告する。

2．実験方法

2－1　単結晶及び試料の作製

あらかじめ3回以上再結晶させたTGS粉末より調整した母液から，徐冷法によって単結晶を作製した。作製温度は40℃近辺の強誘電相である。へき開および wet thread saw によって必要な大きさに切り出し試料とした。

2－2　熱処理の方法

熱処理は乾燥空気中で行ない，熱処理後は温度23℃・湿度55％の空気中に保持して，その後の分域構造の変化を追跡した。

2－3　分域構造の観察法

TGSの分域観察法はいろいろあるが，本実験においてはもっとも手軽で確実な水によるエッチング法を用いた。すなわち水で湿らせたろ紙で結晶をラッピングし，金属顕微鏡で観察した。このとき水と結晶の温度が極端に異なると thermal shock による分域があらわれるので，[13]この点に注意した。

3．実験結果及び考察

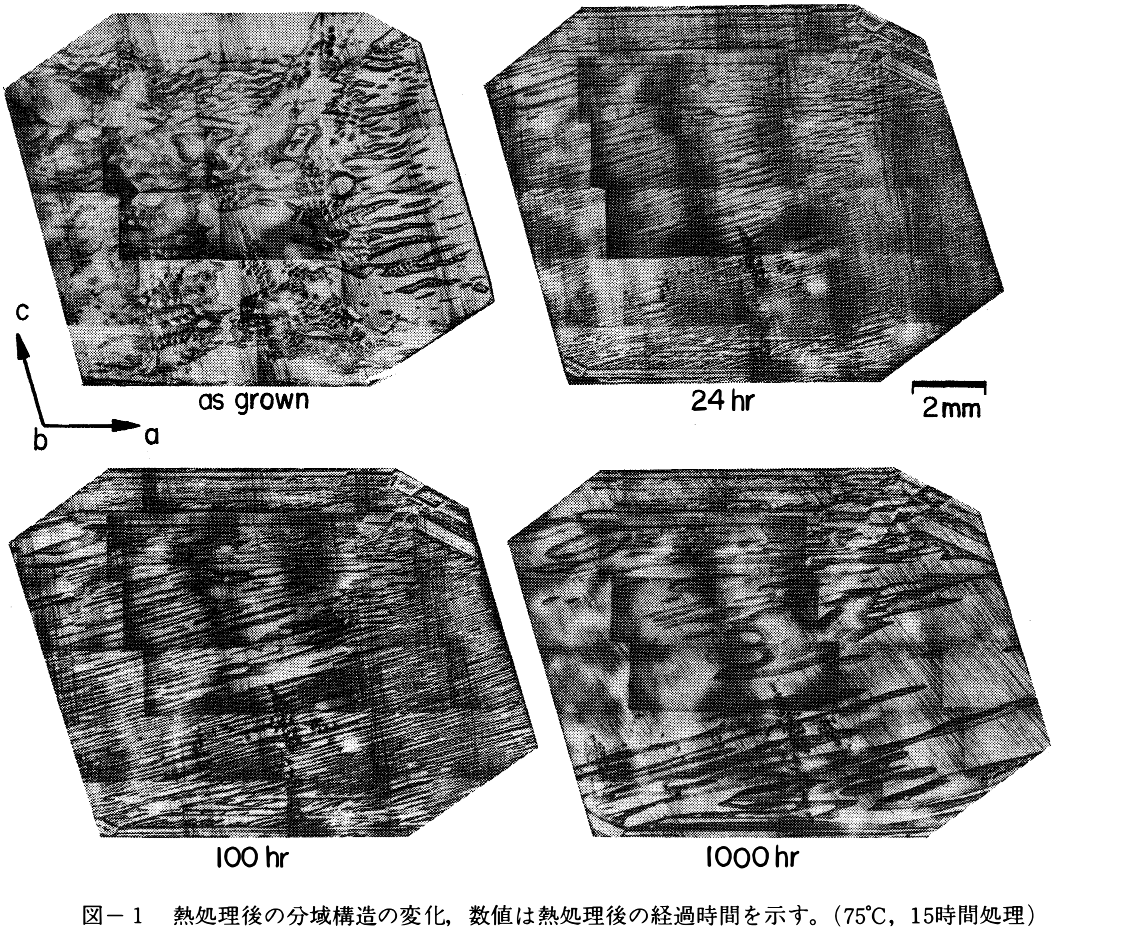
3－1　熱処理後の分域構造の経時変化

図－1は，75℃で15時間熱処理した結晶の経時変化の一部を示したものである。これは一個の単結晶の(０１０)面全体を示したもので，周囲はいずれも自然成長面と(０１０)面との交線である。図に示した結晶軸のとり方は Wood ら[14]によるもので，以下それに従って記述する。

水によるエッチングではプラス分域が深くエッチングされるので，[15]写真で黒く見える部分がプラス分域，ラッピングの跡の見える白い部分がマイナス分域である。熱処理前の結晶ではレンズ状の分域と(３０$\bar{2}$)面と一致する境界をもつ直線的な分域とがみられるが，熱処理直後はいわゆるラメラー状の細かい分域になる。(００１)面に近い周辺部では，(００１)，(１０１)，(３０$\bar{2}$)，(５０$\bar{2}$)面等と一致する極めて直線的な分域がある。時間の経過とともに分域は次第に粗くなり，一部レンズ状になるが，その変化は100日以上も続くことが確かめられた。

これらの写真からわかる通り，直線的でない一般的な分域の伸びている方向は明らかにC軸に垂直であり，[10, 16]以前にいわれていた[3]ように(１０$\bar{2}$)面ではない。

Gilletta は，(０１０)面の単位面積当りの分域境界の長さの２乗が時間に反比例することを報告して



図－１　熱処理後の分域構造の変化，数値は熱処理後の経過時間を示す。(75℃，15時間処理)

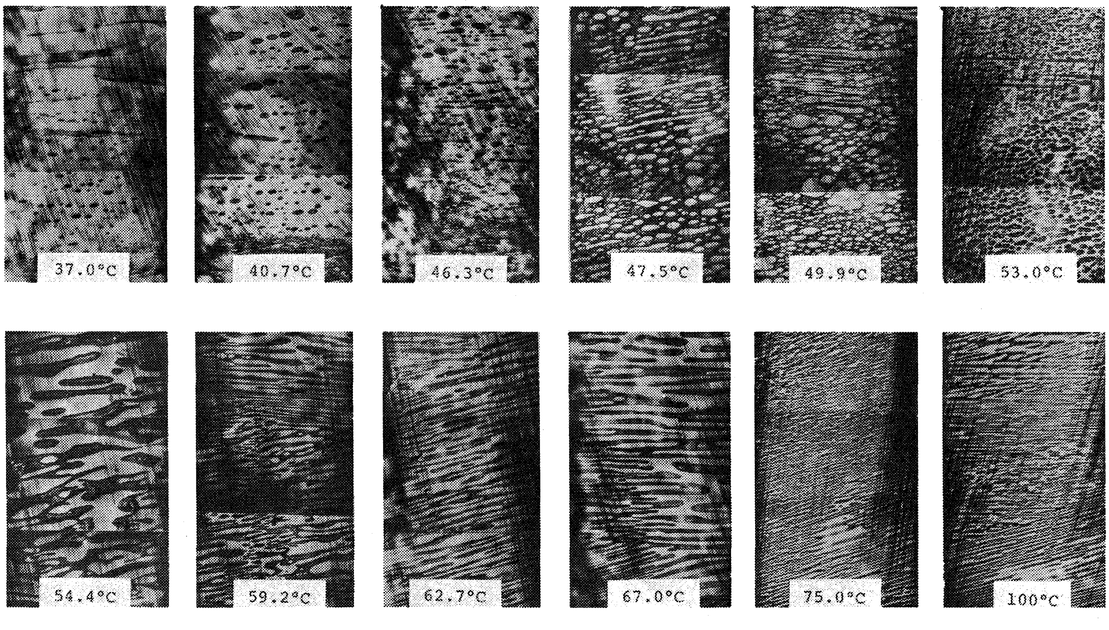
いるが[5]本実験においてはそのような単純な関係を得ることはできなかった。分域境界の長さは，たしかに時間の経過とともに小さくなっていくが，図－1でみられるとおり結晶内の場所によるちがいも相当にある。

強誘電体のもつ静電エネルギーの考察による「平衡」分域構造の研究は，ロッセル塩等においては成功をおさめているが[17] TGSの場合，ここに示したように極めて長時間におよぶ経時変化があるので，真の平衡分域構造を得ることが困難である。この点から言えばTGSに対するこの種の実験報告[18]には疑問が残ると思われる。

図－1の中央下部にみられるピットは種子結晶から伸びている転位によるもので，[19]熱処理によって変化は無いが，分域はこれらの転位とは無関係に構成され，かつ経時変化していることがわかる。分域壁の動的なふるまいに対して転位が影響をおよぼすことが報告されているが[15]ここに示したような経時変化においてまったく影響がないことは注目すべきことである。

3－2　熱処理温度による分域構造のちがい

図－2は熱処理温度を種々に変えた場合の分域構造を熱処理後24時間の時点で示したものである。熱処理時間はいずれも1時間である。各試料はそれぞれ母結晶の異なる場所から切り出されたものであることを考慮すれば，熱処理温度を変えることによって分域構造がほぼ連続的に変化していると言える。いずれの場合も熱処理直後は分域が細かく，時間の経過とともに粗くなっていくことは3－1で示したと同様であるが，特に注目すべき点は約70℃以上の高温での熱処理ではほとんど同じような細かいラメラー状となり，それより温度が低くなるにつれてラメラー状から次第にレンズ状に近くなってくることである。そして転移点(49.4℃)直上ではほとんど完全なレンズ状になる。さらに，転移点以下の熱処理でも分域が再構成されるが，約40℃以下の熱処理(というより単に少し温度を上げただけ)でも未処理のときの分域構造が残っているとはいえ熱処理による分域もあらわれてきていることがわかる。70℃以上で熱処理の効果がほぼ飽和していることは，転移点における誘電率の値から熱処理効果を評価した実験結果[8]に対応している。また，最近になって室温付

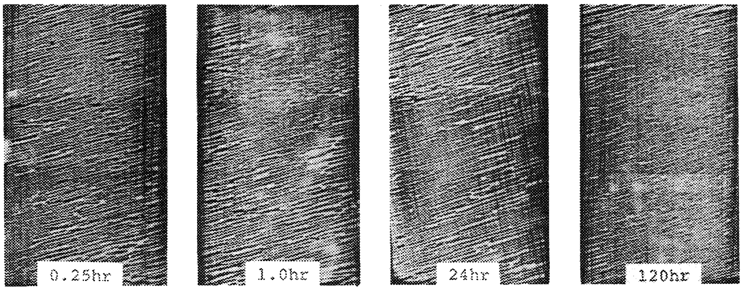


図－2　熱処理温度による分域構造の変化，いずれも1時間熱処理後24時間経過した時点で撮影(×8)

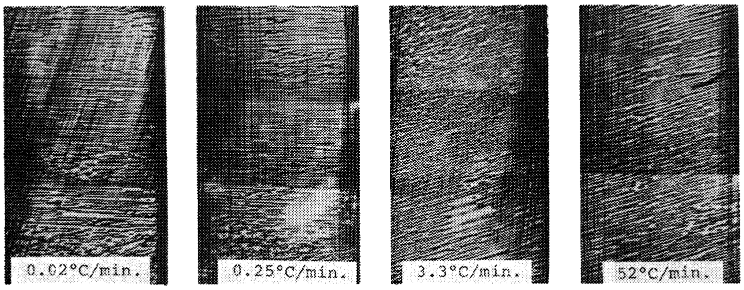
近における温度変化が分域構造の変化をもたらすことがバルクハウゼン効果の測定で確かめられているが,[20]本実験における低温の熱処理効果は一種のthermal shock[13]とも考えられる。

3－3　熱処理時間の影響

図－3は75℃で熱処理した結晶の熱処理後24時間経過した時点での分域構造であるが，熱処理時間をこのように広範囲に変化させても，その効果にはほとんど差異のないことがわかる。極めて短時間の熱処理は現実的には不可能であるから，実際上単に温度を（70℃以上まで）あげれば熱処理は充分であるといえる。しかし2－2で示したような比較的低温での熱処理も充分に時間をかければラメラー状の分域を示す程度にまでなるかどうかは，確認できなかった。



図－3　熱処理時間による分域構造の変化，75℃で熱処理後24時間経過したもの。（×８）



図－4　冷却速度による分域構造の変化，数値は転移点通過時の冷却速度を示す。75℃で１時間処理後冷却，転移点通過後24時間経過した時点で撮影（×８）

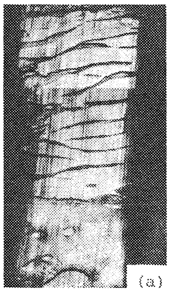
3－4　冷却速度の影響

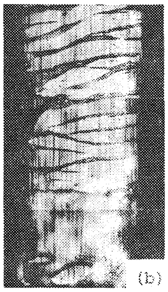
熱処理後の分域構造が冷却速度，とりわけ転移点通過時の冷却速度によってどのような影響をうけるか興味深いことであるが，75℃で１時間保持した後冷却速度を極端に変えた場合の，熱処理後（正確には転移点通過後）24時間の時点での分域構造を図－4に示した。個々の場合冷却速度は厳密には一様で無いが，図－4に示したように(転移点通過時の)冷却速度を３桁以上変えても分域構造にはほとんど差異が無い。すなわち分域構造に対する熱処理効果は，いわゆる「焼入れ」とは別種のものであり，強誘電相へ冷却されて自発分極発生と同時に構築される分域構造は，冷却速度によらない要因で決定されるものと考えられる。熱処理後のラメラーの巾は２～５μであるが,[9]これは転移点における一種の相関距離を示すものと考えられる。

なお，図－１～３および図－６，７で示した場合の冷却速度はいずれも３℃/min程度である。

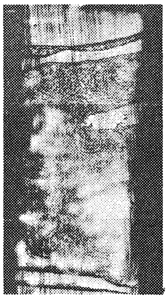
3－5　導体中での分域構造

分域構造が誘電体のもつ静電的エネルギーによって決定される[17]ものならば，結晶に電極がつけてある場合，あるいは結晶が導体にとりかこまれている場合等は空気中に放置されている結晶と異なる分域構造をもつことが期待される。ＴＧＳの場合はそもそ

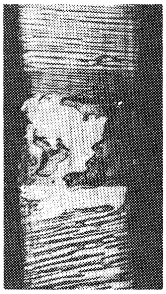




図－5　導体中での分域構造の変化（×8）
(a) as grown
(b) 水銀中に24時間保持



図－6　熱処理（75℃ 1時間）後，水銀中に24時間保持した結晶の分域構造（×8）



図－7　電極付着後熱処理（75℃ 1時間）した結晶の分域構造，中央部約⅓が電極付着部分である（×8）

も結晶作製は水溶液中で行なわれるのであるからas grownの結晶のもつ独特の分域構造が，単に静電エネルギーだけで決定づけられているとは考えにくい。そこでまず，as grownの結晶を水銀中にひたして長時間にわたって分域構造の変化を調査したが，少なくとも100時間程度では変化は認められなかった。図－5にas grownの結晶と水銀中に24時間ひたした結晶の分域を併せて示した。図－5(b)に見える小さな分域はエッチングの際のthermal shockによるものである。

一方，図－6は75℃で1時間熱処理し，結晶が室温まで冷えてから水銀中にひたして24時間経過した時点での分域構造である。もちろん熱処理直後は細かいラメラー状の分域であったのが，この図でわかる通り短時間のうちにほとんど単分域化している。また，図－7は金蒸着による電極を付けた結晶を熱処理した場合であるが，電極をつけた中央部約3分の1がほとんど単分域化している。

したがって，熱処理後の分域はas grownの場合とちがって動きやすくなっており，その粗大化という経時変化は極めてすみやかに進行する。as grownの結晶では，結晶作製の際に導入された歪等がそのまま残っているため分域が強固に固定されているものと思われる。

4．結　論

(1)．TGSの熱処理後の分域構造は，一般にC軸に垂直な方向に伸びた細かいラメラー状になるが，特定の面指数をもつ極めて直線的な分域壁もあらわれる。

(2)．分域構造からみるかぎり，熱処理効果は70℃付近で飽和し，それ以上温度をあげても変化は無い。

(3)．熱処理後の分域構造は，熱処理時間・冷却速度には依存しない。

(4)．70℃以下の熱処理では，熱処理温度が低いほどラメラー状からレンズ状へと連続的に変化していく。

(5)．転移点以下の熱処理でも分域構造は変化する。

(6)．熱処理後の分域は時間の経過とともに粗大化してゆくが，この経時変化は100日以上にもおよぶ。

(7)．経時変化の際の分域壁の移動は，転位には無関係に行なわれる。

(8)．熱処理後水銀中にひたした場合，あるいは電極を付けて熱処理した場合は，分域構造の経時変化は極めてはやく進行し短時間のうちにほと

んど単分域化する。

(昭和49年10月12日　日本物理学会にて発表.
(於　千葉工大))
(1976. 10. 20. 受付)

文　献

(1), S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona and R. Pepinsky; Phys. Rev. **107**(1957)1255.

(2). Landolt-Börnstein: Crystal and Solid State Physics (Springer, New York, 1969) New Series, III−3, p. 185.

(3). V. P. Konstantinova, I. M. Silvestrova and V. A. Yurin: Kristallografiya **4** (1959)125.

(4). H. Toyoda. S. Waku and H. Hirabayashi: J.Phys. Soc. Japan **14**(1959)1002.

(5). F. Gilletta: Phys. stat. sol. (a)**11**(1972)721.

(6). T. Krajewski and F. Jaroszyk: Acta. Phys. Pol. **A43**(1973)845.

(7). E. Nakamura, T. Nagai, K. Ishida and T. Mitsui: J. Phys. Soc. Japan **28**(1970)Suppl.,p.271.

(8). K. Deguchi and E. Nakamura: Acta cryst. **A28**(1972)Suppl., S176.

(9). N. Nakatani: Japan. J. appl. phys. **12**(1973)313.

(10). N. Nakatani: Japan. appl. Phys. **12**(1973)1723.

(11). F. Moraveto and V. P. Konstantinova: Kristallografiya **13**(1968)284.

(12). V. P. Konstantinova and I. Stankowska: Kristallografiya **16**(1971)158.

(13). A. G. Chynoweth and W. L. Feldmann: J. Phys. Chem. Solids **15**(1960)225.

(14). E. A. Wood and A. N. Holden: Acta cryst. **10**(1957)145.

(15). T. Nakamura and H. Nakamura: Japan. J. appl. Phys. **1** (1962)253.

(16). J. Hatano, F. Suda and H. Futama: J. Phys. Soc. Japan **41**(1976)188.

(17). T. Mitsui and J. Furuichi: Phys. Rev. **90**(1953)193.

(18). B. A. Strukov, V. A. Meleshina, V. I. Kalinin and S. A. Taraskin: Kristallografiya **17**(1972)1166.

(19). A. Izrael, J. F. Petroff and A. Authier: J. Cryst. Growth **16**(1972)131.

(20). V. P. Konstantinova, N. M. Minyushkina, V. S. Rumyantsev and V. M. Rudyak: Kristallografiya **20** (1975)1296.