

焦電検出法を用いた硫酸グリシンの強誘電分域構造の観察

早川 孝一, 井上 裕康, 中谷 訓幸

1. はじめに

硫酸グリシン (TGS: $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) は、最もよく研究されている強誘電体のひとつで、キュリー温度 $T_c \approx 49^\circ\text{C}$ で二次の強誘電相転移を示す。 T_c 以上の常誘電相では単斜晶系の点群 $2/m$ に属し、 T_c 以下の強誘電相では b -軸方向に自発分極 P_s が発生し、 b -軸に垂直な鏡映面が消滅して点群 2 となる¹⁾。実際の TGS 単結晶では、 P_s が $+b$ 方向を向いた領域と $-b$ 方向を向いた領域とに分かれ、いわゆる 180° 分域構造を形成する。

強誘電体の分域構造の観察には、偏光を用いる光学的方法が最も一般的であるが、TGS の場合には、その対称性のためこの方法を用いることはできない。したがってその分域構造の観察は、主としてエッチング法、装飾法、粉末法、へき開法、液晶法等で行われており、さらに SEM や X 線トポグラフィを用いる方法でも調べられてきた。これらの方法を用いることによって、分域の静的構造に関しては多くのデータが得られている。しかしこれらの方法はいずれも、分域の動的特性を観察することには適していないため、TGS の分極反転機構に関しては、かならずしも十分な解明がなされているとはいえない。

そこでわれわれは、焦電検出法による分域構造の観察を試みることにした。この方法は、Fig.1 で示したように細く絞った熱線で強誘電体結晶表面を照射し、温度変化によって生じる焦電電流の大きさと符号から、照射位置の自発分極の大きさと符号を求めるものである。このとき熱線を結晶表面上で二次元的に走査すれば、分域構造に対応したパターンが得られる。これは Hadni²⁾ によって初めて実用化された方法で、分域の動的特性の研究にも利用できるものである。これまで、GASH³⁾、TGS 薄膜⁴⁾、 NaNO_2 薄膜⁵⁾ の分域観察に用いられている。

われわれは熱線としてレーザーダイオード (半導体レーザー) を使い、X-Y ステージで結晶試料を走査することにより、焦電検出法による分域観察装置を作製した。この報告では、装置の概要と、実際に得られた TGS の分域パターンを報告する。

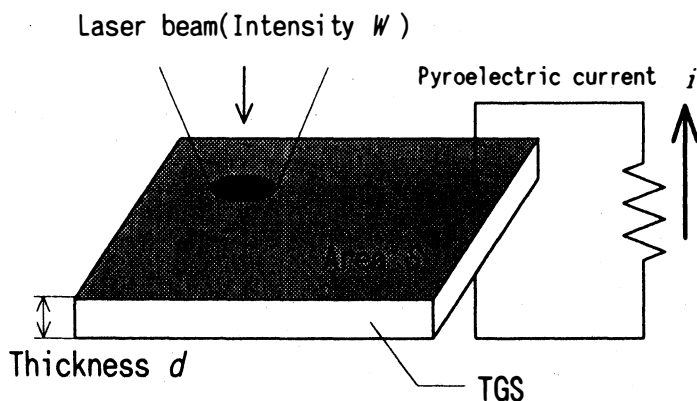


Fig.1 Pyroelectric current generated by laser beam.

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いた試料は、水溶液徐冷法によって作製した TGS 単結晶から切り出した。まず強誘電軸 (b -軸) に平行な棒状結晶を切り出し、それを b -軸に垂直なへき開によって板状にし、さらにへき開面を水で研磨することにより、厚さ $0.2 \sim 0.5$ mm、面積 $0.2 \sim 0.4 \text{ cm}^2$ の試料を作製した (Fig.2 (a))。

このようにして作製した TGS 試料の、 b -軸に垂直な両面に金を真空蒸着して電極とした。照射されるレーザー光のエネルギー吸収を高めるため、片方の面にはさらに炭素を蒸着した (Fig.2 (b))。

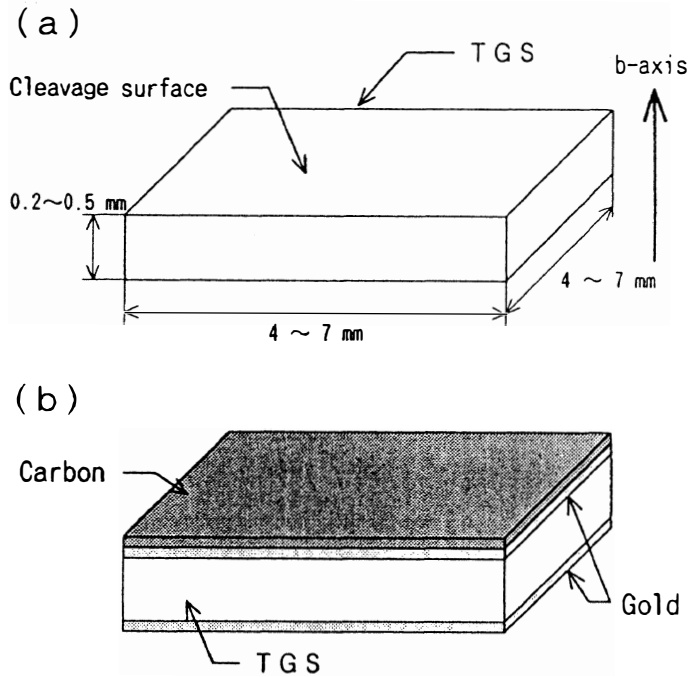


Fig.2 TGS specimen for domain observation by the pyroelectric probe technique.

2.2 測定装置の概略

Fig.3 にわれわれが作製した装置の概略を示す。

レーザーダイオードからのレーザー光を、光学顕微鏡を利用して TGS 試料表面で焦点をむすぶようにした。試料は X-Y パルスステージで二次元的に走査し、そのときの焦電信号は、増幅器を経てデジタルストレージスコープへ送られ、AD 変換される。コンピュータ (HP-340) によって、デジタルストレージスコープ・X-Y ステージ・レーザーダイオード変調用の発振器の制御、および焦電信号のデータ処理を行い、分域パターンがディスプレイに表示されるようにした。

2.3 レーザーダイオード

出力 20mW、波長 680nm のレーザーダイオード (ネオアーク: LDP-6820H、使用素子は東芝: TOLD-9140) を用いた。レーザーダイオードは金属顕微鏡 (オリンパス: VANOX) のカメラ装着位置にセットし、対物レンズを通して TGS 試料表面に焦点を合わせた。このように顕微鏡を利用すると、レーザー光の焦点合わせや、試料位置の確認を容易に行うことができる。試料表面上の焦点の直径は、使用する対物レンズによって異なり、ナイフエッジ法で測定したところ、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であった。

レーザーダイオードの出力は 20mW であるが、出射効率や光路途中にあるレンズ・ミラーなどによってもとの約 10% 程度に減衰し、実際に試料表面に照射されている強度は約 2 mW である。

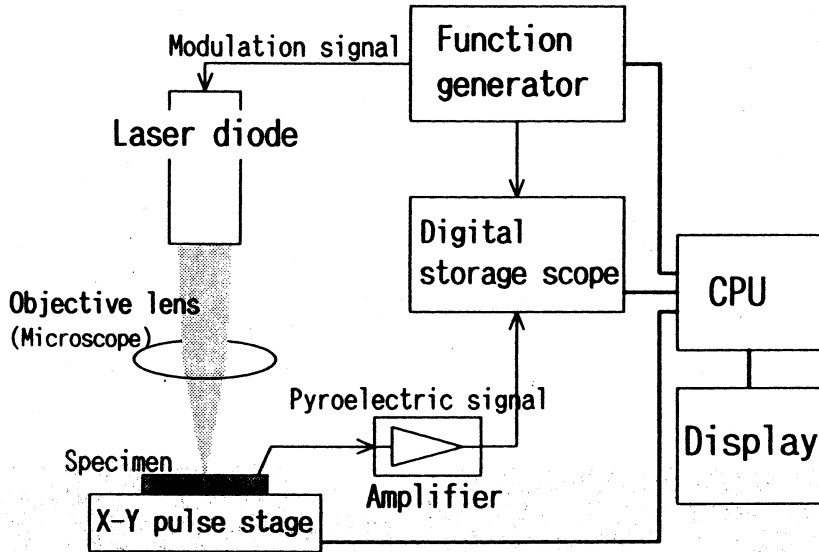


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental system.

2.4 焦電信号

レーザーダイオードの出力は、発振器（NF：1920A）からの500Hz矩形波によってon-off変調される。変調されたレーザー光の焦点を試料表面に合わせると、局部的に温度が上下する。そのとき強誘電体の焦電効果によって、その局所温度の時間変化が電極間に焦電電流を生じさせる。この焦電電流が増幅器で増幅されて、デジタルストレージスコープで観測される。これがその焦点位置における焦電信号となる。

焦電信号の大きさの程度をみるため、単分域状態の試料にレーザー光を照射した場合を仮定する。Fig.1で示したように、電極面積を S とすると、焦電電流 i は

$$i = S \frac{dP_s}{dt} = S \lambda \frac{dT}{dt}$$

で与えられる。ここで T は温度、 $\lambda = dP_s/dT$ は焦電係数である。吸収される光の強度（ワット数）を W 、試料の厚さを d 、密度を ρ 、比熱を c とすると、温度上昇速度は

$$\frac{dT}{dt} = \frac{W}{\rho S d c}$$

であり、したがって

$$i = \frac{\lambda W}{\rho d c} \quad (1)$$

となる。すなわち、焦電電流は吸収される光強度に比例し、試料の厚さ d に反比例する。ここで室温における TGS の焦電係数 $\lambda = 3 \times 10^{-4} \text{C/m}^2 \cdot \text{deg}$ 、密度 $\rho = 1.69 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、比熱 $c = 1.3 \times 10^3 \text{J/deg} \cdot \text{kg}^{-1}$ を用い、 $W = 2 \text{mW}$ 、 $d = 0.5 \text{mm}$ を代入して計算すると、 $i = 5 \times 10^{-10} \text{A}$ となる。このように焦電信号は非常に微弱であるので、演算増幅器 (BB: OPA128LM) を用いて、 $1 \text{V}/1 \text{nA}$ の増幅度をもつ電流増幅器を作製した。

レーザーダイオードの変調波形と焦電信号との関係を Fig. 4 に示した。Fig. 4 (a) は試料表面の焦点位置がプラス分域上にあるとき、Fig. 4 (b) はマイナス分域上にあるときである。いずれも、上が変調信号 (500Hz/0-5V 矩形波)、下が焦電信号である。レーザーダイオードは、変調信号が 0V で発光 (on) し、5V で消光 (off) する。(a) の場合には、レーザー光で温度が上昇するとマイナスの焦電電流が流れるので、焦電信号と変調信号の位相が一致する。それとは反対に、(b) の場合には、温度が上昇するとプラスの焦電電流が流れるので、変調信号と位相が 180° ずれる。このことから、分域の自発分極の向きと大きさの情報は、それぞれ、焦電信号の位相と振幅から得られる。

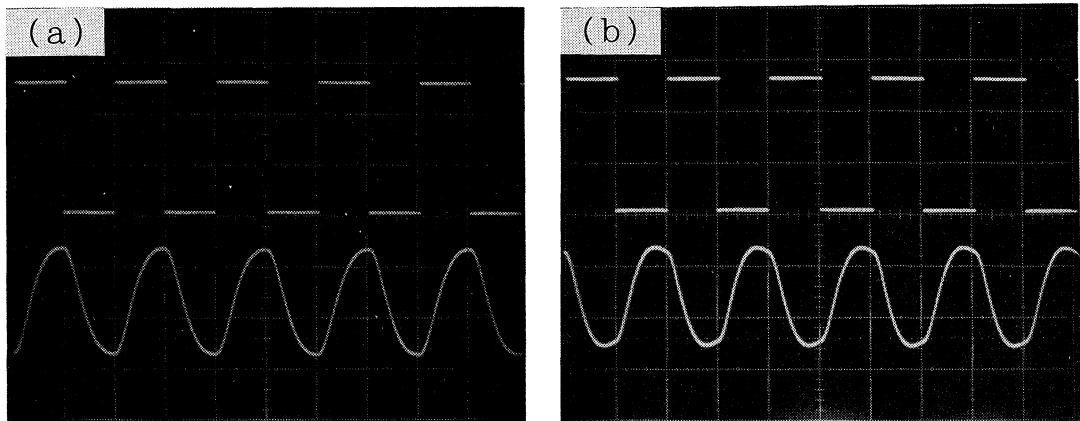


Fig. 4 Rectangular wave (500Hz/0-5V) for modulation of laser diode (upper), and pyroelectric signal (lower). The laser beam is focused on the positive domain (a), and on the negative domain (b).

2.5 走査方法

TGS 試料は、顕微鏡の試料台上にセットした X-Y パルスステージ (中央精機: MM40-XY) に取り付けて二次元的に走査した。走査領域は $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2 \sim 10 \times 10 \text{mm}^2$ である。

走査方法は、まず 1 秒間で X 方向に 1 回走査する。このときの焦電信号とレーザー光の変調信号とが、デジタルストレージスコープで AD 変換されて、コンピュータに送られる。コンピュータによって強度と位相差が解析されるが、レーザー光は 500Hz で変調されているので、1 周期ごとにこの解析を行えば、X 方向の直線上で 500 点の分極の大きさと方向が得られる。このような走査を Y 軸方向に 250 回行う。したがって走査領域の画素数は 500×250 となる。実際の一画面の走査に要する時間は約 30 分である。

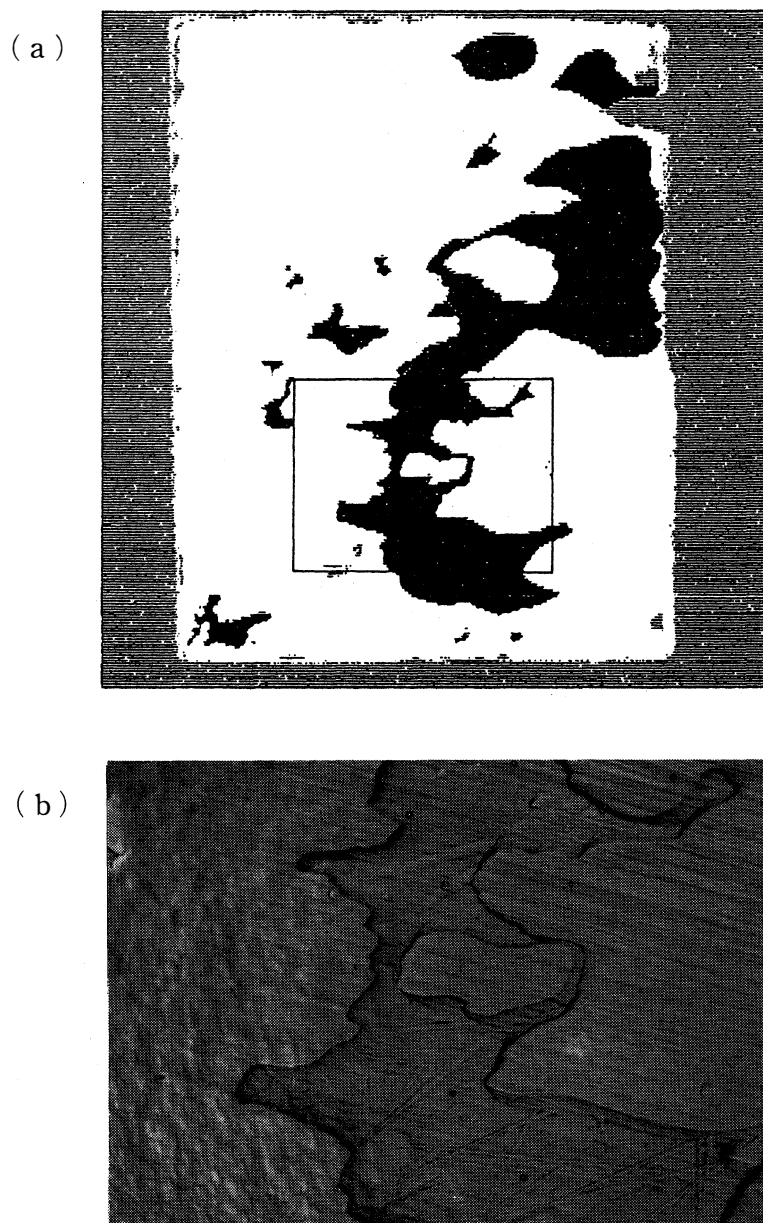


Fig. 5 (a) Domain pattern of TGS obtained by the pyroelectric probe technique. Scanning area is $6 \times 6 \text{mm}^2$.
(b) Etching pattern corresponding to the area marked in (a).

2.6 分域構造の表示

コンピュータの解析で得られた結果は、ディスプレイ上に明暗で表示されて、分域パターンが得られる。すなわち自発分極の異なる方向として、明るい点または暗い点として表示される。焦電信号が得られない領域（試料の電極外など）や、信号が弱くて分極方向の判断ができない領域は、ディスプレイ上に灰色で表示されるようにした。

3. 実験結果と検討

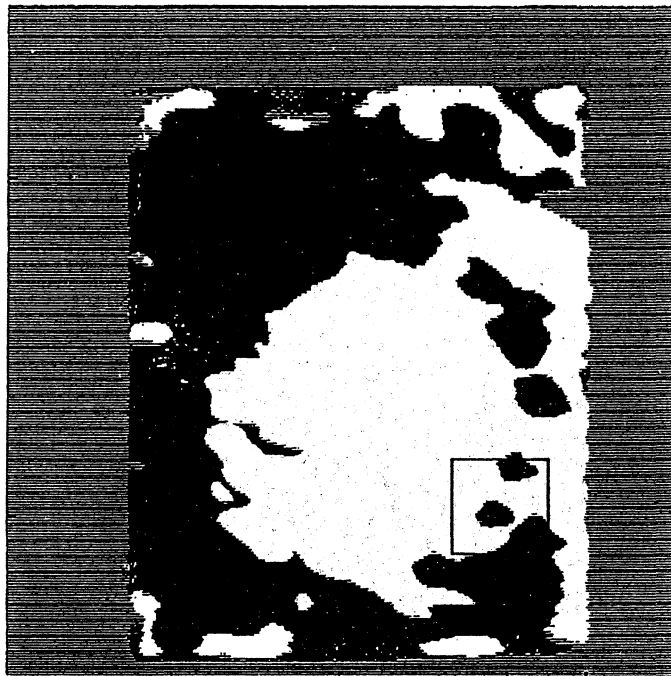
本装置で得られた TGS の分域パターンの一例が、Fig. 5 (a) に示してある。走査領域は $6 \times 6 \text{ mm}^2$ であり、明暗のコントラストで試料全体の分域構造が明瞭にあらわれている。試料の外側は灰色で示されている。右側上部のリード線の接触部も、焦電信号があらわれないので、灰色で示されているのがわかる。試料端部でわずかに見られる灰色の部分は、電極が剥離した部分と考えられる。

エッチング法による分域パターンと比較するため、この試料を水でエッチングした像が、Fig. 5 (b) である。これに対応する部分が、Fig. 5 (a) に示してある。両者はきわめて正確に一致している。水でのエッチング法では、プラス分域がマイナス分域より深く腐食されること⁶⁾を考慮すると、Fig. 5 (a) の明るい領域がプラス分域、暗い領域がマイナス分域であることがわかる。

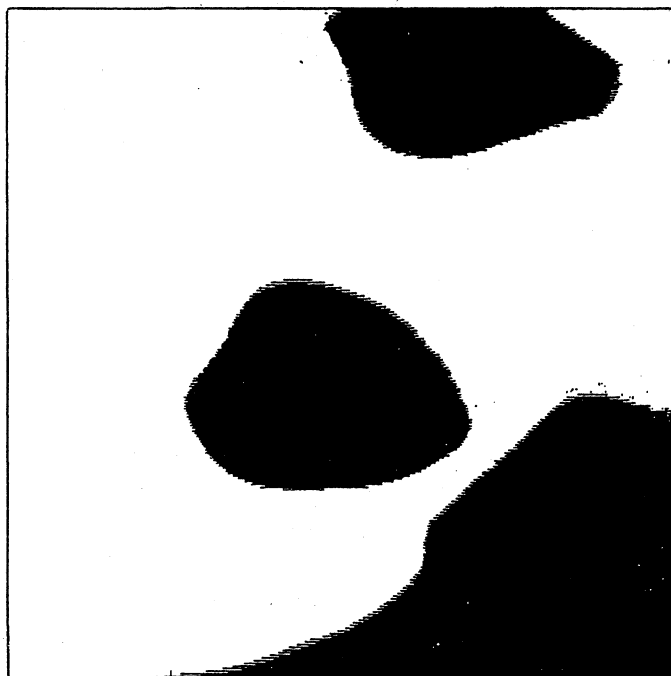
Fig. 6 (a) は別の試料で得られた分域パターンで、走査領域は $7 \times 7 \text{ mm}^2$ である。この図に示された $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の領域を走査して得たパターンが Fig. 6 (b) である。このように拡大した場合でも、きわめて明瞭に分域構造が示されている。この図の中央部分の $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ の領域を走査したのが Fig. 6 (c) である。分域境界付近に数 μm の幅の灰色の領域が見られるが、これはこの場合の入射レーザー光の焦点の直径（約 $6 \mu\text{m}$ ）にほぼ相当している。しかし焦電信号のデータ処理によっては、さらに分域境界を明確にすることも可能であるので、この観察方法における最高分解能は、X-Y ステージの位置再現精度（ $\pm 1 \mu\text{m}$ ）に近いものと考えられる。これまで行われてきた他の多くの分域観察法における分解能と比較すると、本研究での観察方法は、最も分解能の高い方法のひとつに入るものと考えられる。

しかし焦電検出法の最も大きな特長は、電極を付けた状態のまま、まったく非破壊的に分域構造の観察が行える点にある。したがって他の電氣的測定、たとえば誘電率や履歴曲線の測定とまったく同一条件で、分域構造の観察が可能である。とくに TGS の場合には、これまであまり研究の進んでいない分極反転過程が連続的に観測可能である。実際にこれまで Hadni らによる研究報告がある⁴⁾。しかし、これまでの焦電検出法による分極反転過程の測定は、厚さが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の薄膜強誘電体に限られてきた^{4,5)}。なぜなら、式(1)で示されているとおり、焦電電流は結晶試料の厚さに反比例するので、薄くなれば十分な焦電信号が得られなかったためである。このような薄膜試料では表面層の影響が大きく、本来の分域の動的特性を調べることができないと考えられる。本研究では十分に厚い TGS 結晶での分域観察が可能となったので、本来の分域の動的特性解明に利用できるものと期待される。

(a)



(b)



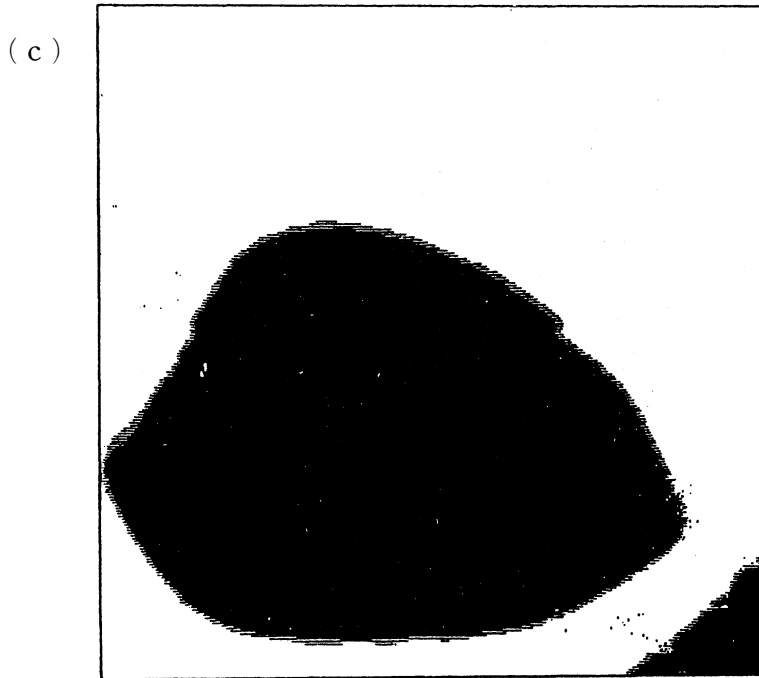


Fig. 6 Domain patterns of TGS obtained by the pyroelectric probe technique. The scanning area of (b) is marked in (a), and the area of (c) is the central part of (b). The scanning area: (a) $7 \times 7 \text{mm}^2$, (b) $1 \times 1 \text{mm}^2$, (c) $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2$.

参考文献

- 1) Landolt-Bornstein: Crystal and Solid State Physics (Springer, New York, 1990) New Series, Vol. III/28b, p. 206.
- 2) A. Hadni: J. Physique **24**(1963)694.
- 3) F. Aikawa, J. Hatano, M. Date, T. Furukawa and H. Futama: J. Phys. Soc. Jpn. **58**(1989) 1063.
- 4) A. Hadni and R. Thomas: Phys. Status Solidi (a) **31**(1975)71.
- 5) R. Krug, P. Wurfel and W. Ruppel: Ferroelectrics **139**(1993)17.
- 6) A. Sawada and R. Abe: Jpn. J. Appl. Phys. **6**(1967)699.

Observation of Ferroelectric Domain Structure of Triglycine Sulfate by Pyroelectric Probe Technique

Kouichi Hayakawa, Hiroyasu Inoue and Noriyuki Nakatani

Ferroelectric domain structures of triglycine sulfate (TGS) were observed by pyroelectric probe technique. A laser diode of 680nm/20mW was used as a radiation source. The laser beam modulated at 500Hz was focused on the surface of TGS specimen. The specimen was two-dimensionally scanned by an X-Y pulse stage controlled by personal computer. Analyzing the intensity and phase of pyroelectric signal, we obtained high resolution domain patterns. Imaging an area of $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2 \sim 10 \times 10 \text{mm}^2$ (500×250 pixels) takes about 30min.

〔英文和訳〕

焦電検出法による硫酸グリシンの強誘電分域構造の観察

早川 孝一, 井上 裕康, 中谷 訓幸

硫酸グリシン (TGS) の強誘電分域構造を焦電検出法で観察した。照射源として 680nm/20mW のレーザーダイオードを用いた。レーザービームは 500Hz で変調し, TGS 試料の表面で焦点をむすばせた。試料はパソコン制御の X-Y パルスステージで二次元的に走査した。焦電信号の強度と位相を解析することにより, 高分解能の分域パターンを得ることができた。およそ 30 分で $10 \times 10 \text{mm}^2 \sim 0.5 \times 0.5 \text{mm}^2$ (500×250 ピクセル) の領域の像を得ることができる。