

リンをドーピングした硫酸グリシン単結晶の作製とその強誘電的特性

吉尾 雅一, 中谷 訓幸

1. 結 言

硫酸グリシン (TGS : $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) は、最も良く知られた強誘電体のひとつであり、赤外線検出器などへの応用が行われている。TGS単結晶は、水溶液から比較的容易に作製される。キュリー点は約49℃である。この結晶は、キュリー点以上の常誘電相では、単斜晶系の点群 $2/m$ に属し、対称中心を持っている。キュリー点以下の強誘電相では、 b 軸に平行に自発分極 P_s が生じ、鏡映面が失われて点群は2となる。

赤外線検出器におけるTGS単結晶の性能を改善するために、これまで多くの不純物をドーピングしたTGS単結晶が研究されてきた。例えば、L- α -アラニンをもドープしたTGS (LATGS)は、結晶中に内部バイアス電場 E_b が発生することがわかっている。¹⁾ また、サルコシンをもドープする(SarTGS)ことでも、 E_b が発生すると報告されている。²⁾ L- α -アラニンやサルコシンは、グリシンと同じアミノ酸の一種であり、分子構造がよく似ている。そのため結晶中のグリシン分子の一部がそれらに置き換わり、分極反転を阻害し、内部バイアス電場が発生すると考えられている。

TGS結晶の性能をさらに改善する目的で、硫酸の一部をリン酸に置き換えたTGSPやLATGSP結晶についての報告もなされている。^{3~5)} この場合、TGS結晶中の SO_4^{2-} 四面体の一部が PO_4^{3-} 四面体に置き換わると考えられるが、その効果についてあまりよくわかっていない。そこで我々は、TGSにリンをもドープしたTGSP単結晶を作製し、その強誘電的特性を調べたので、その結果を報告する。

2. 単 結 晶

2.1 単結晶の作製

TGSP単結晶は、水溶液徐冷法によってキュリー温度以下で作製した。グリシンとともに母液に溶かしこむ H_2SO_4 の一部を H_3PO_4 に置き換えることによって、リン濃度の調整を行った。今回の実験ではリン濃度が10, 20, 30, 40, 50mol%の5種類の母液から作製した。それぞれの溶液から得られた結晶をTGSP(10), TGSP(20), TGSP(30), TGSP(40), TGSP(50)と表示することにする。

まず、各母液から少量を取り分け、そこから自然冷却によって析出した微小結晶(2~4 mm)を、種結晶とした。次に、恒温水槽中の容器に母液を入れ、水槽中の温度を飽和温度に設定する。飽和温度は、母液中に試しの種結晶をつるして、結晶の溶け具合や成長具合を観察することで調整した。

最後に、四つのプロペラの先にナイロン糸で種結晶をつるし、母液中に静かに投入する。プロペラは、容器中の母液の濃度を均一にするためにゆっくりと回転させた(10rotation/min)。徐冷は、0.02~0.2℃/dayの割合で行った。約50日で、5~12gの結晶が成長した。

なお、後で記述するように、結晶中のリン濃度は、母液濃度と比べて極めて低い。したがって溶質の析出による結晶成長が進行するにつれ、母液のリン濃度は次第に高くなる。結晶成長の開始時に母液中にとけ込んでいる溶質の量と、析出した結晶の量から算出すると、結晶成長終了時の母液濃度の相対的な上昇は、10%程度である。

2.2 結晶形

得られた結晶の形は、いずれも $+b$ 側と $-b$ 側が対称で、点群 $2/m$ の対称性を示している。母液濃度の低いTGSP(10)やTGSP(20)は、純粋なTGSとほとんど同じような結晶形を示すが、母液濃度が高くなると、結晶形に次第に変化が現れる。

Fig. 1に、純粋なTGS, TGSP(30), およびTGSP(50)の結晶形を示す。リン濃度の大きい結晶ほど(010)面(b 軸に垂直な面)が広く現れることがわかる。これは(010)成長領域にリンがドーピングされやすく、それが結晶の(010)方向の成長を阻害し、その結果、他の面よりも相対的に成長が遅れたものと考えられる。逆に $(\bar{1}11)$, (101), (100)面は、リン濃度が高いものほど小さくなった。

結晶形の変化を定量的に調べるため、結晶の c 軸方向の大きさ((001)面と $(00\bar{1})$ 面との距離)と b 軸方向の大きさとの比を測定した。これは結晶の c 軸方向と b 軸方向の平均成長速度の比 v_c/v_b を示す量

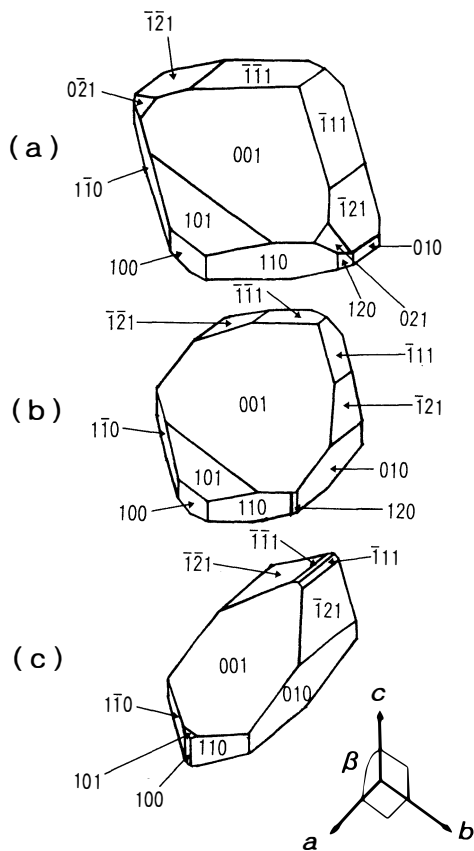


Fig. 1. General crystal form of (a) pure TGS, (b) TGSP(30), and (c) TGSP(50).

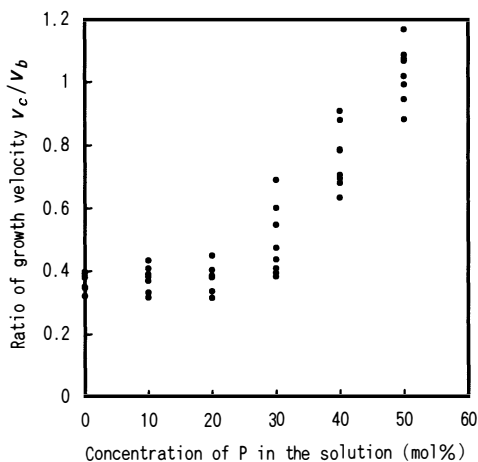


Fig. 2. Ratio of growth velocity v_c/v_b as a function of concentration of P in the solution.

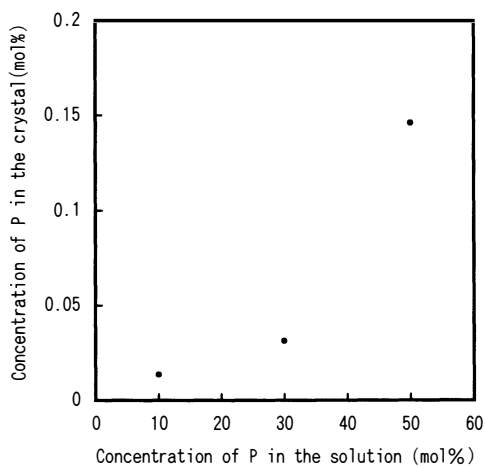


Fig. 3. Concentration of P in the crystal vs. its concentration in the solution.

である。各濃度ごとに8つの結晶を調べた結果が Fig. 2 に示してある。多少のバラツキはあるが、0~20mol%まではそれほど変化は見られないが、30mol%からは徐々に値が大きくなり、50mol%のとき、 v_c/v_b の平均値は1以上になった。このことから、(010)方向の成長が遅れているということがわかる。

2.3 結晶中のリン濃度

実際に作製された結晶には、どの程度の割合でリンがドーブされているかを調べるため、TGSP(10)、TGSP(30)、TGSP(50)について、化学分析を行った。

リン分の分析は、モリブデンブルー法で発色させ、吸光度を測定して行った。

結果を Fig. 3 に示す。母液濃度の高いものほどリンが多く含まれるが、結晶中へはごくわずかしかがドーブされていないことがわかる。結晶中の濃度は、母液濃度の数百分の一以下である。

2.4 格子定数

リンのドーブによる格子定数の変化を調べるため、純粋なTGSとTGSP(50)の、粉末法によるX線回折を行った。その結果、両者の回折ピークはほぼ完全に一致し、文献に報告されているような格子定数の変化^{3,5)}はまったく見られなかった。

3. 強誘電特性

3.1 履歴曲線

作製した結晶を、 b 軸に平行な棒状に切りだし、それを b 軸に垂直なへき開によって厚さ約1mm、面積約0.2cm²の板状にする。 b 軸に垂直な両面に金を真空蒸着して電極とした。その試料をソーヤ・タワー回路にセットし、50Hz、三角波の電場を与えながら P - E 履歴曲線を観察する。

Fig. 4に、得られた履歴曲線の例を示す。(a)は、純粋なTGSの履歴曲線である。印加電場の振幅 $E_0=300$ kV/mで抗電場 E_c は59kV/m、自発分極 P_s は0.0292 C/m²である。(b)は、TGSP(30)の履歴曲線である。 $E_0=300$ kV/mで、 E_c は150kV/mであった。さらに、(c)のTGSP(40)は、 $E_0=300$ kV/mでは完全に反転せず、 $E_0=500$ kV/mまで印加すると、 E_c は240kV/mもの値を得た。このようにリンのドーブによって E_c は非常に大きくなることがわかった。その一方で、 P_s はあまり変化はみられず、測定精度を考慮すれば、純粋なTGSとの違いは確認できなかった。また内部バイアス電場 E_b は、いずれの場合もほとんど0であった。このことは、いずれの結晶も多分域構造を示すことから

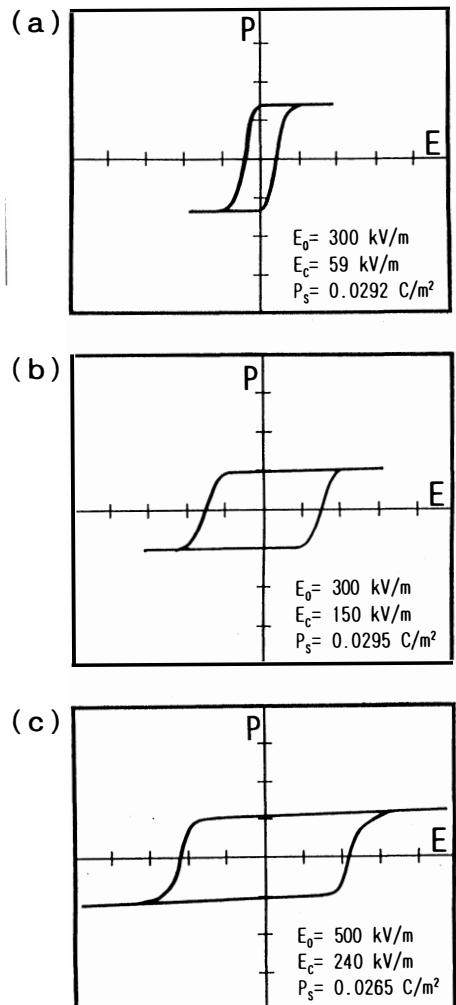


Fig. 4. Hysteresis loop of (a) pure TGS, (b) TGSP(30), and (c) TGSP(40).

も確認された。

Fig. 5は、各濃度のいくつかの試料について、抗電場を測定したものである。母液のリン濃度が高いものほど抗電場が大きくなった。特にTGSP(50)では、抗電場が急激に大きくなり、最大で約700kV/mもの値を得た。また、リン濃度が高くなるにつれバラツキが出るが、これは次に示すようにリン濃度の高いものほど、各成長領域の抗電場の差が大きいためである。

3.2 抗電場の分布

抗電場 E_c の分布は、板状に切り出した結晶に、直径約1mmの微小水銀電極を用いて履歴曲線を観察することで測定できる。Fig. 6に、TGSP(30)単結晶の種結晶の+b側から切り出した、厚さ約1mmの板状試料内の抗電場の分布を示す。抗電場は純粋なTGSにおける40~60kV/mよりも全体的に大きい値を示している。そして断面の中心部に、特に大きい抗電場が集中している。この部分は、(010)成長領域であり、先に述べたようにリンが最も多く含まれていると考えられる領域である。逆に、(101)領域、(001)領域では、最も小さい値を示した。

このような抗電場の分布は、他の濃度の母液から作製した結晶中でも同じように確認された。

4. ま と め

- (1) TGSP結晶中のリン濃度は極めて低く、母液濃度の数百分の一である。
- (2) TGSP結晶中では、 SO_4^{2-} 四面体の一部が PO_4^{3-} 四面体と置き換わっているものと考えられる。一般に、結晶中の PO_4^{3-} 四面体は、 SO_4^{2-} 四面体よりいくぶん大きいと言われている。⁶⁾しかし、TGSP中のリン濃度が極めて低いため、結晶格子にあまり大きな影響は与えていないものと考えられる。したがって容易に検出できるほどの格子定数の変化は無いであろう。
- (3) リンのドーブは結晶形に明白な影響を与える。特に母液濃度が30mol%以上では、(010)面が非常に発達してくる。これは(010)成長領域にリンがドーブされやすく、それによってb軸方向の成長

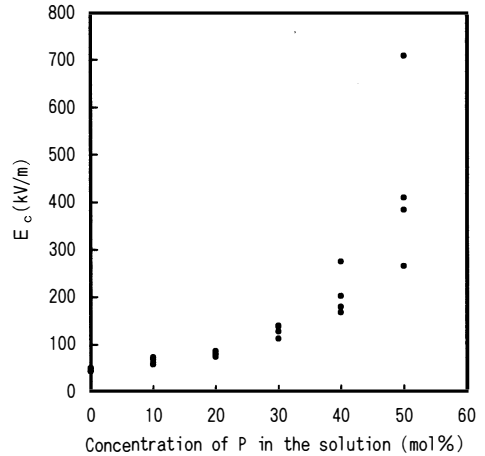


Fig. 5. Dependence of the coercive field E_c on the concentration of P in the solution.

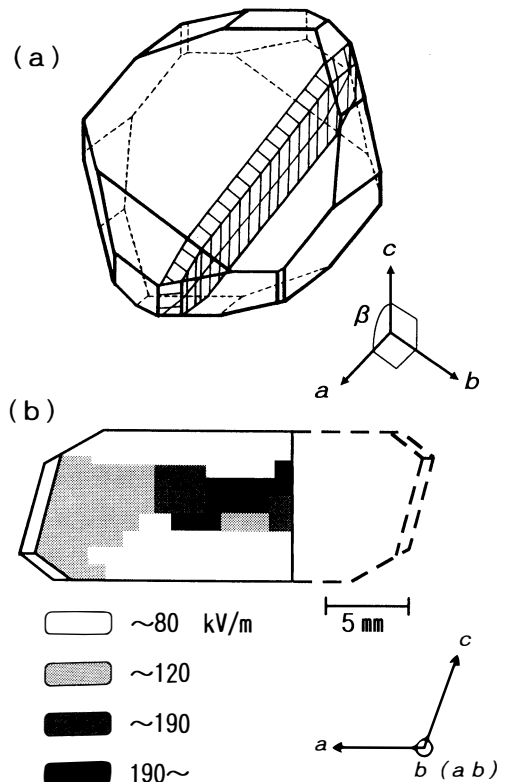


Fig. 6. (a) Crystal plate cut from TGSP(30). (b) Distribution of coercive field E_c in the plate.

速度が相対的に低下するためである。

- (4) しかし、結晶全体の形は、点群 $2/m$ の対称性を示している。このことは、次に示すようにリンのドーピングでは内部バイアス電場が発生しないため、結晶が多分域状態を示すことに対応している。
- (5) P - E 履歴曲線の観測では、内部バイアス電場 $E_b = 0$ であり、自発分極 P_s にはあまり変化は見られない。しかし、抗電場 E_a はリンのドーピングとともに、急激に大きくなることがわかった。また、同一結晶内でも(010)領域の E_a が非常に大きいことが判明した。これは、(3)で述べた事とともに、リンは(010)領域内に多く入り込むことを示している。
- (6) リンのドーピングによって結晶中に入り込む過剰電荷と、結晶格子に発生するひずみが、グリシン分子の反転を妨げ、分域壁の移動を阻害していると考えられる。したがってリン濃度が高くなるにつれ E_a が大きくなるのであろう。

なお、TGSP結晶における誘電率の温度依存、キュリー温度 T_c 、分域構造の経時変化、スイッチング特性に関する測定等を現在実施中である。

謝 辞

リンの化学分析をしていただいた燐化学工業株式会社、ならびに本研究を進めるにあたり協力をいただいた卒業生の五十嵐明君、折田純哉君に謝意を表します。

参考文献

- 1) E.T. Keve: Philips Tech. Rev. **35** (1974) 247.
- 2) N. Nakatani: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4268.
- 3) Y. Kim and G.Park: Ferroelectrics **146** (1993) 99.
- 4) G. Ravi, S. Anbukumar and P. Ramasamy: J. Cryst. Growth **133** (1993) 212.
- 5) G. Ravi, S. Anbukumar and P. Ramasamy: Mater. Chem. Phys. **37** (1994) 180.
- 6) *International Table for X-Ray Crystallography*, eds. N.F.M. Henry and K. Lonsdale (The Kynoch Press, Birmingham, 1969) vol. 3, p. 271.

Crystal Growth of Phosphorus-Doped Triglycine Sulfate and its Ferroelectric Properties

Masakazu Yoshio and Noriyuki Nakatani

Single crystals of phosphorus-doped triglycine sulfate (TGSP) have been grown from aqueous solution by slow-cooling method. The concentration of phosphorus in the crystal is several hundreds times lower than in the solution. The general crystal form is affected by the doping. The (010) surfaces develop notably in the crystal grown from highly concentrated solution. The ferroelectric properties were investigated by the examination of P - E hysteresis loop. Although the spontaneous polarization P_s is hardly affected by the doping, the coercive field E_c becomes considerably intenser with doping, especially in the (010) growth region. In this region, PO_4^{3-} tetrahedron substituted for SO_4^{2-} tetrahedron will reduce the rate of crystal growth and impede the polarization reversal.

〔英文和訳〕

リンをドーブした硫酸グリシン単結晶の作製とその強誘電的特性

吉尾 雅一, 中谷 訓幸

リンをドーブした硫酸グリシン (TGSP) 単結晶を水溶液徐冷法によって作製した。結晶中のリン濃度は、溶液中の濃度の数百分の一である。結晶形はドーピングによって変わる。高濃度の溶液から作製した結晶では(010)面が特に発達する。 P - E 履歴曲線を観察することによって、強誘電的特性を調べた。自発分極 P_s はドーピングによってほとんど影響を受けないが、抗電場 E_c はドーピングによって、特に(010)成長領域で目立って大きくなる。この領域では、 SO_4^{2-} 四面体と置き換わった PO_4^{3-} 四面体が、結晶成長速度を低下させ、分極反転を阻害しているのであろう。