

焦電検出法による硫酸グリシンの分極反転の観察

井上 裕康 中谷 訓幸

Study of Ferroelectric Polarization Reversal in Triglycine Sulfate by Pyroelectric Probe Technique

Hiroyasu INOUE and Noriyuki NAKATANI

Polarization reversal process in triglycine sulfate (TGS) has been studied by pyroelectric probe technique. The change in domain pattern in the *b*-surface caused by application of rectangular electric pulse was investigated. Though the nucleation of reversed domain formed in a single domain crystal increases with the intensity of applied field E , the nucleation sites are almost reproducible. The reversed domain develops in an elliptical form elongated along the normal to the *c*-axis. The sidewise domain wall motion velocity is in proportional to E^n , where $n=1.1\sim 1.3$.

Key word : ferroelectrics, TGS, domain structure, pyroelectric probe technique, polarization reversal

1. 緒 言

強誘電体とは外部電界がなくても電気分極(自発分極)が存在し、それが外部電界で向きを変える物質を言う。一般に強誘電体結晶は、自発分極の向きの異なる領域に分かれた分域構造を形成している。硫酸グリシン(TGS)は強誘電体の中で最も広く研究されている物質のひとつである。TGSの分域構造の観察には様々な方法があるが、我々はその中でも分域の動的特性の観察に有利な焦電検出法を用いて、その分極反転機構の観察を行った。

2. 硫酸グリシンの分域構造と観察方法

2. 1 硫酸グリシン(TGS)について

代表的な一軸性強誘電体である硫酸グリシン{TGS : $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ }は、キュリー温度 $T_c=49^\circ\text{C}$ 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、以下の強誘電相では b -軸方向に自発分極 P_s が発生して、 b -軸に垂直な鏡映面が消滅し点群は 2 となる。従って強誘電相では $+b$ -軸方向に向いた領域と $-b$ -軸方向に向いた領域に分かれる。いわゆる 180°

分域構造を形成する。 b -面内の分域の形は一般に c -軸に垂直方向に伸びたレンズ状となる。

2. 2 分域の観察方法

これまでに多くの技術が分域構造を観察するために発達してきた。特に偏光を用いた光学的技術はその単純さから多くの強誘電体に利用されている。しかしTGSの場合、その対称性からこの方法を用いることは出来ない。そこでTGSの分域構造の観察には主としてエッチング法、粉末法、SEMなどが利用されているが、これらはいずれも分域の動的な観察には適していない。動的な観察方法としては液晶法が試みられているが、強誘電体と液晶との接触面には様々な問題があるため、必ずしも適しているとは言い難い。そこで本研究では焦電検出法を用いて分域構造の観察を行った。

焦電検出法とは、強誘電体の焦電効果を利用して、強誘電体表面に細く絞った熱線を照射し、温度変化によって生じる電荷（焦電電流となる）の大きさや符号から、焦点位置の自発分極の大きさと極性を求めるものである（Fig.1）。この方法の最大の利点は、分域を観察するプロセスが全く非破壊的で、強誘電体の電気的な測定を行うのと同じ条件で、電極を付けたままの状態での分域構造の観察が可能となる¹⁾。

2. 3 分極反転

TGSなどの一軸性強誘電体では、電場による分極の反転はFig. 2に模式的に示したようなプロセスで起こると考えられている。

(a) 単分域状態；as-grownのTGS単結晶は多分域構造であるが、ある程度大きな外部電場を b -軸方向と平行に印加すると、自発分極 P_s が印加した外部電場と同じ方向を向いた単分域状態の結晶が得られる。

(b) 核生成；単分域状態の結晶にその自発分極と逆向きの外部電場を印加すると、反転した分極をもった分域の芽（核）が結晶表面に発生する。

(c) 分域壁の縦方向の運動；試料の片方の表面で核生成によって生じた分域の芽は、外部電場の方向に沿って非常に高速に伸びてゆき、もう一方の表面に到達する。

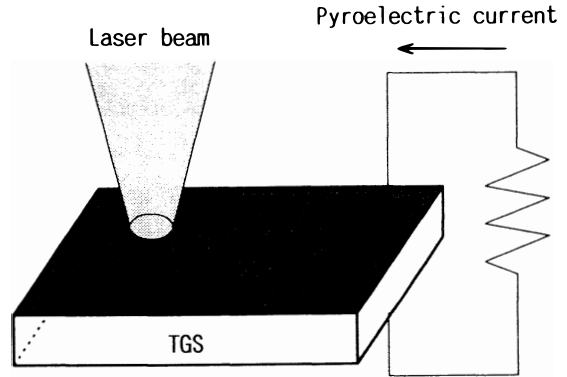


Fig. 1 The pyroelectric probe technique.

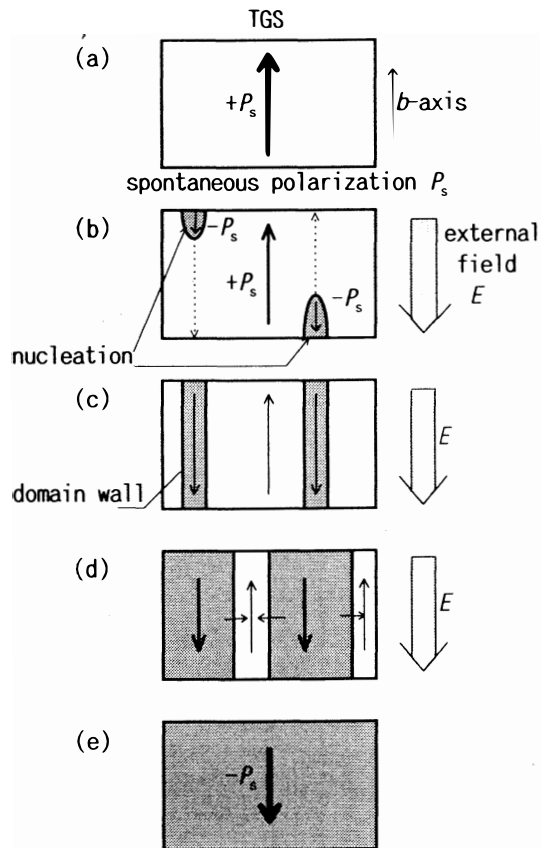


Fig. 2 Schematic illustration of polarization reversal of TGS.

(d) 分域壁の横方向の運動；更に長時間，もしくは更に強い電場を印加すると分域壁は横方向に広がる。

(e) 分域反転の終了；外部電場 E によって完全に自発分極が反転した状態である。反転した自発分極の方向は元の方向と反対となり，その大きさは同じである。

この研究では外部電場による b 面上の分域構造の変化を観察し，核生成と分域壁の横方向への運動について調べた。

3. 実験方法

3.1 測定装置の概略

実験のための測定系の概略図をFig. 3に示す。

発振器によって500Hzに変調されたレーザーダイオードの光を，光学顕微鏡を利用してTGS試料の表面で焦点を結ぶようにした。試料はX-Yパルスステージによって走査され，そのときの焦電信号が増幅器を経てデジタルストレージスコープへ送られる。これらのデジタルストレージスコープ，X-Yパルスステージ，発振器はコンピュータによって制御されている。デジタルオシロスコープでAD変換された焦電信号は，コンピュータでデータ処理を行い，分域パターンがディスプレイに表示さ

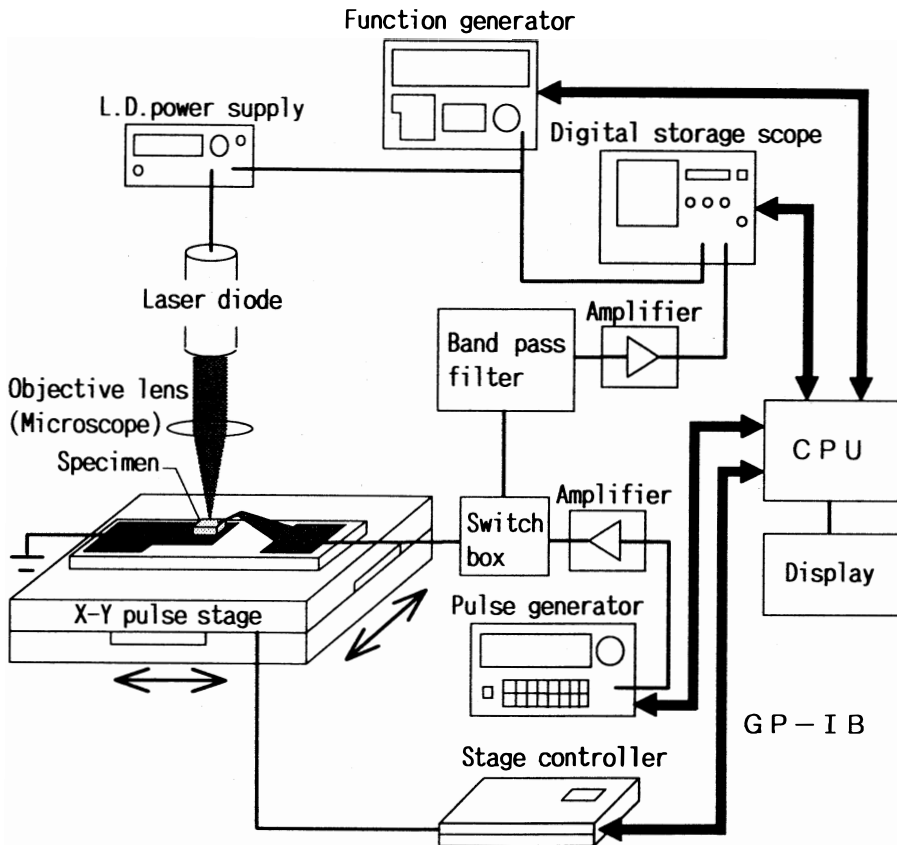


Fig. 3 The experimental system.

れるようにした。走査領域中の最高画素数は 500×250 ドット、走査領域は $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2 \sim 7.0 \times 7.0 \text{mm}^2$ まで可能である。実際に走査に要する時間は 500×250 ドットで約30分である。

試料に外部電場を印加する場合、コンピュータ制御された発振器と増幅器によって作られた高さ E_s 、幅 t_s の矩形波パルス (Fig. 4) を増幅器を通して試料に印加した。

また試料温度は、定電圧直流電源とデジタルプログラム調節計によって制御した。

3. 2 試料の作成

水溶液徐冷法によって育成したTGS単結晶から、 b -軸に垂直な厚さ約 $0.2 \text{mm} \sim 0.4 \text{mm}$ 、面積約 $4.0 \times 4.0 \text{mm}^2 \sim 5.0 \times 5.0 \text{mm}^2$ の平板状試料を切り出した。その両面に金を真空蒸着して電極とし、照射されるレーザー光のエネルギー吸収率を高めるために、片方の面には更に炭素を真空蒸着した後、ガラスプレート上に試料を固定した (Fig. 5)。

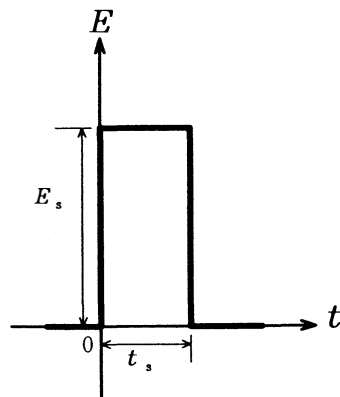


Fig. 4 Rectangular electric pulse.
 E_s : Pulse height (electric field).
 t_s : Pulse width (time).

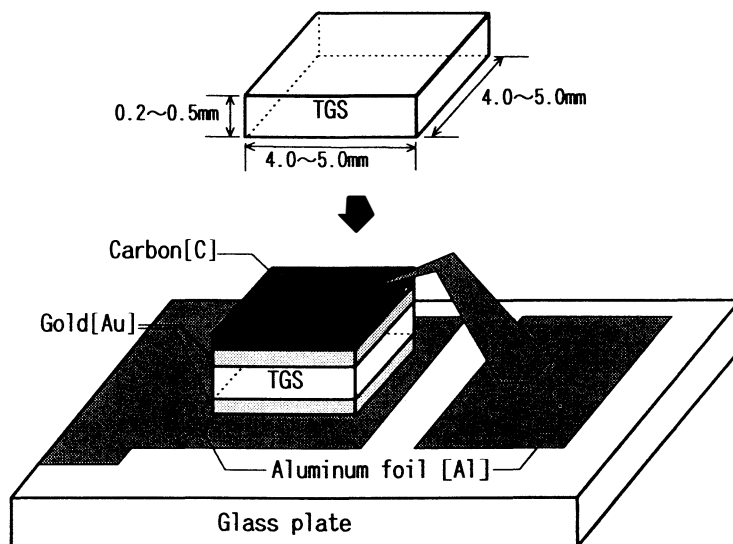


Fig. 5 TGS specimen for domain observation by pyroelectric probe technique.

4. 実験結果と考察

4. 1 核生成

(a) 核生成位置の再現性；単分域状態の試料に一定の矩形波パルスを印加した後の分域パターンの観察を数回行い、核生成位置の再現性に関する調査を行った。その結果をFig. 6に示す。この分域パターンから核生成の再現性はほぼあると思われる。原理的には核は結晶表面で不特定に発生すると考えられるが、結晶内部の欠陥、表面電極の状態など様々な要素に影響されるであろうため、核の起こ

りやすい位置というものがあると思われる。

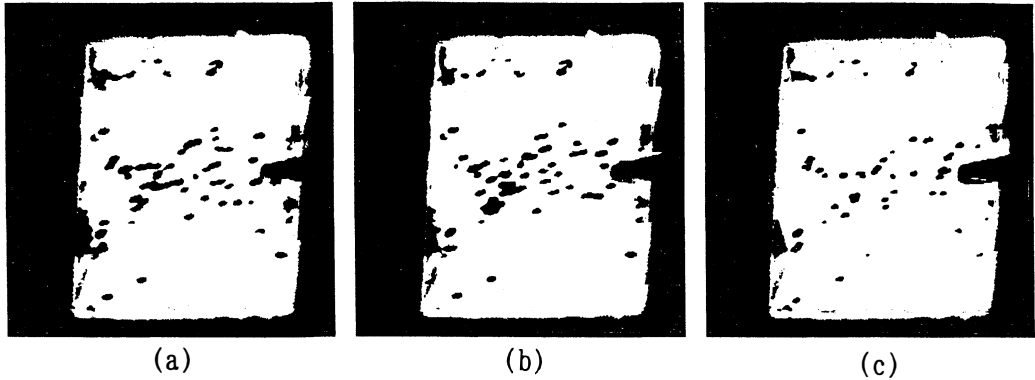


Fig. 6 Reproducibility of nucleation. $E_s=280\text{V/cm}$, $t_s=1.0\text{msec}$. ($5.0\times 5.0\text{mm}^2$)

(b) 核生成個数の時間依存性；単分域状態の試料に同じ大きさの矩形波パルスを繰り返し印加し、印加する毎に分域パターンを観察し、生成される核の数が時間の経過に伴いどのように変化するかを調査した。その結果をFig. 7に示す。1回目のパルスを印加した時点で核の大半が生成され、それ以降のパルスの印加による核生成は非常に少ないことが分かる。従って核生成は電場印加の初期の段階ではほぼ終了し、それ以降の印加によるエネルギーの大半はそれまでに生成した核が横方向に広がっていくことに使われているようである。

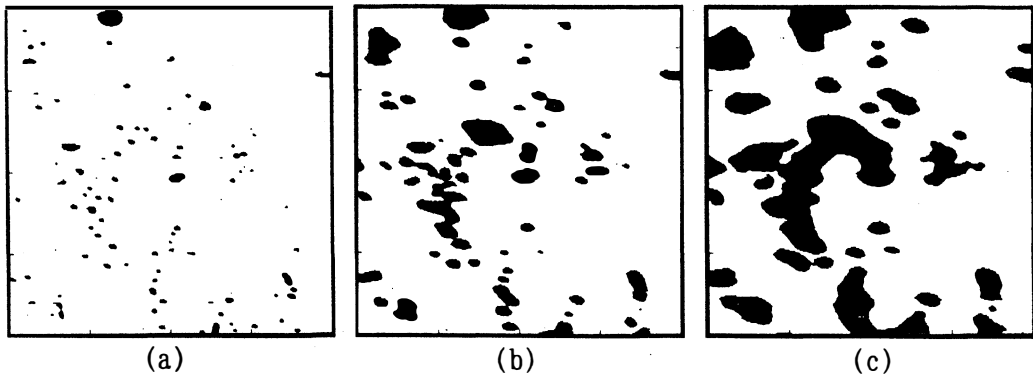


Fig. 7 Accumulated time dependence of nucleation.
 $E_s=790\text{V/cm}$, $t_s=1.0\text{msec}$. a) $\times 1$, b) $\times 2$, c) $\times 3$ ($2.0\times 2.0\text{mm}^2$)

(c) 核生成個数の電場依存性；単分域状態の試料に電場の大きさのみ異なった矩形波パルスを印加し、その時のそれぞれの分域パターンを観察し、生成される核の数が電場の大きさに伴いどのように変化するかを調査した。その結果をFig. 8に示す。この分域パターンが示すように、明らかに電場の大きさに伴って核生成個数は増加している。今後の課題としては、電場の大きさに伴う核生成の個数

を定量的に調査し、考えられている理論式

$$n = n_{\infty} \exp(-\gamma/E) \quad (1)$$

と比較検討することである(γ は核生成の活性化電場)。

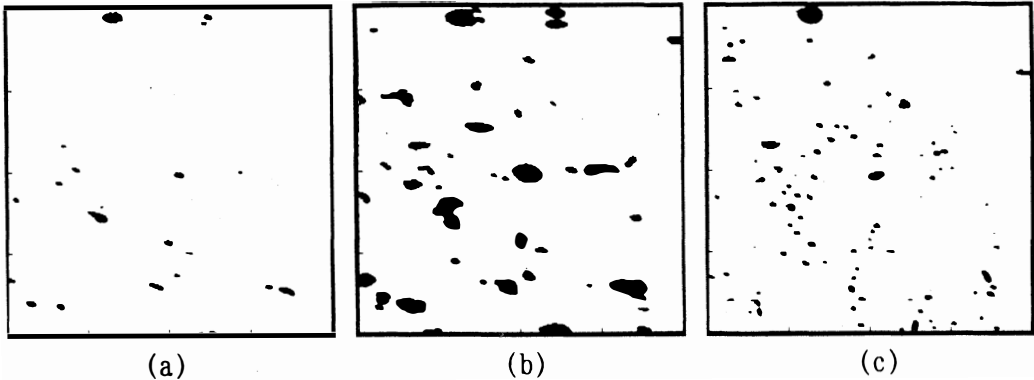


Fig. 8 Pulse field dependence of nucleation.

a) $E_s = 260\text{V/cm}$, $t_s = 0.5\text{msec}$, b) $E_s = 530\text{V/cm}$, $t_s = 0.2\text{msec}$,
c) $E_s = 790\text{V/cm}$, $t_s = 0.1\text{msec}$. ($2.0 \times 2.0\text{mm}^2$)

4. 2 分域壁移動速度

単分域状態の試料に矩形波パルスを連続的に印加した時の分域が段階的に成長していく過程、即ち分域壁の横方向移動を観察した。Fig. 9は室温(25℃)における分域壁移動を示し、Fig.10はその広がり等を等高線状に表したものである。ここで分域はc軸に垂直に伸びた楕円状に広がる事が分かる。そこで分域壁の楕円の長軸方向(c軸に垂直方向)と短軸方向(c軸方向)についての移動距離を印加時間に対応してプロットすると、Fig.11のように示される。これらはいずれも原点を通る直線になり、核が最初のパルス印加と同時に発生し、分域壁が一定速度で移動していることを示している。これらの傾きより、c軸に垂直方向の速度 V_1 とc軸方向の速度 V_2 を算出すると、 $V_1 = 17.65\text{cm/s}$, $V_2 = 10.74\text{cm/s}$ という値を得た。

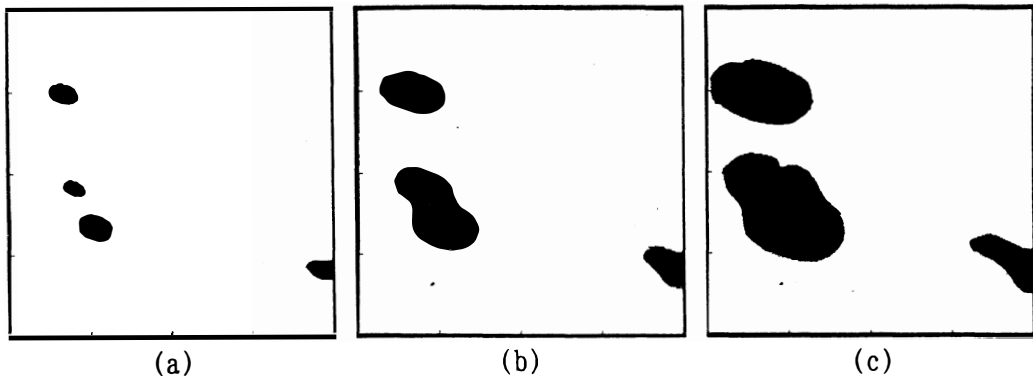


Fig. 9 Evolution of domain pattern by successive application of pulse field.
 $E_s = 510\text{V/cm}$, $t_s = 0.3\text{msec}$. a) $\times 1$, b) $\times 2$, c) $\times 3$. ($1.0 \times 1.0\text{mm}^2$)

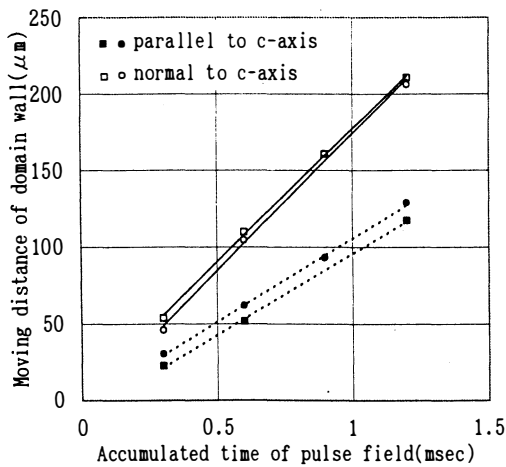


Fig. 10 Evolution of domain pattern by successive application of pulse field. ($1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$)

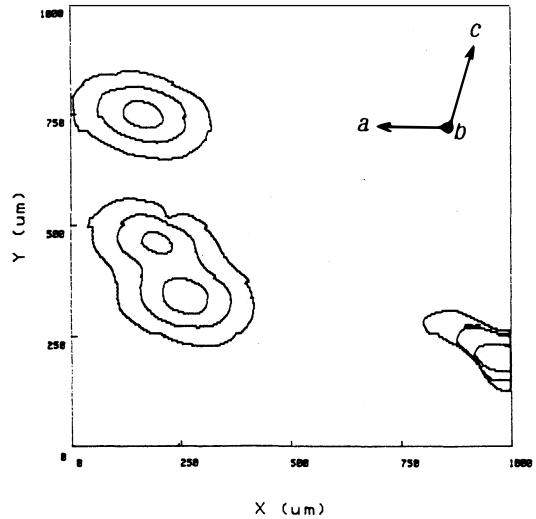


Fig. 11 Moving of domain wall by application of successive pulse field. $E_s = 510 \text{ V/cm}$.

4. 3 温度変化に伴う分域壁移動速度の電場依存性

前節の方法をふまえて、さまざまな温度における分域壁移動速度の電場依存性を調査した。Fig.12はc軸に垂直方向の分域壁速度とc軸方向の速度に関してそれぞれ示している。これらの速度はいずれの温度においても E_n に比例していることが分かる。ここで分域壁の横方向移動に関してMillerとWeinreich²⁾は、分域壁は横方向に平行に様な移動をするのではなく、まず分域壁表面に芽(核)ができてそれが壁と平行に広がって成長すると仮定して論じた。そして壁の移動速度が

$$V = V_\infty \exp(-\delta/E) \quad (2)$$

と表されることを示した(δ は分域壁移動の活性化電場)。この式は芽の厚さが格子定数に等しいという仮定で示されたものである。これまでバルク状のTGS試料における分域壁移動の研究に関して、逐次エッチング法³⁾や液晶法⁴⁾が報告されているが、両者ともこの式(2)に対応した考え方である。分域壁速度に関して我々の測定結果とそれらと比較すると、前者の結果に対しては若干遅いがほぼ同じオーダーを示していた。後者の結果に対しては、電場領域や温度があまりにも違いすぎるため一概に比較することは出来ないが非常に遅いと判断される。しかしMillerとWeinreichの式(2)は、電場が強くと芽が二格子以上の厚さをもつようになると仮定すると、

$$V \propto E^n \quad (n \approx 4/3) \quad (3)$$

となることが示される。⁵⁾この式はすなわち分域壁を動かすのに要する電場が小さく、分域壁が十分速く動くという仮定に相応している。我々の結果はどの温度においても $n=1.1 \sim 1.3$ を示しており、この関係をほぼ満たしていることが分かる。また温度変化に伴い、分域壁速度は指数則的に変化すると思われる。今後の課題としては更に様々な温度における分域壁速度の電場依存性を測定し、 V と E の比例定

数の値と自発分極との関係を調査することである。

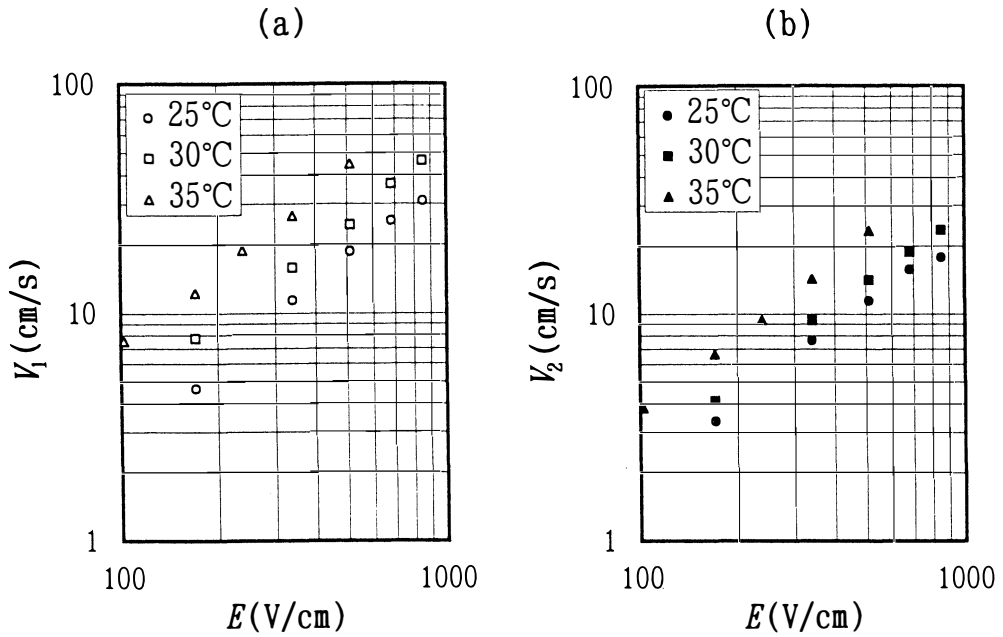


Fig. 12 Domain wall motion velocities V_1 and V_2 vs. applied pulse field E in various temperatures. a) normal to the c -axis. b) parallel to the c -axis.

文 献

- 1) N. Nakatani and K. Hayakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 5453.
- 2) R. C. Miller and G. Weinreich : Phys. Rev. **117** (1960) 1460.
- 3) M. Hayashi and H. Mishima : Jpn. J. Appl. Phys. **8** (1969) 968.
- 4) L. I. Dontzova, N. A. Tikhomirova and L. A. Shuvalov : Ferroelectrics **97** (1989) 87.
- 5) M. Hayashi : J. Phys. Soc. Japan **33** (1972) 616.