

強誘電履歴曲線の精密自動測定

宇佐見賢一, 中谷 訓幸

Precise and Automated Measurement of Ferroelectric Hysteresis Loop

Kenichi USAMI and Noriyuki NAKATANI

Precise hysteresis loops of ferroelectric crystal have been deduced from the switching current caused by application of triangular field. The contributions of conduction and capacity of the crystal were subtracted from the current, and the pure ferroelectric polarization was obtained from the integration of remaining current. All the procedure was performed by the use of personal computer. Not only the parameters of hysteresis loop (spontaneous polarization P_s , coercive field E_c , bias field E_b) but also the dielectric constant ϵ_r were automatically obtained in a wide frequency range. The temperature dependence of P_s of triglycine sulfate in a wide temperature range was investigated.

Key words : ferroelectrics, hysteresis loop, TGS, Weiss theory, spontaneous polarization

1. 緒 言

誘電体の中には外部から電場を印加しなくても誘電分極を生じるものがある。この分極は自発分極 P_s と呼ばれているが、この自発分極がその方向と逆向きの外部電場を印加することによって反転できるものを強誘電体という。

強誘電体に外部電場 E を印加すると、自発分極が反転可能なために、分極 P の特性は非線形な履歴曲線(ヒステリシスループ, P - E プロット)を描く。この曲線から強誘電体の性質を表す様々なパラメーター(自発分極 P_s , 抗電場 E_c , 内部バイアス電場 E_b など)が得られる。この曲線は一般にSawyer-Tower回路を用いて測定されるが,¹⁾ その場合には、伝導度や容量による寄与が加わっていて純粋な分極反転だけを表す履歴曲線を正確に測定することが困難である。また、その回路では低周波測定は実際には非常に困難である。そこで、印加電場 E に対する反転電流 I の履歴曲線(I - E プロット)からの測定を試みた。²⁾ この曲線から前記の余分な寄与をコンピューターにより自動的に取り除くことによって、より正確に強誘電体の履歴曲線を描くことが可能であるからである。また、この測定法では、低周波測定が可能であるので、抗電場が大きくなる低温での測定も可能である。

この報告では、強誘電体の一つである硫酸グリシン(略して、TGS)を試料として用い、その*I-E*履歴曲線による測定法によって自発分極の温度依存性を広範囲にわたって詳しく調べたので、その結果を報告する。

2. 硫酸グリシン(TGS)

本研究で試料として用いたTGS($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)は最もよく知られた強誘電体の一つであり、その焦電性を利用して超高感度の赤外線検出素子として実用化されている。TGS単結晶は水溶液から比較的簡単に作製できる。TGSのCurie温度は約49℃(322K)で、二次の相転移を示す。常誘電相では対称中心があり(点群は $2/m$)、強誘電相では*b*-軸に沿って自発分極を生じる(点群は2)。

Fig. 1はTGSの*P-E*履歴曲線である。ここで、 P_s は自発分極、 E_c は抗電場である。純粋なTGSでは内部バイアス電場 E_b は零である。

水溶液徐冷法によって作製したTGS単結晶から、*b*-軸に平行な柱状のもの(約0.4~0.5cm角)を切り出し、それを水で研磨した後、*b*-軸に垂直な方向に劈開して、厚さが約0.02~0.05cmの平板状にし、その劈開面を水で研磨し、金電極を真空蒸着して試料とした。

3. 測定法

3.1 Sawyer-Tower回路の欠点

強誘電体の履歴曲線を測定するには、一般に、Fig. 2のようなSawyer-Tower回路が用いられる。この回路では、伝導度の寄与を補正するために可変抵抗 R' が使われているが、実際には、オシロスコブを目で見ながらの手動操作であるので、 P_s 等のパラメーターの測定精度を悪くしている。また、容量の寄与を補正することができない。そして、試料と直列にコンデンサーを接続しているため、実際には、低周波の測定が困難である。これらの欠点を補うため、次のような*I-E*履歴曲線による測定を試みた。

3.2 *I-E*履歴曲線による測定法

強誘電体には、前述したように、伝導度と容量による寄与が存在する。強誘電体結晶の試料は、Fig. 3のように純粋な分極反転の部分*P*及びそれと並列に抵抗*R*と容量*C*を接続した回路に置き換えられる。この試

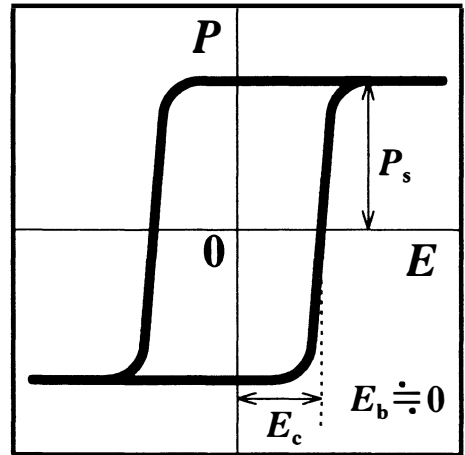


Fig. 1 Hysteresis loop of pure TGS.

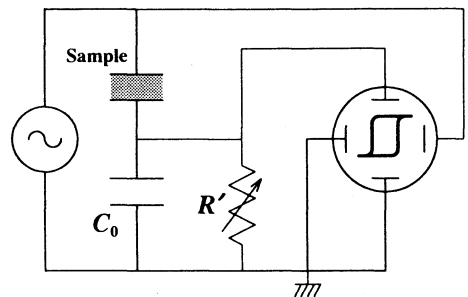


Fig. 2 Sawyer-Tower circuit.

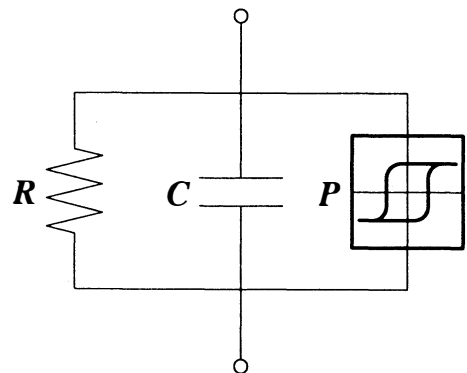


Fig. 3 Equivalent circuit of ferroelectric crystal.

料に交流電圧 $V(t)$ を印加したときに流れる反転電流 $I(t)$ は、

$$I(t) = \frac{dP}{dt} + \frac{V(t)}{R} + C \frac{dV(t)}{dt} \quad (1)$$

のように表される。第一項が純粋な分極反転，第二項が伝導度による寄与，そして第三項が容量による寄与を表している。周波数が f ，振幅が V_0 である三角波を印加した場合，反転電流 $I(t)$ は

$$I(t) = \frac{dP}{dt} + \frac{V_0}{R} \pm 4fV_0C \quad (2)$$

となる。

Fig. 4 はそれらの寄与が加わった I - E 履歴曲線である。図中の暗くしてある平行四辺形の部分が寄与の部分で，それ以外が分極反転による部分である。Fig. 5 は Fig. 4 の寄与による部分だけを抜き出したものである。図中の傾き K が伝導度による寄与で、

$$K = \frac{1}{R} \quad (3)$$

であるから，これより試料の伝導度(または，抵抗率)が求められる。また，平行四辺形の縦方向の幅 C_H が容量による寄与の部分で、

$$C_H = 8fV_0C \quad (4)$$

であるから，これより試料の比誘電率が求められる。そして，これらの寄与を取り除いた I - E 履歴曲線を積分すれば，純粋な分極反転だけを表す P - E 履歴曲線が得られ，強誘電体に関するパラメーターを得ることができる。

3. 3 I - E 履歴曲線による測定法の利点

I - E 履歴曲線による測定法は Sawyer-Tower 回路を利用した測定の欠点を幾つか補う。

まず第一に，Sawyer-Tower 回路を利用した測定では，強誘電体に関するパラメーターの中でも，自発分極 P_s ，抗電場 E_c ，内部バイアス電場 E_0 だけしか得られないが， I - E 履歴曲線による測定法では，それら以外にも，伝導度と容量による寄与から伝導度 σ (または，抵抗率 ρ) と比誘電率 ϵ_r を求めることができる。

第二に， I - E 履歴曲線による測定法では，Sawyer-T

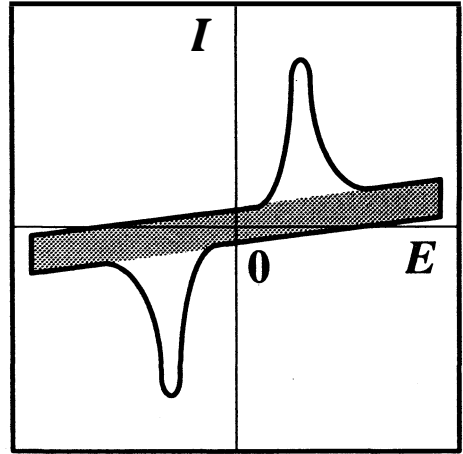


Fig. 4 I - E Hysteresis loop with extra contributions.

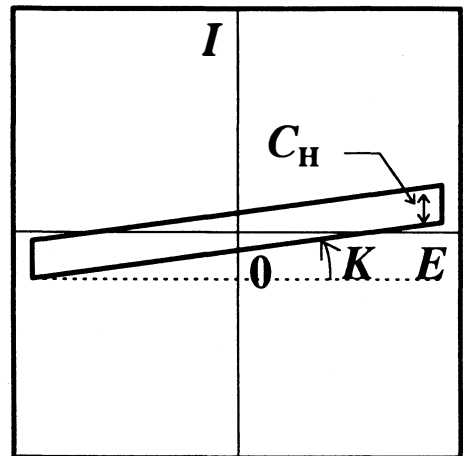


Fig. 5 Contributions of conductivity and capacity.

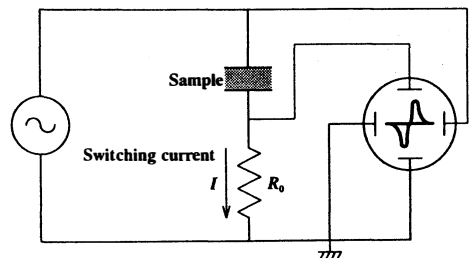


Fig. 6 Measurement circuit of I - E hysteresis loop

ower回路を利用した測定で不可能であった低周波の測定が可能である。これによって、これまでは、焦電気測定などで行われてきた低温での自発分極の測定等が可能となる。

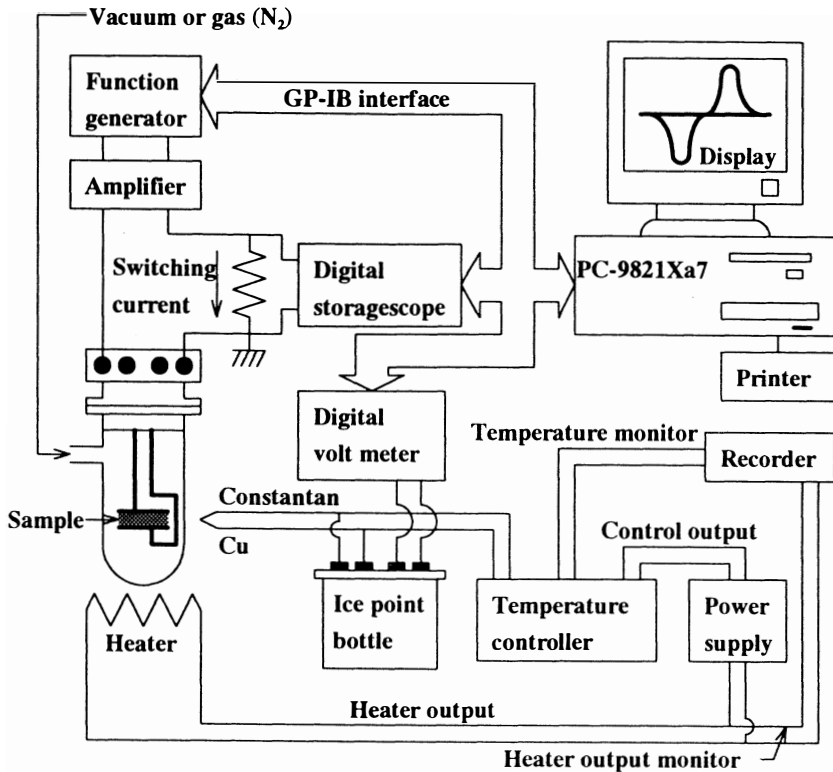


Fig. 7 Measurement system.

4. 測定回路

Fig. 6 は測定回路の概略図である。外部電場を印加すると、試料の分極が反転し、反転電流 I が流れる。オシロスコープの X 軸には印加電場 E 、Y 軸には抵抗 R_0 を流れる反転電流 I の値が表示され、 I - E 履歴曲線が得られる。

Fig. 7 は実際に用いた測定システムである。

TGS 試料は、熱電対やヒーターの取り付けがある試料容器のホルダーに銀ペースト等を使って取り付けられる。この試料容器内は窒素ガスによる置換かまたは真空状態にすることができる。これは、試料が湿度などの外気からの影響を受けないようにするためで、TGS の場合には真空状態にした。

温度測定は銅-コンスタンタン熱電対を用い、温度制御はデジタルプログラム温度調節器で行った。試料は試料容器中のヒーターで温められ、室温よりも低い温度での測定には液体窒素を使い、試料容器ごと冷やして行った。

発振器から三角波の交流信号を出力し、増幅器で増幅して、真空中の試料に印加する(約100V)。この際、デジタルストレージスコープのチャンネル1には印加電圧、チャンネル2と3には反転電流の波形が表示される。チャンネル2の波形は反転電流全体のデータとして使い、チャンネル3の波形は補正を

するときだけ使う。これはチャンネル3の感度を上げて補正の精度を高めるためである。

測定システムの中で、発振器、電圧計、そしてデジタルストレージスコープをGP-IBインターフェイスによってコンピューターで制御する。発振器にはコンピューターに入力した周波数の三角波がダウンロードされ、その時にデジタルボルトメーターに表示される熱起電力とデジタルストレージスコープに表示される反転電流のデータがコンピューターに転送される。そして、コンピューターによって、熱起電力を温度に変換し、反転電流のデータから I - E 履歴曲線を補正し、補正された P - E 履歴曲線の表示、その試料のパラメーターの表示、そしてそれらの印刷が行われる。

5. 測定結果

この測定の一つの目的は低周波による測定である。実際には、50~0.05Hzまで測定を行うことができたが、これよりも低い周波数ではノイズの影響によって測定は不可能であった。また、もう一つの目的は強誘電体に関するパラメーターを自動的に測定することである。これについては、TGSでは、 P_s 、 E_c 、 E_b 、 ϵ_r は測定することができたが、 σ (または、 ρ)は印加電場の最大値付近における反転電流波形の歪みによって測定することが不可能であった。

Fig. 8はTGS試料の自発分極及び抗電場の温度依存性である。この試料は電極面積が 0.196cm^2 で、厚さが 0.0374cm である。印加電場の大きさは 2570V/cm 、試料と直列につないだ抵抗は 1000Ω である。

測定は高温側から低温側に向かって行った。低温側からの測定では、試料と試料ホルダーをつなぐ銀ペーストの接着が不安定になり、試料が取れやすくなるからである。印加電場の周波数は最高温では50Hzで測定を行ったが、温度が下がるのに伴って、試料の抗電場は増加していき、ある温度になると、試料は完全に分極反転できなくなる。この時に、印加電場の周波数を低くして、試料が完全に分極反転できるようにする。印加電場の周波数は、高温側から順に、50、5、0.5、0.05Hzと変化させていった。Fig. 8では、周波数を変化させた温度がわかりやすいように抗電場の温度依存性も一緒にプロットしてある。

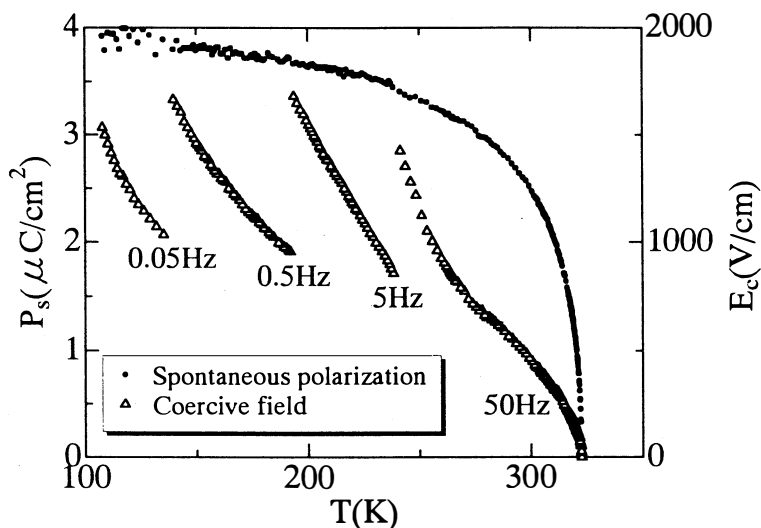


Fig. 8 Temperature dependence of spontaneous polarization P_s and coercive field E_c in TGS.

このTGS試料のCurie温度は322.8K(49.6℃)で、TGSは二次の相転移であるので、自発分極の値は連続的に変化していき、温度の低下とともに増加していった。また、150Kよりも低い温度で自発分極の値にばらつきが見られるが、これは印加電場の周波数が最も低い0.05Hzの時に、反転電流の大きさが非常に小さくなったために、ノイズが大きくなったことが影響している。従って、これよりも低い温度での測定は不可能であった。

6. 考 察

TGSの自発分極 P_s を広い温度範囲にわたって測定した報告はShibuyaら³⁾によるものとGonzaloら⁴⁾によるもの等がある。このうち、Gonzaloらの測定結果は単純なWeiss理論がTGSで成立していることを示している。

単純なWeiss理論⁵⁾では、大きさ μ の反転可能な双極子の密度を N とし、双極子の位置での局所電場 F と外部電場 E との間に、

$$F = E + \beta P \quad (5)$$

が成り立つとしたとき、自発分極 P_s の温度依存は

$$P_s = P_{so} \tanh\left(\frac{\mu\beta P_s}{kT}\right) \quad (6)$$

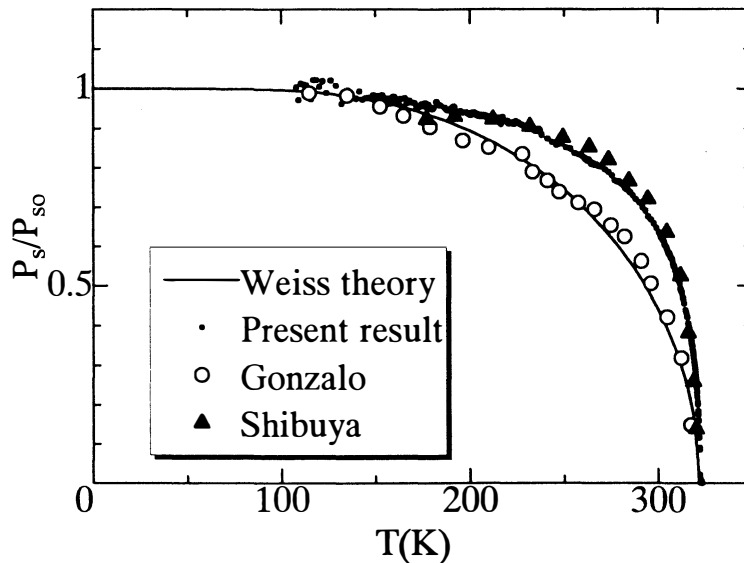


Fig. 9 Comparison of temperature dependence of spontaneous polarization in TGS.

の解として与えられる。ここで、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数、 $P_{s_0} = N\mu$ は絶対零度での自発分極である。

Fig. 9には P_{s_0} で規格化したWeiss理論での計算値、GonzaloらとShibuyaらの測定値、及び今回の我々の測定値を示した。我々の測定結果はWeiss理論からはかなりずれ、Shibuyaらのものと良い一致を示している。従って、TGSの場合には、Gonzaloらの報告に反して、単純なWeiss理論は成立していないと考えられる。このことは、TGSの自発分極が種類の N 個の双極子からは成立していないこと、反電場係数 β が広い温度範囲では必ずしも一定していないこと等が原因と考えられる。

文 献

- 1) C. B. Sawyer and C. H. Tower : Phys. Rev. **35**(1930)269.
- 2) M. A. Perz Jubindo, M. J. Tello and J. Fernandez : J. Phys. D : Appl. Phys. **14**(1981) 2305.
- 3) I. Shibuya and T. Mitsui : J. Phys. Soc. Jpn. **16**(1961)479.
- 4) J. A. Gonzalo and J. R. Ropez-Alonso : J. Phys. Chem. Solids **25**(1964)303.
- 5) 三井利夫, 達崎 達, 中村英二 : “強誘電体” 槇書店, 1969.