

硫酸グリシンの分極反転

中 谷 訓 幸

Polarization Reversal of Tri-glycine Sulfate

Noriyuki NAKATANI

The hysteresis loop of tri-glycine sulfate was measured from room temperature up to Curie Point T_c . The loop was well explained by the simple two dimensional model, using the result of J. Janta's calculation. For the high field amplitude E_0 , the coercive field E_c was shown by the relation $E_c \propto E_0^\gamma$, and γ was not depend on the temperature T . The activation field of domain wall motion was proportional to $(T_c - T)$.

硫酸グリシンの履歴曲線を室温からキュリー点 T_c まで測定した。履歴曲線は J. Janta の計算結果を使うと、単純な 2 次元モデルでよく説明される。大きな振幅 E_0 に対しては、抗電場 E_c は、 $E_c \propto E_0^\gamma$ の関係であらわされ、そして γ は温度 T によらない。分域壁移動の活性化電場は $(T_c - T)$ に比例する。

1. 緒 言

強誘電体の分極反転の機構は⁽¹⁾一般に「分域核生成 (nucleation)」→「縦方向 (電場方向) 成長 (forward growth)」→「横方向成長 (sideways growth)」の 3 段階より成るとみられており、個々の段階を特徴づける量の電場・温度依存性に対していくつかの実験がなされている。一部の特定の場合を除いて分極反転の動的直接観察は実験的に非常に困難であるため、通常は試料に電場を加えて反転電流を測定し、それから間接的に反転機構を解明する方法がとられている。もちろんできるだけ単純な波形の電場 (たとえば立上りの鋭い矩形波) を加えて反転電流を測定した方が、上で述べた 3 段階をそれぞれ分離して論ずることがより容易になるが、この場合には相当の実験技術を要する。できれば正弦波を加えたときの、いわゆる履歴曲線の形状から分極反転機構が解明できるものならば実験的に単純である。J. Janta⁽²⁾ は「縦方向成長」を無視した場合の単純な 2 次元のモデルで、正弦波を加えた場合の履歴曲線の形状を計算したが、この結果を硫酸グリシンの履歴曲線と対応させたところ、かなり正確にこの単純なモデルで説明できることがわかったので、その結果を報告する。

2. 実験方法と実験結果

硫酸グリシン (TGS: $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)

の単結晶を徐冷法⁽³⁾によりキュリー点 ($T_c = 49.7^\circ\text{C}$) 以下の温度で作製し、まず無歪切断によって b 軸 (強誘電軸) 方向に細長い棒状部分を切り出し、これからさらに「へき開」によって b 軸に垂直な薄板をつくる。(TGS は b 面がへき開面である。) 試料表面の状態による差異を確認するため b 面はへき開したままの試料と、アルミナ粉末 (粒度 0.3μ) によって研磨したものとの 2 種類を作製した。そして b 面に金を真空蒸着して電極とした。

試料の温度制御は恒温水槽で行い、銅・コンスタンタン熱電対で試料温度を測定した。履歴曲線の観測は Sawyer-Tower 回路⁽⁴⁾を使用した。引加電圧は 60 Hz の正弦波である。

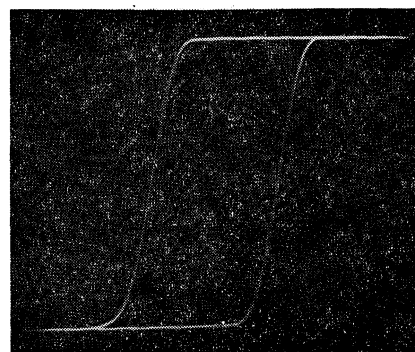


図-1

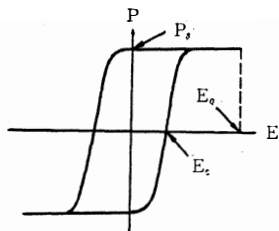


図-2

図-1はTGSの履歴曲線の一例であるが、この形状を特徴づける量として、図-2に示した P_s および E_s を振巾 E_0 の函数として測定した。

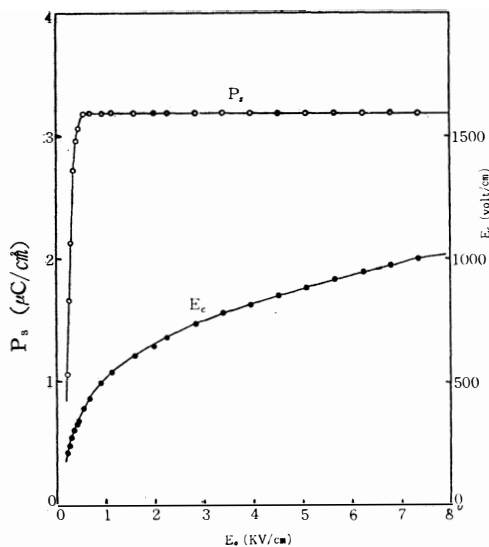


図-3

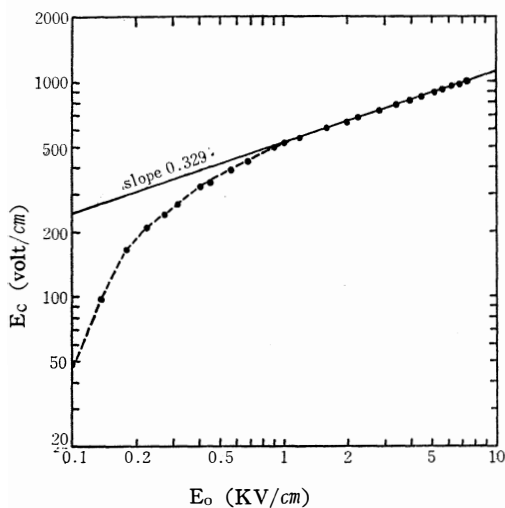


図-4

図-3, 図-4にその結果を示したが、 P_s は E_0 が十分大きければ完全に飽和していることがわかり、この値を「自発分極」の値と考えることはほぼ正しいと思われる。しかし E_c の方は E_0 とともに大きくなるので、いわゆる「抗電場」として E_c をとる場合、明らかに振巾 E_0 の値を(実際には引加電圧の周波数も)指定する必要がある。

図-4によれば P_s が飽和するよう十分大きな E_0 に対して

$$E_c \propto E_0^r$$

の関係が成り立ち、 $r=0.32$ (1/3に非常に近い)である。

温度 T をパラメーターとして E_c と E_0 の関係を示したのが図-5である。当然のことながら E_c はキュリー点に近づくにつれて小さくなるが、傾き r は温度によらずほぼ一定で0.30~0.33の値をとる。

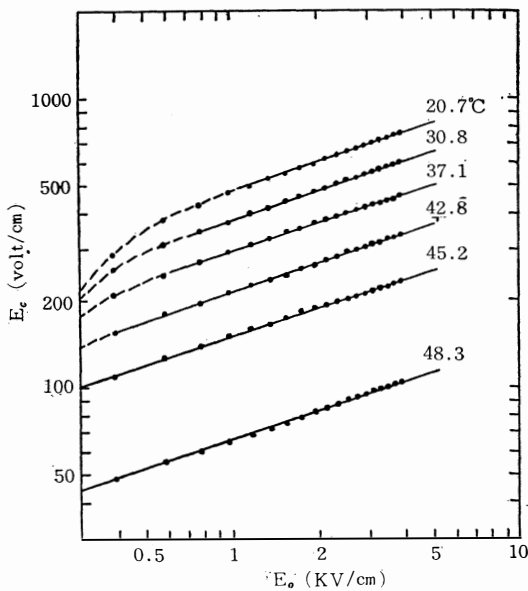


図-5

なお、試料表面の研磨したもの、へき開したままのものとの間にははっきりした差異は認められず、上にあげた結果はほとんど共通して成り立つことが確認された。

3. 単純な2次元モデルとJ. Jantaの計算結果

単分域になっている強誘電体の分極が反転するように逆向きの電場を加えると、まず反転した分極をもつ分域「核」が生成され、この核は縦方向に成長して両方の電極間を貫ぬいた針状の分域を形成する。これらがさらに横方向に成長して試料全体をおおって分極反転が完了する。

以上が強誘電体の分極反転のあらましであるが、「核」の縦方向の成長速度は横方向に拡がる速度に比べて非常に大きいので、核は生成されたそのときから両電極間を貫ぬいた針状のものと仮定すれば、横方向成長すなわち円柱の半径の増大のみを考えればよいことになる。さらに核の生成確率は電場によらず一定であるとし、電場の加える前から半径 $\rightarrow 0$ の針状の核 (nucleation site) が常に一定の数だけ存在するものと仮定する。これが分極反転の単純な2次元モデルである。

このような仮定のもとで、J. Janta は $E = E_0 \sin \omega t$ の外部電場を加えたときの分極 P の変化を計算した。このとき nucleation site の数を単位面積当り n 個とし横方向成長速度の電場依存性は

$$v = v_{\infty} \exp(-\alpha/E)$$

とした。ここで α は分域壁を動かすための activation field と考えられる量である。J. Janta は ω および E_0 による履歴曲線の変化を計算したが、ここで関連のある結果の一部を図-6 に示す。

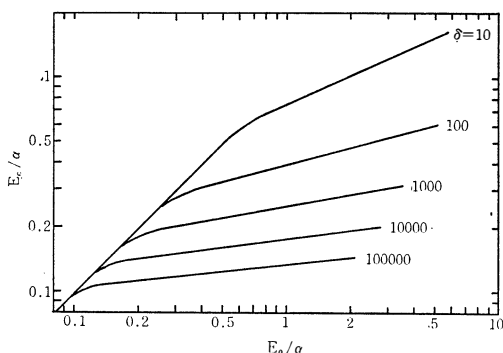


図-6

この計算結果より、十分大きな E_0 に対して

$$E_c = \alpha E_0^{\gamma}$$

が成り立つことがわかる。ただし γ はパラメータ $\delta = v_{\infty} \sqrt{\pi n / \omega}$ によって定まり、一方 α は activation field α によって定まる量である。

4. 実験結果の考察

図-4・図-5の結果を図-6と比較すれば、まずこの単純化された2次元モデルがほぼ定性的に正しいことがわかる。そして直線部分の傾き γ が温度によらず一定 ($\gamma = 0.30 \sim 0.33$) であることからパラメータ $v_{\infty} \times \sqrt{n} = 6,800 \sim 7,700/\text{sec}$ となる。通常 v_{∞} は数 $10 \sim$ 数 100 cm/sec と考えられているから nucleation site の密度は $10^2 \sim 10^4/\text{cm}^2$ となる。しかも結晶の表面状態による差異はあまり認められないので、 v_{∞} が一

定とすれば nucleation site は試料に固有のものであり、その分布密度は温度によって変化しないという結論になる。なお Toyoda *et al*⁽⁵⁾ は 50 Hz の正弦波で $\gamma = 0.4 \sim 0.5$ を報告している。

図-5においてキュリー点に近づくにつれて E_c は小さくなってゆすが、図-6と比較して α を計算した結果が図-7である。これから activation field は $\Delta T = T_c - T$ にほぼ比例することがわかる。order-disorder type の強誘電相転移をする TGS においては分域壁移動のための activation field は、理想的には ordering parameter の値によって決まるのではないかと思われるが、このように α が ΔT に比例することは意味深いことと言える。ordering parameter と domain wall motion との定量的な関連は現在検討中である。

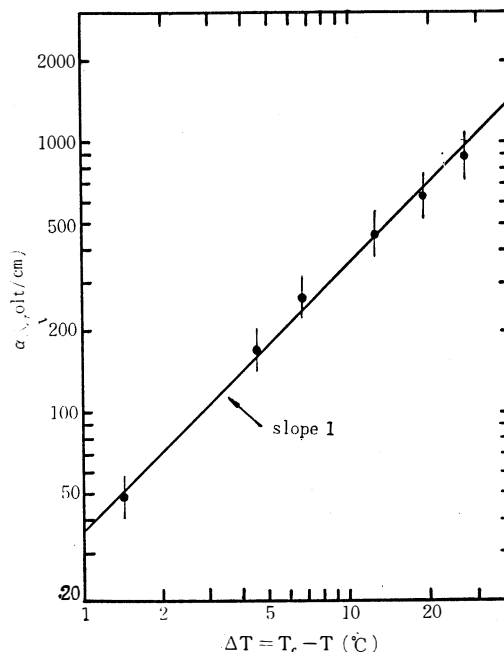


図-7

5. 結論

- (1) TGS の履歴曲線は、J. Janta の計算した単純な2次元モデルでほぼ説明される。
- (2) 電場が十分に大きければ $E_c \propto E_0^{\gamma}$ が成り立つ。 γ は温度にほとんどよらない。
- (3) しかもこのとき P_s は完全に飽和するので、この P_s の値を自発分極の値と考えてよいであろう。
- (4) $v_{\infty} \times \sqrt{n}$ は室温からキュリー点までほとんど変化しない。しかも試料の表面状態によっても顕

著な差は無い。

(5) 分域壁のsideways motionの activation fieldはキュリー点との温度差 $\Delta T = T_c - T$ にほぼ比例する。

なお、この単純な2次元モデルがTGSの場合に厳密に成り立っているかどうかを確認するためには、履歴曲線の周波数依存性あるいは矩形波パルスによる反転電流⁽⁶⁾の実験値を計算値と比較する必要があり、さらにはそこで得られた $v_\infty \cdot n \cdot \alpha$ 等の値の妥当性を理論的に導き出さねばならないが、これらの点については現在計画中である。

(日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会(昭和45年12月12日)にて発表。)

- 1) 分極反転の総合報告として 中村輝太郎：日本物理学会誌 **16** (1961) 232
- 2) J. Janta : J. Phys. Soc. Jappan **28** (1970) Suppl. p. 340
- 3) 田中陽一, 和久茂：応用物理, **27** (1958) 561
- 4) C. B. Sawyer and C. H. Tower : Phys. Rev. **35** (1930) 269
- 5) H. Toyoda *et al.* : J. Phys. Soc. Jappan **14** (1959) 109
- 6) K. Husimi : J. Phys. Soc. Jappan **28** (1970) Suppl. p. 337