富山大学工学部紀要第25巻　1974

硫酸グリシンの強誘電分域壁の誘電率への寄与

中谷　訓幸

Contribution of the Ferroelectric Domain Wall in Tri-Glycine Sulfate to its Dielectric Constant

Noriyuki NAKATANI

It is proved from the domain wall model calculated by Fousek 〔Japan. J. Appl. Phys. **6**(1967)950〕 that the vicinity of the wall has higher dielectric constant than that of the single domain crystal. This increase of the dielectric constant is directly proportional to the perimeter of the domain. From this proportionality and the experimental result by Gilletta 〔phys. stat. sol. (a)**11**(1972) 721〕, the wall thickness(900Å)and the wall energy density (41.4erg/cm^2) are obtained. It should be noted that this model is quite appropriate to this material.

1. はじめに

硫酸グリシン（以下TGSと略す：$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$)は典型的な２次の強誘電的相転移を示す物質として多くの研究がなされている。この物質の示す種々の性質が、熱力学的に予想されるものとかなり厳密に一致することが「典型的」といわれる理由であろう。しかし、そのキュリー点（T_c＝49°C）以下の強誘電相においては、かなり複雑な性質を示すことが知られている。たとえば最も基本的な量の一つである誘電率をとりあげても常誘電相では極めて厳密にCurie−Weissの法則に従うにもかかわらず[1]、強誘電相では研究者によってかなり異なるデータが報告されている。結晶の作製法・試料の大きさ・電極の種類・前処理の方法等の差異が影響を与えているものと思われる。いずれにしろ強誘電相において結晶が強誘電的分域にわかれるということ、換言すれば、分域壁（domain wall)の存在が誘電率に影響を与えているのであろう。

単分域化（いわゆるpoling)することによって誘電率が低下すること[2]、あるいはまた、熱処理（T_c以上に加熱）後には誘電率は大きくなり、その後時間の経過とともに次第に小さくなることと、熱処理後分域構造が非常に微細になり[3、4]、その後時間の経過とともに次第に粗くなること（§２参照）を考えあわせると、分域壁の存在の影響は明白である。そしてGilletta は多分域結晶と単分域結晶との誘電率の差が、分域壁の長さに比例することを示した[5]。それでは分域壁はいかにしてこの余分の誘電率を持つのであろうか。誘電率の測定のために結晶に加えられる電場が分域壁を動かすため(domain wall motion effect)とこれまで考えられてきたが、通常の分極反転機構[6]ではこの誘電率を説明するのには不十分である。ましてや、低い周波数での誘電分散がほとんど報告されていないことを考えればこのような効果は普通の誘電率測定の際には無いものと思われる。

本論文は、Zhirnov[7]およびFousek[8]の示した分域壁モデルを用いれば、分域壁近傍ではより大きな誘電率をもつこと、そしてそれがGilletta[5]の報告したデータと一致することを示すとともに、この分域壁モデルがかなり現実に近いものであることを主張するものである。

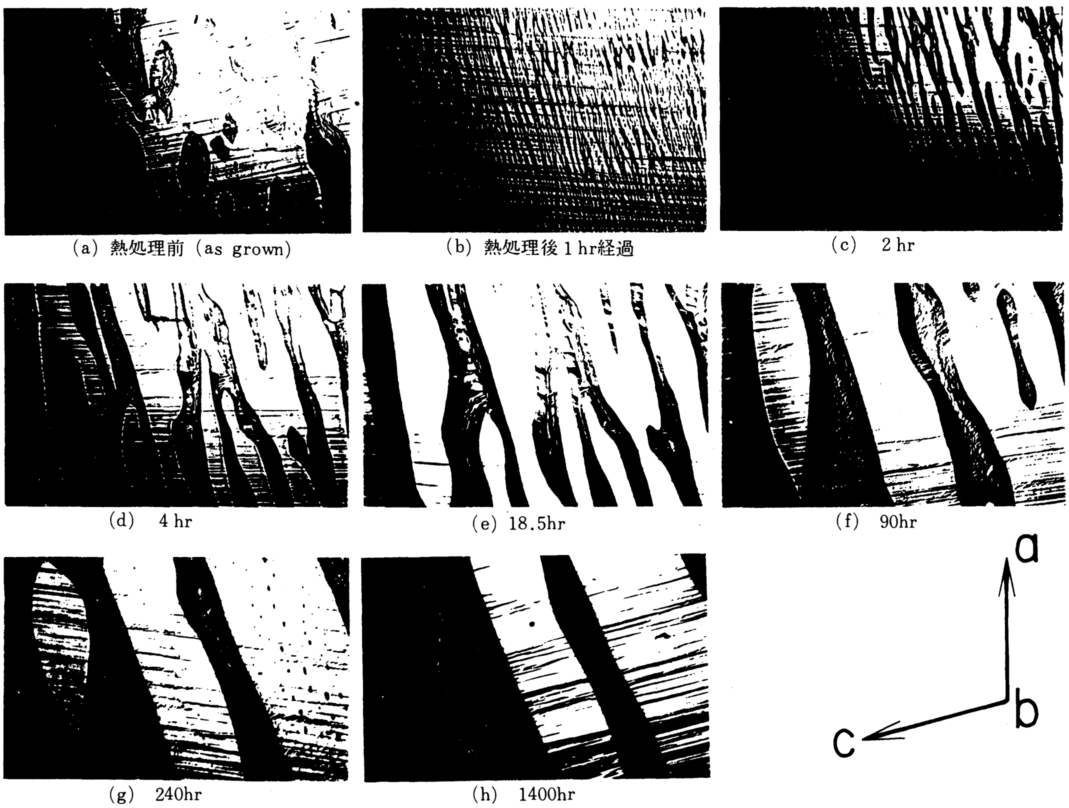
2. 熱処理後の分域構造の変化

図一1には、TGSのb面（強誘電軸に垂直な面：図一2参照）にあらわれる分域構造が熱処理後どのように変化してゆくかを示した。70℃で1時間保持した後25℃まで冷却し、エッチングをくりかえしながら結晶の同一場所を光学顕微鏡で撮影したものである。エッチングは水をふくませたロ紙で結晶を研磨することによって行った。図にみられる細かい横方向の線は、この研磨の跡である。この図においてより深くエッチングされている部分（研磨キズの無い部分）が分極の正の端が試料表面にあらわれている分域である[9]。

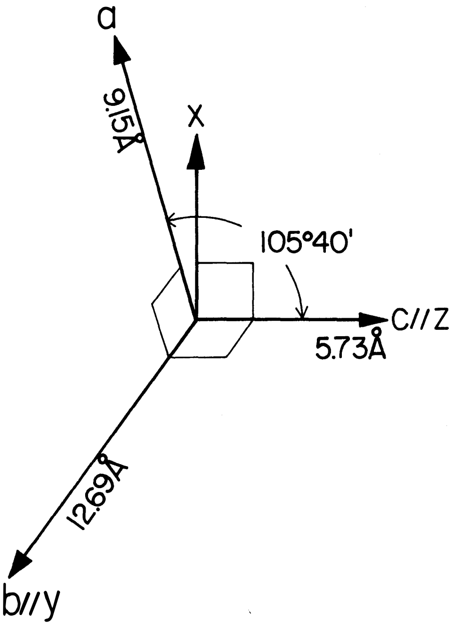
図一1(b)に見られるように熱処理直後の分域構造は非常に細かい縞状をしているが、時間の経過とともに次第に粗くなる。その変化のし方は熱処理直後では非常に速く、時間の経過とともに遅くなる。しかし10^3 hr（約40day）以上経過した後でも変化が続いていることがわかる。（図一1(g)(h)）

Gillettaはb面の単位面積当りの分域壁の長さLの2乗が時間に反比例することを報告している[5]が、著者の実験ではこのような単純な関係を得ることはできなかった。しかし、Lが時間の経過とともに小さくなることは図一1に見られる通りである。

なお図一1から、熱処理後の分域はc軸にほぼ垂直に伸びた形状であり、分域壁の大部分がc軸に垂直な面に近い面に存在することがわかる。



図－1　熱処理後の分域構造の経時変化（×50）



図－2　TGSの結晶軸[11]と直交座標(xyz)　のとり方

3.　Fousekの分域壁モデル[8]

直交座標（xyz）をIkedaらがピエゾ定数測定の際に採用したようにとる[10]。すなわち、図－2に示したように強誘電軸であるb軸（単斜晶系の2回回転軸）に平行に y 軸を、c軸に平行に z 軸を、この両者に垂直に x 軸をとる。単位体積当りの自由エネルギーAを分極P（これは $b\,/\!/\,y$ 軸方向のみ考える）とひずみ x_i のべき級数展開で表わすと

$$A=\frac{1}{2}\Sigma c_{ij}\,x_i\,x_j+\frac{1}{2}\chi P^2+\frac{1}{4}P^2\Sigma q_i\,x_i+\frac{1}{4}\xi P^4+(higher\ order\ terms)+\frac{K}{2}(\nabla P)^2 \qquad (1)$$

ここで c_{ij}、χ、q_i および ξ は温度のみの関数であるが図－2に示したような座標系をとれば結晶の対称性から c_{ij} と q_i のうちいくつかは恒等的に0になる。すなわち

$$c_{ij}=\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

$$q_i=\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ 0 \\ q_5 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (2)$$

(1)式の最後の項はZhirnov [7]によって提案されたものであるが、強磁性分域壁に対してランダウ・リフシッツ[12]が考慮した不均一エネルギーと同等である。すなわち分極値の位置による変化がエネルギーを持つことを仮定したもので、この項があることにより必然的に分域壁が特定の厚さを持つことになる。以下では分極の4乗（ひずみの2乗）までを考慮して議論を進める。

分域壁が座標の原点を通り、z 軸に垂直であると仮定すると、Aが極小値をとるときの x_i およびPは z のみの関数となり、Aの最後項は $\frac{K}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2$ となる。

単分域の場合の自発分極及び自発ひずみをそれぞれ P_s、x_{is} とすれば、境界条件から

$$\left.\begin{aligned} &P=P_s+\Delta P \\ &x_1=x_{1s}\ ,\ x_2=x_{2s} \\ &x_3=x_{3s}+\Delta x_3\ ,\ x_5=x_{5s}+\Delta x_5 \\ &x_4=x_6=0 \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

と表わされる。ここで ΔP、Δx_3、Δx_5 は分域壁があるために z の関数となる部分である。さらに、熱力学の法則から

$$E=\frac{\partial A}{\partial P}=\chi P+\frac{1}{2}P\Sigma q_i\,x_i+\xi P^3 \qquad (4)$$

$$X_j=\frac{\partial A}{\partial x_j}=\Sigma c_{ij}x_i+\frac{1}{4}q_jP^2 \qquad (5)$$

であるが、電場E、応力 X_j はいずれも0であるから

$$\chi+\frac{1}{2}\Sigma q_i\,x_i=-\xi P^2 \qquad (6)$$

$$\Sigma c_{ij}\,x_i=-\frac{1}{4}q_j\,P^2 \qquad (7)$$

そこで単分域の場合の自由エネルギーを A_s で表わすと(2)(3)(6)(7)式を考慮して

$$\begin{aligned} \Delta A&=A-A_s \\ &=\frac{1}{2}c_{33}\,\Delta x_3^2+\frac{1}{2}c_{55}\,\Delta x_5^2+c_{35}\,\Delta x_3\,\Delta x_5 \\ &\quad+\frac{1}{4}(q_3\,\Delta x_3+q_5\,\Delta x_5)(P^2-P_s^2)^2 \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{4}\xi(P^2-P_s^2)^2+\frac{1}{2}K\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2$$

となる。さらに(7)式より

$$\begin{pmatrix} c_{33} & c_{35} \\ c_{35} & c_{55} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta x_3 \\ \Delta x_5 \end{pmatrix}=-\frac{1}{4}(P^2-P_s^2)\begin{pmatrix} q_3 \\ q_5 \end{pmatrix}$$

であるから

$$\left.\begin{aligned} \Delta x_3 &= l(P^2-P_s^2) \\ \Delta x_5 &= m(P^2-P_s^2) \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

とおくと

$$\Delta A=\frac{1}{2}H(P^2-P_s^2)^2+\frac{1}{2}K\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2 \quad (9)$$

である。ここで

$$H=\frac{1}{2}\xi+\frac{1}{4}q_3\,l+\frac{1}{4}q_5\,m \quad (10)$$

$$\left.\begin{aligned} l &= \frac{1}{4}\,\frac{q_5\,c_{35}-q_3\,c_{55}}{c_{33}\,c_{55}-c_{35}{}^2} \\ m &= \frac{1}{4}\,\frac{q_3\,c_{35}-q_5\,c_{33}}{c_{33}\,c_{55}-c_{35}{}^2} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

である。

実際の分極およびひずみの値は

$\int_0^\infty \Delta A dz = \min$

の条件で得られるが、これは変分法[12]を使って(9)式より

$$2H(P^2-P_s^2)P-K\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}=0$$

故に

$$P=P_s\tanh\frac{z}{\delta} \quad (12)$$

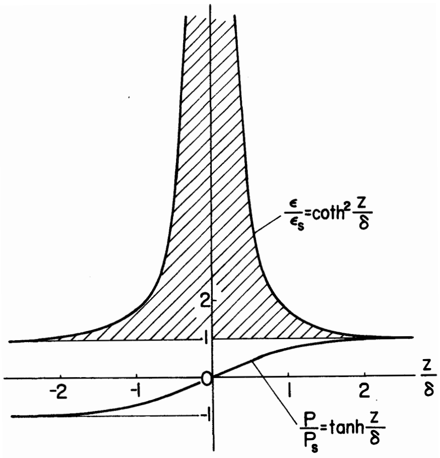
ここで

$$\delta=\frac{1}{P_s}\sqrt{\frac{K}{H}} \quad (13)$$

である。(8)式よりひずみは

$$\left.\begin{aligned} \Delta x_3 &= -lP_s^2\operatorname{sech}^2\frac{z}{\delta} \\ \Delta x_5 &= -mP_s^2\operatorname{sech}^2\frac{z}{\delta} \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

となる。



図－3　分域壁近傍での分極Pと誘電率εの変化

4. 分域壁近傍での誘電率

(12)式で示されるように分極の値は分域壁をはさんで連続的に$+P_s$から$-P_s$へと変化し（図－3参照）分域壁近傍でP^2が小さくなる。このことが分域壁近傍でのより大きな誘電率の原因となる。なぜならば(4)、(6)式より

$$\frac{\partial E}{\partial P}=2\xi P^2$$

であるから誘電率εは

$$\varepsilon=1+4\pi\frac{\partial P}{\partial E}\fallingdotseq 4\pi\frac{\partial P}{\partial E}=\frac{2\pi}{\xi P^2}$$

で与えられるようにP^2に反比例する。したがって位置zの関数としての誘電率$\varepsilon(z)$は

$$\varepsilon(z)=\varepsilon_s\coth^2\frac{z}{\delta}$$

で表わされる。ここで

$$\varepsilon_s=\frac{2\pi}{\xi P_s^2}$$

は単分域結晶の誘電率である。それ故分域壁が存在することによる誘電率の増加の割合は、図－3の斜線部分の面積で与えられる。しかし、Pが0に非常に近い$z=0$の近傍$|z|<z_0$では、ゆらぎが非常に大きいためここで述べてきたような現象論的なとりあつかいはできなくなる。このことは温度T_cにおいては$P=0$であるにもかかわらず誘電率が有限値

をとることから[1]からも推論できる。このようなゆらぎの影響を無視できない空間的な領域(相関距離)はＴＧＳの化学単位の占める空間程度であると考えられる[14]から、分域壁が z 軸（ｃ軸）に垂直であるとすれば、$z_0=5.73\text{Å}$ となる。（図－２参照）

以上の考察から分域壁がある場合の誘電率$\varepsilon(z)$を次のように仮定する。

$|z|\leqq z_0$ のとき　$\varepsilon(z)=\varepsilon_s\coth^2\dfrac{z_0}{\delta}$

$|z|>z_0$ のとき　$\varepsilon(z)=\varepsilon_s\coth^2\dfrac{z}{\delta}$

そこで図－４に示したように z 軸に垂直な分域壁が1cm当りＬ本の割合で存在するとすれば、（このときｂ面の単位面積当りの壁の長さはＬcm/cm^2である）結晶全体の誘電率 ε は次のようになる。

$$\overline{\varepsilon}=2L\int_0^{\frac{1}{2L}}\varepsilon(z)dz$$
$$=2L\varepsilon_s\left\{z_0\coth^2\frac{z_0}{\delta}-\delta\left(\coth\frac{1}{2L\delta}-\coth\frac{z_0}{\delta}\right)+\frac{1}{2L}-z_0\right\}$$

ここで

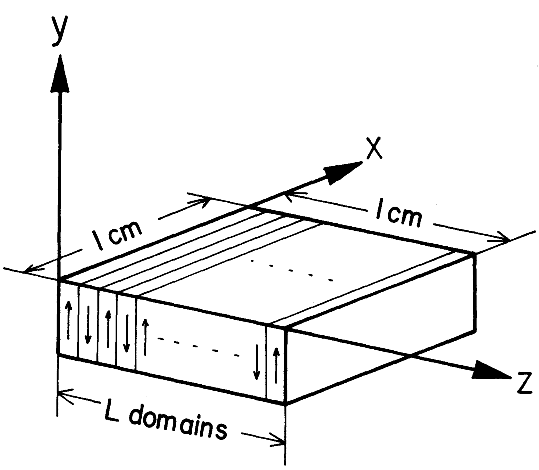
$$\frac{1}{L}\gg\delta\gg z_0$$

と考えられるから

$$\overline{\varepsilon}=\varepsilon_s\left(1+4L\frac{\delta^2}{z_0}\right)$$

故に

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_s}=\frac{\varepsilon-\varepsilon_s}{\varepsilon_s}=4L\frac{\delta^2}{z_0} \tag{15}$$



図－４　z軸に垂直な分域壁が１cm当りＬ本あると仮定した分域構造のモデル

すなわち分域壁によってもたらされる誘電率の増加の割合は、単位面積当りの分域壁の長さＬに比例することがわかる。

5．分域壁の厚さとエネルギー

Gilletta[5]によれば$\Delta\varepsilon/L\varepsilon_s$の値は$5.8\times10^{-3}$ cmであり、$z_0=5.73\text{Å}$ を用いると(15)式より

$\delta=900\text{Å}$

となる。これがＴＧＳの分域壁の厚さと考えられる。

次に(10)式で与えられるＨを求める：まず電歪定数Q_iの定義式$x_i=Q_iP^2$と(7)式より$q_i=-4\Sigma c_{ij}Q_j$であるから、c_{ij}及びQ_jのデータ[15, 16]を用いて計算すると

$q_3=16.1$、$q_5=-5.8$

となり、さらに(11)式より

$l=-1.61\times10^{-11}$、$m=1.70\times10^{-11}$

となる。そして$\xi=12.2\times10^{-10}$であるから[8]、(10)式より

$H=5.2\times10^{-10}$

となる。室温での自発分極の値は$P_s=3\mu C/cm^2$程度であるから(13)式より

$K=3.5\times10^{-12}$

である。(以上の数値はいずれもcgsesu unitである)

分域壁のもつエネルギーは

$U=\int_{-\infty}^{\infty}\Delta A dz$

より計算できる。上で求めた値を用いれば

$U=41.4 erg/cm^2$

となる。これが単位面積の大きさの分域壁が存在することにより、単分域の場合に比べて余分に必要なエネルギーである。

6．検　　討

Ｆousekの分域壁モデルを使えば、分域壁近傍がバルクより大きな誘電率をもちしかもその誘電率の増加が分域壁の長さに比例するという結果が得られた。そしてGillettaの測定結果をあてはめてみると分域壁の厚さとして$\delta=900\text{Å}$ となることがわかった。この値はPetroff[16]が同じモデルを用いてＸ線トポグラフィーのデータより得た$\delta=500\text{Å}$ とほぼ一致する。さらに、ここで得られた$K=3.5\times10^{-12}$という値は、

Fousek[8]が理論的に求めたKの値の最大値5×10^{-13}に近い値である。そして$U=41.4erg/cm^2$は強誘電分域壁のwall energyとしては、ほぼ妥当な値と思われる。

以上の点からみてFousekのモデルがTGSの場合十分に適していること、そしてTGSの強誘電相における誘電率は分域壁自身のもつ高い誘電率によって直接影響をうけているものと結論できる。このモデルを厳密に確証するには⑭式で与えられるようなひずみが分域の近傍に存在することを実験的に見いだすこと、そして自由エネルギーにおける$\frac{1}{2}K(\nabla P)^2$の項の必然性を理論的に証明することが必要であろう。

図ー1でもわかる通り、分域壁はc軸に垂直な面からかなりはずれた面にあるものも存在する。そして⑽式の第2・3項は分域壁の方向の関数であるからこのような部分は厳密にはここで得られたような値と異なる誘電率をもっているであろう。しかし§5において示したように、⑽式の第2・3項は第1項に比較してかなり小さい。このことはFousek[8]の示したようにwall energyの異方性が小さいということからも一般的にいえる。したがってここで仮定したように、分域壁はすべてc軸に垂直であるとしてもあまり大きな誤差は無いと考えられる。

なお図ー1で示されたような極めて長時間にわたる分域構造の変化は、結晶のもつwall energy放出の過程と考えられるが、現在のところその機構は明らかでない。

本論文の一部は、日本物理学会および応用物理学会北陸支部連合学術講演会にて発表したものである。（昭和48年12月15日・於金沢大学理学部）

文　　献

1) E. Nakamura, T. Nagai, K. Ishida, K, Itoh and T. Mitsui：J. Phys. Soc. Japan. **28**(1970) Suppl. p271.
2) 井田、中谷：日本物理学会分科会(1966秋)
3) N. Nakatani：Japan. J. appl. Phys. **12**(1973)131.
4) N. Nakatani：Japan. J. appl. Phys. **12**(1973)
5) F. Gilletta：phys. stat. sol (a) **11**(1972)721.
6) N. Nakatani：J. Phys. Soc. Japan. **32**(1972) 1556.
7) V. A. Zhirnov：Soviet Phys. —J. exp. theor. Phys. **35**(1959)822.
8) J. Fousek：Japan. J. appl. Phys. **6**(1967)950.
9) T. Nakamura and H. Nakamura：Japan. J. appl. Phys. **1**(1962)253.
10) T. Ikeda, Y. Tanaka and H. Toyoda：Japan. J. appl. Phys. **1**(1962)13.
11) E. A. Wood and A. N. Holden：Acta Cryst. **10**(1957)145.
12) ランダウ・リフシッツ：「電磁気学1」（東京図書、1962）
13) H. Goldstein：*Classical Mechanics* (Addison = Wesley. 1950) p30.
14) 中村・三井：日本物理学会誌　**28**(1973)277.
15) I. S. Zheludev：*Physics of Crystalline Dielectrics* (Plenum, New York, 1971) vol. 2 p591.
16) J. F. Petroff：phys. stat. sol **31**(1969)285.

受付 昭和48年10月29日