

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19540335

研究課題名（和文）電場による強誘電性の遮蔽効果

研究課題名（英文）Shielding of ferroelectricity by electric field

研究代表者

喜久田 寿郎 (KIKUTA TOSHIO)

富山大学・理工学研究部・助教

研究者番号：20313588

研究成果の概要（和文）：

秩序無秩序型強誘電体の硫酸グリシン単結晶に、その強誘電軸に垂直な方向へ直流電場を印加し続けると、その強誘電軸方向に発生する自発分極の大きさが減っていく現象を観測した。直流電場による自発分極への影響が、電場や温度により異なることを明らかにし、熱処理や強誘電軸方向の交流電場で自発分極を回復できることを見つけた。また、強誘電ドメイン構造が電場の方向によらずc軸に平行な細かい縞状のパターンへ変わっていくことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

With triglycine sulfate single crystals, which represent a typical order-disorder ferroelectric phase transition, it has been observed that the value of the spontaneous polarization that is parallel to the ferroelectric axis is reduced by the prolonged application of a DC electric field that is perpendicular to the ferroelectric axis. It was disclosed that the influence on spontaneous polarization by the electric field varies with the electric field and temperature and that the influence can be rejuvenated by annealing and the application of an AC electric field that is parallel to the ferroelectric axis. In addition, the ferroelectric domain structure which changes to the stripe pattern that is parallel to the c-axis regardless of a direction of the electric field was observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：誘電体

1. 研究開始当初の背景

これまで、強誘電特性のうち電気的な特性は自発分極に平行な方向のみに注目して研究

が行われてきた。これは、熱力学的に考えると、強誘電軸に垂直な方向の電場は強誘電性に影響をほとんど与えないと結論できるか

らである。ところが、代表的な秩序無秩序型強誘電体である硫酸グリシンの単結晶に、その強誘電軸に垂直な方向へ直流電場を印加し続けたところ、その強誘電軸方向に発生する自発分極の大きさが減っていく現象が観測された。また、直流電場の印加を止めた後も減少したままの値が温度を変えない限り保持されることが分かった。このような現象は強誘電体が発見されて以来報告がない。結晶を常誘電相で熱処理をすると元の強誘電性が回復するので、直流電場により結晶が破壊されたのではなく、強誘電性が直流電場により一時的に遮蔽されたかのようなものである。この現象は、室温では直流電場をかけてから数時間～数日程度の非常にゆっくりとした変化で表れるために、いままで発見されなかったものと思われる。分極反転を繰り返すと自発分極の大きさが減ってくる疲労現象の一種とも考えられるが、熱処理により自発分極の大きさが完全に回復することや、分極反転時の抗電場が全く変化しないことから、自発分極を構成する双極子が破壊されているのではない、まったく異なる現象であると思われる。

2. 研究の目的

長時間にわたる強誘電軸に垂直な方向への直流電場の印加によって自発分極の大きさが減るとい現象が、電極と単結晶試料の間に溜まった空間電荷など、実験上の問題から生じているのか、バルクの結晶内で起こっている現象なのかを明らかにしたうえで、結晶には何が起きているのかを観察し、メカニズムを明らかにするために、まずは、直流電場下でどのように自発分極が減少するのかを、電場の強さ、電場の方向、印加時間、温度から明らかにし、強誘電相で見られるドメイン構造の変化も観察する。また、硫酸グリシン以外の他の強誘電体でも同様の現象がみられるかどうかを調べる。

3. 研究の方法

(1) 硫酸グリシンの強誘電軸(b軸)に垂直な方向(例えばc軸)に直流電場を印加し、印加時間とともにb軸方向の自発分極がどのように変化するのかを測定する。始めに電極の影響でないことを確かめるために、試料のb軸に垂直な面に測定用電極を取付け自発分極を測定したのちに、この電極を外して、c軸に垂直な面に電場印加用電極を取付けて直流電場を印加し、一定時間後に印加をやめ電場印加用電極を外し、再びb軸に垂直な面に測定用電極を取付け自発分極を測定し、自発分極の変化を記録する。これを繰り返すことにより、直流電場の影響でどのように自発分極が変化するのかを測定する。この方法では、電場印加用電極の電極が測定のために削除

されるので、電極-試料間の空間電荷などの影響の考慮を除外できる。しかし、この方法では、自発分極の電場印加中の変化を測定できないので、続いて、測定用電極と電場印加用電極の両方を備えた試料を作製し、直流電場下での自発分極の時間変化を測定する。試料のサイズが数ミリ角程度の場合、測定用電圧が数百V、電場印加のための電圧が数百V～数kV程度いるため、それぞれが互いに接触しないよう電極を配置する必要がある。測定の主な手順は上記の通りで、直流電場の強さ、印加方向、試料温度等を変えていき、自発分極の時間変化にどのような影響を与えるかを測定する。熱処理により減少した自発分極の大きさが元に戻る(若返る)が、このほかの手法で若返らすことが出来るのかを調べる。

(2) 直流電場印加により強誘電ドメイン構造がどのように変わっていくのか、誘電測定や光学観察により調べる。

(3) 硫酸グリシンに不純物を加えた結晶や硫酸グリシン以外の強誘電体では影響が表れるのかどうかを調べる。

4. 研究成果

(1) 硫酸グリシンの強誘電軸(b軸)に垂直な方向と平行な直流電場を長時間にわたり印加することによって、その強誘電軸方向の自発分極の大きさの時間変化を測定した(図1)。その結果、自発分極が直流電場の下で減少していく速度は、印加した直流電場の強さに反比例し、温度が相転移温度に近づくにつれ減少する速度が急激に速くなっていくことが明らかになった(図2)。また、自発分極の減少速度はc軸に平行な直流電場の時に最も速く、それに直交する方向の時に最も遅いことが分かった(図3)。誘電体の電気伝導度は温度に敏感であり、硫酸グリシンの電気伝導度がc軸に平行であるとき最も高く、それに直交する方向の時に最も低いことから、電気伝導度と自発分極が減少する現象には何らかの関係があるものと予想される。

(2) b軸に平行な方向の誘電周波数分散の測定(図4)から自発分極が減少した状態では強誘電ドメイン壁の振動に関する緩和の強度が小さくなっていることを見つけた。このことから、強誘電軸に垂直な電場によって硫酸グリシンの強誘電ドメイン壁の動きが極端に抑えられると考えられる。このことが自発分極を小さくさせている原因の一つであると思われる。しかし、ドメイン壁が動きにくくても測定される抗電場には影響がないことから、ドメイン壁の動きやすさが変わることは自発分極が減少することに直接は関係していないと思われる。

また、強誘電ドメインの観察からは、硫酸グリシンに特徴的なc軸に垂直なレンズ状の

ドメイン構造が、直流電場の印加方向に依らず c 軸に平行な細かい縞状のパターンへ変わっていくことを明らかにした(図 5)。

(3) 硫酸グリシンに銅をドーブした結晶や、硫酸グリシンのグリシンをアラニンで一部置換した結晶についても測定を行った。銅をドーブした結晶では、自発分極の減少速度が速く、内部バイアス電場が大きいアラニンで置換した硫酸グリシンの結晶では、自発分極の減少速度が遅くなるのが分かった。不純物のために電気伝導度の大きい結晶では、電荷が結晶内に侵入しやすいために速く自発分極が減少し、内部バイアス電場の大きい結晶では、電荷の侵入が妨げられるために自発分極の減少速度が遅くなると考えられる。以上の結果から、直流電場の長時間にわたる印加により強誘電軸方向の自発分極の大きさが減少する原因は、電極からの電荷の侵入による双極子の遮蔽ではないかと考えられる。

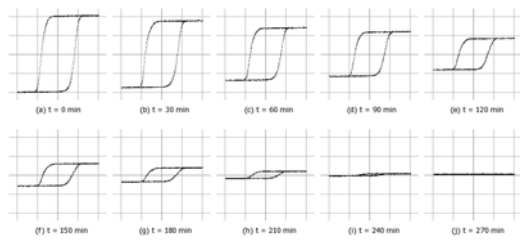


図 1 直流電場下での自発分極の時間変化
縦軸の切片が自発分極の大きさを表す。時間とともに自発分極の大きさが減少していることが分かる。

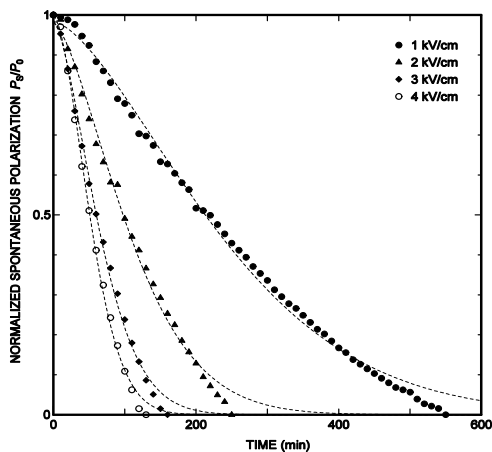


図 2 自発分極の時間変化の印加電場依存性
横軸は電場印加時間、縦軸は時刻 0 での自発分極の大きさの相対値。印加電場が大きいほど速く自発分極が減少することが分かる。

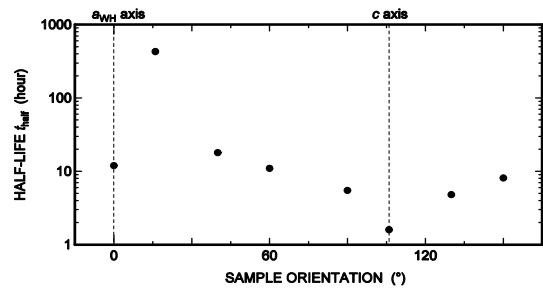


図 3 自発分極の減少速度の電場方向依存性
横軸は直流電場の印加方向(a 軸を 0 度とした)、縦軸は自発分極が半減するまでの時間。c 軸(105 度)で最も減少速度が速いことが分かる。

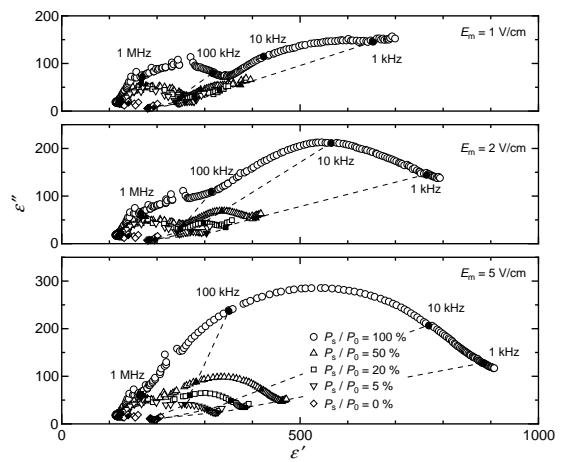


図 4 誘電周波数分散の直流電場依存性
直流電場によって自発分極が減少している状態での誘電分散強度が小さくなっていることが分かる。

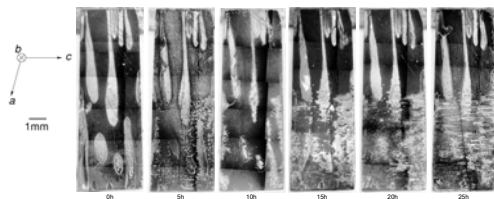


図 5 強誘電ドメイン構造の時間変化
各写真の試料の下半分のみ横方向に電場が印加されている。時間とともにドメイン構造が乱されていくことが分かる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, Order-disorder structure of triglycine sulfate under electric field, *Ferroelectrics*, 査読有, 2010, to be published.
- ② T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, B. Fugiel, Temperature dependence of dielectric dispersion in TGS influenced by perpendicular electric field, *Ferroelectrics*, 査読有, Vol.384, 2009, pp.113-119.
- ③ T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, Dielectric Character Modified by Perpendicular Electric Field in Triglycine Sulfate, *Ferroelectrics*, 査読有, Vol.367, No.1-4, 2008, pp.163-169.
- ④ T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, Domain Pattern of Triglycine Sulfate after Exposure of an Electric Field Perpendicular to the Ferroelectric Axis, *J. Korean Phys. Soc.*, 査読有, Vol.51, No.2, 2007, pp.754-757.
- ⑤ T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, Crystal Structure of the Ferroelectric Phase of Triglycine Sulfate under an Electric Field, *Ferroelectrics*, 査読有, Vol.347, 2007, pp.302-307.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 喜久田寿郎、Influence of electric field perpendicular to ferroelectric axis on TGS、第 1 回 誘電体若手秋の学校、2009 年 10 月 10-11 日、熱海研修センター、静岡県熱海市。
- ② 喜久田寿郎、梶野哲史、山崎登志成、強誘電軸に垂直な電場による強誘電性への影響 3、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25-28 日、熊本大学黒髪キャンパス、熊本県熊本市。
- ③ 梶野哲史、喜久田寿郎、山崎登志成、強誘電体の誘電軸に垂直な電場印加効果 I、2008 年度日本物理学会北陸支部定例講演会、2008 年 11 月 29 日、福井大学文京キャンパス、福井県福井市。
- ④ B. Fugiel, M. C. Gallardo, J. M. Martin-Olalla, F. J. Romeror, J. del Cerro and T. Kikuta, Memory effects in uniaxial ferroelectrics after exposure to a prolonged constant transverse electric field, IX Polish-Ukrainian Meeting and XXIX International School on Ferroelectrics Physics 2008, 14-18 Sep. 2008, Krakow, Poland.
- ⑤ T. Kikuta, B. Fugiel, Influence of perpendicular electric field in copper-doped TGS and L-alanine-doped TGS, IX Polish-Ukrainian Meeting and XXIX

International School on Ferroelectrics Physics 2008, 14-18 Sep. 2008, Krakow, Poland.

- ⑥ T. Kikuta, S. Kajino, T. Yamazaki, and N. Nakatani, Temperature Dependence of Dielectric Dispersion in TGS Influenced by Perpendicular Electric Field, 6th Asian Meeting on Ferroelectrics, 2-6 Aug. 2008, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan.
- ⑦ T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani, Dielectric Character Modified by Perpendicular Electric Field in Triglycine Sulfate, 11th European Meeting on Ferroelectricity, 3-7 Sep. 2007, Bled Convention Centre, Bled, Slovenia.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜久田 寿郎 (KIKUTA TOSHIO)

富山大学・理工学研究部・助教

研究者番号 : 20313588