

## TGS/V02+のESR

著者	古川 一男, 米倉 研二
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	15
ページ	43-52
別言語のタイトル	ESR of TGS/V02+
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00007014">http://hdl.handle.net/10232/00007014</a>

## TGS/VO<sup>2+</sup> の ESR

古川 一男\*・米倉 研二\*\*・河野 隆昌\*\*\*

(1982年9月10日受理)

### ESR of TGS/VO<sup>2+</sup>

Kazuo FURUKAWA, Kenji YONEKURA  
and Takamasa KAWANO

#### Abstract

ESR of VO<sup>2+</sup>-doped TGS single crystal was carried out. An external electric field effect up to 3 KV/cm on doublet splitting with unequal intensity in the ferroelectric phase was studied.

The intensity ratio changes only after the change of domain volume ratio by the application of electric field, and slowly relaxes to the initial value which does not depend on domain ratio but on temperature.

The relaxation time was measured by changing the temperature suddenly and it followed the Arrhenius plot. The activation energy for polar VO<sup>2+</sup> ion inversion is 0.6 eV.

#### §1. 序 論

硫酸グリシン (Tri-glycine Sulfate, (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 略称 TGS) は, 1956 年に Matthias<sup>1)</sup> らによって発見された代表的な強誘電体である。その結晶構造<sup>2,3,4)</sup> は早くから調べられている。常誘電相では P2<sub>1</sub>/m. 強誘電相では P2<sub>1</sub> の空間群を持つ, いずれも, monoclinic の結晶である。分極軸は b 軸で, その誘電率は, 転移点 49°C の近傍 10<sup>-5</sup>°C まで, よくキュリーワイス則<sup>5)</sup> に乗り, 2 次の強誘電的相転移をする最も典型的なものと思われる。また X 線散漫散乱<sup>4)</sup>, その他多くの実験は秩序無秩序型であることが支持している。

相転移に伴うミクロな構造変化を研究すべく, ESR による実験は数多く報告されているが, 特に SrTiO<sub>3</sub> 中 Fe<sup>3+</sup><sup>6)</sup> の実験では, その特徴ある酸素八面体のモード究明に成功している。この他, 硫酸中 VO<sup>2+</sup><sup>7,8)</sup> の研究では, そのフェリモデルの傍証<sup>9)</sup> が得られているし, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 中 VO<sup>2+</sup><sup>10)</sup> でも有効であることが示されている。最近では K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 中 VO<sup>2+</sup><sup>11,12)</sup> の ESR でその Incommensurate 相の研究に威力を発揮している。

TGS の場合は藤本<sup>13,14)</sup> によって報告された。その中でプローブとして特に VO<sup>2+</sup> を用いることの有利性が述べられている。VO<sup>2+</sup> スペクトルが相転移に伴って, 相異なる強度で分離したり, VO<sup>2+</sup> 分子軸の方向が温度と伴に変化していくことが, 内部電場や内部歪を反映してい

\* 鹿児島大学理学部物理学教室 Department of Physics, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, Japan

\*\* (株)京都セラミック

\*\*\* 大分県立日田高等学校

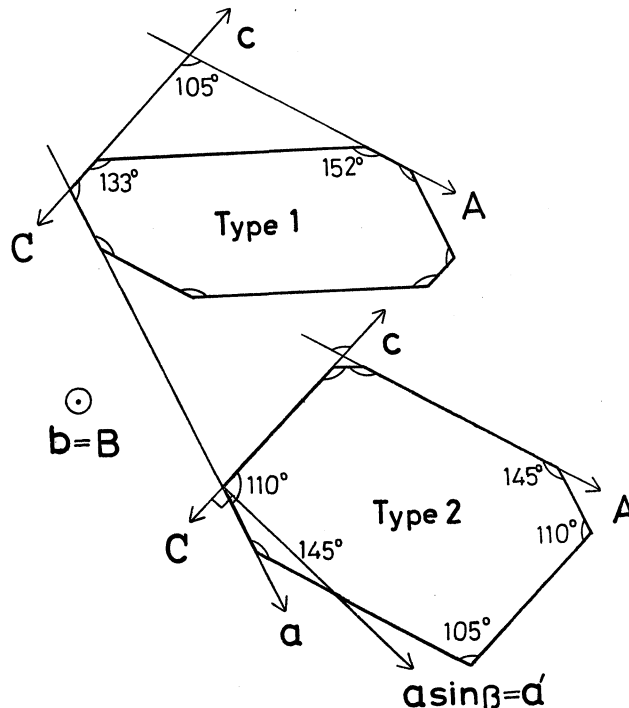
ることが示された。特に強誘電体では、 $\text{VO}^{2+}$  イオンの持つ電気双極子モーメントが内部電場と相互作用することが重要であり、その後も種々の強誘電体に適用されている。

我々は藤本の報告を追試験確認すると同時に  $\text{VO}^{2+}$  のプローブとしての可能性を求めて電場印加の実験と、強度緩和の測定を行ったので報告する。

## §2. 実験方法

### 2.1 試料作製

先ず市販の特級試薬グリシン ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) の水溶液を作り、これと 3:1 のモル比の硫酸と混合して母液とする。次に、これに 1~5 mol% の  $\text{VOSO}_4$  水溶液を添加した後、冷蔵庫中にて飽和溶液とする。この上澄み液をビーカーに小分けにして冷蔵庫中に静置すると、一週間程で数ミリ角の青く着色した透明の単結晶が得られる。ビーカーの口はアルミホイルで覆い、小穴を開けて蒸発量を調節する。出来た結晶は一度取り出して、毛髪でくくり再度飽和溶液中につるして 20 mm 角程になる迄育成する。同様にして、室温及び  $40^\circ\text{C}$  の恒温槽中でも試みたが、冷蔵庫のものが一番確実によい結晶が出来たのでこれを用いた。こうして出来た結晶には、図 1 に示すように劈開面の形が 1 と 2 の 2 つの type があり、type 1 の方が優勢であった。図中 ABC は Wood と Holden<sup>15)</sup> の採用した結晶軸系で、abc は Hoshino et al. によるものである。a 面に垂直な軸を  $a'$  として、我々はこの  $a'bc$  系を用いた。



abc: Our System  
 abc: Hoshino et al  
 ABC: Wood and Holden

図 1. TGS/ $\text{VO}^{2+}$  結晶の劈開面での形状と結晶軸。

X線で結晶軸の決定の後、特製スレッドカッターと研磨器を用いて2 mm角程の結晶を切り出して準備した。この時結晶の固定に市販の接着剤（セメダイン、アロンアルファ）と溶剤（アセトン、トリクレン）を用いたがこれらの影響については未だ調べていない。

## 2.2 ESR 測定装置

X-band, 100 kc 磁場変調で円筒キャビティ ( $\text{TE}_{011}$ ) による普及型 ESR 装置を用いた。温度は、キャビティ内石英ガラス管中の試料に液体窒素の加熱蒸発ガスを吹きつけることによって変化させた。そのコントロールにはマイコンを用いた PID コントローラー、オムロン製 model E5K をさらに、SORC 製マイコン M 100 ACE で指令しながら行うものと、アナログ式コントローラを併用しながら行った。また同時測定のプロトン NMR 信号を自動追尾しながら、その共鳴周波数をカウントして直接磁場を測った。また、そのデータはオンラインの M 100 ACE で読み込み、自動的にチャート上に磁場マーカを書き込んだ。

電極には導電銀ペーストを用い、これを b 面に薄く塗って、細い銅線と継いだ。この為キャビティの Q 値が減少するので、Q 値を落とさないようにペーストを塗るのは困難だった。

直流電源には東和計測の AKT-03KP (0~3KV, <400  $\mu\text{A}$ ) を用いたが、最高で厚さ 1 mm の試料に 3 KV の印加まで可能であった。

## §3. ESR スペクトル

スペクトル<sup>51</sup>は V 核 ( $I=7/2$ ) との hyperfine 相互作用による 8 本組の典型的  $\text{VO}^{2+}$  のパターンを示し、as grwn の結晶では、大きなものだけで 3 種の site が存在する。そしてアニールによって大きなものは一つだけになり、それが、転移点以下で強度の異なる 2 本に分離することは、藤本によって報告されている通りである。重水置換の場合程分離は良くないが、 $H//a'$ 、室温でのスペクトルを図 2 に示す。これは電極も装着した時のものである。図中、完全に消えてない site もみえるが、 $(\text{VO}^{2+})_1$  と  $(\text{VO}^{2+})_2$  が、問題の分離した信号である。また図 3 には転移点近傍での分離の様子を示す。本稿では、この 2 つの信号強度の様子についてのみ報告することにして、2 次摂動によるスピンハミルトニアン解析結果や、アニールの効果等については別稿に譲ることとする。

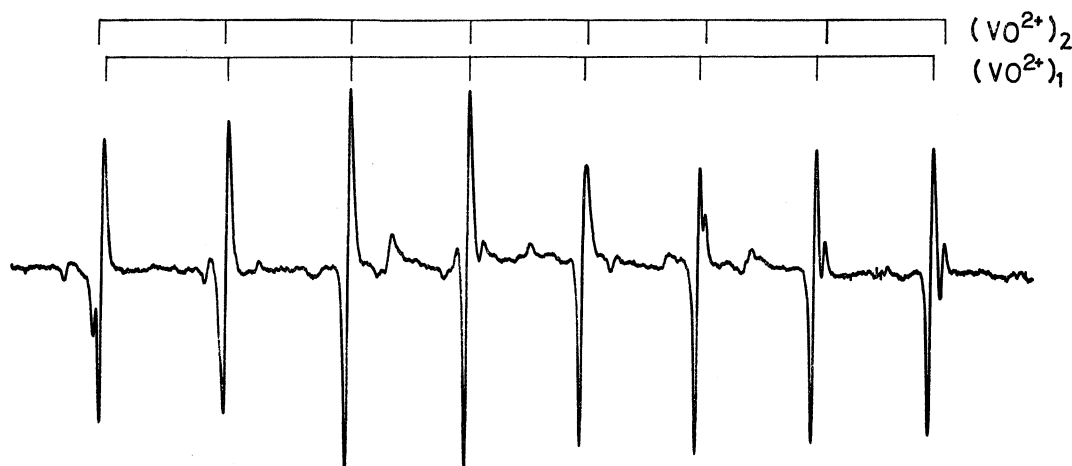


図 2.  $\text{VO}^{2+}$  スペクトル。18°C,  $H//a'$ 。80°C で 12 時間アニールしたもので、電極を装着してある。

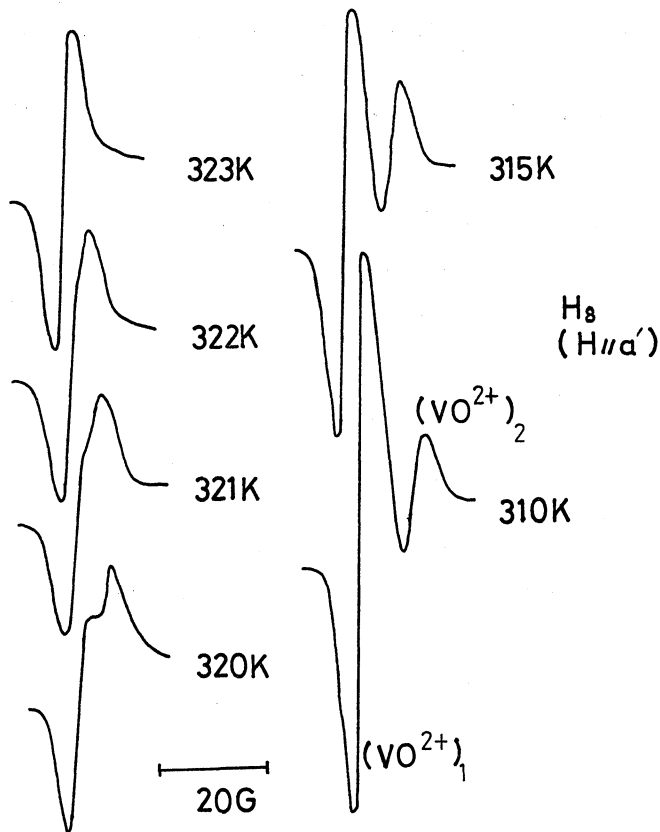


図 3.  $T_c$  近傍での信号の分離の様子。H//a', 最高共鳴磁場の信号。

図 4. 強電場印加による信号強度の変化とその緩和。H//a', 最高共鳴磁場の信号。±E は印加直後, T は充分時間が経ったものを表わす。

para	(a)
ferro	(b)
+E	(c)
T	(d)
-E	(e)
T	(f)

#### §4. 電 場 変 化

先ず比較的分離の明瞭な H//a' の場合の最高共鳴磁場の信号について約 20 KV/cm の電場を一気に印加した場合の結果について図 4 に模式的に示す。

60°C の常誘電相で一本であった信号 (a) は強誘電相である室温では、強度の異なる 2 本に分離する。これを室温のまま 1 時間以上充分静置して定常状態 (b) になった後、強電場をかけると、その直後、2 本の信号強度は、殆ど等強度迄変化する (c)。そして 1 時間位で再び元の信号強度になって定常状態となる (d)。この後では、同極性の電場をかけてもかけなくても、殆ど変化は認められないが、ここで逆極性の強電場を印加すると、その直後、信号強度の大小関係が逆転する (e)。そして 1 時間程で最初の強度比に緩和する (f)。より弱い電場で、同じことを行うと、強度の変化量は小さくなるが、その傾向は同じである。また電場の極性を逆にして行っても (a)~(f) の結果は全く同じである。

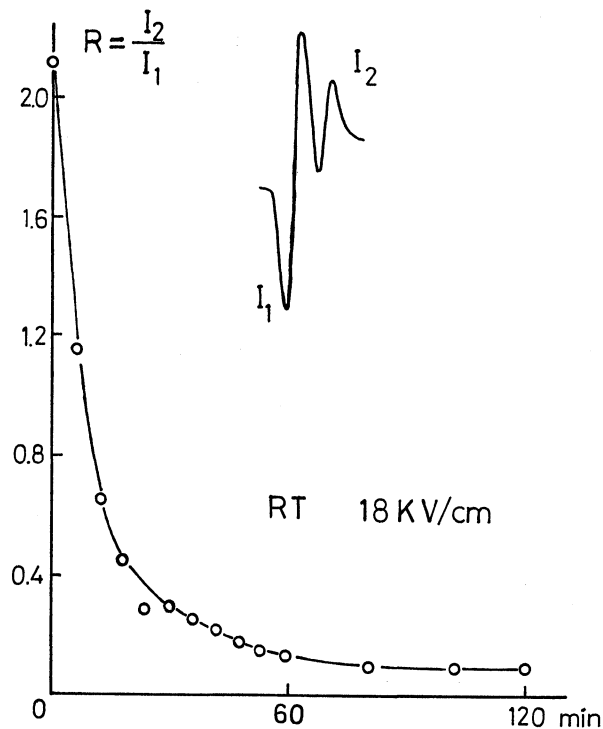


図 5. 室温に於ける強度緩和曲線。図 4 中 (e)→(f) の過程に対応する。

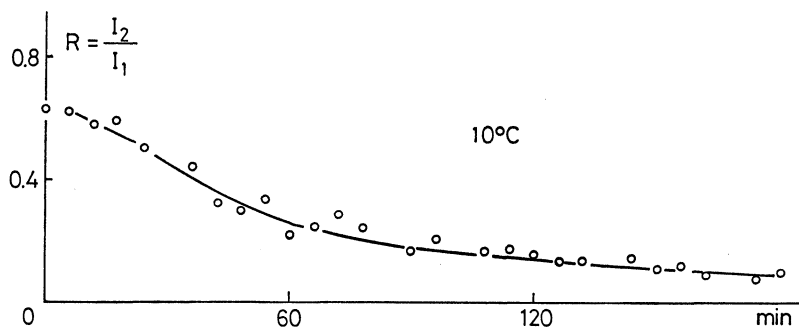


図 6. 10°C に於ける強度緩和曲線。

ここで印加直後の信号といっても、測定法の制限で 30 秒より短い時間変化の観測は不可能であり、電場の大きさ、及び均一度についても不正確さが残るが、傾向を知るには充分であった。

次に室温で 18 KV/cm の逆転電場印加後の緩和の様子を図 5 に示す。これは図 3 における (e)~(f) の過程に対応する。ここで定常状態に於いて大きい方の信号強度を  $I_1$ 、小さい方のそれを  $I_2$  とし、その比  $R=I_2/I_1$  についてプロットしたものである。また温度を少し下げて、10°C で  $R$  の初期値 0.6 強の場合について図 6 に示す。緩和時間が長くなっていることが解る。

### §5. 温度急変による強度緩和

温度急変によっても強度の緩和が観測できる。この場合、電極が必要ないので  $S/N$  比を下げることなく測定できる。温度急変といってもその性質上温度を安定にする為に時間を要するの

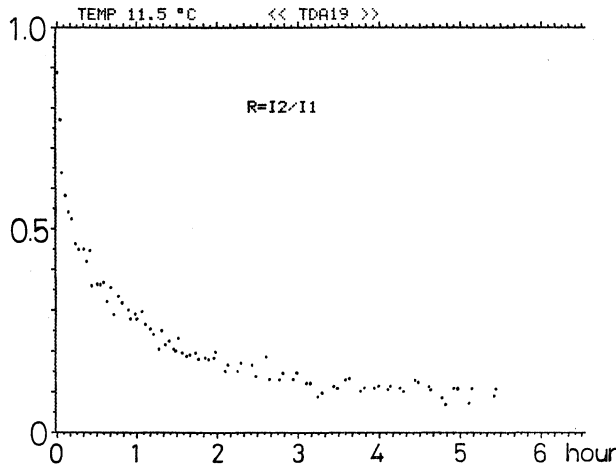


図 7. 温度急変による強度比  $R$  の緩和曲線。

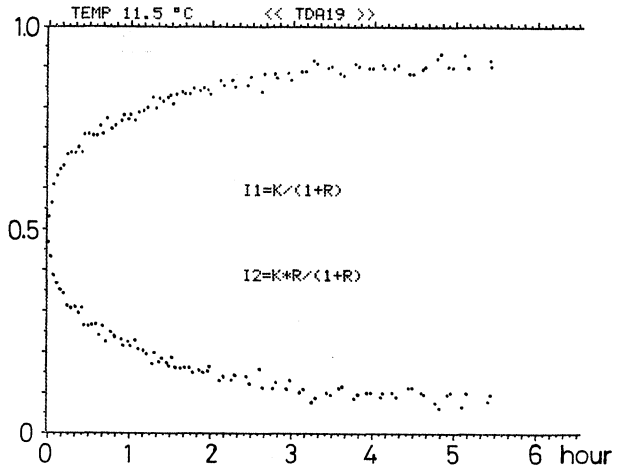


図 8. 温度急変による強度  $I_1$  と  $I_2$  の緩和曲線。  
 $I_1 + I_2 = 1$  に規格化してある。

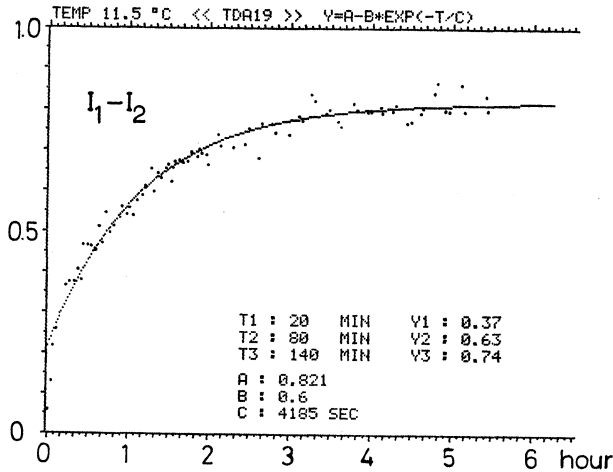


図 9. 強度差  $I_1 - I_2$  緩和曲線の指数関数 fitting.

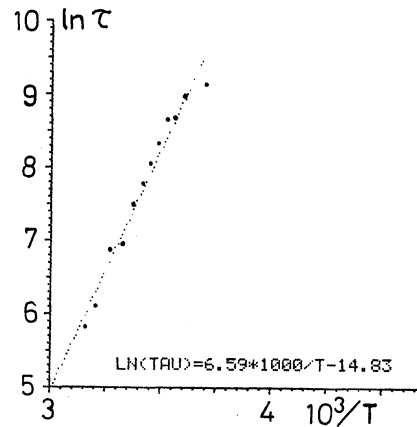


図 10. 緩和時間  $\tau$  の Arrhenius plot.

で正確さに欠けるが、低めの温度を選び緩和時間を長くすることによってこの欠点を回避した。先ずキャビティ中で  $60^\circ\text{C}$  の強誘電相に数分間放置した後いきなり所望の温度よりも数十度低い温度まで急激に冷却してから、急いで所望の温度に持っていくようにした。すると急冷後およそ 1~2 分で設定温度に落ち着かせることができた。

$11.5^\circ\text{C}$  の場合の強度比  $R$  の緩和を示したのが図 7 である。図 8 には  $I_1 + I_2 = 1$  と規格化して、 $I_1$  と  $I_2$  の変化を別々に示してある。強度の差  $I_1 - I_2$  が指数関数的緩和をするものとして緩和時間  $\tau$  と定常状態における  $R$  を求めた。指数関数との fitting の程度は図 9 に示す。M 100 ACE のグラフィック出力を利用した為分解能が少し低いが、元のデータの精度もあまり高くないのでこれで充分である。

各温度での  $\tau$  を片対数グラフにプロットしたものが、図 10 である。よく直線に乗っているので Arrhenius の式  $\tau \propto \exp(\Delta E/kT)$  で整理すると、活性化エネルギー  $\Delta E = 0.6 \text{ eV}$  と求まった。

## §6. 議 論

§4 と §5 の実験結果は藤本の解釈に補足することで説明することが出来る。

一般に ESR スピンハミルトニアン解析では主軸即ち分子軸の向きは識別できない。また常誘電相で中心対称結晶であって、強誘電相で鏡映面が消失して 180° domain を成す TGS では、電場印加により、domain 反転\* が起こっても、お互いの domain は鏡映操作によって重なり合う。故に domain 体積比の違いは、ESR 信号には表われない筈である\*\*。ただし非平衡状態においてはこの限りではない。

従って分離してお互いに強度の異なる 2 本の信号は、2 つの domain の存在を直接反映してい

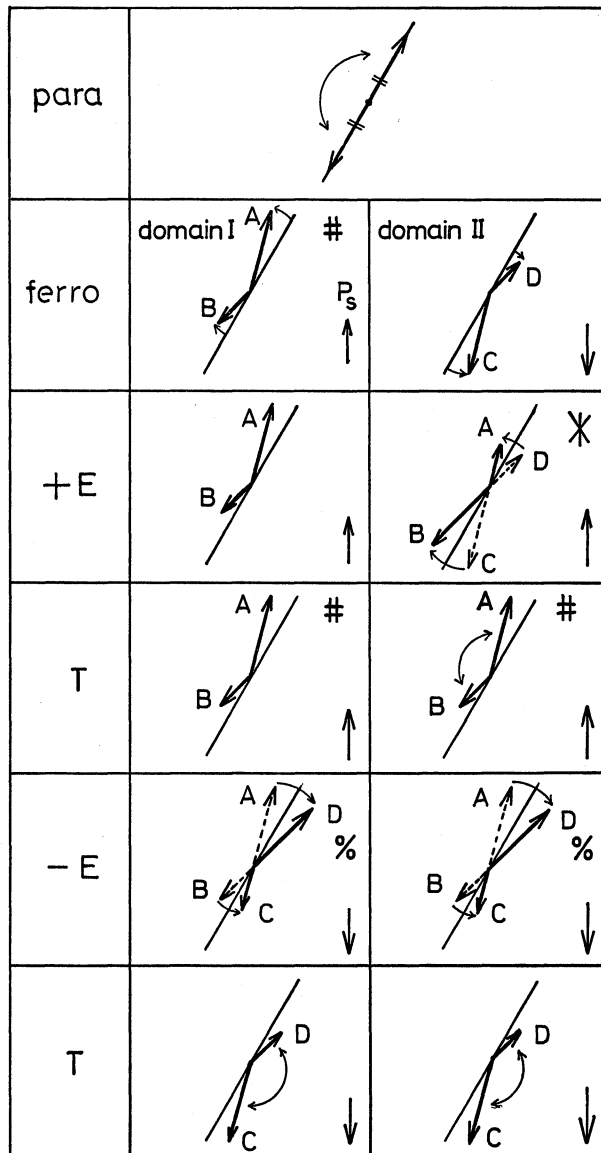


図 II. 電場印加による VO<sup>2+</sup> 分子軸の変化。±E は印加直後、T は充分定常状態になった時の様子を示す。

\* VO<sup>2+</sup> を混入した結晶でもヒステリシス測定により domain 反転が確認されている<sup>16)</sup>。

\*\* KDP など常誘電相でも非中心対称性の結晶では domain の違いが ESR の信号に確認される場合もある<sup>17)</sup>。



るのではなくて、一つの domain 内で  $\text{VO}^{2+}$  イオンがポテンシャルの異なる 2 つの配向をとって、それらの間でお互いに遷移しており、定常状態では熱平衡を保っていることによると考えられる。

ここで  $\text{VO}^{2+}$  の結晶中 site について注意深く考えなければならないが、我々も藤本の結論を踏襲することにして、以下、特に配向緩和と信号強度と domain の関係についてのみ説明を試みることにする。

図 11 には  $\text{VO}^{2+}$  分子軸を矢印で、また信号強度は各状態占有数に比例するので、これを矢印の長さで表現してある。

常誘電相では  $\text{VO}^{2+}$  分子軸はお互いに等確率で逆向きに配向している。従って ESR 信号は一本である。これが強誘電相になると、domain I では A と B に、domain II では C と D にそれぞれ shift して、ESR 信号が 2 本に分離する。ここで A と B、C と D の間ではお互いに遷移しており、分極の向きとより近い方向を向いている A、C の方が B、D よりも安定であり、従って信号も大きい。これは分極に伴う内部電場と  $\text{VO}^{2+}$  の持つ電気双極子モーメントが相互作用していると考えると理解し易い。また、domain 変化に伴って、図中では誇張されているが、そのなす角\* の小さい状態間即ち A と D 及び B と C の間の遷移は、A と B 及び C と D の間の遷移より圧倒的に速いと考えられることで説明できる。

図 4 の内容に従って説明していくと、最初に domain 比 1 の定常状態 (図 4 中 (b)) であったものが電場印加によって domain I だけになったとすると、その直後、以前に domain II だった部分では、それぞれ  $D \rightarrow A$ ,  $C \rightarrow B$  とただちに向きを変えて ESR 信号は等強度となる。変化した部分は、ポテンシャルの高い B の方が A よりも大きいので非平衡状態 (図 11 中\*) であるが、時間が経つと、domain I の定常状態 (図 11 中 #) だけとなって、ESR は最初の信号と同じになる (図 4 中 (d))。次に逆電場印加によって domain 半分ではなくて全部が反転する場合には、その直後、信号の大小関係が逆転 (図 11 中 %) した後、再び元の信号に緩和することも同様に理解できる。

ここで印加した電場の大きさは、自発分極に基づく Lorentz field や反電場、あるいは分子場理論から推定した分子場のオーダー  $10^4 \text{KV/cm}$  に比べたら圧倒的に小さい値なので、とても内部電場の様子を窺い知れるオーダーではなく、domain の変動にしか寄与できない。またヒステリシス測定による domain 反転の結果とも矛盾しない。

温度急変による強度緩和は重水置換したものについて藤本によって一部報告されているが、彼らの論文から読み取ったデータを整理すると、活性化エネルギー  $\Delta E = 0.55 \text{eV}$  と求まった。これは本稿の場合  $0.6 \text{eV}$  より少し小さくなっている。また緩和時間  $\tau$  は電場変化の場合の値と同じであり、両緩和が同じ緩和機構であることを意味している。

同一 domain 内の 2 配向状態のエネルギー関係を解り易く図示すると図 12 のようになる。2 つの安定点が、図 11 の配向状態 A、B に対応する。ポテンシャルの差  $\Delta F$  は定常状態では 2 状態が Boltzman 平衡をしていることから、 $\Delta F = -kT \ln R$  として求められる。

$0^\circ\text{C}$  以下では殆ど  $R$  の定常値は一定となり、充分低温での値として  $\Delta F = 0.06 \text{eV}$  が求まる。これはおよそ活性化エネルギー  $\Delta E$  の  $1/10$  の程度である。また、 $\text{VO}^{2+}$  の双極子モーメントの大きさについてのデータはみつからないが、これが、1 Debye 程度で、TGS の Lorentz 場と相互作用する場合のエネルギーと同程度である。このことと、 $\Delta F$  の温度変化の様子から 2

\* 温度によって異なるが、およそ  $2^\circ$  である。

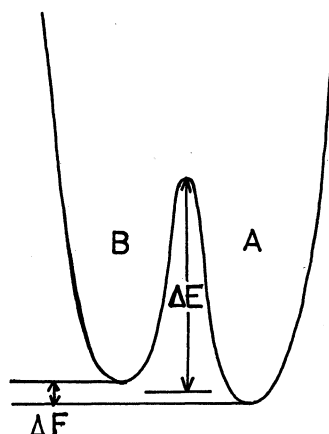


図 12. 強誘電相に於ける 2 配向状態のポテンシャル。 $\Delta E$  は活性化エネルギー。 $\Delta F$  は 2 状態間エネルギー差で温度の関数である。

本の信号の強度の違いは、 $\text{VO}^{2+}$  の持つ電気双極子モーメントと内部電場との相互作用に起因するものとされている。この  $\Delta F$  についての議論も重要であるが、これについては別稿に譲ることとする。

## §7. 結 び

電場印加による ESR 信号の特異な応答と domain の関係が明らかになり、 $\text{VO}^{2+}$  イオン分子は結晶内で反転可能であって、それらはお互いにポテンシャルの異なる 2 状態間で遷移しており、定常状態では Boltzman 平衡にあるという藤本の説明が更に支持されることになった。また、反転に対する活性化エネルギー 0.6 eV が求まり、 $\text{VO}^{2+}$  の配向に関するポテンシャル関係がより明瞭になった。

本稿では 2 状態に分かれる原因については詳しく議論しなかったし、TGS の強誘電性そのものについて積極的議論が出来た訳ではないが、これらについては、今後更に測定精度を上げて、他の強誘電体結晶の結果とも比較しながら検討していく必要がある。

また、近年強誘電体に於ける不純物効果が問題とされているので、不純物  $\text{VO}^{2+}$  の濃度も定量して、ヒステリシス測定等とも関連させながら研究すれば、ESR 法が更に有効になるであろう。

## §8. 謝 辞

$\text{VO}^{2+}$  をプローブとした ESR は著者の一人古川がゲルフ大滞在中に興味を持って以来、続けているものである。ゲルフ大滞在の便宜を計って預いたゲルフ大の藤本教授と福岡大学の福田教授に感謝致します。

また、終始激励して下さった榎屋教授にも感謝致します。

## Reference

- 1) B.T. Matthias, C.E. Miller and J.P. Remeika: Phys. Rev. **104** (1956) 849.
- 2) S. Hoshino, Y. Okaya and R. Pepinsky: Phys. Rev. **115** (1959) 323
- 3) M.I. Kay and R. Kleinberg: Ferroelectrics **5** (1973) 45

- 4) K. Itoh and Mitsui: *Ferroelectrics* **5** (1973) 235
- 5) E. Nakamura, T. Nagai, K. Ishida, K. Itoh and T. Mitsui: *J. Phys. Soc. Japan* **28S** (1970) 271
- 6) H. Unoki and T. Sakudo: *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1967) 546
- 7) M. Fujimoto, T.J. Yu and K. Furukawa: *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978) 345
- 8) T. Kawano and K. Furukawa: *Rep. Fac. Sci., Kagoshima Univ. (Math., Phys. Chem.)* **10** (1977) 27
- 9) T. Kawano and K. Furukawa: *J. Phys. Soc. Japan* **47** (1979) 1191
- 10) M. Fujimoto, K. Furukawa and T.J. Yu: *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979) 101
- 11) M. Fukui and R. Abe: *Japanese J. Appl. Phys.* **20** (1981) L533
- 12) M. Fukui, C. Takahashi and R. Abe: *Ferroelectrics* **36** (1981) 315
- 13) M. Fujimoto and L.A. Dressel: *Ferroelectrics* **8** (1974) 611
- 14) M. Fujimoto and L.A. Dressel: *Ferroelectrics* **9** (1975) 221
- 15) E.A. Wood and A.N. Holden: *Acta Cryst.* **10** (1957) 145
- 16) 米倉研二, 古川一男, 河野隆昌: 日本物理学会第36回年会 (1981)
- 17) 古川一男: 九州大学大学院理学研究科物理学修士論文 (1973)