

強誘電体 TGS_e , DTGS_e の結晶構造解析と相転移

山 田 光 俊

[序 論]

セレン酸グリシン $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$ (TGS_e) は硫酸グリシン (TGS) と同型の結晶構造を持つ強誘電体である。TGS は order-disorder 型で 2 次相転移を示す代表的強誘電体として知られ多くの実験的研究がなされている。一方 TGS_e は TGS と類似な性質を示すと考えられてきたが、自発分極、誘電率の温度依存性等 TGS とは異なる興味あるふるまいを示すことも知られるようになった。例えば TGS_e で重水素置換をした場合、置換率 x が増加すると、相転移の次数が 2 次から 1 次になるが、TGS ではそのような変化はおこらない。自発分極の飽和値は TGS より TGS_e 、さらに DTGS_e ($x \rightleftharpoons 0.95$) のほうがより大きい。

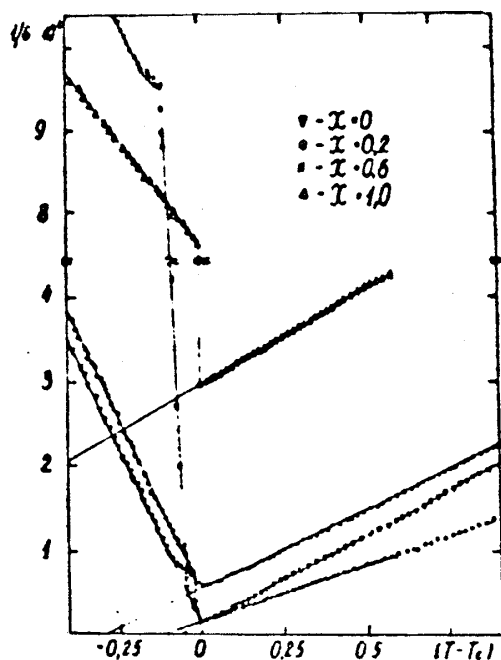


Fig. 1. ¹⁾

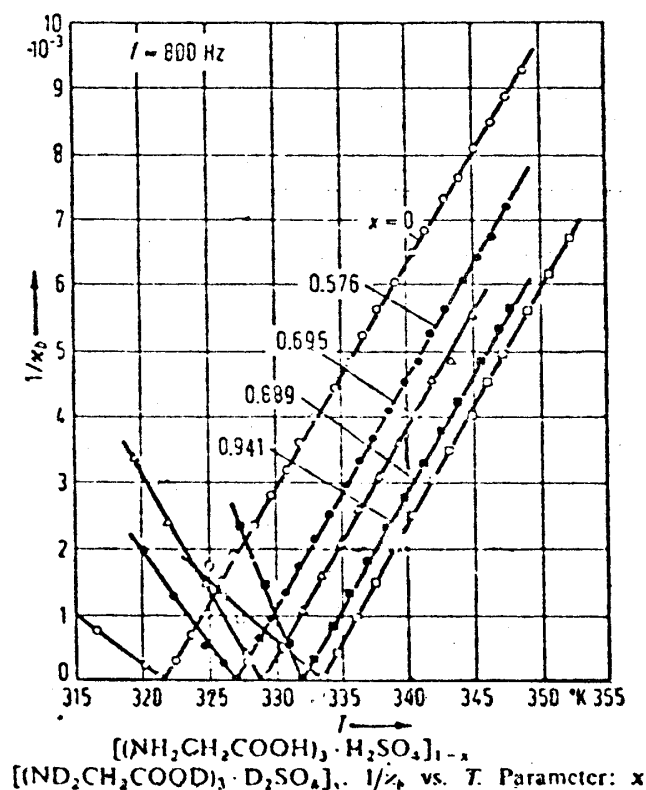


Fig. 2. ²⁾

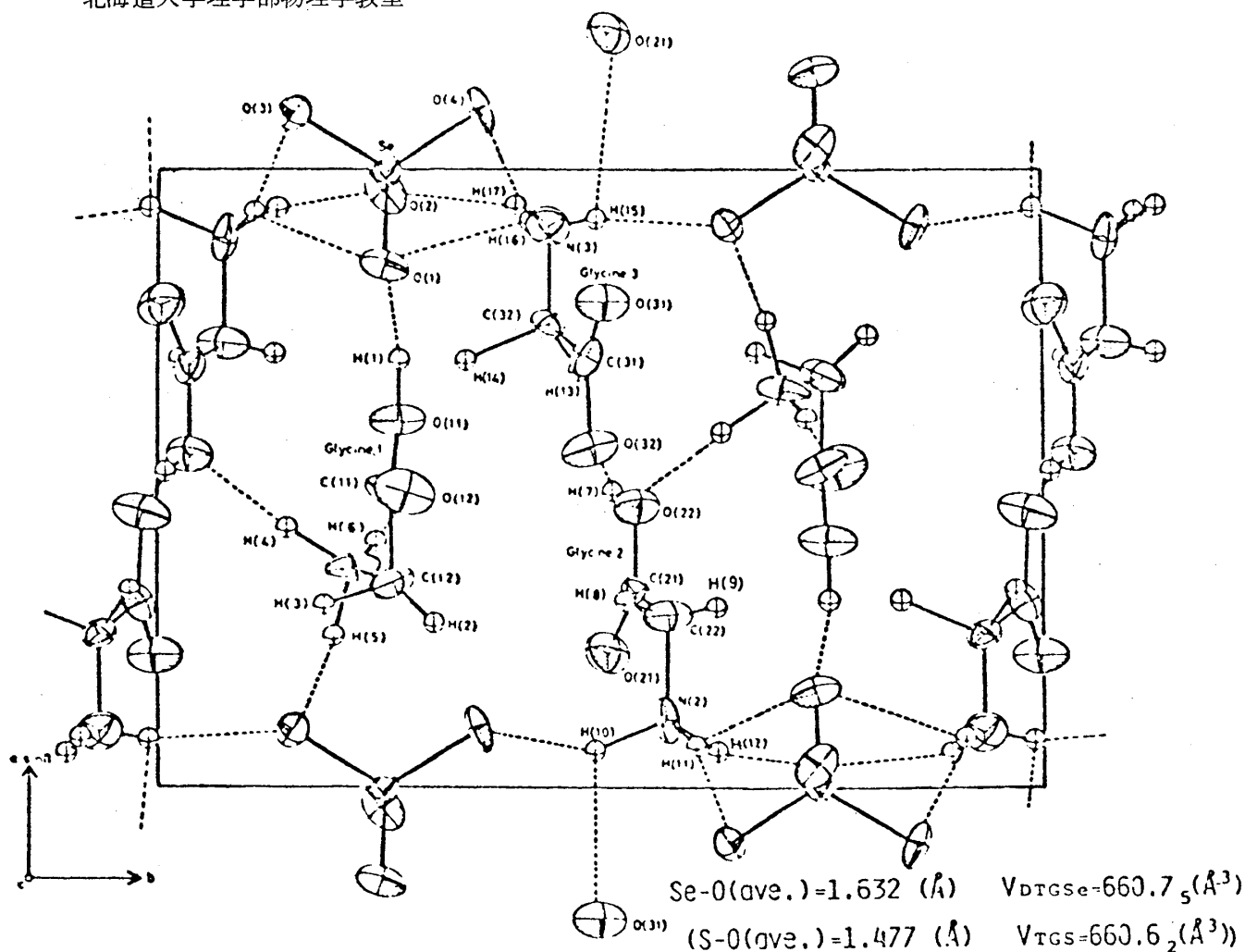


Fig. 3 DTGSe in ferroelectric phase
 ([001] projection of the structure)

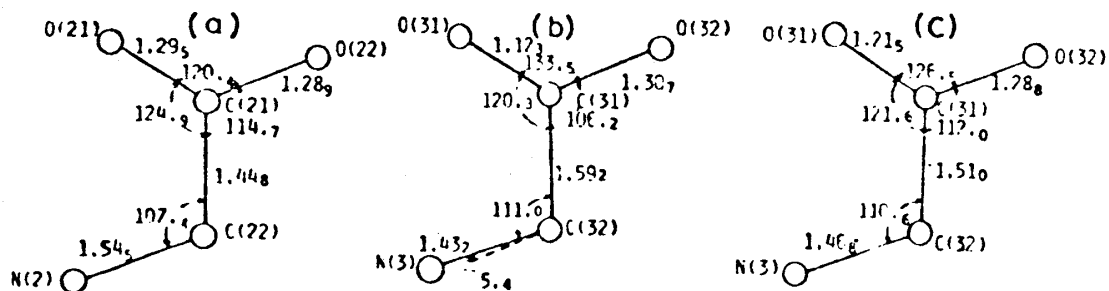


Fig. 4 Glycine 2 and 3 of DTGSe
 Bond lengths (Å) and angles (deg.) In the Glycine molecule:
 (a) Glycine 2, (b) Glycine 3 in ferroelectric phase,
 (c) Glycine 3 in paraelectric phase.

[目 的]

以上の巨視的性質の差異はそれらの結晶構造にもあらわれていると思われるので、TGSe, DTGSe の結晶構造解析を行ない、TGS との違いが結晶構造ではどこにあるのかを調べるのが本研究の目的である。

[実 験]

TGSe の常誘電相, DTGSe の常誘電相, 強誘電相の結晶構造解析を行った。測定温度はそれぞれ 24℃, 37℃, 21℃である。反対強度の測定は四軸型自動回折計を用い、測定を2度以上繰り返すことにより、測定誤差を少なくした。試料は球状にし、吸収補正を行ない、系統誤差を減少させた。

[結 果]

Fig. 3はDTGSeの構造解析の結果得られた強誘電相の結晶構造のc軸投影図である。およその構造はTGSの強誘電相と同じであるがいろいろな点で違いが見られる。DTGSeとTGSの単体格子の体積は、ほとんど変わらないが、 SeO_4 四面体のSe-O間の距離はTGSの SO_4 四面体のS-O間に比べ約10%大きい。そのためと思われるが、結晶を構成する各分子のパッキング構造、各分子自体の形状に以下のような影響が見られる。① 各分子間距離は接近している部分が多いが、逆に遠ざかっている部分もある。② SeO_4 は SO_4 に比べより正四面体からひずんでいる。③ Glycine 1の平面性はTGSに比べより悪くなっている。④ Glycine 2とGlycine 3の相対応する原子間距離の差はTGSに比べて大きく、それらは互いにより変形している。(Fig. 4)

[結 論]

①DTGSeの各分子の変形がTGSに比べて大きいことは、TGSとDTGSeの自発分極の大小関係と定性的に対応がつく。② 同じく変形が大きいことから分極が反転する時に要するエネルギーはDTGSeのほうがTGSより大きいと考えられ、誘電的性質の差異の原因の1つがここにあると推測される。その他本研究により、③ DTGSeの常誘電相の構造は強誘電相の平均構造であること、④ DTGSeとTGSeの常誘電相の構造を比較すると重水素効果と思われる差違が見られる等が明らかになった。

Reference

- 1) L. A. Shuvalov, A. I. Barnov, A. M. Shirokov and V. P. Konstantinova *Ferroelectrics* Vol. 14 (1976) 699
- 2) Brezina, B., Smutny, F.: *Czech. J. Phys.* **B18** (1968) 393