硫酸グリシンの電気的性質

Electrical Properties of Tri-Glysin Sulfate Single Crystals

古 畑 芳 男*
Yoshio Furuhata

内 容 梗 概

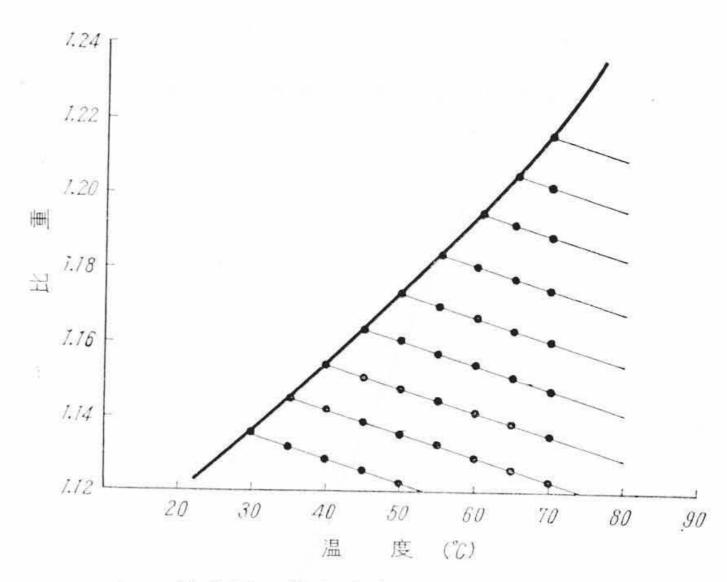
その発見当初から、すぐれた Switching 特性がけん伝されていた硫酸グリミン(TGS) の誘電特性、導性特性、履歴特性、分極反転現象などに関し筆者が以前行なった測定結果を取りまとめた。分極反転のしきいの電場の欠如および Switching 特性の結晶に加えられた電気履歴への依存性という欠点も見いだされた反面、抗電場は $400 \, \text{V/cm}$ という小さな値で、易動度は BaTiO_3 と同程度という大きさの上に消費電力はその 1/10 ですみ、さらに分極のアンバランスや疲労現象もあまりなく、かつ大形単結晶の育成が容易である、等々の長所も明らかになった。現在知られているぼう大な数の強誘電体の中でもこの TGS は実用上最も有望な物質な一つであることが結論される。

1. 緒 言

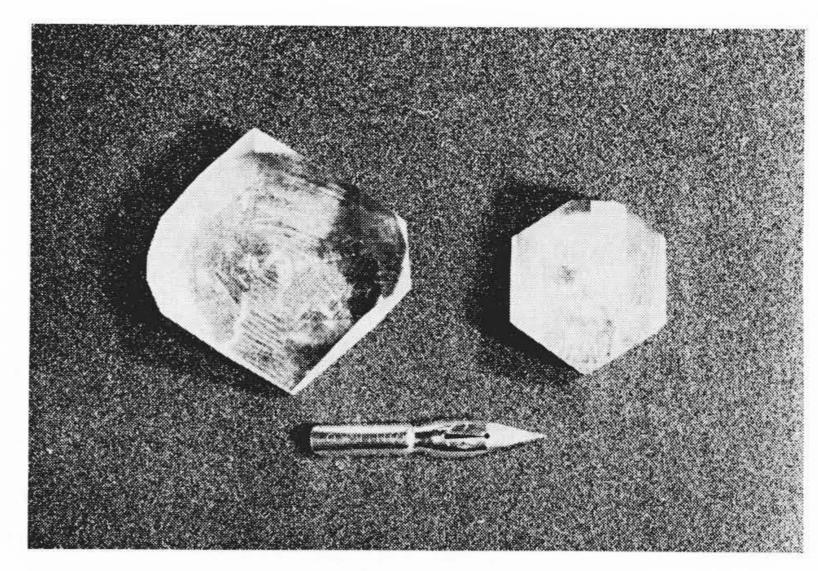
1956年 Bell 電話研究所の Matthias 氏らは、硫酸グリシン(NH₂ CH₂COOH)₃H₂SO₄(略称 TGS) の強誘電性の発見を報じた(1)。その 後この物質はきわめてすぐれた Switching 特性を有するので、Bell では電話交換機や電子計算機の記憶蓄積素子としてその将来に期待 をかけているとの情報に接した。当時筆者らは BaTiO₃ 素子の疲労 現象やアンバランスに対する打開策に苦慮していたのでこの新物質 についてそれらの性質を明らかにするために十分検討することにな った。まず単結晶の育成研究に着手し、冷却法により一応成功を収 めて良い透明結晶が得られるようになったのち、その物性測定に専 念し,日本物理学会において順次,誘電特性⁽²⁾,履歴特性⁽³⁾,分極 反転⁽⁴⁾, 履歴サイクル間の誘電挙動⁽⁵⁾, のこぎり歯状波履歴特性⁽⁶⁾, -p 特性 (7)などについて, その結果を報じてきた。 TGS の研究とし ては、筆者らのものが当時最も先行したものであるが、その後、こ の研究と類似題目の報告が、海外においてもわが国においても数多 く出され, さらに X 線中性子線解析(8)や, 分域構造の研究(9)(10) が続 々発表されるに及び、ある学者は"誘電体研究屋の集中登山"と評 するに至った。したがってこの物質の性質はかなり良く理解される ようになった訳であるが、確かにこの TGS はその特性からも製造 上からも非常に魅力的である反面, 分極反転のしきい電場がないと いう従来の強誘電体共通の欠点を免れることができず、この対策と して提案された TGS と組み合わせて使う半導体物質にも適当な電 流容量のものが見当たらないまま、筆者らは一時 TGS の研究を中 止し、さらに新しいすぐれた強誘電体を求めてほかの物質の研究に 移った。以後数種の強誘電体を扱ってきたが、記憶素子用としては 現段階では TGS に匹敵するものはないとの結論に達し、また最近ソ 連で TGS を用いた装置が成功しているとの情報もあって、TGS を 使用する方法の再検討の必要があるように思いふたたび深く研究す ることにした。本論文の内容は今となっては特に目新しくもない が、再出発の参考になる点もあると思われるのでまとめたしだいで ある。

2. 単結晶の育成

第1図は筆者らの求めた硫酸グリシン飽和溶液の比重温度曲線である。曲線の温度こう配が比較的大きいので、単結晶育成には冷却法が有効であることがわかる。この図に従って育成母液を調製し、種子結晶を接種しあるいはナイロン糸でつり下げて、50°Cから 30°C まで約 40 日かけて徐冷すると最大一辺5 cm くらいの透明大形結晶が得られる(第2図)。しかし TGS の強誘電軸はb 軸であるため、



第1図 飽和溶液の比重―温度

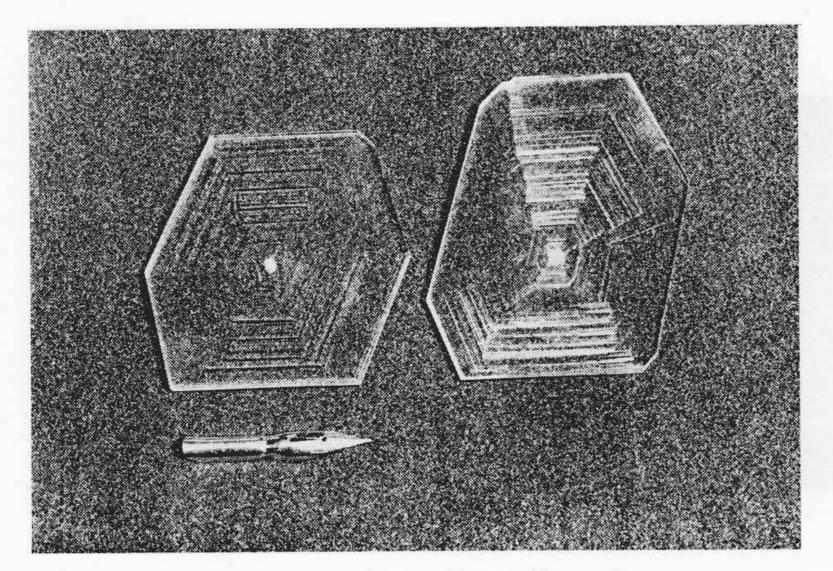


第2図 硫酸グリシン単結晶

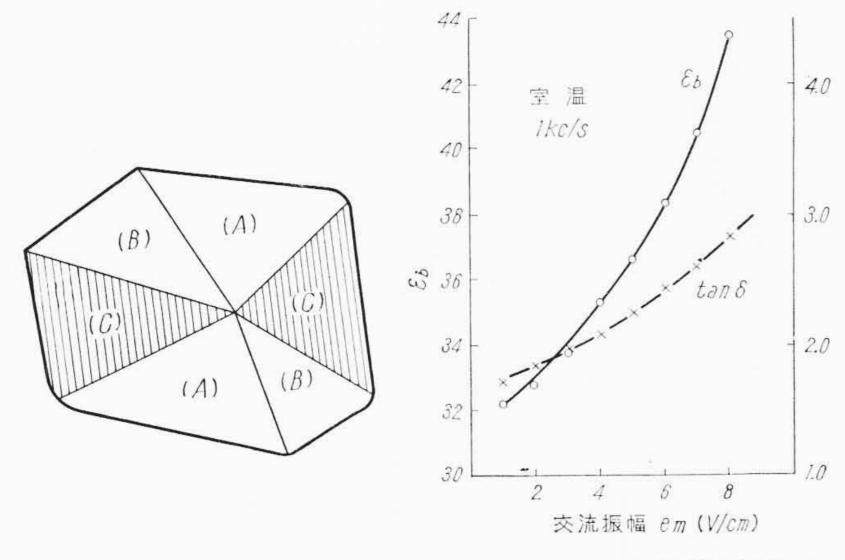
実際に利用しうるのは写真の菱形の短い対角線に沿っての劈(へき)開面であり、有効面積はわずか 1×5 cm くらいになってしまう。

そこで筆者らは凹みを持ったガラス板の凹みの中に劈開した截片を接種し、これらのガラス板を数枚平行に数ミリ間隔を置いて並べてb軸に垂直な面のみを成長せしめ、最後に種子の部分を取り除く手段を採った⁽¹¹⁾。このようにすれば**第3**図のように巨大な有効面積のb板単結晶が容易に得られ、将来この物質が実用される際にも所要面積の試料を供給しうる見通しが確立された(この方法は一般にある特定結晶面を成長せしめるに有効な手法であることは他の物質についても確認された)。もっともこのようにして得られた大形b板結晶の特性は全面にわたって必ずしも均一ではない。たとえば**第4**

^{*} 日立製作所中央研究所



第3図 b 板 単 結 晶



第4図 b板結晶の扇状領域 第5図 ε_b tan ôの測定電場依存度

図の(c)で示した扇状部分では分極反転特性が概して悪く,しばしばlock-in 現象や, GASH について知られているような二重履歴曲線(これは特に超低周波履歴曲線において顕著である)がみられることは,筆者らの注目したことであるが,その後,豊田氏ら(12)による転位や分域の研究により,この領域は転位線が集中的に分布しており,内部電場による束縛分域が多いことが見いだされ,この問題は一応解明された。

3. 誘電特性

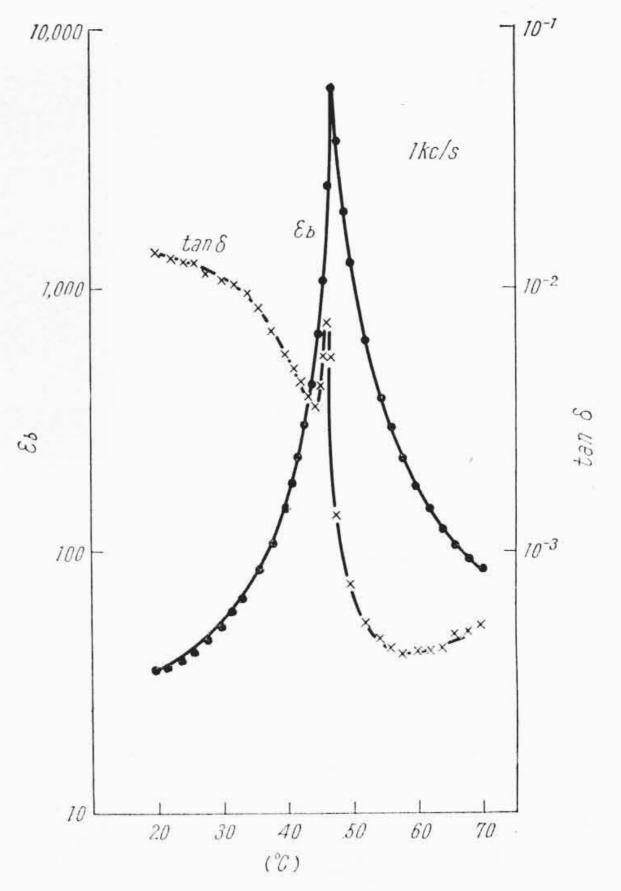
誘電率の測定は Cole-Gross 変成器ブリッジを使用し b 軸方向について行なった。電極は当初 Du Pont 製銀ペーストを用いたが、硫酸基が銀を反応するうえに電極反応が加わり、著しく特性が劣化することが判明したので、その後は金蒸着膜を用いた。また湿気の影響を受けやすいためシリカゲルを詰めた真空ガラス容器中に密封して測定に供した。

3.1 測定電圧依存性

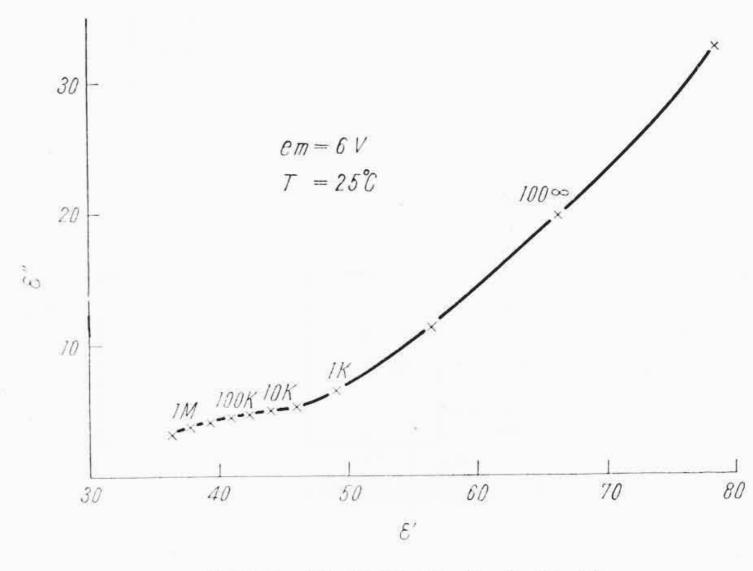
強誘電体の誘電定数の値は測定電場に依存することが知られている。第 5 図は TGS の ε_b $\tan \delta$ を測定電場振幅 e_m の関数としてプロットしたもので e_m の増加に伴い ε_b も $\tan \delta$ も増大している。これは分域壁の運動が誘電定数に大きく寄与するためと考えられる。

3.2 温度依存性

室温から約70℃ までの温度範囲にわたる測定周波数 1 kc の誘電率を第6図に示す。室温における ε_b ~35であるが転移点に近づくと急激に増大し、Curie 点では実に 5,000 くらいに達する。それ以上の温度ではよくCurie Weiss 則に従って減少する。第6図より得られた強誘電 Curie 点 T_c =47℃、Curie 常数 C=2,350はさきに Pepinsky氏ら $^{(13)}$ により報告された値とほぼ一致する。なお室温以下、液体窒素温度までの範囲ではなんら誘電定数の異常は見いだせなかった。



第6図 stan dの温度依存度



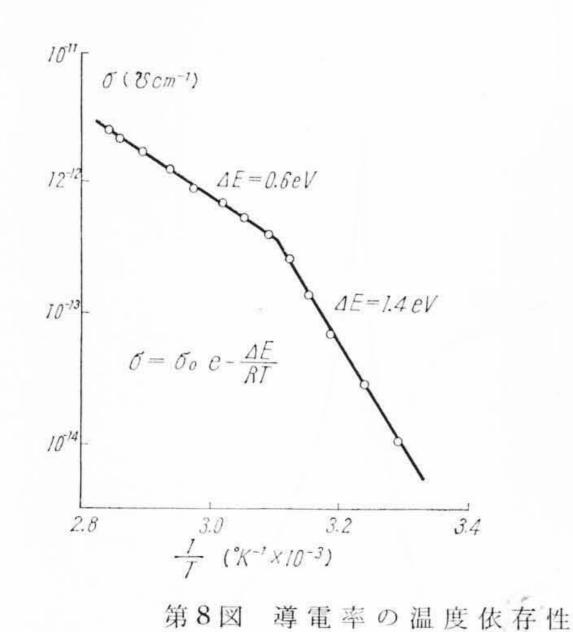
第7図 複素誘電率の軌跡

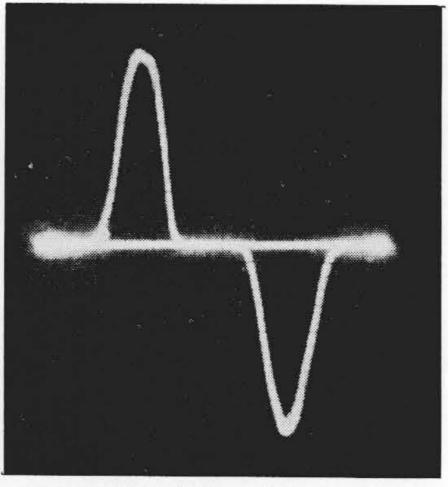
3.3 周波数依存性

30~から 3 Mc までの範囲の誘電定数を測定した。 ε_b は単調に減少するだけであるが, $\tan\delta$ は 30 c/s から減少してきて 100 kc 付近からふたたび増加の傾向が見える。縦軸に損失率 ε'' を横軸に ε' をとって誘電誘電率の軌跡を見ると第7図のようになる。試料と電極の間にわずか Gap があるだけでも分散を生じるので,物質本来のものとはただちには断定できぬが,明瞭に低周波で見られる分散以外に,いま一つ Cole Cole P 円弧制で表示されるような分散があるものと考えられる。

4. 導 電 率

市販のマイクロマイクロアンメータを使用し導電率を測定した。 吸収現象が見られるので,規格に従い一分値をとった。室温における値は $\sigma\sim1\times10^{-14}(\Omega\,\mathrm{cm}^{-1})$ である。 第8図にその温度依存性を示すが,明らかに $\sigma=\sigma_0e^{-(JE/RT)}$ に従って変化している。図から求めた活性化エネルギーの値は Curie 点の上下で異なり,強誘電相では約 $1.4\,\mathrm{eV}$,常誘電相では $0.7\,\mathrm{eV}$ で高温側のほうが小さいが, Curie 点で結晶構造が $P2_1$ から $P2_1/m$ に変わることを考慮すれば,特に奇異な現象ではない。 最近電気通信研究所田中氏 $^{(14)}$ らは空間

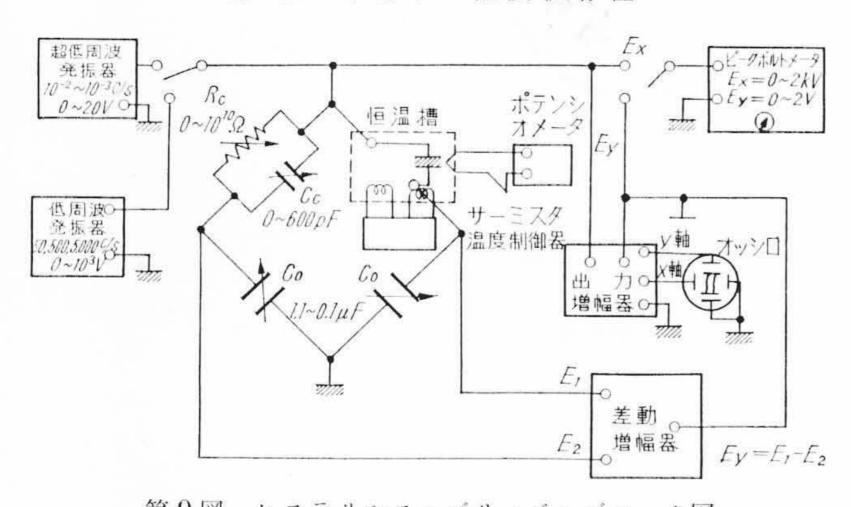




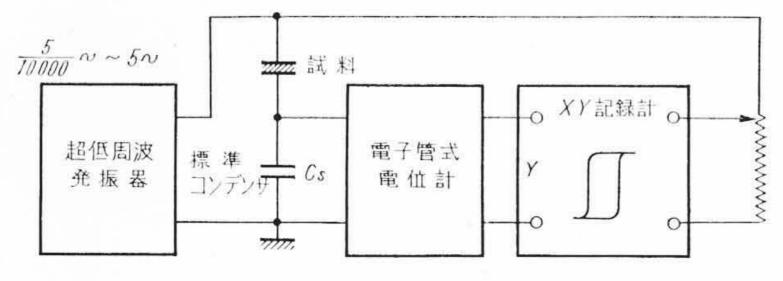
(a) P-Eヒステリシス

(b) I-Eヒステリシス

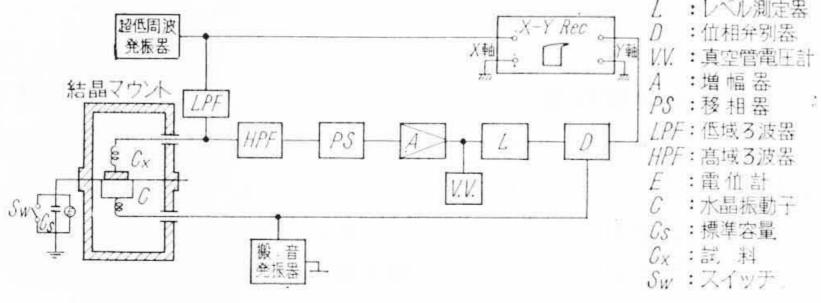
第12図 TGS の 履 歴 曲 線







第 10 図 超低周波履歴特性記録回路



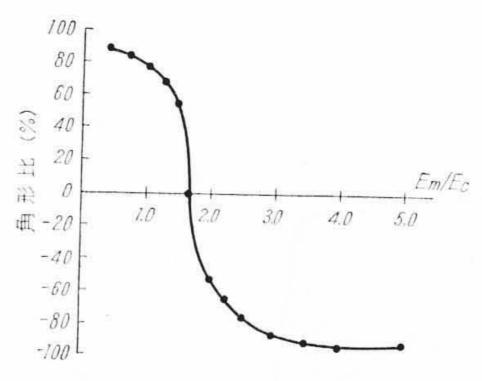
第11図 超低周波履歴曲線超音波記録装置

電荷の補正を行なった厳密な測定結果を発表したが、その結果は、 一分値という工学的な値を採ったわれわれの場合と大差なかった。

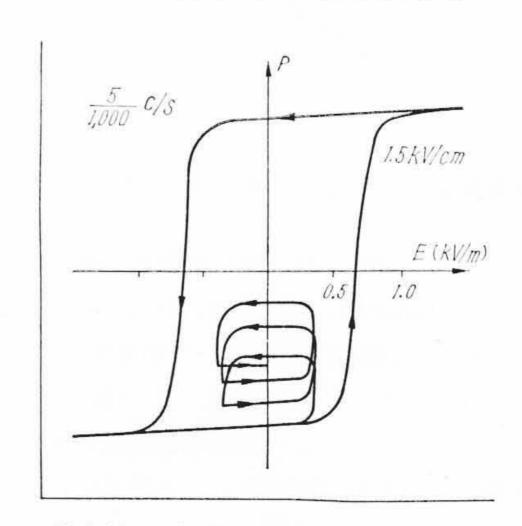
5. 履 歴 特 性

5.1 低周波履歴曲線

低周波履歴曲線の観察には Sawyer-Tower 回路と信頼度の高いヒステリシスブリッジ⁽¹⁵⁾ 第9図を併用した。 印加電場波形は通常の測定には正弦波を、特に抗電場の挙動をうんぬんするときにはのこぎり歯状波および三角波を用いた。また1kc 以上の周波数における履歴特性を扱うときには、加熱効果を防ぐために、電鍵を瞬時押し、オシロスコープ上に描かれた曲線を写真にとって調べるか、あるいは間欠発振器を使用するかのいずれかの手段を講じた。第12図



第13図 角形比の電場依存度



第14図 超低周波履歷曲線

は室温50~正弦波による P-E 履歴曲線および I-E 履歴曲線である。これより見積った自発分極 P_s =2.4 ucb/cm², 抗電場 E~500 V/cm, 履歴損失 W~34×10⁻⁴ erg/cm²/cycle である。履歴曲線の角形比 S. R. = $P\left(-\frac{E_m}{2}\right) / P(+E_m)$ は印加電場 E_m の関数である(第 13 図)。この図で到達している S. R. 95% という値は最良の BuTiO3 の S. R. に比献するもので,TGS のすぐれた分極反転特性を裏づける値である。

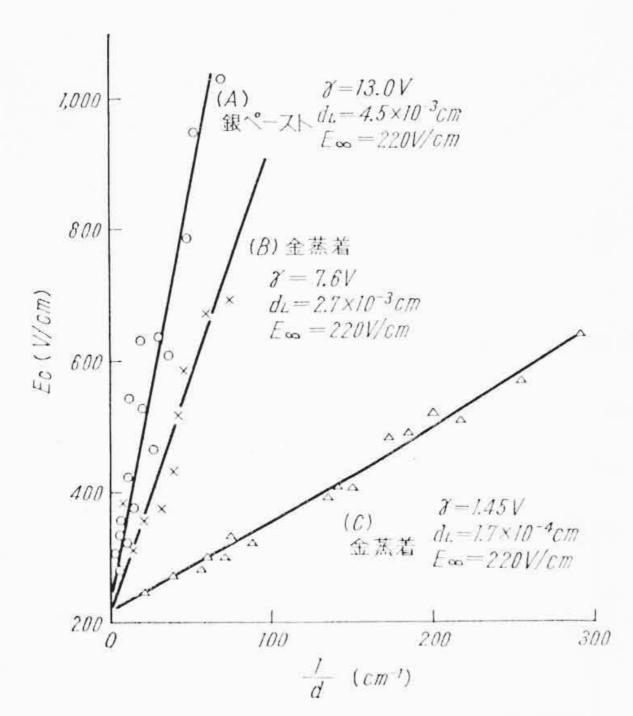
5.2 超低周波履歴曲線

 $0.5 \, \mathrm{c/s} \, \mathrm{UF} \, 5/10,000 \, \mathrm{c/s} \, \mathrm{s}$ での超低周波履歴特性の測定には,標準コンデンサに分極反転に際し放出する電荷をためて読む,本質的には Sawyer-Towr と同一の方法 (第 $10 \, \mathrm{CM}$) と,抵抗があまり高くない試料には特に威力を発揮する伏見考案の超音波読取法(第 $11 \, \mathrm{CM}$) の両者を併用した。第 $14 \, \mathrm{CM}$ は $5/10,000 \, \mathrm{C/s}$ の履歴曲線であるが,完全に一方向に分極させてのち小履歴曲線をかかすと一週期後には完全に元に戻らず漸次 P=0 の方向に進行してゆくことを示している。これは $\pm P_s$ の状態が交流弱電場に対し必ずしも安定でないことを意味しており,実用上の観点からは $\mathrm{Pulvari} \, \mathrm{CM} \, \mathrm{$

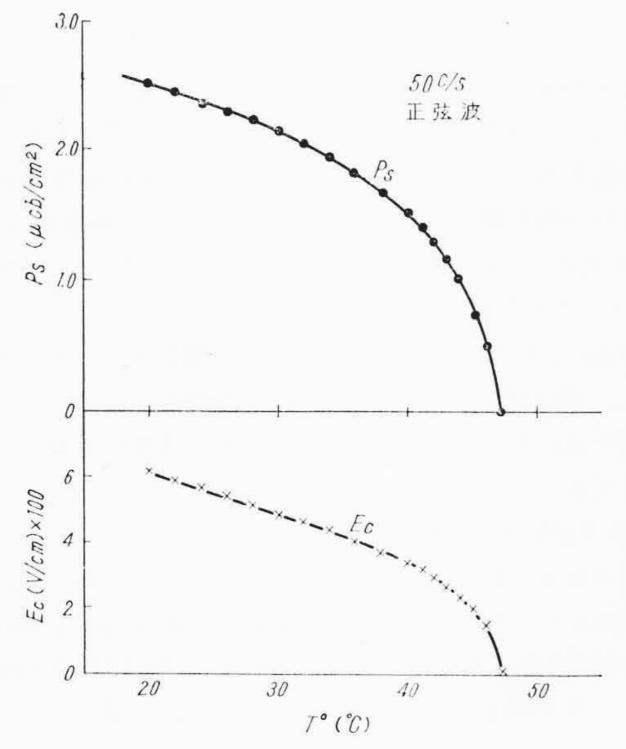
5.3 厚さ依存性

BaTiO₃ の抗電場 E_c は結晶の厚さに依存することが Merz氏⁽¹⁹⁾により明らかにされているので、筆者らも TGS の E_c の厚さ d への依存性を調べてみた。その結果は 第 15 図 に示すように、大略

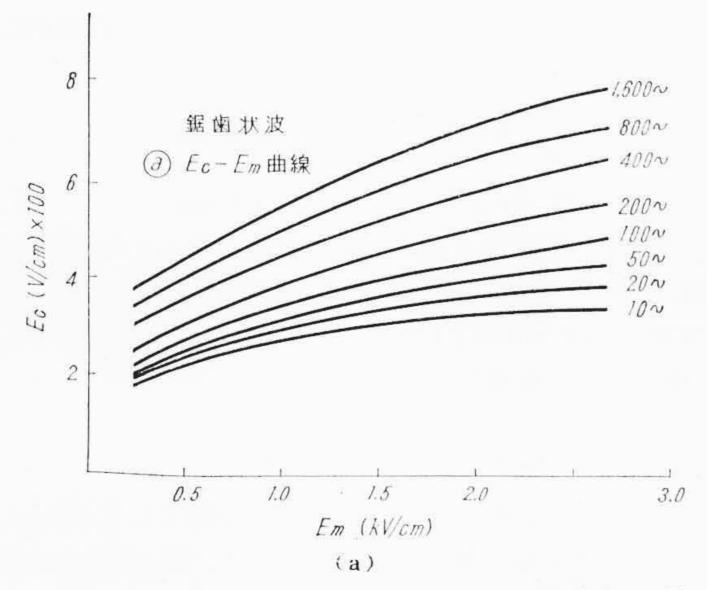
$$E_c = E_{\infty} + \gamma/d$$



第15図 抗電場の厚さ,電極依存性



第16図 Ps, Ecの温度依存性



で表示しうるものであることがわかった。図において \triangle は Du Pont 製銀ペーストを使用した場合, \triangle は第4図の領域(C)に特に試料の表面処理に意を用いずに金蒸着した場合, \triangle は領域(A)から得た試料の表面に手指の油脂などが付着しないよう細心の注意を払って金を蒸着したものである。 \triangle が厚さに依存するのは,試料の表面にいずれかの原因で特殊の層ができ,ここで電圧が drop するからと通常考えられている。 \triangle が厚さに従い \triangle にで電圧が drop するからと通常考えられている。 \triangle が厚さに従い \triangle に変に \triangle とか まり表面層の厚さ \triangle を \triangle の \triangle \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle \triangle の \triangle

$$d_L(A) = 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$$
 $d_L(B) = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ $d_L(C) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$

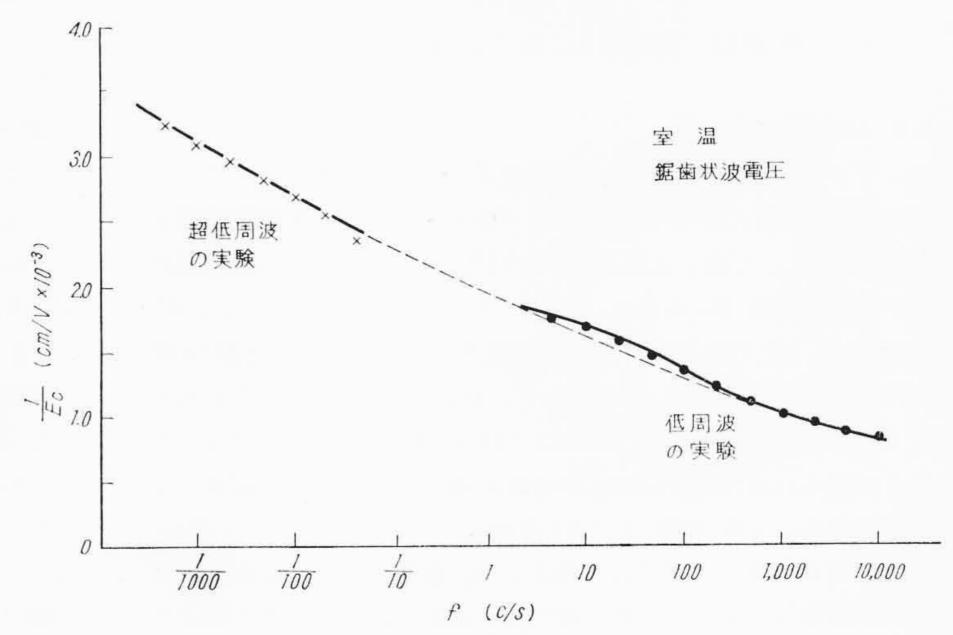
となる。 $d_L(C)$ の値は $BaTiO_3$ で報告されている値と同程度で物質本来の表面層の可能性も考えられるが、 $d_L(A)$ 、 $d_L(B)$ の大きな値は、電極に銀ペーストを用いたり、あるいは試料の表面がよごれていたりすると、分極反転に著しく悪い影響を与えることを意味する。

5.4 温度依存性

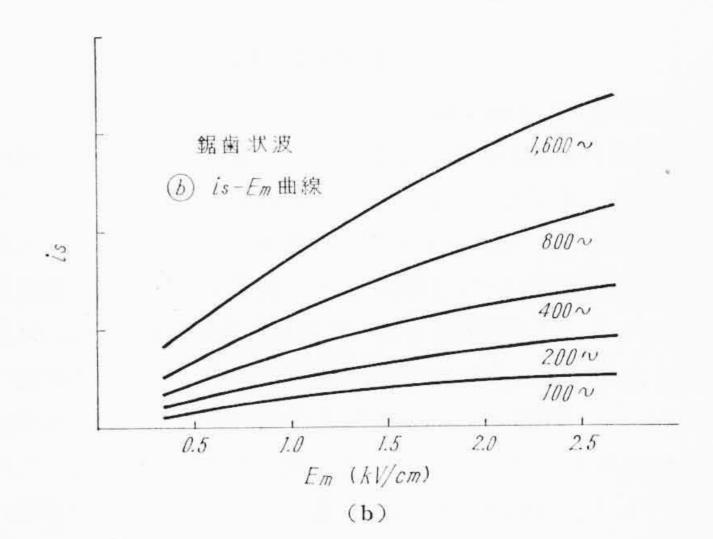
第16図において各温度に対する P_s , E_c の値をプロットした。 Curie 点近傍の挙動は明らかに二次転移に典型的な $P_s \sim (T_c - T)^{1/2}$ の形をしている。

5.5 周波数依存性

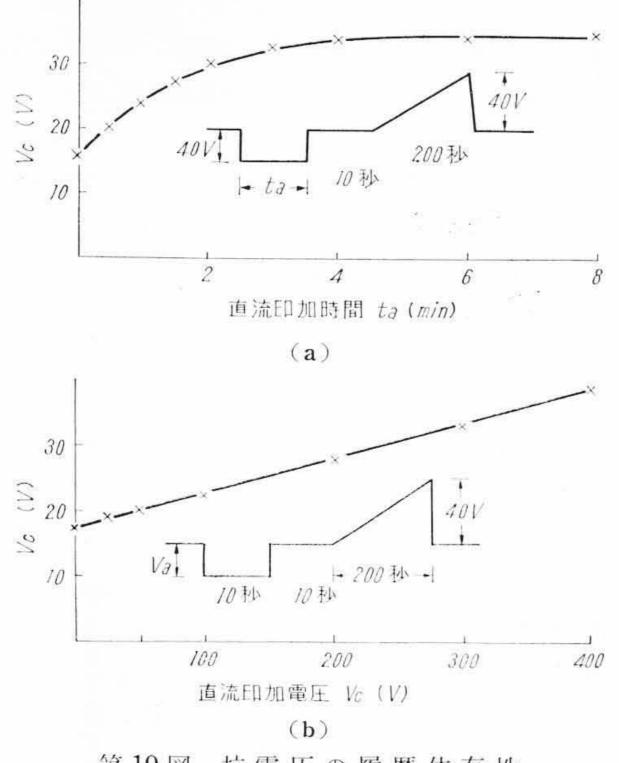
抗電場 E_c は著しい周波数依存性を示している。BaTiO3に関して Campbell 氏 $^{(20)}$ は E_c の $\log f$ の関係を主張し、Weider 氏 $^{(21)}$ や Prutton 氏らは $\alpha/E={\rm const-log}\,f$ の形を提唱し、いずれが正しい か問題のあるところである。いま TGS に関する $5/10,000\,{\rm c/s}\,$ から $10\,{\rm kc}\,$ にわたる広般なデータを $1/E_c$ 対 $\log f$ の関係に描いてみると 第 17 図のようになり、だいたい直線に近い曲線上にあることがわかる。したがって TGS の E_c は Wieder 氏らの提唱した $1/E_c=A-B$ $\log f$ の形でよく表示しうると考えてよい。



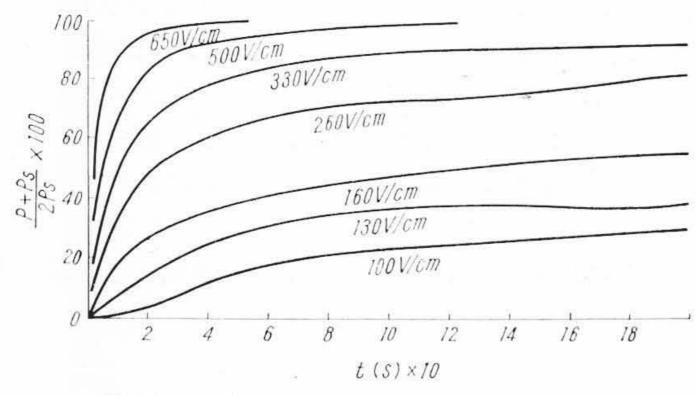
第17図 抗電場の周波数依存性



第 18 図 E_c , is の 電 場 依 存 性



第19図 抗電圧の履歴依存性



第20図 弱電場下における分極反転特性

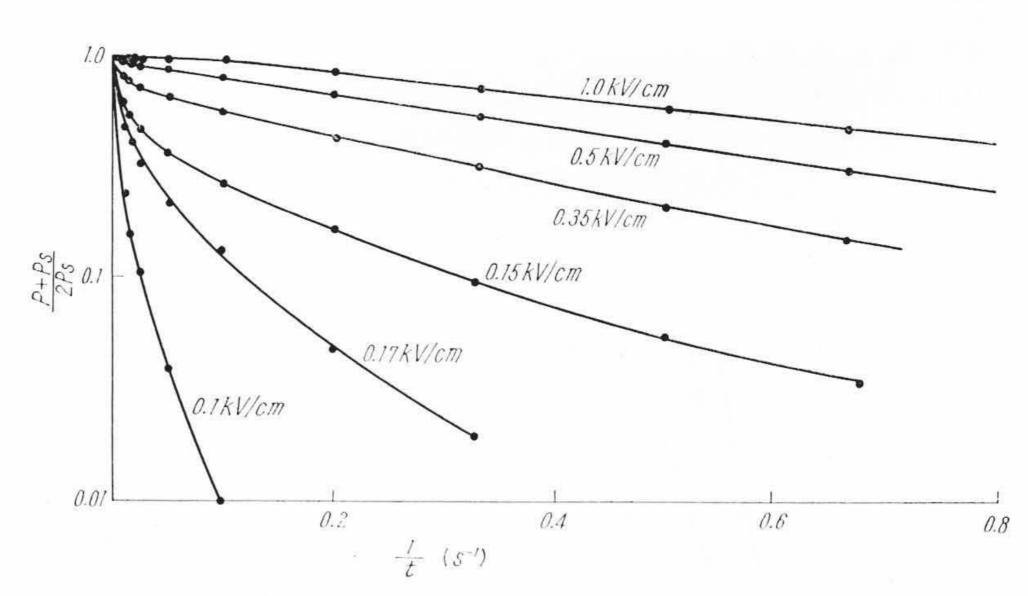
5.6 印加電場依存性

のこぎり歯状波電場で求めた抗電場 E_c および交流スイッチング電流の極大値 $i_{max}(A.C)$ を周波数をパラメータとし、印加電場最大値 E_m の関数として描くと第 18 図(a)(b)のようになる。従来強誘電体の分極反転は E_m により一義的に決まるとする立場(22) と、dE(t)/dt~ E_m ×f で決まると考える立場(23)とがあった。いま第 18 図をこの観点で見ると、 $i_{max}(A.C)$ はだいたい、印加電場の立ち上がり速度 dE/dt で決定されるが E_c のほうは f× E_c で一義的に決まらないことが知られる、他方 seting の条件次第で抗電場の値が顕著に変わる事実がある (第 19 図(a)(b)参照)。これより判断して、 E_c も原則的には dE/dt で決まるはずのところ、負側に加えられた電圧の影響が空間電荷、あるいは残存核の数を通じて、 E_c を本来の値よりも増大せしめていると仮定すると一応合理的に説明がつく。

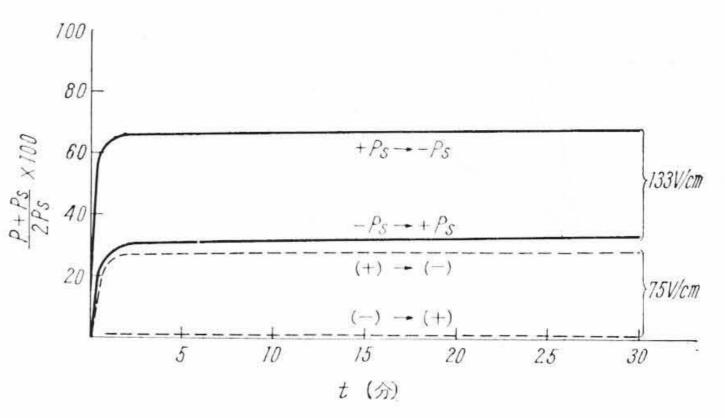
6. 分極の反転

6.1 弱電場下の分極反転

きわめて弱い電場が長時間印加されていると、はたして分極の反転が生じるか、生じるとすればいかなる時間変化を示すかは、この物質を記憶素子として利用するうえに重大問題である。そこで超低周波履歴曲線の項で述べた回路により、弱電場における分極反転過程を記録せしめると第 20 図のようになる。Wieder 氏 $^{(24)}$ は BaTiO3 について、電電印加 t 秒後の分極値 $P(t)+P_s=2P_se^{-(k/t)}$ に従うことを報告した。 TGS でもこの関係式が成立するかいなかを判定するため $\log(P(t)+P_s/2P_s)$ を 1/t に対してプロットし直したのが第 21 図 である。 0.5 kV/cm 以上の電圧に対しては、ほぼ直線にのっているが、以下になると逆 S字形になり、しかも 100% の反転に



第21図 分 極 対 時 間 の 逆 数



第22図 lock-in 現 象の — 例

達しないことが多い。すなわち、結晶内の格子欠陥などの存在のため、分域がここに固着された生長が止まってしまう訳である。くびれた履歴曲線をかくような試料では、特にこの lock-in 現象が顕著である。その一例を第22図に示すが、75 V/cm の電場印加の場合、 $+P_s$ から出発すると約35%の反転を生じるが、 $-P_s$ から出発すると30分経てのちも全然分極の変化は見られなかった。

いま Wieder 氏にならい $\sqrt{2}P_s$ に達する時間をスイッチング時間 τ_s と定義し, **第21** 図 よりこの τ_s を 1/E の関数としてかくとよく $\tau_s = \tau_\infty e^{\alpha/E}$ の式に従っている。これより求めた活性化電場 α は $\alpha = 3.5$ kV/cm であった。

6.2 パルス法による反転

強電場下の分極反転は $Merz^{(25)}$ 流のパルス法により調べた。典型的な TGS のスイッチング電流波形を**第 23** 図(a)に示す。 i_{max} $t_s=2$ P_s $A \cdot q$ で定義される形状因子 q は, $q \approx 2.0$ で $BaTiO_3$ のそれとほぼ等しく,電流波形は GASH のそれのように長く尾を引くことはない。

第24図に電場の関数として求めた t_s および i_{max} を示す。2kV/cm以上の電場に対しては i_{max} も1/tsもEに対して直線的に変化し、Merzの表示式

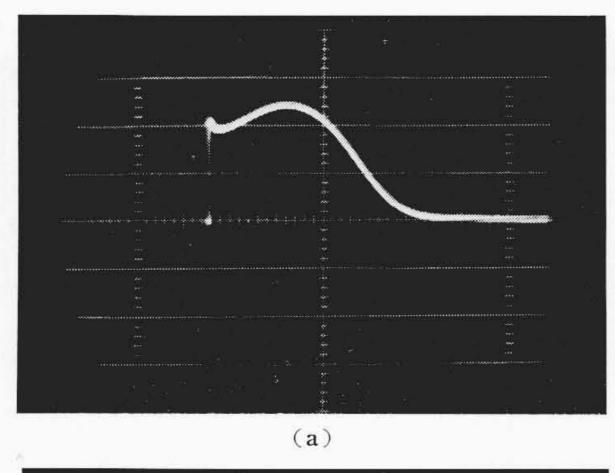
$$\frac{1}{t_s} = \frac{\mu}{d} (E - E') \qquad E' = 1.5 \text{ kV/cm}$$

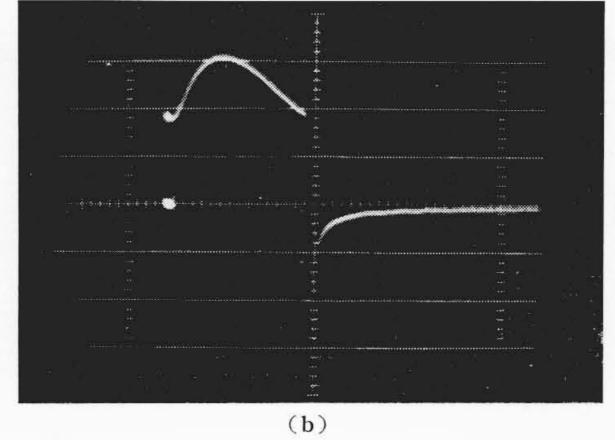
$$i_{\text{max}} = m (E - E'')$$
 $E'' = 1.7 \text{ kV/cm}$

に従っている。分域壁の易動度 μ ~5.0 cm²/V-s で BaTiO3 の μ と 同程度,GASH の易動度の約70倍という相当に優秀な値を示している。電場が 2 kV/cm 以下になると i_{max} も $1/\tau_s$ も直線からずれてくるが Merz 氏は直線部分も含めて

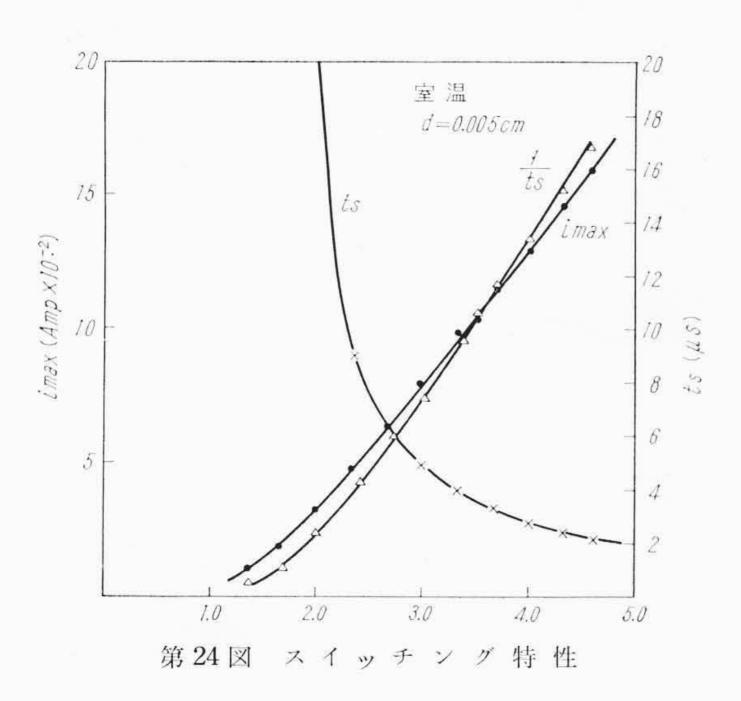
$$1/t_s = 1/t_\infty \cdot e^{-\frac{\alpha}{E}}$$
 $i_{\max} = i_\infty e^{-\frac{\alpha}{E}}$

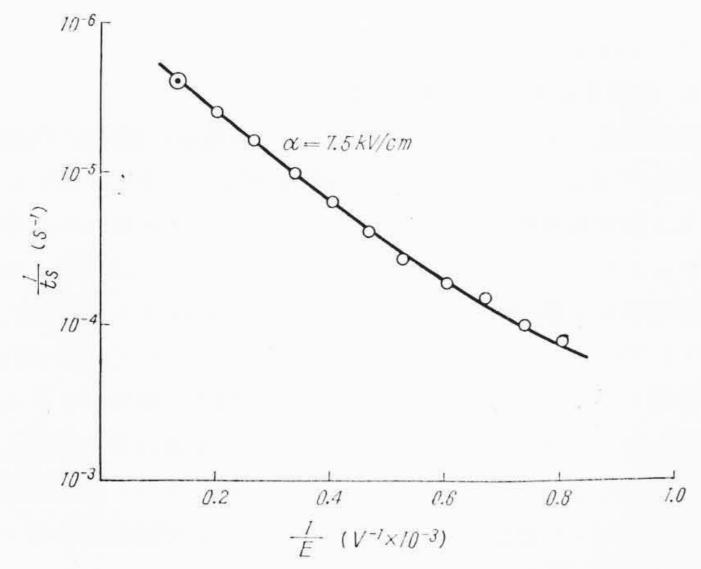
がなりたつとしている。TGS の場合 1/E の関数として $\log(1/t_s)\log i_{\max}$ をプロットすると **第 25** 図 のようになり、図より求めた電場が大きい部分の活性化電場は $\alpha=7.5$ kV/cm で電場が弱くなると $\alpha\sim$





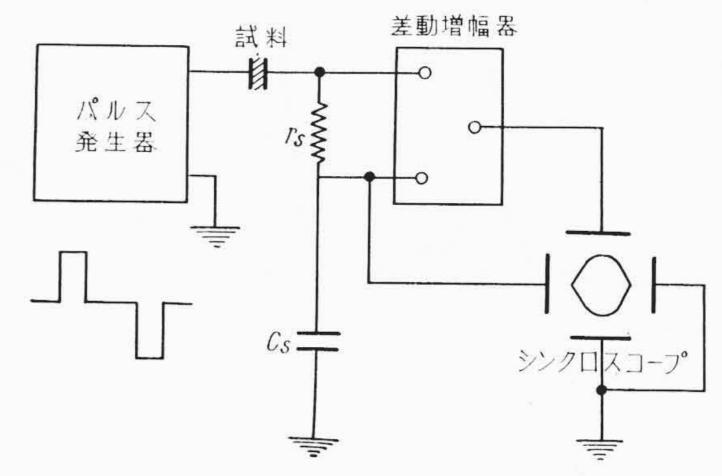
第23図 TGS のスイッチング電流波形



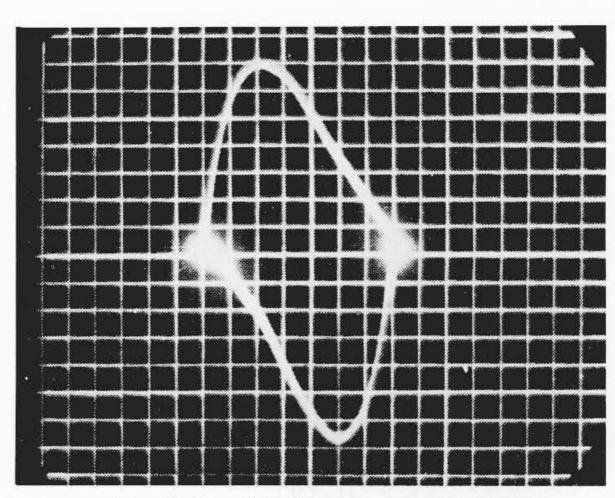


第25図 スイッチング時間の逆数対電場の逆数

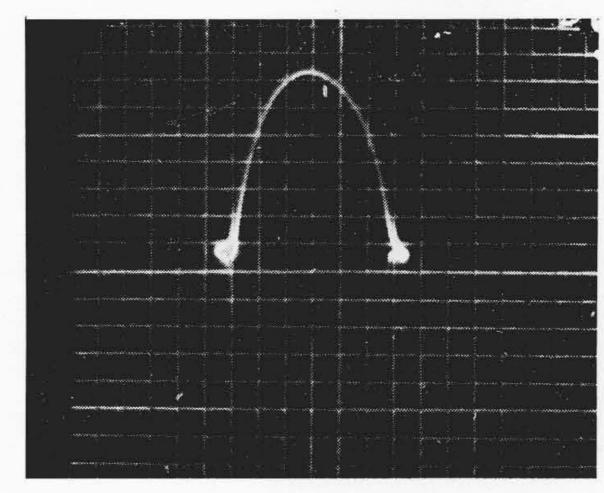
 $4 \, \mathrm{kV/cm}$ となり、前節の弱電場の値 $\alpha = 3.5 \, \mathrm{kV/cm}$ に近づく。活性 化電場 α の値が強電場で大きく、弱電場で小さい事実は、筆者らが TGS について初めて気づいたのであるが、ほぼ時を同じくして電 気通信研究所伏見氏は BaTiO₃ について同様の事実を発見し、 α



第26図 j-p 特性直視装置



(a) TGSのJ-P曲線 TGS 50~ 8.5 V



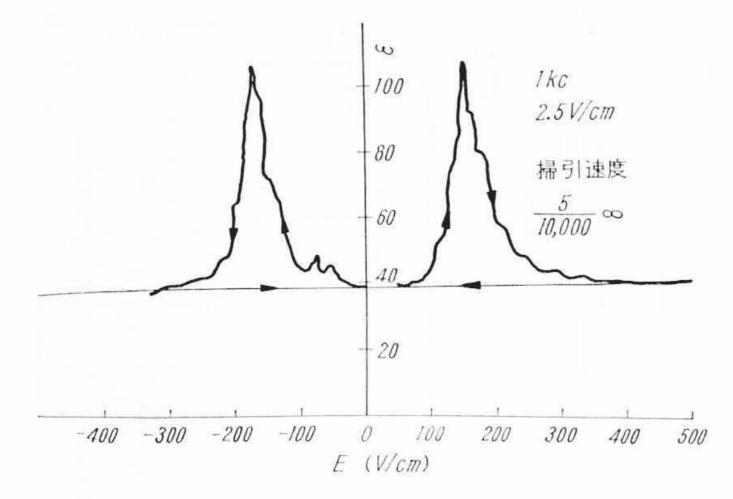
(b) BaTiO₃のJ-P曲線 BaTiO₃50~10 V 第 27 図 強誘電体の j-p ループ

(強) = $10.1 \, \mathrm{kV/cm}$, α (弱) = $5.4 \, \mathrm{kV/cm}$ の値を報告している。 この現象は弱電場では残存核の生長が分極反転を支配しており、強電場では核発生が支配的であり、この両機構に対応する活性化電場の値が異なることによるものと理解される。

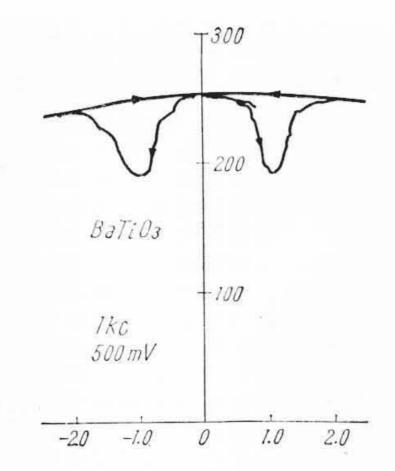
スイッチング時間 tsよりも幅の狭いパルスを印加すると第23図(b)のように部分的スイッチングが生じ、何発かのパルス印加により反転は完結する。それらの総計のスイッチング時間は一発のパルスでスイッチする場合のそれと実験誤差の範囲内で一致している。

6.3 J-P 特 性

第 27 図(b)は、電場が大きい場合の BaTiO₃ の J-P ループでほぼ 左右対称の放物線であり、 Drougard の表示式 $j=\beta(1-p^2)e^{-(2/E)}$



TGSの見かけ誘電率のバイアス依存性 第 28 図(a)



第 28 図(b) BaTiO₃のバイアス特性

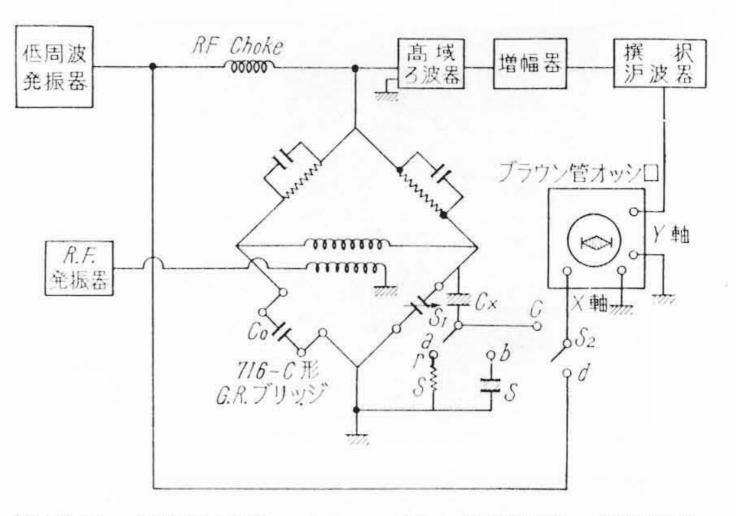
(ただし $p=P/P_s$)が正当であることを示している。他方で TGS では 電場が大きいときでも(a)図に示すように、左右対称でなくjの極 大は左方に寄って $p\sim -\frac{1}{3}$ の位置にくる。 これは Pulvari 氏⁽²⁷⁾ やChynoweth氏(28)あるいは Peacock氏(29)らがそれぞれ独立に提出 した形の表示式 $j=Ct(1-p)(E \cdot e^{-(2/E)})^2$ の結果と一致している。 電場がさらに小さくなるといっそう左側に極大点はずれるが、これ は筆者らが弱電場の分極反転の実験結果が Wieder の式に従うと述 べたことと一致する。すなわち Wieder 形では $j(t) = \phi'(E)t^{-2}(p)$ +1) でこの場合の極大は p=-0.68 になることが予想されるのであ るが j-p ループはこれを裏書きした訳である。

7. 分極と誘電定数の関係

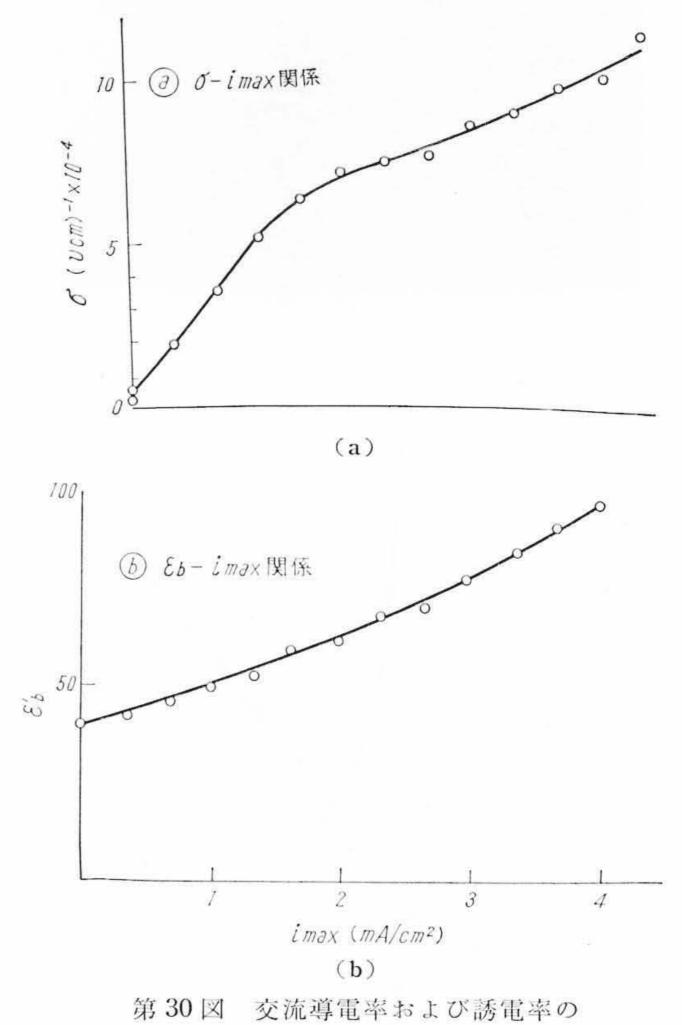
分極の変化に関連して物理定数がいかに変わるかを調べること は、その反転機構の解明のみならず新しい使用法を考えるうえにも たいせつである。いま誘電的挙動に関する二、三の結果について記 述する。

誘電率のバイアス依存性

試料に正弦波超低周波電圧を印加し、徐々に分極の反転を生ぜし めその過程における誘電率を自動記録せしめた。掃引周波数 5/10,000 c/s 測定周波数 1 kc の結果は 第 28 図 (a) に示すように, 見かけ誘電率は分極反転に伴って急激に増大し、飽和時の値の2倍 にも達する。ここが同一条件下で、Remeika 法で溶着した BaTiO3 については、(b)図に示すように逆に誘電率の減少が見られる。も っとも Meitzer(30) らは試料の共振周波数を境にして、BaTiO3の誘 電率バイアス特性が逆転することを見いだしているので, この可能 性も考慮して、測定周波数を10 c/s から 100 kc/s まで変えてみた が、本質的な変化は全然生じなかった。 BaTiO₃ の誘電率の減少は 反平行 180 度分域の存在に基づく分域クランプ効果として説明され たが(31), TGS は BaTiO₃ より電気機械結合係数も小さいうえに分 域の大きさも大きく, クランプ効果よりもむしろ分極反転時に過渡 的に生じる不安定な分域壁の運動からの寄与のほうがよりまさった



低周波履歴サイクルの間の誘電定数の測定回路



スイッチング電流依存性

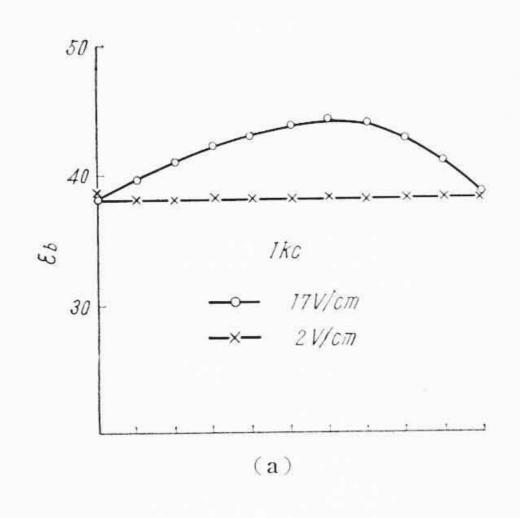
ため誘電率は増大するものと考えられる。

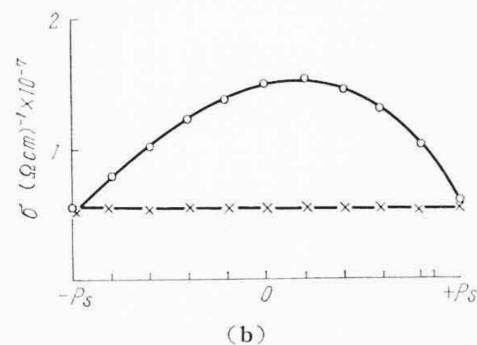
7.2 履歴サイクル間の誘電定数

低周波履歴サイクルを描いている間の誘電率の変化を Young 氏 らの方法(32)にならって測定した。第29図はこの実験に用いた回路 である。測定周波数 60 kc の場合のスイッチング電流 is の関数とし てプロットしたインピーダンス最大変化点における誘電率 ε_δおよび 等価導電率 σ を第 30 図(a)(b)に示す。 ε_b も σ_b も i_b の増加につれ て増大しているが、これは BaTiO3 や GASH について報告された結 果と類似している。筆者らは、この ε , σ の増大は履歴サイクルの間 に電荷を持った front wall が粘性抵抗体中を進行すると考える模 型で定性的には説明しうると考えたが、最近に至り、Fatuzzo氏(33) はまったく同一の思想に基づいた理論を展開し実験事実の多くを説 明した。

7.3 分極値の関数としての誘電定数

外部より結晶に適当な電荷を加え(34), その分極値を指定しての ち, 誘電定数を Cole-Gross のブリッジで測定する静的な手段により 分極Pの関数として ε および σ を求めた。その結果が第31図である が予想される分域クランプ効果は意外に小さく,測定電場が2V/cm





第31図 分極値の関係としての誘電定数

の場合には分極値への依存性は観測にかからぬ程度であった。測定電圧が高くなると分域壁の運動が効いてきて、 ε も σ とともに $+P_s$ と $-P_s$ の中間で増大することが見いだされた。

8. 結 言

本論文はその発見当初からすぐれた Switching 特性がけん伝され、最近ソ連でこの物質を利用した強誘電体マトリックスが動いたことも契機の一つとなって、その実用化がふたたび注目されるに至った硫酸グリシンの誘電特性、導電性、分極反転特性などに関し、筆者が以前に行なった研究を取りまとめたものである。この研究により、TGS は室温における易動度 $\mu\sim 5\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{volt}\cdot\mathrm{s}$ で BaTiO3 に匹敵し、また抗電場は $E_c\sim 400\,\mathrm{V/cm}$ の小さな値のうえ飽和分極は $P_s\sim 3\,\mu\mathrm{cb/cm}^2$ と BaTiO3 より一けた小さく、したがって消費電力は BaTiO3 の約 $1/10\,\mathrm{co}$ すむことがわかった。加うるに、分極のアンバランスや疲労現象があまり見られないうえに、単結晶の育成が容易であることも一大長所であろう。この反面、超低周波履歴特性の

実験はBaTiO₃ 同様反転電場のしきい値の欠如という欠点を持つことを暴露した。さらにスイッチング特性が結晶に加えられた電気的履歴により左右されるというめんどうな問題があることもわかった。これらは実用に至る以前に解決しておかねばならぬ欠点である。なおまったく見地を変えて、強磁性体の類推で行なってきた従来の方式を脱皮した、強誘電体独自の特長を発揮する方法の検討も今後やりたいと思っている。

参 考 文 献

- (1) B. T. Matthias et al: Phys Rev., 104, [3] 849 (1956)
- (2) 古畑, 黒崎: 日本物理学会分科会(昭33-3)
- (3) 古畑, 黒崎: 日本物理学会分科会(昭33-3)
- (4) 古畑, 黒崎: 日本物理学会 13 回年会 (昭 33-10)
- (5) 古畑, 黒崎: 日本物理学会分科会(昭34-3)
- (6) 古畑, 黒崎: 日本物理学会 14 回年会 (昭 34-10)
- (7) 古畑, 黒崎: 日本物理学会分科会(昭35-9)
- (8) S. Hoshino et al: Phys Rev., 115, 323 (1959)
- (9) H. Toyoda et al: J. Phys Soc. Jap., 14, 1003 (1959)
- (10) W. L. Feldman et al: J. Phys. Chem. Solid., 28 (1959)
- (11) 古畑, 黒崎: 特許 37-3-20 公告
- (12) H. Toyoda: J. Phys. Soc. Jap., 15, 1539 (1960)
- (13) R. Pepinsky et al: Phys. Rev., 107 [5] 1255 (1957)
- (14) 田中, 豊田: 日本物理学会年会
- (15) R. Deprishy: R. S. I., 23 [1] 30 (1957)
- 16) Fushimi: J. Appl. Phys., 29 [8] 1247 (1958)
- (17) C. F. Pulvari et al: Trans. AIEE., 28, 681 (1957)
- (18) 熊田: 昭33電気三学会連大
- (19) W. J. Merz: J. Appl. Phys., 27, 938 (1956)
- (20) D. S. Campbell: J. Brit. IRE., 17 [7] 395 (1957)
- (21) H. H. Wieder: J. Appl. Phys., 28, 367 (1958)
- (22) M. Prutton: J. Brit. IRE., 19 (2) 93 (1959)
- (23) J. C. Burfoot: Proc. Phys. Soc., 73, 641 (1959)
- (24) H. H. Wieder: J. Appl. Phys., 27, 413 (1956)
- (25) W. J. Merz: Phys. Rev., **95**, 690 (1954)
- (26) M. E. Drougard: J. Appl. Phys., 31, 352 (1960)
- (27) C. F. Pulvar: Phys. Rev., 29, 1315 (1958)
- (28) A. Clynourth: Phys. Rev., 110, 1316 (1958)
- (29) B. V. Peacock: Proc. Phys. Soc., **75**, 312 (1960)
- (30) A. H. Meitzler: B. S. T. J., (3) 719 (1958)
- (31) M. E. Drougard et al: Phys. Rev., 94, 1561 (1954)
- (32) M. E. Drougard et al: J. Appl. Phys., 25, 1166 (1954)
- (33) Fatuzzo: J. Appl. Phys., 32, 1571 (1961)
- (34) D. P. Cameron: J. B. M. Jr., 1, 2 (1957)
- (35) E. I. Hamonov: Bull. Acad. Sci. USSR., 24, 1418 (1960)