UDC 535.215: 537.226.4: 537.226.83.082.52
621.315.612.8

論文

53-A20

電気光学効果を用いた強誘電体セラミックス
の分極分布の測定

正 員 新 妻 弘 明 (東北大)

非会員 大和田 淳 一 (東北大)

正 員 佐 藤 利三郎 (東北大)

1. ま え が き

透明強誘電体セラミックス (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ の出現は、数々の新しい強誘電体応用の分野を切開くと同時に、強誘電体セラミックスの分極状態の新しい測定法を提供した⁽¹⁾⁽²⁾。

我々は、一定の電極の形状、分極条件における分極分布状態を (Pb_{0.94}La_{0.06})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ の電気光学効果 (Transverse electro-optic memory effect⁽⁷⁾) を用いて観測を行なった。

振動子、弾性表面波素子などの強誘電体セラミックス応用デバイスの多くは、強誘電体の分極状態を場所の関数にしたり特定のベクトルをもたせることにより、その機能や応用範囲は大きく拡大するものと思われる。また現在の形態のままで、できるだけ様な分極状態を得るということは大切であり、その技術および分極状態の評価法を確立することは重要である。

我々の研究は、このような観点から、一様あるいは場所の関数あるいは特定のベクトルをもった分極状態を得るための分極処理法の開発、および、我々が研究を行なっている強誘電体記録⁽³⁾⁻⁽⁵⁾の記録再生機構の解明を目的としている。

強誘電体セラミックスの分極現象は、これまで材料そのものの性質を明らかにするという立場から、主に一方向で一様に分極したときの特性について研究がなさ

れてきており、不均一あるいは場所の関数として分極したときの諸現象に関する報告は数少ない。

本論文では、微小平行平板電極を装着した透明強誘電体セラミックス (Pb_{0.94}La_{0.06})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ 試料を分極電界、分極時間、分極時の注入電荷などの分極条件を変えて局所的に分極し、電極下およびその近傍の分極分布状態を光学的に測定した結果を示し、分極分布に注目した分極の進行状況、分極反転過程など、(Pb_{0.94}La_{0.06})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ の局所的な分極過程の最も基本的な性質を明らかにする。

2. 実験方法ならびに試料

一般に、複屈折物質を直交ニコル間で単色光によって観測すると、その透過光の強さ A'^2 は

$$A'^2 = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda_0} \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 A^2 : 入射光の強さ、 λ_0 : 入射光の波長、 θ : 複屈折物質の光学軸と偏光子のなす角、 d : 複屈折物質の厚み、 Δn : 複屈折率

と表わされる⁽⁶⁾。 A'^2 は λ_0 の関数であるから白色光のもとでは干渉色が観測され、この干渉色は厚み d を一定とした場合、複屈折率 Δn と対応している。熱消極された (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ を光路と垂直に分極した場合、この干渉色は分極値の等高線に、消光位は分極の方向に対応しており、このような測定により (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ の分極の大きさと方向の分布を知ることができる⁽⁷⁾。

実験では直交ニコル系として POS 形偏光顕微鏡を使用し、干渉色じまを測定した。更に干渉色図表⁽⁶⁾を用い Δn の値に換算した。なお、光源は白色光源に

Measurements on Polarization Distribution of Ferroelectric Ceramics using the Electrooptic Effect. By Hiroaki Niitsuma, Member, Jun-ichi Ōwada, Non-member & Risaburō Satō, Member (Faculty of Engineering, Tohoku University).

新妻弘明: 正員, 東北大学工学部通信工学科
大和田淳一: 非会員, 東北大学工学部通信工学科
佐藤利三郎: 正員, 東北大学工学部通信工学科

第 1 表 試料の諸定数
Table 1. Constants of sample.

組 成	$(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$
ホットプレス条件	最高保持温度 1,200°C, 保持時間 20 時間, 圧力 210 kg/cm
誘電特性	Curie 点 ~200°C, 抗電界 8 kV/cm, 飽和残留分極 (10 ms パルス分極) 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

第 1 図 試料の形状

Fig. 1. Shape of samples.

第 2 図 試料の概観

Fig. 2. View of samples.

色補正フィルタを加え、検光子を取り除いたときの試料通過後の光が白色光になるように、試料の光吸収特性（試料の色）を補正している。

試料は八戸工業大学 増田助教教授作製のもので、諸定数を第 1 表に示す。これを第 1 図に示すように加工、光学研摩した。電極は平行平板状で片面は全面にわたり装着されている。電極は Cr-Au をホットエッチング法により装着した。また、試料作製後は残留応力を取り除くため空气中でアニールした。第 2 図に試料の概観を示す。

第 3 図に実験に用いた試料を幅 10 ms の定電圧パルスにより分極したときの分極特性を示す。その図はそれぞれの電界における分極の時間変化を Sawyer-Tower の回路により測定した結果である。これによると抗電界は 8 kV/cm 付近にあり、分極特性の立上り付近の分極速度は飽和分極付近に比べかなり遅いことがわかる。第 4 図に、電極からみた試料の残留分極 $\bar{P}_r$ と複屈率の平均値 $\bar{n}$ との関係を測定した結果を示す。

3. 実験結果

〈3・1〉 定電圧パルス分極 まず分極状態が分極

*: オリンパス EMM-6 形カラーバランスメータ使用

第 3 図 試料の分極特性

Fig. 3. Polarizing characteristics of the sample.

第 4 図 残留分極と複屈折率の関係

Fig. 4. Relation between remanent polarization and electrooptic birefringence.

第 5 図 実験の手順

Fig. 5. Experimental procedure.

電界、分極時間によりどのように変化するかを知るために、試料を定電圧パルスで分極し、そのときの残留分極分布を測定した。定電圧パルスは水銀リレーを用いたパルス発生器を用いて印加している。試料は第 5 図に示すように測定ごとに熱消極 (330°C, 25 分, 空气中) を行なった。

第 6 図にパルス幅を一定とし電界を変化させたときに、実際に顕微鏡で観測されるパターンを、第 7 図にそれから複屈率に換算したパターンを示す。これによると、(a) まず上面の電極付近だけが弱く分極し、それが対向電極に向かって成長して行き、(b) 全体が弱く（分極曲線の立上り付近）分極した時点で、上面の電極端に分極の強い領域が現われ、(c) この領域が試料中央に向かって成長し、(d) 中央まで達すると次は外側に向かって成長を始め、(e) 最終的に電極下が

第 6 図 偏光顕微鏡による観測像

Fig. 6. Observed patterns under the polarizing microscope.

第 7 図 電界による分極分布の変化

Fig. 7. Dependence of the polarization pattern on the amplitude of the applied electric field pulse.

ほぼ一樣なパターンに落ち着くことがわかる。電極端での分極の広がりには飽和分極状態で $50\text{ }\mu\text{m}$ (試料厚の $1/4$) 程度であり、印加電圧の符号によりこれらのパターンが異なるようなことはない。また、これらのパターンは室温中では分極後の放置時間にはほとんど依存しない。第 8 図に各パターンにおける分極の方向の分布を測定した結果を示す。これから知られるように、分極の方向は電極下ではほぼ一樣で電極に垂直であり、電極外側では電極端から放射状に分布している。

第 8 図 各パターンにおける分極の方向

Fig. 8. Distribution of the direction of the polarization.

第 9 図 分極パルス幅による分極分布の変化

Fig. 9. Dependence of the polarization pattern on the duration of the applied electric field pulse.

また飽和分極の場合、○印の部分の分極の方向が対向電極に垂直ではなく $7^\circ \sim 10^\circ$ 内側へ向いているが、これは強誘電体特有の分極間相互作用によるものと考えられ注目される。

第 9 図は電界を 8.75 kV/cm と抗電界よりやや大きな値に選び、パルス幅を変化させたときの様子である。この結果は、試料にステップ状の電界を加えたときの分極の時々刻々の変化に対応している。この付近の電界では分極は第 3 図に見られるように電界印加時間に強く依存している。この場合も第 7 図と同じような傾向を示しており、時間的な分極の成長の仕方は電界を増していったときと同様であることがわかる。

第 10 図は $\#2$ 、すなわち電極の長さが試料の厚みに対して十分長い試料による実験の結果である。こ

第 10 図 電界による分極分布の変化 (試料 # 2)

Fig. 10. Dependence of the polarization pattern on the amplitude of the applied electric field pulse (Sample # 2).

第 11 図 注入電荷量による分極分布の変化

Fig. 11. Dependence of the polarization pattern on the poured charge.

の場合は分極の変化の様子はこれまで示したものと異なっている。すなわち、第 7 図や第 9 図のように電極端から分極が進行するのではなく、電極下の不特定な部分から始まっていること、分極のパターンは電極端付近を除けばほぼ上下対称であること、分極の成長過程においては、分極は球面状に広がっていくことなどの違いが認められる。

〈3・2〉 定電荷分極 第 11 図、第 12 図は定電荷分極、すなわち電源から試料に注入する電荷量を外的に制御して分極したときの結果である。実験では分極回路に直列に抵抗をそう入し、注入電荷量が設定された値になったとき、試料を短絡するような回路を用い

第 12 図 分極回数による分極分布の変化

Fig. 12. Dependence of the polarization pattern on the number of times of polarization

ている。本実験では分極が数十 ms で終了するように抵抗の値を決定している。このような分極法は電界を固定する定電圧分極法に比べ、分極曲線の立上り付近の任意の残留分極を容易に得ることができる⁽⁴⁾。

第 11 図は定電荷分極法により注入電荷量を変えて分極した結果である。この場合もパターンは本質的に定電圧分極の場合と変わりはないが、分極進行の経過がよく現われている。第 12 図は第 13 図に示すように定電荷分極を繰返し行なったときの結果である。この結果に見られるように各パターンは連続的に進行しており、試料を第 13 図 OABCD と分極しても OACD と分極しても分極は同様な成長をすること

第 13 図 定電荷分極過程

Fig. 13. Process of the constant charge polarization.

がわかる。本実験の場合、分極処理と分極処理の間の放置時間は室温で数分程度であったが、長時間放置した場合のようになるかは、空間電荷の影響も考えられ⁽⁹⁾興味深い。

〈3・3〉 分極反転 次に、いったん飽和分極した試料を逆方向に分極し、そのときの分極状態を測定した。分極反転特性はメモリーなどの応用には重要な特性である。

第 14 図に測定結果を示す。分極反転は前節と同様に定電荷分極により行なっている。同図は飽和分極した試料を逆方向に定電荷分極したときのパターンの変化である。なお、1 回の定電荷分極における注入電荷量は $19.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。これによると、5 回の分極により分極反転は完了している。また分極反転が進行するにつれて分極パターンは対向電極の方から変化が始まり、 Δn が極小になるような中間状態(2回目)を経た後、再び飽和分極状態へと移行する。ここで、

第 14 図 分極反転時の分極分布の変化

Fig. 14. Change of the polarization pattern in the switching process.

第 15 図 長時間分極における分極分布の変化

Fig. 15. Change of the polarization pattern with the duration of the applied field.

中間状態での分極状態は第 7 図などの不飽和分極状態に比べ、電極下での均一性が良いことが応用上注目される。

飽和から飽和への分極反転を繰返す実験も行なったが、数回の繰返しによりパターンは明確な中間状態を経ずに直接飽和から飽和のパターンに移行する傾向を示すようになることが確認された。

〈3・4〉 電極端における分極の広がり 電極端における分極の広がり、メモリー、画像蓄積素子などの応用では情報密度に直接関係しており重要な意味をもつ。BaTiO₃ 単結晶の場合、 a ドメインを局所的に c ドメインに分極すると、電極下以外でも c ドメインに移行する現象が報告されており⁽⁹⁾、強誘電体セラミックスの場合のようになるかは興味深い。

前節までの実験結果により、10 kV/cm、10 ms 程度のパルス分極では分極の広がり、 $50 \mu\text{m}$ (試料厚の 1/4) 程度であることを示したが、本節では電界を長時間印加したときの電極端での分極分布の変化を測定した結果を示す。分極電源には安定化定電圧電源を用い、15 kV/cm の電界を印加しながら分極分布の変化を測定した。

第 15 図～第 17 図に測定結果を示す。第 15 図(a)

第 16 図 電極端における分極の広がり
電界印加時間依存性

Fig. 16. Dependence of spread of polarization near the edge of the electrode on the duration of the applied field.

第 17 図 電極端における分極値の
電界印加時間依存性

Fig. 17. Dependence of the polarization near the edge of the electrode on the duration of the applied field.

は電界印加 45 秒後の、(b) 図は 400 分後の分極分布である。(b) 図では (a) 図に比べ電極下の分極がわずかに増加し、電極端における分極の広がりが増大している。電極下の分極の増加は数 % 程度であるが、このような測定では干渉じまの位置の移動として比較的是っきりと観測される。第 16 図は広がり量を電界印加時間についてプロットしたものである。これによると、広がり量は時間とともに増加しているが、400 分程度ではほぼ飽和する傾向を示しており、分極が限りなく広がっているような現象は見られない。第 17 図は第 15 図 (a) A 点における Δn の時間的な増加を示したものである。図中 $\blacktriangle$ は平行平板電極で $E_0/2$ 程度の弱い電界を印加したときの、中央部の分極の時間変化を示すものである。これによると両者は同様な傾向を示しており、長時間分極における電極端の分極の広がり、単なる試料自体の分極の時間依存性にはかならないことを示している。

4. 検 討

以上の実験の結果、次の事が明らかになった。

- (1) # 1 の試料を 10 ms 程度の時間で分極した場合、分極分布の変化は模式的に第 18 図のようなもの(第 7 図, 第 9 図, 第 11 図, 第 12 図)。
- (2) 時間的な分極の成長の仕方は電界を増したときの成長の仕方と同様である(第 9 図)。
- (3) 不飽和分極状態では電極下の分極は不均一である(第 7 図, 第 9 図, 第 11 図, 第 12 図)。
- (4) 分極をいったん中断し、残留分極状態にしたのち再び分極しても、中断しない場合と同様に分極が進行する(第 12 図)。
- (5) 残留分極状態で室温で放置してもパターンは変化しない。
- (6) 分極のパターンは印加電圧の符号にはよらな

第 18 図 分極成長の模式図

Fig. 18. Illustration of the growth of the polarization.

第 19 図 分極反転の模式図

Fig. 19. Illustration of the switching.

い。

- (7) 飽和分極の場合、分極のベクトルは対向電極に垂直あるいは外側を向くとは限らず、内側を向く場所がある(第 8 図)。
- (8) 電極端での分極の広がり飽和分極時で試料厚の 1/4 程度である(第 7 図)。
- (9) 飽和分極状態で長時間電界を印加しても分極が限りなく広がることはない。
- (10) 電極の長さが試料厚に比べて十分長いような電極形状では、分極は電極下のある点(複数個のこともある)から成長を始め、それが球面状に広がっていく。また、その分極分布のパターンは電極端付近を除けば上下対称となる(第 10 図)。
- (11) いったん飽和分極した試料を逆分極すると第 19 図のように対向電極の方から変化が現われ、再びもとのパターンになる(第 14 図)。
- (12) 逆分極により作られた不飽和分極状態では、電極下の分極はほぼ均一である(第 14 図)。
- (13) 分極反転を繰返すと、分極のパターンの変化は次第に不鮮明になる。
- (1), (2), (4) 項の結果から $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ の局所分極過程では、電極端のような電界の集中した部分がいったん強く分極すると、その後は

その部分から分極が広がっていくという一般的な傾向を知ることができる。分極分布を決定する要因として、

- (a) 電極形状で決まる電界分布
- (b) 試料の特性
- (c) 試料の特性の場所による違い
- (d) 試料内の残留応力、ひずみ
- (e) 分極間相互作用
- (f) 分極速度の非線形性
- (g) 空間電荷
- (h) その他

が考えられる。(a)は線形な系での電界分布に対応したもの、(b)は組成、粒径の違い、あるいはそれによる抗電界、飽和分極、結晶構造などの違い、(c)はそれらの場所による違いおよび欠陥、(d)はアニーリングによっても取り除けなかった残留応力、ひずみ、(e)はいわゆる Interaction field⁽¹¹⁾で電気的なものと機械的なものが考えられる。(f)は分極速度が電界や応力により変化することを指している。(g)は空間電荷の影響である。

本実験で行なったような分極過程では、(a)、(c)、(d)の要因により試料のある部分が分極し、それが(e)、(f)などの要因の影響を強く受けながら成長するものと考えられる。(1)、(2)、(4)項の場合は(a)の要因が大きく効き、(10)項の場合は(c)、(d)が最初に分極する場所を決定しているものと解釈できる。

(a)の効果を調べるために、試料の誘電特性が線形であり、誘電率が1より十分大きいとして等角写像法により電界分布を計算した。第20図に結果を示す。図は等電界強度線を表わしており、値は $E_0 = V/d$ (V : 印加電圧, d : 試料厚) に対する相対値を表わしている。これによると電極端では電極中央部の2倍の電界がかかっており、この部分がまず強く分極することは予想できる。しかし、実験ではその後の分極成長過程において、計算結果から予想される分極分布とは異なったパターンを示しており、特に(7)項のベクトルが内側を向く現象などは全く説明がつかない。これは分極成長過程では、(e)の分極間相互作用などの非線形な要因が主に効いているためと考えられる。

分極の成長過程では単結晶のようなくさび状の成長⁽¹⁰⁾は起きず、球面状に広がっていることを(1)、(2)、(10)項などの結果から知ることができる。このことは、(5)項の残留分極のパターンが安定であること、(6)項の印加電圧の符号によらないことなどの性質とともに、強誘電体セラミックスは単結晶に比べ分極を場所の関数にするような応用に適していることを示

第20図 平行平板電極による電界分布

Fig. 20. Electric field distribution in the parallel plate electrodes.

している。

(a)の分極が電極下に限定されていることも応用に適した性質であるが、これは試料の抗電界、飽和残留分極の値に左右されるものと考えられる。これに関しては今後異なった組成の試料で同様の実験を行ない、材料定数との関係を明らかにする必要がある。

逆分極過程において、第19図に示したように対向電極の方から変化が現われるのは不思議な現象である。なぜなら第20図の計算結果が示すように、線形の系では電極付近の電界が対向電極付近に比べ強いのであるから、単純に考えれば逆分極の際も分極の変化は電極付近から始まるのが妥当と思われる。それが、最後に分極したところが逆分極過程では最初に変化しているのは何か未知の要因が影響しているものと思われる。また、(13)項の分極反転を繰返すことによりパターンの変化が不鮮明になる現象が180°の反転によるものとすれば、Krüger⁽¹²⁾やKeve⁽²⁾氏らの「71°, 109°反転が連続することによって、実効的に180°反転が起こる」という結果と、どのように結びつくかが問題である。

(3)、(12)項の結果は、不飽和でかつ均一な分極を得る目的には重要な結果である。このほか、試料の温度、電界の時間関数なども分極の均一性に影響する要因であると考えられる。

5. むすび

微小平行平板電極を装着した $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.65}\text{Tio}_{0.35})\text{O}_3$ 試料を、定電圧パルス分極、定電荷分極、分極反転などの分極法により局所的に分極し、そのときの電極下およびその近傍の分極分布の変化を光学的に測定した。その結果、電極の形状により電界の集中した場所あるいは試料の特性として最も分極しやすい部分がまず分極し、そこから分極が広がっていくこと、残留分極分布は分極の飽和、不飽和にかかわらず安定であること、飽和分極状態で長時間電界を印加しても分極が電極下以外の場所へ広がっていくようなことはないことなど、 $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.65}\text{Tio}_{0.35})\text{O}_3$ を局所的に分極したときの現象の一部を明らかにすることが

できた。

このように光学的な分極の測定は定性的ではあるが、分極状態がパターンとなって現われるため情報量が極めて豊富であり、これまでの測定法では測定しにくかった細かい分極の変化、メカニズムなどが比較的容易に観測できる。

これらの分極のメカニズムを決定する要因について極めて定性的に検討を行なったが、各々の要因を正確にはあくするためには、それなりの実験や理論計算が必要であろう。

ここでは応用上興味ある分極現象を中心に述べたが、これらの結果はメモリー、ディスプレイなどの応用や、ある特定の分布をもった分極を得るための技術開発の基礎資料として役立つものと思われる。

本実験では、最も基本的な電界分布をもつものとして平行平板電極を用いているが、特殊な電極形状や移動電界下での分極現象は今後の課題として興味深い。

また、本実験では試料を $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ に限定して実験を行なったが、これらの結果が強誘電体セラミクス全般にどこまで適応できるかを明らかにするためには、更に材料定数を変えた実験を行なう必要がある。

終りに、本実験に用いた $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 試料を

提供して下さった八戸工業大学 増田陽一郎先生、微小試料の光学研摩をしていただいた東北大学教養部地学科 日野 功さんに感謝の意を表します。

(昭和 52 年 6 月 23 日受付, 同 52 年 10 月 17 日再受付)

文 献

- (1) E. T. Keve & K. L. Bye: "Phase identification and domain structure in PLZT ceramics" *J. Appl. Phys.* **46**, 810 (1975)
- (2) G. Krüger: "Domain wall motion concept to describe ferroelectric rhombohedral PLZT ceramics." *Ferroelectrics* **11**, 417 (1976)
- (3) 新妻・池田・佐藤: 「強誘電体を用いた低周波記録の基礎解析」電学論 A, **94**, 69 (昭 49-2)
- (4) 新妻・佐藤: 「強誘電体記録における定電流記録方式」同上 A, **95**, 87 (昭 50-2)
- (5) 新妻・佐藤: 「強誘電体記録の再生特性」同上 A, **97**, 133 (昭 52-3)
- (6) 坪井: 偏光顕微鏡 (昭 34) 岩波書店
- (7) C. E. Land, et al.: "Electro optic ceramics" *Applied Solid State Science*, (1974) Academic Press
- (8) 岡崎: 「チタン酸バリウム磁器中の空間電荷」電学誌 **79**, 850 (昭 34-7)
- (9) 岡村・田中・佐藤: 「電界による BaTiO_3 結晶の分域構造変化の観察」昭 45 電気関係学会東北支部連大 2C-11
- (10) E. A. Little: "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate" *Phys. Rev.* **98**, 978 (1955)
- (11) C. D. Mee: "The Physics of Magnetic Recording" **31** (1964) North-Holland Publishing