微小電極による強誘電体セラミックスの 局所分極特性

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

強誘電体記録⁽¹⁾、記憶、ディスプレイ⁽²⁾などの強誘電体セラミックスの分極現象を応用した系の多くにおいては、強誘電体セラミックスを微小な電極で局所的に分極している。従って、それらの系の動作機構や性能を考える場合、強誘電体セラミックスを局所的に分極したときの特性を知ることが非常に重要である。

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、強誘電体セラミックスの一部を局所的に分極したときの諸現象に関する報告は数少ない。

筆者らは、さきに電極幅が試料厚の3倍以上の平行平板電極による局所分極過程について報告した⁽³⁾。しかし、電極幅が試料厚よりも小さいような微小電極により強誘電体セラミックスを分極した場合、電界の不均一性、応力場などの影響が大きくなり、その分極挙動は電極幅が大きいものとは異なることがその後の研究により明らかになった。

本論文では、透明強誘電体セラミックス (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ を試料厚の 1/2~1/3 程度の微小平行平板電極で分極したときの残留分極分布の変化を電気光学効果を用いて測定することにより、その分極挙動を明らかにし、更にその機構を検討する。また電極端からの分

極のはみ出し、分極の深さなど応用の際に重要なパラメータの電圧ならびに電極幅依存性を明らかにすると共に、定電圧分極および定電荷分極特性に及ぼす電極幅の効果について検討する。

2. 試料ならびに実験方法

本実験に用いた試料は Motorola 社製透明強誘電体セラミックス (Pb_{0.93}, La_{0.07})(Zr_{0.65}, Ti_{0.35})O₃、通称 PLZT 7/65/35 である。諸定数を第1表に示す。これを第1図に示すように加工した。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。試料厚は 200μm、電極幅は 62, 86, 110, 120, 700μm の五種類である。電極は Cr-Au をホトエッチング法により装着した。試料の側面は光学研磨されており、この方向から残留

第1表 試料の諸定数

Table 1. Constants of sample.

組 成	(Pb _{0.93} , La _{0.07})(Zr _{0.65} Ti _{0.35})O ₃
平均粒径	8 μm
誘電特性	キュリー点 ~130°C, 初誘電率 2,590, 飽和残留分極 33 μC/cm ² , 抗電界 5.5 kV/cm (10 ms, 定電圧パルス分極時)

第1図 試料の形状

Fig. 1. Shape of samples.

Characteristics of Local Polarization of Ferroelectric Ceramics.
By Hiroaki Niitsuma, Member, Jun-ichi Owada, Non-member & Risaburo Sato, 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2図 試料の分極特性

Fig. 2. Polarizing characteristic of the sample.

第3図 残留分極と複屈折率の関係

Fig. 3. Relation between remanent polarization and electrooptic birefringence.

分極分布が観測できるようになっている。

このような試料を熱消極し、定電圧パルスあるいは定電荷パルスによって分極した後、前回⁽³⁾同様 POS 形偏光顕微鏡を用いた直交ニコル系により、残留分極によって生じた複屈折の大きさと方向の分布を測定した。このようにして測定した複屈折の大きさと方向は、それぞれ試料の残留分極の大きさと方向に対応している⁽³⁾⁽⁴⁾。

第2図に実験に用いた試料を幅 10ms の定電圧パルスにより分極したときの分極特性を示す。第3図には電極下の残留分極の平均値 $\bar{P}_r$ と複屈折率の平均値 Δn との関係を測定した結果を示す。

3. 実験結果

第4図に電極付近の Δn の分布を測定した結果を示す。(a)図は試料を定電圧パルス (パルス幅 10ms) によって分極したときの Δn 分布の印加電圧依存性を示したものである。図中のしま模様は $\Delta n = 1.6 \times 10^{-3}$ および 3.5×10^{-3} などの Δn の等高線を表わしている。これによると、微小電極による分極では、残留分極は厚み方向に一様ではなく電極付近が強く分極しており、分極電圧を増すと対向電極に向かって分極が成長していくように分極分布が変化することがわかる。

第5図は、比較のために、試料の誘電特性が線形であつ比誘電率が1より十分大きい微小平行平板系の等電界強度線 (分極分布に対応) ならびに電界の方向を等角写像法により求めた結果である。図中の数字は理想平行平板における電界強度を1としたときの電界強度を示している。この線形の場合の電界分布から、ある程度実験結果が予測できるが、実験結果では線形の場合よりも試料の厚み方向の分極が強調され、長さ方

第5図 線形誘電体における電界分布

Fig. 5. Electric field distribution in linear system.

(a): 印加電圧依存性, (b): 定電圧分極における電極幅依存性, (c): 定電荷分極における電極幅依存性

第4図 微小電極における残留分極分布

Fig. 4. Remanent polarization patterns at micro electrodes.

第 6 図 電極端からの分極のはみ出し量の印加電圧による変化

Fig. 6. Dependence of spread of polarized region on applied voltage.

第 7 図 はみ出し量と残留分極の関係

Fig. 7. Relationship between spread of polarized region and remanent polarization.

向の分極が抑圧されていることが注目される。

第 6 図は電極幅からの分極のはみ出し量の印加電圧による変化を測定した結果である。はみ出し量は記録・記憶系では実効記録電極幅に直接関係するため、系の情報密度の上限を左右する重要なパラメータである。これによると、はみ出し量は線形計算で予想される値よりもかなり少なく、残留分極と対応してある電圧で急激に増加し、その後は飽和する傾向を示している。第 7 図は、はみ出し量と Δn の値から換算した電極下の残留分極の平均値との関係を示したもので、これから、はみ出し量は電極下の残留分極に対応していることがわかる。これらの傾向は電極幅には依存しない。

第 4 図(b), (c), 第 8 図は電極幅の効果を示す実験結果である。第 4 図(b)は定電圧パルス分極において印加電圧を一定とし、電極幅を変えたときの Δn 分布の違いを示したものである。これに見られるように電極幅が試料厚 (200 μm) の 1/2 以下になると分極は浸透しにくくなっている。この浸透度の低下は強誘電体記録においては記録損失⁽⁵⁾を、また透明強誘電体を用いた光シャッタなどにおいては効率の低下⁽⁶⁾をもた

第 8 図 分極の深さの印加電圧による変化

Fig. 8. Dependence of depth of polarized region on applied voltage.

第 9 図 分極分布とその熱処理による変化

Fig. 9. Distribution of remanent polarization and its change by heat treatment.

らす。第 8 図は分極の深さを図中に示すように定義し、電極幅をパラメータとしてその電圧依存性を示したものである。これに見られるように分極の深さは線形計算で予想されるよりも強く電極幅に依存しており、電極幅が 62 μm (試料厚みの約 1/3) では抗電界に相当する電圧の 3 倍印加しても、電極下は一樣に分極しない。

第 4 図(c)は、電極面積あたりの電荷量が一定になるような定電荷パルスによって試料を分極したときの Δn 分布の電極幅依存性を示す結果である。これによると、 Δn 分布は電極幅に強く依存していることがわかる。これについては次章で検討する。

第 9 図(a), (b)は電極端における分極方向の分布

を測定した結果である。これに見られるように、強誘電体セラミックスの局所分極では、線形系の計算（第5図）から予想されるよりも試料長さ方向の分極成分が抑圧されている。また図中、○印の部分の分極が、電極幅 $700\mu\text{m}$ の試料においては $7\sim 10^\circ$ 、 $100\mu\text{m}$ 以下の試料では $10\sim 30^\circ$ 内側を向いていることが注目される。

4. 検 討

微小電極による局所分極過程において、その分極機構に影響を与える要因として、

- (1) 電極に垂直な電気力線が減り、分散する電気力線の割合が多くなること
 - (2) 試料を局所的に分極したことにより、電気ひずみ効果による応力場の影響が大きくなること
- の二つが考えられる。また、試料の非線形分極特性のうち、
- (i) 分極は可逆分極と非可逆分極から成り立っており、抗電界以下の電界では可逆分極の割合が増加すること
 - (ii) 試料の一部分が、いったん強く分極すると、その部分が成長する形で分極が増加していくこと⁽³⁾

の二つの性質は、上記(1)、(2)項の効果と結びついて局所分極過程に影響を及ぼすものと考えられる。以下、実験結果について検討を加える。

微小電極試料の定電圧パルス分極において分極が電極付近に集中しているのは、上記(1)項の電気力線の分散によることは明らかであり、線形計算からもある程度予測することが可能である。しかし第8図に見られるように、分極はある電圧以上になると急激に厚み方向に侵透し始める。これは上記(ii)項の非線形性と、後に検討する(2)項の応力場の効果であると考え

ることができる。第10図は定電圧分極を行なったときの分極電圧と、 Δn の値から換算した電極下の残留分極の平均値の関係を電極幅をパラメータとして示したものである。これに見られるように、定電圧分極では電極幅が小さくなることにより電極付近に電界が集中し、見かけの抗電界がわずかに低下するが、分極が奥まで侵透しないために、見かけの飽和残留分極は小さくなっている。

電極に一定の電荷を注入する定電荷分極では、第4図(c)に見られるように電極幅の影響が大きく現われる。定電荷分極では、普通、電極面積あたりの電荷量を設定して分極を行なう。このような設定法では電極端の効果が無視できるほど電極面積が大きい場合は問題はないが、本実験のような微小電極の試料では、分散する電気力線の割合が大きくなるため、注入した電荷に対して残留分極は小さくなることが予想される。第11図は定電荷分極時の電極電荷密度（注入電荷密度）と Δn の値から換算した電極下の残留分極の平均値の関係を電極幅をパラメータにして示したものである。図中、破線は線形計算によるこの効果の予想値である。残留分極が予想値よりも大きくなるのは、次に述べるように機械的応力の影響により厚み方向の分極が強調されることによると考えられる。

無分極状態の強誘電体セラミックスを分極すると、電気ひずみ効果のために、PLZT の場合は分極方向にわずかに伸び、分極と垂直な方向にわずかに縮む^{*}。本実験のような局所分極過程では、試料が部分的に伸びたり、伸びようとするために応力場が形成され、それが分極特性に影響を与えることが予想される。

第9図(c)、(d)は、分極した試料を電極開放状態

第10図 定電圧分極特性の電極幅依存性
Fig. 10. Dependence of constant voltage polarizing characteristics on width of electrode.

第11図 定電荷分極特性の電極幅依存性
Fig. 11. Dependence of constant charge polarizing characteristics on width of electrode.

*: PLZT 7/65/35 の飽和分極における分極方向の電気ひずみ S_3 は 10^{-3} のオーダーである。試料がクランプされたとして応力 σ に換算すると、ヤング率を 10^{11}N/m^2 とすれば $\sigma=10^8\text{N/m}^2$ のオーダーになる。

第 12 図 局所分極過程における応力場の影響

Fig. 12. Influence of mechanical stress in the local polarizing process.

で 100℃ で熱処理したときの分極分布の変化である。これに見られるように、7 分の熱処理で分極領域が試料長さ方向に拡散すると共に、ベクトルが外側に回転する。15 分の熱処理後は分極分布および分極方向の分布は線形誘電体の場合に近づき、内側を向いた分極領域が消滅する。これは温度上昇による異方性の低下に伴って応力場の影響が緩和され、その状態で表面電荷により試料が再分極されたためと解釈される⁽⁷⁾。このように熱処理によって分極分布が変化することは、応力場が分極分布に影響を与えていることを示している。

第 12 図は局所分極過程における応力の影響を模式的に示したものである。いま、電気的な力と機械的な応力が分極に寄与するものと考える。電極下では電極面に垂直に分極するため周囲の無分極部分による拘束は小さく、電界が支配的になる。この傾向は電極幅が大きいほど強くなる。しかし、周辺部では電界が弱い上に分極の場所による変化が大きいため、電気ひずみによる応力が大きく、分極に影響を与える。図に示すように、周辺部が外側に向かって分極すなわち伸びようすると無分極部分により拘束力が働き、結局試料長さ方向の分極が抑圧され、厚み方向の分極が助長されることになるものと考えることができる。特に第 9 図(a), (b)の○印のような部分では、電極下の部分が試料長さ方向には縮むため、結果的に分極が内側に回転することになるものと考えられる。また第 4 図(a)および第 8 図に見られるように、定電圧分極において電圧を増していくと線形計算で予想されるよりも急激に分極が浸透するもの、周辺部へのエネルギーが厚み方向の分極へ変換されることによるものと考えることができる。

5. む す び

強誘電体セラミクス PLZT 7/65/35 を電極幅が試

料厚みの 1/2~3.5 倍の範囲の微小平行平板電極により分極したときの分極分布の変化を光学的に測定し、その分極過程を明らかにした。その結果、電極幅が試料厚みよりも小さいような微小電極による分極では試料の長さ方向の分極が抑圧され、厚み方向の分極が助長されること、分極の電極端からはみ出し量は電極下の残留分極に対応していること、分極の厚み方向の浸透度は印加電圧ならびに電極幅に強く依存することなどが明らかになった。

また、定電圧分極ならびに定電荷分極特性の電極幅依存性について検討し、電極幅が試料厚みよりも小さくなると、定電圧分極では見かけの抗電界がわずかに低下し、飽和残留分極が減少すること、定電荷分極では注入電荷に対して残留分極が小さくなることなどを明らかにした。

更に分極機構について検討を行ない、微小電極による分極では電気力線の分散の効果のほかに、局所的な電気ひずみに起因する応力場が影響し、これらが試料の非線形性と結びついて分極挙動を決定しているものと考えられることを示した。

以上の結果は、強誘電体セラミクスの局所分極を応用した素子の設計、解析に有効であると共に、強誘電体セラミクスの新しい分極技法の確立のための基礎資料になるものと思われる。

本実験では、試料を PLZT 7/65/35 に限定したが、分極機構を更に定量的にあるいは一般的に解析するためには抗電界、自発分極、電気ひずみ効果などの異なった試料で実験を行なう必要があろう。

最後に本実験に用いた微小試料を作製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 54 年 2 月 13 日受付)

文 献

- (1) 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)
- (2) J. R. Maldonado & A. H. Meitzler: "Strain-Biased Ferroelectric-Photoconductor Image Storage and Display Devices", *Proc. IEEE*, 59, 368 (1971)
- (3) 新妻・大和田・佐藤:「電気光学効果を用いた強誘電体セラミクスの分極分布の測定」電学論 A, 98, 151 (昭 53-3)
- (4) 坪井:「偏光顕微鏡」(昭 34) 岩波書店
- (5) 新妻・大和田・佐藤:「光学的手法による強誘電体記録再生機構の解析」電学論 A, 99, 571 (昭 54-12)
- (6) S. Hayashi, et al.: "PLZT Linear Array Shutter for Holographic Memory", *Proc. FMA-1*, 199 (FMA Office, Kyoto, 1978)
- (7) H. Niitsuma, J. Owada & R. Sato: "Heat Treatment Effect on Ferroelectric Polarization Distribution in PLZT Ceramics", *Proc. FMA-2*, 209 (FMA Office, Kyoto, 1979)