連載 高分子科学最近の進歩

強誘電性高分子の 非線形誘電現象

池田 進

Susumu Ikeda, 山形大学工学部

1. はじめに

有限の大きさの系の物理的応答は、大抵の場合、刺激が大きくなると共に飽和の傾向を示す。こういう意味での非線形性を弱い非線形性というとする¹⁾、要素間の協力的相互作用が強く、刺激と応答の関係にヒステリシスが伴うような場合は強い非線形性があると言える。このような系では、協力的相互作用エネルギーとエントロピーの競合で熱力学的な相転移が生じる。強磁性や強誘電性はその典型的例である。最近高分子物質にも強誘電性を示すものが発見され、その非線形物性が研究されている。ここでは、著者等の研究を中心に、高分子の強誘電性の発現と直接関係する誘電現象の非線形性に視点を絞って最近の研究を紹介する²⁾。2～4. では非線形誘電率と相転移の関係を、5. では非線形応答と分極反転との関係を論じる。

2. 非線形誘電率と熱力学ポテンシャル

分極 P と外場 E の関係は、系の形状をフィルム状とし、分極と電場の方向をフィルムに垂直な方向に限ると、

$$P = P_s + \chi E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

と書ける。 χ は線形感受率、 ϵ_n は n 次の非線形誘電率である。このような系の未知の係数 ϵ_n は入力として周波数 f の正弦波電場を入れ出力をフーリエ変換して nf 成分を取り出すことによって求めることができる。

一方、強誘電体の系の状態を規定する秩序パラメーターには自発分極 P_s をとることができ、その系の状態変化を規定する熱力学ポテンシャル（試料が自由に

変形できる実験条件では弾性 Gibbs 関数）は分極 P で展開して P^8 以上を省略すると、次のように書ける³⁾。

$$G - G_0 = (1/2) \beta (T - T_0) P^2 + (1/4) \gamma P^4 + (1/6) \delta P^6 \quad (2)$$

G_0 は分極に依存しない項で $\beta, \gamma, \delta, T_0$ は定数である。このポテンシャルは図1のように温度変化し相転移を説明できる。この場合、強誘電性の起源が必ずしも双極子間の相互作用ではなくても（その場合には P が真の秩序パラメーターではない）真の秩序パラメーターと分極の結合項を考慮に入れることにより、形式的に(2)式のような表現を作ることができる。

(2)式で、熱力学ポテンシャル G が P^2 のみの関数だとすると、その係数の逆数である線形感受率のみで系を記述することができる。しかし G 中の高次項が効いてくると、誘電率の非線形部分も有効になる。例えば(1)式と(2)式から ϵ_n を導くことができ、(2)式の方調和項がなければ、非線形誘電率も必要なくなることが容易にわかる。(2)式の係数のうち T が T_0 以下になるか、 γ が負になることによってこのポテンシャルには $P=0$ 以外にもう一つの極小値が生じる。その極小値の分極の値が自発分極であり、(2)式の高次項の存在と直接結び付いている。図1を見たとき、系の状態が $P=0$ にあり、系に対称中心のあるときには、分極の揺らぎやすさは分極変化の正負に対して対称であるが、系の状態が $P=P_s$ にある場合はその対称性が失われることがわかる。したがって、前者の場合には(1)式の E^2 の項以下偶数べきの項は0になるべきなので偶数次の誘電率は消え、後者の場合それは有限の値を持つ。したがって二次の非線形誘電率 ϵ_2 は系の分極の状態に敏感な誘電率といえる。

池田 進 山形大学工学部高分子材料工学科 (992 米沢市城南4-3-16) 教授、工博
1968年金沢大学大学院理学研究科修士課程物理学専攻修了
1968年山形大工学部助手、
1981年助教授、1989年教授。
専門は高分子物性、強誘電性高分子の研究。
＜趣味＞将棋、スキー

Nonlinear Dielectric Phenomena of Ferroelectric Polymers

図 1 熱力学ポテンシャル

3. フッ素系高分子の強誘電性

VDF (フッ化ビニリデン) と TrFE (トリフルオロエチレン) または TeFE (テトラフルオロエチレン)⁴⁾ との共重合体はいずれも強誘電性高分子になり、概ね似たような性質を持つので、ここではよく調べられている VDF-TrFE 共重合体を取り上げる。

この共重合体の強誘電相での自発分極は VDF 基の持つ永久双極子が配向することによって生じる。強誘電相は主鎖がすべてトランス結合からなる平面ジグザグ構造なので、外場による分極反転は、分子鎖にそったキックの伝播によって起こると考えられている⁵⁾。また相転移は平面ジグザグ分子鎖にゴーシュ配位が混入することによって生じる⁶⁾。

よく知られている折りたたみ構造を取る高分子結晶中の分子鎖を想定すると⁷⁾、その分子鎖方向に直角についた双極子がマイクロ秒程度の時間で反転するとはなかなか信じられないが、分極反転スイッチング現象や D-E ヒステリシスの測定⁸⁾、X 線異常散乱の実験⁹⁾ などごく当然のこととして認められ始めている。さらにこの高分子の強誘電性のおもしろさはその共重合比依存性にある。VDF 含有率の低い共重合体の示す強誘電転移は熱力学的相転移とはいえないブロードなものであるが、それは VDF 含有量の増加とともに鋭くなっていく。50 数%以上の VDF を含む共重合体では熱ヒステリシス (昇温時の相転移温度と降温時の相転移温度の差) を伴う一次相転移に変わり、しかもその熱ヒステリシスは、融点との関係で相転移がみられなくなる約 80% の VDF 含有率の系まで増加していく¹⁰⁾。このような強誘電相転移挙動のもっとも簡単な解釈はこの共重合体の相転移が共重合比とともに二次転移から一次転移へと変化していくと考えることである。(2)式の自由エネルギーの係数の符号と相転移の次数との間には、簡単な関係があり、非線形誘電率を

- (a) $T > T_c$
(b) $T = T_c$
(c) $T < T_c$
同じ刺激量 (エネルギーで同じ高さ) のとき、分極量は (a) では正負対称、(c) では非対称。

β は三つとも同じ。(a) $\gamma > 0$ (b) $\gamma = \delta = 0$ (c) $\gamma < 0$ とする。(b) では $\epsilon_3 = 0$ だから (a) では $\epsilon_3 < 0$ (c) では $\epsilon_3 > 0$ になる。

図 2 常誘電状態の熱力学ポテンシャル

介してそれを決めることができる。

4. 相転移の次数と非線形誘電率

強誘電相転移の次数は、現象論的に (2) 式の熱力学ポテンシャルの係数の符号と関係する。今 (2) 式の係数で β, δ を正の値とする。 β の正値は系が高温で常誘電状態、低温で強誘電状態になることを意味しており、 δ の正符号は分極の最高べきのエネルギー項が正にならないと自発分極が有限にならないからである。この場合、相転移は γ が負なら一次相転移に、正なら二次の相転移になる³⁾。この係数 γ の符号は三次の非線形誘電率 ϵ_3 の符号に直接反映する。 γ の正負によらず、温度が T_c 以下の強誘電状態では、 ϵ_3 の符号は正になり、常誘電状態では γ が正の場合は ϵ_3 は負に、 γ が負の場合は ϵ_3 が正になることは図 2 から推定できる。したがって、相転移が一次の場合は ϵ_3 の符号は変化せず、相転移が二次の場合は相転移温度で、 ϵ_3 の符号が変化することになる^{11), 12)}。現在までの ϵ_3 の温度依存性の測定では^{11), 13), 14)}、52/48 (VDF/TrFE) 共重合体では符号が反転し、73/27 では符号の変化がないことがわかっている。このことはこの共重合体が VDF 含有率の増加とともに二次の相転移を経て、一次相転移をする系に変化することを裏づけている。

この事情は二次の非線形誘電率 ϵ_2 の残留分極依存性からも伺える。(3)式は(1)、(2)式から導かれる二次の非線形誘電率 ϵ_2 の表現である。

$$\epsilon_2 = -(3\gamma + 10\delta P_s^2) P_s \chi^3 \quad (3)$$

いま結晶が、反対方向を向いた自発分極を持つ 2 種類の領域でできているとする (このような系は分極反転を数回繰り返した後反転途中で印加電場を切ることで近似的に実現できる)。そのとき (3) 式は次のようになる¹⁵⁾。

$$\epsilon_2 = -(3\gamma + 10\delta P_s^2) P_r \chi^3 \quad (4)$$

図3 VDF/TrFE 共重合体の ϵ_2 - P_r 関係

この式の P_s は結晶の自発分極, P_r は二つの領域の体積比の差で決まる試料の残留分極を意味する. このような ϵ_2 の P_r 依存性を VDF/TrFE 共重合体の 52/48, 73/27 について測定した結果が図3である¹¹⁾. 52/48 の傾斜が 73/27 のそれに比べてはるかに大きい. この結果を理解するのに, 52/48 の γ が正, 73/27 の γ が負と考えるのが最も簡単である. これは ϵ_3 の温度依存性から得られた結論と一致している.

(2)式の γ, δ が温度変化しないとする以上の議論は最も簡単なものであり, 現実の系がこれから逸脱することは十分にあり得る. この点に関しては 65/35 の転移とのからみで古川の議論がある^{11), 13)}.

寺岡らは, 以上のような平衡論以外に, 非線形緩和も考慮に入れることができるように, 場に非線形性を導入し, 二準位モデルに適用した. この場合にも場の非線形性を表現する係数と相転移の間に一定の関係が得られ, 実験との比較から各共重合体における熱履歴の有無を説明することができる¹⁶⁾.

5. アモルファス高分子の分極反転現象

シアン化ビニリデンと酢酸ビニルの交互共重合体は大きな圧電性を示すが, その構造はアモルファスである¹⁷⁾. この共重合体の圧電性はシアノ基のもつ永久双極子が配向することによる残留分極から生じることが確認されている. すなわち, 構造はアモルファスであるが双極子の配向に関してある秩序が生じていることになる. このような分極形成には二種類の可能性があり, 一つは強誘電体のもつ自発分極であり, もう一つはエレクトレットとよばれる誘電体が示す凍結した残留分極である. 前者の機構が確認されれば初のアモルファス強誘電体ということになる¹⁸⁾. シアン化ビニリデンの残留分極がこのどちらのタイプであるかは興味ある問題である. このような事情を明らかにするため

図4 バイアス電場（三角波電場）と測定用正弦波電場の和が抗電場 E_c になったときの階段関数的応答

には通常 D - E ヒステリシス曲線の測定が行われる. しかしこの場合には, 分極反転が生じるような温度域でもその反転時間は長く, 電場を超低周波で振る必要があるため, 分極変化による電流が直流伝導電流の影響を受けて, 解析可能な D - E ヒステリシスを得るのはなかなか難しい. そこで D の代わりに分極の方向に敏感な二次の非線形誘電率 ϵ_2 を測定して ϵ_2 - E 関係の解析を行う方法が有力である¹⁹⁾.

超低周波 (約 10^{-4} Hz) で電場振幅の大きい (E_c 以上) 三角波で分極の状態を変えながら, 低周波 ($f=5$ Hz 程度) で電場振幅の小さい正弦波入力に対する応答から $2f$ 成分を抽出することにより, 分極の反転を観測することができる. 図4にみられるように, 二つの電場の和がある一定の電場 E_c に達したときに, 分極量 P_0 だけの階段関数的分極反転が生じるとすると, このときの電気変位の二次のフーリエ成分は, 次のように書ける.

$$D_2' = (-P_0/2\pi) \sin 2\psi \quad (5)$$

$$D_2'' = (P_0/2\pi)(\cos 2\psi - 1) \quad (6)$$

これは図5のようになる. これを正弦波入力振幅の二乗で割ることでみかけの ϵ_2 を得ることができる. VDF/TrFE (73/27) でこの実験をやった結果を図5に示す. E が0の近傍で観測される ϵ_2 は分極と反対符号をもつ(4)式で決まる二次の誘電率であり, E_c 近傍で観測される ϵ_2 の振舞いは図6で与えられる分極反転現象の際の電気変位の二次のフーリエ成分である. VDCN/VAc 共重合体の場合も VDF/TrFE ほど顕著ではないが T_g よりかなり低温でも分極反転が認められ, ϵ_2'' のピークの位置から抗電場 E_c を求めることができる¹⁹⁾. E_c の存在は VDCN/VAc の分極反

図 5 (5), (6)式による $D-E$ 関係
実線: D_2' 破線: D_2''

図 6 VDF/TrFE (73/27) の ϵ_2-E 関係

転がある程度の協同性をもっていることを意味している。

古川らは VDCN 系共重合体に関して三次の非線形誘電緩和スペクトルを実験的に求め²⁰⁾、非線形緩和の理論にしたがって解析した²¹⁾。その結果、VDCN/VAc 共重合体では T_g 以上で双極子間に相関のある 30 個程度の集団が運動の単位になっており、分子間の相互作用の強い系であると推定している。これによれば、 T_g 以上で三次の誘電緩和強度 $\Delta\epsilon_3$ は負である。Wang らによれば¹⁸⁾、 T_g 以下では ϵ_3 は正だから、 T_g で符号の反転が起きている。しかし、さきに述べた ϵ_3 の符号と強誘電性の関係は強誘電状態では $\epsilon_3 > 0$ はなりたつが、 $\epsilon_3 > 0$ だからといって系が強誘電状態であるとは限らない。この点に関しては、強誘電性の定義とも関係する、より詳しい研究が必要と思われる。

6. おわりに

この稿は $D-E$ ヒステリシスやスイッチング現象の研究を含んでいない。これらの非線形誘電現象から非線形応答そのものを抽出する形の研究のみを取り上げた。このような形の誘電現象の研究は、応用と直結した光学の分野と比べるとはるかに量も少なく歴史も浅い。しかし、測定手段の進歩がこの種の測定を著しく容易にしつつあることと、非晶、非平衡、非線形と“非”のつく物性の研究がさかんになっていることがあいまって、急速な発展が予想できる。

文 献

- 1) 鈴木増雄: *ELAN*, 87-3, 9 (1987)
- 2) 池田 進, 和田八三久: 静電気学会誌, 11, 2 (1987)
- 3) 三井利夫, 達崎 達, 中村英二: 強誘電体, 槇書店 (1969) 2 章
- 4) A.J. Lovinger: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24-2, 18 (1985)

- 5) H. Dvey-Aharon, J.J. Alukin, P.L. Taylor, A.J. Hopfinger: *Phys. Rev.*, B21, 3700 (1980)
- 6) K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro: *Ferroelectrics*, 57, 297 (1984)
- 7) M.G. Broadhurst, G.T. Davis, J.E. McKinney, R.E. Collins: *J. Appl. Phys.*, 49, 4992 (1978)
- 8) 小田島晟, 高瀬義彦, 高橋伸幸: 静電気学会誌, 5, 312 (1981)
- 9) Y. Takahashi, Y. Nakagawa, H. Miyaji, K. Asai: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 25, 153 (1987)
- 10) K. Koga, H. Ohigashi: *J. Appl. Phys.*, 59, 2142 (1986)
- 11) S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada: *J. Appl. Phys.*, 62, 3339 (1987)
- 12) S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada: *Ferroelectrics*, 76, 427 (1987)
- 13) T. Furukawa: *Phase Transitions*, 18, 143 (1989)
- 14) Y. Takase, A. Shibano, A. Odajima: *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 29, 365 (1986)
- 15) S. Ikeda, H. Suzuki, K. Koyama, Y. Wada: *Polym. J.*, 19, 681 (1987)
- 16) I. Teraoka, Y. Saito, R. Hayakawa: *Polym. Prep. Jpn.*, 37, 2237 (1988)
- 17) S. Tasaka, K. Miyasato, M. Yoshikawa, S. Miyata, M. Ko: *Ferroelectrics*, 57, 267 (1984)
- 18) T.T. Wang, Y. Takase: *J. Appl. Phys.*, 62, 3466 (1987)
- 19) S. Ikeda, H. Kiba, M. Kutani, Y. Wada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 1871 (1989)
- 20) T. Furukawa, M. Tada, K. Nakajima, I. Seo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 200 (1988)
- 21) O. Nakada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 15, 2280 (1960)