

§1. 序

強誘電体の分極反転の問題は、1960年頃までは、かなり精力的に研究されていたが、実用性(たとえば2値メモリーとしての利用)に乏しいことが明らかになってからは、ほぼ忘れ去られた研究課題となってしまった。しかし、反転過程が Avrami 理論¹⁾を適用できる代表的な例のひとつであることには変わりはなく、また分極反転の時間経過を追跡する測定装置に格段の進歩がみられる現在、より信頼できる実験データを提供することにより、理論の進展に対しても何らかの刺激を与えうることが期待できる。さらに、強誘電性液晶は発見されて間もないこと²⁾、液晶では分極境界での歪の効果が小さく、それを無視して議論できそうなことなどを考慮すると、もう一度分極反転という古典的課題をとりあげることは、あなから無意味ではなからう。

本論文では、§2において実験データの解釈に用いる Avrami 理論を概観し、§3において、液晶における分極反転の測定データを示し、Avrami 理論をもとに議論する。また液晶の分極反転の温度依存性の実験について述べ、そこで見つけられたスケールリング則について述べる。

§2. Avrami 理論¹⁾

いま、無限の結晶を考え、分極反転は、反転域のよととなる核発生とその後の成長によって行われるとし、時刻 t における核発生確率を $R(t)$ (単位時間、単位体積当り)、成長は等方的でその速度を v とする。すると、時刻 t において、反転域の全体積に占める割合 $Q(t)$ は

$$Q(t) = 1 - \exp[-A(t)] \quad (1)$$

となる。ただし、 $A(t)$ は "extended volume" とよばれるもので、

$$A(t) = C_d \int_0^t [v(t-\tau)]^d \cdot R(\tau) d\tau \quad (2)$$

で与えられる (d は次元数, C_d は d による定数: $C_1 = 2, C_2 = \pi, C_3 = 4\pi/3$)。

ここで、 $R(\tau)$ として、ふたつの特別の場合を考える。³⁾ その第一は、[I] $R(\tau) = R_0$ (constant nucleation の場合)、第二は、[II] $R(\tau)\Delta\tau = R_0\Delta\tau = N$ ($0 \leq \tau < \Delta\tau$), $R(\tau) = 0$ ($\Delta\tau \leq \tau$) (これは何らかの熟習核があって、そこから反転が起るという意味で、latent nuclei の場合) である。すると、[I] では $A(t) = -(t/t_0)^{d+1}$, $t_0 = (C_d v^d R_0)^{-1/(d+1)}$, [II] では、 $A(t) = -(t/t_0)^d$, $t_0 = (C_d N v^d)^{-1/d}$ と与えられる。

§3. 強誘電性液晶の分域反転^{4, 5)}

表面安定化強誘電性液晶 (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) である DOBAMBC を用い、矩形波電圧を印加して $Q(t)$ を測定すると^{*}, $A(t) = -(t/t_0)^n$, $n=2$ の形で記述できることがわかった。しかし、これでは、 $d=1$ の [I] のケースか、 $d=2$ の [II] のケースかは不明である。

そのため、反転過程を直接観察することと試みた。⁴⁾ 偏光顕微鏡下で連続写真をとリ、それにより、核の数、境界の移動速度等を求めた。その結果、反転分域の形状は2次元 ($d=2$, ただし異方性がある), 反転は $t=0$ で発生した核から起り、途中で新しい核は発生しないことなどがわかった。即ち $d=2$, [II] のケースに相当する。

次に印加電圧 V といろいろ変化させた実験を行い、 N , $v = \sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ ($v_{||}$, v_{\perp} は反転分域の長軸、短軸方向の境界移動速度), および反転時間 t_s ($Q(t_s) = 0.5$ とみたす時間) を V の関数として求めた。その結果、 $N \sim (V - V_0)^{2N}$, $v \sim (V - V_0)^{2v}$, $t_s \sim (V - V_0)^{2s}$ 等の形で整理できることがわかった。ただし、 V_0 はしきい電圧である。印加電圧が小さい範囲 (3 ~ 20 ボルト) では、 $\gamma_N \approx 0.8$, $\gamma_v \approx 1.0$, $\gamma_s \approx 1.1$, 印加電圧が大きい範囲 (20 ~ 40 ボルト) では、 $\gamma_N \approx 2.3$, $\gamma_v \approx 1.0$, $\gamma_s \approx 2.4$ などがえられた。このような数値がえられたオリジンはよくわからない。Avrami 理論では、 $\gamma_s = \gamma_v + \gamma_N/2$ の関係が予想されるが、上の2組の γ は、その関係を大体満足している。

次に、分域反転の温度依存性について調べた。⁶⁾ 以下では温度 T のかわりに $\tau = (T_c - T)/T_c$ (T_c は SSFLC 相への転移温度) を用いる。その結果、転移点から離れるにつれて ($\tau \rightarrow 大$), 同一印加電圧に対し、 N , v は小さくなり、 t_s は大きく (遅く) なることがわかった。これは予想できることである。さらに詳細に調べると、 N , v , t_s のいずれも、 V/τ の関数として、それぞれの universal curve にのり、即ち scaling 則が成立つことがわかった (才1 ~ 3 図)。問題は何故このような scaling 則が成立つのであるか、核密度 N について、ひとつの解釈を以下に示す。

有効な核の数は、印加電圧に依存するが、その様子を詳細に調べると、(i) 上述のように、核は、電圧印加直後にあらゆるきまった場所に発生し、(ii) 転移点から離れた温度において、高印加電圧下で発生する核は、必ず転移点により近い温度で、低印加電圧下で発生していることがわかった。ここで、核の“活性化電圧”を導入する。これは、それ以上の電圧を印加しないと、有効核が生じないという電圧である。上の(ii) からわかるように、活性化電圧は、各々の核によって異なり、しかも温度に依存する。いま核の数 N を活性化電圧を用いて書くと

$$N(V, \tau) = \frac{1}{S_0} \sum_{i=1}^{N_0} \theta(V - V_i(\tau)). \quad (3)$$

* 分極の正負により、分域の消光位が異なることを利用して、レーザー光の透過率を測定することにより、正負の分域の占める割合を知ることができ⁴⁾。

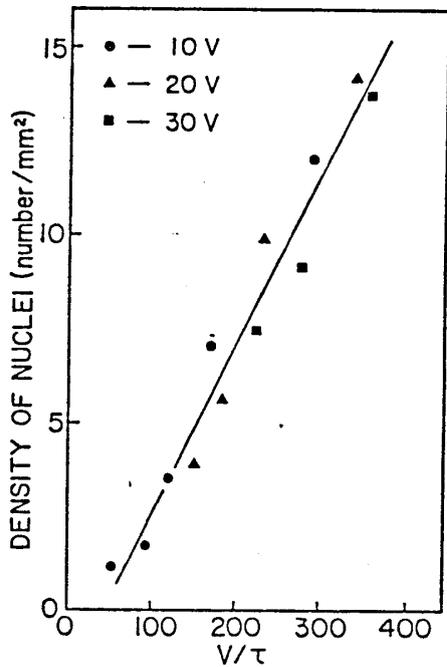


図1 核密度の V/τ 依存性

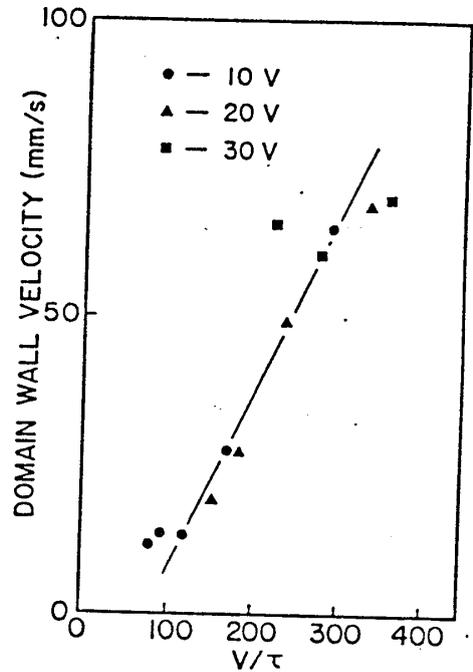


図2 領域壁速度の V/τ 依存性

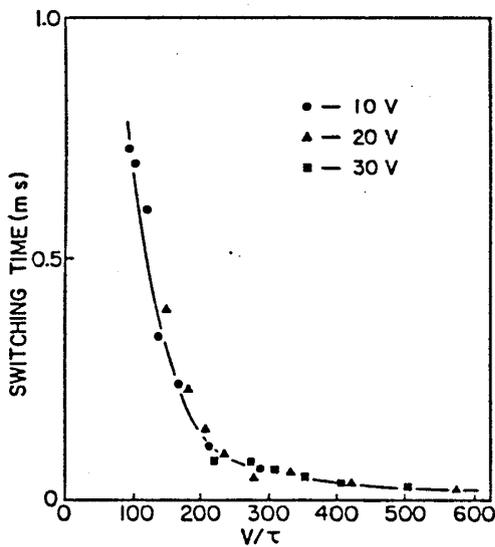


図3 反転時間の V/τ 依存性

ただし、 $\theta(x)$ は階段関数で

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & (x < 0) \\ 1, & (x \geq 0) \end{cases} \quad (4)$$

によって定義される。また、 $V_i(\tau)$ は温度 τ における i 番目の核の活性化電圧、 N_0 は潜在している核の全数、 S_0 は全面積である。ここで、活性化電圧が、すべての核について、 τ に比例する、すなわち

$$V_i(\tau) = V_i^0 \cdot \tau \quad (5)$$

とあらわされると仮定すると、(5)を(3)に代入することにより、

$$\begin{aligned} N(V, \tau) &= \frac{1}{S_0} \sum_{i=1}^{N_0} \theta(V - V_i^0 \cdot \tau) = \frac{1}{S_0} \sum_{i=1}^{N_0} \theta\left(\frac{V}{\tau} - V_i^0\right) \\ &= N\left(\frac{V}{\tau}, 1\right) \end{aligned} \quad (6)$$

が成立つことがわかり、図1に示した実験結果が説明できることになる。

才2図に示す v については、実験データのばらつきが大きく、スケールリング則が成り立っているかどうかそれほど明瞭ではないが、一応

$$v = C(V/T - U_0) \quad (7)$$

の関係が成り立っているようである*。もし、(6)と(7)を認めると、Avrami理論から、 t_s は、 N と v の関数としてきまるのであるから、 t_s も V/T のみの関数となるのは当然である(才3図)。

参考文献

- 1) M. Avrami : J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177.
- 2) N. A. Clark and S. T. Lagerwall : Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 899.
- 3) Y. Ishibashi and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Jpn. 31 (1971) 506.
- 4) H. Orihara and Y. Ishibashi : Japan. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1274.
- 5) Y. Ishibashi : To be published in Japan. J. Appl. Phys. (Proc. Intern. Meeting Ferroelectricity, Kobe, 1985).
- 6) H. Orihara and Y. Ishibashi : To be published in Japan. J. Appl. Phys. (Proc. Intern. Meeting Ferroelectricity, Kobe, 1985).
- 7) M. A. Handschy and N. A. Clark : Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 39.

* これは、ある温度において、Handschy および Clark によって示された関係式⁷⁾

$$v = C(V - V_0)$$

を一般化したものになっている。