

21. 液晶法による強誘電体分域 (TGS) の秩序化過程の観察

名大・工 富田延明, 折原宏, 石橋善弘

1. 序

TGS (Triglycine Sulphate) は、49°Cに2次の相転移点を持ち、強誘電相において、b軸に平行に自発分極を持つ。分域パターンはエッチング法¹⁾でも観察できるが、この方法は分域パターンの時間発展を観察するには適していない。その点、液晶法²⁾は180°反平行の分域に対応する液晶分子の配向状態を偏光顕微鏡を通して観察することにより、分域パターンを実時間で観察できる有効な方法である。中谷³⁾は、液晶法を用いて、急冷後の平均分域幅の時間発展を調べた。我々は、それに加えて、空間相関関数、分域のサイズ分布関数、及び速度分布関数を用いて、TGS分域の秩序化過程について調べ、動的スケールリング則についても議論する。また、分域の体積分率の違う場合の分域の秩序化過程も調べた。

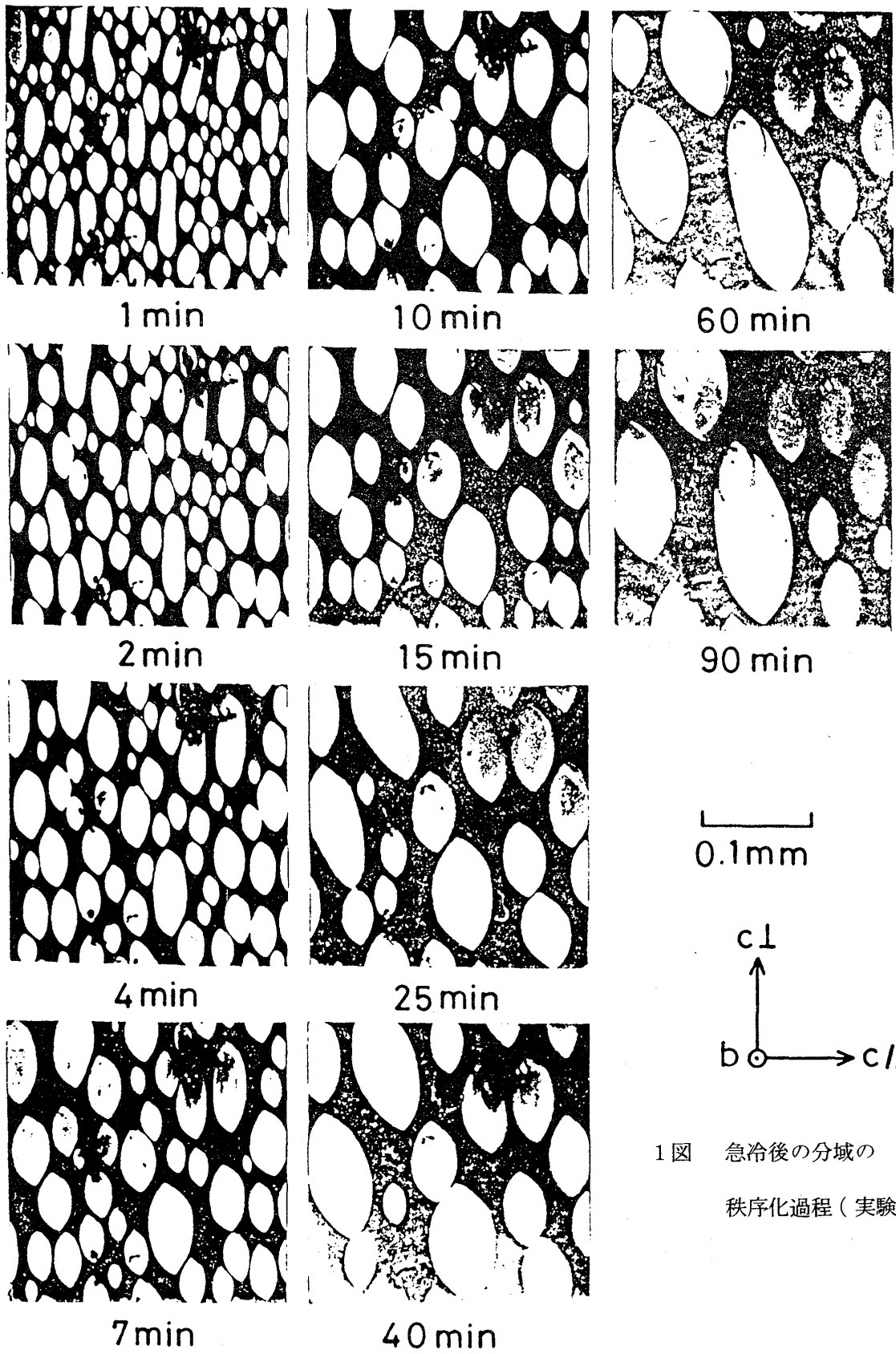
2. 実験

実験には、蒸発法で育成したTGSを使用した。TGS単結晶から、 $5 \times 5 \times 1 \text{mm}^3$ 程度の薄板を切り出して、劈開面であるb面 ($5 \times 5 \text{mm}^2$) 上に薄く液晶を塗って、セルを作った。このようなセルで以下に述べる2通りの実験を行った。まず、このセルを60°C (常誘電相) に加熱した後、25°C (強誘電相) に急冷し、クロスニコル下で、分域パターンの秩序化過程を観察した (実験 I)。

さらに、分域の体積分率を変化させる目的で、セルを25°Cに急冷した後に、2枚の電極でセルのb面を平行に挟み、300~500Vの電圧を数秒間だけ印加する実験も行った。電極をはずした後、前の実験と同様に分域パターンの秩序化過程を観察した (実験 II)。

3. 結果

実験 I の分域パターンの秩序化過程の様子を1図に示す。孤立したレンズ形の分域から成るパターンが、時間と共に粗くなるのが分かる。分域パターンには、孤立したレンズ形やパーコレートした細長い形などいろいろ観察されたが、どんな条件 (例えば、急冷の深さや結晶の完全性) が分域パターンの形を決定するのかは分かっていない。本論文では、レンズ形の分域を選んで研究した。レンズ形の分域の短径方向がc軸方向に一致することが知られているので⁴⁾、その平行方向をc//と呼び、その垂直方向をc⊥と呼ぶことにする。2方向の表面張力の差がレンズ形の分域を形成すると考えられる。



1 図 急冷後の分域の
秩序化過程（実験 I）。

写真から、小さい分域が消滅し、大きな分域が成長する蒸発・凝縮型や2つの分域が1つになって成長する拡散・合体型の様子が見られる。1図の写真を2値化して画像処理を行った後、系の構造を特徴づける量、空間相関関数

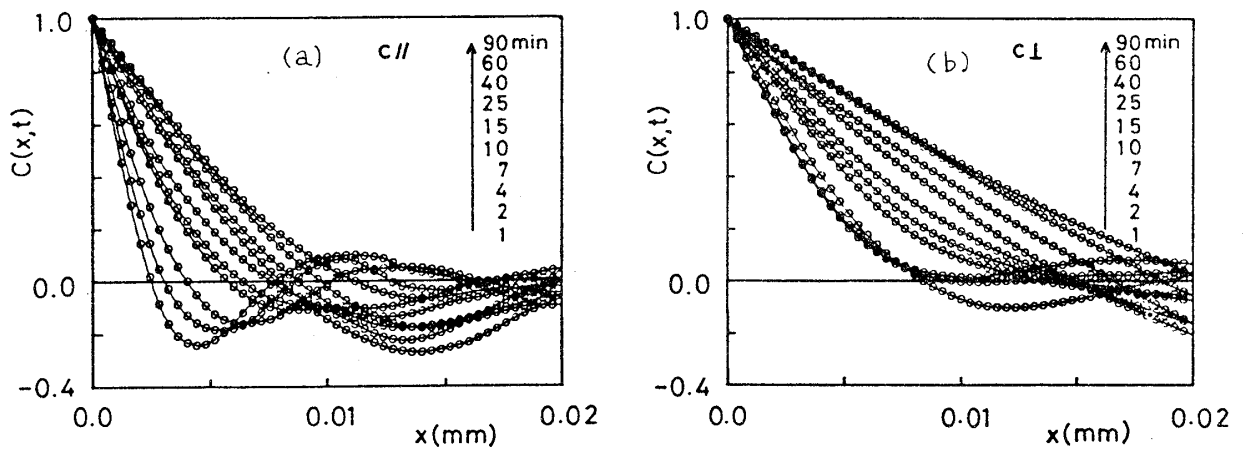
$$C(\mathbf{r}, t) \equiv \langle S(\mathbf{r}, t) S(0, t) \rangle \quad (1)$$

を調べた。ここで、 S は白い領域では+1、黒い領域では-1をとる関数とし、括弧は空間平均を表す。2図(a)に $c \parallel$ 方向の相関関数、2図(b)に $c \perp$ 方向の相関関数を示す。2図(a)及び(b)において、各時刻の相関関数は距離と共に減少するが、 $c \parallel$ の裾部分には振動がみられ、 $c \perp$ の裾部分には見られない。つまり、 $c \parallel$ 方向に分域は周期的に並んでいるが、 $c \perp$ 方向には周期的でないことを意味する。次に各時刻の特徴的長さ $l(t)$ を調べた。ここでは $c \perp$ (2図(b))において、相関関数が0.5になる距離 x を $l_{0.5}(t)$ とした。特徴的長さの時間発展の様子を3図に示す。これから特徴的長さ $l_{0.5}(t)$ は、

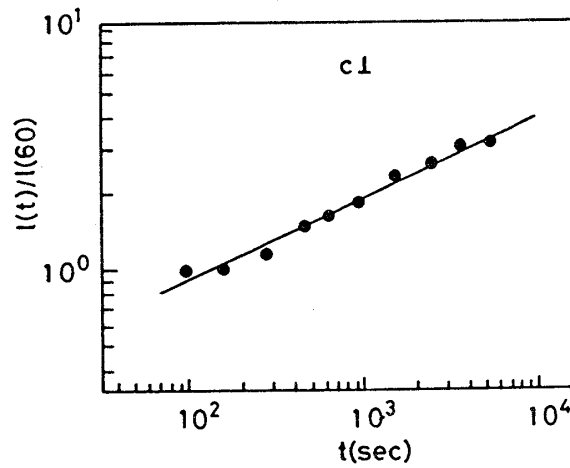
$$l_{0.5}(t) \propto (t - t_0)^\alpha \quad (2)$$

のべき乗則に従うことが分かる。但し、 t_0 と α はそれぞれ-40.5sec及び0.32である。 t_0 が0でないのは、観察開始時刻よりも前に核生成が起こっているためである。また、 $c \parallel$ 方向の特徴的長さについても調べたところ、ほぼ同じ結果となった。1図の写真から、全面積に対する白い領域の面積比を調べた(4図)。急冷後、1:1の面積比で核が現れ、各分域は面積比を保つようにして成長している。もし、この系が非保存系ならば、孤立した分域は表面張力によって縮み、面積比は変化するはずである。従って、この系は保存系であると考えられる。この点に関しては後に詳しく調べる。

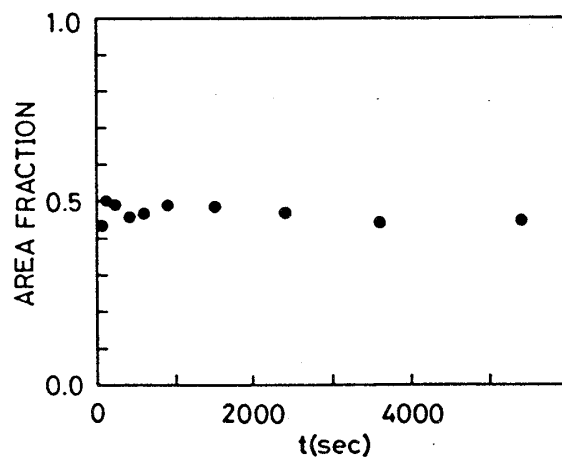
実験IIの結果を5図に示す。実験Iと同様にレンズ形に分域からなるパターンが形成されているが、6図に見られるように電場印加により、全面積に対する白い領域の面積比が約0.7で0.5より大きい。つまり、白い領域が優勢で、黒い領域が劣勢である。この場合、拡散・合体があまり起こらずに、主に蒸発・凝縮が成長機構を支配している様子が観察された。また、非保存系ならば、優勢な白い領域が劣勢な黒い領域を侵食するので、白い分域の面積比が時間と共に増加するはずであるが、そうはなっていない。従って、この系は保存系である。実験Iの場合には、相関距離を特徴的長さとしたが、今度は平均ドメインサイズを特徴的長さ $l(t)$ と定義した。但し、ドメインサイズは $c \parallel$ 方向の分域幅の1/2をとった。7図に特徴的長さ $l(t)$ の時間発展を示す。



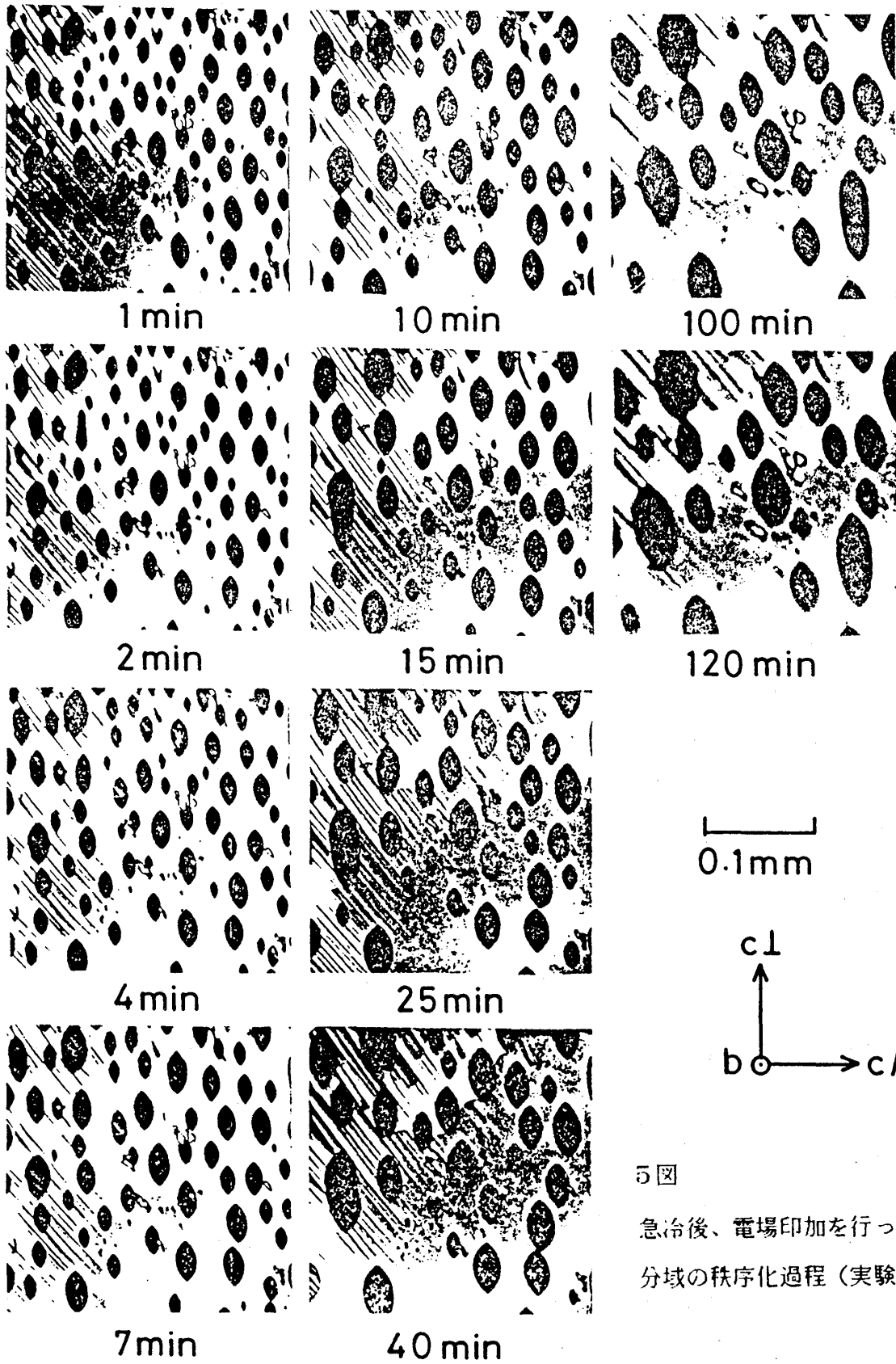
2図 各時刻の空間相関関数 (a) c // 方向 (b) c ⊥ 方向。



3図 特徴的長さの時間依存。

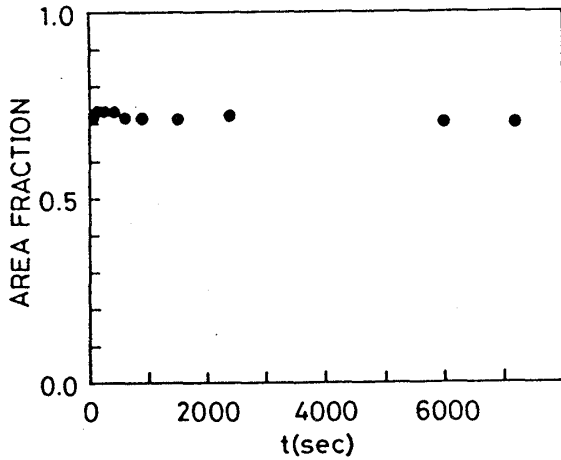


4図 全面積に対する白い領域の面積比の時間発展。

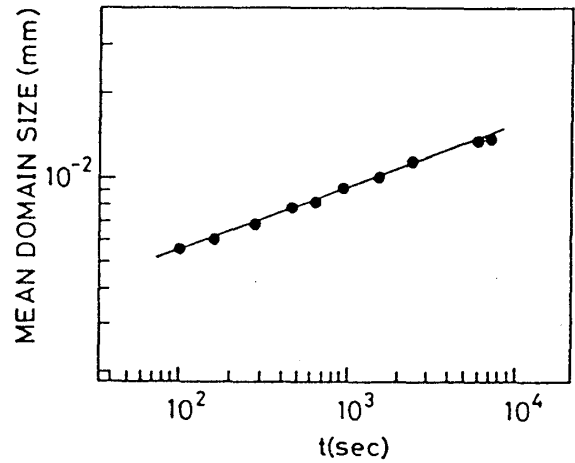


5 図

急冷後、電場印加を行った
分域の秩序化過程（実験Ⅱ）。



6図 全面積に対する白い領域の面積比の時間発展。



7図 平均ドメインサイズの時間依存。

(2)と同様に、特徴的長さ $l(t)$ はべき乗則

$$l(t) = A(t - t_0)^\gamma \quad (3)$$

に従っている。但し、 $A = 2.02 \times 10^{-3}$ 、 $t_0 = -40.5$ (SEC) 及び $\gamma = 0.218$ である。(2)と(3)の指数が異なっているが、この理由は分からない。もっとデータを集積する必要がある。個々の分域における $c \parallel$ 方向のドメインサイズ S_{\parallel} と $c \perp$ 方向のドメインサイズ S_{\perp} の比は、8図に見られるように、ほぼ1:2である。つまり、レンズ形の分域は相似的に成長したり、縮んだりする。

次にサイズ分布を調べるために、

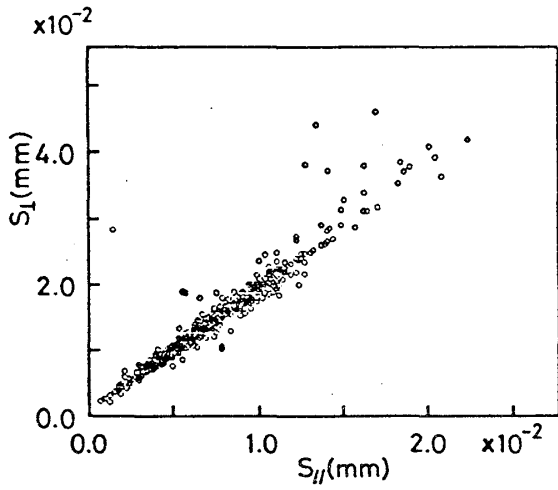
$$N(x, t) = \int_x^\infty n(x', t) dx' \quad (4)$$

を定義した。ここで、 $n(x, t) dx$ はサイズ $x \sim x + dx$ を持つ分域の個数である。 $c \parallel$ と $c \perp$ のサイズの比は一定であるので、 $c \parallel$ 方向のサイズ分布のみを調べた。各時刻のサイズ分布の様子を9図に示す。時間が経つにつれて、各時刻の分域の総数 $N(0, t)$ は減少し、裾が広がっていく様子が分かる。次に、縦軸及び横軸の尺度を次のように変える。

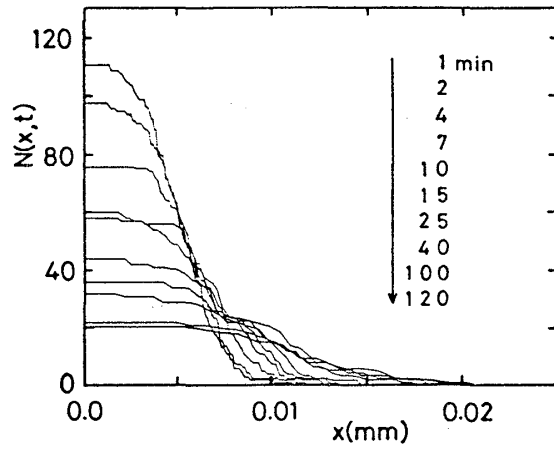
$$N(x, t) \rightarrow N(x, t) / N(0, t), \quad x \rightarrow x / l(t)$$

10図から全てのデータは時間に依存しない1つのユニバーサルな曲線にのり、動的スケールリング則⁵⁾が成立することが分かる。また、実線はフィッティングによるもので、スケールリング関数を表している。

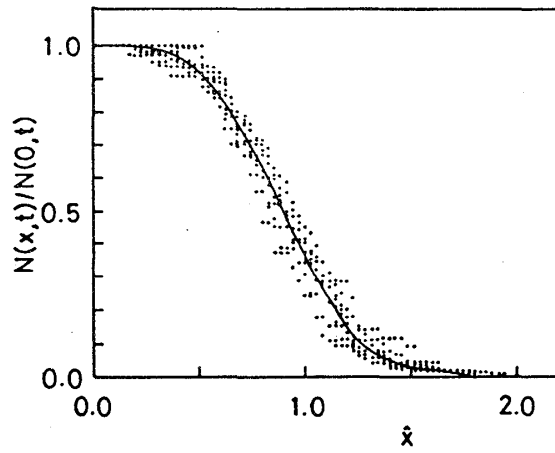
各時刻の速度分布の様子を11図に示す。速度は時刻と共に減少し、0に近づいていくことが分かる。これについては時節で考察する。



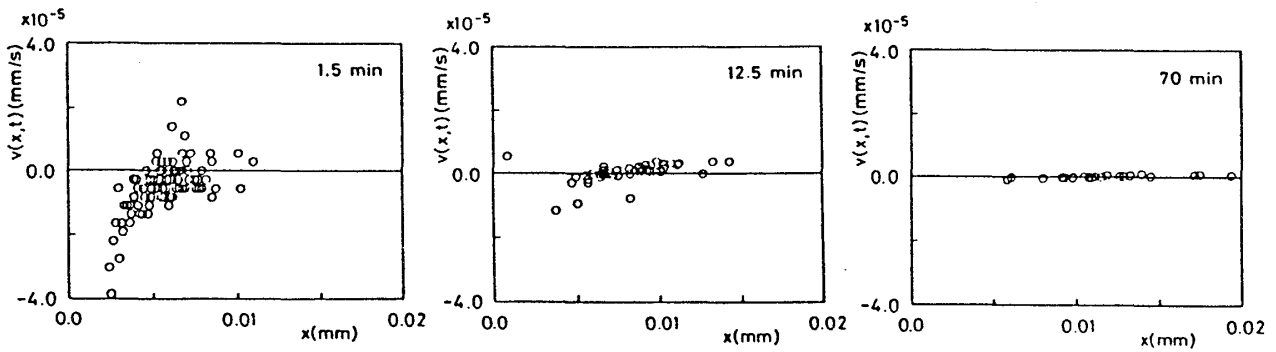
8図 各分域の S_{\parallel} と S_{\perp} の比



9図 各時刻のサイズ分布。



10図 スケールされたサイズ分布。



11図 各時刻の速度分布。

4. 考察

速度分布関数とサイズ分布関数をそれぞれ $v(x, t)$ 及び $n(x, t)$ と定義する。但し、 x は分域サイズ(mm)、 t は時刻(sec)である。実験Ⅱの結果のように、拡散・合体型よりむしろ蒸発・凝縮型が主に系の成長機構を支配する様な場合、サイズ空間の連続方程式

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [v(x, t)n(x, t)] \quad (5)$$

が成立する。保存系の場合には、

$$V(t) = \int x^d n(x, t) dx = \text{const} \quad (6)$$

が成立する。但し、 d は空間次元を表す。実験からサイズ分布関数 $n(x, t)$ にスケーリング則が見出されたが、ここで $v(x, t)$ についてもスケーリング則が成立すると仮定する。

$$n(x, t) = l^\alpha(t) \hat{n}(\hat{x}) \quad (7)$$

$$v(x, t) = l^\beta(t) \hat{v}(\hat{x}) \quad (8)$$

但し、 $\hat{n}(\hat{x})$ と $\hat{v}(\hat{x})$ はスケーリング関数で、 $\hat{x} = x/l(t)$ である。 $l(t)$ は各時刻の平均ドメインサイズで、(3)式で表される。

(7),(8)式を(5),(6)式に代入すると、スケーリング則が成立するための条件として、

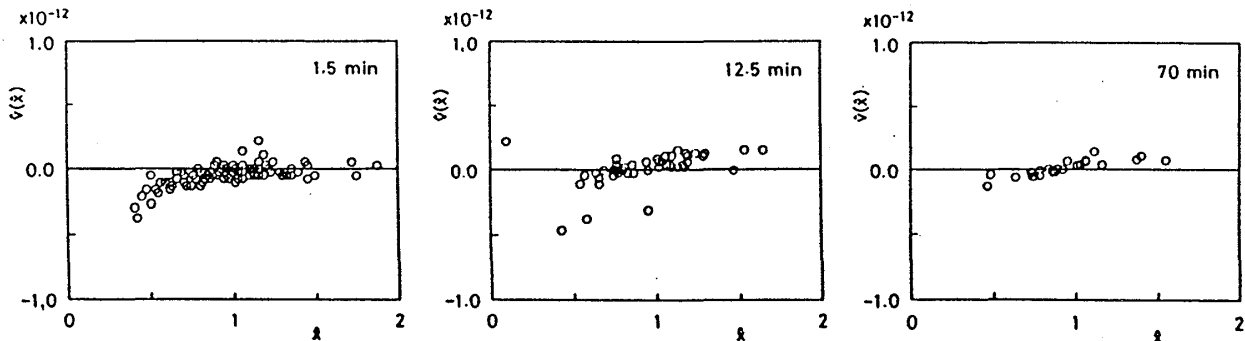
$$\hat{v}(\hat{x}) = \gamma A^{1/\tau} \left[\hat{x} + (1+\alpha) \frac{\int_{\hat{x}}^{\hat{x}_c} \hat{n}(\hat{x}') d\hat{x}'}{\hat{n}(\hat{x})} \right] \quad (9)$$

$$\hat{n}(\hat{x}) = \frac{-(1+\alpha)}{\hat{x} - \gamma^{-1} A^{-1/\tau} \hat{v}(\hat{x})} \text{EXP} \left[\int_{\hat{x}}^{\hat{x}_c} \frac{1+\alpha}{\hat{x}' - \gamma^{-1} A^{-1/\tau} \hat{v}(\hat{x}')} d\hat{x}' \right] \quad (10)$$

$$\beta = 1 - \frac{1}{\gamma}, \quad \alpha = -(d+1) \quad (11)$$

を得る。但し、 \hat{x}_c は $\hat{x}_c - \gamma^{-1} A^{-1/\tau} \hat{v}(\hat{x}_c) = 0$ を満足する。11図の速度分布のデータを(8)式を使ってスケールすると、12図の様になる。時間の経過に関わらず、ユニバーサルな曲線にのる傾向がある。13図は、各時刻の速度分布をスケールして1つのグラフにまとめたものである。実線は(9)式を表している。データと理論式(9)は良く合っている。このことは、蒸発・凝縮型が成長機構を支配する系に対して、サイズ空間の連続方程式を適用できることを示している。

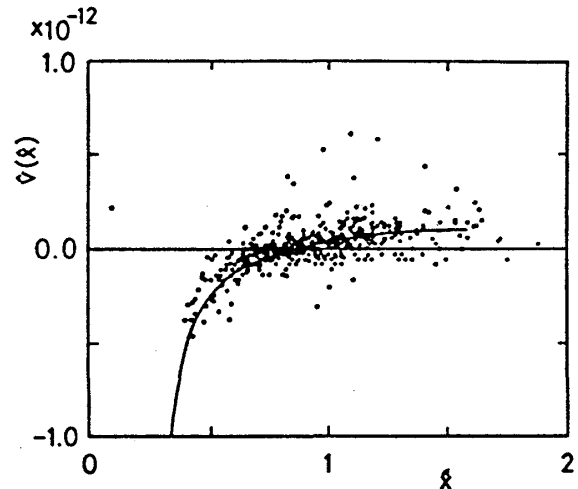
ここで、保存則がどのような機構によって成立しているか考えてみた。我々は、分極によって誘電体の表面に誘起された電荷量が表面内で保存されていると考えた。正の向きの分極を持った分域が表面張力で縮む場合を考えると、その正の分域に余分となった電荷を他の正の分域が吸収し、大きくなる。同時に、負の分域でも同じことが起こり、結果的には表面の全電荷量は変わらない。実験Ⅰの核生成の時は、表面の全電荷量は 0 であり、一方、実験Ⅱの核生成の時は、電場印加によって表面の全電荷量は 0 でなくなったと考えられる。



12図 各時刻のスケールされた速度分布。

5. 結論

急冷後の TGS 分域の秩序化過程において、分域の体積分率に関わらず、保存則及び動的スケールリング則が成立すると分かった。分極によって強誘電体の表面に誘起された電荷が表面内で保存されるために、保存則が成立すると考えられる。また、分域間の距離が大きくなって、蒸発・凝縮型が成長機構を支配する場合、サイズ空間の連続方程式を用いて、分域の秩序化過程を説明できると分かった。



13図 スケールされた速度分布のデータと理論式(実線)。

- 1) F. Moravec and V. P. Konstantinova : Kristallgrafiya 13(1968)284
- 2) V. P. Konstantinova, N. A. Tichomirova and M. Glogarova : Ferroelectrics 29(1978)259
- 3) N. Nakatani : Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)L528.
- 4) J. Hatano, F. Suda and H. Futama : Jpn. J. Appl. Phys. 12(1975)1644
- 5) J. D. Gunton, M. San Miguel and P. S. Sahni : Phase Transition and Critical Phenomena, Volume 8, ed. C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1983).