

NaNO₂ における強誘電性分域のはみ出し速度

徳川 陽子* 山田 八千代**

The speed of the Domain Reversal in NaNO₂ by the Hamidashi Effect

Yohko Tokugawa, Yachiyo Yamada

The “Hamidashi effect” of the domain in NaNO₂ was clearly revealed by a toner of the magnetic brush development in electrophotography without giving any damages on electrodes. As the toner is made of carbon particles with plus charge, it is attracted to minus side of polarization on surface. The patterns of domain boundaries at 120°C, 130°C, 140°C and 150°C visualized by above method were observed by microscopic photographs, when new domains have been bulging out of electrode to poled crystal.

The average length of Hamidashi were plotted against the total time for applied field. They vary very fast with time by about three minutes and then they change linearly with low speed. It seems that in the former part the domain reversal occurs by the promotion of electric line of force leaked from electrodes and in the later one the boundary moves by the action of the true charge driven on the surface.

The preliminary measurements for the DC surface resistivity give the suggestion for the reason that the speed of domain reversal for the *a* direction is faster than the *c* one.

1. はじめに

NaNO₂ は秩序無秩序型の強誘電体である。Na イオンと NO₂ 基からなる分子性結晶に近い物質であり、結晶構造が簡単であるため、強誘電性を調べるには好都合な物質として強誘電性が発見された当時多くの関心が寄せられたものである。研究が進むにつれてこの物質は他の強誘電体に比べいくつかの特異な性質をもつことが知られ、その意味で有名となった。まず自発分極が反転し易い。その現象の一つは Hamidashi 効果¹⁾といわれているもので、自発分極が電場のもとで反転する時に電極の下ばかりでなくその縁を越えて回りに広

がって行く。初期には、非常に弱い電場でも非常に長時間印加しつづけるならば非常に小さい電極を使っても試料全体を単分域化出来るのではないかと思われた。事実低周波のその後の研究からは 150°C における NaNO₂ の抗電場は 24 V/cm という結果が得られている。非常に小さな値である。

Hamidashi 効果は R 塩についてわずかに認められてはいるものの、電場の印加を中止すると元に戻る。NaNO₂ では電場の印加を止めても元に戻ることは観察されていない。

NaNO₂ は 163°C のキュリー温度以下で斜方晶系に属し、C_{2v}—Im 2 m の対称性を示し、自発分極方向は *b* 軸方向である。分域は 180° 分域で *a* 方向に平行な壁面をもち、(010) 面上で *c* 方向に延びる縞模様として観測される。この縞状分域は

* 東京工芸大学教授

** 東京工芸大学助手

昭和 57 年 9 月 18 日受理

溶融法により作成された結晶にみられるもので、未処理の水溶液法結晶にはこのような分域はみられない。しかし、転移点以上に一度加熱すると前者の縞幅はより狭いものになり、後者にも幅は広いがc方向にずっと延びた分域が現れる。電場を印加した場合には、分域は(100)面ばかりでなく(101)面をも壁面として移動する。(101)面に平行な分域壁はキュリー点直下の温度では劣勢であるが低温では主にこの面の移動で分域反転が実現する。

(101)面分域壁の移動ははみ出しの際a方向にはc方向より速やかに広がって行くが、この論文では、その反転速度の違いおよび分極方向による違いが議論される。又分域の観察は普通腐蝕による方法が使われるが今回は電子写真のファクス方式を応用した磁気刷子現象法トナーが使われた。これについても述べる。使用した試料は溶融法により作成されたものである。

2. 分域の観測法

NaNO_2 の 180° 分域の観測に従来行われていた一般的方法是、弱アルカリ又は弱酸水溶液による腐蝕法で、数秒間水溶液に浸漬し表面を腐蝕したあとアルコールで水分を取り去り乾燥させたものである。 NaNO_2 は潮解性をもちこの水溶液に浸

す時間が微妙に腐蝕の度合および分域模様に影響する。分域は縞幅約 $10\ \mu\text{m}$ 以上で一つの分域が自発分極の正端子面であれば隣り合った領域は負端子面である。アルカリ水溶液の中で正端子面の腐蝕は負端子面のそれよりも激しく行われる²⁾ ため侵蝕速度は速く、又表面が粗くなる。この侵蝕の度合の違いで表面に凹凸がつくられて顕微鏡観測が可能となる。

以上の方法は分域の状態を観察するのには簡単であり、また確実な方法である。分域壁の細かい変化にいたるまではっきりと分域状態を浮き出させるからである。しかし、表面を腐蝕し状態を変化させるのであるから、連続的に分域壁を観察するには好ましくない。はみ出し効果を調べるためには試料に電極をつけ電場処理をほどこし、電極をそこなわないように分域状態を顕微鏡観察する。これを繰り返すことになる。試料の厚さが変われば電場の強さもその都度変わり、表面の状態が変われば電荷の移動、核の発生が異なり、同一条件とはならない。上の欠点を補う方法として考え出されたのが電子写真のトナーを使用する方法である。もともと強誘電性分域を観測する方法の一つとして powder-pattern 法と云われる絶縁性溶液中のコロイドを分域面に付着させる方法がある。Hatano らは³⁾、コロイド溶液として電子写

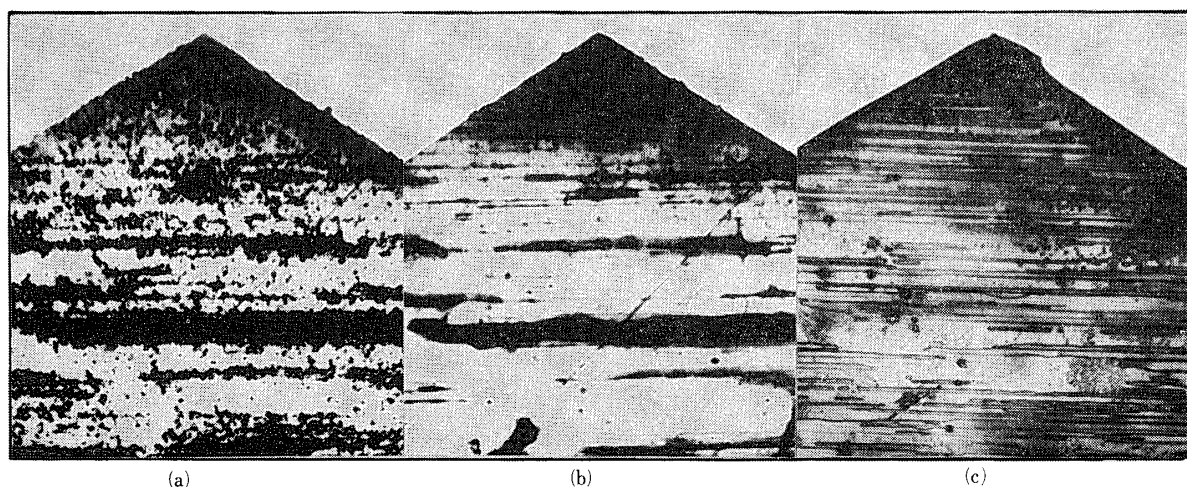


写真 1 溶液法で作成された NaNO_2 (010) 面の分域の観察方法

- (a) 電子写真磁気刷子法現像用トナーによる (b) 電子写真液体現像法現像用トナーによる
(c) アルカリ水溶液のエッチングによる方法

真の液体现像法の現像液トナーを使用¹⁾し成功した。確かにこの方法は写真 1 (b) に示すように分域を表現するが、これもまた液体中に試料を浸漬するので連続的分域観察には適当とは云えない。

この論文では電子写真ファクス方式の磁気刷子現象法が取り入れられ成功した。この現象法はキャリアとして鉄粉が、トナーとしては有機樹脂を被膜したカーボン粒子が使用される。両者は摩擦により正負の電気を帯電する。磁石にクーロン力でトナーを伴う鉄粉を吸着して作られる刷子状のもので帯電した潜像をもつ感光紙上をこすって現像するのである。感光紙の代りに試料面をこすると、自発分極の負端子側の分域に正電荷をもつトナーが付着し、分域像が出来上がる。その後キャリアのみをつけた磁気刷子で試料面をこすると余分なトナーを取り去ることができる。写真 1 (a) に磁気刷子法により可視像のつくられた縞状分域を (b) と (c) に現像液法トナーによる場合と腐蝕法による場合を示す。写真 1 (a) は赤外吸収分光分析用研磨セル研磨台を使用して十分に研磨された表面に Elefax developer P1 のトナーを吸着させた分域である。キャリアは Elefax carrier A を使用し、トナーの吸着が弱かったため数°C の温度差を与え試料の焦電気を利用した。トナーの粒子は約 5 μm 以下であるがクラスターをつくるので縞幅約 5 μm 以上の分域の現像には少々無理もあるが、細い分域にいたるまで正確にその存在を表現している。(a) と (b) は (c) に比し小さい分域面を正確に表現しているとは云い難いが、極性は非常にはっきり表わしている。

§4 に記述された分域はみ出しの研究には電極を傷つけることの少ない (a) の方法が使われた。この場合分域は一つの塊となるため細い線状の場合と異り面積の測定も可能であった。§3, §5 は (c) の方法を使用した。

3. 分域のはみ出しの状態

分域のはみ出しについては交流電場のもとでは定量的に報告¹⁾されているが、直流電場の場合に

は縞状分域にはみ出していく単分域の概略が報告されているだけである。ここでは a 方向と c 方向の違いを単分域試料にはみ出す分域について明確にする。

厚さ約 2 mm 一辺 7 mm の {101} 劈開面で囲まれた菱形 (010) 面を板面とする b 板の頂角付近に直径 2 mm の電極が蒸着された。はじめ単分域化のためになされた電場処理は 100°C において DC 3 kV/cm の強さで 20 分間行われ、単分域化は確かめられた。3 kV/cm の直流電場が 150°C において 10 分間印加された場合も、100°C において 40 分間印加された場合にも結果は殆ど同じで模式的に図 1 (a) に示される。a 方向には試料の端まで約 6 mm はみ出しているにもかかわらず、c 方向には電極の直径よりやや離れたところで止っていて、菱形試料を横切る帯状に反転した。これは縞状分域に単分域をはみ出させた場合の以前の報告¹⁾と同じである。c 方向のはみ出しを調べるため図 1 (b) のように電極をつけ 100°C において 3 kV/cm の電場を 6 時間印加しても c 方向にはみ出した距離は図 1 (a) の場合と殆ど同程度であった。

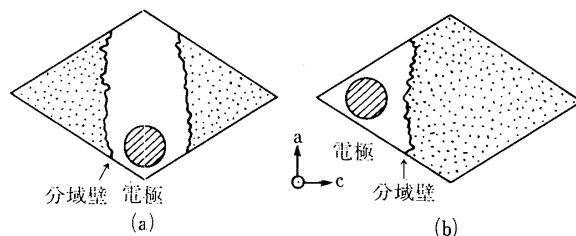


図 1 NaNO₂ の劈開面で囲まれた b 板試料の分域のはみ出し現象の説明模図

- (a) a 方向のすみに電極がつけられた場合
(b) c 方向のすみに電極がつけられた場合

a 方向へのはみ出しは c 方向のそれより速いこと、c 方向にはある程度はみ出してもそれ以上は進まないことは、もとの試料が単分域化してあっても縞状分域であっても同様である。更に反転をおこす分域壁は (101) 面に平行である。縞状分域がはみ出す場合にも (100) 面に平行であった分域壁の一部がこわれて新しい壁面が作られ、その新しい分域壁によって反転する。その (101) 面に

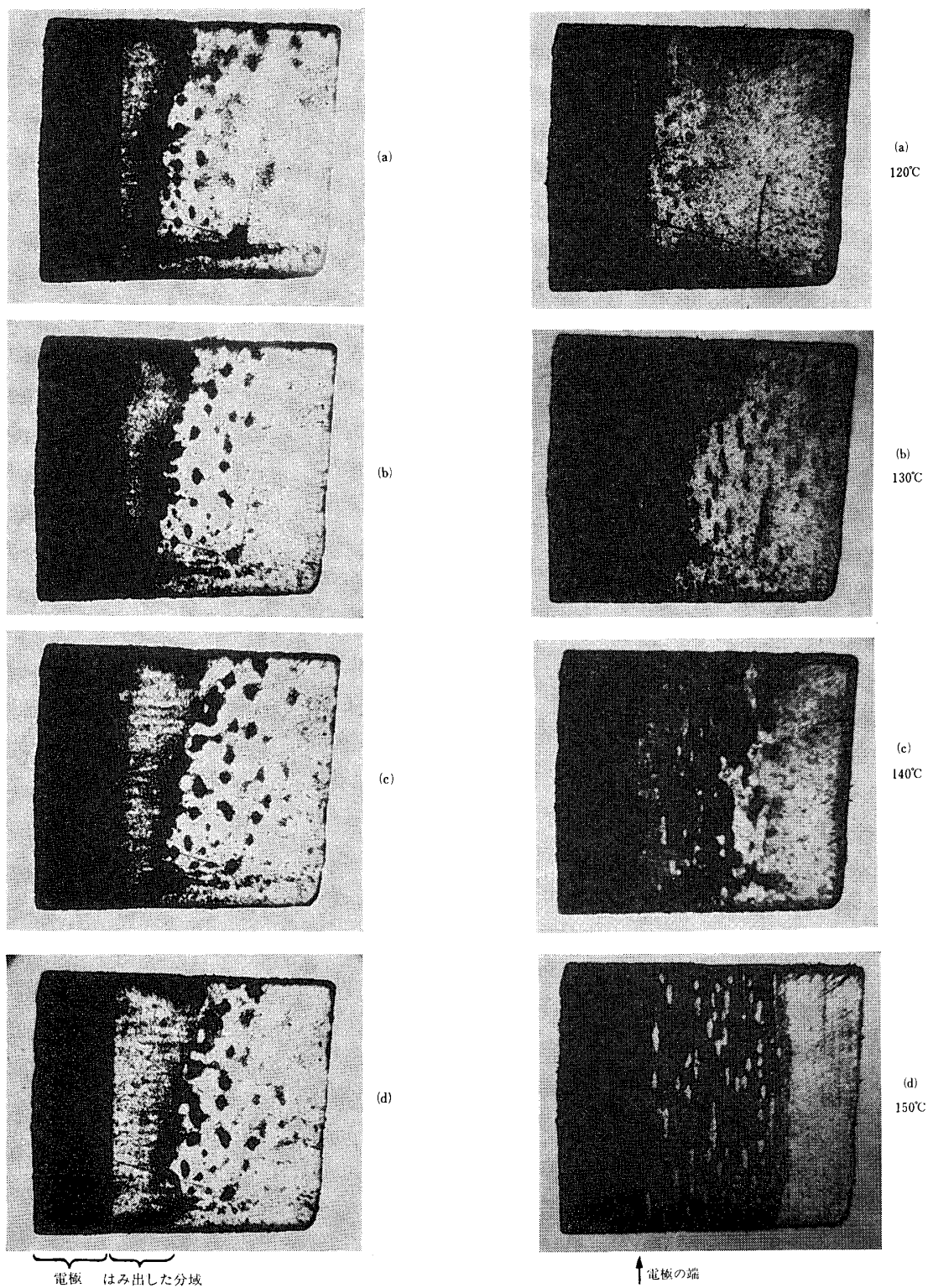


写真 2 NaNO_2 b 板単分域結晶の 120°C における逆極性分域の a 方向へのはみ出し状況. 左側約 $1/4$ の黒い部分が電極, 白い部分が未反転部, あとは反転部. DC 4 kV/cm の電場の印加開始後 (a) 12 分, (b) 18 分, (c) 24 分, (d) 30 分.

写真 3 NaNO_2 b 板単分域結晶における逆極性分域の a 方向へのはみ出し現象. DC 4 kV/cm の電場を印加してから 3 分後の, (a) 120°C , (b) 130°C , (c) 140°C , (d) 150°C における様子. 左側約 $1/4$ の黒い部分が電極, 白いところが未反転部あとは反転部分

平行した新しい分域壁は a 方向に移動する．図 1 に示した一見 a 方向に延びる線のように見える分域壁もすべて (101) 面に平行した面の集りで出来ている．

4. 反転速度

はじめ単分域化された試料について a 方向にはみ出して行く分域反転の速度が定量的に調べられた．

試料は表面が滑らかでなければならぬので研磨には時間がかけられ入念に行なわれた．使用された試料は a, b, c 軸方向に沿った稜をもつ厚さ 0.90 mm の b 板で a 方向の端に幅一ぱいに銀蒸着電極をつけた．電極を除いた面の大きさは a, c 方向がそれぞれ 0.50 cm, 0.58 cm である．先ず 150°C に保持して DC 4 kV/cm の電場が 1 時間印加され、試料全面がはみ出しにより単分域化されることが確かめられた．その後 120°C, 130°C, 140°C, 150°C において DC 4 kV/cm の逆極性の電場が一定時間ずつ印加され、その度毎にはみ出し面積が調べられた．それにはトナーがはみ出していく負電極側にすりつけられ、その面の顕微鏡写真が撮された．引き伸ばし器で拡大された像の面積がプランメーターで計られた．写真 2 (a)~(d) に 120°C における印加後 12 分から 30 分までの 6 分毎の分域の変化の様子を示す．左端の黒い部分は電極部分であるが、それに続くやや黒い部分が分域のはみ出した部分である．はみ出し分域の壁面より更に右に小さい黒い菱形が島のように点在しているが、これは新たに出来た反転部の核であり、時間が経過するにつれ大きく成長して遂には接合されていく．写真 3 (a), (b), (c) と (d) には印加後 3 分後の 120°C, 130°C, 140°C, 150°C における分域の様子を示す．温度によりかなり様子の異なることが分かる．高温でははみ出し部の分域壁はなだらかであるが低温ではかなり入り組んで複雑になっている．150°C では黒い菱形の島は見られないが低温になるにしたがい数を増し、形もはっきりした {101}

面で囲まれた菱形となる．これと逆に高温でははみ出し部分の中にこれまた島のようにトナーの付着しない白い部分が点在している．これは未反転部分の残りである．これとは別に写真 2 のはみ出し部分ではっきりみられるが、トナーは周辺に濃い濃度で付着し、中央部では薄くなっている．これは電子写真の周辺効果があらわれたと考えられる．分域壁をはさみ表面電荷の正負が隣り合わせに存在するのでその近傍に強い電場をつくるため、トナーの濃度が周辺で濃くなる．高温ではみ出し部にみられる白い部分はこの周辺効果とは異なり、むしろこの白い部分が存在するときは周辺効果はほとんどおこっていない．このことは白い斑点は表面電荷が逆極性の部分であることは間違いないとみられる．低温の進行方向に点在する黒い島は、明らかに新しく作られた反転部の核かその成長したもので、更に成長を続け遂には皆接合されてはみ出し部となるものである．写真 2 (a)~(d) をみるとその成長過程が分かる、又接合するとき完全に反転しないと白く観測される未反転部を残してしまう．高温になると分域壁の移動が激しく速いために未反転部が出来易くなるものと思われる．一方反転がおこり易いということは一度反転した後少しの刺激で再度反転するということも考えられることになり、トナーの付着をよくするために数度の温度差を与えたことが原因になって再度反転したと考えられないことではない．し

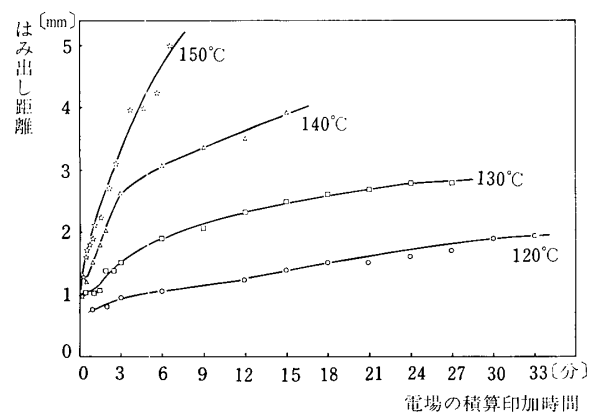


図 2 a 方向にはみ出した距離と電場の積算印加時間との関係．電極を除いた試料面積は a 方向に 5.0 mm, c 方向に 5.8 mm.

かし転移点に比べ 140°C , 150°C はまだまだ温度は低く NO_2 基の熱振動もそれ程活発ではなく反転し得なかったとみるべきと考える. 反転面積測定に白い斑点は除き黒い島は加算した.

はみ出し速度の結果を図2に示す. プラニメーターで測られた面積を試料の幅で除した平均のはみ出し距離が縦軸に, 電場の積算された印加時間が横軸にとられている. 電場の印加直後から3分間位の間ははみ出し距離は急激に増加し, その後はゆっくりと直線的に変化する. 各温度とも反転速度の速い部分と遅い部分の二部分に分けられる. そして時間ゼロへ外挿した曲線から読みとられるはみ出しはゼロではない. 120°C では約 0.7 mm , 他の温度では約 1 mm である.

速度の速い初期の反転は, 電気力線のもれによって促進され反転する部分で一斉に核が出来るので非常に速くなると思われる. その後の速度の遅いはほぼ直線的に変化する部分は表面電荷の移動により核が作られて反転していく部分と思われる.

自発分極の正端子面と負端子面とでは反転速度が異なることは前にものべたが, 速度については負端子面についてのみ調べた. これは反転が速い方である. 又 a 方向へのはみ出し速度が速く c 方向へのそれは遅いのだが a 方向についてのみ行われた. c 方向へは反転速度が非常にのろいので6時間位の印加時間の測定では変化がみられないこと, はみ出しが殆どおこなわれないので定量的測定が難しいためである.

5. 段差のある試料のはみ出し効果

分域のはみ出しは, 一つの b 板試料で厚さに変化がある場合に薄い部分に電場を印加したときに厚い部分にはみ出していく.

図3(a)のように切り出された試料をまず単分域化する. 電極は b 面の薄い部分全面に銀蒸着してつけ, 単分極の極性と逆方向電場を印加する. 分域のはみ出しは図3(b)の関係で広がった. はみ出した分域の様子はアルカリ水溶液のエッチ法によって観察された. 写真4に 148°C に保持して

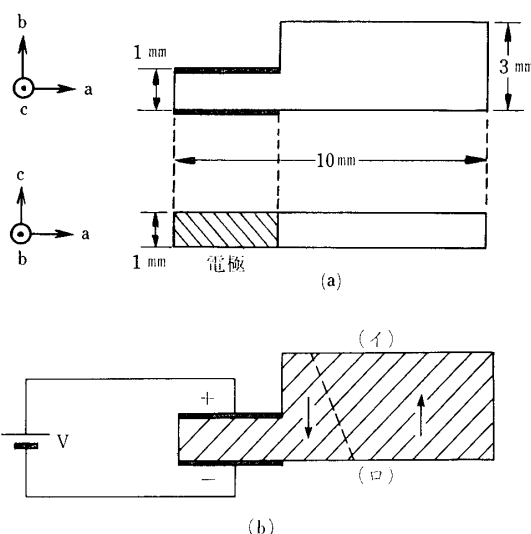


図3 段差のある試料のはみ出し効果
(a) a 方向のはみ出し用試料の大きさ
(b) a 方向のはみ出しを調べた回路とはみ出しの速度および分極方向の関係を示す説明図

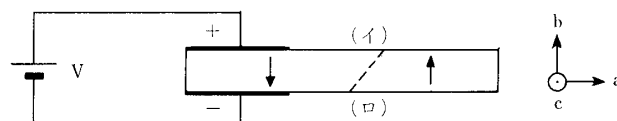


図4 平板状試料の a 方向へのはみ出しの説明図

3.65 kV/cm の電場を 40 分間印加した時の(ロ)面の顕微鏡写真を, 更に 5.3 kV/cm を 23 分間追加印加した(ロ)面, (イ)面の写真をそれぞれ写真5(a), (b)に示す. 写真4では平らな(ロ)面に 1.2 mm のはみ出しがみられるが, 段差のある(イ)面にはみ出しはみられない. 写真5では(イ)面に 1.3 mm はみ出しがはじまっており, (ロ)面は 3.0 mm にのびている. 写真5(a), (b)でみられる反転部の菱形の核は, 新たに逆極性の分域が作られているのか未反転で残っていたのかははっきりしない. はみ出し速度は平板である場合には図4に示すように負分極端子面(イ)の方がはみ出し速度が速いのであるが, 図3(b)に示されたように平らな(ロ)面の方が分域壁は先に進んでいる. 写真5(a), (b)の分域壁の位置は 1.7 mm も差がある. a 面から 30° も傾いた分域壁面となっていることになる.

図5にしたがって切り出された試料で c 方向の

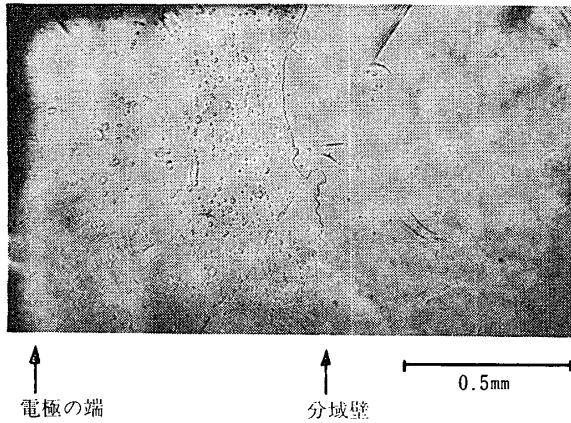


写真 4 図 3 に示される試料の (ロ) 面. 148°C において 3.65 kV/cm の電場を 40 分間印加

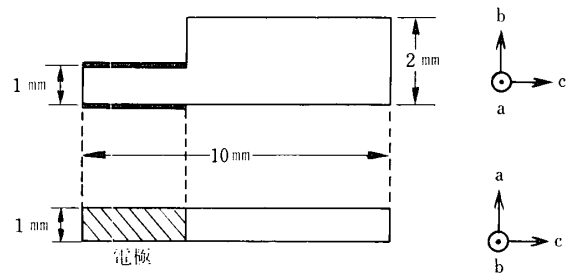


図 5 段差のある試料のはみ出し効果. c 方向のはみ出し用試料の大きさ

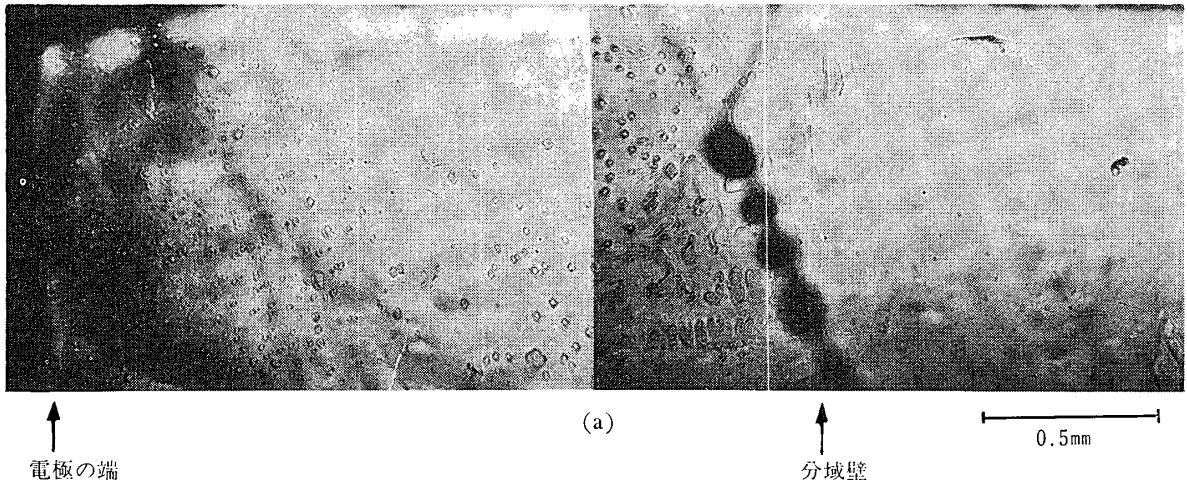
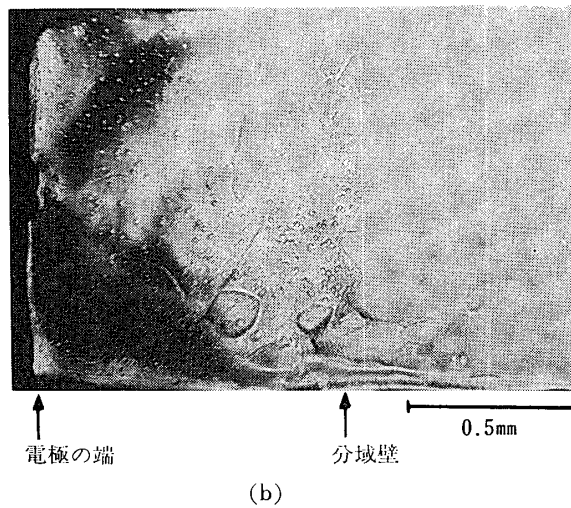


写真 5

- (a) 図 3 に示された試料の (ロ) 面, 写真 4 の場合に更に 5.3 kV/cm の電場を 23 分印加
(b) (a) の場合の (イ) 面



反転が調べられたが長時間電場を印加したにもかかわらず何も変化はみられなかった. c 方向に 6 kV/cm という高電場ではみ出した一回の場合を

写真 6 に示す. 試料は菱形 b 板で段がついていて c 方向のすみの薄い部分に円形電極がついている. 150°C で 6 kV/cm を 1 時間, 100°C で 6

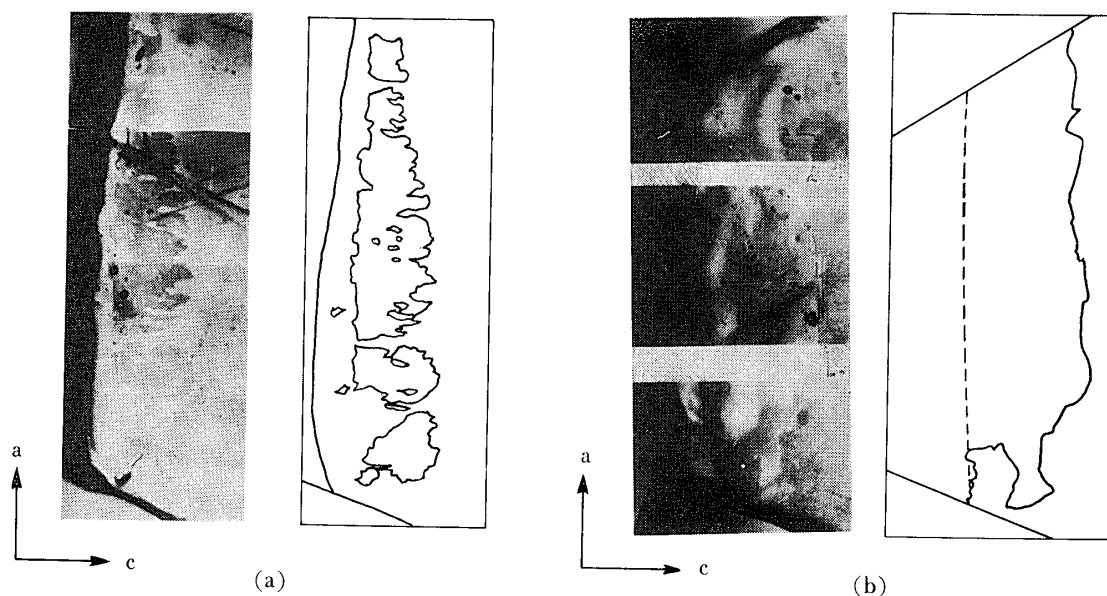


写真 6 段差のある試料の c 方向のはみ出し, 右は写真の説明用模図. 左の方に厚さの薄い部分があり, 電極がつけられている.

(a) 段のある面. 複雑な線で囲まれた部分が反転部

(b) 平らな面. 曲線が分域壁で左側が反転した部分, 点線は裏側の段差の位置を示す.

kV/cm を 1 時間計 2 時間印加した. 写真が余りはっきりしないため説明図を付けた. はみ出しは円形電極の回り四方に $\{101\}$ 壁面によって広がりその面が a 方向に移動し結果として c 方向に広がることになったと考えられる. $\{101\}$ 面が a 方向に動くゆとりがあるときでなければ c 方向の反転はおこらないので図 1 (b) の場合と同様にこれがたまたまその場合となっていた. なお段差のある面には電荷が移動してきて核を作ったのではなく平らな面にまず核が出き, それが発達して分域が貫かれたものと思われる. そのため端の方は反転しないのであろう.

6. 議 論

$NaNO_2$ のもつ強誘電性の特異な性質の中の一つである分域のはみ出し現象が定量的に調べられた. その結果分域のはみ出しは電極の近傍とそれより離れた所とでははみ出し速度が大きく違っていることが分かった. その変化は電場を印加したときから約 3 分位経過した時におこっている. これははみ出しが電極近傍とそれより遠い所とではその機構を異にしていると考えることにより説明

がつけられる. 電場を印加した直後のはみ出し速度, したがって電極近傍におけるはみ出し速度は非常に大きい. 電場を印加するとき, 電極の下より外では電気力線のもれが自発分極の反転をうながすように働き, 一斉に核が作られて反転すると考えられる. 離れた場所では表面を流れてきた電荷によって核が作られるので, 分域壁に近いところから反転し結果として分域壁が広がっていくことになる.

図 1 のように電極のまわり四方に結晶のゆとりがある場合, 電極近傍の a 方向ばかりでなく c 方向にも反転しているが, ある程度より遠方では c 方向には殆ど広がらずもっぱら a 方向に広がっていく. これも電極の近傍では電極下の電気力線のもれによって一斉に反転するので c 方向にも電場の及ぶ限りの領域が反転するが, 直接の電場の強さでは反転しえない程離れたところでは表面を流れる電荷の速度が a 方向と c 方向とで異なるとすれば a 方向の反転が優勢になる. 電極より遠くなる程この差は大きくなり c 方向には反転しないようにみえると考えられる. 実際直流表面電気抵抗の測定結果はこれを支持している.

NaNO₂ の直流電気抵抗を空气中で室温より転移点の上約 20°C 高温まで測定した。表面抵抗は内部抵抗のほぼ 2 倍となっている。内部抵抗は 140°C において b, c 方向は $10^{10} \Omega \text{cm}$, a 方向では $10^9 \Omega \text{cm}$ である⁴⁾。表面抵抗は 140°C において c 方向が $1 \times 10^{11} \Omega/\square$, a 方向が $2 \times 10^{10} \Omega/\square$ と同じような傾向を示す。表面抵抗は殊にはみ出し効果と対応させるためにはじめに電場処理をして単分域化した試料を用い、その極性を変えて同一表面上で正分極端子面と負分極端子面の両測定を行った。その結果 a 方向は正端子面と負端子面とで抵抗値は 163°C の転移点より約 150°C の間ではほぼ一致するものの正端子面の方が負端子面よりやや大きく、それより低温になるにしたがってその差は広がって 130°C で前者は後者の 2 倍となった。c 方向では正端子面の抵抗値は $10^{12} \Omega/\square$ をこえ、大きすぎて測定結果が得られていないが、負端子面の結果で正と負の分域面の違いは a 方向と同程度と思われる。

この結果をはみ出し現象にあてはめると、まず b 方向の内部抵抗と a 方向の表面抵抗が同程度であり、電場を印加するとき、容易に電荷は表面を流れていくことになる。更に分域の正分極端子面のところに逆極性の分域がはみ出してきて負端子面が接する。そこで電極から送られる電荷は裏面より伝導率の大きい面を流れてきたために電荷量が大きく、分域壁上では大きな電場を周囲に作ることになる。図 4 に見られる負端子面の正端子面へのはみ出し効果がその逆の場合より大きい結果と一致する。この電気抵抗が極性によって異なることは表面に吸着された電荷と極性の関係によるとは思うが、150°C は丁度 NO₂ 基の回転運動が活発になる温度で a と c の方向による違いが消えることから NO₂ 基の回転とも関係すると考えられる。超低周波の誘電率の測定も a 方向が c 方向より大きいという結果を得ている。

段差のある試料においてもはみ出し現象がおこることは表面に核が出来て分域が広がることは云え、NO₂ 基の b 方向の相互作用が大きいことのあ

らわれであることは勿論のことである。

交流 50 Hz の強誘電性履歴曲線の観察時の分域の状況が Hatta によって報告されている⁵⁾。分域成長の際の核の発生と分域反転の両者の役割は温度によって異なり、キュリー点近い温度では核の発生が優勢で低温では核の発生は極く少く成長はもっぱら分域壁の移動によっておこなわれると結論された。また移動中の分域壁は (100) 面ではなく (101) 面となる。ただ低温では (101) 面がはっきりしているが、キュリー点近くなると (101) 面と (100) 面がまざって存在するようになり、分域も複雑な形となるといわれる。これは低温で NO₂ 基の間の相互作用が分極反転に大きな役割を果たしているが、温度が高くなると NO₂ 基の間の相互作用が弱くなり a 軸のまわりの NO₂ 基の回転的熱運動が著しく活発になるためと考えられた。

以上の分域成長は電極下のことであるが、今回のはみ出しは電極下の外にある。150°C ではやはり分域壁は (100) 面が優勢となっている。低温になるにつれて (101) 面が壁となり、(100) 面は見られなくなる。核の発生と分域壁の移動とどちらが優位かということは交流の場合と今回とで一見異っているように見えるがそれは電極下とはみ出しであることの違いと思われる。核の発生は高温においては NO₂ 基の熱振動が活発になるので非常におこり易いわけで、それ故にはみ出しの場合は分域壁のそばでそれがおこり、交流印加された電極下ではそれ故に分域壁移動より核発生が優位であったようにみえたと思われる。

鈴木⁶⁾らの X 線による NaNO₂ の分域構造の研究によっても NO₂ 基の c 軸のまわりの回転が分域壁移動をおこしているといわれるが今回の結果もそれを支俟するといえよう。

謝 辞

この研究に御協力をいただいた越智譲二君、白沢英二君、中居理光君、富田政邦君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) S. Sawada, T. Yanagi and Y. Tokugawa: J. Phys.

- Soc. Japan **20** (1965) 834.
- 2) S. Nomura, Y. Asao and S. Sawada: J. Phys. Soc. Japan **16** (1961) 917.
- 3) J. Hatano, F. Suda and H. Futama: Japan J. Appl. Phys. **12** (1973) 1644.
- 4) Y. Asao, I. Yoshida R. Ando and S. Sawada: J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 442.
- 5) I. Hatta: J. Phys. Soc. Japan **21** (1965) 804.
- 6) S. Suzuki and M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 188.