Osaka University Knowledge Archive

Title	PLZT系透明セラミクスのフォトクロミック効果ならびに誘電的光学的性質に関する研究
Author(s)	田中, 克彦
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1966
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

PLZT系透明セラミクスのフォトクロミック効果ならびに誘電的・光学的性質に関する研究

田　中　克　彦

目　　次

内容梗概 …… v

第1章　序　　論 …… 1

参考文献 …… 5

第2章　PLZT透明セラミクスの作製 …… 7

2.1　緒　言 …… 7

2.2　PLZT粉末原料の精製 …… 8

2.3　ホットプレス法によるPLZT透明セラミクスの作製 …… 12

2.4　PLZTセラミクスの透光性 …… 15

2.5　結　言 …… 19

参考文献 …… 20

第3章　誘電特性と電気光学効果 …… 21

3.1　緒　言 …… 21

3.2　誘電特性 …… 22

3.3　電気光学効果 …… 24

3.4　電気光学散乱効果 …… 29

3.5　結　言 …… 31

参考文献 …… 32

第4章　セラミクスの光散乱と吸収 …… 33

4.1　緒　言 …… 33

4.2　光散乱の基礎特性 …… 34

4.3　セラミクスの微細構造と光散乱……39
4.4　吸収に及ぼす多重散乱の効果……42
4.4.1　多重反射の計算……42
4.4.2　多重散乱の増倍効果……47
4.5　吸収スペクトルの解析……49
4.6　結　言……54
参考文献……55

第5章　フォトクロミック効果……57
5.1　緒　言……57
5.2　実験方法……58
5.2.1　試料の準備……58
5.2.2　フォトクロミック効果の測定法……59
5.3　透過率スペクトルとフォトクロミックスペクトル……61
5.4　光黒化特性と熱的退色特性……62
5.5　フォトクロミック効果の機構……66
5.5.1　機構のモデル……66
5.5.2　熱活性化エネルギー……68
5.6　フォトクロミック効果の厚み依存性と多重散乱の効果……72
5.6.1　実験結果……72
5.6.2　理論的解析……74
5.6.3　散乱依存性に関する考察……79
5.7　フォトクロミック効果の応用に関する考察……80
5.7.1　フォトクロミック素子の設計……80
5.7.2　フォトクロミック効果の応用……84
5.8　結　言……85
参考文献……87

第６章　ＰＬＺＴ薄膜の作製と基礎特性 …… ８９
6.1　緒　言 …… ８９
6.2　高周波スパッタリング法によるＰＬＺＴ薄膜の作製 …… ９０
6.2.1　ターゲットの準備とスパッタリング条件 …… ９０
6.2.2　薄膜の結晶構造と熱処理効果 …… ９３
6.3　誘電特性 …… ９５
6.3.1　強誘電性と結晶構造 …… ９５
6.3.2　薄膜とセラミクスにおける誘電特性の差異に関する考察 …… ９８
6.4　$SrTiO_3$ 単結晶基板上のエピタキシャル薄膜 …… １００
6.5　結　言 …… １０５
参考文献 …… １０７

第７章　結　論 …… １０９

謝　辞 …… １１２

内　要　梗　概

本論文は著者が大阪大学大学院基礎工学研究科（物理系専攻）在学中に行ったPLZT系透明セラミクスのフォトクロミック効果に関する一連の研究成果をまとめたもので，本文7章と謝辞とからなっている。

第1章　序　　論

本章では，PLZT透明セラミクスに関するこれまでの研究の沿革について概説し，本研究の目的と意義ならびにこの分野において本論文が占める位置を明らかにしている。

第2章　PLZT透明セラミクスの作製

この章では，新しく開発した化学的精製法によるPLZT粉末原料の製法について述べ，この製法によって得られたセラミクスの透光性，光学的均一性などを評価して，本精製法の特徴と利点を明らかにしている。併せて，光学的に良好なセラミクスを作製するためには，十分均一な組成分布を有するPLZT微粉末原料の精製がきわめて重要であることを指摘している。

第3章　誘電特性と電気光学効果

この章では，化学的精製法によって作製したPLZTセラミクスの誘電的性質および電気光学的性質の基礎特性に関して調べた実験結果について述べ，これら諸特性の組成依存性ならびに電気光学効果と電気光学散乱効果との関係を明らかにして，次章以下の議論の基礎データをまとめている。

第4章　セラミクスの光散乱と吸収

この章では，光物性の解析の基礎となるセラミクスの光散乱と吸収について述べている。まずPLZTセラミクスの透過率スペクトルやその組成依存性などの実験結果を示して，散乱特性が結晶粒の光学異方性，残存空孔の割合などに依存することを明確にし，これより散乱機構がセラミクスの微細構造に基づく多重反射と屈折によって説明できることを示している。ついで多重散乱と吸収を取り扱う簡単なモデルを提示して散乱が吸収に及ぼす効果を理論的に解析し，その結果散乱が大きいとき結晶粒の吸収が散乱によって実質的に増倍されることおよび散乱が小さいとき光の減衰を散乱と吸収の効果に分離して解析できることを明らかにしている。最後に散乱の小さいセラミクスについて吸収スペクトルの解析例を示し，基礎吸収端の組成依存性，温度依存性について考察している。

第5章　フォトクロミック効果

この章では，PLZT系セラミクスの全く新しい効果として本研究で見出されたフォトクロミック効果について述べている。まずFeをドープしたPLZTセラミクスにおけるフォトクロミック効果の現象とその特徴について概説し，ついでフォトクロミックスペクトル，光黒化特性，熱的退色特性などの諸特性を明らかにして，フォトクロミック効果の機構がFeイオンの価数の変化に基づく着色中心の生成，消滅のモデルで説明できることを示している。さらにこのモデルに基づいてフォトクロミック効果の温度依存性の理論式を導出し，この効果の特徴の一つである光黒化状態の熱的安定性について考察している。またもう一つの特徴であるフォトクロミック効果の光散乱依存性について実験結果および計算結果を示し，この特性が散乱による励起光強度の減衰と前章で述べた吸収に及ぼす散乱の増倍効果との相対的関係に基づくものであることを明らかにしている。最後にフォトクロミック効果を画像表示蓄積素子などに応用するに際して考え

るべき設計基準などについて言及している。

第６章　ＰＬＺＴ 薄膜の作製と基礎特性

この章では，高周波スパッタリング法によるＰＬＺＴ の薄膜化に関して行なった実験結果を述べ，基板温度が５００℃より低い場合には熱処理によって強誘電性薄膜が得られることおよび基板材料に$SrTiO_3$単結晶を用いることによってエピタキシャル薄膜が得られることを明らかにしている。

第７章　結　　論

第２章から第６章までの研究成果を総括して，本論文の結論を述べている。

第1章　序　　論

透明セラミクスは，１９５８年General Electric社の手によって開発された“Lucalox”と呼ばれる透明なアルミナセラミクスの出現に始まる。[1] これをきっかけにその後MgO，CaO，Y_2O_3，ZrO_2，CaF_2，GaAs，BeOなど数多くの透明セラミクスが開発されるようになり，[2] 本来不透明で光学材料に不適当とされていたセラミクスは，透光性という新機能が付与されることによって耐熱性窓材料などの光学的分野にも応用され始めた。１９７１年，Haertling と Landはさらに強誘電特性を有する PLZTセラミクスの透明化に成功した。[3] これによって透明セラミクスは，もはや単なる窓材料としてだけでなく電気光学単結晶に代わる新しい情報処理用光学材料として一躍脚光を浴びるようになった。

PLZTは（Pb，La）（Zr，Ti）O_3なる固溶体の略称で，その組成比を制御することによって常温で強誘電性，反強誘電性，常誘電性などのさまざまな特性が得られる一種の強誘電体である。またそのセラミクスは，可視光および赤外光に対して良好な透光性を示し，さらに強誘電性固溶体であることから一次および二次の電気光学効果，[3] セラミクス特有の電気光学散乱効果[4] などの興味ある特性を有する新しい電気光学材料である。表1.1にこの材料の電気光学係数を従来の単結晶材料と比較して示している。[3] 一般に単結晶はその育成に多大の労力を要し，さらに使用に際して素材の加工を必要とする。これに比べてセラミクスは，任意の形状，大きな寸法の素材を比較的容易に作製することが可能であるため，加工性，量産性に富み，工業化しやすい材料と言える。セラミクスのこうした利点と上に述べた特徴ある電気光学効果や電気光学散乱効果などを利用して数々のデバイスが提案され，試作されている。表1.2は，PLZT セラミクス

で得られる効果とその主な応用例をまとめて示したものである。PLZT透明セラミクスが登場してわずか数年の間に，この材料は最も興味ある有用な情報処理用光学材料の一つとして取りあげられるようになり，その研究はますます深まるばかりである。

ところでこうした応用研究とともに，透明セラミクスの光散乱機構などに関する基礎研究も進められているが，[17)-20)]光学的基礎物性やその理論的取り扱いはまだほとんど明らかにされていないのが現状である。一般にセラミクスの分野では，理論的な研究を待たずしてデバイスが開発され，実用化されることが多い。これは，セラミクスが不規則な微結晶粒の集合から成る多結晶体であり，その理論的取り扱いがはなはだ困難なためである。これまでセラミクスの物性は，X線解析や電子顕微鏡などの物理的測定および電気的測定をその主な解析手段として調べられてきた。幸いにも透明セラミクスの出現によって，単結晶と同様に吸収，散乱，複屈折などの光学的測定手段による物性の解析が可能となった。これによりセラミクスのより本質的な基礎物性が飛躍的に解明されるものと期待されている。

本研究ではこうした情勢に鑑み，PLZT透明セラミクスの基礎物性，とくに光学的および誘電的特性に及ぼす組成ならびに添加不純物の効果を明らかにすることを目的として研究に着手し，この研究の過程において，Feなどの不純物をドープしたPLZTセラミクスに紫外光を照射するとセラミクスが黒化し，加熱するともとの状態に回復するいわゆるフォトクロミック効果が観測されることを見出すに到った。[21),22)] セラミクスのフォトクロミック効果は，最近$Pb(Li_{1/4}Sb_{1/4}Mo_{1/2})O_3$をドープしたPZT[23)]や$RNbO_4$（R：希土類元素）[24)]などについても報告されており，またTiO_2や$BaTiO_3$などのセラミクスにおいても経験的に知られていたが，従来セラミクスが不透明であったためその基礎物性はほとんど調べられていなかった。PLZT透明セラミクスにおいて初めてフォトクロミック効果の光学的基礎特性の解析が可能となり，応用についての知見も得られるよう

表 1.1　一次電気光学係数　γ_c

材　料	$\gamma_c \times 10^{10}$〔m/V〕
$LiNbO_3$	0.17
$LiTaO_3$	0.22
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	0.36
$Ba_2(K_{0.9}Na_{0.1})Nb_5O_{15}$	0.52
KD_2PO_4	0.52 *
PLZT 8/40/60	1.02
〃 14/30/70	1.12
$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Nb_2O_6$	2.10
PLZT 7/62/38	4.43
〃 8/65/35(10μm)	5.23
〃 8/65/35(3μm)	6.12
$(Sr_{0.75}Ba_{0.25})Nb_2O_6$	14.00

* $\gamma_c = 2\gamma_{63}$, $\lambda = 0.546\mu m$

表 1.2　PLZT透明セラミクスの効果と主な応用例

効　　果	主　な　応　用　例
電気光学効果[3]	画像表示蓄積装置,[8)-10)] 光記憶素子,[11)] 光変調器,[12)] 光バルブ, 光シャッタ[13)]
電気光学散乱効果[4]	画像表示蓄積装置,[4),14)] 光記憶素子, 光バルブ, 光シャッタ, フィルタ,[15)] 電圧計[16)]
電　歪　効　果[5]	画像表示蓄積装置[5)]
光誘起屈折率変化[6),7)]	ホログラフィックメモリ[6)]

になったと言える。PLZT セラミクスのフォトクロミック効果は，これまでに知られている電気光学効果や電気光学散乱効果と全く趣を異にした新しい画像表示蓄積装置や光記憶素子などの応用を期待することができる。

本研究の目的は，Fe をドープしたPLZT セラミクスで観測されたフォトクロミック効果の基礎特性を解明し，セラミクスの光物性とも言うべき新分野を開拓することである。観測されたフォトクロミック効果は，単結晶と異なりセラミクスの光散乱に強く依存することが特徴である。[22),25)] この光散乱はPLZT が強誘電体であることとも関係している。そこで本論文では，まずPLZT セラミクスの誘電特性と光散乱などの光学的基礎特性を明らかにしたのち，フォトクロミック効果について論ずることにする。

本論文は全7章から成っており，その構成を以下に述べる。第1章は序論である。第2章では，透明セラミクスを作製するために新しく開発したPLZT 粉末原料の化学的精製法について述べ，光学的に良好なセラミクスを得るための条件について考察する。[26)] 第3章では，得られた試料の誘電的性質および電気光学的性質の基礎特性[21)]について述べ，これら諸特性の関係を考察して次章以下の議論の基礎データをまとめる。第4章では，光物性を解析するときの基礎となるセラミクスの光散乱と吸収について述べ，光散乱が吸収に及ぼす効果を明らかにする。[21),27)] 第5章では，Fe をドープしたPLZT セラミクスにおいて観測されたフォトクロミック効果の基礎特性とその特徴を明らかにし，[25),27)] この効果の機構を検討する。この効果の応用についても考察する。[27)] 第6章では，新しく開発したPLZT 薄膜の作製法と得られた薄膜の基礎特性について述べる。[28),29)] 第7章では，各章で得られた研究成果を総括して，本研究の結論を述べる。

参　考　文　献

1) R. L. Coble, US. Pat., No. 3026210(1962).

2) 小泉光恵，島田昌彦，小平紘平，化学と工業，**25**，382(1972).

3) G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 1(1971).

4) W. D. Smith and C. E. Land, Appl. Phys. Lett., **20**, 169(1972).

5) C. E. Land and W. D. Smith, Appl. Phys. Lett., **23**, 57 (1973).

6) F. Micheron, A. Hermosin, G. Bismuth, and J. Nicholas, C. R. Acad. Sc. Paris, **274**B, 361(1972).

7) W. Endo, J. Inui, and K. Hirata, Proc. 6th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 応用物理，**44**，93(1975).

8) A. H. Meitzler, J. R. Maldonado, and D. B. Fraser, Bell System Tech. J., **49**, 953(1970).

9) J. R. Maldonado and A. H. Meitzler, Proc. IEEE, **59**, 368(1971).

10) J. R. Maldonado and L. K. Anderson, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-**18**, 774(1971).

11) H. N. Roberts, Appl. Opt., **11**, 397(1972).

12) S. G. Varnado and W. D. Smith, IEEE J. Quantum Electron., **8**, 88(1972).

13) J. R. Maldonado and A. H. Meitzler, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-**17**, 148(1970).

14) A. Kumada, G. Toda, Y. Otomo, Proc. 5th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, Suppl. to Japan. J. Appl. Phys., **43**, 150(1973).

15) D. G. Schueler and W. D. Smith, IEEE WESCON Tech. Papers 30/4(1973).

16) P. D. Thacher, Ferroelectrics, **3**, 147(1972).

17) R. E. Nettleton, J. Appl. Phys., **39**, 3646(1968).

18) W. A. Albers, Jr. and M. Kaplit, "The Physics of Opto-Electronic Materials"(Plenum Press, New York, 1971)p.151.

19) A. L. Dalisa and R. J. Seymour, Proc. IEEE, **61**, 981(1973).

20) M. Erneta and H. A. Stöckler, J. Amer. Ceram. Soc., **56**, 394(1973).

21) 田中克彦，浜川圭弘，脇野喜久男，南井喜一，小沢健二，電子通信学会，電子部品・材料研究会　CPM　73-85(1973).

22) K. Tanaka and Y. Hamakawa, Electron. Lett., **10**, 350(1974).

23) K. Ohno and M. Hirano, Japan. J. Appl. Phys., **12**, 317(1973).

24) Y. Suemune, Japan. J. Appl. Phys., **12**, 467(1973).

25) K. Tanaka, Y. Hamakawa, K. Wakino, and M. Murata, J. Amer. Ceram. Soc., **59**, 465(1976).

26) M. Murata, K. Wakino, K. Tanaka, and Y. Hamakawa, Mat. Res. Bull., **11**, 323(1976).

27) K. Tanaka, Y. Higuma, and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys., (投稿中).

28) K. Tanaka, Y. Higuma, K. Yokoyama, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys., **15**, 1381(1976).

29) 田中克彦，日隈康行，浜川圭弘，中河太一，電子通信学会，電子部品・材料研究会　CPM　76-61(1976).

第 2 章　PLZT透明セラミクスの作製

2.1　緒　　言

PLZT セラミクスの作製法は，粉末原料の精製工程とセラミクスの焼成工程の二段階に分けて考えることができる。透明なPLZTセラミクスを作製するためには，残存空孔が極力少なくなるように焼成することが重要であり，この方法として圧力を印加しながら焼成するホットプレス法（hot-pressing method）が最も一般的である。[1)-3)]

焼成に用いる粉末原料の精製法としては，PLZT 各元素の酸化物試薬を水またはアセトン中で混合する酸化物混合法（mixed oxide method）がある。[1),2)] この製法は比較的簡便で量産性に富んでいるため，PLZT セラミクスが開発された当初からよく用いられている。しかし，この方法では粉末原料を十分均一な組成分布になるように精製することが困難であり，これによって得られたセラミクスではその光学的均一性が必らずしも良いとはされていなかった。そこでより均一な粉末原料を化学的に精製する方法が，Haertling ら[3)]および Thomson[4)]によって提案された。Haertling らは素原料に PbO，$La(Ac)_3$，$Zr(OBu)_4$，$Ti(OBu)_4$ を用い，また Thomson は Pb，La，Zr の各硝酸塩と $Ti(OC_3H_7)_4$ を用いて，それぞれ混合溶液の沈澱物からPLZT粉末原料を精製しており，これによって光学的に良質のセラミクスが得られるようになった。しかし彼らの方法はいずれも素原料に特殊な試薬を必要とするため，得られた粉末原料が高価になり実用的でないのが難点とされている。

そこで本研究では，均一な PLZT 粉末原料の実用的作製法として，上述の特殊な試薬の代わりに安価に入手し得る $Pb(NO_3)_2$，$La(NO_3)_3$，

$ZrOCl_2$，$TiCl_4$ の各試薬を用いて化学的に精製する方法を開発した。[5] この方法では，粒度の細かい，したがって反応性の良い粉末原料が得られることも特徴の一つである。この方法で精製した PLZT 粉末原料をホットプレス焼成することにより，光学的に均一な透明セラミクスを得ることができた。本章 2.2 節に化学的精製法とその特徴について述べる。ホットプレス条件とセラミクスの透光性については 2.3 節で検討する。さらに，2.4 節では，得られたセラミクスの透光性および光学的均一性を酸化物混合法で作製したセラミクスと比べて評価し，化学的精製法の利点を明らかにする。

2.2　PLZT粉末原料の精製

光学的に良質の透明セラミクスを作製するためには，これに用いる PLZT 粉末原料が高純度で反応性が良く，かつ十分に均一な組成分布を有することが重要である。本研究では新しい化学的精製法（chemical preparation method）により，このような粉末原料の作製を試みた。[5] 図 2.1 にその工程図を示す。

PLZT の組成式は，Pb^{2+} イオンの一部を La^{3+} イオンで置換したとき生ずる格子欠陥がペロブスカイト型結晶構造のどの位置に存在するかによって異なり，次のような式が提案されているが，[1] 現在のところまだ確定されていない。[6]

$$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3 \qquad (2.1)$$

$$(Pb_{1-3x/2}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3 \qquad (2.2)$$

（2.1）式で調合した組成は（2.2）式で調合した組成に比べてより多くの Pb を含むことになる。Haertling はこのような場合に緻密な PZT系セラミクスが得られることを報告している。[7] それゆえ一般に（2.1）式

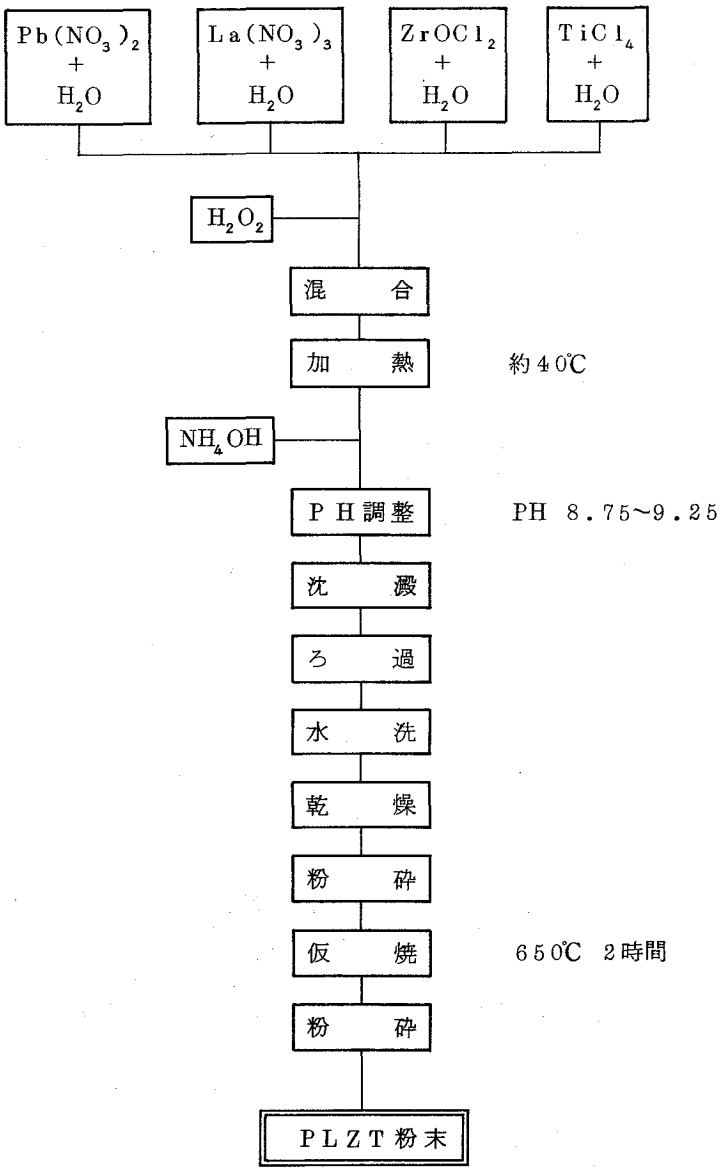


図 2.1　PLZT粉末原料の化学的精製法

が多く用いられており，本研究でもこの式を用いる。なお本論文では，PLZTの組成を例えば

9／65／35（La＝9 atom %，$PbZrO_3$／$PbTiO_3$ モル比＝65／35）

のように略して表わすことにする。

硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$（99.5 %），硝酸ランタン $La(NO_3)_3$（>99.99 %），四塩化チタン $TiCl_4$（>99.95 %），およびオキシ塩化ジルコニウム $ZrOCl_2$（>99.9 %）の各試薬をそれぞれ蒸留水に溶かしてその濃度を測定したのち，（2.1）式に従って所望の組成比になるように各水溶液を混合する。この水溶液に，PLZT 1 mol に対して過酸化水素 1.1 mol の割合で加える。水溶液中のPLZT の濃度は約 0.1 mol % である。ここで$PbCl_2$が沈澱するのをさけるため水溶液を40℃以上に加熱する。水溶液の温度を約40℃一定に保ちながらアンモニアと水を交互に加えて，水溶液のPHが8.75～9.25になるように調整すると，PLZTの各成分を含んだ複合水酸化物が沈澱する。この沈澱物をろ紙でろ過し，水洗したのち100℃で乾燥する。得られたケーキ状沈澱物を乳鉢で粉砕し，ついでアルミナるつぼに入れて650℃で2時間仮焼する。仮焼した原料をポリエチレンポットミル中で4時間粉砕する。以上の工程により，十分に反応した結晶性の良い PLZT 微粉末原料が得られる。

上に述べた化学的精製法の第一の特徴は，素原料として安価に入手できるオキシ塩化ジルコニウムと四塩化チタンを用いることである。それゆえ，特殊な試薬を必要とする他の化学的精製法[3),4)]に比べて，より工業的に適した方法であると言える。

第二の特徴は過酸化水素を用いることである。Ti は一般に加水分解して沈澱しやすいが，過酸化水素が存在すると過酸化水素とチタンの錯体 $TiO(H_2O_2)^{2+}$ が形成されるため，Ti イオンの加水分解が抑制される。この $TiO(H_2O_2)^{2+}$ はアルカリ溶液中ではきわめて安定であるが，PLZT

各成分の溶液中ではこれらのイオンと反応して沈澱物を生成する。また，過酸化水素が存在すると$Pb(OH)_2$は脱水されて沈澱物中に含まれない。この反応は，生成されたPLZT沈澱物がだいだい色を呈することから推察される。図2.2は沈澱生成物の熱重量分析（thermogravimetric analysis）の結果を示したもので，重量が単調に減少し，500℃以下の温度で沈澱物が完全に分解する。

過酸化水素を含まないPLZT溶液から生成された沈澱物の熱重量分析では，100℃から800℃にわたって二つの段階的な重量減少が知られている。[4]

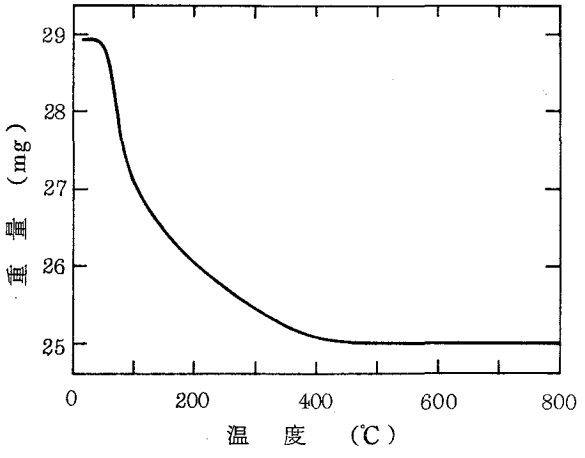


図2.2　沈澱生成物の熱重量分析
昇温速度15℃/min，空気中で測定

このことから過酸化水素溶液中で生成された沈澱物は単なるPLZT各成分の水酸化物の混合ではなく，無定形構造のPLZT複合水酸化物であると考えられる。従来の化学的精製法では，得られた沈澱物を乾燥するとガラス状になり，粉砕しにくいことが難点であった。これに比べて本実験の精製法では，沈澱物に含まれている過酸化水素が乾燥中に分解するため，多孔性の乾燥物が得られ粉砕が容易である。実際650℃で2時間仮焼したのち，粉砕して得られたPLZT粉末の粒度分布は0.1～0.5 μmである。すなわち，本精製法の第二の特徴は，反応に過酸化水素を用いることにより，きれいなPLZT水溶液が得られるとともに，粒度の非常に細かな微粉末原料が精製されることである。この微粉末原料はホットプレスに際して反応性が良く，均一組成の透明セラミクスを作製するのに有効である。

X線回折の測定によれば，沈澱生成物は約５５０℃以上の温度で仮焼したとき結晶性のPLZTになる。それゆえ，本実験では６５０℃，２時間を標準仮焼条件に選んだ。得られたPLZT粉末原料のX線回折図の一例を図2.3に示す。

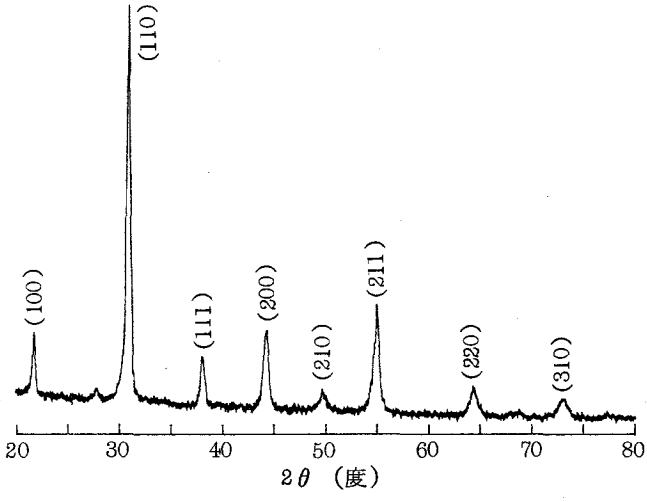


図2.3　PLZT 7/65/35 粉末原料のX線回折図

CuKα線で測定

上述の化学的精製法と比較するため，酸化物混合法によるPLZT粉末原料の精製についても検討を加えた。図2.4は本研究で行った酸化物混合法の工程図とその作製条件を示したものである。[8] この方法は，一般の酸化物セラミクスについて行なわれている原料精製法と本質的に同じである。[9] ただし，バインダは空孔を生ずる原因になりやすいので加えていない。

2.3　ホットプレス法によるPLZT透明セラミクスの作製

PLZT透明セラミクスの焼成にはホットプレス法が最も多く用いられている。[1] この方法では焼成時に圧力を印加して，内部の空孔を除去することが可能である。このほかに，O_2とPbOの雰囲気中で焼成して良好な

透明セラミクスが得られたという報告もあるが，[10] 一般的でない。

本実験に用いたホットプレス装置（雅慶電機製GHC-S型）を図2.5に示す。この装置では，プログラムによる温度と圧力の自動制御が可能で，最高温度１４００℃最高加圧４００ kg／cm^2 までの作製条件を選ぶことができる。また，炉内はシールドされていて，焼成中に真空，酸素，水素などの雰囲気制御が可能である。

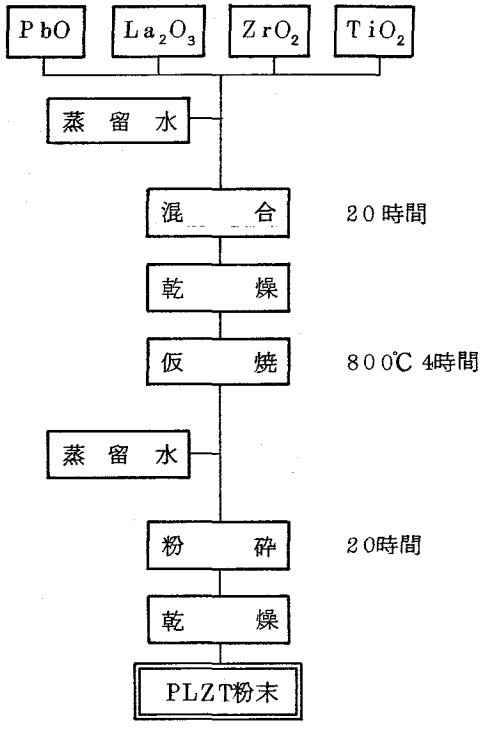


図2.4　酸化物混合法によるPLZT粉末原料の精製

このホットプレス装置を用いて，図2.6に示す順序でＰＬＺＴ透明セラミクスの作製を試みた。前述の化学的精製法または酸化物混合法によって作製したＰＬＺＴ粉末原料を，まず成型時の流動性をよくするために造粒する。ついで，この粉末を直径２０～４０mm，厚さ５～１０mmの円板状に圧縮成型する。これをアルミナ磁器製のホットプレス型に入れ，周囲に離型剤として１００メッシュのアルミナ粉末（ホワイトアランダム）または安定化ジルコニア粉末を充填する。図2.7にこのセットの仕方を示す。このアルミナ型をホットプレス装置にセットし，加圧焼成する。ホットプレス法では，最高温度とその保持時間および印加圧力の大きさによって得られたセラミクスの透光性や誘電特性が左右される。本実験では，最高温度１１５０~１２５０℃，その保持時間１０～１６時間，印加圧力３０００~５０００psi をホットプレス条件に選び，酸素中または空気中で焼成した。図2.8は，化学的精製

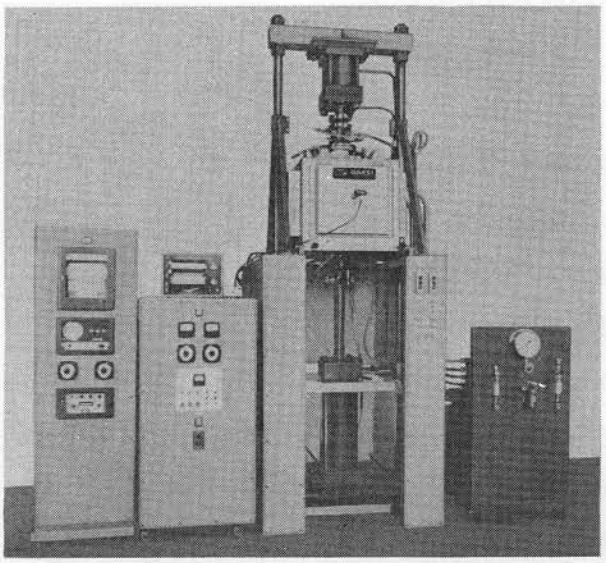


図2.5　ホットプレス装置

法で準備したPLZT　9/65/35粉末原料について，最高温度を変えて焼成したときのセラミクスの透過率スペクトルを示したもので，1250℃のとき最も良好な透光性が得られている。最高温度を1300℃以上に選ぶと結晶粒径5μm 以上のセラミクスが得られるが，この場合離型剤が試料およびアルミナの型と反応して試料の取り出しに問題が生じた。

ホットプレス焼成後アルミナの型から取り出した試料の表面は離型剤と反応しているので，まずこ

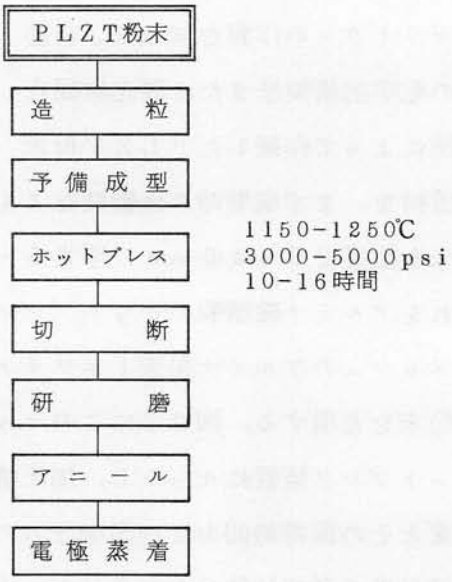


図2.6　PLZT透明セラミクスの作製工程図

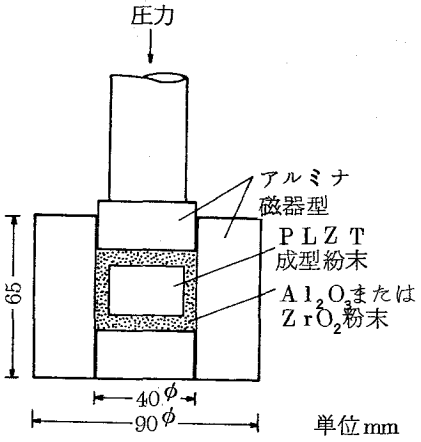


図2.7　ホットプレス用アルミナ型と粉末原料の配置（断面図）

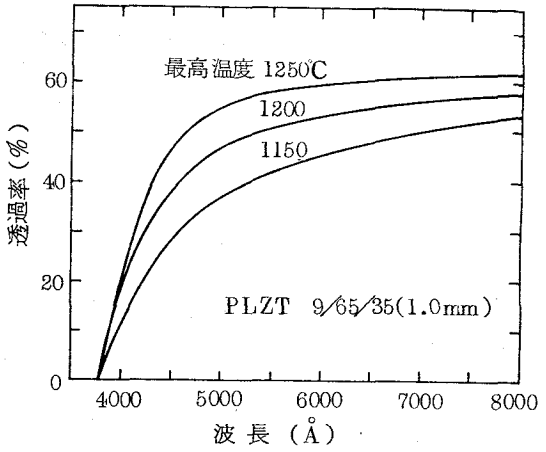


図2.8　セラミクスの焼成温度をかえたときの透過率スペクトルの変化
（ホットプレス条件）
最高温度保持時間１５時間
印加圧力　　３０００psi
酸素雰囲気中で焼成

れをカーボランダム＃４００ですり落す。ついでこの試料を所望の大きさに切断し，電気的測定用にはカーボランダム＃３０００で，光学的測定用にはダイヤモンドペーストＢで研磨仕上げし，最後に内部の機械的歪を除去するため空気中において６００℃で３０分間アニールする。必要に応じ電極として金を真空蒸着する。以上の工程により電気的測定および光学的測定に用いるPLZTセラミクスを作製した。

2.4　PLZT セラミクスの透光性

作製したセラミクスの透光性は，ホットプレス条件だけでなく，PLZT粉末原料の精製法にも強く依存している。化学的精製法および酸化物混合法によって得られた PLZT セラミクスの透過率スペクトルの一例を図2.9

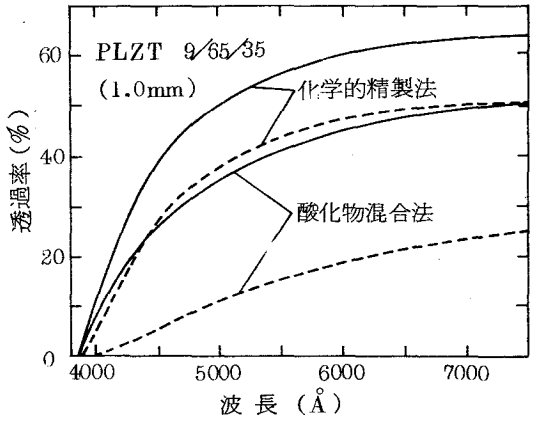


図2.9　ＰＬＺＴセラミクスの透過率スペクトルの一例

検出開口角 ——— 11.3°

…… 0.58°

に示す。両試料とも１２５０℃，１６時間，３０００psi のホットプレス条件で作製しており，試料の厚さは 1.0 mm である。第４章で述べるが，セラミクスの透過率は透過光検出器の開口角に依存するので，図には検出開口角を１１.3° と 0.58° に選んだときの結果を示している。化学的精製法で得られた PLZT セラミクスは，酸化物混合法で得られたものに比べてはるかに良好な透光性を示す。この傾向は開口角が小さいときいっそう明らかである。また，透過率はいづれも３８００ Å 付近から立ち上り波長と共に次第に増加するが，その立ち上り方は一般に単結晶で見られるスペクトルに比べて非常にゆるやかである。それゆえ，図 2.１０に示すかなり透明なセラミクスでもやや黄色味を帯びている。

原料精製法による透過率の差は，主としてセラミクスの光学的不均一性に基づく光散乱が原因である。この光学的不均一性は，偏光顕微鏡を用いて透過法で試料を観察するとよりはっきりと調べることができる。図 2.9 の試料について観測した結果を図 2.１１に示す。化学的精製法で作製した

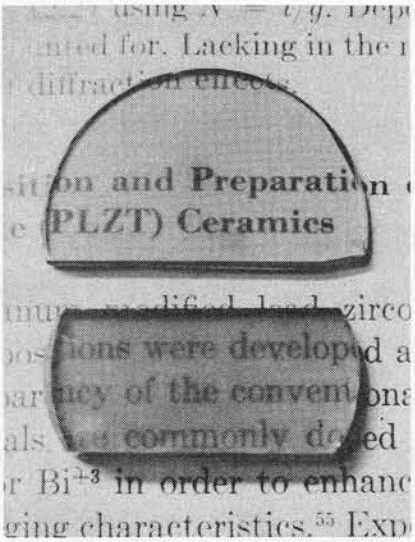
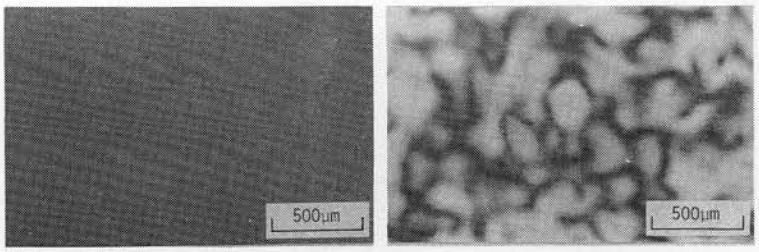


図 2.10　化学的精製法で作製した透明
セラミクスの一例

上　PLZT　9/65/35　（厚さ 2.2 mm）
下　PLZT　7.6/70/30（厚さ 4.5 mm）



(a)　化学的精製法　　(b)　酸化物混合法

図 2.11　偏光顕微鏡による PLZT セラミクスの
光学的不均一性の観察結果

図 2. 9 に示す試料について，偏光子と検光子を直交させて観察した。

セラミクスは全く光を透過せず，試料全体にわたって均一な光学屈折率を有する。他方，酸化物混合法で作製したセラミクスでは明暗の模様が観測され，光学的に不均一であることが示される。この図は典型的な一例を示したものであり，酸化物混合法で作製したすべての試料がこれほどの不均一性を示すわけではないが，PLZT粉末原料の組成や反応性が不均一であるときこのような光学的不均一性が生じやすい。化学的精製法で作製したPLZTセラミクスでは，光学的不均一性が全く観測されない。このことは，PLZT粉末原料の組成分布を可能なかぎり均一にしておくことが，良質の透明セラミクスを得るための重要な条件であることを示している。

化学的精製法で作製したPLZT 9／65／35のX線回折図を図2.12に示す。PLZTセラミクスは明らかに単一相のペロブスカイト型結晶構

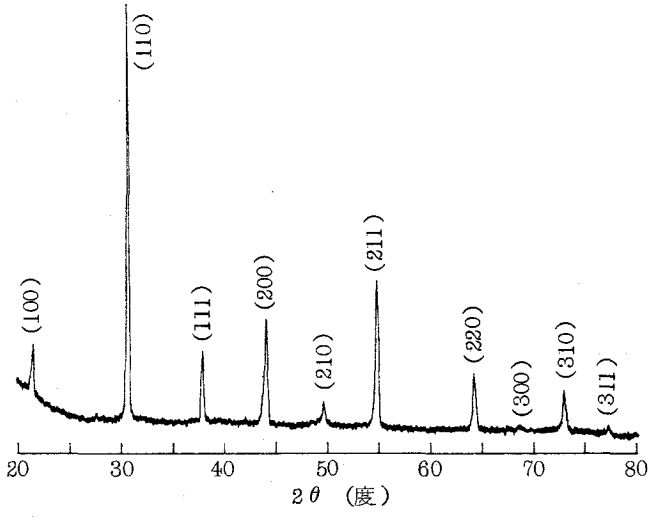


図2.12 PLZT 9／65／35 セラミクスのX線回折図

Cu Kα線で測定，ホットプレス条件は1250℃／16時間／3000 psi，酸素雰囲気中で焼成，PLZT粉末原料は化学的精製法で作製

造の多結晶体である。ほぼ同様のデータは酸化物混合法で作製したセラミクスでも得られており，この点に関する限り原料精製法による顕著な差は現われていない。走査型電子顕微鏡によって観測されたPLZT 透明セラミクスの微細構造を図2.13に示す。試料は図2.12と同じく化学的精製法で作製した PLZT 9／65／35 で，観測のまえに試料表面を光学研磨し，さらに温度1200℃の鉛雰囲気中で30分間熱エッチングを施してある。セラミクスは粒径2～5 μm の結晶粒の緻密な集まりをなしており，この図で見る限り大きな空孔は存在していない。

2.5 結　言

この章では，PLZT 粉末原料の新しい化学的精製法について述べ，この方法で作製したセラミクスの透光性および光学的均一性を従来の酸化物混合法で作製したセラミクスと比べて評価した。

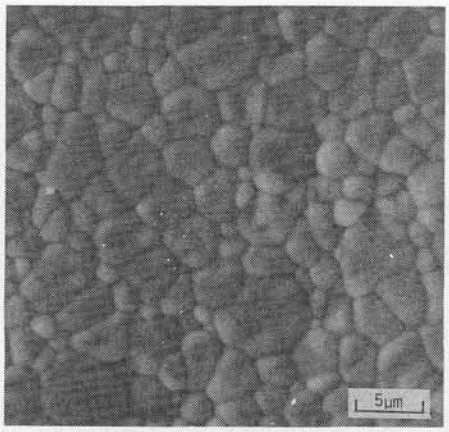


図2.13 PLZT透明セラミクスの微細構造

試料の作製条件は図2.13と同じ

良質の透明セラミクスを作製するためには，ホットプレス焼成法とともに，均一な組成分布の微粉末原料を精製することがきわめて重要であり，その方法として本研究で開発した化学的精製法は有効である。さらにこの製法は，これまでに報告されている化学的精製法に比べて次の利点を有する。

(i) 出発原料として入手しやすい安価な試薬を用いており，工業的にも有用である。

(ii) 粒度の細かい微粉末原料が得られるため，ホットプレス焼成における反応性が良く，均一で緻密なセラミクスが作製される。

本章の製法によって作製した PLZT 透明セラミクスの誘電的性質については第3章で，光学的性質については第4章で詳しく述べる。また，第6章で述べる PLZT 薄膜のターゲット用粉末原料も上述の化学的精製法によって作製したものである。

参　考　文　献

1) G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 1 (1971).

2) G. H. Haertling, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 303(1971).

3) G. H. Haertling and C. E. Land, Ferroelectrics, **3**, 269 (1972).

4) J. Thomson, Jr., Ceram. Bull., **53**, 421 (1974).

5) M. Murata, K. Wakino, K. Tanaka, and Y. Hamakawa, Mat. Res. Bull., **11**, 323 (1976).

6) K. H. Härdtl and D. Hennings, J. Amer. Ceram. Soc., **55**, 230 (1972).

7) G. H. Haertling, J. Amer. Ceram. Soc., **49**, 113 (1966).

8) 田中克彦，浜川圭弘，脇野喜久男，南井喜一，小沢健二，電子通信学会 電子部品・材料研究会，CPM 73-85 (1973)

9) 岡崎清，"セラミック誘電体工学"（学献社，東京，1969).

10) G. S. Snow, J. Amer. Ceram. Soc., **56**, 91 (1973).

第3章　誘電特性と電気光学効果

3.1　緒　　言

PLZTは，強誘電性の$PbTiO_3$と反強誘電性の$PbZrO_3$からなるPZT系固溶体の一種と考えることができる。PZT固溶体のPbの一部をLaで置換することによって，図3.1に示すように強誘電性，反強誘電性，常誘電性などさまざまな誘電特性が得られる[1)]。なかでも強誘電性を有する透明セラミクスでは，組成比によって一次，二次の電気光学効果（electrooptic effect），電気光学散乱効果（electrically controlled light scattering effect），電気光学記憶効果（electrooptic memory effect）などを持たせることができる。[1),2)] PLZTセラミクスが組成制御の自由な材料であることは，応用物性上最も大きな利点の一つである。すなわち，この材料を応用した多くのデバイスでは，組成比を適当に選ぶことにより，目的に応じてその誘電率や光学

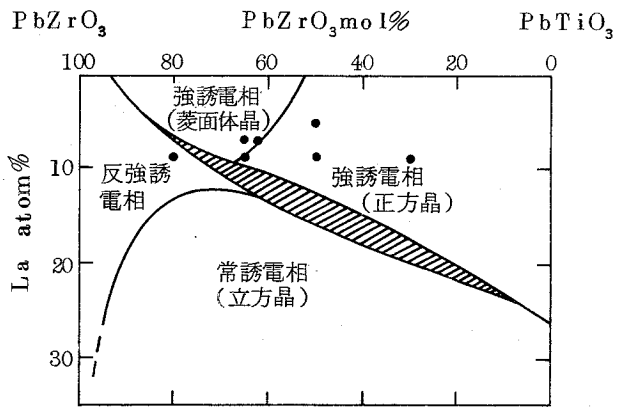


図3.1　PLZT固溶体の室温における相図[1)]

・印は本研究用に作製したセラミクスの組成を示す。

的性質，電気光学特性などを比較的自由に設計することが可能である。本研究では，まずこうした観点から種々の組成の PLZT セラミクスを作製して，その誘電特性，電気光学効果などの基礎物性を調べた[3)]。以下に得られた結果をまとめ，とくに組成によるこれらの変化について検討する。

3.2 誘電特性

誘電的性質および第4章で述べる光学的性質を調べるために，前章で述べた製法によって，図3.1に示す各組成のセラミクスを作製した。表3.1は，これらのセラミクスについて測定した誘電特性の基礎定数をまとめて示したものである。

表3.1 PLZT セラミクスの誘電的基礎定数

組成 (La/Zr/Ti)	比誘電率 室温 100KHz	キューリ温度	D−E ヒステリシス特性 室温 60Hz 残留分極	抗電界
9/80/20	2300	75℃	反強誘電体	
9/65/35	4600	90	<1.4μC/cm²	<0.68KV/cm
7/62/38	2000	175	22	8.4
7/65/35	2500	142	13	4.0
9/50/50	1800	200	>10	>12
9/30/70	750	255	>16	>32

また図3.2に，各試料について100 KHzの交流周波数で測定した比誘電率の温度依存性を示す。$PbTiO_3$寄りの組成を有する PLZT 9/30/70は比較的鋭い温度依存性を示し，一次の相転移の様相を呈している。Laの置換量を一定（La＝9 atom％）にしてZr/Ti 比を大きくするとキューリ温度が低くなり，ピークもブロードになる。Haertling らは同様の傾向を，Zr/Ti＝65/35一定にしてLaの置換量を増加したときに観測し

ている。[1)]

PLZT セラミクスの強誘電性は，D－Eヒステリシス特性によって特徴づけることができる。常温において，交流60Hzの Sawyer－Tower 法[4)]によって観測したD－Eヒステリシス特性の典型的な例を図3.3に示す。キューリ温度が低い9／65／35の試料では常温においてほとんど強誘電性が見られず，電圧の印加によって誘起される小さな二重ヒステリシス特性が観測される。他方，高いキューリ温度を有する9／30／70の試料では大きなヒステリシス特性が観測され，50 KV／*cm* の電界を印加しても分極は飽和していない。ヒステリシス特性より得られた残留分極と抗電界の値を表3.1に示す。図3.1に示した正方晶と菱面体晶の相境界（morphotropic phase boundary）近傍にある7／62／38の試料では，抗電界が小さくて大きな残留分極が得られるのが特徴である。以上のように，PLZT セラミクスではその組成比を選ぶことにより，常温で種々の誘電特性を得ることが可能である。

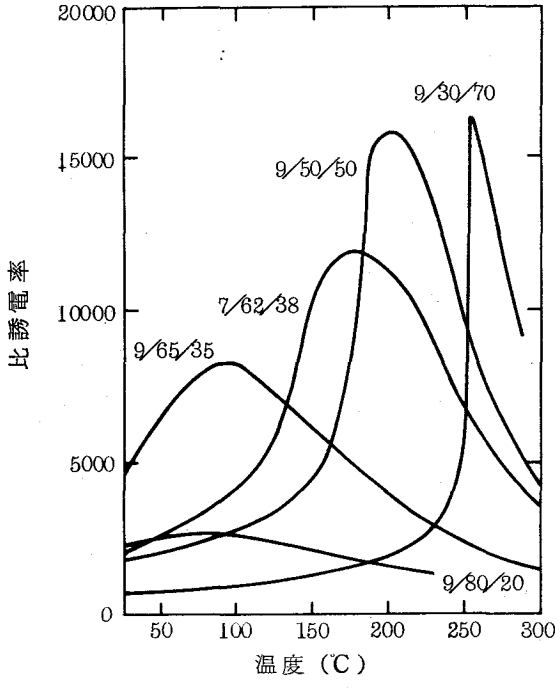
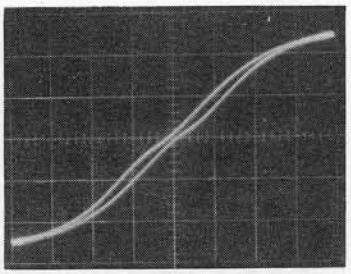


図3.2　比誘電率の温度特性　　100KHz で測定

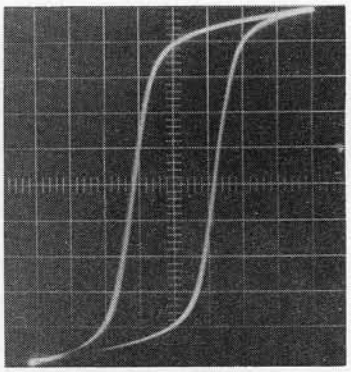
3.3　電気光学効果

透明なPLZT セラミクスに電界を印加すると，その強透電性に相応して一次，二次の電気光学効果や電界に依存した光散乱効果（電気光学散乱効果）が観測される。Land らは，セラミクスを構成する個々の結晶粒が比較的小さいとき（La の少ないPLZTでは平均粒径 2 μm以下のとき，La が多くなると１０ μm以下のとき）主として電気光学効果が観測され，結晶粒が大きくなると電気光学散乱効果が観測されることを報告している。[1),5)] 著者らは，結晶粒径の分布を２～５ μmに制御して，同一試料で電気光学効果と電気光学散乱効果を同時に示す透明セラミクスを作製し，両効果とそれらの関係について調べた。この節では，典型的な強誘電性を示す 9/65/35，7/62/38，9/50/50 の三組成のセラミクスにおいて観測される電気光学効果[3)]について述べ，電気光学散乱効果については次節で述べることにする。

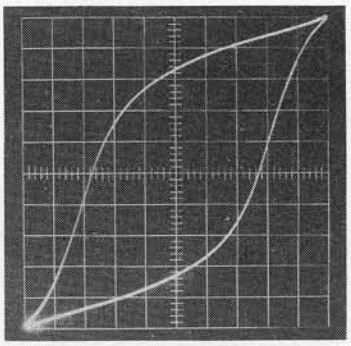
それぞれの試料を 0.2 ～ 0.25 mmの厚さに両面とも光学研磨し，アニーリングを施したのち，片面に間隔 0.5 mmの平行電極になるように金を蒸着して測定用試片とした。複屈折は多くの場合偏光



(a) 9/65/35(60Hz 30KV/cm印加)



(b) 7/62/38(60Hz 30KV/cm 印加)



(c) 9/30/70(60Hz 50KV/cm印加)

図 3.3　PLZT セラミクスのD−E ヒステリシス特性

顕微鏡を用いて検光子の回転角度より簡単に求めることができるが，本研究では電気光学効果と電気光学散乱効果を分けて正確に測定するために，図 3.4 に示す電気的測定系を用いた。光源として波長 6 3 2 8 Å の He－Ne レーザを用い，偏光子と検光子を直交するように置く。光電子増倍管

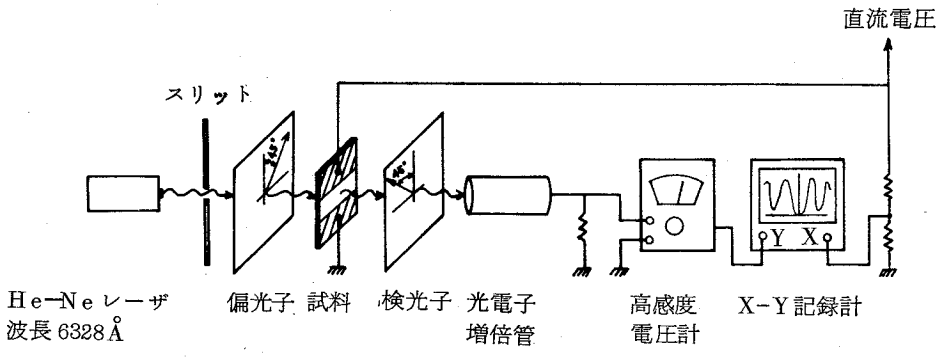


図 3.4　電気光学効果測定系

によって検出される光の強度 I は，セラミクス試料全体の複屈折を $\overline{\triangle n}$ とすると，次式で与えられる。

$$I = I_0 + I_1 \sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda_0}\overline{\triangle n}\right) \qquad (3.1)$$

ここで，d は試料の厚さ，λ_0 は真空中における入射光の波長で $\lambda_0 = 6328$ Å である。

図 3.5 は，9／65／35 の試料に電界を印加したときの I と E の関係を，X－Y 記録計で描いたものである。（3.1）式より

$$\overline{\triangle n} = \frac{\lambda_0}{\pi d}\sin^{-1}\left(\frac{I - I_0}{I_1}\right)^{1/2} \qquad (3.2)$$

となるから，単結晶では I と E の関係より正確に複屈折の電界依存性を算出することができる。しかし，本実験の透明セラミクスは，電気光学散乱

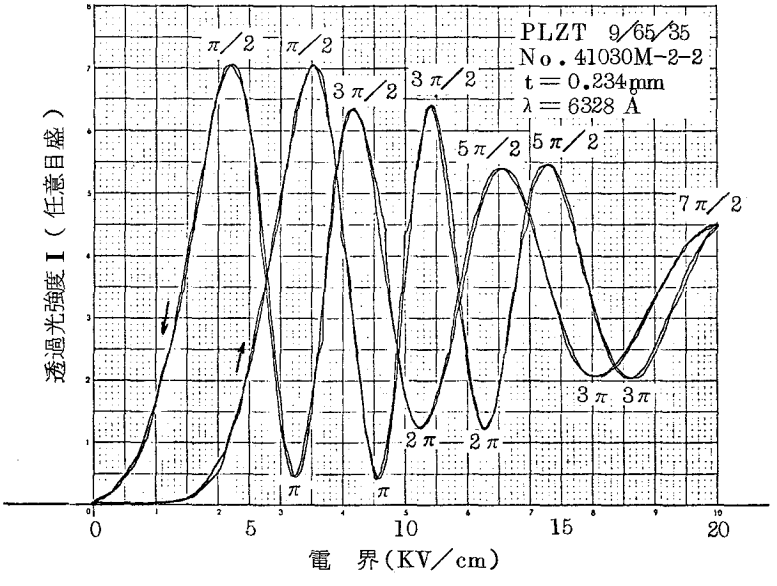


図 3.5　X－Y記録計で描かれたチャートの一例

重なった二本の線は印加電界を正・負にかえたときの結果を示しており，これより極性に対する対称性が見られる。

電界が大きくなると電気光学散乱効果のためIの振幅が小さくなり，複屈折の効果が十分に観測されなくなる。

効果が重畳するため，I_0 および I_1 が電界の関数になる。図 3.5 で，I の振幅が電界とともに小さくなるのはこのためである。そこで，この散乱の効果を分離するため次のように計算した。すなわち（3.1）式によれば，

$$\frac{\pi d}{\lambda_0}\overline{\triangle n} = \frac{m}{2}\pi \qquad (3.3)$$

でmが奇数のときIは極大，mが偶数のときIは極小になるから，Iが極大値，極小値をとるときの電界Eの値を図 3.5 のグラフより読みとれば，$\overline{\triangle n}$ とEの関係が求められる。（3.1）式の I_0 は偏光に関係しない項を表わしており，多重散乱による偏光解消度の大きい材料では I_0 が I_1 に比べ

て大きな値を示す。このような場合，偏光顕微鏡を用いて消光法で$\overline{\triangle n}$を正確に求めることは困難であり，上に示した測定方法がとくに有効であると考えられる。

図3.6は，上述の方法によって測定した各試料の電気光学効果を，それぞれのD－Eヒステリシス特性に対応させて示したものである。D－Eヒステリシス特性をほとんど示さない 9／65／35 の試料では，二次に近い電気光学効果が観測される。他方，大きなD－Eヒステリシス特性を示す 9／50／50 の試料では，分極がほぼ飽和した領域で一次に近い電気光学効果が観測される。これらの効果を応用して，光変調素子を考えることができる。また，7／62／38 の試料は両者の中間的な特性を示しており，抗電界が小さく，かつ電界を取り去ったときの残留複屈折が大きな値を示すので，書き換え可能な光記憶素子としての応用が期待される。

以上の電気光学効果は定性的に次のように説明することができる。強誘電相にあるPLZT 9／50／50 および 7/62/38 のセラミクスでは，これを構成している個々の結晶粒が1個または複数個の分域（domain）に分かれて結晶学的に取り得るいずれかの方向（たとえば，正方晶の 9／50／50 では＜100＞方向）に配向しており，各分域（結晶粒が単分域（single domain）のときは結晶粒そのもの）は一軸性の光学異方性を有している。処女状態では個々の分域の光学軸が互いに無秩序に配向しているため，セラミクスは全体として光学的に等方性であり複屈折を示さない。これらのセラミクスに電界を印加すると，個々の分域が電界方向に近い可能な方向に配向して，その結果セラミクスは印加電界の方向にC軸をもった一軸性の光学単結晶と等価になる。それゆえ，これらのセラミクスで観測される複屈折$\overline{\triangle n}$は，個々の分域が有する複屈折$\triangle n$の統計的平均値として与えられる。さらに，複屈折$\overline{\triangle n}$の電界依存性は，電界の印加によって個々の分域に誘起された光学異方性と，この異方性をもった分域の配列の電界依存性とが重畳した効果として観測される。また，PLZT

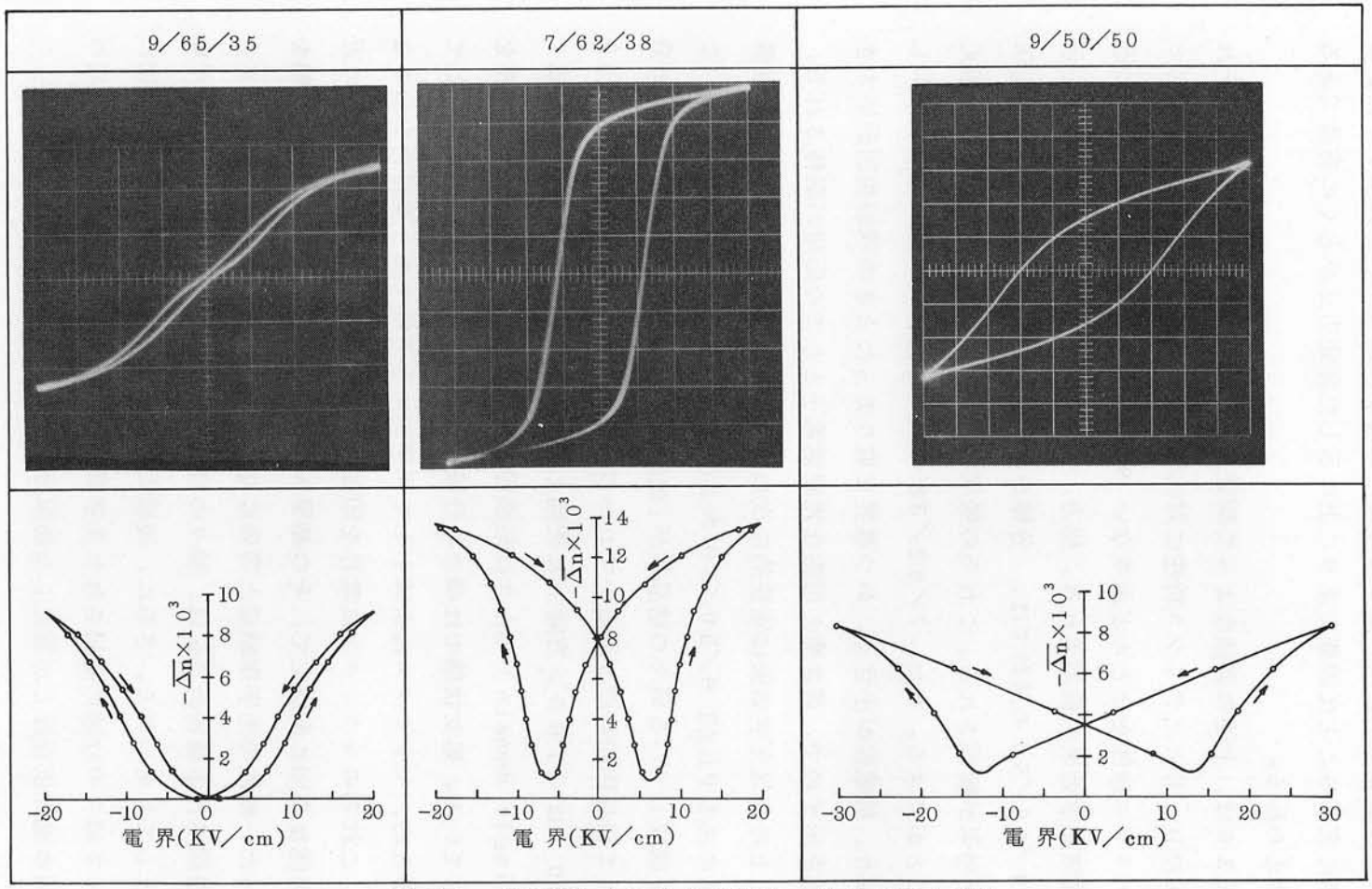


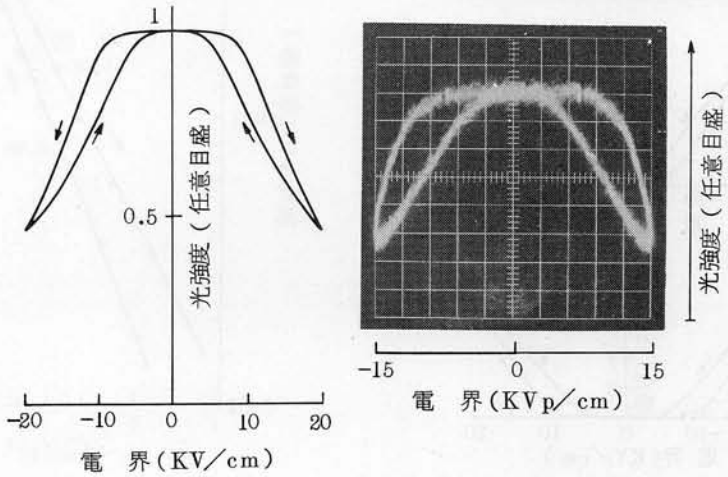
図 3.6　PLZT セラミクスのD－Eヒステリシス特性と電気光学効果

9／65／35のセラミクスは常温で擬立方晶（pseudo cubic）の結晶構造を有し，電界を印加しないとき個々の結晶粒は光学的に等方性に近い。これに電界を印加すると光学異方性が誘起される。したがってこのセラミクスの電気光学効果は，電界の印加によって個々の結晶粒に誘起された光学異方性の統計的な効果として観測される。

3.4　電気光学散乱効果

電気光学散乱効果には，試料両面に透明電極を蒸着して光の進行方向と印加電界の方向が平行になるように構成する縦型の効果と，試料の片面に平行電極を配置して光の進行方向と印加電界の方向が直交するように構成する横型の効果の二つが考えられるが，ここでは前述の電気光学効果と対応させるため，後者の効果について調べた結果を検討する。

散乱の測定法については次章4.2節でまとめて詳しく述べるが，図4.1



(a) 直流測定　　(b) 交流測定（60 Hz）

図3.7　PLZTセラミクスの電気光学散乱効果

PLZT 9／65／35 No.41030M−2−2（厚さ0.234mm）
測定波長　λ＝6328 Å，検出開口角＝1°

に示す測定系で光源に波長６３２８ Åの He－Ne レーザを用いて，試料に電界を印加したときの透過光強度の変化を測定した。図 3.7 は，一例として，PLZT 9／65／35 のセラミクスにおいて得られた電気光学散乱効果を示したもので，試料は前節の測定に用いたものと同一である。図で見られるように，直流電界２０ KV／cm を印加することよって試料の透過率は約½に減少する（図の(a)）。ほぼ同様の特性は，６０ Hz の交流電界１５ KV／cm を印加した場合にも見られる（図の(b)）。このように，横型の電気光学散乱効果では，電界の印加によって透過率が減少する。い

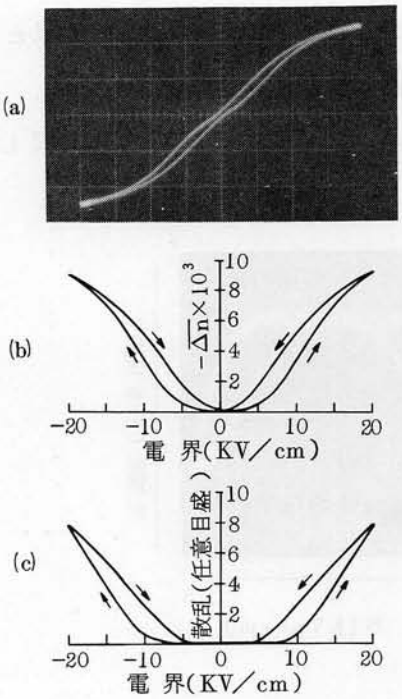


図3.8 PLZT 9／65／35 セラミクスの
(a) D－E ヒステリシス特性
(b) 電気光学効果
(c) 電気光学散乱効果

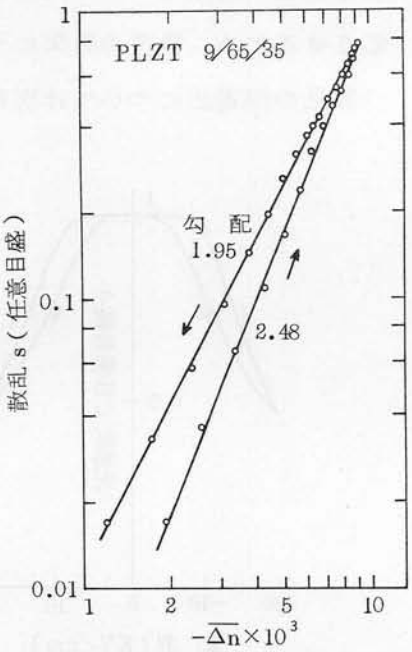


図3.9 PLZT 9／65／35 セラミクスの複屈折と散乱の関係

いかえれば光散乱が誘起されることがわかる。

図3.7(a)より算出した散乱の電界依存性を，さきに示したD－Eヒステリシス特性および複屈折の電界依存性と対応させて図3.8に示す。ここで散乱sは，Lambert の法則が成り立つとして，（4.1）式より算出した。また図3.9は，上図において同じ強度の電界を印加したときの散乱sと複屈折$\overline{\triangle n}$を読みとって，両者の関係を両対数でプロットしたものである。図から求めた両者の関係は次式で表わされる。

$$s \propto \overline{\triangle n}^{2.48} \quad \text{（電界強度を増加したとき）}$$
$$s \propto \overline{\triangle n}^{1.95} \quad \text{（電界強度を減少したとき）} \qquad (3.4)$$

これより，電界によって誘起される散乱はセラミクスの複屈折$\overline{\triangle n}$に依存しており，さらに前節の考察を考え併せると，より本質的には分域の光学異方性と分域の配列に依存することがわかる。ところで，PLZT 9／65／35 では，すでに述べたように，電界を印加しないとき結晶粒が光学的にほぼ等方性である。したがって，このセラミクスに電界を印加したとき生ずる散乱は，結晶粒に誘起された光学異方性に基づくものであると考えることができる。さらに，PLZT 9／65／35 は小さなD－Eヒステリシス特性を有しており，分域再配列の効果が上述の誘起された光学異方性の効果にわずかに重畳されるため，図3.8(c)でみられる電気光学散乱効果のヒステリシス特性および図3.9における勾配の差が現われるものと解釈することができる。光学異方性に基づく光散乱のより詳しい議論は次章で行うことにする。

3.5 結　　言

この章では，前章で述べた新しい化学的精製法によって作製した PLZT 透明セラミクスの比誘電率，キューリ温度，D－Eヒステリシス特性などの誘電的性質ならびに電気光学効果，電気光学散乱効果について調べた結果をまとめ，これらの関係とその組成依存性を検討した。

とりわけ，結晶粒径を制御して同一試料で電気光学効果と電気光学散乱効果の両特性を併せて示す試料を作製し，さらに両効果を分離して測定する方法を提案して，これによって得られた両効果の特性とその関係について考察した。この結果より，セラミクスに電界を印加したとき生ずる光散乱は，セラミクスの複屈折に依存しており，より本質的には結晶粒の光学異方性と分域の配列に基づくものであることを明らかにした。

この章で得られた誘電特性および電気光学特性を基にして，次章でさらに詳しく散乱に関する議論を行う。

参　考　文　献

1) G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Sco., **54**, 1(1971).

2) W. D. Smith and C. E. Land, Appl. Phys. Lett., **20**, 169(1972).

3) 田中克彦，浜川圭弘，脇野喜久男，南井喜一，小沢健二，電子通信学会　電子部品・材料研究会　CPM　73－85(1973).

4) C. B. Sawyer and C. H. Tower, Phys. Rev., **35**, 269 (1930).

5) C. E. Land and P. D. Thacher, Proc. IEEE. **57**, 751 (1969).

第4章　セラミクスの光散乱と吸収

4.1　緒　　言

セラミクスの光物性を議論するときその基礎になるのは，光散乱特性と散乱媒質中での光吸収特性である。セラミクスに入射した光は，結晶粒界（grain boundary）や分域壁（domain wall）における多重反射，屈折などによって散乱されるものと考えられている。[1] しかし，セラミクスでは粒界が無秩序な方向を向いており，また個々の結晶粒の大きさや光学軸の方向が一様でないため，実際の微細構造に基づいた定量的解析はまだ行なわれていない。セラミクスにおける光散乱現象のなかで，前章で述べた電気光学散乱効果についてはデバイスへの応用の興味も加わって実験データも比較的多く出されており，これを説明するための散乱モデルが，Nettleton[2]，Coquin[3]，Dalisaら[4]によって提案されている。なかでもDalisaらは，散乱光強度の角度分布に関して計算結果と実測データとの間にかなり良い一致を得ている。

しかし，これまでに報告されているモデルはいづれも光散乱だけを考えており，散乱媒質におけるフォトクロミック効果などの光吸収の機構を解明するには十分とは言い難い。そこで著者らは，まずセラミクスにおける光散乱の因子をセラミクスの微細構造に基づいて分類し，多重散乱と吸収を取り扱う簡単なモデルを提示する。ついで，このモデルを用いて散乱，吸収などの光学的性質を明らかにする[5]。

ところでこの理論的考察によれば，散乱の少ないセラミクスでは吸収と散乱のスペクトルを分けて解析できることが示される。PZT系固溶体では，本来大きな単結晶の育成が困難であるため[6]，この系の吸収スペクト

ルについてはこれまで全く調べられていなかった。そこで PLZT 透明セラミクスを用いて，この系の吸収スペクトルを調べ，これより帯間エネルギーの組成依存性等について考察する。

4.2　光散乱の基礎特性

PLZTセラミクスの透光性が組成および焼結状態に大きく依存して変化することは経験的に知られているが，これについて系統的に調べた実験データはあまり報告されていない。ただ，Laの置換量をかえたときの透光性の変化に関しては，結晶粒の光学異方性と関連づけていくつかの報告がなされている[7),8)]。ここでは，セラミクスにおける光散乱の基礎特性を系統的に整理して，透光性を決める因子を明確にし，これより光散乱のモデルを考える。

Laの置換量を一定にしてZr／Ti 比をかえたPLZT 9／80／20，9／65／35，9／50／50 の各組成およびPLZT 7／65／35 の組成について，良好な透光性セラミクスを化学的精製法によって作製し，散乱の組成依存性，波長依存性，温度依存性を調べた。またPLZT 9/50/50，5／50／50の組成について，散乱の大きさが異なる三種類のセラミクスを酸化物混合法で作製し，散乱の空孔率依存性，組成依存性，試料厚み依存性について調べた[5)]。

図4.1は本実験に用いた光学測定系のブロックダイヤグラムを示したもので，3.4節で述べた電気光学散乱効果および4.5節で述べる吸収スペクトルの温度依存性もこれを用いて測定した。光源としてヨウ素入りタングステンランプを用い，光の検出は光電子増倍管で行った。試料で散乱された光の強度が角度分布を示すので，光検出器の前に絞りを置いて開口角をセットする必要がある。多くの場合，この開口角を1°に選んだ。さらにこの測定系では，信号対雑音比（S／N比）をあげるため光源の光をチョ

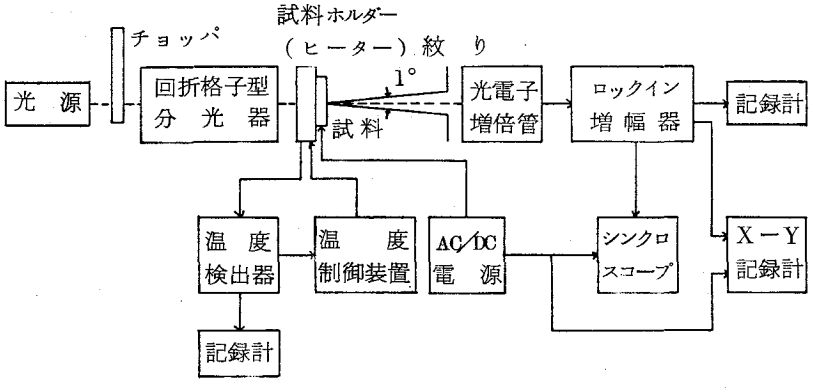


図 4.1　光学測定系ブロックダイヤグラム

ッパで交流にかえ，ロックイン増幅器を用いた。試料の温度は，定点測定の場合±1℃以内の変動になるように，また連続測定の場合は1～2℃／分の昇温速度で制御し，レコーダで監視した。

PLZT 9／80／20，9／65／35，9／50／50 の各セラミクスについて測定した透過率スペクトルを図 4.2 に示す。9／80／20，9/65/35 のセラミクスは３７００Å付近に急な立ち上がりをもつ良好な透過率スペクトルを示す。これに比べると，9／50／50 のセラミクスのスペクトルは立ち上がりがゆるやかで散乱も大きい。スペクトルの立ち上がりについ

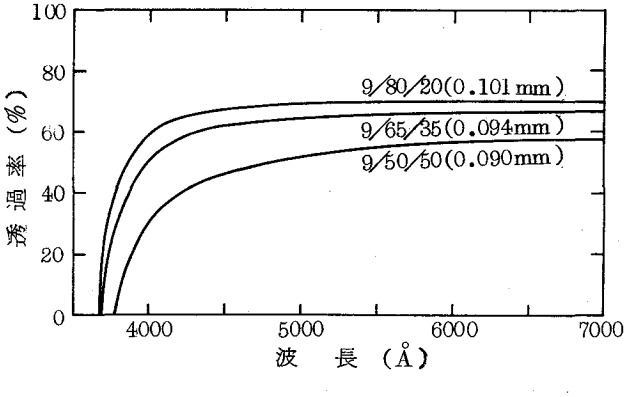


図 4.2　PLZT セラミクスの透過率スペクトル

ては，4.5節の吸収スペクトルの解析で述べることにする。長波長側における透過率の組成依存性は，次のように考えることができる。すなわち，単結晶の $PbTiO_3$ および $PbZrO_3$ について報告されている屈折率のデータから類推すると，Zr／Ti比が大きくなる程屈折率が小さくなり[9]，試料表面の反射損失も小さくなる。それゆえ，9／80／20は9／65／35，9／50／50に比べて高い透過率を示す。また，9／50／50の散乱が他の組成より比較的大きいのは，このセラミクスの結晶構造が異方性の正方晶構造であり[10]，したがって個々の結晶粒が光学異方性を有するためと考えられる。光学異方性すなわち結晶粒の複屈折（セラミクス全体の複屈折ではない）の増大とともに散乱が増大することは，すでに述べた図3.9の考察で明らかであるが，また次に示す散乱の温度依存性や結晶構造のX線解析結果からも確かめられる。

図4.3に，9/65/35, 9/50/50，7/65/35の三組成のセラミクスについて，波長6000Åの光に対して測定した散乱の温度依存性を示す。各試料のキューリ温度を図中の矢印で示してある。図で見られるように，強誘電相にあるセラミクス9/50/50，7/65/35の散乱は温度の上昇とともに次第に小さくなり，それぞれキューリ温度よりやや低い温度のところから一定になる。このことはセラミクス9/50/50および7／65／35の結晶構造が強誘電相でそれぞれ正方晶および菱面体晶に属しており[10]，キューリ温度以上で立方晶に転移して結晶異方性がな

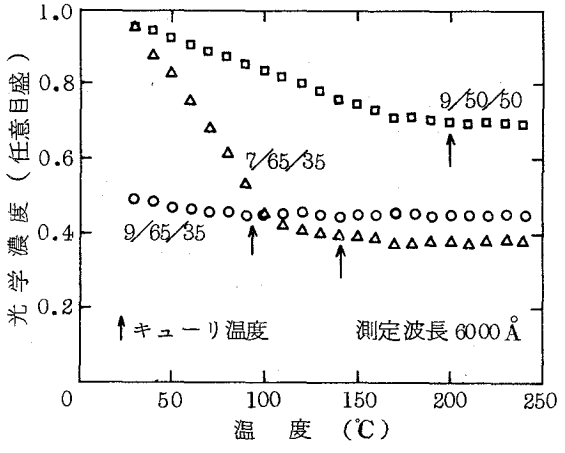


図4.3　散乱の温度依存性

くなることと対応している。またセラミクス 9／65／35 の散乱が小さく，顕著な温度変化を示さないのは，このセラミクスの結晶構造が常温で擬立方晶に属し[10]，ほとんど結晶異方性を有していないことと対応する。

表4.1は散乱の異なる試料について，その透過率と結晶異方性および残存している空孔の割合とを対比して示したものである[5]。この実験で9／65／35以外の試料は，第5章で述べるフォトクロミック効果の実験にも用いるため，不純物としてFeをドープしてある。常温における正方晶結晶構造の格子定数および結晶異方性 c／a はX線回折法により測定した。また，セラミクスの空孔率を直接測定することができないので，セラミクスの密度 ρ_m を実測して，これとX線解析のデータによって算出した理論密度 ρ_t との相対的差 $1-(\rho_m/\rho_t)$ から空孔の割合を評価した。

表4.1　透過率と結晶異方性および残存空孔の割合

組成	不純物	透過率(%) 波長 6020Å 厚さ 0.2mm	結晶異方性（正方晶） c／a	理論密度 ρ_t(g/cm^3)	実測密度 ρ_m(g/cm^3)	残存空孔の割合 $1-(\rho_m/\rho_t)$
(a) 9／65／35		70	擬立方晶	7.904	7.82	0.011
(b) 9／50／50	0.3mol% Fe_2O_3	50	1.014	7.898	7.77	0.016
(c) 5／50／50	0.3mol% Fe_2O_3	31	1.020	7.974	7.84	0.017
(d) 5／50／50	0.3mol% Fe_2O_3	3.6	1.020	7.974	7.81	0.021

この表によれば，試料(a) 9／65／35では空孔が少なく結晶の異方性もないため，表面の反射損失を考慮に入れると100％に近い透光性が得られている。

一方，試料(b) 9／50／50および(c) 5／50／50 は多くの空孔を含んでいるため低い透光性を示している。データによれば(b)と(c)はほぼ同程度の空孔を含んでいるが，(c)の方が(b)に比べて結晶の異方性が大きいゆえ散

乱も大きいと考えられる。また試料(d) 5／50／50は(c)と同程度の異方性を有するが，きわめて多くの空孔を含むため非常に大きな散乱を示している。

セラミクスの透光性は，第2章で述べたように組成の均一性にも依存する。PLZT 粉末原料を酸化物混合法で準備して得られたセラミクスは，化学的精製法で準備して得られたものに比べて透光性が悪い。これは，粉末原料の組成分布が均一でないため，焼成したセラミクスの固溶組成比が不均一になり，その結果図2.11(b)に見られるような屈折率の不均一分布が生ずるからである。同図によればこの不均一性は100 μm 程度の巨視的なゆらぎであり，セラミクスの微細構造に基づく不均一性と区別すべきである。実際このような不均一性を示すセラミクスの微細構造を電子顕微鏡で観察しても，空孔はほとんど見られず，緻密な焼結体である。

以上の実験結果より，PLZT セラミクスの透光性を決める要因 を次のように整理することができる。

(i) 試料表面の反射損失……屈折率
(ii) 結晶粒の光学異方性……結晶異方性
} 組成に依存

(iii) 空孔，未反応物……緻密性
(iv) 屈折率の巨視的な分布…固溶組成比の不均一性
} 作製方法に依存

次に，表4.1に示した各試料の透過率を試料の厚みの関数として測定した。その結果を図4.4に示す。測定波長は6020 Åである。図において，散乱の小さい試料(a)の透過率はよく知られたLambert の法則に従う。すなわち，単位光路長あたりの散乱の大きさをsとすると，セラミクスの透過率Tは

$$T = \frac{(1-r_0)^2 \exp(-sd)}{1-r_0^2 \exp(-2sd)} \qquad (4.1)$$

なる式で表わされる。ここでdは試料の厚み，r_0は試料表面の反射率で，屈折率をnとすると

$$r_0 = \left| \frac{1-n}{1+n} \right|^2 \qquad (4.2)$$

である。しかし大きな散乱を示す(c)，(d)の試料では，表面の反射の効果を考慮に入れても，透過率の厚み依存性が明らかにこの法則からずれている。これはセラミクス媒質中で生ずる多重散乱の効果と考えられるが，詳しくは4.4節で検討する。

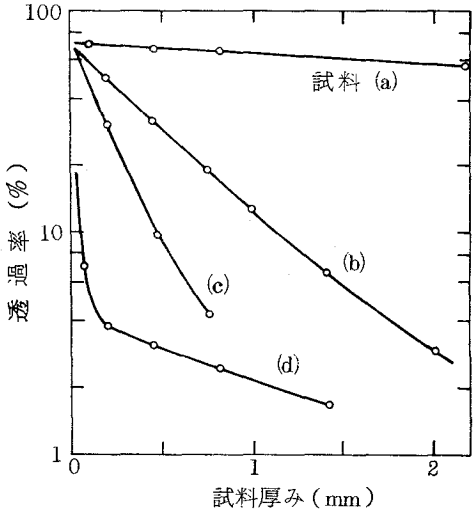


図 4.4　透過率の試料厚み依存性

試料は表4.1に示す。

4.3　セラミクスの微細構造と光散乱

強誘電性セラミクスは，分域をもった結晶粒と残存している空孔，結晶粒界に析出した非晶質の未反応物などから成っており，光学的に異なった屈折率を有する物質の集合体である。図4.5の左図にその微細構造を示す。

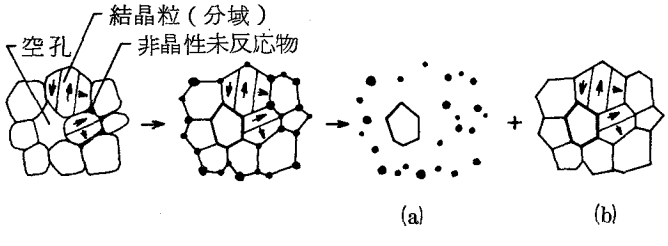


図 4.5　セラミクスの微細構造とそのモデル化

強誘電体セラミクスでは個々の結晶粒がさらにいくつかの分域に分かれることもある。

前述の実験結果より，このセラミクス媒質中で生ずる光散乱を

(i) 光学不均一性に基づく散乱

(ii) 結晶粒の光学異方性に基づく散乱

の二つに分けて考えることができる。(i)の散乱はセラミクス中に残存する空孔，粒界に析出した未反応物，組成の不均一分布などによって生ずるもので，PLZT以外の常誘電性セラミクスにおいても観測される。作製条件に直接依存しており，普通焼成法で作製したセラミクスは多孔性であるためこの散乱が支配的である。粉末原料の精製法による透過率の差異（図2.9）もこの散乱に基づくものである。また，PLZT 9／65／35のようにほとんど強誘電性を示さないセラミクスやキューリ温度以上の常誘電相におけるセラミクスで観測される散乱もこれと同じものである。(ii)の散乱はキューリ温度以下の強誘電性セラミクスにおいて観測されるもので，個々の分域が等しい大きさの異方性屈折率を有しても，その光学軸の方向が一様でないときに現われる。したがって分域の配列に依存しており，電界や応力などの外場で制御可能である（たとえば電気光学散乱効果）。またキューリ温度以上であっても，電界や応力などの印加によって強誘電性の分域が誘起されるときには観測される。

セラミクスの微細構造が不規則，不均一であるため，上述の光散乱を実際の構造に基づいて厳密に解析することは困難である。ここでは，セラミクスの微細構造を図4.5の右図のようにモデル化して，散乱の機構とその取り扱いを考えてみる[11]。図の(a)は空孔や粒界における析出物などの散乱因子を，(b)は粒界層または分域壁を表わしている。図の(a)で，散乱粒子の径が光の波長に比べて十分に小さいときはRayleigh散乱[12]を考えることができるが，実際のセラミクスでは数μmの大きさの空孔が存在することもよくある。このような場合，散乱粒子径はいま考えている可視光の波長（セラミクス媒質中に換算して）と同程度またはそれ以上となり，むしろMieの散乱理論[13]を適用すべきである。Mieの理論で用いるパラメー

タをPLZTセラミクスについて考えると，セラミクスの屈折率は約2.5である[9]から，散乱粒子（空孔）と周囲の結晶性媒質との相対屈折率は0.4，波長λに対する散乱粒子径λ_sの比 $\alpha = 2\pi r_s/\lambda$ は 10～200位になる。Mieの散乱理論は1個の球形の散乱粒子について導かれたものである。それゆえ，この理論は非常に空孔の少ない良好な透光性を示すセラミクスの光散乱に対して近似的に適用できるが，空孔が多い場合には粒子間の多重散乱を考える必要があり，この理論を直接適用することができない。多重散乱を考慮に入れたMie散乱の理論的取り扱いはセラミクス以外でいろいろと試みられているが[14)-16)]，これまでに厳密な理論はまだ報告されていない。空孔による多重散乱はMieの理論で取り扱うよりも，次の(b)の粒界における多重散乱と考えた方が取り扱いやすい。

図の(b)で表わした粒界層そのものは，十分に焼結しているセラミクスでは非常に薄い。それゆえ，相接している結晶粒の屈折率が等しいときは，この粒界層における散乱は存在しない。しかし，異なった屈折率成分をもつ結晶粒または分域が相接する場合や結晶粒と空孔が接する場合には，境界において屈折率の不連続が存在し，このため光ビームの反射・屈折が生じて多重散乱が現われる。結晶粒の光学異方性が大きいほど屈折率の不連続性が大きく，その結果散乱も大きくなる。X線解析によれば，PLZTではLaの置換量が少ないほど，またZr/Ti比が小さいほど結晶の異方性が大きく，[7),10)] したがって光学異方性も大きい。前述の実験で示された散乱の組成依存性は以上のようにして結晶異方性で説明される。PLZT 9/65/35や9/80/20のように結晶異方性を有しないセラミクスでは結晶粒界における散乱が問題にならず，それゆえ均一組成でほとんど空孔を含まなければ十分高い透光性が得られる。散乱の温度依存性も同様に説明することができる。(b)の粒界層における多重散乱の取り扱いについては，次節で述べる。

4.4　吸収に及ぼす多重散乱の効果

4.4.1　多重反射の計算

セラミクスのフォトクロミック効果を議論するには，散乱媒質中での吸収特性の解析方法および散乱が吸収に及ぼす効果を明らかにしておく必要がある。しかし，これまでに報告されているセラミクスの散乱理論[2)-4)]ではいずれも吸収による光の減衰が考慮されていないので，散乱媒質中の吸収特性を解析することができない。この節では，セラミクスの微細構造を簡単なモデルで近似して，散乱と吸収による光の減衰を併せて取り扱う方法を示し，多重散乱が吸収に及ぼす効果を明らかにする[5)]。

十分に焼結しているセラミクスでは未反応物がほとんど存在しないから，図4.5において(a)で表わされる散乱因子は空孔のみである。空孔による散乱は(b)でも扱うことができるので，結局(b)で表わされる粒界および分域壁による散乱のみを考えればよい。それゆえ，ここでは強誘電性セラミクスの微細構造を図4.6に示す簡単な多重層構造で近似して，多重散乱と吸収による光の減衰について考えることにする。すなわち，三次元的な散乱による光の減衰を一次元の等価な多重反射による減衰で考える。

このモデルでは，セラミクスの微細構造を，結晶質の分域を表わす層と空孔を表わす層の二種類の周期的構造からなる多重層として扱う。各層の境界は結晶粒界または分域壁を表わしており，各層の厚さhおよびh_pはそれぞれ光が分域および空孔を横切るときの平均

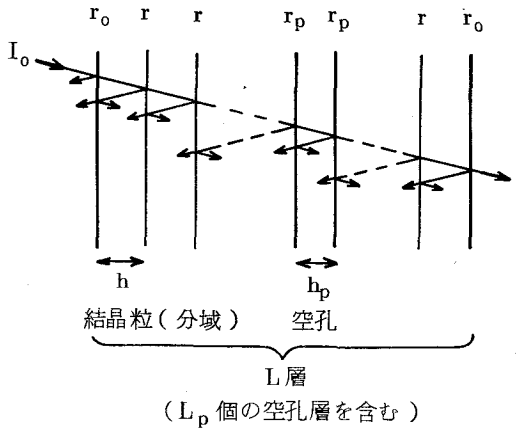


図4.6　セラミクスの多重散乱モデル

の距離（したがって，実際の分域や空孔の大きさに等しくない）を表わす。このような多重層に光が入射すると，光は境界で反射され，各結晶質層で吸収されて減衰しながら進行する。ここで，取り扱いを簡単にするため光の垂直入射を仮定する。この計算の主たる目的は散乱と吸収に基づく光の全減衰量を評価することであり，散乱光強度の角度依存性を対象にしないから，この仮定は本質的に妥当である。この仮定は実験において散乱光の検出開口角を180°に選んだときに相当する。

散乱特性はセラミクス内に残存する空孔の割合に依存する。図4.6に示す多重層において，全L層中にL_p個の空孔層が含まれているとして，

$$p = \frac{L}{L_p} \qquad (4.3)$$

で表わされるパラメータを定義する。（4.3）式はp層ごとに1個の空孔層が存在することを示しており，したがって全く空孔が存在しない場合pの値は無限大になる。また（p－1）hは，空孔によって光が散乱されるときの平均自由行程を表わす。全L層からなる媒質の厚みdは，

$$\begin{aligned} d &= (L - L_p)h + L_p h_p \\ &= L\left[\left(1 - \frac{1}{p}\right)h + \frac{1}{p}h_p\right] \end{aligned} \qquad (4.4)$$

で与えられる。

散乱の大きさを決める他の重要なパラメータは，各境界における反射率である。PLZTの屈折率nは組成および波長に多少依存するが約2.5であり[9]，したがって媒質表面の反射率r_0および結晶質層と空孔層の境界における反射率r_pは約0.18である。他方，結晶質層の境界における反射率rは隣接する層の屈折率差によって決まり，光学的異方性をもつ分域の配向の仕方に依存する。PLZTセラミクスが熱消極状態にあるとき，個々の分域の自発分極は結晶学的に可能ないづれかの方向に無秩序に向いている。このとき屈折率差の取り得る最大値は分域の複屈折△nに相当し，

反射率の最大値 r_{max} は $(\triangle n/2n)^2$ の程度になる。統計的考察によれば，個々の分域の複屈折△nは飽和分極状態の PLZT セラミクスで観測される平均残留複屈折$\overline{\triangle n}$の数倍に相当する[9]。$\overline{\triangle n}$の大きさはもちろん組成に依存するが，前章の図3.6で示したように 10^{-3}～10^{-2} 程度であるので，r_{max} は 10^{-4} 程度の大きさになる。隣接する分域が完全に同一方向に配向しているときは $r=0$ である。すなわち，rの値は 0～10^{-4} の程度である。

上に述べた多層構造の透過率，反射率の厳密な計算方法はこれまでいくつか報告されている[17]。しかし，実際のセラミクスでは粒界面が不規則な方向を向いているため，この粒界で生ずる多重反射，屈折によって光の位相が不揃いになる。それゆえ，図4.6のモデルが周期構造であっても干渉の効果を考えなくてよい（厳密には，結晶粒が多分域からなるとき分域壁間で干渉の生ずることがあるかもしれないが，その頻度は少なくて無視できるものとする）。この場合取り扱いは簡単になり，L層からなる多重層の透過率T(L)，反射率R(L)は，媒質中における j 層までの全多重反射率を等価な反射率R′(j)でおきかえることによって，次の漸化式で表わすことができる。

$$T(L)=\frac{(1-r_0)\exp(-\alpha_L h_L)}{1-r_0 R'(L-1)\exp(-2\alpha_L h_L)}T'(L-1) \qquad (4.5)$$

$$R(L)=\frac{r_0+(1-2r_0)R'(L-1)\exp(-2\alpha_L h_L)}{1-r_0 R'(L-1)\exp(-2\alpha_L h_L)} \qquad (4.6)$$

$$\left.\begin{aligned} T'(j)&=\frac{(1-r_j)\exp(-\alpha_j h_j)}{1-r_j R'(j-1)\exp(-2\alpha_j h_j)}T'(j-1) \\ &\qquad (j=1,\ 2,\ \cdots,\ L-1) \end{aligned}\right\} \qquad (4.7)$$

$$
\left.\begin{aligned}
&T'(0) = 1 - r_0 \\
&R'(j) = \frac{r_j + (1-2r_j)R'(j-1)\exp(-2\alpha_j h_j)}{1 - r_j R'(j-1)\exp(-2\alpha_j h_j)} \\
&\qquad\qquad (j=1,\ 2,\ \cdots,\ L-1) \\
&R'(0) = r_0
\end{aligned}\right\} \quad (4.8)
$$

ここで h_j, α_j は j 番目の層の厚さおよび吸収係数, r_j は j 番目と (j+1) 番目の層の境界における反射率を表わす。もし, j 番目の層が空孔層であるときは $h_j = h_p$, $\alpha_j = 0$, $r_{j-1} = r_j = r_p$ である。

結晶粒が単分域である場合の計算例を以下に示す。通常の PLZT セラミクスでは結晶粒径が数 μm であるので, ここでは典型的な一例として $h = h_p = 3\,\mu$m に選んだ。(4.5)～(4.8)式の計算は大阪大学大型計算機センター NEAC 2200 Model 700 によって行なった。図4.7に透過率 T(L)の計算結果を層数 L (すなわち媒質の厚さ)の関数として示す。図において実線は $r = 10^{-6}$ 一定として p をかえたとき, 点線は空孔が存在しない場合 ($p = \infty$) に r をかえたときの結果を示したものである。前述のごとく r は PLZT セラミクスにおいてだいたい $0 \sim 10^{-4}$ の範囲であるが, ここでは空孔が存在する場合の計算結果と比較するために, より大きな r の値についても計算結果を示した。また図の計算結果は結晶質層に吸収がない場合 ($\alpha = 0$) について示したもので, 光の減衰は各層の境界における多重反射と媒質表面の反射だけによって生ずる。この図より次の事が明らかである。

(i) 空孔が多いほど (p が小さいほど), また結晶の異方性が大きくて境界における反射率 r が大きいほどセラミクスの散乱が大きくなる。しかし, 反射率は $r \lesssim 10^{-3}$ 程度であるので, 結晶異方性の効果よりも空孔の存在の効果の方がより大きく散乱に寄与する。それゆえ, 透明なセラミクスを得るためには, まず残存する空孔を極力少なくする

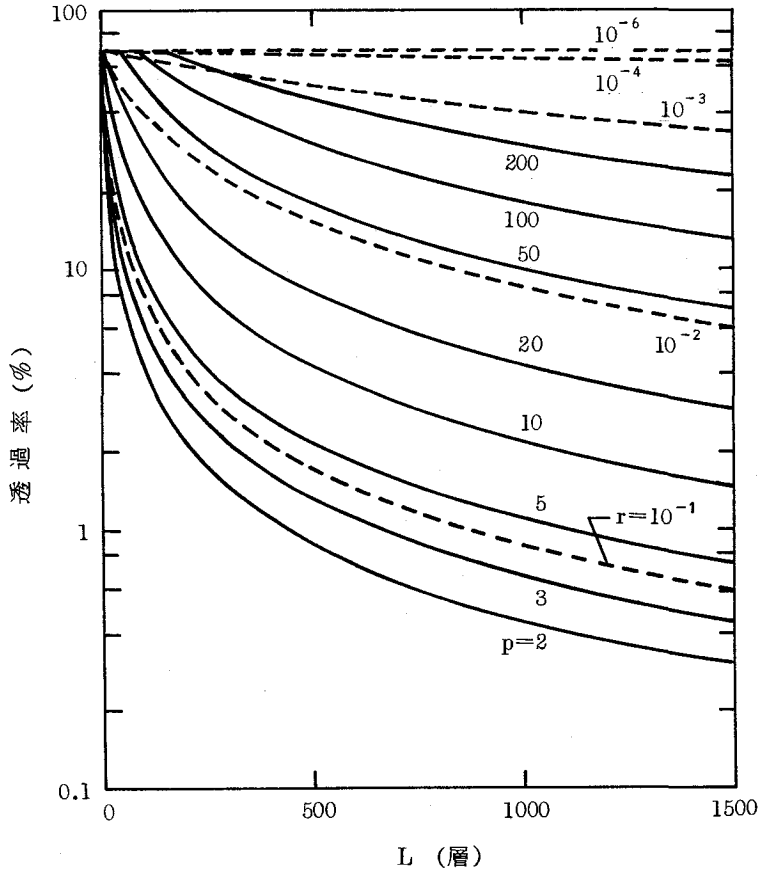


図 4.7　透過率の厚み依存性（吸収がない場合）

——— 空孔があるとき（$r=10^{-6}$一定）

- - - - - 空孔がないとき

ことが重要である。このことは経験的に知られているが，計算による評価はこれまでなされていなかった。

(ii) 透過率の厚み依存性は，媒質表面の反射損失を考慮に入れても明らかにLambert の法則からずれている。この傾向は散乱が大きいほど顕著である。図には示していないが，同様の結果は吸収がある場合（$\alpha \neq 0$）にも得られている。このような特性は，図 4.4 に示したように実際散乱の大きいセラミクスで観測されている。またHaertling も同様の実験

データを報告している[18]。このLambertの法則からのずれは，媒質表面の反射の影響で表面近くの多重反射が内部の多重反射と異なるために生ずるものと考えられる。

4.4.2 多重散乱の増倍効果

Lambertの法則からのずれは，媒質内での光の減衰が一様でないことを意味している。そこで，L層からなる媒質の透過率T(L)に対して

$$T(L)=\frac{(1-r_0)^2\exp(-\alpha' d)}{1-r_0^2\exp(-2\alpha' d)} \qquad (4.9)$$

となるように散乱と吸収を含むみかけの吸収係数α'を定義する。すなわち，光を吸収する結晶質層と光を反射する各層の境界からなる不均一な多重層を，みかけの吸収係数α'をもつ均一媒質と等価であると考える。α'は媒質の厚みの関数である。

α，p，rの値をかえて(4.5)～(4.9)式を計算すると，α'は散乱の係数sと吸収係数αの和よりも大きくなることが示される。ただし，sは吸収を含まない媒質($\alpha=0$)に対して(4.9)式より算出したα'である。このことは多重散乱によって吸収が実質的に増倍されることを意味しており，それゆえみかけの吸収係数α'を次式で表わすことができる。

$$\alpha' = s+(1+m)\alpha\frac{(L-L_p)h}{d} \qquad (4.10)$$

新たに導入したmを，多重散乱による吸収の増倍係数と呼ぶことにする。図4.8は，吸収と散乱によるmの変化を計算によって示したものである。図の実線，点線はそれぞれ図4.7と同じく$r=10^{-6}$一定にしてpをかえた場合および空孔が存在しなくて($p=\infty$)反射率rをかえた場合の結果を示している。この図から次のことが明らかになる。

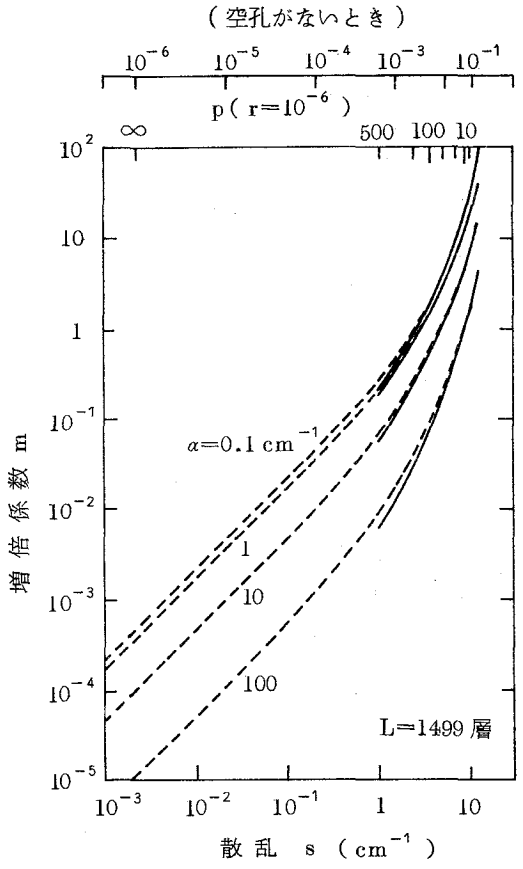


図 4.8　増倍係数 m と吸収および散乱の関係

——— 空孔があるとき（r＝10^{-6}一定）
----- 空孔がないとき

(i) 散乱が小さいときは，増倍係数 m の値も小さくて無視されるので，（4.10）式は

$$\alpha' = s + \frac{(L - L_p)h}{d}\alpha \qquad (4.11)$$

となる。すなわち，みかけの吸収係数 α' は散乱係数 s と吸収係数 α の単なる和として与えられる。

(ii) 散乱が大きくなると m の値も大きくなり，増倍効果が無視できなくなる。とくにこの効果は，吸収係数が小さいとき顕著に現われる。

(iii) 散乱のパラメータが異なっても，同じ大きさの散乱に対しては同程度のmの値が示される（図の実線，点線）。

多重散乱による吸収の増倍効果は，セラミクス内の多重反射によって光のビームがとじこめられると考えれば説明できる。セラミクスに入射した光は境界における反射によってくりかえし吸収され，その結果媒質内の単位長さ当りの吸収が増加する。散乱（反射）が大きいほど吸収をくりかえす光のビームが多くなり，mの値も大きくなる。また，個々の結晶質層の吸収係数αが小さいときは，単位光路長当りの光の減衰が小さいため，多重反射による吸収のくりかえしが何回も続く。したがって，この増倍効果は吸収が小さいほど顕著である。たとえば，吸収端付近の小さな吸収，不純物による吸収，光によって誘起された収収（フォトクロミック効果）などに対して増倍効果が大きく影響する。フォトクロミック吸収に及ぼす効果については5.6節で考察する。

4.5 吸収スペクトルの解析

前節の考察によれば，散乱が小さいときは増倍効果が無視されるので，光の減衰を散乱と吸収の効果に分けて取り扱うことができる。したがって透明なセラミクスでは，吸収スペクトルの解析が可能である。ところで，PZT系固溶体の吸収スペクトルに関してはこれまでに全く報告がなされていない。これは十分な大きさのPZT単結晶が育成できないからである[6]。このような材料においては，単結晶の代わりに透明セラミクスで吸収特性を調べるのも有力な一手段と考えられる。とくにPLZT 透明セラミクスでは任意のZ_r/T_i比をもつ固溶体が得られるので，組成依存性の系統的な解析が可能になる。ここではその一例として，図4.2に示した良好な透光性を有するセラミクス 9／80／20，9／65／35，9／50／50について吸収スペクトルを解析し，PLZT 固溶体の基礎吸収に関して実験的考察を行なう。この解析は，5.5節でフォトクロミック効果の機構を検討するときの基礎としても必要である。

図4.1に示した測定系を用い，温度をかえて透過率スペクトルを測定した。測定試料はいずれも散乱が少なく，Lambert の法則を満している。吸収が大きいとき，透過率Tは

$$T = \frac{(1-r_0)^2 \exp(-\alpha' d)}{1-r_0^2 \exp(-2\alpha' d)} \fallingdotseq (1-r_0)^2 \exp(-\alpha' d)$$

と近似できるので，散乱を含むみかけの吸収係数 α' は

$$\alpha' = -\frac{1}{d}\left[\ell n\, T - \ell n\,(1-r_0)^2\right] \qquad (4.12)$$

となる。実際には，$\ell n\,(1/T)/d$をフォトンエネルギーに対してプロットして，低エネルギー側（波長6000Å）で吸収が零となるように $\ell n\,(1-r_0)^2$ を求め，これを（4.12）式に代入して α'のスペクトルを算出した。したがって，α' のスペクトルは反射および散乱の波長依存性の効果を含むが，吸収の大きい高エネルギー域では吸収の波長依存性の方がはるかに大きいので，その効果を無視することができる。

種々の温度における PLZT 9／65／35 の吸収スペクトルを図4.9に示す。図4.10は，常温における各組成の吸収スペクトルを片対数でプロットしたものである。図によれば，吸収スペクトルは明らかに二つの部分に分けられる。低エネルギー域に見られるスペクトルは散乱によるみかけの吸収を表わしている。9／50／50は他の二組成に比べて大きな値を示しているが，これは前述の結晶異方性に基づく散乱である。一方高エネルギー域では，吸収係数がエネルギーに対して指数関数の依存性を示す。グラフの直線の傾きはZr／Ti 比をかえてもほぼ同じである。吸収係数の指数関数依存性は，しばしば単結晶の吸収端付近で観測されるUrbach's tail[19]と類似のものである。しかし，同じペロブスカイト型結晶構造の$SrTiO_3$[20]や$BaTiO_3$[21]の単結晶に比べ，図の直線の傾きはゆるやかである。

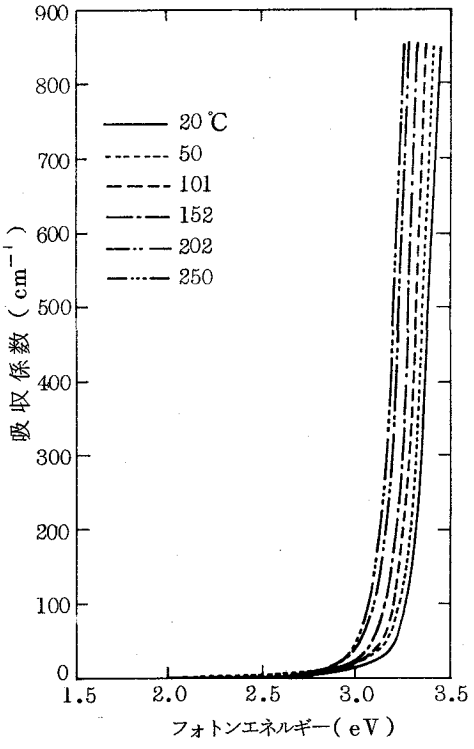


図4.9　PLZT 9／65／35 の吸収スペクトル

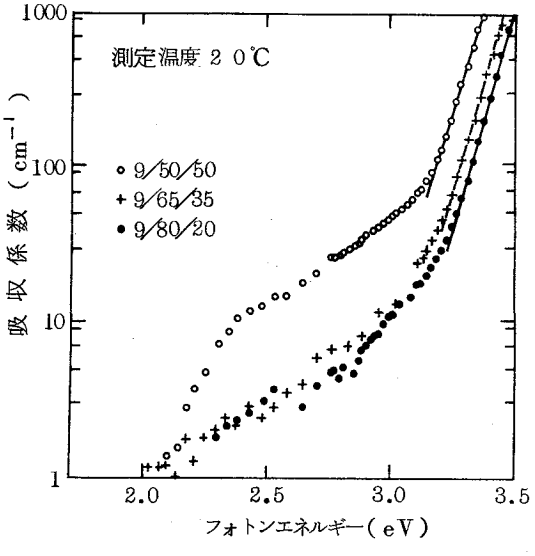


図4.10　各組成の吸収スペクトル

これは，(i)PLZT 各組成の固溶比（Pb／La 比，Zr／Ti 比）の場所的不均一性に基因する吸収端エネルギーの分布，(ii)多重散乱の効果などによるものと考えられる。

単結晶における Urbach's tail は吸収スペクトルのすそで現れる。帯間エネルギー E_g は一般にこの Urbach's tail が現れない十分大きな吸収域でのスペクトルのエネルギー依存性から外挿して求められる。しかしここに行なった実験では，1000 cm^{-1} より大きな吸収係数の測定は精度上困難であった。そこで帯間エネルギー E_g の一つの目安として，たとえば 9／65／35 について，図 4.9 の吸収スペクトルを高エネルギー側から直線近似して $\alpha = 0$ になるときのエネルギーを求めてみる。各組成について得られた E_g の温度依存性を図 4.11 に示す。図より E_g の温度係数は

PLZT	9／80／20 で	−0.8	meV／℃
	9／65／35 で	−0.72	meV／℃
	9／50／50 で	−1.0	meV／℃

である。これらの温度係数は組成によってばらついているが，立方晶構造の $BaTiO_3$ における値[21] −0.45 meV／℃ に比べて約 2 倍大きい。また，$BaTiO_3$ や $SrTiO_3$ で調べられた E_g の温度依存性はキューリ温度で約 30 meV のギャップを示すことが報告されている[21),22)]。図 4.11 で各試料のキューリ温度を矢印で示してあるが，PLZT ではこの温度におけるエネルギーのギャップが見られない。図のデータは，E_g を求めるときの直線

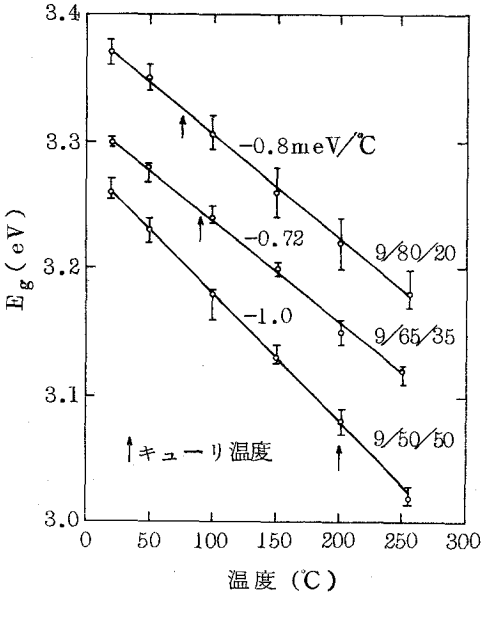


図 4.11　E_g の温度依存性

外挿の仕方によって２０～３０meV程度の誤差を含むため詳しく議論することができないが，次の解釈が可能である。すなわち図3.2に示したように，PLZT 固溶体セラミクス における比誘電率の温度依存性は$SrTiO_3$単結晶などのそれに比べて非常にブロードであり，相転移温度が分布をもったいわゆる"diffused phase transition"[23]が生じていると考えられる。それゆえキューリ温度におけるE_gのギャップ も明確に現われず，むしろこの温度付近でゆるやかな曲りを示すことが期待される。

図4.12は，常温におけるE_gをZr／Ti比に対してプロットしたものである。図で明らかなように，E_gは$PbZrO_3$と$PbTiO_3$の固溶比に強く依存しており，Zr／Ti 比の増大とともにE_gも大きくなる。Landらは，屈折率および複屈折がLa の置換量にあまり依存しないが，Zr／Ti比に大きく依存することを報告しており[9]，E_gの組成依存性と似ている。図よりPLZTのE_gは 3.2～3.4 eVである。単結晶の$PbTiO_3$，$PbZrO_3$のE_gはまだ調べられていないが，同じ結晶構造である$BaTiO_3$では3.38eV(∥c)，3.27eV(⊥c)，[21] $SrTiO_3$では，3.22eV[24]という値が報告されており，PLZTのE_gもこれに近い値である。$BaTiO_3$および$SrTiO_3$の電子帯構造は比較的よく調べられている[25]。計算によれば，価電子帯はOの２p軌道，伝導帯はTiの３d軌道によることが示され，帯間エネルギーE_gは主としてTiとOの結合に依存する。同様に考えれば，$PbTiO_3$のE_gはTiとOの結合に，$PbZrO_3$はZrとOの 結合に強く依存し，Zr／Ti比によってE_gが大きく変わることが理解される。し

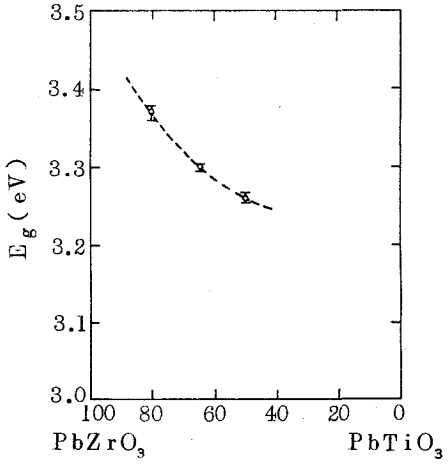


図4.12 常温におけるE_gの Zr／Ti 比依存性

La ＝ 9 atom%

かし，BaやSrに代ってPbがどの程度E_gに寄与しているかについてはさらに詳細な検討が望まれる。

4.6 結　　言

この章では，PLZT セラミクスの光散乱と光吸収に関する基礎特性の実験的考察を行なった。また，セラミクスの微細構造に基づいた簡単な多重層散乱モデルを示し，これを用いて散乱媒質中での吸収の解析方法について検討した。その結果，次の諸点が明らかにされた。

(i) セラミクスの光散乱は，その要因から光学的不均一性に基づく散乱と結晶粒の光学異方性に基づく散乱に分けて考えることができる。前者は作製方法を検討することにより極力少なくすることが可能であるが，後者は PLZT の組成に基づく本質的なものである。十分に焼結した セラミクスの光散乱は結晶粒界および分域壁における多重反射と屈折によって生じ，本質的に多重層散乱モデルで取り扱うことができる。

(ii) 散乱の大きいセラミクスでは Lambert の法則が成立しない。さらに，結晶粒における吸収も実質的に増倍される。この増倍効果は，多重散乱によって媒質内に光のビームがとじこめられるために生ずると考えることができる。この効果はとくに結晶粒の吸収が小さいとき顕著に現われる。

(iii) 散乱の小さいセラミクスでは Lambert の法則が成り立ち，多重散乱の増倍効果も無視されるので，吸収スペクトルの解析が可能である。吸収スペクトルより得られた PLZT セラミクスの帯間エネルギーは，Zr／Ti 比に依存しており 3.2 ～ 3.4 eV である。またその温度依存性は約 −0.7 ～ −1.0 meV／℃である。

本章で提案した散乱モデルは光散乱と吸収を同時に取り扱ったもので，セラミクス特有の光物性の解析に有効である。その一例を次章において，フォトクロミック効果の散乱依存性の解析で示す。

参　考　文　献

1) C. E. Land and P. D. Thacher, Proc. IEEE, **57**, 751 (1969).

2) R. E. Nettleton, J. Appl. Phys., **39**, 3646(1968).

3) G. A. Coquin, Program 1972 Annu. Meet. Opt. Soc. Amer., Paper WV15, 36(1972).

4) A. L. Dalisa and R. J. Seymour, Proc. IEEE, **61**, 981 (1973).

5) K. Tanaka, Y. Higuma, and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys. （投稿中）

6) S. Fushimi and T. Ikeda, J. Amer. Ceram. Soc., **50**, 129(1967).

7) J. R. Maldonado and H. M. O'Bryan, Jr., Ferroelectrics, **15**, 281(1973).

8) A. Kumada, K. Suzuki and K. Kitta, Proc. 6th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, Suppl. J. Japan Society of Applied Physics, **44**, 87(1975).

9) C. E. Land and P. D. Thacher, "Physics of Opto-Electronic Materials" ed. by W. A. Albers, Jr. (Plenum Press, New York, 1971) p.169.

10) G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 1(1971).

11) 田中克彦，浜川圭弘，脇野喜久男，南井喜一，小沢健二，電子通信学会電子部品・材料研究会　CPM 73−85(1973).

12) L. Rayleigh, Phil. Mag., **47**, 375(1899).

13) G. Mie, Ann. Physik, **25**, 377(1908).

14) D. H. Woodward, J. Opt. Soc. Amer., **54**, 1325 (1964).

15) C. Smart, R. Jacobsen, M. Kerker, J. P. Kratohvil, E. Matijević, J. Opt. Soc. Amer., **55**, 947(1965).

16) 田本祐作，余多分明男，応用物理， **43**，693(1974).

17) M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics" (Pergamon Press, London, 1970) 4th ed. p.51.

18) G. H. Haertling, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 303(1971).

19) F. Urbach, Phys. Rev., **92**, 1324(1953).

20) M. I. Cohen and R. F. Blunt, Phys. Rev., **168**, 929 (1968).

21) S. H. Wemple, Phys. Rev. B, **2**, 2679(1970).

22) K. W. Blazey, Phys. Rev. Lett., **27**, 146(1971).

23) V. A. Isupov, Soviet Phys. — Solid State **5**, 136 (1963).

24) T. A. Noland, Phys. Rev., **94**, 724(1954).

25) A. H. Kahn and A. J. Leyendeker, Phys. Rev. A, **135** 1321(1964).

第5章　フォトクロミック効果

5.1　緒　　言

PLZT透明セラミクスにおいてこれまでに知られている効果は，電気光学効果，電気光学散乱効果など，いづれもこの材料の強誘電的性質に基づくものである。本研究では，これらと全く性質を異にした新しい効果として，PLZTセラミクスにFeなどの不純物をドープすることによってフォトクロミック効果（photochromic effect）を観測することができた。[1)-3)] フォトクロミック効果は，これまでにも希土類元素をドープしたCaF_2，遷移金属元素をドープした$SrTiO_3$，$CaTiO_3$などの無機単結晶材料やスピロピランなどの有機材料，ハロゲン化銀を含むフォトクロミックガラスなどにおいて観測されている。[4),5)] しかし，これらの材料を光情報処理用素子として応用するとき，無機単結晶材料では大きな素子が容易に得られないことや有機材料では劣化の大きいことなどが難点とされている。PLZT透明セラミクスは，これらの欠点を補い，結晶性無機材料の特徴を生かした新しいフォトクロミック材料と言うことができる。

PLZTセラミクスで観測されたフォトクロミック効果は，その大きさがセラミクスの透光性に強く依存しており，また室温における退色時定数も非常に大きいことなどが，従来の無機単結晶材料におけるフォトクロミック効果と著しく異なる特徴である。本章5.3節および5.4節に，得られたフォトクロミック効果の基礎特性とその特徴について述べる。[1),2)] これらの基礎特性に基づいて，フォトクロミック機構のモデルを5.5節で検討する。[2)] 5.6節では，特徴の一つであるフォトクロミック効果の散乱依存性について，まず実験結果を述べ，ついでフォトクロミック機構のモデルと前章で述べた多重散乱モデルを用いて理論的解析を行う。[3)] さらにこの解析に基づいて，フォトクロミック効果をデバイスに応用するときの設計

基準を5.7節で考察する。[3)]

5.2 実験方法

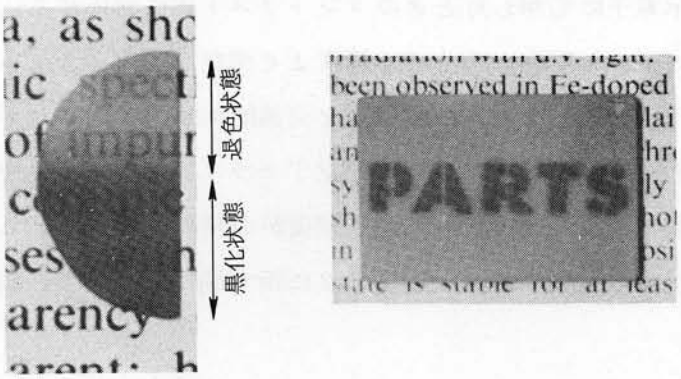
5.2.1 試料の準備

PLZT セラミクスのフォトクロミック効果を調べるために，PLZT 1 mol に対して Fe_2O_3 を 0.3 mol % ドープした試料を以下のようにして準備した。不純物をドープしていない PLZT では，素原料の調合式として（2.1）式が多く用いられているが，PLZT に Fe をドープすることによって新たに生ずる格子欠陥をも考慮に入れた組成式は，いまのところまだ確定されていない。そこで本実験では，次式により出発素原料の調合を行なった。

$$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3 + 0.3\,\mathrm{mol}\,\%\,Fe_2O_3 \quad (5.1)$$

透明セラミクスの作製法は第2章で述べたとおりであるが，この実験ではとくに製造工程中に他の不純物元素が混入しないように配慮した。また比較のため，従来の普通焼成法[6)]（最高焼成温度 1250~1300℃，保持時間2時間）によって不透明なセラミクスも作製した。得られたセラミクスを適当な大きさに切断したのち，ダイヤモンドペーストBで 0.1 ~数 mm の厚さに光学研磨し，さらに空気中において 600℃で2時間アニールを施して実験用試料とした。

このようにして作製した PLZT セラミクスでは，図5.1に示すように フォトクロミック効果を観測することができた。図の(a)は透明セラミクス，(b)は普通焼成法で作製した不透明セラミクスの一例を示したもので，ともに白い部分がもとの状態，黒い部分および黒い文字は晴天時の太陽光に5秒間露光して黒く変色した状態を表わしている。この変色状態は室温においてきわめて安定であり，著者らの経験では暗室中に3年間放置しておいてもなお書き込まれた文字を読みとることができる。この文字を消すためには，セラミクスを200℃で数分間熱処理すればよい。



(a)　　(b)

図 5.1　Feをドープした PLZT セラミクスのフォトクロミック効果

(a) 透明セラミクス（厚さ 0.32 mm）
(b) 普通焼成法で作製した不透明セラミクス
黒い部分および黒い文字は、太陽光に5秒間露光して黒化した状態を示している。

5.2.2　フォトクロミック効果の測定法

PLZT セラミクスに励起光を照射すると，フォトクロミック効果に基づいて試料の透過率および反射率が減少する。そこで，フォトクロミック効果の大きさを励起光照射による透過率変化の対数値で定義する。この値は，光照射によって誘起された光学濃度（optical density）の変化分 ΔD を表わす。

$$\Delta D = \ell n\ (T_1/T_2) \qquad (5.2)$$

ここで，T_1，T_2 はそれぞれ励起光照射前および照射後の試料の透過率である。また反射法で測定する場合は，同様にして反射率変化の対数値 $\ell n\ (R_1/R_2)$ で効果の大きさを定義する。R_1，R_2 は励起光照射前および照射後の反射率である。$\ell n\ (R_1/R_2)$ は，フォトクロミック効果を反

射型画像表示素子に応用したときのコントラスト比に対応する。

一般にこのような変化の大きさを精度よく測定する方法として，励起光の照射をON−OFFさせたときの変化量を交流的に検出する方法が多く用いられている。しかしFeをドープしたPLZTセラミクスでは，すでに述べたように励起光照射による変色状態の熱的回復が非常に遅いため，この方法を適用することができない。そこで，図5.2に示す測定系により，励起光照射前

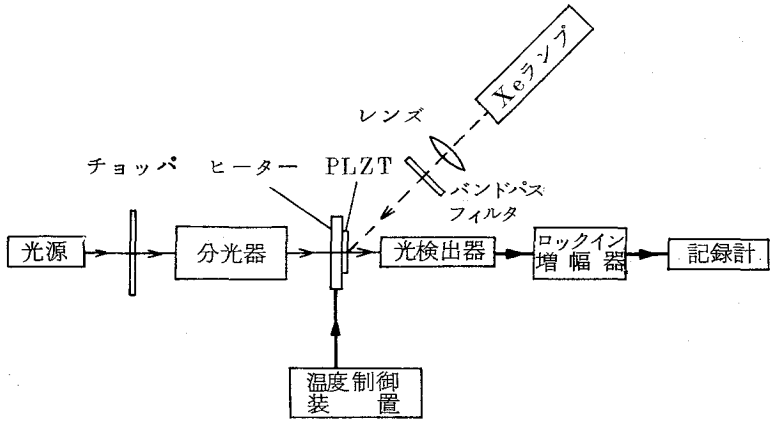


図5.2　フォトクロミック効果の測定系

図は透過法の場合を示す。反射法の場合は、
検出光の入射方向が異なる。

後あるいは励起光照射中の透過率変化，反射率変化を直流的に測定した。励起光源として500Wのキセノンアークランプ（ウシオ電機製）を用い，波長3200～5100Å（予備実験によれば，波長4200～4800Åの光が励起に最も有効であった）のバンドパスフイルタを通して試料を励起した。試料を温度制御の可能なヒーターの上にセットして，透過光強度または反射光強度を光電子増倍管で検出し，ロックイン増幅器（PAR社製HR−8型）で測定した。同一試料についてフォトロミック効果の特性をくりかえし測定する場合は，変色状態にある試料を200℃で20分間熱処理して完

全にもとの熱的安定状態にもどし，これを励起前の標準状態とした。

5.3　透過率スペクトルとフォトクロミックスペクトル

Feをドープした PLZT セラミクスの透過率スペクトルを図 5.3に示す。この透過率スペクトルおよび次にに述べるフォトクロミックスペクトルの測定では，測定中に短波長の光によって試料が励起されるのをさけるため，十分に弱い光を用いて長波長側よりスペクトルを測定した。4.5節でも述べたように，不純物をドープしていない(a)PLZT 9／50／50は約3800Å付近に透過率の立ち上がりを示す。PLZTにFeをドープすると，図の(b)，(c)に見られるように透過率の立ち上がりが約4500Å付近に移動し，セラミクスはFe のドープ量に応じて黄緑色または黄褐色を呈する。これは電子帯構造の禁止帯域にFeの不純物レベルが形成されたためと考えられる。また，Feをドープした PLZT セラミクスにおいても，(b) 9／50／50は(c) 5／50／50より良好な透光性を示す。

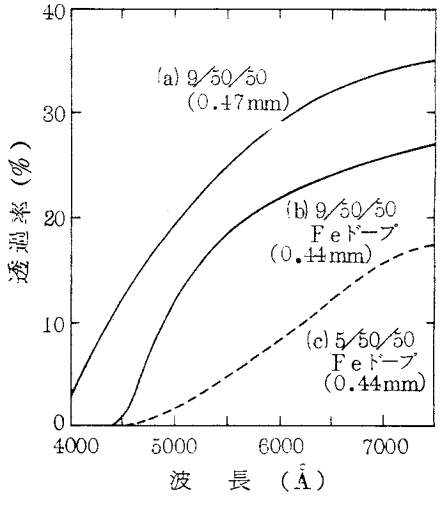


図 5.3　透過率スペクトル

これらの試料に励起光を照射して得られたフォトクロミックスペクトルの一例を図 5.4に示す。このスペクトルは以下の手順で測定した。

(i)　試料を200℃で20分間熱処理したのち，室温に冷えるまで暗所に放置する。

(ii)　この試料を図 5.2の測定系にセットして，励起光照射前の透過率 T_1 のスペクトルを長波長側より測定する。

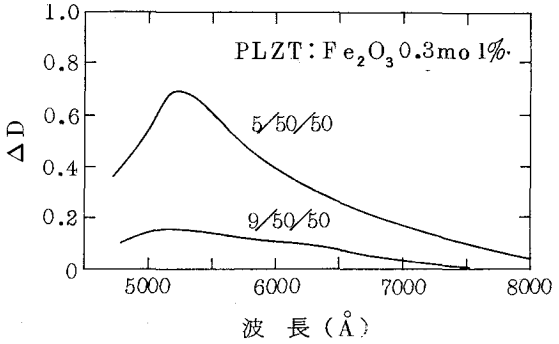


図 5.4　フォトクロミックスペクトル

試料厚さ＝ 0.44 mm

(iii) 次に試料をセットしたまま励起光を２０分間照射する。5.4節で述べるが，励起光の照射をやめた後最初の数分間で黒化した状態がいく分急激に退色する。これによる誤差を除くため，照射後２０分間光をあてないで放置する。

(iv) その後の１５分間で透過率 T_2 のスペクトルを長波長側より測定する。各波長において誘起された光学濃度 ΔD を（5.2）式により算出する。

得られたフォトクロミックスペクトルは，５２００Å付近にブロードなピークを示し，ほぼ可視光波長の全域に広がっている。それゆえ，明るい黄緑色または黄褐色を帯びたセラミクスは励起光の照射によって黒く変色する。このスペクトルで注目すべきことは，ピークの大きさが励起光照射前のセラミクスの透光性に強く依存することである。すなわち，PLZT 5／50／50は 9／50／50に比べて透光性が低いが，大きなフォトクロミック効果を示している。これはPLZT セラミクスにおけるフォトクロミック効果の最も大きな特徴の一つであり，5.6節で詳しく議論する。

5.4　光黒化特性と熱的退色特性

フォトクロミック効果の大きさは，励起光の強度にも依存する。図5.5は，

励起光の照射によってセラミクスが黒化する様子を，励起光強度をパラメータとして示したものである。この測定では，励起光を連続的に照射しながら，6020Åの単色光でΔDの時間的変化を検出した。励起光を照射すると，ΔDは最初の数分で急激に増加する。励起光強度が弱い場合，その時間的変化は比較的ゆるやかである。これは励起光照射による黒化の効果に加えて，室温における熱的退色効果が同時に存在するためであると考えられる。図5.5より

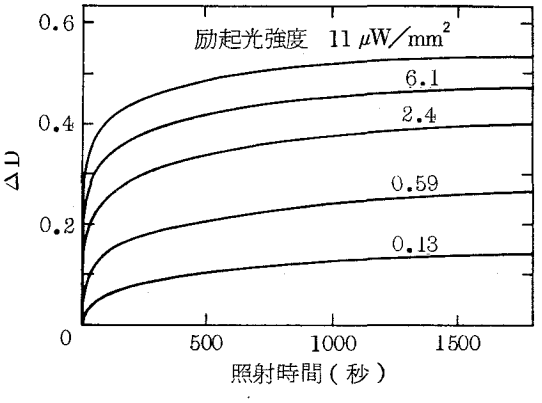


図5.5　光黒化特性

PLZT 5/50/50，Fcドープ
（厚さ1.05mm）

ある光学濃度ΔDを誘起するに必要な励起光強度I_eとその照射時間t_eとの関係をプロットすると，図5.6のようになる。これより，両者の関係は

$$t_e = K \cdot I_e^{-\gamma} \qquad (5.3)$$

で表わされることがわかる。ここで，Kは光学濃度の大きさを表わす比例定数であり，γは直線の勾配を表わす。もし$\gamma = 1$であれば，$I_e \times t_e = K$（一定）となり，エネルギー比例則が成り立つ。

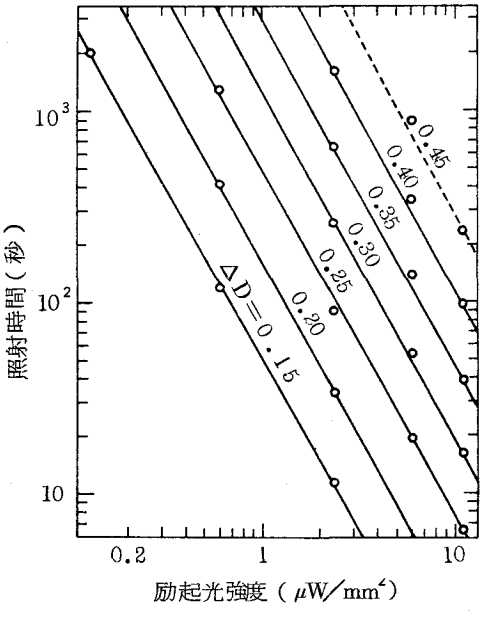


図5.6　励起光強度と照射時間の関係

しかし，上述の場合，熱的退色効果が光による黒化の速さを減じているため，図から求めたγの値は約1.8である。このことは，励起光強度を強くすると黒化の応答が速くなるばかりでなく，一定の光学濃度を誘起するに要する照射エネルギーも少なくてよいことを意味している。

図5.7は，光黒化および熱的退色の時間変化の様子を，試料の温度を変えて示したものである。ここでは励起光強度を11 μW／mm² 一定に選び，6020Åの検出光に対するΔDの変化を測定した。試料の温度をあげると，図5.4に示すフォトクロミックスペクトルは全体に長波長側に移行するが，この効果は波長6020ÅにおけるΔ Dにほとんど影響を与えないので，無視することができる。図5.7によれば，ΔDは室温（26℃）で励起光を1800

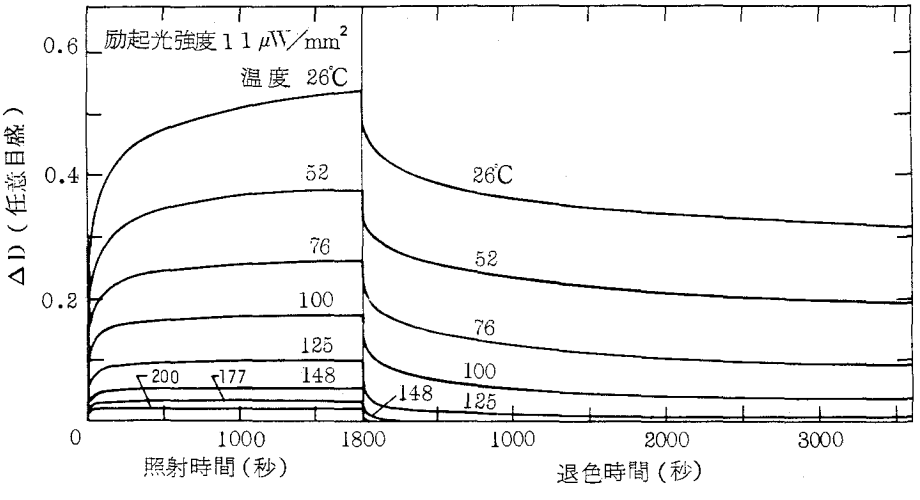


図5.7　光黒化特性および熱的退色特性

PLZT 5/50/50，Feドープ
（厚さ1.05mm）

秒照射しても飽和の状態に達しないが，試料の温度を上げて，たとえば200℃で照射するとわずか数秒以内で飽和の状態に達する。しかし，200℃で得られたΔDは室温の場合に比べてかなり小さい。これは，高温で熱的退色効果が大きく作用するためであると考えられる。1800秒照射したときのΔDの

値を温度Tの逆数に対してプロットすると，図5.8のようになる。図より，高温におけるΔDは

$$\Delta D = K \cdot \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right) \qquad (5.4)$$

なる式で表わされることがわかる。ここで，Kは比例定数，kはボルツマン定数である。また図の勾配より$E_s = 0.32$ eVである。この値については，5.5節で考察する。図において，100℃以下の低温ではΔDが直線からずれているが，これは励起光を1800秒照射したときのΔDがまだ飽和の状態に達していないからである。

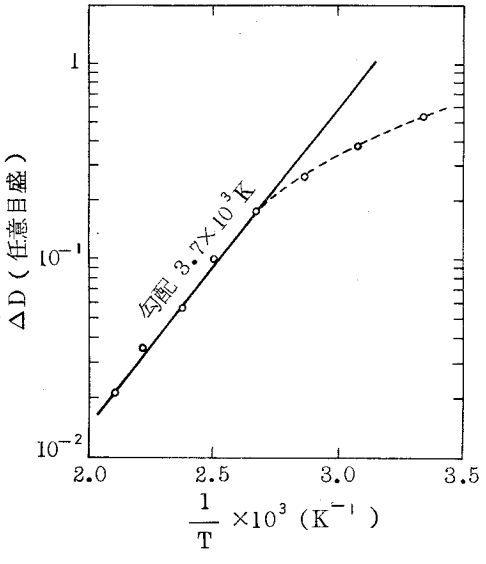


図5.8　ΔDと1／Tの関係

図5.7において，励起光の照射をやめると，誘起された光学濃度ΔDは最初の数秒で急激に減少し，そののち次第にゆるやかな減少を続ける。退色速度は室温よりも高温の方が速い。たとえばΔDが0.5であるようなセラミクスは，室温で放置しておく限り容易にもとの状態にもどらないが，これを200℃に加熱するとわずか1分以内で完全にもとの状態にもどる。室温における退色速度はきわめて遅く，それゆえ5.2節で述べたように，実際3年以上の長期間にわたって画像を記録しておくことも可能である。一般にCaF_2や$SrTiO_3$などの単結晶フォトクロミック材料の退色時定数は数秒～数週間である。[7),8)] これに比べて，FeをドープしたPLZTセラミクスは非常に大きな退色時定数を有しており，不揮発性に近い記憶効果をもった素子としての応用が期待される。

5.5　フォトクロミック効果の機構

5.5.1　機構のモデル

ここでは，前節までに述べた実験結果をもとにして，フォトクロミック効果の機構について考察する。固体における吸収や発光などの光学特性に比べて，一般にフォトクロミック効果の理論的取り扱いはまだ十分でない。ただ，希土類元素をドープした CaF_2 単結晶では鋭い吸収スペクトルが観測されるため，フォトクロミック効果の機構に関して比較的よく現象論的説明がなされている。[9)-11)] しかしながら，Fe をドープしたPLZTセラミクスで得られるフォトクロミックスペクトルは，可視光波長の全域にわたる非常にブロードな特性を示しており，上のモデルを直接応用することはできない。

PLZT セラミクスで観測されるこのブロードなスペクトルについて，次の二つの解釈が可能である。その一つは，4.4節で述べたようにセラミクスの多重散乱が吸収に及ぼす効果である。他の一つは，多量にドープしたFeがPLZT の電子帯構造の価電子帯近くに広く分布した不純物レベルを形成しており，このレベルからの電子の遷移に基づいてフォトクロミック吸収が生ずるというモデルを考えることである。Faughnan と Kiss は，遷移金属元素をドープした $SrTiO_3$ 単結晶において同様のブロードな フォトクロミックスペクトルを観測している。[12),13)] 彼らのEPR の測定によれば，ドープしたFe の多くは熱的安定状態において Fe^{3+} イオンとして存在しており，励起光の照射によって Fe^{4+} イオンになることが示される。そこでPLZT セラミクスにドープしたFe も同様の振舞いを示すものと仮定して，フォトクロミクス効果の機構を説明するために図5.9に示すモデルを考えてみる。

前章で述べた吸収スペクトルの解析によれば，不純物をドープしていないPLZT セラミクスの帯間エネルギーは 3.2 ～ 3.4 eV である。PLZTにFeをドープすると，図5.3に見られるように吸収端は 4500Å（～2.8 eV）付近に移動する。このFe のドープによって生じた吸収は，Fe^{3+} イオンのレベルから伝導帯への電子の遷移（図5.9の(b)）に基づくものと考えることが

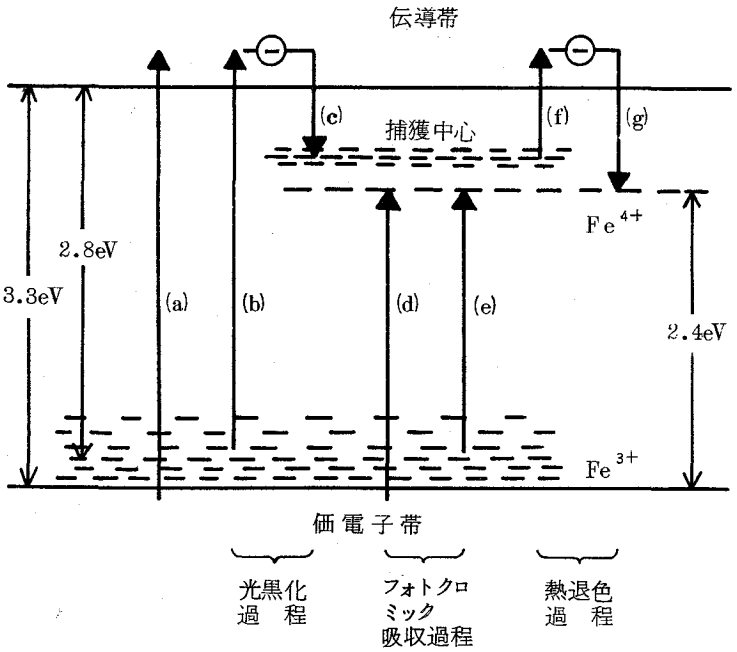


図 5.9　フォトクロミック機構のモデル

できる。

CaF_2 や $SrTiO_3$ などのフォトクロミック材料では，二種類の不純物元素をドープすることが多い。たとえば，Faughnan らは $SrTiO_3$ に Fe と Mo をドープしている。[20] この場合 Mo は電子の捕獲中心（trapping center）として働くものと考えられている。本研究における PLZT セラミクスでは，Fe 以外にこのような捕獲中心となる不純物元素を意識的にドープしていない。しかし出発素原料に混入している不純物元素，あるいはドープした Fe^{3+} イオンが Ti^{4+} イオンまたは Zr^{4+} イオンの格子位置と置換することによって生じた酸素欠陥が，伝導帯の下に捕獲中心を形成することが考えられる。

電子帯構造を上述のごとく考えると，フォトクロミック効果の光黒化の過程を次のように説明することができる。すなわち，Fe をドープした PLZT セラミクスに吸収端付近の波長 4200～4800Åの光を照射す

ると，Fe^{3+}イオンの不純物レベルから伝導帯へ電子が励起され（図5.9の(b)）Fe^{3+}イオンはFe^{4+}イオンと電子に分かれる。

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + e^{-} \qquad (5.5)$$

伝導帯に励起された電子の多くはすぐにFe^{4+}イオンと再結合してもとのFe^{3+}イオンにもどるが，電子の一部は捕獲中心に捕えられる（図の(c)）ため，Fe^{4+}イオンが生成される。このFe^{4+}イオンは，伝導帯の下にアクセプタ(acceptor）として働く新たな不純物レベル，すなわち着色中心（color center）を形成する。励起光の照射によって誘起されたフォトクロミック吸収は，この新たな不純物レベルへの電子の遷移に基づくものと考えられる。図5.4に示したフォトクロミックスペクトルを考え併せると，5200Å（2.4 eV）付近のピークは価電子帯からFe^{4+}イオンのレベルへの電子の遷移（図の(d)）に対応し，長波長側に伸びたブロードな吸収スペクトルは価電子帯の上に分布しているFe^{3+}イオンのレベルからFe^{4+}イオンのレベルへの電子の遷移（図の(e)）によるものと解釈することができる。

セラミクスの黒化した状態は熱処理によってもとの状態にもどる。この退色過程は上述の光黒化の過程の逆で説明することができる。励起状態にあるFe^{4+}イオンと捕獲中心に捕えられている電子はそれぞれ局在しており，室温においては容易に再結合することができないが，セラミクスを加熱すると捕獲中心にある電子は熱励起されて伝導帯に移り（図の(f)），Fe^{4+}イオンと再結合する。すなわち（5.5）式の逆過程によりFe^{4+}イオンはもとのFe^{3+}イオンになり，フォトクロミック吸収がなくなる。

5.5.2 熱活性化エネルギー

上に示したモデルによれば，退色の速さは再結合過程の熱活性化エネルギーすなわち伝導帯と捕獲中心のエネルギーレベルの差に依存することがわかる。ここでは，フォトクロミック効果の温度依存性を表わす理論式を導き，これより熱活性化エネルギーを求めて，黒化状態の熱的安定性について考察

する。

セラミクスに励起光を照射している状態では，光黒化と熱的退色の両過程が同時に存在する。そこで，フォトクロミック効果の着色中心となるFe^{4+}イオンが光励起によって単位時間に生成される割合と，再結合して単位時間に消滅する割合を計算してみる。励起光照射前の完全に退色している状態におけるFe^{3+}イオンの濃度をN_Dとし，この状態でFe^{4+}イオンは存在しないものとする。これに励起光を照射すると同数のFe^{4+}イオンと電子が生成される。生成されたFe^{4+}イオンの濃度をN_F，捕獲中心に捕えられた電子の濃度をn，伝導帯に残っている電子の濃度をn′とすると，これらの間には，

$$N_F = n + n' \qquad (5.6)$$

が成り立つ。生成されたFe^{4+}イオンの一部は伝導帯の電子と再結合する。それゆえ，Fe^{4+}イオンが単位時間に増加する割合は，励起光照射によって単位時間に生成される割合gと再結合によって単位時間に消滅する割合との差で与えられる。

$$\frac{dN_F}{dt} = g - \frac{n'}{\tau_F} \qquad (5.7)$$

ここで，τ_Fは再結合過程(g)に対する電子の寿命である。一方，捕獲中心に捕えられている電子の単位時間当りの増加は，単位時間に捕獲される電子と伝導帯へ熱励起される電子との差で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n'}{\tau_T} - \frac{n}{\tau'_T} \qquad (5.8)$$

ここで，τ_T, τ'_Tはそれぞれ捕獲過程(e)および熱励起過程(f)に対する電子の寿命である。寿命τ_F，τ_Tは，電子の熱速度をv，Fe^{4+}イオンに対する自由電子の捕獲断面積をσ_F，捕獲中心に対する自由電子の捕獲断面積をσ_T，

捕獲中心の濃度をN_Tとするとき，次式で表わされる。

$$\tau_F = \frac{1}{v\,\sigma_F N_F} \qquad (5.9)$$

$$\tau_T = \frac{1}{v\,\sigma_T (N_T - n)} \qquad (5.10)$$

また，寿命τ'_Tは熱励起に対する振動因子νと熱活性化エネルギーΔEを用いて

$$\tau'_T = \frac{1}{\nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \qquad (5.11)$$

で表わされる。さらにFe^{4+}イオンの生成割合gは励起光強度I_eとFe^{3+}イオンの濃度$(N_D - N_F)$に比例しており

$$g = \eta I_e (N_D - N_F) \qquad (5.12)$$

で表わされる。ここで，ηは量子効率を含んだ比例定数である。光黒化過程と熱的退色過程の定常状態におけるFe^{4+}イオンの濃度N_Fは，(5.7)式と(5.8)式で

$$\frac{dN_F}{dt} = 0, \qquad \frac{dn}{dt} = 0$$

として，(5.6)式，(5.9)～(5.12)式を代入することにより求めることができる。

ところで，前節の実験において，励起光強度I_eは11 $\mu W/mm^2$程度でそれほど強くない。また，PLZTセラミクスには多量のFeをドープしており，捕獲中心も十分に多いと考えられる。それゆえ，光照射によって生成されたFe^{4+}イオンおよび励起された電子の濃度は，Fe^{3+}イオンや捕獲中心の濃度に比べて十分に小さい。すなわち

$$\left.\begin{array}{l} N_F \ll N_D \\ \\ n \ll N_T \end{array}\right\} \qquad (5.13)$$

である。この条件のもとに定常状態におけるFe^{4+}イオンの濃度N_Fを計算すると，近似的に次式のようになる。

$$N_F = \left(\frac{\eta I_e N_D}{v \sigma_F \nu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \left[v\sigma_T N_T + \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]^{1/2} \qquad (5.14)$$

捕獲中心の濃度N_Tが大きいので，（5.10）式よりτ_Tは小さい。したがって，伝導帯に励起された電子の多くはすぐに捕獲中心に捕えられ，わずかの電子のみが伝導帯に存在することになる。すなわち，

$$n' \ll n \qquad (5.15)$$

あるいは，定常状態では（5.8）式で$dn/dt = 0$であるから

$$\tau_T \ll \tau'_T \qquad (5.16)$$

となり，これより

$$v\sigma_T N_T \gg \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (5.17)$$

が成り立つ。この条件を用いると（5.14）式は次のように簡単になる。

$$N_F = \left(\frac{\eta I_e N_D N_T \sigma_T}{\nu \sigma_F}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \qquad (5.18)$$

観測されるフォトクロミック効果は，価電子帯およびFe^{3+}イオンのレベルにある電子が着色中心であるFe^{4+}イオンのレベルへ遷移することによって生ずるものであると考えているから，光照射によって誘起される光学濃度ΔDはN_Fに比例する。

$$\Delta D \propto \left(\frac{\eta I_e N_D N_T \sigma_T}{\nu \sigma_F}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \qquad (5.19)$$

（5.19）式で，η，ν，σ_F，σ_Tはexp（$\Delta E/2kT$）に比べてそれほど大きな温度依存性を示さない。したがって，ΔDの温度依存性は主としてexp（$\Delta E/2kT$）で表わされることがわかる。同様の温度依存性は，さきに示した（5.4）式で実験的にも得られている。（5.4）式と（5.19）式より

$$\Delta E \approx 2E_s \qquad (E_s = 0.32\ \mathrm{eV}) \qquad (5.20)$$

である。これより，FeをドープしたPLZTセラミクスにおける熱活性化エネルギーは約0.64 eVと概算される。このエネルギーは室温における熱エネルギー（$kT \approx 0.026$ eV）に比べて十分に大きく，それゆえ光照射によって黒化した状態は，室温に放置しておく限り容易にもとの状態にもどらないことが理解される。

以上の解析では，セラミクスの光散乱が小さくて，観測されるフォトクロミック効果の大きさΔDが近似的に着色中心の濃度N_Fに比例すると考えた。しかし，セラミクスの散乱が大きくなると，第4章で述べたように多重散乱の増倍効果が無視できなくなるため，ΔDは必ずしもN_Fに比例しなくなる。この場合の取り扱いについては次節で述べる。

5.6 フォトクロミック効果の厚み依存性と多重散乱の効果

5.6.1 実験結果

PLZTセラミクスで観測されるフォトクロミック効果は，試料が厚くなると大きくなる。また，図5.4に示したように，光散乱の大きい試料で大きな効果が得られている。こうした特性を明らかにするため，表4.1に示した散乱の大きさが異なる各試料について，フォトクロミック効果の試料厚み依存性および散乱依存性を調べた。この測定では，検出光として，6020Åの単色光を用い，検出器の開口角を1°にセットした。

図5.10に，透過法で測定した結果を示す。図で見られるように，フォ

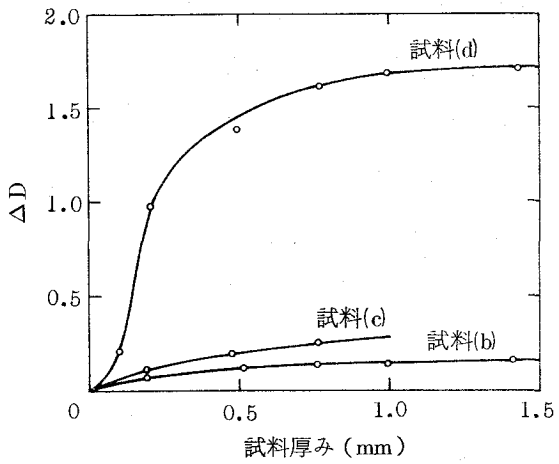


図 5.10　フォトクロミック効果の厚み依存性（透過法）

試料(b)，(c)，(d)の順に散乱が大きくなる（表 4.1 参照）

トクロミック効果の大きさΔD は試料の厚さとともに増大し，次第に一定値に近づく。また，散乱の大きな試料(d)は，散乱の小さい試料(b)，(c)に比べてかなり大きな効果を示している。図 5.11 は，反射法で測定したフォ

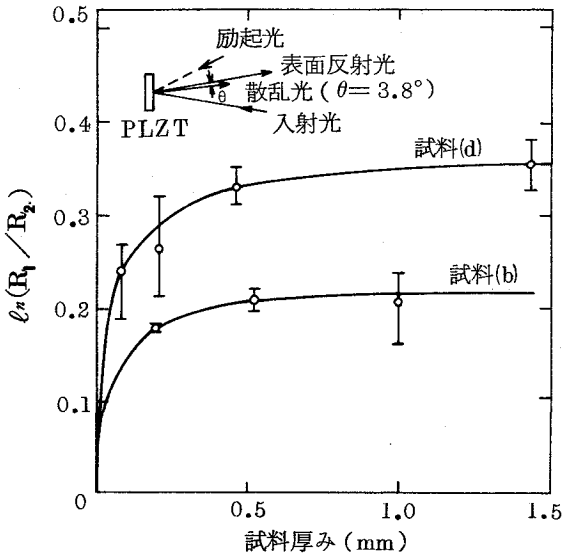


図 5.11　フォトクロミック効果の厚み依存性（反射法）

試料(d)は(b)より散乱が大きい（表 4.1 参照）

トクロミック効果の厚み依存性を示したものである。測定に用いた検出光および検出器の開口角は透過法の場合と同じである。ただし反射法の場合には，図のさし絵に示すように試料表面の反射光からわずかにずれた方向（実際の測定では 3.8°ずれた方向）の散乱光を検出して，光照射による反射率変化を測定した。これは，5.7節で詳しく述べるが，表面反射光が含まれると反射率変化が小さくて精度よく測定できないからである。反射法の場合にも，試料が厚くなるとフォトクロミック効果の大きさは増大して，次第に飽和値に達する。また，散乱の大きな(d)の試料は散乱の小さい(b)の試料に比べて大きな効果を示している。

5.6.2 理論的解析

ここでは，4.4節に述べた多重層散乱モデルを用いて，上に示したフォトクロミック効果の散乱依存性および試料厚み依存性の理論的解析を行う。

（5.14）式によれば，光励起過程と熱的退色過程の定常状態における着色中心の濃度N_Fは，励起光強度I_eとドープしたFe^{3+}イオンの濃度N_Dの½乗に比例する。

$$N_F \propto (I_e \cdot N_D)^{1/2} \qquad (5.21)$$

Fe^{3+}イオンは，励起光を吸収して伝導帯の電子と着色中心のFe^{4+}イオンに分かれる。それゆえ，（5.13）式の$N_F \ll N_D$なる仮定のもとでは，PLZT セラミクスの励起光に対する吸収係数α_eはN_Dに比例する。さらに，セラミクスの散乱が大きいときは，4.4節で述べたように多重散乱の増倍効果が効いてくるため，セラミクスの実際の吸収は（1＋m）倍される。したがって，（5.21）式は

$$N_F = K[(1+m)\alpha_e I_e]^{1/2} \qquad (5.22)$$

のように表わすことができる。ここで，Kは比例定数である。励起光の照射によって誘起される吸収は，価電子帯およびFe^{3+}イオンのレベルからFe^{4+}イオンのレベルへの電子の遷移に基づくものであると考えられるから，

その吸収係数 α_{ind} は直接 N_F に比例する。

$$\alpha_{ind} = C\left[(1+m)\alpha_e I_e\right]^{1/2} \qquad (5.23)$$

ここで，Cは比例定数である。

励起光強度 I_e は吸収および散乱によって次第に減衰するため，(5.23)式で計算される α_{ind} もセラミクス媒質中で分布した値を示す。フォトクロミック効果の試料厚み依存性は，この α_{ind} の分布に基づくものである。ところで，第4章で述べたように，セラミクスの散乱が大きいとき光の減衰はLambertの法則に従わないから，セラミクス媒質中の励起光強度の分布を正確に求めることは困難である。それゆえここでは(4.9)式で定義したみかけの吸収係数 $\alpha'_e(d)$ を用いて，セラミクスの表面から深さ x だけ離れた点における励起光強度 $I_e(x)$ を近似的に計算する。

$$I_e(x) = \frac{1 - r_{0e}}{1 - r_{0e}^2 \exp(-2\alpha'_e d)} \times \left[\exp(-\alpha'_e x) + r_{0e}\exp(-2\alpha'_e d + \alpha'_e x)\right] I_{0e} \qquad (5.24)$$

ただし，r_{0e} はセラミクス表面の反射率，I_{0e} はセラミクス表面に入射する励起光の強度である。この(5.24)式を(5.23)式に代入すれば，フォトクロミック吸収の分布 $\alpha_{ind}(x)$ が求められる。

散乱媒質全体で得られるフォトクロミック効果は，多重層散乱モデルの計算方法を適用して求めることができる。まず，励起光照射前のL層媒質の透過率 $T_1(L)$ を $\alpha_j = 0$ として(4.5)～(4.8)式により計算する。ついで，励起光照射後の $T_2(L)$ を $\alpha_j = \alpha_{ind}(x)$ として同様に計算する。フォトクロミック効果の大きさ，すなわち励起光照射前後の光学濃度差 ΔD は，定義により次式で与えられる。

$$\Delta D = \ln\left[T_1(L)/T_2(L)\right] \qquad (5.25)$$

図5.12は，以上の計算によって得られたΔDの厚み依存性を，散乱の大きさをパラメータに選んで示したものである。図から明らかなように，媒質の厚み（図では層数L）が増加すると，ΔDは最初急に増加し，ついで次第に飽和状態に近づく。また，散乱が大きいほどΔDも大きい。計算結果に見られるこうした特性は，図5.10に示した実験結果と定性的によく一致している。図5.13は，厚みを一定（L＝1499層）にしたときのΔDの散乱依存性を，励起光に対する吸収係数 α_e をパラメータに選んで

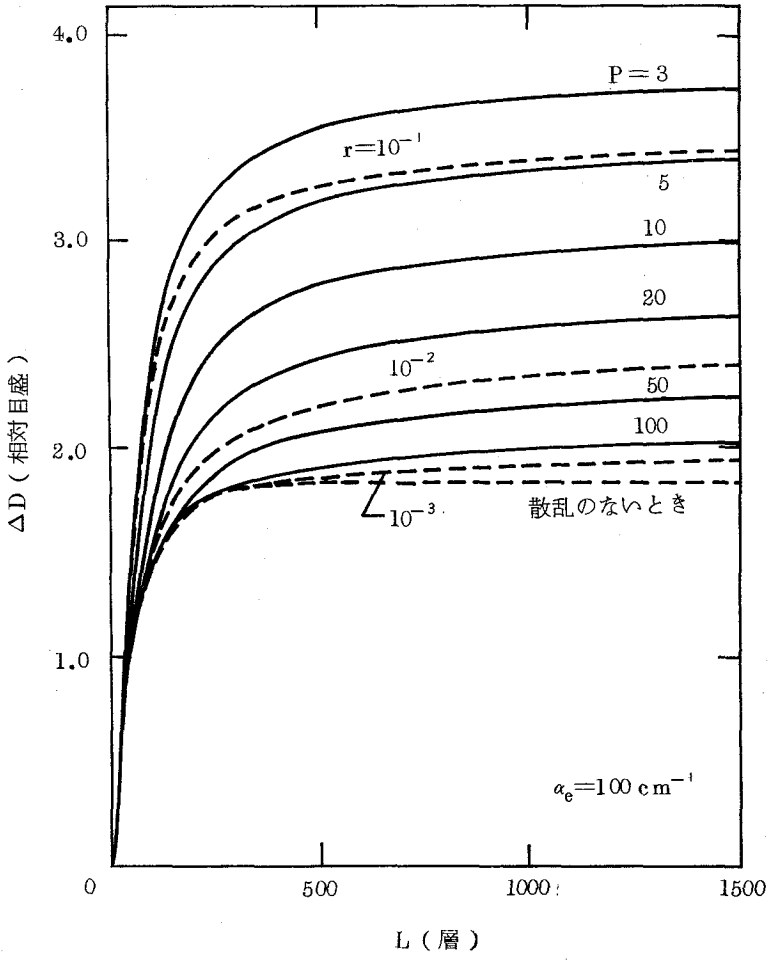


図5.12　ΔDの厚み依存性

——— 空孔があるとき（r＝10⁻⁶一定）
---- 空孔がないとき

示したものである。散乱が小さいとき（$s \leqq 1\ cm^{-1}$），ΔDは散乱によらずほぼ一定である。散乱が大きくなると（$s > 1\ cm^{-1}$），多重散乱の増倍効果によりΔDは非常に大きくなる。散乱によるΔDの増倍現象は吸収係数α_eが小さいとき顕著であり，これは図4.8に示した増倍係数m が小さな吸収に対して大きな値を示すことと対応している。

反射法によるフォトクロミック効果も，同様にして計算することができる。（4.5）～（4.8）式および（5.23）式，（5.24）式を用いて励起光照射前後の反射率$R_1(L)$，$R_2(L)$求め，フォトクロミック効果の大きさをコントラスト比ℓn〔$R_1(L)/R_2(L)$〕で評価する。得られた計算結果を図5.14，図5.15に示す。計算に用いた定数は透過法の場合と同じである。反射法の場合にも媒質の厚みを増すと，フォトクロミック効果の大きさは最初急に増加し，ついで次第に飽和値に近づく。この様子は，やはり図5.11に示した実験結

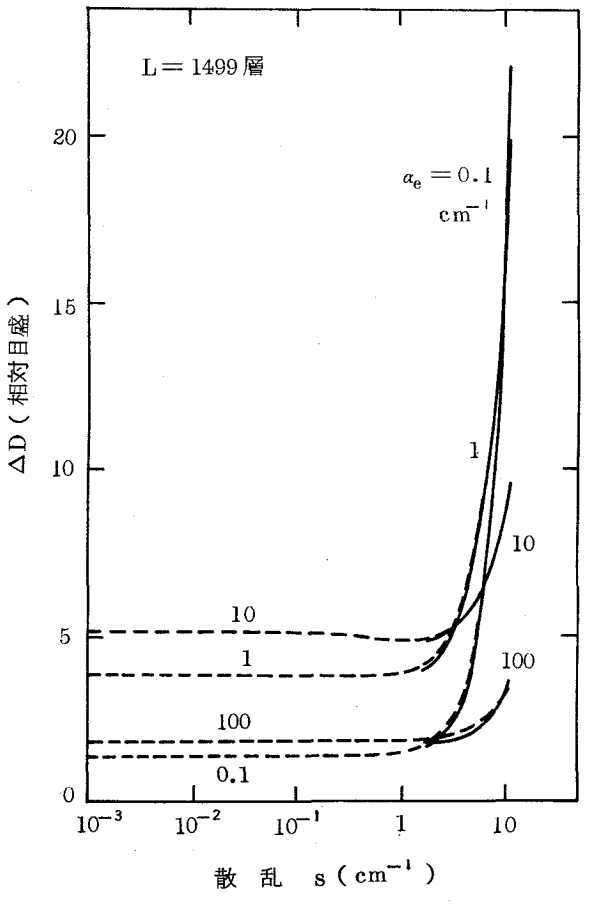


図5.13 ΔDの散乱および吸収による変化

—— 空孔があるとき（$r = 10^{-6}$一定）

---- 空孔がないとき

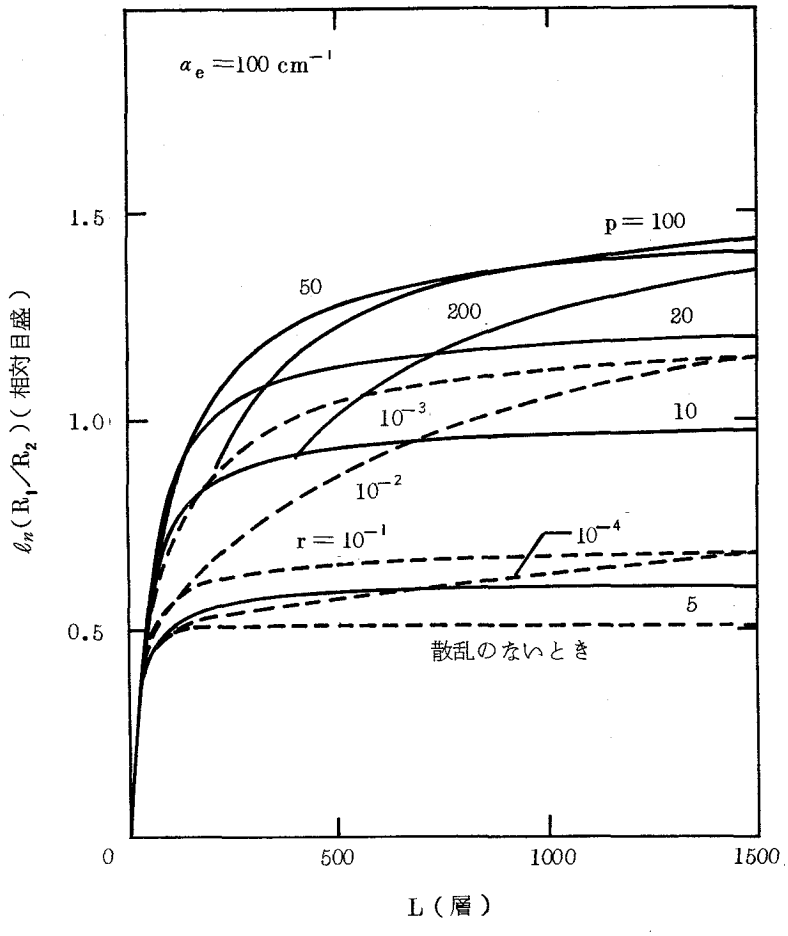


図 5.14　ℓn（R_1／R_2）の厚み依存性

—— 空孔があるとき（$r = 10^{-6}$ 一定）

---- 空孔がないとき

果と定性的によく一致している。図5.15に示したフォトクロミック効果の散乱依存性は透過法のそれと多少異なっており，散乱の増加とともに効果は増大するが，散乱がある値以上ではかえって減少する様子が見られる。最大値を与える散乱の大きさは，媒質の厚みLや吸収係数 α_e によって異なるが，上の計算では 2 ～ 5 cm^{-1} である。

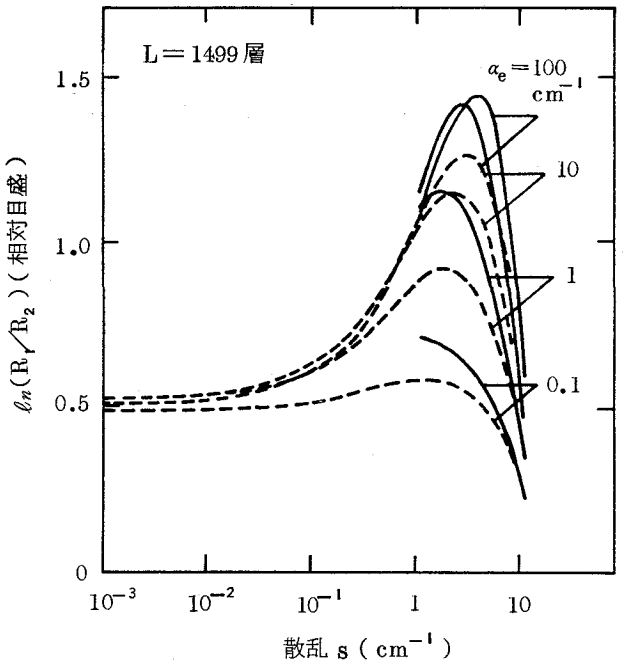


図 5.1 5　ℓn（R$_1$／R$_2$）の散乱および吸収による変化

——— 空孔があるとき（r＝10^{-6}一定）

---- 空孔がないとき

5.6.3　散乱依存性に関する考察

上に示したフォトクロミック効果の散乱依存性は，散乱による励起光強度の減衰と散乱が吸収に及ぼす増倍効果との関係に基づいて，次のように説明することができる。すなわち，散乱は励起光強度の減衰をもたらすが，本質的に着色中心を生成することはないので，フォトクロミック効果に対してネガティブに作用することになる。しかしながら，着色中心は励起光エネルギーの吸収によって生成されるので，この吸収に対して多重散乱の増倍効果が作用すると，生成される着色中心の濃度は（1＋m）$^{1/2}$倍に増倍される（(5.23)式）。散乱の増倍効果が検出光の吸収に対しても作用するときは，誘起されたフォトクロミック吸収は検出の過程でさらに増倍さ

れることになる。以上の結果として，フォトクロミック効果の散乱依存性が現われる。

作花ら[14]およびMegla[15]は，ガラスにおけるフォトクロミック効果の散乱依存性を報告している。作花らはこれを説明するために，光強度の減衰が散乱と吸収の単なる和に基づくものと考え，次式を用いて計算している。

$$\frac{dI}{dx} = -(\alpha + s)I \qquad (5.26)$$

この取り扱いは，著者らの計算で多重散乱が小さくて増倍係数mが無視される最も簡単な場合に相当する。また，Meglaは媒質の消衰係数κを

$$\kappa = \alpha \times s \qquad (5.27)$$

と表わして，散乱の効果を計算している。この取り扱いは著者らの多重散乱の計算と部分的に似ている。しかし彼らの取り扱いでは，散乱の大きいセラミクスで観測されるフォトクロミック効果を十分に説明することができない。

5.7 フォトクロミック効果の応用に関する考察

5.7.1 フォトクロミック素子の設計

この節では，PLZTセラミクスで観測されるフォトクロミック効果を，画像表示装置や光記憶素子などのデバイスへの応用の観点から検討する。まず，前節の理論的解析より，フォトクロミック素子の設計基準として次の各点について考察することができる。

(i) 図5.13および図5.15によれば，散乱の大きいセラミクスで大きなフォトクロミック効果が得られる。この傾向は透過型の場合に顕著である。しかし透過型の場合には，散乱が大きくなると透過光強度が減少するため，実用上許される散乱の大きさに限界がある。一方反射型の場合

には，散乱が大きくなるほど反射光も強くなり，セラミクス表面が明るくなる。したがって散乱の増倍効果を生かすためには，透過型よりも反射型の方が望ましい。反射型の場合の散乱の最適値は図5.15に示されている。

(ii) セラミクスが厚くなるほど，得られるフォトクロミック効果も大きくなる。しかし，透過光強度が減少するので，透過型の場合には(i)と同様許される素子の厚さに限界がある。この問題は単結晶やガラスなどのフォトクロミック材料でも生ずるが，散乱の大きなセラミクスではとくに重要である。これに対して，反射型の場合には素子が厚くなるほど反射光が強くなり，得られるコントラスト比も増大する。

(iii) フォトクロミック効果の大きさは，励起光に対する吸収係数 α_e にも依存する。この依存性は，着色中心となるFeの濃度，励起光がセラミクス内部に浸透する深さ（penetration depth），および増倍効果の吸収依存性の相対的関係に基づくものと考えることができる。それゆえ，フォトクロミック効果が最も大きくなるように α_e を選定すべきである。実際には不純物のドープ量を制御すればよい。

上述の(i)，(ii)の考察より，散乱の大きなセラミクスでは透過型よりも反射型の方が実用的であると言える。そこで，次に反射型におけるフォトクロミック効果の大きさについて検討する。検出光に対するセラミクス表面の反射率 r_0 は

$$r_0 = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 \qquad (5.28)$$

で与えられる。ここで，Nはセラミクスの屈折率であり，励起光照射前は，N＝n（実数）であるが，励起光を照射するとフォトクロミック吸収が誘起されて

$$N = n + i\frac{\lambda_0}{4\pi}\alpha_{ind} \qquad (5.29)$$

となる。しかし，たとえば$\lambda_0 = 6020$Å，$\alpha_{ind} \approx 10\ cm^{-1}$として計算した虚数部の大きさは$10^{-5}$程度であり，実数部$n \approx 2.5$に比べ十分に小さくて無視できるため，屈折率Nの値は励起光照射前後において変化しないものと見なすことができる。すなわち，表面の反射率r_0は励起光を照射してもほとんど変化しない。したがって，励起光照射によって生じた反射率変化は，セラミクス内部で散乱された反射光が誘起されたフォトクロミック吸収によって減衰したためであると考えることができる。これより，反射型におけるフォトクロミック効果は次式のように表わされる。

$$\ell n\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = \ell n\left(\frac{r_0 + R_{scat1}}{r_0 + R_{scat2}}\right) \qquad (5.30)$$

ここで，R_{scat1}，R_{scat2}はそれぞれ励起光照射前および照射後の内部多重散乱に基づく反射率を表わす。PLZTセラミクスでは$r_0 \approx 0.18$ $0.18 < R_1 < 1$，$0.18 < R_2 < 1$，$R_1 > R_2$であるから，フォトクロミック効果の大きさは

$$0 < \ell n\,(R_1 / R_2) < 1.71 \qquad (5.31)$$

となる。この値は透過型の場合のΔDに比べてかなり小さい。これは（5.30）式に表面反射率r_0が含まれているからであり，したがってこのr_0を除去すれば透過型の場合と同様に大きなフォトクロミック効果を得ることが可能である。

表面反射光の除去法として，以下の方法が考えられる。

(i) 最も簡単な方法は，無反射膜のコーティングである。空気，コーティング膜およびPLZTの屈折率をn_0，n_f，n，コーティング膜の厚さをd，この膜中の光の波長をλとすると，無反射になるための条件は

$$\left.\begin{aligned} n_f &= \sqrt{n_0\, n} \\ d &= \lambda / 4 \end{aligned}\right\} \qquad (5.32)$$

である。$n_0 = 1$，$n \approx 2.5$であるから$n_f \approx 1.58$のコーテイング膜が要求される。この膜はもちろん励起光波長4200～4800Åにおいて十分に透明でなければならない。これらの条件をほぼ満す薄膜材料として，たとえば，Al_2O_3やMgOなどの電子ビーム蒸着膜がある。* コーティング膜の厚さは，検出光として波長6020Åの単色光を用いるとき950Å位でよい。

(ii) 反射光をレンズ系で集光したのち，表面反射光だけをストッパで除去する（図5.16(a)）。セラミクス内部で散乱された反射光は表面反射光のま

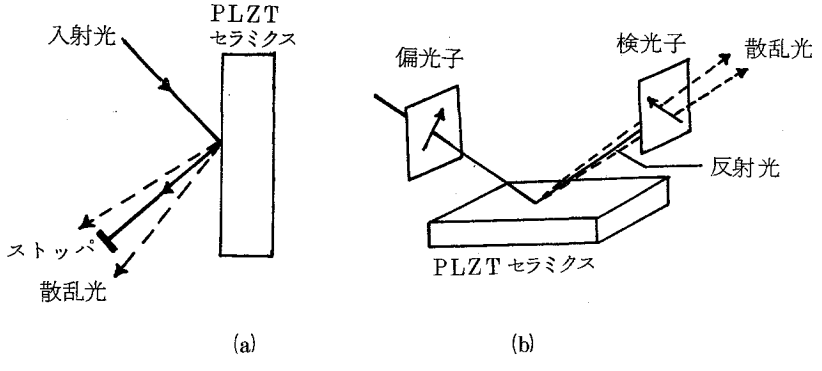


図5.16 反射型デバイスにおける表面反射光の除去

(a) ストッパを用いる方法
(b) 偏光子・検光子を用いる方法

わりに分布しているため，表面反射光と分離することができる。あるいは図5.11のさし絵に示したように，表面反射光の方向からわずかにずれた方向で内部からの反射光だけを検出すればよい。実際，セラミクスに記録した画像（図5.1(b)）を反射型で見るとき，表面反射光の方向から見ると

---

* Al_2O_3、MgOの単結晶の屈折率は波長6000Åにおいてそれぞれ1.77、1.73であるが、蒸着膜で得られる屈折率はこれよりいくぶん小さくなる。

ほとんど見えないが，この反射光をさけた方向では画像をはっきりと見ることができる。

(iii) 偏光子と検光子を用いて表面反射光を除去する（図5.16(b)）。

偏光した光を試料に入射させると，表面反射光は偏光しているが，セラミクス内部で反射された光は多重散乱の程度に応じて部分的に，あるいはほぼ完全に偏光が解消されるため，検光子を用いて内部反射光だけ検出することが可能である。

(iv) 上述の偏光子・検光子系で，セラミクスの多重散乱が小さくて偏光解消度が大きくないときは，この代わりに第3章で述べた電気光学効果を用いればよい。

上述の表面反射光の除去法のなかで，(i)は単結晶のフォトクロミック材料にも適用できるが，(ii)，(iii)は内部散乱効果を用いているためセラミクスにおいてのみ有効である。(iv)は大きな電気光学効果を併せ有するフォトクロミック材料であれば，単結晶でも有効である。

5.7.2 フォトクロミック効果の応用

PLZT セラミクスのフォトクロミック効果をデバイスに応用するとき，セラミクスが十分に透明である場合と散乱が大きい場合とに分けて，それぞれの利点を生かした応用を考えるべきである。十分良好な透光性を示すPLZT セラミクスでは，従来のフォトクロミック単結晶材料で提案されている光情報処理用素子としての応用を考えることができる。とくにこの材料では，ホットプレス法により大きな素子を比較的容易に作製できること，および室温における退色時定数が非常に大きくて長時間の記憶が可能であることなどの特徴があり，これらの特徴を生かした画像表示装置や光記憶素子などが期待される。PLZT 透明セラミクスでは，電気光学効果を用いて5000 bits/inch^2（ビットの大きさ＝50 μm×50 μm）程度の情報量の書き込みが可能とされている。[16] 電気光学効果は分域反転に基づくものであり，

これによる書き込みは結晶粒（分域）が最小単位である。電極構成を考えれば，実際のビットの大きさは結晶粒径（２～５μm）の数倍以上になる。これに比べて，フォトクロミック効果は本質的に分域構造に依存するものではなく，また素子の電極構成も必要としないため，さらに多くの情報量の書き込みが可能であると考えられる。

散乱の大きいセラミクスでは，多重散乱による増倍効果を有効に利用した反射型の画像表示装置などの応用が考えられる。しかし，散乱が大きくなると解像度の悪くなることが難点である。この問題は，散乱効果を応用した装置ではしばしば生ずるものである。たとえば，PLZT セラミクスの電気光学散乱効果を用いた画像表示装置では，短波長側で散乱が大きくなり高いコントラスト比が得られるが，雑音も大きくなる欠点がある。それゆえ，この解像度の限界とセラミクスの利点 ― 任意の形状の大きな素子が比較的容易に量産可能である（ホットプレス法または普通焼成法）― とを考え併せて実際の応用を検討すべきであり，大面積の反射型画像表示装置や高分解能を必要としない光記憶素子，露光モニター素子などの応用を考えることができる。

5.8 結　　言

本研究で新しく見い出されたPLZT セラミクスのフォトクロミック効果について，その基礎特性を調べた。また，得られた特性に基づいて，フォトクロミック効果の機構，散乱依存性，デバイスへの応用等に関する考察を行った。本章で明らかにされた諸点は次のとおりである。

(i) PLZT セラミクスにFeをドープすると，光学吸収端が４５００Å付近に移動する。この吸収端付近の波長の光でセラミクスを励起すると，フォトクロミック効果に基づいて，５２００Å付近にピークを有するブロードな吸収スペクトルが可視光波長の全域にわたって誘起される。それゆえ，セラミクスは励起光照射によって黒く変色する。

(ii) 黒く変色した状態は室温できわめて安定である。また２００℃に加熱することによりもとの状態にもどすことができる。室温における退色時定数が従来のフォトクロミック単結晶材料のそれに比べてはるかに大きいことは，本材料の特徴の一つである。

(iii) 励起光が強いと，光黒化の応答が速いだけでなく，必要な照射エネルギーも少なくてよい。これは光黒化と熱的退色の両過程が共存するからである。

(iv) フォトクロミック効果の機構は，Fe イオンの価数の変化に基づく着色中心の生成，消滅のモデルで説明することができる。

(v) 熱的退色過程の活性化エネルギーは約0.６４ eV であり，室温における熱エネルギー0.０２６ eVに比べてはるかに大きい。それゆえ，黒化した状態は室温で容易に退色しないことがわかる。

(vi) 散乱の大きなセラミクスで大きなフォトクロミック効果が観測される。これは単結晶材料に見られない特徴である。フォトクロミック効果の散乱依存性は，散乱による励起光の減衰と吸収に及ぼす多重散乱の増倍効果によって説明することができる。散乱依存性を理論的に計算した結果，実験結果と定性的によい一致を得ることができた。

(vii) PLZT セラミクスのフォトクロミック効果をデバイス用素子に応用するとき，不純物のドープ量，散乱の大きさ，素子の厚みなどがその設計基準になる。また，散乱の大きいセラミクスを用いた反射型デバイスでは，素子の表面反射光を除去することにより大きなフォトクロミック効果が得られる。

本章では，PLZT セラミクスで得られたフォトクロミック効果の一例として，Fe をドープした PLZT ９／５０／５０および５／５０／５０についてその基礎特性を述べた。同様のフォトクロミック効果は，PLZT ９／６５／３５や９／３０／７０などの母材においても観測することができた。今後，母材の組成比やドープする不純物の種類，量などをより詳しく検討す

ることによって，さらに大きな効果や応用に適した特性が得られるものと思われる。

参　考　文　献

1) K. Tanaka and Y. Hamakawa, Electron. Lett., **10**, 350 (1974).

2) K. Tanaka, Y. Hamakawa, K. Wakino, and M. Murata, J. Amer. Ceram. Soc., **59**. 465(1976).

3) K. Tanaka, Y. Higuma, and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys., (投稿中).

4) B. W. Faughnan, D. L. Staebler, and Z. J. Kiss, "Applied Solid State Science" vol. 2, ed. by R. Wolfe (Academic Press, New York, 1971) p.107.

5) G. H. Brown, "Photochromism", (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971).

6) 脇野喜久男，南井喜一，"圧電セラミクスとその応用"，電子材料工業会監修（電波新聞社，東京，１９７４） p. 44.

7) R. C. Duncan, Jr., B. W. Faughnan, and W. Philips, Appl. Opt., **9**, 2236(1970).

8) B. W. Faughnan, Phys. Rev. B, **4**, 3623(1971).

9) T. Ewanizky, Phys. Rev. A, **135**, 221(1964).

10) D. L. Staebler and S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B, **3**, 516(1971).

11) R. C. Alig, Phys. Rev. B, **3**, 536(1971).

12) B. W. Faughnan and Z. J. Kiss, Phys. Rev. Lett., **21**, 1331(1968).

13) B. W. Faughnan and Z. J. Kiss, IEEE J. QE-**5**, 17(1969).

14) 作花済夫，松下和正，神谷寛一，窯業協会誌，**82**, 132(1974).

15) G. K. Megla, Appl. Opt., **5**, 945(1966).

16) C. E. Land and P. D. Thacher, Proc. IEEE, **57**, 751 (1969).

第6章　PLZT薄膜の作製と基礎特性

6.1　緒　　言

序論でも述べたように，PLZT 透明セラミクスでは，この材料の有する大きな電気光学効果やセラミクス特有の電気光学散乱効果などを応用して，画像表示装置，光記憶素子をはじめ数多くのデバイスが提案され，試作されている。しかしながら，セラミクスは大きさ数μm の微結晶粒で構成された一種の多結晶体であるため，一般に１０μm 以下の薄さにすることは技術的に困難であり，したがってセラミクス材料を用いたデバイスではその動作電圧の低電圧化に限界がある。また，透明で光学的に良質のセラミクスを作製する方法として通常ホットプレス法が用いられるため，加工コストの低廉化にも難点があり，PLZT セラミクスを用いたデバイスは実用化までにいま少し検討が必要とされている。こうした観点からPLZT材料の薄膜化が望まれており，その実現によって素子の低電圧動作と小型化が可能となり，さらに強誘電体薄膜材料としての新しい応用も開けるものと思われる。

半導体や磁性体では多くの薄膜材料が実用化されているのに比べて，強誘電体材料の薄膜化は技術的にもまだ十分確立されていないのが現状であり，これまでに薄膜化に成功した材料としては $BaTiO_3$,[1)-3)] $Bi_4Ti_3O_{12}$,[4)] PZBFN[5)] などが報告されているにすぎない。このなかで，$BaTiO_3$ や $Bi_4Ti_3O_{12}$ の薄膜で得られる誘電的性質は，化学量論的組成のバルクが有する物質本来の特性によってほぼ決まっており，それゆえこれを応用したデバイスではその動作条件や使用条件もおのずと限定されてくる。これに対して，PLZT固溶体では第３章で述べたように組成による誘電特性の制御が可能であり，このことからも新しい強誘電体材料としてのPLZT薄

膜が期待される。

本研究では，以上の観点より高周波スパッタリング法によるPLZTの薄膜化の実験を行い,強誘電性の薄膜を得ることができた。[6),7)] 以下に，その作製方法と得られた薄膜の基礎特性について述べる。

6.2 高周波スパッタリング法によるPLZT薄膜の作製

6.2.1 ターゲットの準備とスパッタリング条件

本研究ではまず，PLZT 7／65／35の組成について高周波スパッタリング法による薄膜化の実験を行い，得られた膜の強誘電的性質をセラミクスのそれと比較検討した。PLZT 7／65／35のセラミクスにおける誘電的基礎特性は表3.1に示してある。図6.1はこのセラミクスの常温におけるD－Eヒステリシス特性を示したもので，3.2節で述べたPLZT 7/62/38のセラミクスと同様，抗電界E_cが小さくて残留分極P_rの大きいことが特徴である。したがってこの組成は，薄膜化したときに強誘電性が得やすく，またその特性を調べる上でも比較的測定しやすい材料であると言える。さらにこの組成の薄膜が実現できれば，書きかえ可能な記憶素子としても有用であると思われる。こうしたことを考えて，PLZT 7/65/35をターゲットの組成に選んだ。

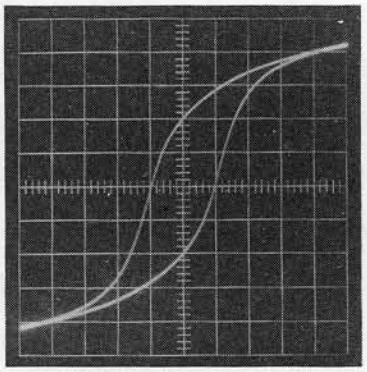


図6.1 PLZT 7/65/35セラミクスのD－Eヒステリシス特性

印加電界20KV／cm 60Hz，
$E_c = 4$ KV／cm，$P_r = 13 \mu C/cm^2$

スパッタリングのターゲット材料は，素原料が十分に反応して均一なPLZT固溶体になっていることが望ましい。ターゲットに焼結体を用いる

と，スパッタリングの入力を大きくしたときターゲットが熱的歪によって割れる恐れがある。そこでこの実験では，第2章で述べた化学的精製法[8]によって十分均一な組成分布を有するPLZT粉末原料を作製し，この粉末原料を直径80mmの溶融石英ガラスの皿にのせ，上から軽く押えてスパッタリング用ターゲットとした。

本研究では，スパッタリングによるPLZT薄膜の作製法として次の二つの方法を開発した。

(i) 比較的低い基板温度（500℃以下）でスパッタリングを行ってPLZT組成の薄膜を作製し，ついで650～750℃の適当な条件で熱処理を施して強誘電性の薄膜にする方法。

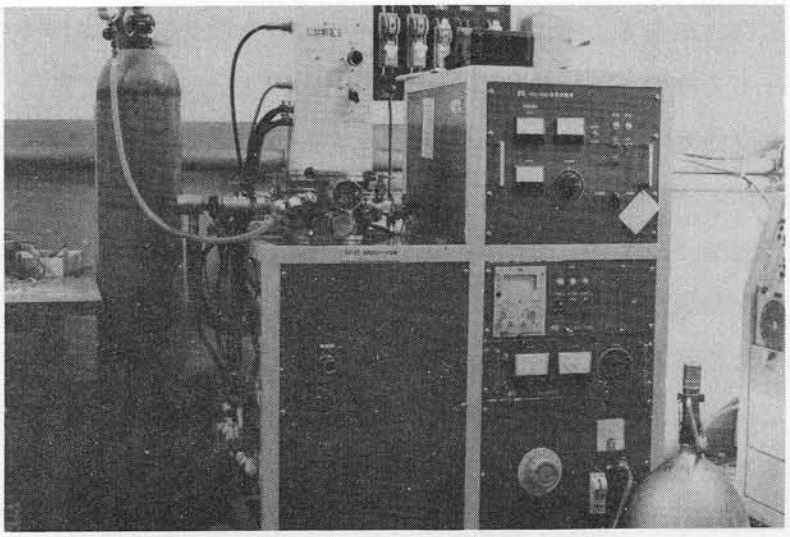
(ii) スパッタリング中基板を500～700℃に加熱して，スパッタリングを行なったままで強誘電性の薄膜を得る方法。この方法は松波ら[9]によっても試みられている。

この節ではまず(i)の方法について述べ，(ii)の方法はPLZTのエピタキシャル薄膜を作製する方法として6.4節で述べる。薄膜の基板材料として誘電特性を測定する目的で白金板を選び，その上に表6.1に示す条件のもとにスパッタリングを行なった。

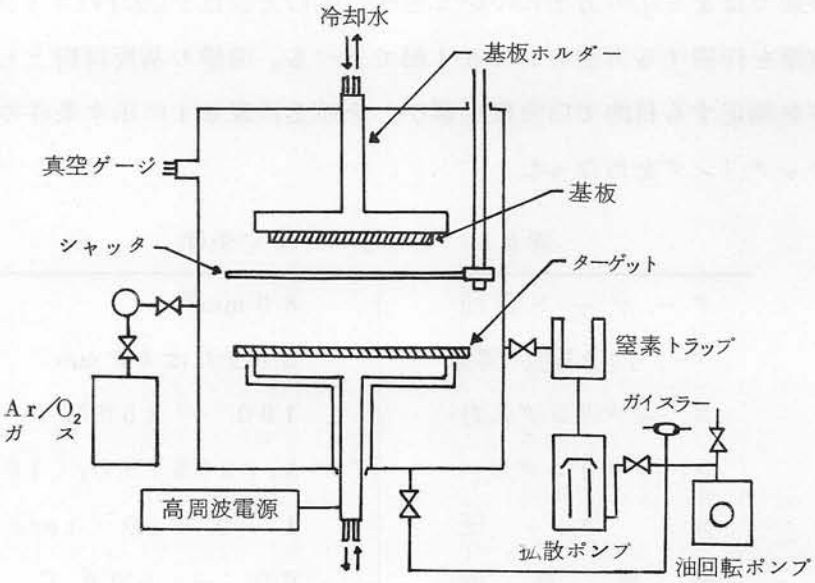
表6.1　スパッタリング条件

ターゲット直径	80mm$^{\phi}$
ターゲットと基板の間隔	30または40mm
スパッタリング入力	100 － 150W
スパッタリングガス	Ar（90%）＋O_2（10%）
ガス圧	1－2×10^{-1} torr
基板温度	60 － 500℃

本実験に用いた高周波スパッタリング装置（日電バリアン社製FP－21型）の外観とその構造を図6.2に示す。この装置を用いてアルゴン（90%）



(a) 外　　観



(b) 構　　造

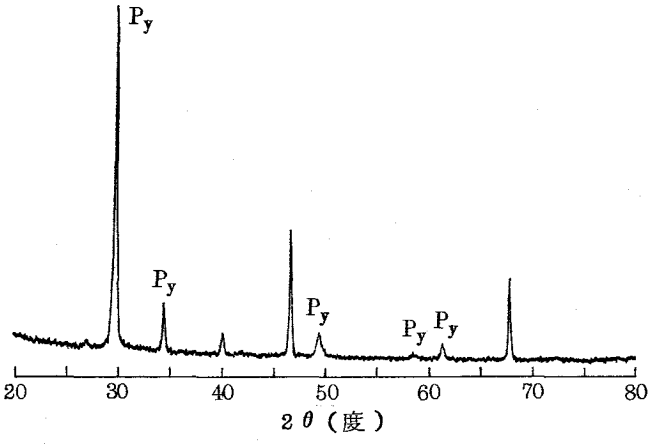
図 6.2　高周波スパッタリング装置

一酸素（１０％）の混合ガス中でスパッタリングを行ったとき，約３０～９０Å／分 の膜付着速度が得られた。基板温度を約６０℃（基板を水冷した場合），３６０℃，５００℃に選んで，基板温度が薄膜作製に及ぼす効果について調べた。

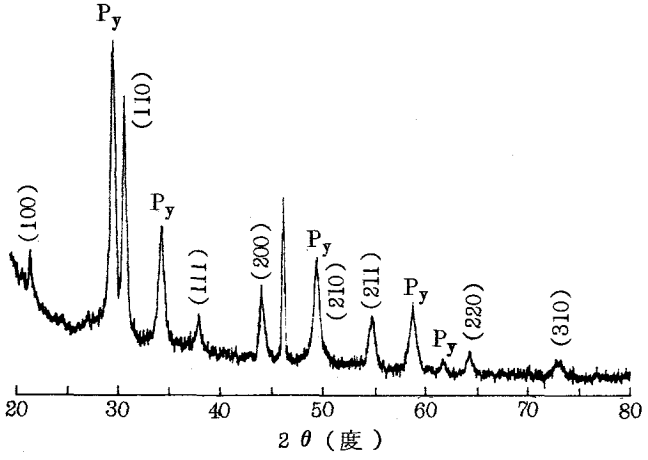
6.2.2　薄膜の結晶構造と熱処理効果

スパッタリングによって得られた薄膜の結晶構造をＸ線回折測定によって調べた。図6.3にその測定結果を示す。白金基板を水冷してスパッタリングを行なった場合，得られた薄膜はほとんど結晶性を示さない。一方基板を３６０℃に加熱して作製した薄膜では，図の(a)に示すようなパイロクロア型結晶構造（pyrochlore type structure）が見られる。この結晶構造は，基板温度を５００℃に上げると，より明らかに現われる。しかしながら５００℃以下の基板温度では，強誘電性を呈するペロブスカイト型結晶構造（perovskite type structure）のＰＬＺＴは得られない。そこでスパッタリングによって得られた薄膜を鉛雰囲気中において６５０～７５０℃の適当な温度で数時間熱処理した。図6.3(b)，(c)は基板温度３６０℃で作製した薄膜を７００℃で熱処理したときの結晶構造の変化を示したもので，熱処理時間とともにパイロクロア型結晶構造のピークが次第に小さくなり，同時にペロブスカイト型結晶構造のピークが現われてくることがわかる。完全なペロブスカイト型結晶構造のＰＬＺＴ薄膜を得るに要する熱処理時間は，薄膜が厚くなるほど長くなるようである。また基板温度５００℃で作製した薄膜は，７００～７５０℃で熱処理を施しても容易に完全なペロブスカイト型結晶構造にならない。

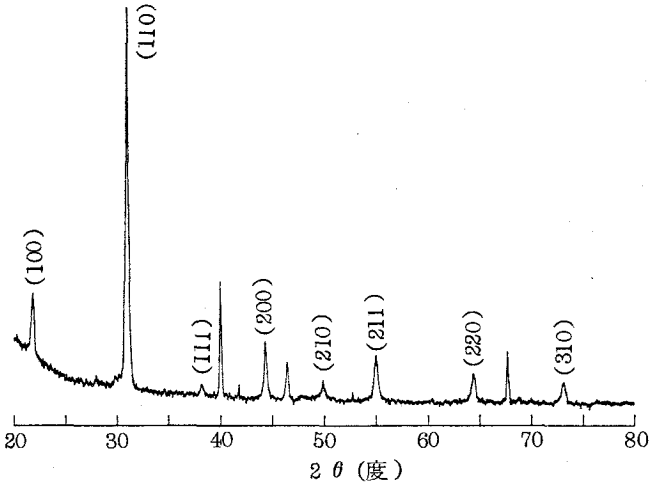
熱処理して得られたＰＬＺＴ薄膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。図6.4は膜厚３μｍの試料について観察した結果の一例を示したもので，必ずしも内部の微細構造と同じであるとは限らないが，粒径0.5μｍ前後のほぼ一様な結晶粒が見られる。



(a)



(b)



(c)

図6.3　PLZT7／65／35薄膜のX線回折図

CuKα線で測定
Py：パイロクロア型結晶構造
40°、47°、68°付近のピークは白金基板に基づくもの。

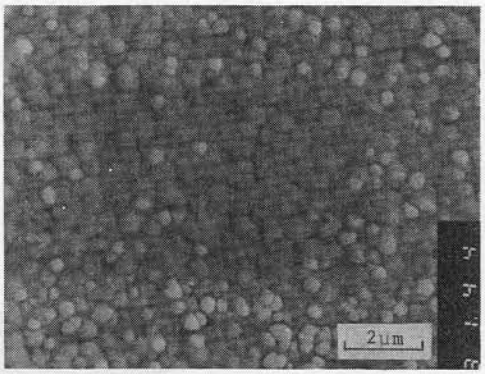


図6.4　PLZT薄膜の表面

6.3　誘電特性

6.3.1.　強誘電性と結晶構造

この節では，前述の方法によって作製したPLZT 7／65／35薄膜*の誘電特性について述べる。薄膜の上にAlを蒸着して上部電極とし，下部電極の白金板との間で誘電特性を測定した。薄膜の比誘電率の測定には，Boonton Electronics社製キャパシタンスブリッジ74D型（100KHz）を用いた。また，D－Eヒステリシス特性は交流60HzのSawyer-Tower法によって調べた。得られた測定結果を表6.2にまとめて示す。

表6.2　PLZT 7/65/35薄膜の結晶構造と誘電特性

薄　膜	結晶構造	比誘電率	キューリ温度	D-Eヒステリシス特性
熱処理前	パイロクロア型	~10	-	常誘電性
熱処理後	ペロブスカイト型	1000-1300	170-200℃	強誘電性

* PLZT 7／65／35の組成のターゲットを用いて作製した薄膜を便宜上このように呼ぶことにする。したがって、薄膜の組成は必らずしもPLZT 7／65／35とは限らない。

この表より，薄膜の誘電特性は結晶構造と密接な関係にあることがわかる。スパッタリングによって作製したままの薄膜では，比誘電率が１０程度であり，D－Eヒステリシス特性も観測されない。一方，熱処理を施して完全なペロブスカイト型結晶構造になったPLZT薄膜では，比誘電率が1000前後になり，D－Eヒステリシス特性を観測することができる。図6.5は膜厚3μmのペロブスカイト型PLZT薄膜で観測されたD－Eヒステリシス特性を示したもので，交流電界１２０KV／cmを印加したとき，残留分極$P_r = 7.7\ \mu C/cm^2$，抗電界$E_c =$ ２４KV／cmの値が得られた。これらの値を図6.1に示したPLZT７／６５／３５のセラミクスにおける値と比較すると，E_cはセラミクスのそれに比べて約６倍大きく，P_rは逆に半分程度である。図6.6にペロブスカイト型PLZT薄膜について測定した容量の温度特性の一例を示す。この図より，キューリ温度は約２００℃である。この値は図3.2に示したセラミクスPLZT ７／６５／３５のキューリ温度１４２℃に比べて高い。また温度依存性もセラミクスのそれに比べてブロードである。

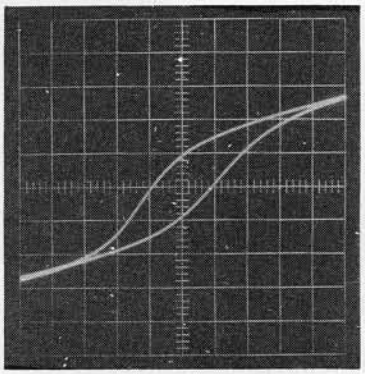


図6.5　PLZT７／６５／３５薄膜のD－Eヒステリシス特性

膜厚3μm、印加電界１２０KV/cm
60Hz、
E_c＝２４KV／cm、P_r＝7.7μC／cm^2

以上示したように，ペロブスカイト型結晶構造を示すPLZT薄膜では強誘電特性が観測されるが，熱処理が不十分でわずかでもパイロクロア型構造の結晶域が残存すると，薄膜の強誘電性は著しくそこなわれる。たとえば，完全なペロブスカイト型結晶構造の薄膜で８００程度の比誘電率が得られている同一ロットの試料でも，図6.7に示す程度にパイロクロア型結晶構造が残存すると５０程度の比誘電率しか得られず，ヒステリシス特性

も観測することができない。PLZT薄膜において，常誘電性を示すパイロクロア型構造の結晶域と強誘電性を示すペロブスカイト型構造の結晶域が，結晶粒単位に分かれて共存しているのかあるいはもっと微視的に原子配列の程度に分かれて共存しているのか，今のところ明確でない。しかし上述の実験結果は，PLZTの等価回路が本質的に両結晶域の直列接続で表わされることを意味している。ごく最近土屋らは，$BaTiO_3$薄膜の強誘電性が熱処理によって改善されることを報告しているが，この場合の熱処理効果は結晶粒の成長に基づくものである。[10] PLZT薄膜でも熱処理による同様の効果が若干観測されるが，それ以上に常誘電性結晶から強誘電性結晶への構造変化というよりはっきりした熱処理効果が支配的である。それゆえ，500℃以下の基板温度でスパッタリングを行い，その後熱処理によって強誘電性のPLZT薄膜を作製する方法では，とくに熱処理工程を十分に注意して行うことが肝要である。

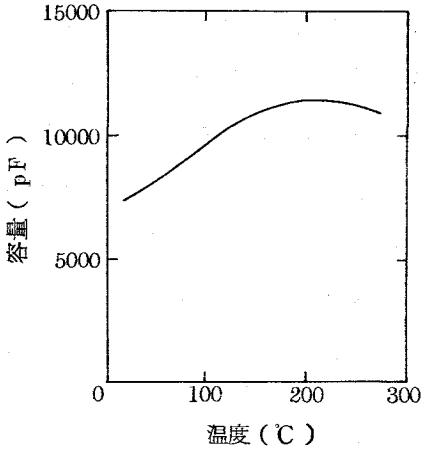


図 6.6　PLZT 7/65/35 薄膜の容量の温度特性

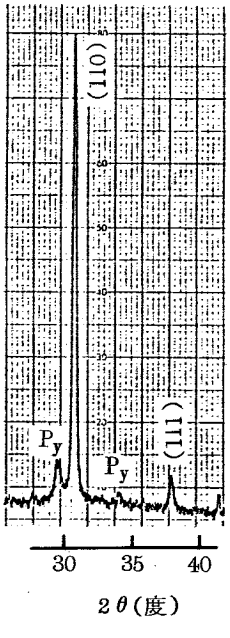


図 6.7　X線回折図

ペロブスカイト型結晶構造にパイロクロア型結晶構造がわずかに残存している場合

6.3.2　薄膜とセラミクスにおける誘電特性の差異に関する考察

熱処理を十分に施して，完全にペロブスカイト型結晶構造になったPLZT薄膜でも，得られた誘電率やD－Eヒステリシス特性はセラミクスの特性と等しくない。この差の要因の一つとして膜厚の効果が考えられる。そこで，スパッタリングの時間をかえて膜厚の異なる試料を作製し，誘電特性の膜厚依存性を調べた。膜厚は，1.6 μm までの試料について干渉顕微鏡で測定し，これより単位時間当りのスパッタリング付着速度の平均値91Å／分を求めて換算した。比誘電率の膜厚依存性を図6.8に示す。この実験では，容量測定の電界強度が試料膜厚によって異なるが，高々50 V peak／cm 程度であり，この程度の電界強度では比誘電率が電界の大きさに依存しないことをあらかじめ確認しておいた。図によれば，比誘電率は膜厚が 0.5 μm 程度のときは小さいが，1 μm 以上になると次第に飽和してくる。また膜厚 0.5 μm 程度の薄膜では，D－Eヒステリシス特性もほとんど観測されない。膜厚 1.1 μm の薄膜では，図6.9に示すようにD－Eヒステリシス特性が観測されるが，角形性（squareness）は悪い。膜厚が大きくなると角形性が良くなり，残留分極も増大する。D-E ヒステリシス特性から求めた残留分極の膜厚依存性を図6.10に示す。それゆえ良好な角形性のD－Eヒステリシス特性や大きな残留分極を得るためには，ある程度の膜厚が必要である。とくにこの薄膜を記憶素子として応用するときには，この膜厚効果を十分に

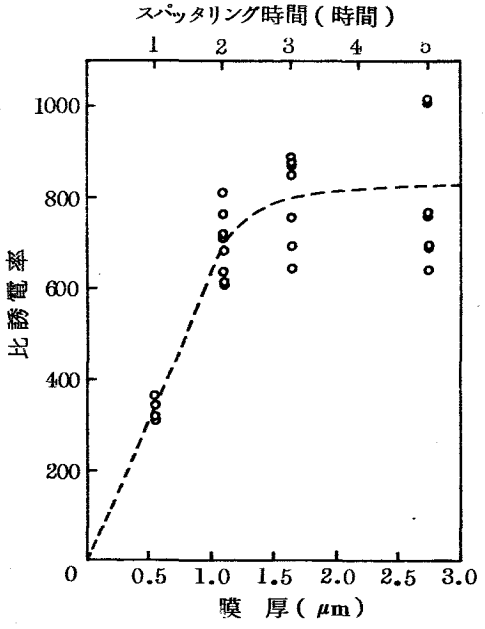


図6.8　比誘電率の膜厚依存性

検討しなければならない。

薄膜の誘電特性は，膜厚を大きくするとかなりセラミクスに似た特性を示すようになる。薄膜とセラミクスの誘電特性が異なる他の要因として，スパッタリングおよび熱処理過程における組成の変動や内部歪の効果などが考えられる。とくに多成分系材料では，得られた薄膜の組成比がターゲット材料のそれと異なるのは通常のこととされている。PZT 系固溶体を焼成するとき高い蒸気圧の PbO が抜けやすいことは経験的によく知られており，[11] スパッタリングで作製したPLZT 薄膜 でも Pb の含有量が少なくなっている可能性がある。しかし，スパッタリングを行ったのち鉛雰囲気中で熱処理を施しているため，不足分の Pb が 熱処理によって再び補償されることも考えられる。本実験ではターゲット材料に（2.1）式で表わされる化学量論的組

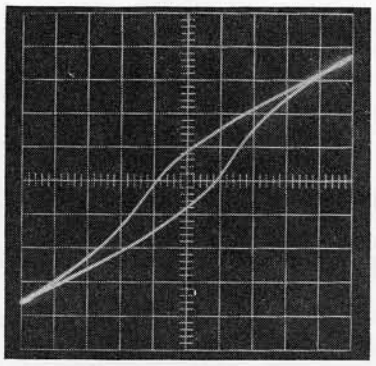


図 6.9　PLZT 7／65／35 薄膜（膜厚 1.1 μm）のD－Eヒステリシス特性

印加電界 200KV／cm　60 Hz

$P_r = 3.5 \mu C/cm^2$、$E_c = 37 KV/cm$

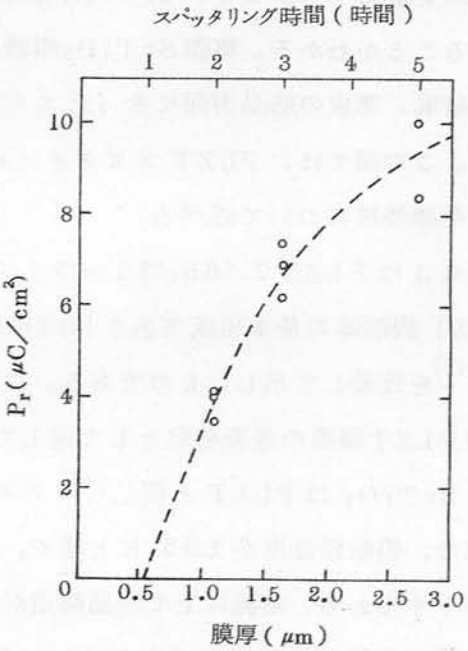


図 6.10　残留分極 P_r の膜厚依存性

印加電界　200KV$_p$／cm　60Hz

成比のPLZT粉末原料を用いているが，正確に所望の特性を有する薄膜を作製するためには，膜厚効果やその他の効果なども考慮に入れた上でターゲット材料の組成の補償を行う必要がある。PLZTは三成分系固溶体であり，特性を制御し得る自由度も大きいため，ターゲット組成と得られた薄膜の組成や特性との関係が明確になれば，所望の比誘電率，キューリ温度，ヒステリシス特性などの誘電特性を有する薄膜の作製が可能になると思われる。

6.4 $SrTiO_3$ 単結晶基板上のエピタキシャル薄膜

PLZT薄膜を情報処理用光学材料として応用する場合，多結晶膜ではセラミクスと同様に散乱による光の損失が大きいため，単結晶膜を用いる方が望ましい。そこで，PLZT単結晶薄膜の作製を目的として種々の基板材料を検討してみると，$SrTiO_3$単結晶が以下に述べる理由から有用であることがわかる。実際$SrTiO_3$単結晶基板上にスパッタリングを行なった結果，基板の結晶方向にそったエピタキシャル成長膜を得ることができた。この節では，PLZTエピタキシャル薄膜の作製方法と得られた薄膜の基礎特性について述べる。

表6.3はPLZT 7／65／35セラミクス，$SrTiO_3$単結晶，およびPLZT固溶体の基本組成である$PbTiO_3$，$PbZrO_3$両単結晶の基礎定数[12),13)]を比較して示したものである。この表より$SrTiO_3$単結晶が光学素子用PLZT薄膜の基板材料として適していることが理解される。すなわち，

(i) $SrTiO_3$はPLZTと同じペロブスカイト型結晶構造の酸化物強誘電体で，相転移温度が105 Kと低く，それ以上の温度で立方晶系に属する（すなわち，常温以上で結晶構造が変化しない）。

(ii) 格子定数がPLZTのそれに近い。PLZT 7／65／35について考えると，格子定数の不整合率は常温で4.7％，600℃で4.4％である。またPLZTの格子定数は組成比に依存しており，$PbTiO_3$に近い組成

表6.3　PLZT 7／65／35 セラミクスと $SrTiO_3$，$PbTiO_3$，$PbZrO_3$ 各単結晶の基礎定数

	PLZT 7/65/35[13]	$SrTiO_3$[12]	$PbTiO_3$[12]	$PbZrO_3$[12]
結晶構造	ペロブスカイト型	ペロブスカイト型	ペロブスカイト型	ペロブスカイト型
相転移温度	～150℃	105K	−100℃，490℃	230℃
結晶系	菱面体晶系（<150℃） 立方晶系（>150℃）	立方晶系（>105K）	正方晶系（−100～490℃） 立方晶系（>490℃）	斜方晶系（<230℃） 立方晶系（>230℃）
空間群		Pm3m−O_h^1（>105K）	P4mm−C_{4v}^1（−100～490℃） Pm3m−O_h^1（>490℃）	Pba2−O_{2v}^8（<230℃） Pm3m−O_h^1（>230℃）
結晶成長		ベルヌーイ法	フラックス法（KFまたは$PbCl_2$）	フラックス法（$PbCl_2$）
主劈開面		(100)		
格子定数	4.096Å（室温） (4.108Å)(600℃)	3.905Å（室温） (3.929Å)(600℃)	a＝3.904Å c＝4.152Å（室温）	a＝5.87Å b＝11.74Å（室温） c＝8.20Å
熱膨張係数	5.7×10^{-6}/℃（室温） 5.2×10^{-6}/℃（200℃）	10.8×10^{-6}/℃（>200K）		
光学吸収端（室温）		3800Å		
屈折率（λ=6.328Å）	～2.5	2.3875		

域でa軸の不整合率が非常に小さくなる。したがって薄膜のエピタキシャル成長が期待される。

(ii) 熱膨張係数がPLZTのそれに比べて約2倍の大きさである。また，$SrTiO_3$ 基板を加熱しながら作製したPLZT薄膜では，基板と薄膜の結晶構造が同じであるため，その境界面でSrイオンとPbイオンが熱拡散によって一部置換することが考えられる。それゆえ，基板と薄膜の良好な密着性が期待される。

(iv) 直径2 cm×長さ3～4 cm程度の大きさの単結晶がベルヌーイ法によって容易に作製できる。薄膜の基板材料としては，大きな単結晶の得られることが条件である。

(v) (100)面に劈開面があり，結晶方向の決定が容易である。

(vi) 光学基礎吸収端が3800Åで，第4章で求めたPLZTの吸収端とほぼ同じである。それゆえPLZT薄膜を可視光波長域での光学素子に応用するとき，基板の光吸収が問題にならない。

(vii) 屈折率がPLZTのそれより小さく，薄膜の光導波回路素子への応用を考えることができる。PLZTではZr／Ti比が小さくなる程，屈折率が大きくなる。それゆえ$PbTiO_3$に近い組成域でPLZTと基板との屈折率差が大きくなり，光導波回路用材料としてより好都合である。

以上のように多くの利点を有する$SrTiO_3$単結晶を基板に用いて，スパッタリングによりPLZT 7／65／35の薄膜を作製した。また，上の(ii)，(vii)で述べたように$PbTiO_3$に近い組成域で$SrTiO_3$との格子定数の整合が非常によくなることおよび屈折率差が大きくなることを考えて，$PbTiO_3$のPbを18 atom％のLaで置換したPLT－18の組成についても薄膜の作製を試みた。スパッタリング用ターゲットの準備は6.2節で述べたとおりである。$SrTiO_3$単結晶の(001)劈開面上，または切り出してダイヤモンドペーストBで研磨仕上げした(001)面上に厚さ1～2 μmの薄膜を作製した。スパッタリング条件は6.2節で述べた白金

基板の場合とほとんど同じであるが，この実験ではとくに基板を５００～７００℃に加熱して，熱処理を施さずにペロブスカイト型結晶構造の薄膜を得ることを試みた。スパッタリング終了後基板温度を毎分２～３℃の割合で徐冷した。

図6.１１は基板温度５００℃で作製した薄膜のＸ線回折図を示したもので，(a)がＰＬＺＴ ７／６５／３５，(b)がＰＬＴ－１８の結果である。図の(a)では

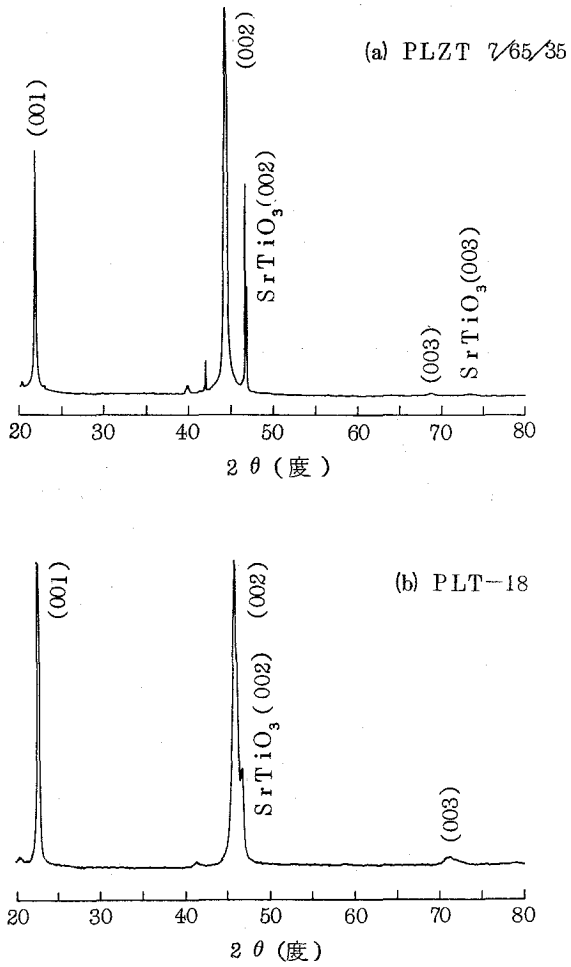


図6.１１　$SrTiO_3$ 単結晶基板上薄膜のＸ線回折図

Cu Kα 線で測定

PLZT薄膜の（００１），（００２），（００３）および$SrTiO_3$基板の（００２），（００３）の各ピークが現われている。また(b)では基板と薄膜の格子定数がほとんど等しいため，（００２）において両者のピークがわずかに分離して現われている。この図より，いづれの組成についても得られた薄膜は基板の〔００１〕方向にそったエピタキシャル成長をしていることがわかる。白金板上では５００℃に基板を加熱してもパイロクロア型結晶構造の膜しか得られないが，$SrTiO_3$単結晶基板上では 基板温度５００℃で結晶性の良いエピタキシャル薄膜が得られることは興味深いことである。

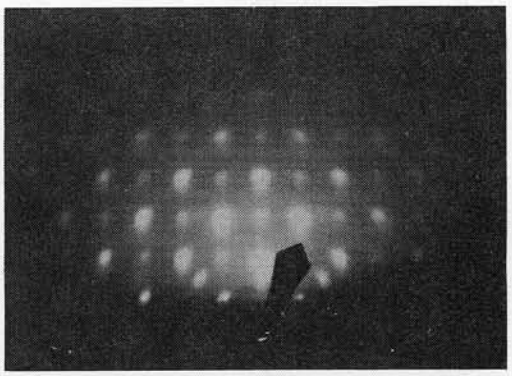


図6.１２　$SrTiO_3$単結晶基板上PLZT ７／６５／３５薄膜の反射電子線回折像

図６．１２はPLZT ７／６５／３５薄膜（膜厚２μm）において面内の＜１００＞方向にそって電子線を入射させたときに観測された反射電子線回折像を示したものである。薄膜が多結晶性であれば回折像は同心円状のリングになるが，図では単結晶で見られる点状の回折像が現われている。点がややぼけているのは，試料に導電性がなくて，観測中

に試料表面に電荷が蓄積されたためである。測定に用いた電子ビームの広がりは約１０μmである。それゆえ，薄膜は少なくとも大きさ１０μmの範囲内で単結晶に成長していることがわかる。白金板上に作製した薄膜が結晶粒径0.5μm前後の多結晶体である（図6.4）ことを考え併せれば，$SrTiO_3$単結晶基板上に成長した薄膜は十分に単結晶性を示すことが考えられる。

薄膜は基板と十分に密着しており，またほぼ無色透明で，表面は美しい光沢をしている。偏光解析によって測定した薄膜の屈折率は試料によって多少ばらついているが，PLZT 7／65／35で2.0～2.4，PLT－18では最大2.47（いづれも波長6328ÅのHe－Neレーザー光に対して）の値が得られた。ただしこれらの値は，薄膜が光学的に等方性であるとして計算したものである。

6.5 結　　言

この章では，高周波スパッタリングによるPLZT薄膜の作製方法と得られた薄膜の基礎特性について述べた。本研究では，PLZT薄膜の作製法として，(i)５００℃以下の基板温度でスパッタリングを行い，そののち熱処理によって強誘電性の薄膜を得る方法と，(ii)５００～７００℃に基板を加熱しながらスパッタリングを行い，熱処理を施さずに強誘電性の薄膜を得る方法の二方法を開発した。まず，誘電特性を調べる目的で白金基板上に(i)の方法で薄膜を作製し，得られた薄膜の強誘電特性が膜厚を大きくすることによってセラミクスの特性に近づくことを明らかにした。また，薄膜の光学素子への応用を考えて$SrTiO_3$単結晶基板上に(ii)の方法で薄膜を作製し，その結果エピタキシャルPLZT薄膜の得られることを明らかにした。

PLZTは多成分系固溶体であるため正確に所望の組成比の薄膜を作製することは容易でないが，見方をかえればそれだけ特性を制御し得る自由

度も大きいと言える。したがって，これまでに報告されている$BaTiO_3$や$Bi_4Ti_3O_{12}$などの単成分強誘電体薄膜に比べて，より広い応用が可能である。今後，半導体と組み合わせたFET記憶素子,光集積回路用機能素子，表面弾性波素子，焦電型赤外線検出素子など興味ある応用の研究が期待される。

参　考　文　献

1) C. Feldman, Rev. Sci. Instrum., **26**, 463(1955).

2) R. Vu Hay Dat and C. Baumberger, Phys. Status Solidi, **22**, K67(1967).

3) Y. Shintani and O Tada, J. Appl. Phys., **41**, 2376(1970).

4) W. J. Takei, N. P. Formigoni, and M. H. Francombe, Appl. Phys. Lett., **15**. 256(1969).

5) D. W. Charpman, J. Appl. Phys., **40**, 2381(1969).

6) K. Tanaka, Y. Higuma, K. Yokoyama, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys., **15**, 1381(1976).

7) 田中克彦，日隈康行，中河太一，浜川圭弘，電子通信学会電子部品・材料研究会，CPM 76-61(1976).

8) M. Murata, K. Wakino, K. Tanaka, and Y. Hamakawa, Mat. Res. Bull., **11**, 323(1976).

9) H. Matsunami, M. Suzuki, M. Ishida, and T. Tanaka, Japan. J. Appl. Phys., **15**, 1163(1976).

10) 土屋英俊，深海龍夫，電子通信学会電子部品・材料研究会，CPM 76-71(1976).

11) 岡崎清，“セラミック誘電体工学”，(学献社，東京，1969).

12) T. Mitsui et al., "Landolt-Börnstein New Series", Vol.3, "Ferro-and Antiferroelectric Substances", (Springer-Verlarg, Berlin, 1969).

13) ibid., Vol.9, (1975).

第7章　結　　論

PLZT系透明セラミクスのフォトクロミック効果とその基礎になる誘電的，光学的性質ならびにPLZTセラミクスの製法と薄膜化に関する一連の研究より得られた成果を以下に総括して述べる。

まず，PLZT系セラミクスのフォトクロミック効果に関する種々の実験および考察から次の成果が得られた。

(1) PLZT系セラミクスの全く新しい効果として，Fe をドープすることによってフォトクロミック効果を観測することができた。この効果は，黒化した状態が室温できわめて安定であること，効果の大きさがセラミクスの光散乱に強く依存することなど，単結晶材料のフォトクロミック効果と著しく異なった特徴を有することを明らかにした。

(2) 基礎特性の解析よりFeをドープしたPLZTセラミクスの電子帯構造を検討し，フォトクロミック効果の機構がFeイオンの価数の変化に基づく着色中心の生成，消滅のモデルで説明できることを示した。

(3) フォトクロミック効果の温度依存性の理論式を導出し，実験データと比較することにより熱的退色過程の活性化エネルギー0.64 eVが得られた。

(4) 光散乱によってフォトクロミック効果が顕著に増倍される現象は，散乱による励起光強度の減衰と吸収に及ぼす多重散乱の増倍効果との相対的関係に基づくものであることを理論的解析によって明らかにした。

(5) セラミクスのフォトクロミック効果を画像表示素子などのデバイスに応用するとき，不純物のドープ量，散乱の大きさ，素子の厚みがコントラスト比を設計する主な基準になることを実験および理論的計算によって指摘した。また反射型で用いるとき，表面の直接反射光を除去するこ

とによって大きなコントラスト比が得られることを示し，その具体的な方法を提案した。

また，PLZT セラミクスの誘電的，光学的基礎特性に関する実験および考察から次の成果が得られた。

(6) 電気光学効果と電気光学散乱効果との関係について調べ，セラミクスに電界を印加したとき生ずる光散乱は結晶粒（分域）の光学異方性と分域の配列に基づくことを明確にした。

(7) セラミクスの光散乱が結晶粒（分域）の光学異方性，残存空孔の割合などに依存することを明確にして，散乱機構がセラミクスの微細構造に基づく多重反射と屈折によって説明できることを示した。これより，多重散乱と吸収を同時に取り扱う簡単なモデルを提案し，その有用性を示した。

(8) セラミクスの光散乱が大きいとき結晶粒の吸収が実質的に増倍されることを計算によって明らかにした。この増倍効果は多重散乱によって媒質内に光のビームがとじこめられるために生ずるものであると考えることができる。

(9) 散乱の小さいPLZT セラミクスについて吸収スペクトルを解析し，これより求めた帯間エネルギーは 3.2～3.4 eV で，Zr／Ti 比に依存することを明らかにした。

また，透明セラミクスの作製法およびPLZT の薄膜化に関する実験を行い，次の成果が得られた。

(10) PLZT 粉末原料の新しい化学的精製法を開発し，これによって組成分布が均一で且つ反応性の良い微粉末原料を作製することができた。その結果，従来の酸化物混合法に比べて光学的により均一な透明セラミクスを得ることができた。

(11) 高周波スパッタリング法によるPLZT 薄膜の作製方法を開発し，基板温度が５００℃より低い場合には熱処理によって強誘電性の薄膜が得

られること，および基板材料に$SrTiO_3$単結晶を用いることによってエピタキシャル薄膜が得られることを明らかにした。

謝　　辞

本研究は大阪大学基礎工学部電気工学科半導体研究室（浜川研究室）において行なわれたものである。

本研究を遂行するにあたり，終始御懇切なる直接の御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学基礎工学部浜川圭弘教授に深甚の謝意を表します。また本論文をまとめるにあたり，御懇篤なる御討論と御教示を賜わった大阪大学基礎工学部難波進教授，牧本利夫教授，藤沢和男教授，末田正教授ならびに西野種夫助教授に深く感謝致します。

また本研究に関して深い御理解と種々の御高配を賜わった株式会社村田製作所村田昭社長ならびに脇野喜久男常務取締役に深く感謝致します。

さらに本研究の過程で絶えず御指導，御討論ならびに御協力をいただいた大阪大学基礎工学部西野種夫助教授，摂南大学工学部中河太一教授，高知大学理学部刈谷哲也教授，株式会社村田製作所脇野喜久男常務取締役，南井喜一部長，村田充弘課長，小沢健二，勝部正嘉両氏に深く感謝致します。また有益な御助言を賜わった大阪大学基礎工学部三井利夫教授，升田公三教授（現在筑波大学）ならびに大阪大学産業科学研究所小泉光恵教授に深く感謝致します。実験ならびに計算に直接協力いただいた浜川研究室日隈康行，横山清行，小林純，沢島一，前田芳一，白杵辰朗の諸君に心より感謝致します。さらに佐田千年長，奥山雅則，吉田勝各氏はじめ研究室の諸氏に謝意を表します。

昭和５２年２月

学術誌発表論文

1) "Photochromic Effect in Impurity-Doped PLZT Ceramics"

Electron. Lett., Vol.10, 350 - 351 (1974).

2) "Chemical Preparation of PLZT Powder from Aqueous Solution"

Mat. Res. Bull., Vol.11, 323 - 328 (1976).

3) "Ferroelectric PLZT Thin Films Fabricated by RF Sputtering"

Japan. J. Appl. Phys., Vol.15, 1381 - 1382 (1976).

4) "Photochromic Effect in Fe-Doped PLZT Ceramics"

J. Amer. Ceram. Soc., Vol.59, 465 - 469 (1976).

5) "An Enhancement of Photochromic Effect by Multi-Reflection Scattering in Fe-Doped PLZT"

Submitted to *Japan. J. Appl. Phys.*

学会・研究会報告

1) "透明セラミクス $Pb(Zr,Ti)O_3$ 系強誘電体の基礎特性"

昭和47年度電気関係学会関西支部連合大会　G5－21

昭和47年10月

2）“透明セラミクス$Pb(Zr,Ti)O_3$系強誘電体の光学的および電気的特性”

昭和４８年度電子通信学会全国大会シンポジウム　S13－1

昭和４８年　３月

3）“PLZT－PSZT 系透明セラミクスとその応用”

電子通信学会　電子部品・材料研究会　CPM73－85

昭和４８年１１月

4）“透明セラミクスの光散乱機構のモデル”

昭和４８年度電気関係学会関西支部連合大会　G5－33

昭和４８年１０月

5）“透明セラミクスPLZT の光学スペクトルとその温度依存性”

第２１回応用物理学関係連合講演会　2a－F－6

昭和４９年　４月

6）“PLZT のフォトクロミック効果――着色・退色特性”

第２２回応用物理学関係連合講演会　4a－H－11

昭和５０年　４月

7）“透明セラミクスの光散乱と吸収”

第３６回応用物理学会学術講演会　24p－L－12

昭和５０年１１月

8）“透明セラミクスの光散乱とフォトクロミック効果”

第３６回応用物理学会学術講演会　24p－L－13

昭和５０年１１月

9) “スパッタードPLZT 薄膜の基礎特性(I)”

第２３回応用物理学関係連合講演会　２７p－D－１６

昭和５１年　３月

10) “透明強誘電体PLZT 薄膜の製作とその基礎特性”

日本学術振興会薄膜第１３１委員会第８０回研究会

昭和５１年　７月

11) “RFスパッタリングによる強誘電性PLZT 薄膜の製作”

電子通信学会　電子部品・材料研究会　CPM76－61

昭和５１年　９月

12) “スパッタードPLZT 薄膜の基礎特性(II)”

第３７回応用物理学会学術講演会　２p－G－１０

昭和５１年１０月

13) “スパッタードPLZT 薄膜の基礎特性(III)”

第３７回応用物理学会学術講演会　２p－G－１１

昭和５１年１０月

14) “スパッタードPLZT 薄膜の基礎特性(IV)”

第２４回応用物理学関係連合講演会　２６p－R－7

昭和５２年　３月