

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

# 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

						•		
内	容	揮 概						і. 
لہ ا			<b>=</b> A					
第	1	序	蕭				••••••	1
			参考文献				•••••••••••••	5
				1				
<u>66</u>	0.44	<b>D T G</b>	m 77 00 , -	) h - a (h+ #				
弔	2早	PLZ	1 逸明セフ	ミクスの作事	₹	••••••••••••••••••••••••		7
	2. 1	緒	<b>∃</b> ~~~~~~~~~~~	·····				7
	2. 2	PLZ	T粉末原料	の精製				8
	2. 3	ホッ	トプレス法の	こよる PLZI	透明セラミク	スの作製・		12
	2.4	PLZ	Tセラミク	スの透光性				15
	2.5	結言	<b>∃</b>				······	19
			参考文献					<b>2</b> 0
					· c			
第	3章	誘電物	寺性と電気州	化学効果				21
	3.1	緒言	<b>=</b>		<u>,</u> :			21
	3. 2	誘電物	寺性					22
	3. 3	電気う	光学効果		•			24
	3.4	電気	光学散乱効果	ŧ				29
	3.5	結言	<u>=</u>					31
			参考文献	<u> </u>				3 <i>2</i>
						·		
第	4 章	セラ:	ミクスの光散	対乱と吸収	-,k			33
	4.1	緒言	<b>∃</b>					33
	<b>4.</b> 2 <sup>°</sup>	光散刮	礼の基礎特性	£				34

目

次

j

4.3 セラミクスの微細構造と光散乱
4.4 吸収に及ぼす多重散乱の効果 4.2
4.4.1 多重反射の計算
4.4.2 多重散乱の増倍効果
4.5 吸収スペクトルの解析 49
4.6 結 宫
参考文献5 5

第	5	章	ファ	ォトク	ロミッ	ク効果ー							-57	7
	5.	1	緒	言…									5 '	7
	5.	2	実懸	食方法									58	3
		5. 2	2. 1	試料	の準備								58	3
		5. 2	2. 2	フォ	トクロ	ミックタ	効果の	則定法			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		5 9	)
	5.	3	透過	日本ス	ペクト	ルとファ	ォトク	ロミッ	クス・	ペクト	n		6]	L
	5.	4	光具	<b>【</b> 化特	性と熱	的退色物	寺性						6 2	2
	5.	5	ファ	ォトク	ロミッ	ク効果の	D機構						-66	3
		5.5	5. 1	機構	のモテ	n							66	3
		5. 5	5. 2	熱活	性化エ	ネルギ-					·····		68	3
	5.	6	フォ	トトク	ロミッ	ク効果の	D厚み	衣存性	と多	重散乱	の効果		72	?
		5. <del>(</del>	5. 1	実験	結果							· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	72	?
		5. 6	5.2	理論	的解析						·÷	•••••••	74	ł
		5. 6	i. 3	散乱	依存性	に関する	5 考察·						79	)
	5.	7	7,	ォトク	ロミッ	ク効果の	D応用	に関す	る考察	察			8 0	)
		5. 7	7.1	フォ	トクロ	ミックラ	素子の	設計					-8 0	)
		5. 7	2. 2	フォ	トクロ	ミックタ	動果の	応用		- (			84	ł
	5.	8	結		,								85	)
				参	考文献							•••••	87	,

第	6	章	$_{\rm PL}$	ZT薄膜の作製と基礎特性	39
	6.	1	緒	宫	39
	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	€0
		6.	2. 2	薄膜の結晶構造と熱処理効果	3
	6.	3	誘電	,特性	) 5
		6.	3. 1	強誘電性と結晶構造	) 5
		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…	) 8
	6.	4	Sr	ΓiO3単結晶基板上のエピタキシャル薄膜1C	) ()
	6.	5	結	言1 0	) 5
				参考文献10	)7
第	7	章	結	論1 (	) 9
			謝	辞11	2

# 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。

V

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 をドーブし 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

٧İ

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SrTiO3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。<sup>1)</sup> これをきっかけにその後MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, 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,<sup>2)</sup> 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。<sup>3)</sup> 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<sub>3</sub>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,<sup>3)</sup> セラミクス特有の電気 光学散乱効果<sup>4)</sup>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。<sup>3)</sup> 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

-1-

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,<sup>17)-20)</sup>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折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。<sup>21).22)</sup> セラミクスのフォ トクロミック効果は,最近 Pb(Li<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> をドープした PZT<sup>23)</sup> や RNbO<sub>4</sub>(R:希土類元素)<sup>24)</sup>などについても報告されており,またTiO<sub>2</sub> やBa Ti O<sub>3</sub> 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

-2 -

材料	$\gamma_{\rm c} \times 10^{10}  ({\rm m/V})$
L iNbO <sub>3</sub>	0.17
LiTaO3	0.2 2
$\operatorname{Ba_2NaNb_5O_{15}}$	0.3 6
$\mathrm{Ba}_{2}\left(\mathrm{K}_{0}._{9}\mathrm{Na}_{0}{1}\right)\mathrm{Nb}_{5}\mathrm{O}_{15}$	0.52
KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.52*
PLZT 8/40/60	1.02
" 14/30/70	1.1 2
$(\operatorname{Sr}_{0.5}\operatorname{Ba}_{0.5})\operatorname{Nb}_2\operatorname{O}_6$	2.1 0
PLZT 7/62/38	4.4 3
<i>"</i> 8/65/35(10μm)	5.23
$'' 8/65/35(3\mu m)$	6.1 2
$(Sr_{0*75}Ba_{0*25})Nb_2O_6$	1 4.0 0

表 1.1 一次電気光学係数 rc

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

# 表1.2 PLZT透明セラミクスの効果と主な応用例

	主な応用例
ま 与 v 25 4 円 <sup>3</sup> )	画像表示蓄積装置, <sup>8)-10)</sup> 光記憶素子, <sup>11)</sup>
毛 �� 光 子 効 朱 	光変調器, <sup>12)</sup> 光バルブ,光シャッタ <sup>13)</sup>
离后火光散 <u>机</u> 去田4)	画像表示蓄積装置,4).14) 光記憶素子,
電 <b>风</b>	光バルブ,光シャッタ,フィルタ, <sup>15)</sup> 電圧計 <sup>16)</sup>
電 歪 効 果 <sup>5)</sup>	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 <sup>6)</sup>

--3---

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。<sup>22).25)</sup> 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<sup>26)</sup>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<sup>21)</sup>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<sup>21).27)</sup>第5章では、Feを ドーブした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、<sup>25).27)</sup>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<sup>27)</sup>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<sup>28).29)</sup>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。

-4-

# 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).
- G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc.,
   54, 1(1971).
- 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, 274B, 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).
- A. H. Meitzler, J. R. Maldonado, and D. B. Fraser, Bell System Tech. J., 49, 953(1970).
- J. R. Maldonado and A. H. Meitzler, Proc. 1EEE, 59, 368(1971).
- 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).
- J. R. Maldonado and A. H. Meitzler, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-17, 148(1970).

-5-

- 14) A. Kumada, G. Toda, Y. Otomo, Proc. 5th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, Suppl. to Japan. J. Appl. Phys.,
  43, 150(1973).
- 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。<sup>1)-3)</sup>

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。<sup>1).2)</sup> 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  $6^{3}$ および Thomson<sup>4)</sup>によって提案された。 Haertling らは素原料に PbO、La(Ac)<sub>3</sub>, Zr(OBu)<sub>4</sub>, Ti(OBu)<sub>4</sub> を用い、また Thomson は Pb, La, Zr の各硝酸塩と Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>b</sub>)<sub>4</sub>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( $NO_3$ )<sub>2</sub>, La( $NO_3$ )<sub>3</sub>,

-7-

ZrOCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> の各試薬を用いて化学的に精製する方法を開発した。<sup>5)</sup> 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<sup>2+</sup>イオンの一部をLa<sup>3+</sup>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,<sup>1)</sup>現在のところまだ確定さ れていない。<sup>6)</sup>

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

$$(Pb_{1-3y^{\prime}2}La_{x})(Zr_{1-y}Ti_{y})O_{3}$$
(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

-8-



図 2.1 PLZT 粉末原料の化学的精製法

-9---

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 %, PbZrO3/PbTiO3 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<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(99.5%),硝酸ランタン La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (>99.99%),四塩化チタン TiCl<sub>4</sub>(>99.95%),およびオキシ 塩化ジルコニウム ZrOCl<sub>2</sub>(>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<sub>2</sub>が沈濃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。仮焼した原料をボリエチレンボットミル中で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<sup>3).4)</sup>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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>はアルカリ溶液中ではきわめて安定であるが,PLZT

-10-

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)





昇温速度15℃/min,空気中で測定

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。

-11-

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 CuKa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 PL ZT 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。<sup>8)</sup> 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<sup>9)</sup> 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。 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、 O2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,<sup>10</sup>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 ク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。

このホットプレス装置を用いて, 図 2.6 に示す順序で P L Z T 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 P L Z T 粉末



図 2.4 酸化物混合法による PLZT 粉末原料の精製

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27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28は,化学的精製



図2.5 ホットプレス装置

-14-

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 5 $\mu$ m 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

ΡLΖ	T粉末
造	粒
予備	成型
ホット	ブレス
切	断
研	磨
7 =	— л
電極	蒸着

1150-1250℃ 3000-5000psi 10-16時間

# 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)



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29



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

-16-

using x = c g. Dept inted for. Lacking in the i diffrant on ente in on and Preparation e (PLZT) Ceramics 1:6.1 L. -1 zirco ions were developed a ar ney of the conventions als be commonly doued r Bi<sup>+3</sup> in order to enhance ging characteristics.<sup>55</sup> Exp

図 2.10 化学的精製法で作製した透明 セラミクスの一例

F	P	L	Ζ	Т	9/65/35	(厚さ	2.2	mm	)
下	P	$\mathbf{L}$	Ζ	т	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 Ka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  $\mu$ m 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。

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



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

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

- 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).
- K. H. Härdtl and D. Hennings, J. Amer. Ceram. Soc., 55, 230 (1972).
- 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<sub>3</sub>と反強誘電性のPbZrO<sub>3</sub>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<sup>1)</sup>。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。<sup>1).2)</sup>
 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<sup>1)</sup> ・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<sup>3)</sup>。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。

組 成 (La/Zr/Ti)	比 誘 電 率 室温 100KHz	キューリ温度	D-E ヒス 室温 残留分極	テリシス特性 60Hz 抗電界
9/80/20	2300	7 5 °C	反強	誘電体
9/65/35	4 6 0 0	9 0	$<1.4\mu\text{C/cm}^2$	<0.6 8KV /cm
7/62/38	2000	175	22	8.4
7/65/35	2500	142	13	4.0
9/50/50	1800	200	>10	>1 2
9/30/70	750	255	> 1 6	>3 2

表3.1 PLZT セラミクスの誘電的基礎定数

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。PbTiO3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。

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 6 0 Hz の Sawyer-Tower 法<sup>4)</sup>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、5 0 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。





-23-

# 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 (a) 9/65/35(60Hz 30KV/cm印加) (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。 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

-24 -





(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6328 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 $\Delta_n$ と すると,次式で与えられる。

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

ここで、dは試料の厚さ、 $\lambda_0$ は真空中における入射光の波長で $\lambda_0$ = 6328  $\overset{\circ}{A}$ 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

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

-25-



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、復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, Io および I1 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,

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

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,  $\overline{\Delta n}$  と E の関係が求められる。(3.1)式の I<sub>0</sub>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<sub>0</sub>が I<sub>1</sub> 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 $\Delta n$ 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復屈折を示さな 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 で観測される復屈折 $\Delta$ n は、個々の分域が有する復屈折 $\Delta$ n の統計的平均 値として与えられる。さらに、復屈折 $\Delta$ 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

-27-



-28-
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





PLZT 9/65/35 No.41030 M-2-2 (厚さ0.234mm) 測定波長  $\lambda = 6328$  Å, 検出開口角=1° に示す測定系で光源に波長6328  $\hat{A}$ 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 $\Delta n$  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  $\propto \overline{\Delta n^2} \cdot 4^8$  (電界強度を増加したとき) s  $\propto \overline{\Delta n^1} \cdot 9^5$  (電界強度を減少したとき)

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 $\overline{\bigtriangleupn}$ 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38(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39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

- G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Sco., 54, 1(1971).
- 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。<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>, Coquin<sup>3)</sup>, Dalisaら<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>。

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<sup>6)</sup>, 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<sup>7).8)</sup> 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<sup>5)</sup>。

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、信号対維音比(S/N比)をあげるため光源の光をチョ

-34-



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

-35-

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<sub>3</sub> および PbZrO<sub>3</sub> 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, 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<sup>10)</sup>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



### 図4.3 散乱の温度依存性

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<sup>10</sup>、キューリ温度以上で立方晶に転移して結晶異方性がな 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<sup>10)</sup>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<sup>5)</sup>。 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  $\rho_m$ 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  $\rho_t$ との相対的差 1-( $\rho_m/\rho_t$ )から空孔の割合を評価した。

	組 成		不	純	物	透過率(%)		結	闘	理論密度	実測密度	残存空孔	<sub>i</sub> の
						波長	$6020\stackrel{\mathrm{o}}{\mathrm{A}}$	異力	5性			割	合
						厚さ	0.2mm	(正力 。 。	ラ晶) ´a	$\rho_t(\mathrm{g.cm}^3)$	$\rho_{\rm m}({\rm g}  {\rm Im}^3)$	1-(p <sub>m</sub> /p	)t)
(a)	9/6	5/35					70	擬立	方晶	7,904	7,82	0.011	
(b)	9/5	0⁄50	0.3mo	1%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50	1,0	14	7,898	7,77	0.016	
(c <sup>'</sup> ) <sup>-</sup>	5/5	0⁄50	0.3mo	1%	$\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3$		31	1,0	)20	7,974	7.84	0.017	
(d)	5/5	0/50	$0.3 \mathrm{m}$	01%	$\operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3$		3.6	1.0	)20	7,974	7,81	0.021	

表4.1 透過率と結晶異方性および残存空孔の割合

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。

た。その結果を図4.4に示す。測定波長は6020Å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

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

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

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

(1) 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。(1)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。(1)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<sup>11)</sup>。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<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>を適用すべきである。Mieの理論で用いるバラメー

-40-

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<sup>9)</sup>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  $\lambda$  に対する散乱粒子径  $\lambda_s$ 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<sup>14-16)</sup>、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、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、その結果散乱も大きくなる。PLZT 9/65/35 や 9/80/20 のように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。

-41-

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<sup>2)-4)</sup>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<sup>5)</sup>。

+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hp 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

-42-

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。個の空孔層が含まれているとして,

$$p = \frac{L}{L_p}$$
(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、

$$d = (L - L_p) h + L_p h_p$$
  
= L ( (1 -  $\frac{1}{p}$ ) h +  $\frac{1}{p}$  h\_p ] (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<sup>9)</sup>、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 $\Delta$ n に相当し,

-43-

反射率の最大値  $r_{max}$ は  $(\Delta n/2n)^2$ の程度になる。 統計的考察によれ ば, 個々の分域の複屈折 $\Delta n$ 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 $\Delta n$ の数倍に相当する<sup>9</sup>。  $\Delta n$ 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  $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 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  $0 \sim 10^{-4}$ 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<sup>17)</sup>。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。

$$T(L) = \frac{(1 - r_0) \exp(-\alpha_L h_L)}{1 - r_0 R'(L-1) \exp(-2\alpha_L h_L)} T'(L-1)$$
(45)

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

$$T'(j) = \frac{(1 - r_j) exp(-\alpha_j h_j)}{1 - r_j R'(j-1) exp(-2\alpha_j h_j)} T'(j-1)$$

$$(j=1, 2, ..., L-1)$$
(4.7)

$$T'(0) = 1 - r_0$$

$$R'(j) = \frac{r_{j} + (1 - 2r_{j}) R'(j - 1) exp(-2\alpha_{j}h_{j})}{1 - r_{j} R'(j - 1) exp(-2\alpha_{j}h_{j})} (j = 1, 2, ..., L - 1)$$
(48)

 $R'(0) = r_0$ 

ここで $h_j$ ,  $\alpha_j$  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  $\mu$ m であるので、ここでは典型的な一例として h= h<sub>p</sub> = 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<sup>-6</sup> 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=∞)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 0~10<sup>-4</sup> 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≤10<sup>-3</sup>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

-45-



図 4.7 透過率の厚み依存性(吸収がない場合) <u>
-----</u>空孔があるとき(r=10<sup>-6</sup>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。

(11) 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(a > 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<sup>18)</sup>。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

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

となるように散乱と吸収を含むみかけの吸収係数 d 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 d をもつ均一媒質と等価であると考える。 d は媒質の厚みの関数である。

 $\alpha$ , p, rの値をかえて(4.5)~(4.9)式を計算すると、 d'は散乱 の係数 s と吸収係数  $\alpha$ 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 d'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 a' を次式で表わすことができる。

$$\alpha' = s + (1+m) \alpha \frac{(L-L_p)h}{d}$$
 (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 <u>空</u>孔があるとき(r = 10<sup>-6</sup>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 a' は散乱係数 s と吸収係数 a 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<sup>6</sup>。 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。

-49--

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

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

と近似できるので、散乱を含むみかけの吸収係数 α' は

$$\alpha' = -\frac{1}{d} \left( \ell_n T - \ell_n (1 - r_0)^2 \right)$$
 (4.12)

となる。実際には、 $\ell_n(1/T)/dをフォトンエネルギーに対してプロットして、低エネルギー側(波長6000Å)で吸収が零となるように<math>\ell_n$ (1-r<sub>0</sub>)<sup>2</sup>を求め、これを(4.12)式に代入してa'のスペクトルを算出 した。したがって、a'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 Ur bach's tail<sup>19)</sup>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<sub>3</sub><sup>20</sup>やBaTiO<sub>3</sub><sup>21</sup>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

-51-

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,(11)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。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Eg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 α=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 Egの温度依存性を図411に示す。図より Egの温度係数は

-0.8 PLZT 9/80/20 で 9/65/35 で 9/50/50 で - 1.0

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 Ba Ti O3 における値<sup>21)</sup> 0.4 5 meV/C に比べて約2倍大 きい。また, BaTiO,やSrTiO,で調 べられたEgの温度依存性は キュ ーリ温度で約30meV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。を求めるときの直線





Eg の温度依存性 図 4.11

-52-

外挿の仕方によって20~30 meV 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<sub>3</sub> 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"<sup>23)</sup>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 $E_g e$ 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 PbZr O<sub>3</sub> と PbTiO<sub>3</sub>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<sup>9)</sup>、 $E_g$ 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<sub>3</sub>、



La = 9 a tom%

PbZrO<sub>3</sub>のE<sub>g</sub>はまだ調べられていないが、同じ結晶構造であるBaTiO<sub>3</sub> では3.38eV(11c),3.27eV( $\perp c$ ),<sup>21)</sup> SrTiO<sub>3</sub>では、3.22eV<sup>24)</sup>とい う値が報告されており、PLZTのE<sub>g</sub>もこれに近い値である。BaTiO<sub>3</sub> およびSrTiO<sub>3</sub>の電子帯構造は比較的よく調べられている<sup>25)</sup>。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<sub>g</sub>は主としてTiとOの結合に依存する。同様に考え れば、PbTiO<sub>3</sub>のE<sub>g</sub>はTiとOの結合に、PbZrO<sub>3</sub>はZrとOの結合に強 く依存し、Zr/Ti比によってE<sub>g</sub>が大きく変わることが理解される。し かし、BaやSrに代ってPbがどの程度Eg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

- C. E. Land and P. D. Thacher, Proc. IEEE, 57, 751 (1969).
- 2) R. E. Nettleton, J. Appl. Phys., **39**, 3646(1968).
- 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)
- 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).
- 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.
- 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).
- 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ブすることによってフ パン3) オトクロミック効果(photochromic effect)を観測することができた。 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ブした CaF2、遷 移金属元素をドーブした SrTiO3、CaTiO3などの無機単結晶材料やスピ ロビ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。<sup>1),2)</sup> 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。<sup>2)</sup> 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敬乱モデルを用いて理論的解析を行う。<sup>3)</sup> 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

-57-

#### 3) 基準を 5.7 節で考察する。

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  $Fe_2O_3 \ge 0.3 \mod 1\%$ 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。

 $(Pb_{1-x} La_x)(Zr_{1-y} Ti_y)O_3 + 0.3 mol \% Fe_2O_3$  (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<sup>6)</sup>(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 オ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。



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 0.3 2 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。

 $\Delta D = \ell_n (T_1/T_2)$ 

(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), (e)に見られるように透過率の立ち



図 5.3 透過率スペクトル

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 いい 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。

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<sub>1</sub>
   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T2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△D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付近にプロードなビークを示し、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、ビ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、PLZT5/50/50
   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、

-62-

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 $\Delta$ Dの時間的変化を検出し た。励起光を照射すると,  $\Delta$ D 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



(厚さ1.05mm)

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

ある光学濃度 $\Delta D$  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

 $t_e = K \cdot I_e^{-\gamma}$  (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、  $\gamma$ は直線の勾配を表わす。も し $\gamma = 1$ であれば、  $I_e \times t_e = K(-定) となり、$ 

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 r 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  $\mu$ W/mm<sup>2</sup>一定に選び、 6020Åの検出光に対する  $\Delta D$  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  $\Delta D$ 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、  $\Delta D$  は室温(26C)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

$$\Delta \mathbf{D} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{p} \left( \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{k} \mathbf{T}} \right) \quad (5.4)$$

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 ッマン定数である。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,



図 5.8 ΔDと1/Tの関係

これは励起光を1800秒照射したときの△Dがまだ飽和の状態に達して いないからである。

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  $\Delta D$  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  $\Delta D$  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  $Ca F_2 \approx Sr Ti O_3 \alpha$ 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。<sup>7).8)</sup> これに比べて,Feをドーブした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。

-65-

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 CaF2 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。<sup>9)-11)</sup>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、多量にドーブした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 SrTiO3 単結晶において同様のプロードな フォトクロ ミックスペクトルを観測している。 (2).B)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<sup>3+</sup>イオンとして存在しており, 励起光の照射によってFe<sup>4+</sup>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  $3.2 \sim 3.4$  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 4 5 0 0 Å (~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<sup>3+</sup>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。

Ca F<sub>2</sub> や Sr Ti O<sub>3</sub> 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 Sr Ti O<sub>3</sub> に Fe と Mo をドーブしている。<sup>20)</sup>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<sup>3+</sup> イオンが Ti<sup>4+</sup> イオンまたは Zr<sup>4+</sup> 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 o(b))  $Fe^{3+}$ イオンは $Fe^{4+}$ イオンと電子に分かれる。

 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + e^-$  (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ブタ(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

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<sup>4+</sup>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<sup>4+</sup>イオン と 再結合する。すなわち(5.5)式の逆過程によりFe<sup>4+</sup>イオンはもとのFe<sup>3+</sup> 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、

$$N_{\rm p} = n + n'$$
 (5.6)

が成り立つ。生成された Fe<sup>4+</sup>イォンの一部は伝導帯の電子と再結合する。 それゆえ, Fe<sup>4+</sup>イォ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 9 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。

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{N}_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}\,\mathrm{t}} = \mathscr{I} - \frac{\mathrm{n}'}{\tau_{\mathrm{F}}} \tag{5.7}$$

ここで, r<sub>F</sub> 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。

 $\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{n}}{\mathrm{d}\,\mathbf{t}} = \frac{\mathbf{n}'}{\tau_{\mathrm{T}}} - \frac{\mathbf{n}}{\tau'_{\mathrm{T}}} \tag{5.8}$ 

ここで、 $\tau_{T,\tau}$   $\tau'_{T}$  はそれぞれ捕獲過程(c)および熱励起過程(f)に対する電子の寿命である。寿命  $\tau_{F}$ ,  $\tau_{T}$  は、電子の熱速度をv, Fe<sup>4+</sup>イォンに対する自由電子の捕獲断面積を  $\sigma_{F}$ , 捕獲中心に対する自由電子の捕獲断面積を  $\sigma_{T}$ ,

捕獲中心の濃度をN<sub>n</sub>とするとき,次式で表わされる。

$$\tau_{\rm F} = \frac{1}{\mathbf{v} \sigma_{\rm F} N_{\rm F}} \tag{5.9}$$

$$\tau_{\mathbf{T}} = \frac{1}{\mathbf{v} \,\sigma_{\mathbf{T}} \left( \mathbf{N}_{\mathbf{T}} - \mathbf{n} \right)} \tag{5.10}$$

また,寿命  $\tau'_{T}$  は熱励起に対する振動因子  $\nu$  と熱活性化エネルギー  $\Delta E$  を用いて

$$\tau'_{\rm T} = \frac{1}{\nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{k\,\rm T}\right)} \tag{5.11}$$

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

 $\mathscr{G} = \eta I_{e} (N_{D} - N_{F}) \qquad (5.12)$ 

で表わされる。ここで、 $\eta$ 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

 $\frac{d N_F}{d t} = 0, \qquad \frac{d n}{d t} = 0$ 

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<sup>4+</sup>イオンおよび励起された電子の濃度は, Fe<sup>3+</sup>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

$$\left.\begin{array}{c} N_{F} \ll N_{D} \\ \\ \\ n \ll N_{T} \end{array}\right\}$$
(5.13)

である。この条件のもとに定常状態における Fe<sup>4+</sup>イオンの濃度 N<sub>F</sub>を計算 すると,近似的に次式のようになる。

$$N_{F} = \left(\frac{\eta I_{e} N_{D}}{v \sigma_{F} \nu}\right)^{\frac{1}{2}} e x p \left(\frac{\Delta E}{2 k T}\right) \left(v \sigma_{T} N_{T} + \nu e x p \left(-\frac{\Delta E}{k T}\right)\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.14)

捕獲中心の濃度 $N_T$ が大きいので、(5.10)式より $\tau_T$ 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、

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

あるいは、定常状態では(5.8)式でdn/dt = 0であるから

$$au_{\mathrm{T}} \ll au'_{\mathrm{T}}$$
 (5.16)

となり,これより

$$\mathbf{v}\sigma_{\mathbf{T}}N_{\mathbf{T}} \gg \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$
 (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

$$N_{F} = \left(\frac{\eta I_{e} N_{D} N_{T} \sigma_{T}}{\nu \sigma_{F}}\right)^{\frac{1}{2}} e x p \left(\frac{\Delta E}{2 k T}\right)$$
(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<sup>3+</sup>イオンのレベル にある電子が着色中心であるFe<sup>4+</sup>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<sub>F</sub> に比例する。

$$\Delta D \propto \left( \frac{\eta I_{e} N_{D} N_{T} \sigma_{T}}{\nu \sigma_{F}} \right)^{\frac{1}{2}} e x p \left( \frac{\Delta E}{2 k T} \right)$$
 (5.19)

(5.19)式で,  $\eta$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_{\rm F}$ ,  $\sigma_{\rm T}$ は exp( $\Delta E/2 k T$ ) 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,  $\Delta D$ の温度依存性は 主と して exp( $\Delta E/2 k T$ )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

 $\Delta E \approx 2 E_s$  ( $E_s = 0.3 2 eV$ ) (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<sub>F</sub>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<sub>F</sub> 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

-72-



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ムD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)、(e)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







-73-

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,敬乱の大きな(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。

 $N_{\rm F} \propto (I_{\rm e} \cdot N_{\rm D})^{\frac{1}{2}}$  (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  $\alpha_e$ 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

 $N_F = K [(1+m) \alpha_e I_e]^{5/2}$  (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,

-74---

その吸収係数 a<sub>ind</sub> は直接 N<sub>F</sub> に比例する。

 $\alpha_{ind} = C((1+m)\alpha_e I_e)$  (5.23) ここで、Cは比例定数である。

励起光強度 I<sub>e</sub> 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  $\alpha_{ind}$  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  $\alpha_{ind}$  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因難である。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<sub>e</sub>(x)を近似的に計算する。

$$I_{e}(x) = \frac{1 - r_{0e}}{1 - r_{0e}^{2} \exp(-2\alpha'_{e}d)}$$

$$\times (exp(-\alpha'_{e}x) + r_{0e} \exp(-2\alpha'_{e}d + \alpha'_{e}x)) I_{0e}$$
(5.24)

ただし、 $\mathbf{r}_{oe}$  はセラミクス表面の反射率、 $\mathbf{I}_{oe}$  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  $\alpha_{ind}(\mathbf{x})$ 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<sub>1</sub>(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<sub>2</sub>(L)を $\alpha_j = \alpha_{ind}$ (x)として同様に計算する。 オ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  $\Delta D$ は、定義により次式で与えられる。

$$\Delta \mathbf{D} = \ell_n \left( \mathbf{T}_1 (\mathbf{L}) / \mathbf{T}_2 (\mathbf{L}) \right)$$
 (5.25)

図5.12は、以上の計算によって得られた  $\Delta D$ 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、  $\Delta D$ 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 $\Delta D$ 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 $\Delta D$ の散乱依存性を、励起光に対する吸収係数  $\alpha_e$ をパラメータに選んで



----- 空孔があるとき(r=10<sup>-6</sup>一定)

---- 空孔がないとき

-76-

示したものである。散乱が小さいとき( $s \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\Delta D$ は散乱によら ずほぼ一定である。散乱が大きくなると( $s > 1 \text{ cm}^{-1}$ ), 多重散乱の増倍 効果により  $\Delta D$ は非常に大きくなる。散乱による  $\Delta D$ の増倍現象は吸収係 数  $\alpha_e$ 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  $\mathbf{R}_1(\mathbf{L}), \mathbf{R}_2(\mathbf{L}) 求め, フォト$ クロミック効果の大きさ をコントラスト比 ln 〔 R<sub>1</sub>(L)/R<sub>2</sub>(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 △Dの散乱および吸収による変化 ----- 空孔があるとき(r=10<sup>-6</sup>一定) ----- 空孔がないとき

-77-



図 5.1 4 ln (R<sub>1</sub> / R<sub>2</sub>)の厚み依存性 <u>----</u>空孔があるとき(r=10<sup>-6</sup>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  $\alpha_e$  によっ て異なるが、上の計算では 2 ~ 5 cm<sup>-1</sup> である。

-78-



図 5.1 5  $\ell_n$  (R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub>)の散乱および吸収による変化 ----- 空孔があるとき(r=10<sup>-6</sup>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)<sup>½</sup>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<sup>14)</sup> および Meg la<sup>15)</sup>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。

$$\frac{d I}{d x} = -(\alpha + s) I$$
 (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ĸを

$$\kappa = \alpha \times s \tag{5.27}$$

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 5.1 3 および図 5.1 5 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 a。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 a。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 roは

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

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

-81-

となる。しかし、たとえば $\lambda_0 = 6020$ Å,  $a_{ind} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ 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 ro 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。

$$\ell_{\pi} \left( \frac{\mathrm{R}_{1}}{\mathrm{R}_{2}} \right) = \ell_{\pi} \left( \frac{\mathbf{r}_{0} + \mathrm{R}_{\mathrm{s}\,\mathrm{c}\,\mathrm{a}\,\mathrm{t}\,\mathrm{I}}}{\mathbf{r}_{0} + \mathrm{R}_{\mathrm{s}\,\mathrm{c}\,\mathrm{a}\,\mathrm{t}\,\mathrm{2}}} \right)$$
(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<sub>1</sub><1, 0.18<R<sub>2</sub><1, R<sub>1</sub>>R<sub>2</sub> であるから, フォトクロ ミック効果の大きさは

 $0 < \ell_n (R_1 / R_2) < 1.71$  (5.31) となる。この値は透過型の場合の  $\Delta D$ 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、無反射膜のコーテイングである。空気、コーテイング膜および PLZT の屈折率を  $n_0$ 、 $n_f$ 、n、コーテイング膜の厚 さを d、この膜中の光の波長を  $\lambda$  とすると、無反射になるための条件は

$$\begin{array}{c} n_{f} = \sqrt{n_{0} n} \\ d = \lambda / 4 \end{array} \right\}$$
 (5.3 2)

-82-

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、 $A1_2O_3$ 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 5.1 6(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 5.1 1 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

<sup>\*</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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 5.1 6 (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。
- (V) 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<sup>2</sup> (ビットの大きさ=50  $\mu$ m×50  $\mu$ m)程度の情報量の書き 込みが可能とされている。<sup>160</sup> 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。

(1) 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。
- (11) 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。
- (V) 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。
- (II) 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

-86-

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

- K. Tanaka and Y. Hamakawa, Electron. Lett., 10, 350 (1974).
- 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).
- D. L. Staebler and S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B, 3, 516(1971).
- 11) R. C. Alig, Phys. Rev. B, 3, 536(1971).

-87-

- 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,神谷寬一,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。こうした観点が 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<sub>3</sub>,<sup>1)-3)</sup> Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, PZBFN<sup>5)</sup>などが報告されているにすぎない。このなかで, BaTiO<sub>3</sub> や Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 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

-89-

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。<sup>6).7)</sup>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Ecが小さくて残留分極Pr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,PLZT7/65/35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 20 KV/cm 60 Hz , E<sub>c</sub> = 4 KV/cm, P<sub>r</sub> =  $13 \mu$  C/cm<sup>2</sup>

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<sup>8)</sup> 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。

- (1) 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。
- (III) 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<sup>9)</sup> によっても試みられている。

この節ではまず(1)の方法について述べ、(11)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。

ターゲット直径	$8.0 \text{ mm}^{\phi}$		
ターゲットと基板の間隔	3 0 または 4 0 mm		
スパッタリング入力	100 - 150 W		
スパッタリングガス	Ar $(90\%) + O_2 (10\%)$		
ガース 圧	$1 - 2 \times 10^{-1} torr$		
基板温度	60 — 500°C		

表 6.1 スパッタリング条件

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%)

-91-



(a) 外 観



(b) 構 造



-92-

-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63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、同時にペロプ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 3 µm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 0.5 µm 前後 のほぼ一様な結晶粒が見られる。

-93-



CuKa線で測定 Py:パ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。

(a)

(b)

(c)

図6.3 PLZT7/65/35薄膜のX線回折図

-94-



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 A1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(100 KHz)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。

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	ペロプスカイト型	1000-1300	170-200℃	強誘電性

表 6.2 PLZT 7/65/35 薄膜の結晶構造と誘電特性

\* PLZT7/65/35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PLZT7/65/35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。 スペ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 全なペロプ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のペロプスカイト型

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 PLZT 7/65/35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 図 6.5 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 にへ 町プスカイト型 PLZT 薄膜について 測定した容量の温度特性の一例を示



図 6.5 PLZT 7/65/35 薄膜 のD-E ヒステリシス特性

膜厚3μm、印加電界120KV/cm 60Hz、

 $E_{c} = 2.4 \text{ KV/cm}, P_{r} = 7.7 \,\mu \text{C/cm}^{2}$ 

す。この図より,キューリ温度は約200℃である。この値は図32に示 したセラミクスPLZT7/65/35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プロードである。

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、完全なペロプ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

-96 -

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, Ba Ti Oa 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。 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

-97-

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50V 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,1μm 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 1.1μm 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 6.1 0 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

-98-

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 鉛雰囲気中で熟処理を施して 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









-99-

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 SrTiO3 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, SrTiO3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 SrTiO3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<sub>3</sub> 単結晶, および PLZT 固溶体の基本組成である PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>両単結晶の基礎定数 <sup>12).13)</sup>を比較して示したものである。この表より SrTiO<sub>3</sub>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<sub>3</sub> 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)。

(1) 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、PbTiO3 に近い組成
表 6.3 PLZT 7/	Id	晶 構 造 ペログン	5 移 温 庚 ~1 2 (	晶 系 菱面体	糖	間波振	劈 開 面	子 定 数 (4.1	◎ 張 承 数 5.7×1 5.2×1	* 吸 収 端 留 通 )	≰ ( λ=6.328Å) ~
<b>65/35 セラミクスと SrTiO3, PbTiO3, PbZrO3各単結晶の基礎定数</b>	LT 7/65/35 <sup>13)</sup>	スカイト型	0 C	副系 (<150℃) 係 (>150℃)				96Å(室温) 08Å)(600℃)	0 <sup>-6</sup> 人で( 留通 ) 0 <sup>-6</sup> 人で( 200 C )		2.5
	SrTiO <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	ペロブスカイト型	1 0 5 K	立方晶系 (>105K)	P m 8 m − O <sup>†</sup> (>105K)	バマヌーム法	(100)	8.9 0 5 Å(室温) (3.9 2 9 Å)(6 0 0 ℃)	10.8×10 <sup>-6</sup> ⁄C (>200K)	3800Å	2.3 8 7 5
	PbTiO <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	ペロブスカイト型	-100C 490C	正方晶系(-100~490℃) 立方晶系(>490℃)	$\begin{array}{l} {\rm P4mm-C_{4v}^{l}}\\ (-1\ 0\ 0\ -4\ 9\ 0\ C)\\ {\rm Pm3m-O_{h}^{l}}\ (>4\ 9\ 0\ C) \end{array}$	フラックス法 (KFまたはPbCl <sub>2</sub> )		a = 3.9 0 4 Å c = 4.1 5 2 Å c = 4.1 5 2 Å			
	P b Z r O <sub>3</sub> 12)	ペロブスカイト型	230C	斜方晶系 (<2 3 0 ℃) 立方晶系 (>2 3 0 ℃)	$Ph a 2 - O_{2V}^{8} (<230 C)$ $Pm 8 m - O_{h}^{l} (>230 C)$	フラックス法 ( PbC1 <sub>2</sub> )		a = 5.87 Å . b = 11.7 4 Å (室温) c = 8.20 Å			

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、 SrTiO3 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。
- ₩ 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。
- (M) 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 Pb Ti O3 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<sub>3</sub> 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), MIで述べたように PbTiO<sub>3</sub> に近い組成域で SrTiO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> の Pbを18 at om %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<sub>3</sub> 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  $1 \sim 2 \mu m$ 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 6.1 1 は基板温度 5 0 0 ℃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 Sr TiO<sub>3</sub> 単結晶基板上薄膜の X線回折図

Cu Ka 線で測定

-103-

PLZT薄膜の(001),(002),(003)およびSrTiO<sub>3</sub> 基板 の(002),(003)の各ビ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<sub>3</sub>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 6.1 2 Sr Ti O<sub>3</sub> 単結晶基板上 PLZT 7/55/35薄膜の反射電子線 回折像

図6.12はPLZT7/65/35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, SrTiO3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、(1)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、(11)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(1)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SrTiO3単結晶基板上に(11)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

-105 -

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<sub>3</sub>や Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>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).
- R. Vu Hay Dat and C. Baumberger, Phys. Status Solidi,
  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,日猥康行,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).
- 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).

-107-

### 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をドーブした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。

- (0) 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。
- (1) 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 Sr TiO3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,臼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

-112-

## 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

\*透明セラミクス Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 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

-113-

2) "透明セラミクス Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 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 CPM 7 3-8 5 昭和 4 8 年 1 1 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 2 1 回応用物理学関係連合講演会 2 a - F - 6 昭和 4 9 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 PL ZT 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(1)"

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(Ⅱ)"

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 PL ZT 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