



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ポリフッ化ビニリデンの強誘電的分極反転動特性
Author(s)	高瀬, 義彦; 小田島, 晟
Citation	北海道大学工学部研究報告, 125, 29-36
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41926
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_29-36.pdf



ポリフッ化ビニリデンの強誘電的分極反転動特性

高瀬 義彦 小田島 晟

(昭和59年11月30日受理)

Transient Characteristics of Ferroelectric Polarization Switching of Polyvinylidene Fluoride

Yoshihiko TAKASE and Akira ODAJIMA

(Received November 30, 1984)

Abstract

Ferroelectric polarization reversal currents were measured under electric fields; $E=200\text{--}100\text{MV/m}$ at 20°C and $E=200\text{MV/m}$ in the temperature region from 20 to -80°C . The measured currents are analysed based on a model which takes into account [i] the initial switching due to the reversal of dipoles, which is not followed by a time dependent growth of the domain, as well as the main switching due to [ii] a random nucleation and [iii] a two-dimensional domain growth. Through the analysis, probability u_0 of the dipole reorientation in the process [i], probability v of the random nucleation and the growth rate G of the domain were obtained. Activation energies for u_0 and v exhibited different values in the temperature regions above and below the glass transition temperature, while that for G did not in those temperature regions. These findings show that the probabilities of u_0 and v are affected by the noncrystalline region and that the domain growth takes place within the crystalline region. These conclusions were supported by the γ -ray irradiation effect.

1. 緒 言

強誘電体における動的分極反転の研究は1950年代から活発に研究されてきている。最近、高分子にも強誘電体が発見され、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデン・3フッ化エチレン共重合体 (P(VDF-TrFE)) では分極反転の研究が報告¹⁻⁵⁾された。これらの高分子強誘電体は、高電界下では反転の速さが通常の強誘電体に比しておとらないので関心がもたれている。

我々は既に、PVDF・I型の分極反転電流曲線は、これまでののに比して特異な形状を示すこと、すなわち、時間の短い領域における電流値は線形的誘電緩和や、これまでの分域成長モデルからでは説明できない大きさであることを報告した³⁾。この初期電流の異常に対して、初めは i) 広幅 NMR 測定⁶⁾から示唆された配向非晶域において、 CF_2 -双極子が反転すること、ii) PVDF 膜に電子的トラップが存在していて、電極からキャリアが注入すること、などを想定した³⁾。しかし、この初期の異常電流が与える分極反転電荷量の大きさと、全反転電荷量に対する割合を考えると、この成分も結晶化度50%を占める PVDF・I型の結晶域 (あるいは結晶・非晶界面域) における

双極子反転によるものと考えるのがより妥当である。

したがって本報告ではこれまでの結晶成長モデルを修正し、PVDF-I型の分極反転電流曲線を広い時間域と温度域に渡って説明できる新モデルを提案する。さらに、反転電流におよぼす γ 線照射効果も検討し、分極核の発生、分域成長機構を明らかにする。

2. 測 定 法

2-1 試 料

PVDF (KF-1000) はローラー延伸によって作られた厚さ $7\ \mu\text{m}$ の膜で、呉羽化学より提供された。その結晶構造は I 型で極性結晶である。膜の両面に Al を真空蒸着して $2.5 \times 7\ \text{mm}^2$ の電極を形成した。電極の面積は高電圧印加による破壊を避けるため膜の面積より小さくしてある。

2-2 装 置

測定装置は、高電圧パルサー、デジタルメモリー、温度調節器、マイクロコンピューターおよび銅の試料セルにより構成されている。本装置を構成するにあたって、試料のスイッチング時間に比べ回路の時定数を十分小さく設定するよう考慮がはられた。試料には最高 $1400 \sim 2000\text{V}$ の高圧が印加されるので、高電圧パルサーに使われているスイッチング素子の選定に注意がはらわれた。すなわち、真空管（小型送信管 6 本並列）、同軸型水銀リード・リレー、サイリスタの 3 種類が用途によって使い分けられている。パルスの立ち上がり時間は水銀リード・リレー（約 $1\ \text{ns}$ ）、真空管（ 75ns ）、サイリスタ（約 $1\ \mu\text{s}$ ）の順に短い。各素子の内部抵抗は水銀リード・リレー、サイリスタ、真空管の順に低い。水銀リード・リレーは理想に近いスイッチング素子だが、耐電圧が低いので用途が限られる。スイッチング素子の選定の他に、高圧下での測定に対し注意しなければならない点は、デジタルメモリーの入力部保護であった。高電圧を印加するため試料はしばしば破壊する。そのとき、入力部に 1000V 以上の電圧が加わるおそれがある。本装置では検出信号を $10:1$ の減衰器を通して取り込むことで異常時にも最大定格内の電圧になる方法をとっている。通常使われる OP アンプ・バッファはパルスに対する応答が遅いので望ましくない。

強誘電体の分極反転は、検出素子をコンデンサとすれば電荷、抵抗とすれば電流の測定によって、その動特性が求められる。しかし、電荷検出には大容量のコンデンサを必要とする。たとえば、市販の $2.2\ \mu\text{F}$ のマイラー・コンデンサを使用する場合、 600kHz 付近に共振点があるので、これ以上の周波数では誘導性を示す。したがって通常のコンデンサを使用する場合、 $1\ \mu\text{s}$ 付近の電荷の立ち上りを測定する場合、誤差が大きくなる。それに対して電流測定の場合は、 $R=100\ \Omega$ の金属皮膜抵抗を使用する場合、少なくとも 10MHz まで周波数特性が平坦だから、 $1\ \mu\text{s}$ 以上の時間領域では十分使用にたえることになる。したがって本実験では、検出素子として抵抗が用いられている。さらに、分極反転が応答時間の異なるいくつかの部分からなる場合は、電荷より電流の時間変化の方がスペクトロスコピックに明確にその動特性を示すことになる。

2-3 スwitching電流の測定法

再現性を良くする必要上、図 1 に示すような手順でパルス印加、スイッチング電流測定を行った。最初に、反転測定に用いられパルスの最高電界（ 200MV/m ）のパルスをパルス幅 50s で 10 回 +、一交互に印加した。続いて、同じ高圧パルスを一方向にだけ数回印加しポーリングを行う。その直後、一定のパルス幅（真空管パルサー： $1\ \text{ms}$ 、他は約 $5\ \text{s}$ ）の所定の電圧のパルスをポーリング方向に対して順、逆方向に印加し、そのときの過渡応答電流あるいは電荷をデジタル・メモリーに記録し、マイクロコンピューターに取り込んだ。さらにこの後、高電界を $1 \sim 5\ \text{s}$ 間ポ

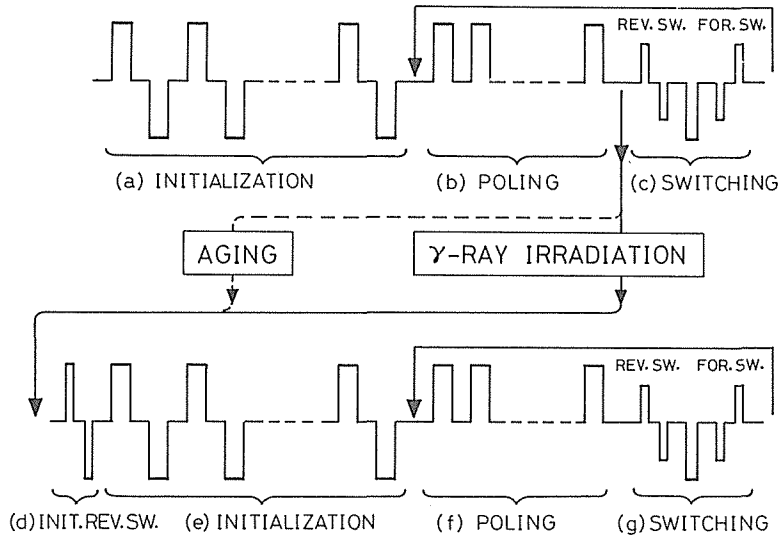


図1 分極反転特性測定のために印加する電界パルス系列：REV. SW.とFOR. SW.はそれぞれ逆スイッチングと順スイッチングを表わす。INIT. REV. SW.は γ 線照射後最初に行う逆スイッチングを意味する。

ーリング方向と逆方向に印加し、順および逆の過渡応答電流を測定した。前者を、最初のポーリング方向と逆向きの反転をさせるので逆スイッチング、後者を順スイッチングと呼ぶことにする。一般にこれらは同一特性とはならない。これらの手順を、電界や温度を変えてくり返し、一連のスイッチング電流あるいは電荷の特性を求める。

γ 線照射の効果を測定する場合は、ポーリング後に γ 線を照射し、その試料に対して未照射試料の場合と同じ手順で測定を行った。

3. 測定結果

図2に、逆スイッチングの測定より求めた順および逆過渡電流密度 J_f と J_r の時間依存性を電界160~100MV/mに対して両対数プロットして示す。測定温度は20℃である。 J_f - t 特性はほぼ t^{-n} (n は1に近い定数)に比例して減少する。 J_r - t 特性は、初期においては J_f に近い特性となるが、それ以降の時間領域にブロードピークまたはショルダーが現われる。電界が低くなればショルダーはなだらかになる。しかしこの領域で分極反転が大部分達成されている。

図3に γ 線照射前後の試料についての J_s - t 特性 ($J_s = J_r - J_f$) を200~120MV/mのパルス電界に対して示す。測定温度は20℃、 γ 線照射量は10Mradである。ここで便宜上 $J_s \cdot t$ の値が最大になる時間をスイッチング時間 t_s と定義する。 t_s は γ 線照射によって長くなることがわかる。

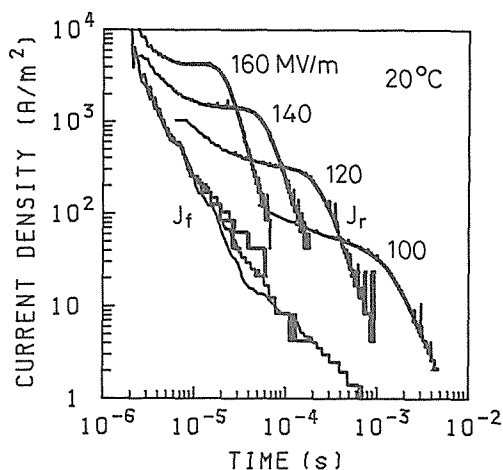


図2 PVDF・I型フィルムの種々の電界に対する順電流密度 J_f および逆電流密度 J_r の時間依存性（逆スイッチング）

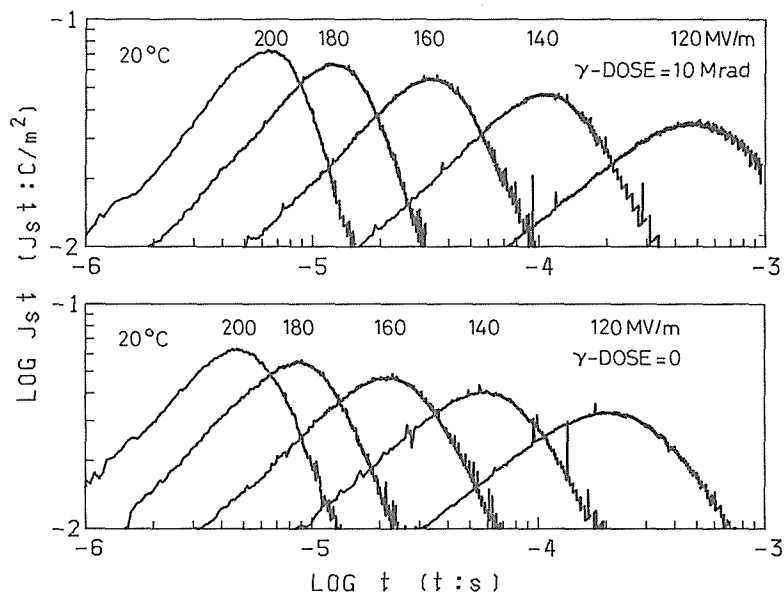


図3 γ 線照射前後におけるPVDF・I型フィルムの $J_s t$ - t 特性（逆スイッチング）。ここで $J_s = J_f - J_r$ である。

4. 考察と結論

図4に、既報告⁴⁾の図2に示した γ 線照射（10Mrad）および未照射試料について J_r 、 J_f - t 特性の実測曲線（太線）を時間域（ $10^{-7} \sim 10^{-3}$ s）において示し、また既報⁴⁾に述べた分極核のランダム発生と分極域の二次元成長にもとづくモデルを適用して計算された J_f の理論曲線（細線）を右側に示す。さらに、左側の細線は、初期電流には線型的誘電応答が大きく寄与するので、これに単

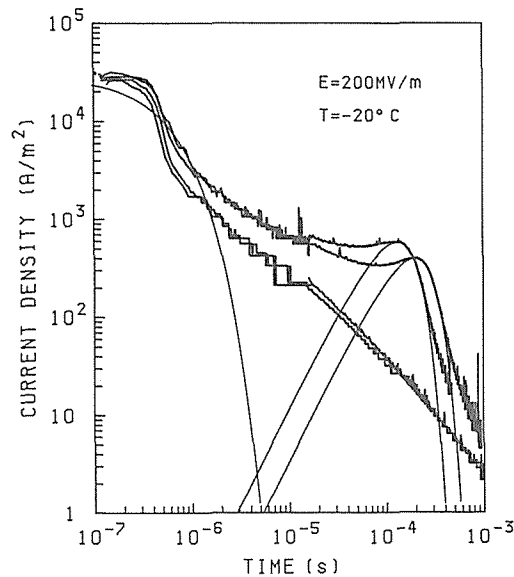


図4 順および逆過渡応答電流密度 J_f , J_r .
太線は γ 線照射および未照射試料に対する測定
曲線, 右側の2本の細線はこれまでの分域成長モ
デルから求められた理論曲線, 左側の細線は単一
緩和の誘電的応答に対する曲線。

一緩和時間を仮定し

$$J(t) = (\epsilon_0 \epsilon_s E / \tau_0) \cdot \exp(-t/\tau_0) \quad (1)$$

によって表わした曲線である。ここで, ϵ_s は PVDF・I 型の -20°C , $E=200\text{MV/m}$ における静的誘電率で, $\epsilon_s=8$ と見積り, また τ_0 を, 初期電流曲線の勾配が一致するように, $\tau_0=5 \times 10^{-7}\text{s}$ としている。実際は誘電緩和には緩和時間が広く分布しているので, もっとすそが広がるが, $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{s}$ の時間域における J_r の大きさは線形的誘電率にもとづく過渡電流としては説明できない。また, この領域での J_r には前述の分域成長モデルからの寄与も小さいことは, 図4から明確である。このことは, 分極反転電荷の値によると, もっと定量的に示すことができる。すなわち, J_r の時間積分に相当する反転電荷量の測定値 (未照射試料) は 150mC/m^2 , 一方, 線形的誘電応答からの電荷量は $\epsilon_0 \epsilon_s E$ ($E=200\text{MV/m}$) = 14mC/m^2 , また分域成長モデルの理論曲線からの電荷量 (未照射試料) は 100mC/m^2 で, 両者の和, 114mC/m^2 は実測値より 36mC/m^2 小さい。

上述のことから, 分極反転電流には, 分域成長以外の機構で分極反転を行う成分がふくまれていると考えねばならない。このことを考慮した新しいモデルを以下に述べる。分域成長については, 既報⁷⁾のモデルを若干修正して考える。分極反転核のランダム発生のもとに, 時刻 τ における単位時間に試料内で分極反転核の発生数は

$$\dot{N}_1(\tau) = N_1^{(0)} \nu \exp(-\nu\tau) \quad (2)$$

によって与えられる。ここで $N_1^{(0)}$ は試料内で発生可能な核の数, ν は核発生頻度を表わす定数である。つぎに, この核から分域が一樣速度 v で2次的に成長すると仮定するが, 分域同志の衝突があればそれ以上に分域反転は進行しなくなる。この問題を数学的に処理するため, 分極反転が起こり得ない領域でも, 虚核の発生と一樣な分域成長を考えて, この場合での分域 V' をまず求める⁸⁾。このとき $V'(t)$ は

$$V'(t) = \int_0^t \left\{ l \cdot v^2(t-\tau)^2 + V_0 \right\} \dot{N}_1(\tau) d\tau \quad (3)$$

となる。ここで l は長さのディメンションをもつ量、 V_0 は $t=0$ における分極反転核の体積である。これに対して、実際に分域 $V(t)$ は次式より求められると仮定する。

$$dV/dV' = 1 - V/V_\infty \quad (4)$$

この式は V/V_∞ が 1 より十分小さいときは、良い近似になる。 V/V_∞ (< 1) は分域の分率であり、 V_∞ は試料の容積 V_s と $V_\infty = \theta V_s$ ($\theta < 1$) の関係をもつ。

つぎに、分極反転の初期段階には分域成長にいたらないで終わる微小域が多数あると考える。このような分極核の発生確率を時刻 τ において単位時間、単位体積当り $\dot{N}_2(\tau)$ とし、これを(3)に加えると、(3)は

$$V'(t) = \int_0^t \left\{ l(v^2(t-\tau)^2) \dot{N}_1(\tau) + V_0 \dot{N}_1(\tau) + V'_0 \dot{N}_2(\tau) \right\} d\tau \quad (5)$$

となる。 $\dot{N}_2(\tau)$ の関数形は未知であるが、時定数 $\tau_0 = \nu_0'^{-1}$ をもって単調に減少する関数

$$\dot{N}_2(\tau) = \frac{\nu'_0 N_2^{(0)}}{(n-1)} (1 + \nu'_0 \tau)^{-n} \quad (6)$$

で表わす。 V'_0 は成長しない分極核の体積、 $N_2^{(0)}$ はその試料内での発生可能な数である。成長した分域内と、単独のままに分極反転核内とで、双極子再配向の度合いが等しいと仮定すると分極反転電荷 $P(t)$ は、反転全域の容積 $V(t)$ に比例して

$$P(t) = P_0 \left[1 - \exp \left\{ - \frac{N_1^{(0)} \nu}{V_\infty} \int_0^t (l v^2(t-\tau)^2 + V_0) e^{-\nu \tau} d\tau - \frac{V'_0}{V_\infty} \frac{N_2^{(0)} \nu'_0}{(n-1)} \int_0^t (1 + \nu'_0 \tau)^{-n} d\tau \right\} \right] \quad (7)$$

となる。ここに、 $P_0 = P(\infty)$ である。さらに、スイッチング電流密度 $J = dP/dt$ は

$$J(t) = P_0 \left\{ \left(2G \nu^{-1} f_1(t) + \frac{V_0 N_1^{(0)}}{V_\infty} \nu \cdot e^{-\nu t} + \frac{V'_0 \nu'_0 N_2^{(0)}}{V_\infty (n-1)} (1 + \nu'_0 t)^{-n} \right) \times \exp \left\{ G \nu^{-2} \cdot (2f_1(t) - \nu^2 t^2) - \frac{V_0 N_1^{(0)}}{V_\infty} (1 - e^{-\nu t}) - f_2(t) \right\} \right\} \quad (8a)$$

である。ここで $G = N_1^{(0)} l v^2 / V_\infty$ 、また

$$f_1(t) = \exp(-\nu t) + \nu t - 1, \quad (8b)$$

$$f_2(t) = \frac{V'_0 N_2^{(0)}}{V_\infty} \cdot \left\{ 1 - (1 + \nu'_0 t)^{-n+1} \right\} \quad (n \neq 1), \quad (8c)$$

または

$$= \frac{V'_0 N_2^{(0)}}{V_\infty} \cdot \ln(1 + \nu'_0 t) \quad (n=1)$$

である。

図 5 は、未照射、照射 (10Mrad) 試料の J_r の測定曲線と(8)によって求めた J_r の理論曲線とが、 $10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ s 程度の時間域でよく一致することを示す。ここで太線は測定曲線、細線は理論曲線である。図 7 は、(8)のパラメータ G 、 ν 、 ν_0 を逆温度、 $T^{-1}(\text{K}^{-1})$ に対してプロットした結果で

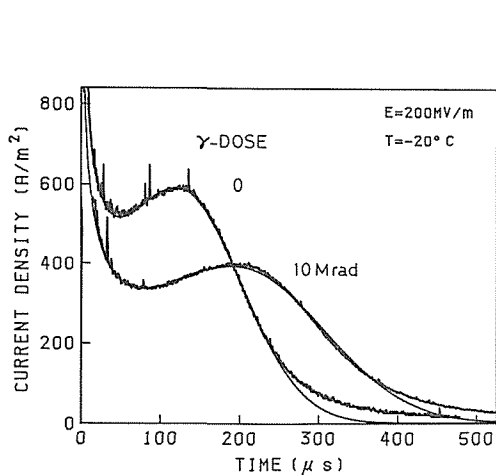


図5 γ 線照射前後の試料の -20°C における分極反転電流密度 J_r の測定曲線(太線, 逆スイッチング)および理論曲線(細線)。

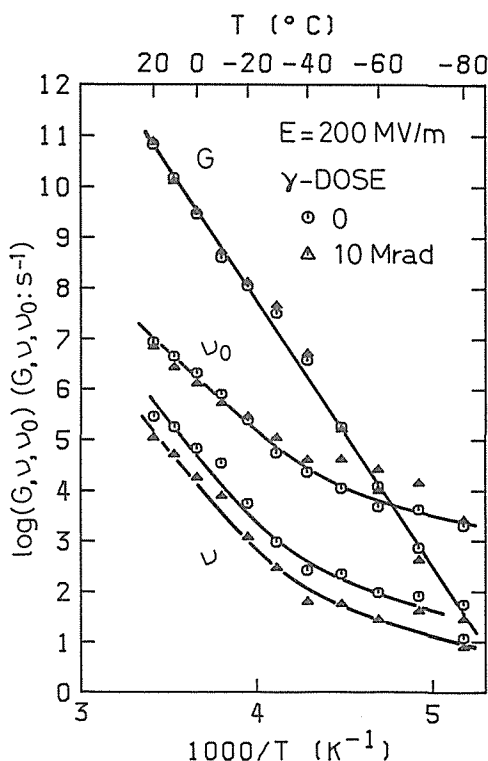


図6 分極域成長定数 G , 分極核発生頻度 ν , および初期分極反転双極子の反転頻度 ν_0 の逆温度(T^{-1})に対する対数プロット(逆スイッチング)。 $\nu_0 = V_0 N_2^{(0)} \nu_0' / V_{\infty}(n-1)$ 。

ある。 $\log G - 1/T$ 特性は 20 から -80°C の間で直線性を示し, γ 線照射にあまり影響されない。成長速度 ν に対する活性化エネルギーを求めると, 0.5eV になる。一方, $\log \nu$ および $\log \nu_0$ の $1/T$ 特性は,ガラス転移温度 $T_g = -40^{\circ}\text{C}$ より高い領域と低い領域とで異なった活性化エネルギー値を示す。 ν に対する活性化エネルギーは,未照射試料に対して, $\phi_1 = 0.7\text{eV}$ ($T \geq -T_g$), $= 0.3\text{eV}$ ($T \leq -T_g$)であり, ν_0 に対する値は $\phi_2 = 0.6\text{eV}$ ($T \geq -T_g$), $= 0.3\text{eV}$ ($T \leq -T_g$)である。 T_g 以上では,これらの活性化エネルギーの値は, γ 線照射によりほとんど影響を受けないが, T_g 以下では両者ともに減少する。核発生頻度 ν の値は γ 線照射後 $1/3$ から $1/10$ に減少している。

G の活性化エネルギーが T_g 前後の温度に依存しないことは分域成長が結晶領域で起こっていることを示すものと考えられる。他方, ν と ν_0 の活性化エネルギーが T_g 前後で変化することは,分極核発生は,分域成長するものもしないものも,結晶界面で接触している非晶の影響を受けていることが考えられる。核発生頻度 ν が γ 線照射によって減少することは,分域成長を伴う分極核の発生にはその付近(結晶界面域)の秩序性が関係していることによるとと思われる。また,本解析の結果,3で述べたスイッチング時間の γ 線照射による増加は,主に ν の減少に帰因することが示された。

P_0 の値は未照射で 133mC/m^2 , 10Mrad 照射で 134mC/m^2 で殆んど変化しない。この値に前述の線形的誘電応答からの寄与 14mC/m^2 を加えると,反転電荷量の測定値(未照射試料) 150mC/m^2 と殆んど等しくなる。図4では, $300 \sim 400\mu\text{s}$ 以上の時間域では, J_r の理論曲線の方がさすが早く

落ちている。一次元成長モデル⁹⁾の方がその広がりを与えるが、広い温度範囲における測定曲線について検討した結果、成長速度定数 G が負の活性化エネルギーを与えるなどの不合理が生じた。たしかに全時間域を分域が一次元成長すると考えるのは単純化すぎる。しかし、鎖状分子鎖が配列して、ラメラ構造をとっている高分子結晶内でどのように分極核が発生してそれがどのように成長していくかは、結晶性高分子の微細構造の上に考察せねばならない問題である。

もう一つの問題は、分極反転電流は試料の電極に一定の電圧が印加されて、電極に誘起される表面電荷の時間変化を測定している点である。PVDF のような結晶域と非晶域が共存している試料の場合、結晶域内の巨視的電界は分極反転とともに時間的に変化することになる¹⁰⁾。このことを考慮していない本モデルは、時間的に平均化された電界における分極反転の動特性を与えることになる。しかし、半結晶性高分子である高分子強誘電体の分極反転を厳密に求めることは、その微細構造を明確にする必要があり困難な問題と言えよう。また、表面電荷の時間変化は双極子反転を間接的に示すものであるから、より直接的方法による測定も望まれる。しかし X 線回折や赤外ラマン分光法などにより分極反転を ms 以下の時間域で測定することはまだ行われていない。現在のところ、高分子強誘電体では反転電流あるいは電荷の測定が、分極反転動特性に対して最も豊富な情報を提供している。

最後に、PVDF 薄膜を提供された呉羽化学工業㈱の村山直廣博士、中村謙一、寺本嘉吉氏に深く謝意を表します。

文 献

- 1) T. Furukawa and G. E. Jonson: Appl. Phys. Lett. **38**, 1027(1981).
- 2) K. Matsushige, S. Imada and T. Takemura: Polym. J. **13**, 493(1981).
- 3) Y. Takase and A. Odajima: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L707(1982).
- 4) Y. Takase and A. Odajima: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L318(1983).
- 5) T. Furukawa, M. Date and G.E. Johnson: J. Appl. Phys. **54**, 1540(1983).
- 6) F. Ishii, T. Sawatari and A. Odajima: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L251(1982).
- 7) 小田島晟, 高瀬義彦, 高橋伸幸: 静電気学会誌 **5**, 312 (1981).
- 8) L. Mandelkern: Crystallization of Polymers, p.228, McGraw-Hill(1964).
- 9) 小田島晟: 応用物理 **50**, 1327 (1981).
- 10) S. Ikeda and Y. Wada: Pept. Progr. Polym. Phys. Jpn. **26**, 375(1983).