

静水圧力下での強誘電体 ($\text{Ba}(X) + \text{Sr}(1-X)$) TiO_3 の誘電特性

澤 崎 正 廣 ・ 矢 田 慎 治
金 井 兼 ・ 藤 本 三 治

Dielectric Properties of Ferroelectric ($\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x)$) TiO_3 under Hydrostatic Pressure

by Masahiro SAWAZAKI, Shinji YADA, Ken KANAI, Sanji FUJIMOTO

This paper is concerned with the effect of hydrostatic pressure on dielectric properties of ceramic ($\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x)$) TiO_3 . The molar fraction X of Ba in the mother solution varied between $X=0$ and 1.

The plane separation for the set of lattice planes was measured with an X-ray diffractometer, and the electric capacitance was measured with an LRC meter for various frequencies, molar fractions and temperatures under hydrostatic pressure.

It was found that the plane separation and the permittivity decrease with decreasing molar fraction.

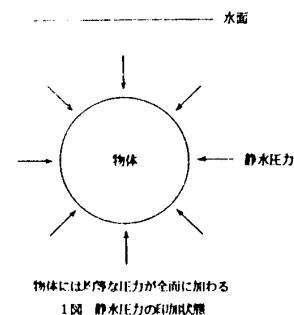
1. 緒 言

物質に圧力を加えると原子間距離が大きく減少変化する。その結果、原子内の電子の配位やエネルギー帯の配列に影響を与え、その物質の構造状態及び性質が変化する。また温度の変化は物質内の原子の熱振動に大きく影響を与えるため、一般に金属は電気抵抗が増加し、誘電体は誘電率が変化する。本研究では BaCO_3 と SrCO_3 の混合比を変化させ、これに TiO_2 を加えた固溶体強誘電体をつくり、電氣的諸特性を測定した。本論文はその結果についての報告である。

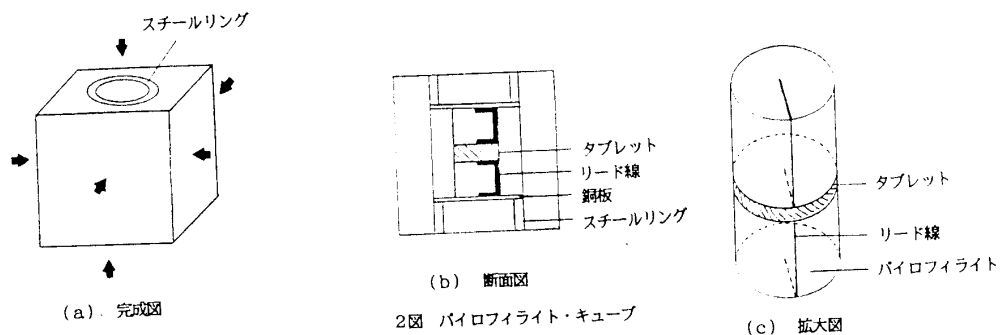
2. 強誘電体 ($\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x)$) TiO_3 の構造及び誘電率

2.1 圧力変化の場合

静水圧力とは1図に示すように水の中に物体を入れたとき物体全面に圧力が印加された状態である。この状態に近似した圧力を得るため2図に示すようなパイロフィライトという特殊な材料を用い、これをキューブ状にしてその内部にタブレット状の試料を入れ、キューブの6面から圧力を印加するような超高圧発生装置で実験を行った。固溶体強誘電体のタブレット状試料の面積は 26mm^2 、厚さは 0.9mm 、直径は 6mm であるが混合強誘電体の質量を一定にしたの



で厚さには多少のバラツキがあった。



3 図は $X = 1$, すなわち完全 BaTiO_3 に測定周波数 $2 \sim 9 \text{ kHz}$, 0.85 V の交流電圧を印加し , 各静水圧力 p に対する周波数 f 特性を求めたもので , 印加圧力が $10, 100, 200 \text{ kg/cm}^2$ の際の比誘電率 ϵ_r の測定結果をグラフに表したものである。

この曲線より印加圧力を増加すると比誘電率は減少し , 周波数が高くなるに従って ϵ_r は減少する傾向を示すことが分かる。

5 kHz における圧力 p と比誘電率の変化の割合を比較すると , 圧力が $10 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ までの変化に対して

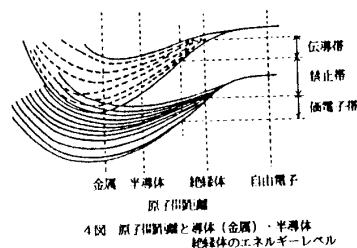
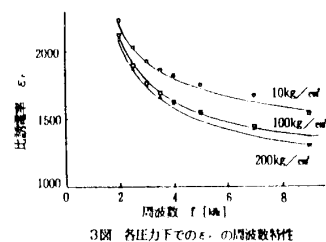
$$\frac{\Delta \epsilon_r}{\Delta p} = \frac{1819 - 1557}{10 - 100} = -2.91 \quad (1)$$

であり , $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ までの変化に対しては

$$\frac{\Delta \epsilon_r}{\Delta p} = \frac{1557 - 1547}{100 - 200} = -0.1 \quad (2)$$

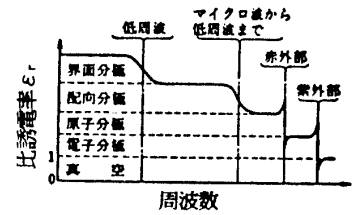
となって印加圧力が小さい時の方が変化量は大きい。これは印加圧力の初期における原子間距離の変化が大きく , 圧力が増加するにしたがってその変化が減少するため ϵ_r の変化が小さくなると考えられる。

また 4 図に示すように物質の原子間距離が圧力印加によって縮められると図の左側に移動するため , 伝導帯と価電子帯のエネルギー幅が拡大 , 禁止帯の間隔が狭くなって , 比誘電率 ϵ_r が減少するものと考えられる。周波数の増加とともに ϵ_r が減少する原因について考察すると 5 図に示すように強誘電体は周波数の変化とともに分極が変化する。本実験の周波数範囲においては , 6 図に見られるように , $2 \sim 5 \text{ kHz}$ までの ϵ_r の変化量が $5 \sim 9 \text{ kHz}$ の変化に比べて大きい。従って 9 kHz を超える周波数帯では ϵ_r の変化は少なくなり一定値に近づくようになるものと考えられる。このように周波数の低い範囲においては , 界面分極によって ϵ_r の値が大きく変化することを実験結果より



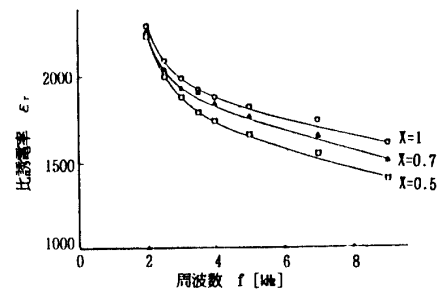
確認した。

6 図は $X = 1, 0.7, 0.5$ の固溶体強誘電体に静水圧力 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ を印加したときの周波数特性を求めたものである。Sr の混合比が増加するに従って比誘電率 ϵ_r は減少する傾向を示す。また周波数の増加に対しては 3 図と同様に $2 \sim 5\text{kHz}$ までの変化量が $5 \sim 9\text{kHz}$ の範囲における変化量に比べて大きいことが、どの混合比についてもいえる。



5 図 周波数に対する分極変化

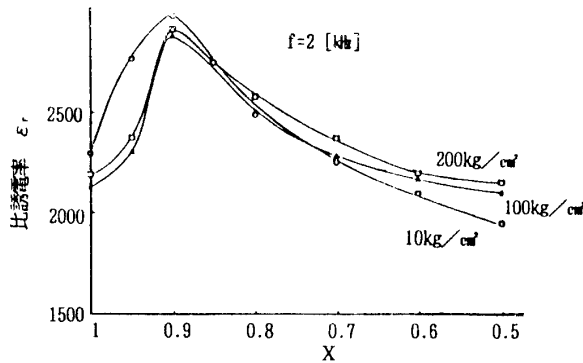
BaTiO_3 に静水圧力を加えた実験 1 と、 BaTiO_3 に SrTiO_3 を加え、この混合比 X を増加させた実験 2 とを比較すると、実験 1 で圧力を増加することによって得られた結果と、 SrTiO_3 の混合比を増加することによって得られた結果とが同じ傾向を示すことが本実験を通して見出せた。従って BaTiO_3 に印加する静水圧力の大きさと、 BaTiO_3 に SrTiO_3 を混合する混合比との関係式を求めることは可能であろう。



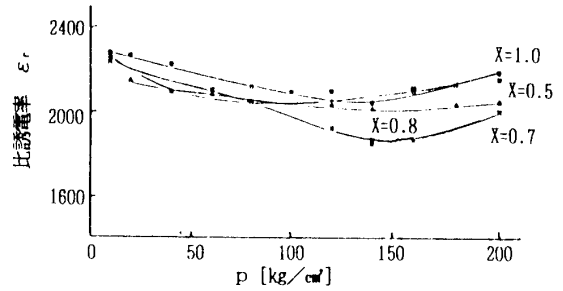
6 図 ($\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x)\text{TiO}_3$) 固溶体の $10\text{kg}/\text{cm}^2$ における ϵ_r の周波数特性

7 図は周波数 $f = 2\text{kHz}$ のとき、印加静水圧力 $10, 100, 200\text{kg}/\text{cm}^2$ に対し、混合比 X と比誘電率 ϵ_r との関係を求めた曲線である。この曲線からいえることはどの印加圧力においても $X = 0.9$ のとき最大値を示していることである。また X の値が 0.9 より小さくなると常圧のときと同じように ϵ_r の値は指数関数的に減少する。圧力 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ の曲線をみると $X = 1 \sim 0.85$ までの範囲においてはこれより大きな圧力印加 ($100, 200\text{kg}/\text{cm}^2$) のときに比べて、比誘電率 ϵ_r の値は大きい、 X が 0.85 より小さくなると比誘電率の変化は大きく、この場合の ϵ_r も $100, 200\text{kg}/\text{cm}^2$ のときよりも小さくなっていく。このことより $X = 0.85$ を過ぎた場合、印加圧力につれて ϵ_r の値が大きくなることが分かる。

8 図は静水圧力 p を $0 \sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させたときの固溶体強誘電体 ($\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x)\text{TiO}_3$) の X が $1, 0.8, 0.7, 0.5$ のときの ϵ_r の圧力特性を求めた曲線である。この曲線よりどの混合比においても印加圧力が増加するに従って ϵ_r ははじめ一時的に減少し、圧力が $100 \sim 150\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲になると最少値を示し、さらに圧力を増加すると ϵ_r は増加する傾向を示している。この原因は、圧力が低い範囲で物質の原子間距離が広く、圧力を増加するに従ってその距離が縮められてわずかながら導電率が上がるため、比誘電率が減少していくと考えられる。そして $100 \sim 150\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲においてその値が最小になり、その範囲を過ぎると少々の圧力変化では原子間距離の縮む割合が圧力変化の割合に比べて小さくなり、その反面印加圧力は物質内部の温度上昇に寄与するため温度変化による比誘電率 ϵ_r の増加がみられた。



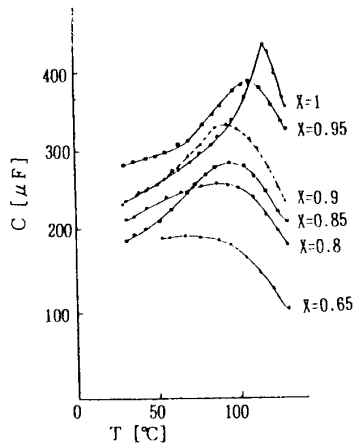
7図 一定圧力下での固溶体変化に対する ϵ_r 特性



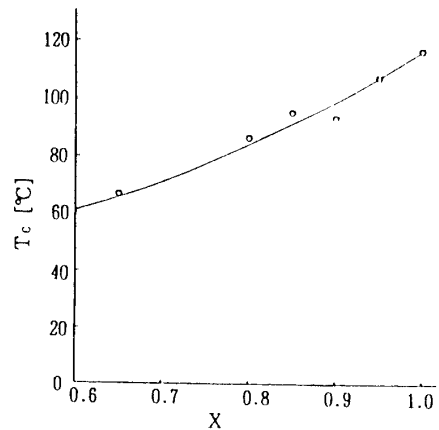
8図 各固溶体の比誘電率-圧力特性

2.2 温度変化の場合

9図は常圧の状態において固溶体強誘電体のXを1～0.65の範囲で変化したときの温度T特性を示したものである。温度変化は常温から130℃まで変化した。静電容量Cの変化はキュリー点で大きく変化する。このことはキュリー点において相転移が生じ、常温からキュリー点までは正方晶系の構造をしているがキュリー点を越えると相が立方晶系に転移するからである。相転移はXが大きい程顕著となるため、キュリー点で静電容量の変化が著しい。Srの混合比が増加すると相転移が明確でなくなるため、曲線はなだらかさを増す。またSrの含有量を増加していくとキュリー点は低温部へ移動し、キュリー点における変化が少なくなるとともに静電容量も小さくなる。10図は各混合比に対するキュリー点を求めた曲線である。キュリー点を T_c とし、混合の



9図 各固溶体における静電容量-温度特性



10図 混合比-キュリー点特性

割合をXとして関係式を求めると

$$T_c = 116X^2 - 48X + 48 \quad [^\circ\text{C}] \quad (X = 0.6 \sim 1 \text{ の範囲}) \quad (3)$$

となり、本試料 (BaTiO_3) のキュリー点は116℃であった。またキュリー点における静電容量 C_T とXの関係を求めると

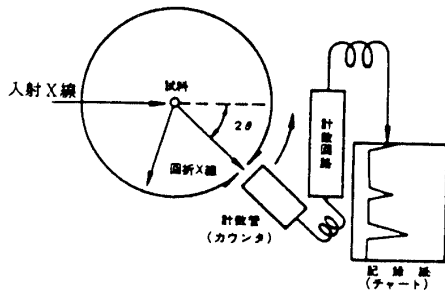
$$C_T = 440X^2 - 60X + 60 \quad [\mu\text{F}] \quad (4)$$

して表すことができる。(試料の寸法は前述のとおり)

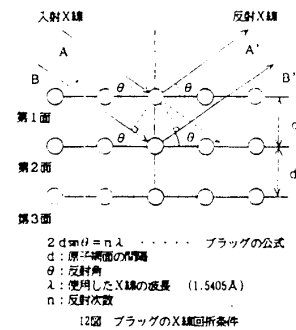
2.3 X線回折による構造と静電容量

各混合比で作った固溶体強誘電体を焼結形成した後、乳鉢で粉碎して、この試料をX線回折装

置に入れ、原子の面間距離 d を求めた。11図はX線回折装置の測定回路を示したものである。X線管から放出されたX線が試料に照射されたとき、入射波と回折波との間の位相角が一致したときにコヒーレントな反射ビームがシンチレーションカウンタで測定される。コヒーレントな反射の条件は12図に示すように隣合った列の原子からの散乱光線の間の行路差が、波長の正数倍に



11図 X線回折装置基本原理



なったときのみ現れる。この行路差は $2 d \sin \theta$ である。従って、コヒーレントな条件はブラッグの条件によって

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (5)$$

となる。

13図はBaTiO₃すなわちX = 1 のときの回折波形でありモニターにディスプレイ表示されたものを記録紙にプリントアウトしたものである。この図におけるA, B, C, D, Eの各点のように反射X線が強く表れた位相における回折角 2θ を求める。

面間距離 d は回折波の図形より得られた 2θ の値を(5)式に代入して計算より求められる。X線の波長は $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ であり、 d および 2θ の値はX線回折装置に内蔵されたコンピュータで処理して得られる。

各混合比におけるA,B,C,D,E,点における d の値をまとめた結果を1表に示した。この d の値は各物質により特有の値を示すので、この値を知ることにより物質の名を知ることができる。本実験で得られたBaTiO₃の d の値は JCDSカードに記載されている特定の値と一致することにより、各混合比における固溶体強誘電体は完全に焼結形成されているものと考えられる。SrTiO₃の混合比が増加するにつれて、A～Eの各点における面間距離 d がわずかつつではあるが減少していく。これはSr³⁸の質量がBa⁵⁶の質量より小さく、またSr²⁺イオンの半径が1.27 Åと、Ba²⁺イオンの半径1.43 Åより小さく、 d の距離が減少するものと考えられる。

A点においてXと d との関係を求めよう。(1 - X)

表1 各混合比における面間距離 d [Å]

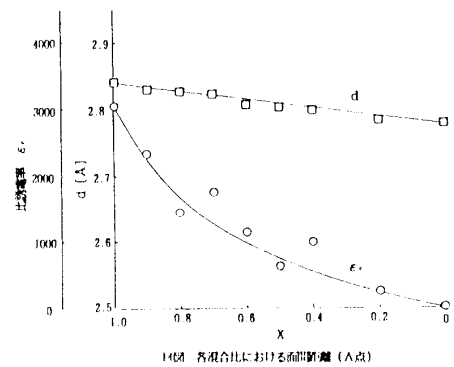
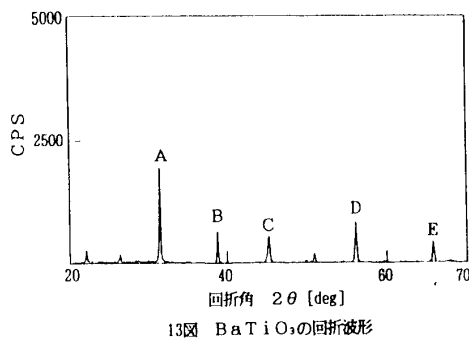
X \ d	A	B	C	D	E
1.0	2.841	2.319	2.006	1.637	1.418
0.9	2.835	2.314	2.002	1.633	1.414
0.8	2.825	2.302	1.997	1.626	1.409
0.7	2.823	2.303	1.992	1.625	1.407
0.6	2.808	2.289	1.982	1.620	1.403
0.5	2.803	2.287	1.978	1.617	1.398
0.4	2.799	2.283	1.977	1.613	1.396
0.2	2.782	2.270	1.965	1.604	1.388
0	2.769	2.259	1.956	1.596	1.382

表2 各混合比における比誘電率

X \ d	1 [kHz]	10 [kHz]
1.0	3050	2380
0.9	2330	1870
0.8	1450	1070
0.7	1780	1200
0.6	1140	834
0.5	620	404
0.4	1000	909
0.2	256	244
0	37	36

に対して d はほぼ直線的に減少し、その値は $-0.072 \text{ \AA} / \text{mole\%}$ である。また他の各点の変化率は、B点で $-0.060 \text{ \AA} / \text{mole\%}$ 、C点で $-0.050 \text{ \AA} / \text{mole\%}$ 、D点で $-0.041 \text{ \AA} / \text{mole\%}$ 、E点で $-0.036 \text{ \AA} / \text{mole\%}$ であり、回折角 2θ の角度が大きくなるに従ってその変化率は小さくなるという傾向を示す。

次に各混合比で同一条件で作った固溶体強誘電体を粉末にする前のタブレット状態の時に、1, 10kHzにおいて静電容量を測定し、比誘電率 ϵ_r を求めた結果は2表に示す。1表と2表よりA点での各混合比に対する d と ϵ_r の関係を示したものが14図である。(比誘電率 ϵ_r の値は1 kHzに対するもの)



このグラフより、 X の減少に対して、 d の値はほぼ直線的に減少し、 ϵ_r の値は指数関数的に減少する。

面間距離 d と混合比 X との関係式は

$$d = -0.072X + 2.841 \quad [A] \quad (6)$$

となり、比誘電率 ϵ_r と X の関係式は

$$\epsilon_r = 3.05 \times 10^3 \times e^{-3.07X} \quad (7)$$

となる。

(6)式と(7)式より ϵ_r を d の関数として表すと

$$\epsilon_r = 3.05 \times 10^3 \times e^b \quad (8)$$

$$b = 42.638 (d - 2.841) \quad (9)$$

となり、 X 線回折装置より得られた d の値を用いて、比誘電率 ϵ_r の値を求めることができる。

結 論

1) 常圧において $(\text{Ba}(x) + \text{Sr}(1-x))\text{TiO}_3$ の固溶体強誘電体は Sr の含有量が増加するに従ってキュリー点 T_c は低い温度の方へ移動する。またキュリー点における比誘電率 ϵ_r の値は Sr の含有量が増加すると小さくなり、キュリー点における比誘電率 ϵ_r の変化量は減少、相転移が明確でなくなり、ゆるやかな曲線になる。キュリー点 T_c と X の関係は $T_c = gX^2 + hX + i$ の関係式が成立ち、本実験の結果は $g = 116 [^\circ\text{C}]$ であった。

2) BaTiO_3 に静水圧力を印加して周波数を変化させると周波数が高くなるに従って比誘電率 ϵ_r は減少する。これは5図に示すように強誘電体の各分極は印加周波数が増加すると、各分極が消

減することによる。本実験の周波数範囲では界面分極が減少していくことが実証された。

3) BaTiO₃に印加する静水圧力を増加すると印加圧力の値が小さい範囲では比誘電率の変化量は大きい。印加圧力が100kg/cm²を超えるとその変化量は小さくなる。その原因は原子間距離が圧力によって縮められ、伝導体や価電子帯の幅が拡大するため禁止帯の幅が狭くなり電子の移動が良くなり圧力増加とともに比誘電率 ϵ_r が減少する。また印加圧力の値が小さい範囲では原子間距離の変化が大きく100kg/cm² を超えると原子間距離の変化が印加圧力の変化に比べて小さくなる。

4) (Ba(x)+Sr(1-x)) TiO₃の固溶体強誘電体のX線回折波が最も強く現れるA点におけるXに対する原子の面間距離dの関係は $d = mX + n$ の一次式が成立ち、本実験では $m = 0.072$, $n = 2.841$ であった。また1 kHzにおける比誘電率 ϵ_r と原子の面間距離dとの関係は

$$\epsilon_r = 3.05 \times 10^3 \times e^b, \text{ ただし } b = 42.64 (d - 2.841) \text{ であった。}$$

参 考 文 献

- 1) 熊谷三郎・藤本三治共著：強誘電体とその応用，朝倉書店
- 2) 柳田博明著：ファインセラミックス，オーム社
- 3) 電気学会通信教育会編：誘電体现象論，電気学会
- 4) 小泉光恵・柳田博明共著：ファインセラミックスの基礎，オーム社
- 5) 一ノ瀬昇・塩崎忠共著：エレクトロセラミックス，技報堂
- 6) 和田正信著：半導体工学，朝倉書店
- 7) 藤本三治著：「80年代のエレクトロニクス」より圧力下での電気的特性
日本ビジネスレポート社
- 8) 澤崎正廣・矢田慎治・藤本三治：強誘電体チタン酸バリウムの静水圧力下での誘電特性に関する研究，福井工業大学研究紀要第19号
- 9) 澤崎・矢田・金井・藤本・その他3名：静水圧力下における強誘電体の周波数特性 D-21
電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集
- 10) 澤崎・矢田・金井・藤本・その他4名：(Ba(x)+Sr(1-x)) TiO₃における構造変化と静電容量の関係 D-22，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集
- 11) 澤崎・矢田・金井・藤本・その他4名：静水圧力と温度変化，及び(Ba(x)+Sr(1-x))TiO₃の混合比による比誘電率の変化について D-23，
電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集

謝 辞

本研究の試料作成については、夜遅くまで電気炉の監視をしてくれた多くの卒論研究の学生に感謝します。