

静水圧力下での強誘電体 $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3 -$ $(X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ の誘電特性

澤 崎 正 廣*・吉 田 浩 二***
大 坪 修 司**・金 井 兼*

Dielectric Properties of Ferroelectric $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3 -$ $(X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ under Hydrostatic Pressure

Masahiro Sawazaki, Kouji Yoshida
Shuji Ohtsubo and Ken Kanai

This work is concerned with dielectric properties of $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3 - (X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (abbreviated PMTT-PMW) solid solutions. The molar fraction X to PMW was varied between 0 and 10%.

Dielectric properties of PMTT-PMW solid solutions such as frequency dependence of permittivity and $\tan \delta$ under hydrostatic pressure change were measured by an impedance analyzer, and hysteresis loops were measured by Sawyer Tower circuit.

It was found that two peaks appeared in the relative permittivity with change in hydrostatic pressure.

物質に圧力を加えていくと原子間距離が狭くなり、その結果として電子と原子核の相互作用に変化が生じ、電気的特性に変化をもたらす。その特性の一つとして限界圧力下では相転移が誘起される。相転移は温度変化や強磁場のもとでも生じる現象である。

物質の電気的特性におよぼす圧力効果について超高压、低温、高温、強磁場下における種々の電気的測定実験が行われており、特に電気伝導に関する圧力変化や温度変化に対する多くの測定結果が報告されている。

本研究は圧力を強誘電体物質に加えたとき、どのような誘電特性を示すか測定した結果について報告している。実験に用いた強誘電体材料としてPb系の複合ペロブスカイト構造の $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [以後 PMTT という] を用い、これに $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [以後 PMW という] の割合を0, 3, 5, 10%混合させた4種の試料を用いた。

* 電気工学科 ** 工学研究科後期課程電気工学専攻 *** 工学研究科前期課程電気工学専攻

2. 実験方法

超高圧実験法は20世紀前半, P・W・Bridgmanにより考察され, 高圧発生の為の装置が数多く開発されてきた。

それらを大別すると次の5つに分けられる。

- 1) 単一ピストンシリンダー装置
- 2) 複合ピストンシリンダー装置
- 3) Belt 装置
- 4) Bridgman アンビル装置
- 5) 多面体アンビル装置

本実験で使用した装置は多面体アンビル装置に分類される斜面駆動型立方体アンビル装置である。この装置は上下2組のアッセンブリよりなり, 各アッセンブリに3個の超硬合金 (タングステン・カーバイド) 製アンビルが配置されている。図1はアンビルの外観図であり対向する一対のアンビルが試料に接触した状態を示す。実験で使用したタングステンカーバイドアンビルの先端面の辺長は16[mm]であった。

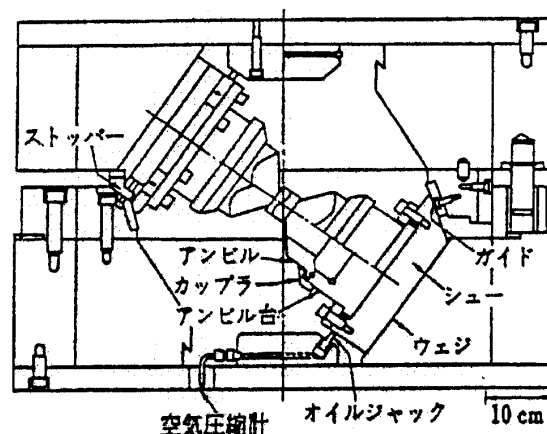


図1 斜面駆動型立方体アンビル

2-2 固体圧力媒体

圧力媒体とは測定試料を中に包み, その試料に圧力を伝達する役目をするものである。圧力媒体の条件はアンビル斜面に押し出されすぎないこと, 圧縮率が大き過ぎないこと, 熱伝導度及び電気伝導度が小さいこと, 熱による分解, 相転移を起こさないこと, 融点が高く圧力とともに上昇することである。これらの条件を充す材料としてパイロフィライト (葉ろう石), ほう素-エポキシ樹脂混合体, 酸化物セラミクス半焼結体などがある。

本実験では圧力媒体としてパイロフィライトを700[°C]で1時間焼成したものをを使用した。通常の保管は100[°C]の乾燥器に入れ水分を取り除いておく。

サイズはアンビルの先端面の辺長より31.25%長い21.0[mm]の立方体で直径6.0[mm]の円をあけ, さらに半分に切断したものをを使用した。

2-3 固体-液体混成方式による純静水圧力の発生

物質に圧力を加えてその性質の変化を調べるためには, その物質が破壊されてはならない。したがってどんな状態である物質にもその形を変えることなく無限の大きさに加えることができる純静水圧力下で, 超高圧力下における物性測定が行われるべきである。静水圧力は水中における物質に及ぼす圧力であり, 測定物質の体積変化は生じるが外形の変形は生じさせないで加えることのできる圧力である。

純静水圧力を得る方法としては, 高圧力下においても硬化しない液体を圧力媒体として, 従来

使用している固体圧力媒体（パイロフィライト）中に埋め込む、いわゆる固液混成方式があり本実験では6.0[GPa]までの純静水圧を発生させた。液体圧力媒体としてフロリナート FC-70 とフロリナート FC-77 を1 : 1 の割合で混合したものを用いた。フロリナートを用いた理由は無色、透明、無臭、不活性の液体で水素や塩素を含まず比重が大きく粘性が低い。絶縁耐力は2.45[mm]ギャップ当り35[kV]以上と大変大きく、引火性がない。また電子部品、金属、プラスチックなど構成材料を侵さず、長時間接触した後でもフロリナート自身もまったく変化しない。フロリナートを封入するためテフロンセルを用いた。実験で使ったテフロンセルは図2の通りである。ボディの内径・外径はそれぞれ4.0[mm]、6.0[mm]で軸方向の全長と深さはそれぞれ8.0[mm]、7.0[mm]でキャップの内径、外径はそれぞれ4.0[mm]、6.0[mm]軸方向の全長と凸の高さはそれぞれ2.2[mm]、1.2[mm]に加工した。

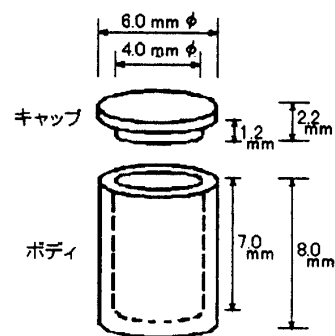


図2 テフロンセル

2-4 ガスケットの作成

図3に示すようにまずパイロフィライトにニクロム線の通る部分にヤスリで溝を作り、ニクロム線のずれや上下のパイロフィライトの安定性を高める。リード線としてニクロム線を用いるのは、加圧時ガスケット中に生じる大きな引張応力によってリード線が切断するのを防ぐためである。ニクロム線を曲げてフックを作りパイロフィライトの穴に引っ掛けさらに両面テープで固定する。次にテフロンセルをはめ込みテフロンセル内とニクロム線が接続するように銅泊をつける。そして試料をテフロンセル内に入れて銅泊と接触させ、フロリナートを注入しテフロンキャップで封止する。最後にテフロンセルのサイドにある銅泊が切れないようにパイロフィライトをかぶせて完成する。このように構成したガスケット内に測定試料 Pb 系の複合ペロブスカイト構造の PMTT-PMW の混合焼結したペレット状のものを入れ常温高圧下での比誘電率及び自発分極の測定を行った。ガスケットの漂遊容量が問題になるので、実験前に試料に加わる漂遊容量を確認するため銅線、銅泊、ニクロム線のための静電容量を測定した。

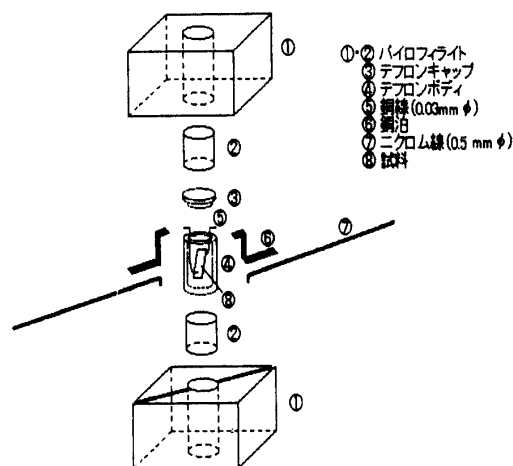


図3 ガスケット構成

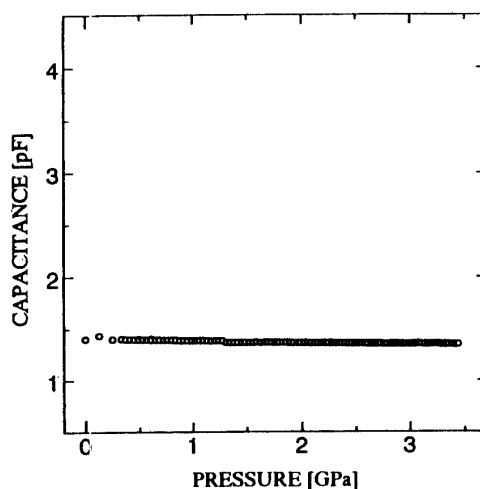


図4 漂遊容量

その結果図4のように静水圧力を変化してもその値は1.4[pF]と一定でごくわずかな漂遊容量なので、これは

無視し測定結果で得られたデータは圧力に対する試料の特性であるとした。

3. 静水圧力下における誘電特性

インピーダンスアナライザー (HP4194A) を使用し、圧力に伴う試料の静電容量 C と誘電正接 $\tan \delta$ を測定した。そしてその静電容量から比誘電率 ϵ_r を次式により算出した。

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$$

ここで、 S は試料の電極面積、 d は試料の厚さ、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

実験で使用した試料は PMTT - PMW の固溶体で PMW の混合割合を 0, 3, 5, 10% としたものを 900 [°C] で仮焼きし、二次混合をして再び 1150 [°C] で固相反応により焼結させたものを用いた。測定回路は図 5 のように接

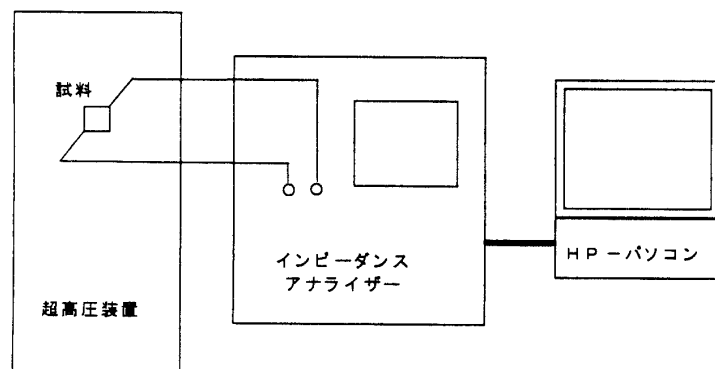


図5 誘電特性

続し印加圧力が常圧から約 6 [GPa] まで変化させ、また測定周波数は 1 [kHz] ~ 100 [kHz] の範囲で行った。

図6はPMW 0%の圧力に対する比誘電率の変化を示したグラフである。このグラフより圧力に対して比誘電率は2点のピーク値を持ち第1ピークにおいては周波数の変化に対して比誘電率の値は異なった。周波数が高くなると比誘電率は小さくなる特性を示した。また第1ピークを示す圧力は1 [GPa] 付近に存在し、1 [GPa] を越えると急激に比誘電率は低下し、2 [GPa] 付近で最低値を示し、それ以上の圧力を加えると比誘電率は増加に転じた。4 [GPa] 付近で第2ピークが生じさらに加圧すると比誘電率は再び減少していく。また比誘電率の周波数依存性は第2ピークまでは続くが、第2ピークを過ぎると周波数に依存せずどの周波数においても同じ値を示した。

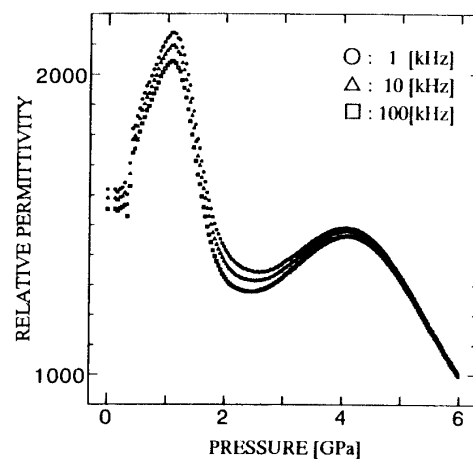


図6 PMW 0%の圧力下における比誘電率

PMW を加えたことによる圧力に対する比誘電率の変化を調べたグラフが図7である。

この図は周波数 100 [kHz] の時のもので比誘電率の第1ピークは PMW の割合が 0, 3, 5, 10% と増加するに従って 2041, 2608, 2701, 2970 と増加した。またピークを示す圧力はそれぞれ 1.07, 0.973, 0.953, 0.872 [GPa]

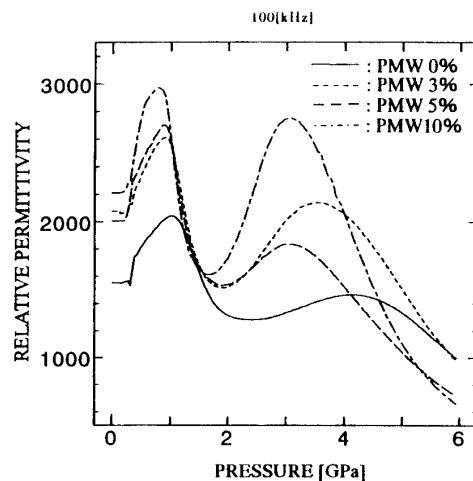


図7 各PMWにおける圧力と比誘電率の関係

であり、PMWが増加すると転移圧力は下降する特性であった。

図8に示すように周波数100[kHz]での各PMWにおける誘電正接 $\tan \delta$ のピークは、PMWの割合が0、3、5、10%と増えるに従って0.0317, 0.0307, 0.0271, 0.0256と減少した。またそのときの圧力はそれぞれ1.70, 1.50, 1.47, 1.35[GPa]でありPMWが増加するほど誘電正接のピーク圧力は下降した。誘電正接のピークになる圧力は比誘電率-圧力特性のグラフから第1ピークと第2ピークの間にあり、その圧力のとき比誘電率は最低値に近い値を示した。またピークを示す圧力より大きな圧力を加えていくと誘電正接は減少し比誘電率の第2ピークを示す圧力では非常に小さくなっている。 $\tan \delta$ が小さくなることは圧力が増すに従ってこれらの固溶体に蓄積されるエネルギーは減少すると考えられる。強誘電体において温度変化による相転移温度をキュリー温度といい相転移を起こす直前に比誘電率は急激な上昇を示す。また誘電正接もキュリー温度より数度低い温度で最大になりキュリー温度では急激に減少する。強誘電体はキュリー温度を境に強誘電相から常誘電相に相転移する。このことから比誘電率の第2ピーク直前で $\tan \delta$ の値が最大値を示しており、第2ピークを示す圧力では $\tan \delta$ は小さくなっている。温度による相転移とよく似た現象であり、圧力による強誘電相から常誘電相に相転移する転移圧力は第2ピークを示す圧力値である。第1ピークを示す圧力ではこのような現象がみられないことから、この圧力では強誘電相(I)から強誘電相(II)に変化したものと考えられる。

◎PMWの混合割合に対する比誘電率及び誘電正接のピーク値との関係

図9、図10は横軸にPMWの混合割合を取り、縦軸に第1、第2ピーク圧力及び比誘電率を取ったグラフである。比誘電率が第1ピークを示す圧力はPMWの混合比が増加するに従って転移圧力は、わずかに下降するが比誘電率の値は増加していく。第2ピークを示す転移圧力はPMWの混合割合が0～5%までの間では低い圧力側にシフトするが、5～10%の間ではそ

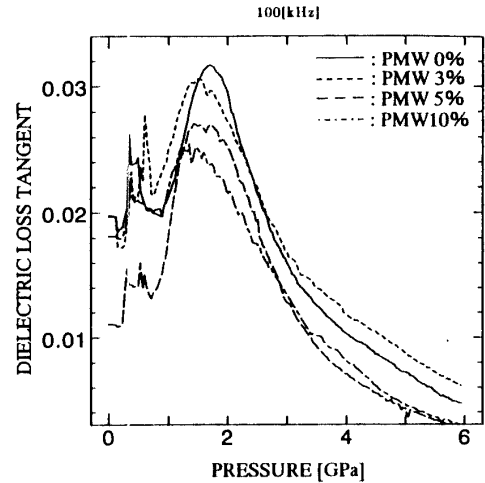


図8 各PMWにおける圧力と誘電正接の関係

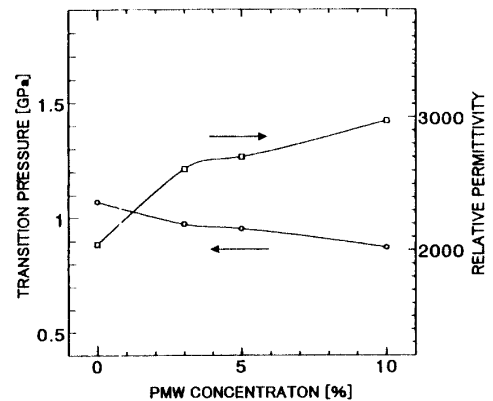


図9 PMWの割合における転移圧力および比誘電率の第1ピーク

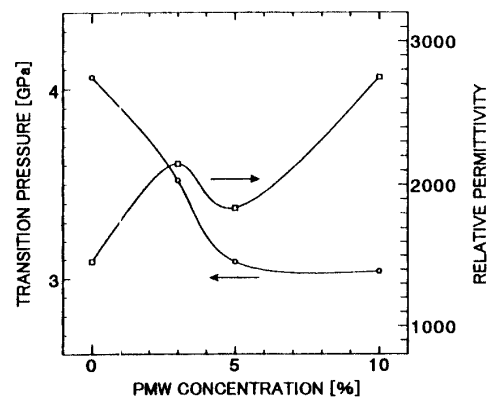


図10 PMWの割合における転移圧力および比誘電率の第2ピーク

れほど圧力に変化はみられなくなった。比誘電率は PMW の割合が 0～3% までは増加するが、3～5% の間では、一度減少し、5～10% と増加すると再び増加する傾向を示した。

◎周波数変化に対する比誘電率及び誘電正接の関係

図11は横軸に周波数、縦軸に比誘電率を取ったグラフである。PMW のどの混合割合においても周波数が高くなるに従って比誘電率は直線的に減少した。また PMW の混合割合が増すに従ってどの周波数においても比誘電率は大きくなる傾向を示した。従って PMTT-PMW の固溶体において周波数が高くなっても、ある程度の比誘電率を持つ物を得ようとするならば PMW の混合比を増量することによって解決できると考えられる。

図12は横軸に周波数、縦軸に誘電正接を取ったグラフである。この図は各 PMW の周波数変化に対して誘電正接がピークを示した値をグラフにしたものである。

1 [kHz] より周波数を上げていくと誘電正接のピーク点は一次的に減少し、どの混合割合のものでも約 5 [kHz] 付近で最低になり、さらに周波数を上げると誘電正接は増加する傾向を示した。また PMW の混合割合が増すに従って誘電正接は小さな値を取った。

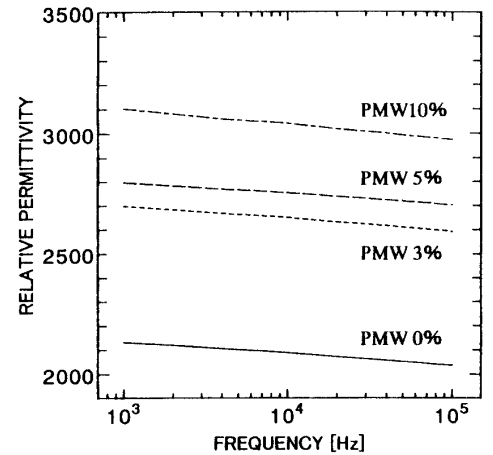


図11 各PMWにおける周波数と比誘電率の第1ピーク

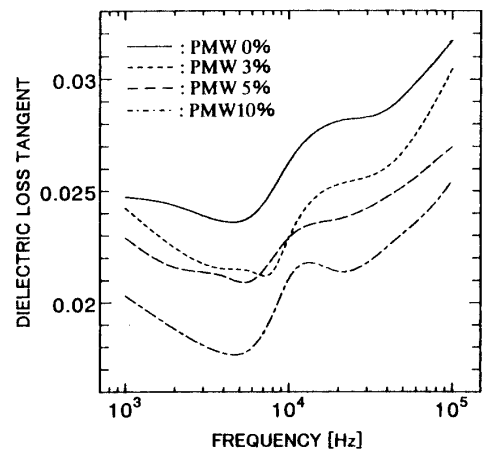


図12 各PMWにおける誘電正接ピーク値の周波数特性

4. 静水圧力下におけるヒステリシス (P-E) 曲線

実験方法は資料を超高圧装置にセットし図13に示す回路構成で測定した。パソコンによりデジタルストレージスコープを制御し、常圧のときのヒステリシスループを観測しデータをファイルする。その後、超高圧装置を起動させ低い圧力部分は測定データが不安定なので圧力0.12[GPa]から測定した。圧力の変化はヒステリシスループを描かなくなる、すなわち常誘電相に転移する圧力まで加圧した。また試料のもっている常誘電的損失を Sawyer-Tower 回路を用いてカットし、理想の形に成るよう調整して実験を行った。

図14は各 PMW の常圧時のヒステリ

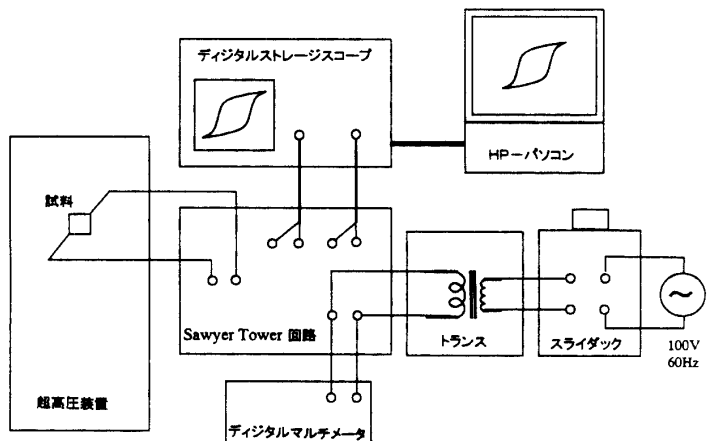


図13 P-E ヒステリシスループ

シスループである。

PMTT-PMW の固溶体は常圧時において強誘電体としてのヒステリシスループを描き、

PMW の混合割合を増すと自発分極 P_s 、残留分極 P_r 、抗電界 E_r は減少する傾向を示した。

図15は PMW 0 %の時の試料に圧力を加えることによってヒステリシスループがどのように変化したか観

測した曲線である。この曲線から印加圧力を高くするに従って自発分極、残留分極抗電界は減少し、5.00[GPa]ではほとんど常誘電体としてのヒステリシスループを描いている。

PMW を混合した他の試料においても同様の結果が得られ圧力が高くなるに従ってヒステリシスループは小さくなっていった。完全に転移した圧力は PMW が 0, 3, 5, 10%でそれぞれ5.47, 3.79, 3.50, 3.36 [GPa]であった。このことから PMW の混合割合を増すと転移圧力は減少することが確認できた。

図16は PMW 3 %の圧力下における比誘電率及び自発分極との関係を示す。

自発分極は比誘電率が第1ピークを示す圧力までは急激に減少し、この第1ピーク点を過ぎるとその変化は非常に小さくなり一定に近い値を取る。第1ピークと第2ピークの谷の圧力よりさらに圧力を上げると再び自発分極は徐々に減少に転じ第2ピークの圧力になると0に成った。

5. ま と め

PMTT-PMW 固溶体の温度による誘電特性では、温度を上昇させていくと比誘電率が増加し、常温で強誘電相を示していたものが、キュリー温度を過ぎると常誘電相に相転移する。PMTT-

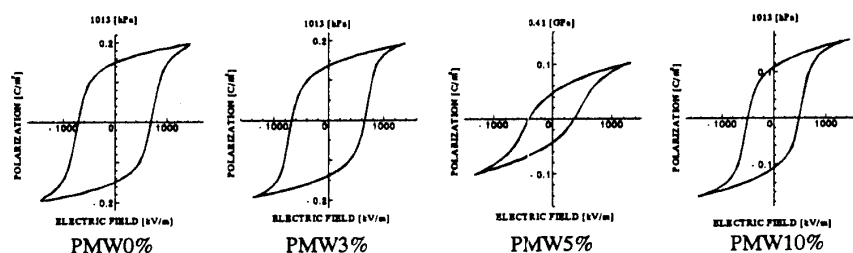


図14 各 PMW における常圧の P-E ヒステリシスループ

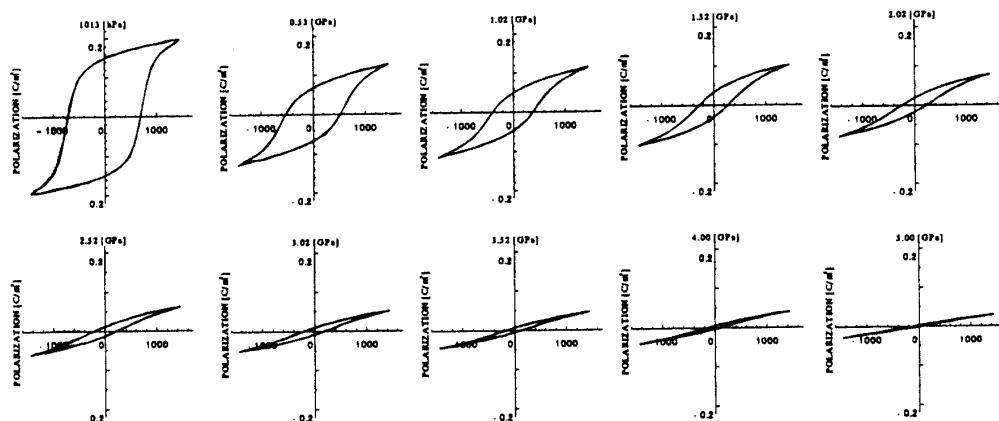


図15 PMW 0 %の P-E ヒステリシスループ

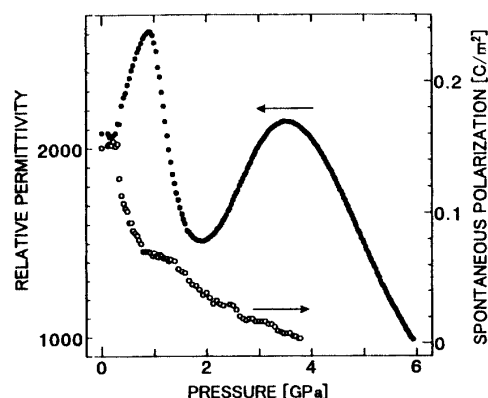


図16 PMW 3 %の圧力下における比誘電率および自発分極

PMW の固溶体の比誘電率のピークはキュリー温度で生じるが、そのピークは1つだけ存在することが分かっている。しかし圧力による誘電特性では、どの PMW の混合割合の試料においても比誘電率のピークが2つ存在していた。第1ピークにおいては PMW の割合が増加すると共に転移圧力はわずかに低い圧力側に移動するが、比誘電率の値は増加した。第2ピークにおいては PMW の割合が増加するとともに転移圧力は急激に低い圧力側にシフトした。しかし比誘電率は PMW が増加するに従って大きな値を取った。

この第2ピークの比誘電率-圧力特性、誘電正接-圧力特性、ヒステリシスループ-圧力特性などの諸特性が、PMTT-PMW の温度特性と非常に似ている。このことから第2ピークを示す圧力で強誘電相から常誘電相に転移したと考えられる。また第1ピークを示す圧力ではヒステリシスループの自発分極が0に成らないことから強誘電相（Ⅰ）から強誘電相（Ⅱ）に変化したと考えられる。

圧力下における比誘電率の周波数特性は第2ピークまでは周波数の変化に対して比誘電率の値は異なるが、第2ピークを過ぎた圧力では周波数に依存せず比誘電率の値は同じになった。特に第1ピークと第2ピークの間比誘電率が減少する圧力下では周波数に依存することが確認できた。強誘電性をもつ物質は周波数に依存し、常誘電性の物質では周波数に依存しないことが分かっている。このことから第2ピークを示す圧力が強誘電相から常誘電相に相転移する圧力であるといえる。

自発分極は比誘電率が第1ピークを示す圧力までは急激に減少するが、第1ピークを示す圧力より高くすると比誘電率が谷を示す圧力までは変化が小さくなり一定に近い値を示す。さらに圧力を上げると比誘電率が第2ピークを示す圧力まで自発分極はゆるやかな減少を示し、第2ピークを示す圧力で0に成った。この現象からも第2ピークを示す圧力で強誘電相から常誘電相に相転移されたといえる。

参考文献

- 1) 箕村 茂：実験物理学講座18巻 超高压，共立出版株式会社，(1988)
- 2) H. T. Hall : Rev. Sci. Instr., 29 (1959), 59
- 3) E. C. Lloyd, U. O. Hutton and D. P. Johnson : J. Res. NBS 63C (1959), 59
- 4) A. Zeitlin and J. Brayman : High Pressure Measurement, Butterworth, Washington, (1963) 131
- 5) J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue and K. Yasunami : J. Phys. Chem. Japan 34 (1964) 1
- 6) 若槻雅男，市瀬多章，青木寿男：“新しい立方体配置アンビル形超高压高温装置”，東芝レビュー，23 (1968) 91-96
- 7) 市瀬多章，若槻雅男，青木寿男：“新しい斜面駆動型立方体アンビル装置”，圧力技術，13 (1975) 224-253
- 8) 桑 正市，町田充秀，水草 新，中山 登：“固-液混成方式による純静水圧の発生”，圧力技術，17 (1979)，281-286
- 9) J. D. Barnett et. Al. : “Technique for Obtaining True Hydrostatic Pressures to 60 kbar”，Rev. Sci. Instr., 38 (1967), 957-963
- 10) 中村輝太郎：物性科学選書 強誘電体と構造相転移，裳華房，(1988)

(平成9年10月24日受理)