**8．焼結体の誘電率とその温度特性**

１．はじめに

誘電体とは、物理的には伝導電子を持たない絶縁体的電子構造を持ち、電場を加えると誘電分極を生ずる物質の総称であり、電気・電子工学分野における材料として導体、半導体、磁性体等と並んで重要な位置を占めている。中でもチタン酸バリウム（BaTiO3）に代表される強誘電体は、広い周波数範囲にわたって極めて大きな誘電率を持っており、物性的にも工業的応用に関しても広く研究され実用化されている。その上、近年では強誘電体の圧電性を利用した電気音響光学的応用や、光周波数での誘電率が電場強度によって変わる非線形光学的特性を利用したレーザー光変調用素子など量子エレクトロニクスへの応用が進められており、誘電体の利用範囲は音や光の分野まで拡大している。

本実験では、強誘電体のBaTiO3焼結体およびBaTiO3-SrTiO3系固溶体の焼結体について、各試料の誘電率の温度特性を測定し、キュリー点付近の誘電率変化やキュリー点の組成依存性について調べる。そして、ここで得られた強誘電体における構造変化と誘電特性との関係から、材料合成における物性と結晶構造あるいは電子構造との密接な関連性について理解する。

２．解 説

２－１．物質の電気分極と誘電率

誘電体の巨視的性質であるところの誘電率は微視的な原子や分子の振舞いを反映している。この誘電率が印加電場の強さ､周波数､温度等によってどのように変化するかを調べ、原子・分子論的観点から１つの描像を確立しておくことは､これからの物性研究・開発に携わる者にとって必要不可欠なことである。

分極を生じる機構としては、

（１）自由イオンの移動によるイオン空間電荷分極、

（２）荷電粒子が異なる誘電体物質の境界に蓄積されることにより生じる界面分極、

（３）電気双極子の回転による双極子分極、

（４）イオン核の変位による原子分極、

（５）電子分布の変化による電子分極、

****

**図１：誘電率の周波数特性**

に大別される。図１に上記の各分極を持つ誘電体の誘電率の周波数特性を示してある。一般に、(1)と(2)の分極現象はゆっくりとした現象であるため可聴周波数（～15kHz）以下において現れ、(3)の双極子分極（配向分極ともいう）は中波領域（～3MHz）以下において、さらに(4)および(5)の分極は原子核や殻外電子のわずかな変位によるものであるから速い電場変化にも追従でき、それぞれ赤外および紫外の光学的周波数範囲において現れてくる。したがって、図１に示されているように、光学的領域から電気的領域へと周波数が減少すると伴に、各種の分極が重なって現れてくるために誘電率（実部：**’）は増大する。これらの分極に対しては、各々ある周波数で電場変化に対して追従できなくなり、その周波数近傍で誘電分散（誘電率が周波数によって変化する現象）や誘電吸収（誘電体がエネルギーを吸収する現象）を生ずる。



図２：デバイ分散理論での誘電率

双極子分極については、デバイによる分散理論を適用することができる。『デバイの分散理論』での誘電率の実部と虚部は、それぞれ、

  (2.1)

  (2.2)

と表される（図２参照）。ここで **は緩和時間を示し、ステップ電場に対して平衡値に近づく時間である。いま、有極性固体に交流電場を印加したとする。このとき、誘電率の印加電場と同相成分（誘電率の実部：**’）は低周波側では一定値 **0’ をとり、周波数が増加するとともに減少をはじめ、高周波側では一定値 **’∞ に漸近する。これらのうち**0’ は直流誘電率（静電場における誘電率）に、**’∞ は瞬時分極に相当する誘電率に対応する。一方、誘電率の逆位相成分（誘電率の虚部：**’’）は誘電体でのエネルギー損失（この双極子の配向遅れに伴うエネルギー損失を誘電吸収という）に対応しており、この誘電吸収の周波数変化は山形の特性となる。特に、交流電場と誘起される分極*P* との位相差を **とすると、誘電率と位相差 ** とには次の重要な関係式が成り立つ。

 (2.3)

イオンなどのキャリアを含む誘電体では、局在する安定位置のみをイオンが遷移するために生じる分極（アルカリガラスなどに見られる）とキャリアの単純な移動としての電気伝導のみを生じる場合とがあり、後者は周波数の増加に対して反比例して変化する渦電流損として観測される。

以上の議論では、均質な誘電体を想定したが、焼結体のように結晶粒、粒界をもつ材料については誘電体の界面に時間の遅れを伴って生じる界面分極によって特徴づけられる。さらに複数の相から構成されている複合体材料では、誘電率の異なる２種類以上の誘電体からなる不均一誘電体として取り扱われる。

２－２．材料の誘電特性測定と交流ブリッジ

誘電体の挟まれたコンデンサーは図３のように等価並列回路で置き換えることができる。この並列等価回路の複素インピーダンス*ZX* は次式で表される。



図３．誘電体の等価並列回路

***ZX*–1 = *GX* + *i**CX*** (2.4)

ここで、*GX* (= 1 / *RX*)は等価並列コンダクタンス（*RX* は等価並列抵抗）、*CX*は等価並列容量である。このような誘電体コンデンサーに交流電場を印加すると、一般にコンデンサーを流れる全電流は分極の時間的な遅れのために **だけ位相遅れが生じる。先の等価回路での位相遅れ**は、

 (2.5)

という式で与えられる。この位相遅れによりコンデンサーには誘電損と呼ばれる電力損が生じる。式(2.5)の関係式は次のような等価回路の複素空間での解析から求められる。

静電容量*C0* の真空コンデンサーに、角周波数**= 2* f*（*f*は周波数）の交流電圧

 (2.6)

を印加した場合、印加電圧に対して９０度位相の進んだ充電電流

 (2.7)

が流れる。次に、真空の代わりに誘電体を満たした場合には、この誘電体を流れる全電流は、分極の時間遅れのために*IC0*よりも** だけ位相の遅れが生じるから、全電流*I*は充電成電流成分、

 (2.8)

と損失電流成分、

 (2.9)

の和

 (2.10)

として表すことができる。充電電流成分に対する損失電流成分は誘電正弦（tan **）と呼ばれ、**は誘電損失角 といわれる。すなわち、

 (2.11)

となり、これらは誘電体の性質により決まる。

材料の誘電特性は、測定方法を選ぶことで１０Hz以下の超低周波からマイクロ波にわたる広い周波数での測定が可能である。約１００MHz以下での周波数域では回路内においてコンデンサー、抵抗などをそれぞれの点に集中した回路定数として取り扱う（この方法を 集中定数回路法 という）。この測定法においては、測定量は誘電体を含むコンデンサーの容量*CX* および抵抗*RX*（またはコンダクタンス*GX*）ある。

集中定数回路を用いた誘電率測定として種々の形式の交流ブリッジが用いられる。*Z1*, *Z2*はブリッジの比例辺を表し、可変の抵抗、コンデンサー、インダクタンスを用いる。*Zref*は基準辺を表し、基準容量のコンデンサーと基準抵抗の組合せである。*ZX* が未知試料であり、ブリッジの平衡条件(*IG* = 0)は次式で与えられる。

 (2.12)

交流ブリッジではそれぞれの辺のインピーダンスが複素数であるため、上式の関係を成立させるためには実数部と虚数部をそれぞれ等しくする必要がある。すなわち、平衡を取るにはかなりの熟練が必要とされていた。しかしながら、近年ではアナログ回路の急速なデジタル技術制御化の流れに伴い、この平衡操作を自動化した測定器が市販されるようになり容易にインピーダンス測定を行うことができる。

２－３．強誘電体

永久双極子をもつ物質のなかには、永久双極子間の静電的相互作用が強く、外部電場がなくてもある領域内の双極子が互いに同一方向に整列して分極を生じている（この領域は分域:domainと呼ばれている）ものがある。これを自発分極といい、自発分極を有する誘電体のうち、電場を加えることにより分極の方向の反転が可能なものを強誘電体:ferroelectricという。

強誘電体中の永久双極子は低温では、双極子間相互作用により規則正しく配列しているが、温度の上昇とともに熱擾乱により規則性が乱され、ある温度において自発分極を消失する。この温度をキュリー点（Curie point; *TC* ）という。キュリー点より高温側で自発分極がゼロの状態を常誘電相といい、一般に分極は外部電場に比例する。強誘電相から常誘電相に変化するとき、通常は結晶構造の変化を伴い、この相転移に際して誘電率に異常が観測される。また、キュリー点以上の常誘電性領域では誘電率は次式に示す“キュリー・ワイス則”にしたがって変化する。

+ **const (2.13)

この式をキュリー・ワイスの式と呼ぶ。ここで、定数*Ｃ* はキュリー定数(*T* > *TC* )、**constは温度に依存しない成分を表している。一方、強誘電相すなわち*TC* 以下の温度では誘電率は電場の大きさによって変わるので、一義的に決めることができないが、

 (2.14)

によって微分誘電率を定めることができる。ここで*Ｐ*は分極、*E*は電場の強さを表す。以上の議論での誘電率とは直流誘電率：**’を示し､通常､電圧がゼロに近い微小交流電場を用いて測定した値にて評価する。



図５.BaTiO3の強誘電相におけるイオン変位



図４．BaTiO3の結晶構造

強誘電体は自発分極の発生機構に注目して、 (i) 秩序無秩序型、(ii) 変形型に分類することができる。秩序無秩序型(i)においては、結晶内に回転あるいは反転可能な永久双極子があり、*TC*以下の温度でその配向に長距離秩序が生じて自発分極が現れる。リン酸２水素カリウム（KH2PO4）やロッシェル塩（KNaC4H4O6･4H2O）等はこの型に属する。一方、変形型強誘電体(ii)とは、結晶内イオンの平衡位置が*TC* 以上では対称性の高い位置にあるが、*TC* 以下では対称性の低い位置に変化することによって自発分極が生ずるものである。この型の代表的物質としてはチタン酸バリウム(BaTiO3)があり、これは古くから最も良く知られている強誘電体の一つで実用的にも広く用いられている。



図６.BaTiO3の比誘電率の温度変化

BaTiO3結晶は常誘電相で立方晶系に属し、その単位胞は図４に示すように、体心の中心にあるTi4+が面心の位置にある６個のO2－によって正八面体的に囲まれ立方晶の各頂点にBa2+が存在するペロブスカイト型構造をとっている。*TC* 点（～１２０℃）以下の温度では、図５に示すように、Tiは中心から変位して自発分極が生じ、結晶はｃ軸方向に少し伸びａ軸方向には少し縮んで正方晶系になる。さらに温度が下がると、まず５℃付近で、ついで −９０度付近で相転移を起こしてそれぞれ斜方晶系および菱面体晶系の結晶となり、自発分極の方向についても、それぞれ面対角線平行な方向<110>と体対角線方向<111>となる。図６にはBaTiO3結晶のｃ軸方向およびａ軸方向（ａ⊥ｃ）における比誘電率の温度変化を示した。いずれの場合にも結晶は自発分極方向に伸びる。

３．実 験

３－１．実験操作

1. 測定器が安定に作動するためには、一般に３０分程度のウォーミングアップが必要であるので、まず最初は測定器（デジタルLCRメーター）のメインスイッチをONにする。
2. 測定後の誘電率算出のために試料の底面積*Ａ*[m2]、厚さ*t* [m]をマイクロメーターで測定し、後述の式(4.1*b*)に従い容量*C*0を算出しておく。マイクロメーターの使用についてはゼロ点補正を忘れないこと。

[3] まず、試料[A] BaTiO3-SrTiO3系固溶体（平行円盤状に成型されている。両面が金コーティングされていることを確認すること）を取り出し、図７(a)の要領で測定治具にセットする。

<3-1> 試料ホルダー①の中で絶縁物（Al2O3焼結体）②の上に、平板電極→測定試料→平板電極の順でこれらを重ねて、さらにその上に絶縁物③を乗せて上から軽く押さえておく。

<3-2> 上部押さえ④を絶縁物③上に静かに置き、４本のナットを用いて電極と試料を固定する。この時４本のナットは手で軽く締める程度で十分である（あまり強く締めると試料が先に破損してしまうので注意すること）。

<3-3> 金属製の箱（上下の方向が決まっている）の中に、試料の取り付けた試料ホルダーを入れる。（フタの取り付けはネジを軽く締め付けるだけでよい。）

<3-4> この金属箱を電気炉中に入れて、試料ホルダー上部の穴に熱電対の先端を挿入する。熱電対やリード線の配置に注意しながら、耐火レンガにより電気炉の入り口をふさぐ。なお、金属箱を持ち出す際には、リード線や熱電対に手を触れないこと。



図７(a)　測定用治具



図７(b)　設置終了図

 [4] 装置のウォーミングアップが終了後、装置マニュアルに従って“オフセット調整”を行う（シールド線間の容量や抵抗による影響を取り除くための操作。端子間を開放および短絡した状態で各々の調整を行う）。オフセット調整後、リード線および熱電対を所定の端子に接続する。熱電対の取り付けが終わった後、デジタル温度計のスイッチをONにする。

[5] データを記録するために、温度・容量*CX*・誘電損*ＤX*の３列からなる表を作成しておく。

[6] ゆっくりと温度を上げながら、最初は５℃間隔で測定する。その後キュリー点*TC* に近づくにつれて測定間隔を短くしてゆき（例：３℃→２℃→１℃）、最も変化の激しい*TC* 近傍では連続的に測定し、誘電率の温度変化を明らかにする。

（注）本実験では誘電率特性の異なる２種類（[A] BaTiO3-SrTiO3系固溶体、[B] BaTiO3 ）を用意してある。３－２．に示すように、それぞれ測定温度条件が異なることに注意すること。

[7] 各測定温度に対して最低３回データ対(*CX*,*ＤX*）を記録し、それぞれの平均値を採用すること。

[8] 試料[B]（BaTiO3 試料）についても同様に実験を行う（炉内温度を４５℃以下にしてからを測定すること）。

[9] 実験開始前の状態に各部品を片付けて、指導教員の承認を受けて実験終了とする。

３－２．測定条件

昇温

降温

* 試料 [A] (Ba0.8 Sr 0.2)TiO3 ：　室温　→　**１５０℃**　→　**５０℃**

降温

昇温

[B] BaTiO3 ：　室温　→　**２００℃**　→　**６０℃**

* 測定データ　：　各温度での容量*CX*と誘電損*ＤX*（= tan ** ）（もしくは抵抗*RX*）
* 測定周波数　：　昇温時、降温時とも１０kHzのみ
* 印加電圧　　：　１Ｖ

３－３．注意事項

◎ 昇温および降温ともにデータを取得する。昇温時に所定温度（測定最高温度の50℃低温）に達したら電気炉のスイッチを必ずOFFにする（重要！）。緑のランプがすることを確認する。

◎ 降温時はそのままの状態で放置しておくと冷却速度が極端に遅くなるので、 適宜その入り口を広げたり（一番上部耐火レンガを取り外す等）、扇風機で冷却する等の方法を用いること。

◎ 接続したリード線には測定中触れることがないように、机上を整理して慎重に実験を行う。

４．データの整理

1. 焼結体試料の等価並列容量*CX*と誘電損*ＤX*（= tan ** ）を測定し、以下の関係式から各温度における比誘電率 ***r* = ***r*’ - *i**r*’’を算出する。

　  (4.1*a*, *b*)

  (4.1*c*, *d*)

ここで ** 0は真空での誘電率（8.854×10－12[F/m]）、*A*と*t*はそれぞれ試料の底面積[m2]と高さ[m]である。上式から求めた*r*’ , ***r*’’の昇温−降温曲線をそれぞれグラフに示し、グラフよりキュリー点*TC* を求めよ（4.1*c,d*）式より***r*’’ = ***r*’×*ＤX* が求まることを確認せよ）。

1. 一般にキュリー点以上では式(2.13)に示されるキュリー・ワイス則が成立する。そこで各試料について (*T*-*T*C )－1に対する誘電率実数部*r*’ を再プロットしてキュリー定数*C*を算出せよ。また、得られたキュリー定数を他の誘電材料の値と比較せよ。

５．レポート課題

1. デバイの分散理論について述べよ。
2. BaTiO3系固溶体において、その組成変化とともにキュリー点*TC* はどのように変化するか、本実験結果とあわせて、文献より調べた結果をまとめよ。
3. 誘電体の焦電性、圧電性について説明せよ。また、これらの性質を利用した素子の例を挙げ誘電体のこれからの応用の可能性について議論せよ。
4. 強誘電体が分域（domain）構造を有することはどのような現象から調べることが可能であるか。
5. BaTiO3をコンデンサー材料として使う場合の欠点を挙げ、その改善方法を述べよ。

６．参考文献

１）内野研二，「セラミストのための電気物性入門」，内田老鶴圃．

２）伊達宗行，「物性物理学」，朝倉書店．

３）A.R.ウエスト，「固体化学入門」，講談社サンエンティフィック．

４）上垣外修己、神谷信雄，「セラミックスの物理」，内田老鶴圃．

５）作道恒太郎，「固体物理－講師振動・誘電率－」，裳華房．