

# 静水圧力下での強誘電体 $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の誘電特性

澤崎 正 廣\*・金 井 兼\*  
大 坪 修 司\*・藤 本 三 治\*

## Dielectric Properties of Ferroelectric $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ under Hydrostatic Pressure

by Masahiro SAWAZAKI, Ken KANAI, Shuji OHTSUBO  
and Sanji FUJIMOTO

This work is concerned with the effect of hydrostatic pressure on dielectric properties of ceramic  $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . The molar fraction  $X$  of Cd in the mother solution was varied between 0 and 100%.

Dielectric properties of ceramic  $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  such as temperature and frequency dependence of the permittivity or electrical capacitance were examined, under hydrostatic pressure. The plane separation for the set of lattice planes was measured with an X-ray diffractometer.

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

### 1. 緒 言

誘電体Aに他の誘電体Bを混合することにより、結晶構造が変化し原子の配列が変わり電気的特性の異なった固溶体を製作することができる。今回は強誘電体  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  に  $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を mole 比で ( $X = 100\%$  から  $0\%$  まで) 混合し、Cd を Zn に置き換えることにより、結晶構造がどのように変化するか、常温・常圧の下での測定をX線回折装置で行なった。原子面間距離  $d$  の変化に対して比誘電率  $\epsilon_r$  がどのように変化するか測定し、 $d$  と  $\epsilon_r$  の関係について検討する。

また、この固溶体  $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  に静水圧力を印加して結晶構造の変化を起こし原子内の電子の配位やエネルギー帯の変化を直流電圧を掛けて測定し、また印加周波数を変えて誘電特性がどのように変化するかを測定したので、その結果について報告する。

---

\*電気工学科

## 2. 試料の製作

原料として Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (分子量 265.81), CdO (分子量 128.40), ZnO (分子量 81.39) を表-1 に示す分量を電子天びんで 1/1000 g まで正確に量った。各混合比の分量をメノウ乳鉢に入れ 6 時間ほど混合した後, 200 メッシュの篩にかけて粒子を均一にする。均一になった原料を圧縮成形してペレット状にしたものを仮焼き 1000〔°C〕で焼結する。

このようにして焼結したものを再度メノウ乳鉢に入れて粉碎し, よく混合して先程と同じ工程で成形し, 本焼き 1210〔°C〕で焼結して直径 6〔mm〕の円柱状のセラミクスを作った。仮焼き, 本焼きの昇降温度設定を図-1 に示す。

このようにして製作したセラミクスを粉碎して粉末状にしたものを X 線回折及び示差走査熱量の測定試料とした。また円柱状の試料は厚さを均一にするため, 低速切断器で厚さ 0.6〔mm〕程度に切断してペレット状の試料を作る。この試料の両面に銀ペーストを塗り 600〔°C〕で焼付けて電極を付け, これを常温・常圧時および超高静水圧内下での各種電気的特性測定の試料とした。尚, 今回成形時のプレス圧力は仮焼成形は 100〔kg/cm<sup>2</sup>〕とし, 本焼成形は 200〔kg/cm<sup>2</sup>〕とした。

表 1 試料混合量

| X   | CdO     | ZnO    | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-----|---------|--------|--------------------------------|
| 1.0 | 13.482  | 0      | 13.2905                        |
| 0.9 | 12.1338 | 0.8139 | 13.2905                        |
| 0.8 | 10.7856 | 1.6278 | 13.2905                        |
| 0.7 | 9.4374  | 2.4417 | 13.2905                        |
| 0.6 | 8.0892  | 3.2556 | 13.2905                        |
| 0.5 | 6.741   | 4.0695 | 13.2905                        |
| 0.4 | 5.3928  | 4.8834 | 13.2905                        |
| 0.3 | 4.0446  | 5.6973 | 13.2905                        |
| 0.2 | 2.6964  | 6.5112 | 13.2905                        |
| 0.1 | 1.3482  | 7.3251 | 13.2905                        |
| 0   | 0       | 8.139  | 13.2905                        |

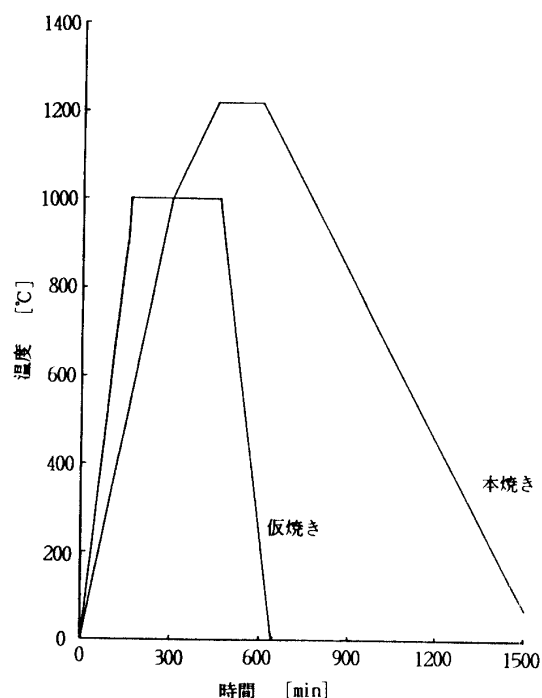


図-1 仮焼き, 本焼きの昇降温度設定

## 3. 測定方法およびその結果

本焼した試料を粉末にして X 線回折装置に入れ測定した。

### 3-1 常温・常圧時における各混合比に対する面間距離, 回折角の変化

図-2 は (Cd<sub>x</sub>+Zn<sub>(1-x)</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の X 線回折波形である。図中において波形のピーク点 A, B, C, D, E, F について各混合比における面間距離 d〔Å〕を求めると表-2 のように成った。

図-3 は各混合比に伴う X 線回折波形

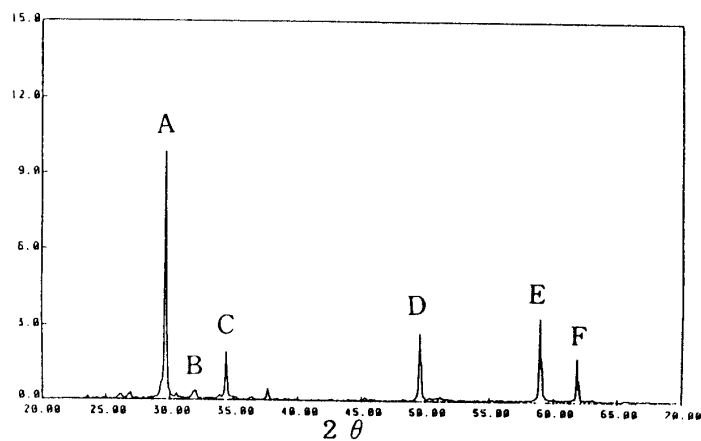


図-2 (Cd<sub>0.9</sub>+Zn<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の X 線回折波形

で、混合比の変化に対して各ピーク点がどのように変化するか一目できるようにしている。

この図-3のA点について各混合比と面間距離  $d$ 、回折角  $2\theta$  の関係を図にしたものが図-4である。この図-4より、Cdの混合比が100%~60%の間では面間距離  $d$  は変化がほとんどみられず平均  $3.004(\text{\AA})$  の直線で表わされ、混合比が50%~0%の間では一次関数で表わされる直線に沿って変化した。その関数式は

$$d = 3.043 - 1.6 \times$$

$$10^{-3}(50 - X) \quad (\text{\AA})$$

(ただし  $X = 50 \sim 0$  の範囲において)

また、 $X$ が60%~50%の間では  $d$  は不連続に成り、この間において固溶体はCdとZnの入れ変わりのため構造が大きく変化するものと考えられる。次にピーク点Bについてみると、Cdが100%のときはB点に回折波が現われずCdの含有量が減り、Znの含有量が増加するに従って回折波が現われる。回折波のピーク値はZnが増すに従って高くなり顕著に現われてくる。このピーク点の変化はA点と同様にCdの混合比が100%

表2 各混合比における面間距離  $d(\text{\AA})$

| X   | A     | B     | C     | D     | E     | F     |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1.0 | 3.003 | ----  | 2.6   | 1.837 | 1.566 | 1.499 |
| 0.9 | 3.005 | 2.791 | 2.602 | 1.837 | 1.566 | 1.499 |
| 0.8 | 3.007 | 2.792 | 2.603 | 1.837 | 1.566 | 1.499 |
| 0.7 | 3.003 | 2.791 | 2.6   | 1.837 | 1.566 | 1.499 |
| 0.6 | 3.003 | 2.792 | 2.6   | 1.836 | 1.565 | 1.476 |
| 0.5 | 3.043 | 2.796 | 2.6   | 1.776 | 1.559 | 1.479 |
| 0.4 | 3.029 | 2.781 | 2.6   | 1.777 | 1.554 | 1.473 |
| 0.3 | 3.011 | 2.766 | 2.594 | 1.771 | 1.547 | 1.465 |
| 0.2 | 2.993 | 2.767 | 2.591 | 1.766 | 1.54  | 1.462 |
| 0.1 | 2.972 | 2.744 | 2.583 | 1.759 | 1.53  | 1.454 |
| 0   | 2.962 | 2.729 | 2.573 | 1.746 | 1.525 | 1.449 |

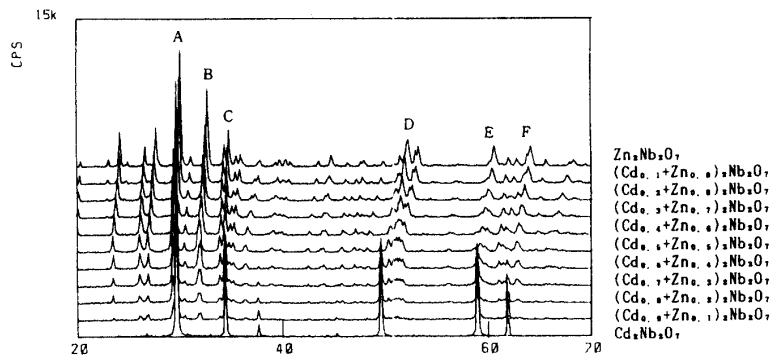


図-3 各混合比でのX線回折波形

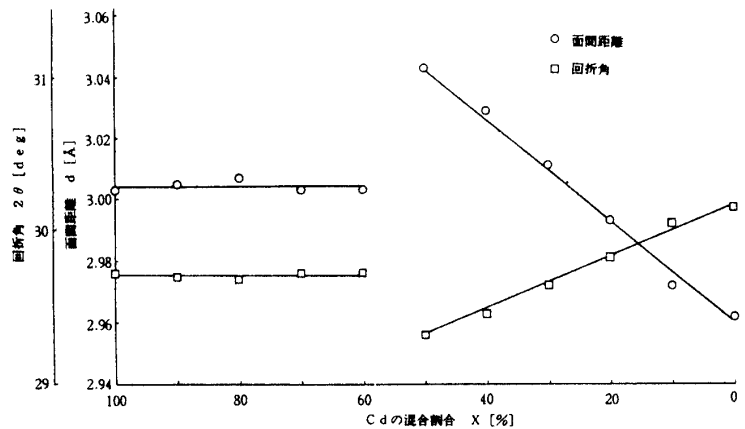


図-4 A点における混合比と面間距離、回折角の関係

~60%までは、ほとんど一定で  $d = 2.792(\text{\AA})$  であるが、50%のところでは  $d = 2.796(\text{\AA})$  と少し大きく成り、その後Znが増加するに従って  $d$  は一次関数で表わされる直線に沿って減少する。

C点についてみると、他のピーク点に比べて面間距離  $d$  の変化は最も少ない。

D点、E点、F点についてみるとCdが100%~60%の間はどのピーク点も現われているが、50%~0%の間ではこのピーク点が消え他のピーク点(不連続に成っている)が現われる。これはZnの含有量が増すに従って現われてくるため、Znの分子が結晶構造の中に現われ、その反面Cdの

影響が失われていくものと考えられる。

### 3-2 固溶体の誘電特性

表-3は各混合比における1[kHz]と10[kHz]での比誘電率 $\epsilon_r$ である。比誘電率は周波数が低い範囲では高く、周波数が高く成るに従って減少する。この現象は従来試作した各種の固溶体においても同様の特性を示した。今回は500[Hz]から測定したが500[Hz]から1000[Hz]の範囲においては $\epsilon_r$ の値の減少率は大きいと1000[Hz]より高く成ると、その変化の割合は小さくなる。たとえば $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では1[kHz]のとき $\epsilon_r = 7.695 \times 10^2$ 、10[kHz]のとき $\epsilon_r = 7.685 \times 10^2$ であり、その変化量は $\Delta \epsilon_r = 0.01 \times 10^2$ であった。

図-5は各混合比における周波数1[kHz]での誘電特性である。 $\text{Cd}$ の混合割合 $X$ の値が減少すると $\epsilon_r$ の値は二次関数で示されるような減少傾向を示す。

$X = 100\% \sim 50\%$ の範囲での $\epsilon_r$ の変化の関数式を最小2乗法により各係数を求めると

$$\epsilon_r = 0.168(100 - X)^2 - 23.977(100 - X) + 794.57$$

であった。しかし $X = 50\%$ より $X$ の値が小さくなると、 $\epsilon_r$ の値はほとんど変化しなく成り、その平均値は $\epsilon_r = 0.233 \times 10^2$ と非常に小さな値であった。そして $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ に成ると、 $\epsilon_r = 0.346 \times 10^2$ と $X = 50\%$ から10%までの範囲の $\epsilon_r$ に比べてわずかではあるが、その値は増加した。

### 3-3 面間距離 $d$ と比誘電率 $\epsilon_r$ の関係

図-6はB点の各混合比における面間距離、比誘電率、カウンタ数を図示したものである。面間距離 $d$ は $X = 100\% \sim 60\%$ の範囲においては、ほとんど変化がみられないが、その反面、比誘電率は $X$ の値が小さく成るに従って減少している。回折波の強度を表わすカウンタ数からみると $\text{Zn}$ の含有量が増すと、 $\text{Zn}$ の影響によりカウンタ数が増し $\text{Zn}$ の存在を明確にしている。カウンタ数が増すことは結晶構造中の $\text{Cd}$ の代わりに $\text{Zn}$ が入り込んだ結晶が多く成り、照射X線がその粒子に当り、それによる反射波がシンチレーションカウンタに多く入射するためである。カウンタ数が増えると比誘電率は減少し、この関係は反比例のような形を示した。 $\text{Cd}$ の含有量と $\epsilon_r$ の関係は3-2で記述した二次関係で示される曲線を描いた。しかし $X = 80\%$ のときの $\epsilon_r$ の値を測定値と計算値とではその値に大きなずれを生じた。この原因は製作時の焼結状態とか、測

表3 各混合比における比誘電率  $\epsilon_r \times 10^2$

| X   | f | 1 [kHz] | 10 [kHz] |
|-----|---|---------|----------|
| 1.0 |   | 7.695   | 7.585    |
| 0.9 |   | 6.174   | 6.122    |
| 0.8 |   | 2.681   | 2.646    |
| 0.7 |   | 1.998   | 1.992    |
| 0.6 |   | 0.998   | 0.948    |
| 0.5 |   | 0.270   | 0.271    |
| 0.4 |   | 0.213   | 0.218    |
| 0.3 |   | 0.223   | 0.220    |
| 0.2 |   | 0.227   | 0.228    |
| 0.1 |   | 0.231   | 0.229    |
| 0   |   | 0.341   | 0.346    |

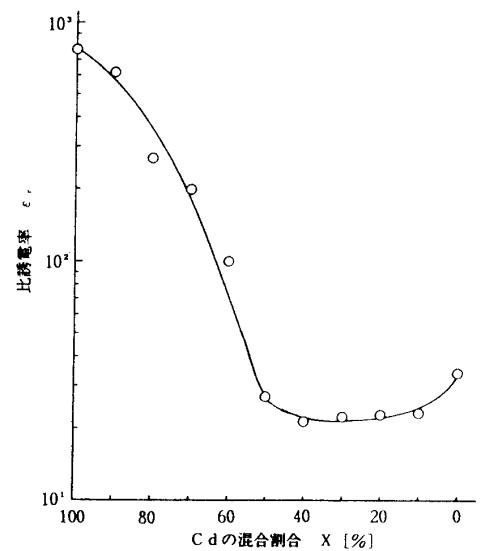


図-5 各混合比における周波数1[kHz]での誘電特性

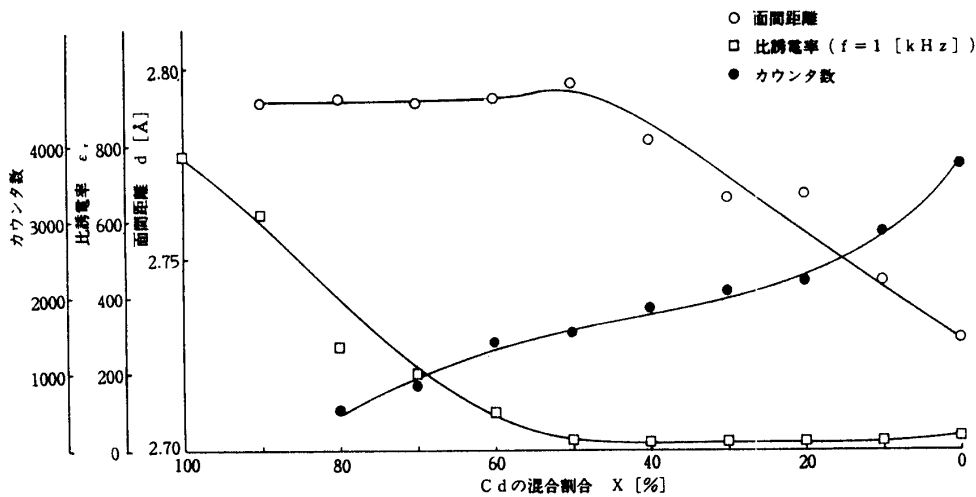


図-6 各混合比における面間距離，比誘電率，カウンタ数の関係

定試料により大小のパラツキが生じることにより発生したと考えられる。従って，再度この混合比の試料を製作し直すとか，もっと数多くの試料を測定すれば，この関数式で求めた  $\epsilon_r = 382.23$  近くになる測定結果が得られるものと考えられる。次に  $X = 50\% \sim 0\%$  の範囲においては面間距離  $d$  は直線的に減少するが，その反面，比誘電率  $\epsilon_r$  は小さな値になり一定値  $\epsilon_r = 0.233 \times 10^2$  を示すようになった。このことから  $\epsilon_r$  の変化は  $Cd$  の変化により影響されるが， $Zn$  の含有量が多く成り  $50\%$  以上  $Zn$  を含む固溶体においては  $\epsilon_r$  は小さな値に成り  $Zn$  による置換した固溶体は余り良い結果が得られなかった。

### 3-4 混合比とインピーダンスの関係

図-7 は各混合比におけるインピーダンス特性を求めた結果である。どの周波数においても  $Cd$  の含有量が大ききときは， $|Z|$  の値は小さいが  $Cd$  の含有量が減少するに従って  $|Z|$  の値は増加して行く。しかし  $X = 50\%$  まではこの傾向は続くが， $50\%$  より  $X$  の値が小さく成ると， $|Z|$  の値は，ほとんど変化せず一定の値に成った。

一定周波数 ( $f = 1$  [kHz]) のとき， $X = 100\%$  から  $60\%$  の範囲における  $|Z|$  と  $X$  の関係式を求めると，

$$|Z| = 2.09 \times 10^6 + \left\{ \sum_{n=0}^4 2^{n+2} \right\} \times 10^5 \quad (\because n = \frac{100-X}{10}, X = 100 \sim 60)$$

である。この現象は 3-3 で記述した  $\epsilon_r$  と非常に密接な関係があり， $\epsilon_r$  は  $X = 100\% \sim 50\%$  の範囲では  $X$  が減少すると  $\epsilon_r$  の値も減少する。このことは容量リアクタンス部が  $X$  の減少と共に増大するためである。また  $50\%$  より  $X$  の値が小さく成ると  $\epsilon_r$  の値は一定値を示すが，これは容量リアクタンスの値も一定と成り， $|Z|$  の値が変化しなく成りこれによって一定の値に成ったと考えられる。次に  $|Z|$  と周波数の関係であるが， $Cd_2Nb_2O_7$  について  $f = 1$  [kHz] のとき  $Z = 2.093 \times 10^6$  [ $\Omega$ ]， $f = 100$  [kHz] のとき  $Z = 1.466 \times 10^5$  [ $\Omega$ ]， $f = 1$  [kHz] のとき  $|Z| = 1.014 \times 10^4$  [ $\Omega$ ] と周波

数が100倍に成ると1桁小さい値に成った。

### 3-5 静水圧力下で各混合比に対する抵抗特性及び誘電特性

図-8は $Cd_2Nb_2O_7$ 静水圧力下における抵抗特性を示したものである。静水圧力としては $P = 2.25$ [GPa],  $P = 4.60$ [GPa],  $P = 7.00$ [GPa]を加えたときの印加電圧と抵抗値の関係を示している。

どの圧力下の元でも、印加電圧が高く成ると電気抵抗は減少する傾向を示した。また印加圧力が高く成ると抵抗値は減少する。その圧力変化と抵抗値の割合は $E = 11.7$ [kV/m]以上の電界において $R/P = 5.12$ [k $\Omega$ /GPa]であり、 $E = 8.5$ [kV/m]以下の電界域では $R/P = 4.35$ [k $\Omega$ /GPa]であった。図-9は $(Cd_{0.3} + Zn_{0.7})_2Nb_2O_7$ の抵抗特性である。この固溶体の特性も $Cd_2Nb_2O_7$ と同様に印加圧力が高くなると抵抗値が減少することが確認された。この現象が生じる理由は印加圧力を増すと、電子間距離が変化することにより物質中の禁止帯の幅が狭くなり、それによって電子の移動度が大きくなり抵抗率が下がるためと考えられる。

静水圧力下では印加電圧に対してオームの法則は成り立たず印加電界 $E = 8.5$ [kV/m]以内の電界に対しては1[kV]の電圧変動に対して8.4k $\Omega$ /kVの抵抗減少がみられる。また $E = 12.75$ [kV/m]以上の電界を印加すると、1[kV]の電圧変動に対して1.4[k $\Omega$ /kV]の抵抗減少がみられた。すなわち、電界が低い領域では1[kV]に対する抵抗の変化の割合は大きく、電界が高くなるに従ってその変化の割合は小さくな

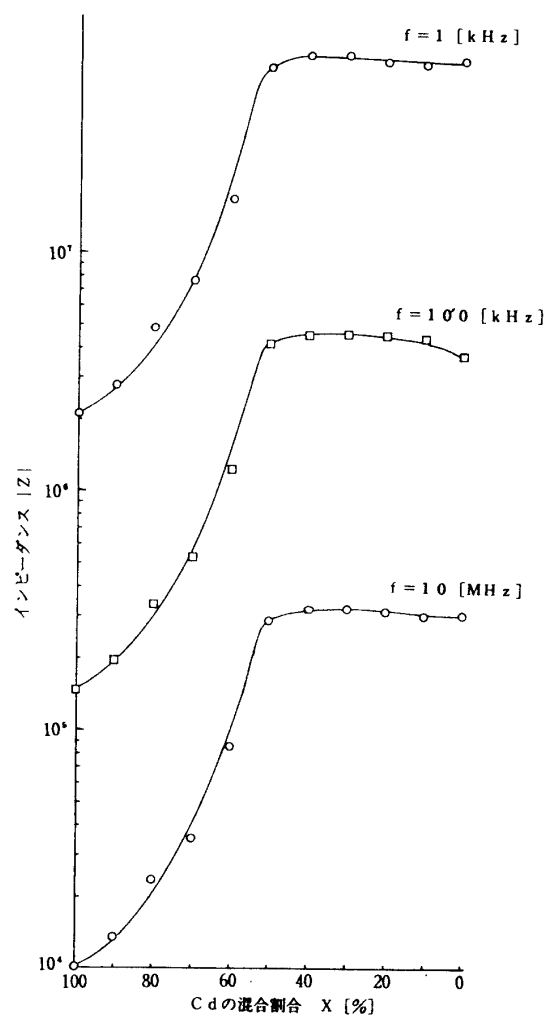


図-7 各混合比における周波数別のインピーダンス特性

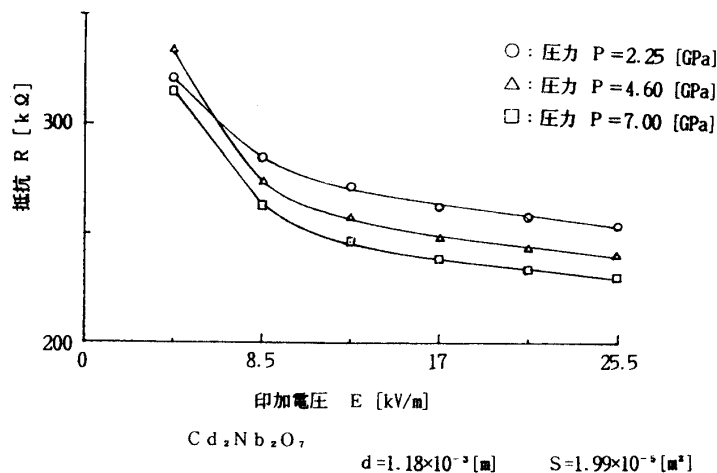


図-8 圧力下における抵抗特性

る。このような変化は、どの静水圧力下でも同じような特性を示した。

図-10は静水圧力  $P = 3.70$  [GPa] と  $P = 6.05$  [GPa] を加えたときの各混合比に対する抵抗変化を示したものである。

Cd の含有量が100%から70%への減少するに従って抵抗値は増加傾向を示し、特に80%から70%へと Cd の量が減ると、抵抗値は急激に増加する。しかし70%から60%、50%と Cd の量を減らすと、

結晶構造が不安になり、同一条件で製作した固溶体を数個づつ測定した結果、抵抗値に大きなバラツキが生じ、どの値を用いてよいか決めることができなかった。そしてさらに Cd の量を減らし40%以下にすると、今度は Zn の影響が現われ Zn の量が増加するに従って抵抗値はゆる

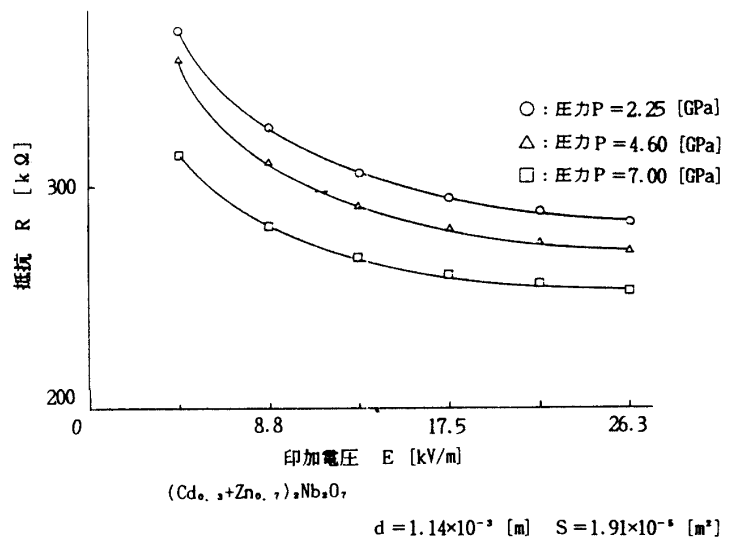


図-9 圧力下における抵抗特性

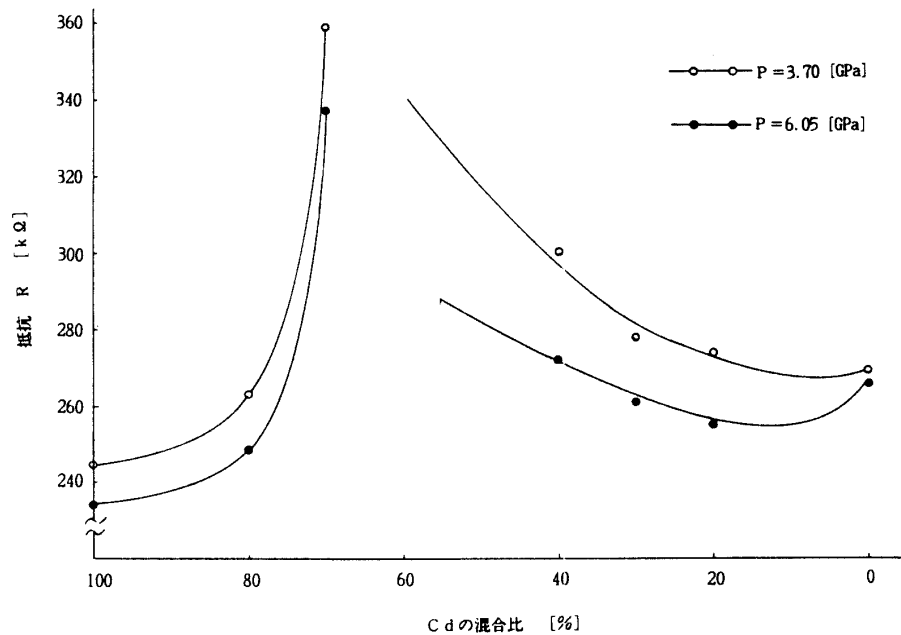


図-10 圧力下における各混合比の抵抗特性

やかな減少傾向を示した。印加圧力による抵抗値の変化は前述した理由により、圧力が増すと抵抗値が減少することは各混合比において共通した現象であった。

図-11は  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の静水圧力下における周波数に対する比誘電率特性である。印加圧力は抵抗特性測定時と同じ圧力の下での測定を行なった結果である。印加周波数が500 [Hz] の時点では、比誘電率  $\epsilon_r$  の大きさは  $P = 7.00$  [GPa] を加えたとき最も大きな値を示し、その値は  $\epsilon_r = 24.85 \times 10^3$  であった。そして  $P = 2.25$  [GPa] のとき  $\epsilon_r = 14.85 \times 10^3$  で、 $P = 4.60$  [GPa] のとき  $\epsilon_r = 11.52 \times 10^3$  という順であった。周波数を1000 [Hz] に上げていくと  $\epsilon_r$  の値はどの圧力下でも減少していく。さらに周波数を5000 [Hz] まで上げていくと、 $\epsilon_r$  はゆるやかな減少傾向を示し、遂に5000 [Hz] の時、どの圧力下でも  $\epsilon_r$  の値は同じような値を示した。それ以上の周波数では印加圧力

による  $\epsilon_r$  の値はそれほど大きな違いはみられなかった。

図-12は  $(\text{Cd}_{0.8} + \text{Zn}_{0.2})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の比誘電率を求めた結果であるが、この固溶体においては500[Hz]の時、 $P = 4.60$ [GPa]で最も大きな  $\epsilon_r$  の値を示し、その値は  $\epsilon_r = 38.19 \times 10^3$  であった。そして  $P = 2.25$ [GPa] のとき  $\epsilon_r = 15.96 \times 10^3$  で、 $P = 7.00$ [GPa] のとき  $\epsilon_r = 12.90 \times 10^3$  という順であった。しかし 500[Hz] から 1000[Hz] に周波数を上げていくと、 $P = 4.60$ [GPa]では  $\epsilon_r$  の値は他の圧力に比べて大きく減少した。その周波数  $f$  に変化に対する  $\epsilon_r$  の変化の割合は

$$\Delta \epsilon_r / \Delta f = -58.39$$

であった。また1000[Hz]より高い周波数になると  $\epsilon_r$  の値はそれほど大きく違わなくなることが確認された。

図-13は  $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の比誘電率を求めて図示したものである。500[Hz]のときは  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の時と同様、 $P = 7.00$ [GPa]のとき最も大きな  $\epsilon_r$  の値を示し、その値は  $\epsilon_r = 73.54 \times 10^3$  であった。そして  $P = 2.25$ [GPa]のとき  $\epsilon_r = 57.45 \times 10^3$  で、 $P = 4.60$ [GPa]のとき  $\epsilon_r = 40.49 \times 10^3$  の順であった。しかし1000[Hz]に成ると  $\epsilon_r$  の値は  $P = 7.00$ [GPa]、 $P = 4.60$ [GPa]、 $P = 2.25$ [GPa]と印加圧力が高い順になった。さらに周波数を上げていくと5000[Hz]付近で印加圧力に関係なく同じような値を示した。ここで500[Hz]から1000[Hz]に周波数を変化させたときの  $\epsilon_r$  の減少の割合を求めてみると、 $P = 7.00$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 109.1$ 、 $P = 4.60$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 100.1$ 、 $P = 2.25$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 49.1$  であった。次に1000[Hz]から5000[Hz]の間では  $P = 7.00$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 3.87$ 、 $P = 4.60$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 3.18$ 、 $P = 2.25$ [GPa]のとき  $\Delta \epsilon_r / \Delta f = 1.09$  であった。以上の結果から  $(\text{Cd}_{(x)} + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の圧力下での比誘電率特性は周波数が低い時  $\epsilon_r$  は大きな値を示すが、1000[Hz]までの範囲では周波数を上げていくと、最も大きい  $\epsilon_r$  を示す圧

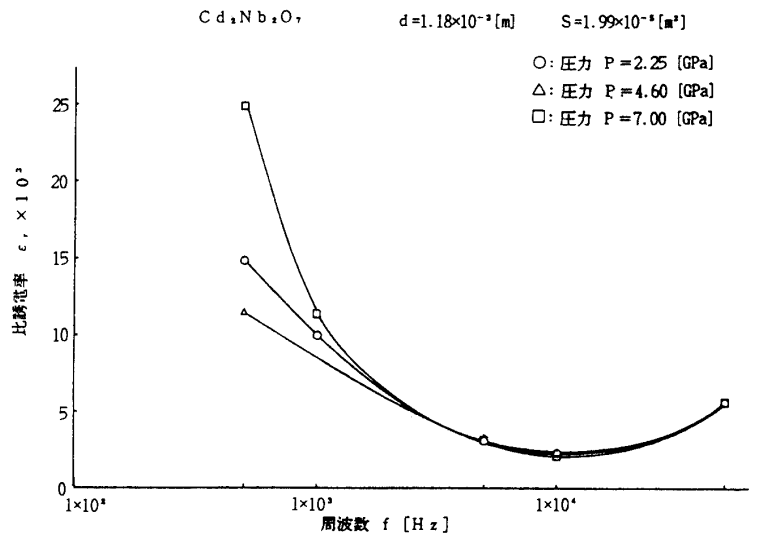


図-11 圧力下における静電容量の周波数特性

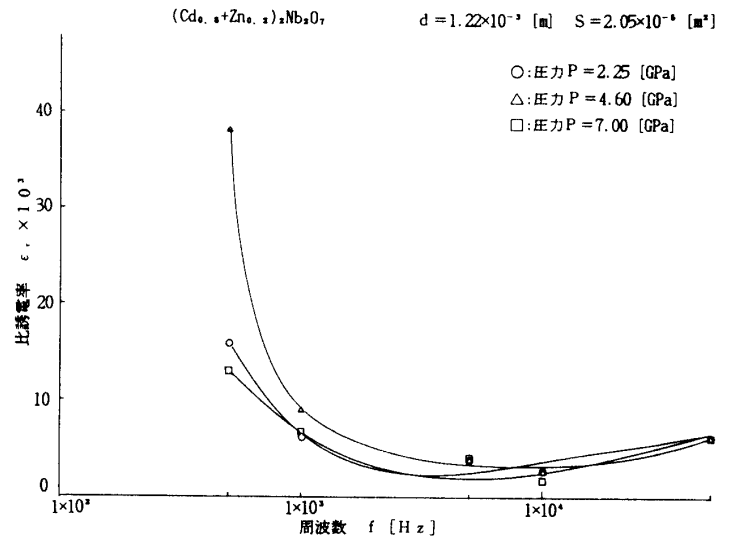


図-12 圧力下における比誘電率の周波数特性

力の下では1 [Hz] 当り  $\Delta \epsilon_r = 100$  前後の減衰を示すが、1000 [Hz] から 5000 [Hz] までの範囲では1 [Hz] 当り  $\Delta \epsilon_r = 3 \sim 4$  の減衰を示した。そして5000 [Hz] より高い周波数になると印加圧力に関係なく、 $\epsilon_r$  は同じような値を示すことが確認された。

図-14は各混合比に対する10000 [Hz] のときの  $\epsilon_r$  の値を  $P = 3.70$  [GPa],  $P = 6.05$  [GPa] を印加したときの結果を図示したものである。この図より  $\epsilon_r$  の最も大きな値を示す固溶体は  $X = 90\%$  の時であり、それより Cd の含有量が減ると  $\epsilon_r$  の値は減少する。その減少の割合は  $P = 3.70$  [GPa] のとき  $\Delta \epsilon_r = 5.43$  で、ゆるやかな減少であるが、 $P = 6.05$  [GPa] のときは  $\Delta \epsilon_r = 25.37$  であった。このことから印加圧力の違

いで  $\epsilon_r$  の値は Cd の含有量によって減衰する割合が異なることが分かる。次に  $X = 60\%$  から  $40\%$  へと Cd の含有量を減らすと、前述したように結晶構造が不安定になり  $\epsilon_r$  の値に大きなバラツキが生じ、どの測定結果が正しいのか見分けることが固難であったので図中にはその結果を記入できなかった。  $X = 40\%$  以下になると Zn の含有量が多く成るため結晶構造も安定して  $\epsilon_r$  のバラツキは小さくなった。 $\epsilon_r$  の最も小さな値を示す固溶体は  $(Cd_{0.2} + Zn_{0.8})_2Nd_2O_7$  のときであり、それより Zn の量が増すと  $\epsilon_r$  の値は増加傾向を示した。圧力による  $\epsilon_r$  に対する影響について調べると、Cd が多く含まれている範囲内 ( $X = 100\% \sim 60\%$ ) では印加圧力が低い程  $\epsilon_r$  の値は大きく、圧力を上げると  $\epsilon_r$  の値は減少する。また Cd の含有量が Zn の含有量より少なくなる範囲では ( $X = 40\% \sim 0\%$ ) 印加圧力が高い程  $\epsilon_r$  の値は大きい値を示すが、圧力が低いとき  $\epsilon_r$  は小さい値

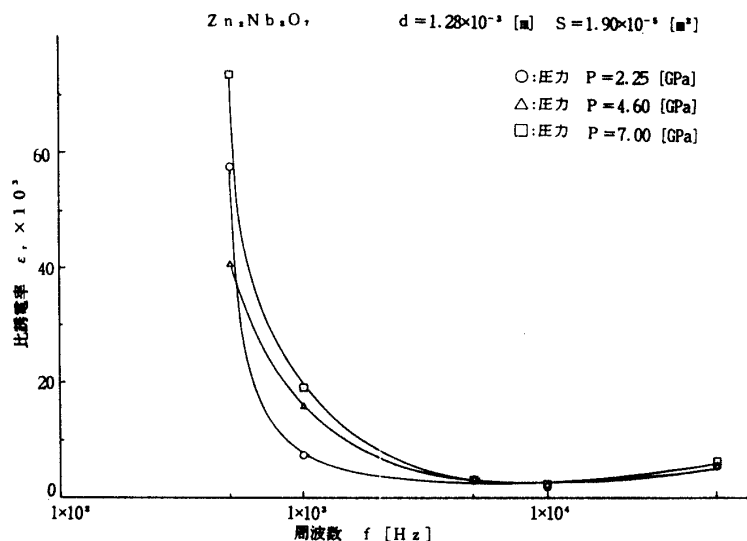


図-13 圧力下における比誘電率の周波数特性

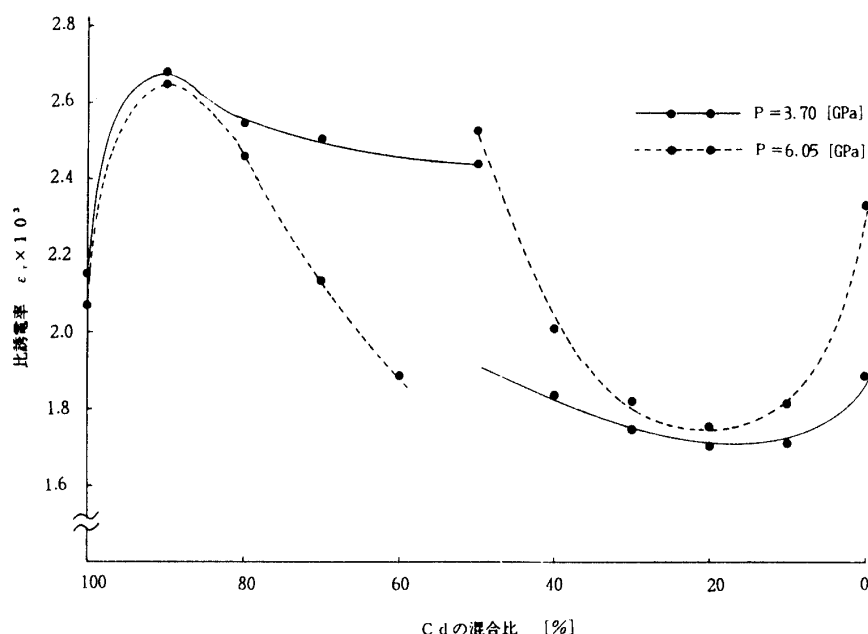


図-14 圧力下における各混合比の比誘電率

を示し、Cd と Zn の含有量の違いにより印加圧力に対する  $\epsilon_r$  の値は逆転することが確認できた。

#### 4. 結 言

常温・常圧時における電気的特性についてまとめると。

1. 結晶構造は Cd の含有量が  $X = 60\% \sim 40\%$  の範囲において大きく変わり（相転移しているものと考えられる。）この間の固溶体は複雑な構造をしているため、測定結果にバラツキを生じた。
2. Cd の混合比が  $X = 100\% \sim 60\%$  までは、面間距離  $d$  はほとんど変化しないが、50%より Cd の含有量が減ると Zn の影響により面間距離  $d$  はどのピーク点においても小さく成る。
3. どの混合比においても500[Hz]から1000[Hz]の間では  $\epsilon_r$  は大きく変化し、周波数を上げると減衰する。1000[Hz]より高い周波数に成ると、周波数に対する  $\epsilon_r$  の変化はほとんどなくなる。
4. Cd の混合比  $X$  に対して  $\epsilon_r$  の変化は（ $\because X = 100\% \sim 50\%$  の範囲） $f = 1$  [kHz] のとき、

$$\epsilon_r = 0.168(100 - X)^2 + 23.97(100 - X) + 794.57$$

であった。また  $X = 50\% \sim 0\%$  の範囲では  $\epsilon_r$  の値はほとんど変化がみられなかった。

5. 混合比  $X$  に対するインピーダンス  $|Z|$  の変化は（ $\because X = 100\% \sim 60\%$  の範囲） $f = 1$  [kHz] のとき、

$$|Z| = (20.9 + \sum_{n=0}^4 2^{n+2}) \times 10^5 [\Omega] \quad (\because n = \frac{100 - X}{10})$$

であった。 $X = 60\%$  から  $0\%$  の範囲では  $|Z|$  の値は  $X$  の値に関係なくほとんど一定の値に成った。

6. 測定周波数が高く成ると  $|Z|$  の値は小さくなり、周波数が100倍変化すると  $|Z|$  の値は1桁小さくなった。

超高压静水圧力下での電気的特性についてまとめると

1.  $(\text{Cd}_x + \text{Zn}_{1-x})_2\text{Nd}_2\text{O}_7$  の固溶体は Cd の如何なる混合比であっても印加する圧力が高くなると抵抗値は減少する。
2. Cd の混合比が  $X = 100\% \sim 70\%$  の間では Cd の含有量が減るに従って抵抗値は大きくなる。しかし、 $X = 50\%$  より Cd の含有量が少なくなると Zn の影響によって抵抗値は減少する傾向を示した。
3. 印加圧力が  $P = 3.70$  [GPa] では、Cd の混合比が90%のとき  $\epsilon_r$  は最も大きな値になったが、Cd の含有量が少なくなり  $X = 20\%$  のとき最も小さな値であった。
4. Cd が多く含まれる固溶体では印加圧力に対して圧力を上げると相対的に  $\epsilon_r$  の値は減少傾向を示すが、Cd が少なく含まれる固溶体では圧力を上げる程、 $\epsilon_r$  の値は増加する傾向を示した。

## 参考文献

- 1) 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，pp.199-205（昭和53年5月）
- 2) 澤崎正廣・矢田慎治・藤本三治：強誘電体チタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）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，pp.57-68（平成元年7月）
- 3) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $(\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$ における構造変化と静電容量の関係，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-22（平成元年10月）
- 4) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治：静水圧力下における強誘電体の周波数特性，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-21（平成元年10月）
- 5) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治：静水圧力と温度変化及び  $\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  の混合比による比誘電率の変化について，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-23（平成元年10月）
- 6) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治：静水圧力下での強誘電体  $(\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$  の誘電特性，福井工業大学研究紀要第20号，pp.71-77（平成2年7月）
- 7) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $(\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$ における構造変化と静電容量の関係，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-13（平成2年10月）
- 8) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $(\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$ の静水圧力下での比誘電率  $\epsilon_r$  の特性，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-14（平成2年10月）
- 9) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治：静水圧力下での強誘電体  $(\text{Ba}_x + \text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$  の誘電特性，福井工業大学研究紀要第21号，pp.9-17（平成3年3月）
- 10) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $\text{ABO}_3$ 型強誘電体の諸特性，電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集D-15（平成3年10月）
- 11) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治：静水圧力下での強誘電体  $\text{Pb}(\text{Ti}_{(1-x)} + \text{Sn}_x)\text{O}_3$  の誘電特性，福井工業大学研究紀要第22号，pp.93-100（平成4年3月）
- 12) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $(\text{Cd}_x + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nd}_2\text{O}_7$ における構造変化と比誘電率の関係，電気関係学会北陸支部連合大会D-3（平成4年10月）
- 13) 澤崎正廣・矢田慎治・金井兼・藤本三治： $(\text{Cd}_x + \text{Zn}_{(1-x)})_2\text{Nd}_2\text{O}_7$ における静水圧力下での誘電特性，電気関係学会北陸支部連合大会D-4（平成4年10月）

（平成4年10月31日受理）