UDC 537.226.2.092: [546.32/.33+546.41]—31
532.11: 621.226

論 文

50-A 25

Liquid-Solid Hybrid System による超高压力下の無機塩 (KNO_2 , NaNO_2 , CaCO_3) の誘電特性

岐阜大学 藤 本 三 治
岐阜大学 安 田 直 彦
大阪大学 小 泉 光 恵

1. はじめに

超高压力*下における固体の物理的特性の測定には、試料に静水压を加えることの困難さ、および試料自体の脆さなどの点から、到達圧力の高い固体圧力媒体よりも静水压性の高い気体または液体圧力媒体を利用した高圧力装置⁽¹⁾⁽²⁾が用いられてきた。

Bridgman 氏により開発され、Birch 氏によって改良された液体圧力媒体式 Tapered cylinder 形高圧力機⁽³⁾ですら、比較的低い圧力でシリンダの内壁にき裂つを生じ、有効圧力範囲は 0~約 20kbar である。

我々は、静水压性を保ちながら、到達圧力も高めようとの目的から、Barnett 氏らの提案⁽⁴⁾による固体圧縮と液体圧縮とを併用した、いわゆる Liquid-Solid Hybrid System を採り入れ、約 40kbar までの超高压力下で、誘電特性の測定を行なうことに成功した。

この高圧力装置を用い、 KNO_2 , NaNO_2 および CaCO_3 などの無機塩について、100kHz の周波数で静水圧下の誘電特性を測定し、ある種のイオン結晶の誘電

率が圧力とともに増加すること、誘電的導電率の対数が圧力の増加に比例して減ることなど、二、三の興味ある結果を得ることができた。

本論文では、Liquid-Solid Hybrid System を採用した高圧力機を紹介し、あわせて高静水圧下における無機塩の誘電測定の結果を報告する。

なお、誘電正接の圧力特性については、ロッシェル塩⁽²⁾、チタン酸バリウム⁽⁵⁾、硝酸ソーダ⁽⁶⁾などの強誘電体を除いてはほとんど報告されていない。

2. 試料と高圧力装置

〈2・1〉 試料の選定 特定の温度（転移温度）で中心対称相から非中心対称相に移り、ここで強誘電性を示すような無機塩については従来から数多く研究されているが、それらの圧力効果についての研究はまだ日が浅く、十分とはいえない。

これに対し無機塩のある種の結晶に静水圧力を加えた場合、中心対称相から非中心対称相に移り強誘電性を示すものと、非中心対称相から中心対称相に移り常誘電性を示すものの2種があって、いままでのところ、 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rochelle salt) や NaNO_3 ⁽⁶⁾ など少数ではあるが前者に属し、 BaTiO_3 , KH_2PO_4 , $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (Lithium Hydroxide in Selenious Acid) などは後者に属する。

筆者らは、X線回折測定による結晶の対称性、示差熱分析測定による温度対圧力相図および誘電測定による誘電率の異常性などに関する結果(文献)に基づき、圧力に伴って強・常誘電性を表わす可能性があると思

The Dielectric Properties of Inorganic Salts (KNO_2 , NaNO_2 , CaCO_3) under High Pressure by Liquid-Solid Hybrid System. By S. FUJIMOTO, Member, N. YASUDA, Member (Electrical Engineering Department, Gifu University) & M. KOIZUMI, Non-member (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University).

藤本三治: 正員, 岐阜大学工学部教授

安田直彦: 正員, 岐阜大学工学部助手

小泉光恵: 大阪大学産業科学研究所教授

*: 高圧力に関する論文中の「高圧力」は静水圧高圧力の意味に用いられ、本論文でも、この慣習に従った。

われる無機塩のうち、結晶構造の簡単なものとして、まず ClO_3 塩、 NO_2 塩、 NO_3 塩、 SO_4 塩、 CrO_4 塩などを選定し、更に吸湿性が著しいため導電性が低下し不安定なもの、圧力印加によって爆発を引き起こすもの、および結晶の作製が困難なものを除き、 KNO_2 、 NaNO_2 、 CaCO_3 など 3 種の無機塩を選んだ。

これら試料個々の選定理由は、測定結果をいっそう理解しやすくする都合上、実験結果〔〈3・1〉～〈3・3〉節〕で追記説明する。

〈2・2〉 試料の作製

(1) 亜硝酸カリ (KNO_2) 純度 85% の KNO_2 粉末を水溶液から再結晶法によって精製し、得られた KNO_2 粉末を、No. 1500 Al_2O_3 粉末で研磨された鏡面をもつ錠剤成形機に詰め、 $1,500\text{ kg/cm}^2$ の圧力を加えて厚さ 0.7mm、直径 10mm の円板にし、その表面に銀ペーストを塗って電極とする。

KNO_2 は吸湿性が高いため、できた試料を約 120°C の温度の恒温槽の中に一日間保ち、内部の水分を十分蒸発させたのち、直ちにミツロウをその表面に塗り、水分が再び試料の中に入るのを防ぐ⁽⁷⁾。

(2) 亜硝酸ソーダ (NaNO_2) 純度 98% の特級 NaNO_2 粉末を、内径 2.3cm、長さ 17cm のパイレックスガラス製のつぼに入れ、これを縦形電気炉の中に収めて、2日間 300°C の温度で溶融(融点 276.9°C)、その後 0.76°C/h の冷却速度で 188°C まで下げ、更にキュリー温度 (163.3°C) 付近では 1.02°C/h の冷却速度で 130°C まで下げ、その後は放冷して NaNO_2 結晶が得られる。このような結晶のインゴットをへき開し、 $\{1, 0, 1\}$ へき開面を利用して、水で湿らせた糸で b 軸に垂直に切り出す。切り出された面積 $30\sim 40\text{ mm}^2$ の板はアルコールを含んだ No. 1500 Al_2O_3 粉末で、厚さが 0.20mm 程度になるまで、注意深くハンドラップする。これらを更に約 100°C の恒温槽の中で乾燥させたのち、銀ペーストの電極を付け試料 (b 板) とする。

(3) 炭酸カルシウム (CaCO_3) CaCO_3 は融点も高く、人工的に作ることは困難であるので、天然の

方解石の単結晶を用いた。偏光顕微鏡を用いて、この結晶が光学的に十分きれいなことを確認したのち、へき開面を利用して c 軸に垂直に切り出し、純水を含ませた No. 1500 Al_2O_3 粉末で、厚さ 0.16mm までハンド・ラップして $40\sim 50\text{ mm}^2$ の面積をもつ試料を作る。電極は前の試料と同様、銀ペーストの塗布による。

〈2・3〉 高圧力機 高圧力機に現在最も良質とされる超硬合金 (タングステン・カーバイド) を用い、アンビル面積を一定に定めた場合、Liquid-Solid Hybrid System を採り入れ、約 20kbar 以上の誘電測定用超高圧力装置を得るには、特に次のような条件を満たす必要がある。

(a) 試料からガスケットを通して Q メータに至るリード線を導く場合、ガスケットを通過する際、高圧力下でもその電気絶縁性が低下しないこと、および圧力に伴うリード線間の漂遊容量の変化が一定であること。

(b) 圧力の増加に伴って、Pressure cell を構成する各部が液体圧力媒体を完全にシールするような構造でなければならないこと。

(c) ガスケット形成の際、リード線が切断しないよう、リード線取り出し部のガスケットが適度の粘度をもつ材質とすること。

以上の条件を満足する具体的な構造については、第 1 図の a 形高圧力機および第 3 図 b 形高圧力機のところで、それぞれ説明されている。ここで、2 種の高圧力機 a 、 b 形の特徴をまとめて示すと第 1 表のようになり、詳細は次のようである。

(1) a 形高圧力機 許容能力 600 t をもつ六方体形 (Cubic type) プレスの各ラムの先端には、超硬合金 (タングステン カーバイド) で作られたアンビルが取り付けられ、ラムと反対側にあるアンビル面は一辺 20mm の正方形で、これらの各面は Pressure cell の 6 個の各面を押す。Pressure cell は第 1 図のように、ヒレ状のプレ ガスケットをもったパイロフィライトの立方体 (一辺 23mm) ②で、その中にワセリンが満ちた円筒状カプセルを収容している。カプセル

第 1 表 a 形、 b 形高圧力機の比較

Table 1. Characteristics of high pressure apparatus of type a and type b .

高圧力機	方 式	到達圧力範囲	有効加圧容積	使用プレス	試料の温度調節器	Pressure cell
a 形	マルチ・アンビル (Multianvil) 方式、アンビル先端の面積 20 mm^2	Massive support の原理から超硬合金 (タングステン・カーバイド) の耐圧よりも高い圧力範囲 ($4.5\sim 40\text{ kbar}$) が得られる	$\pi \times (11/2)^2 \times 13\text{ mm}^3$	6 個の 600 t 六方体形プレス	無	複 雑 (第 1 図)
b 形	ピストン・シリンダ方式、シリンダ金型 $20\text{ mm}\phi$	高圧力容器を形成する超硬合金の耐圧によって圧力範囲は ($0\sim 30\text{ kbar}$) に制限される	$\pi \times (12/2)^2 \times 18\text{ mm}^3$	500 t Kennedy 形複動式プレス	有	簡 単 (第 3 図)

第 1 図 α 形高圧力機の主要部

Fig. 1. Main part of type a high pressure apparatus.

はステンレス鋼製ボディ③とキャップ①から成り、

(i) カプセル・ボディの内・外径はそれぞれ 12 mm, 13 mm, 全長と底までの深さはそれぞれ 18 mm と 15 mm で、その内壁には軸方向に 1° のテーパをもつ。(ii) カプセル・キャップの内・外径はそれぞれ 11 mm, 12 mm, 軸方向の全長と深さはそれぞれ 9 mm と 8 mm である。

カプセル・キャップの周囲には鉛はくがはり付けられ、ワセリンのシールの役目を果たすとともに、加圧の際、カプセル・ボディへのキャップの浸入を滑らかにする役目も兼ねる。

流体圧力媒体として、シールしやすいワセリンを用いたが、オイルと同様の静水圧を試料に加えることができ、厚さ 0.16 mm の脆い結晶板でさえも加圧後何の損傷もなく取り出せた。

六面体形プレスを用いる場合、一般に試料電極の一方はアンビルのいずれか 1 個と接地され、電極の他方は残りのアンビルの 1 個と結んで測定器の⊕端子と接続される。これに対し、本実験では、試料④の電極⑧の一方は、パイロフィライト製セルの中に埋め込まれた直径 0.3 mm の銅線⑤によって、すべてのアンビルとともに接地され、電極の他方は漂遊容量と漏れコンダクタンスを減らすため、直径 0.5 mm のニクロム線⑩にテフロンチューブ⑫をかぶせ、ガスケットを通し、直接測定器の⊕端子に接続される。リード線としてニクロム線を用いたのは、加圧時、ガスケット中に生ず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。

4.5 kbar 以下の圧力領域では、Pressure cell に生ずるガスケットがまだ十分形成されず、試料に加わる圧力が不安定となり、圧力に伴う漂遊容量の変化量は

第 2 図 正側リード線の漂遊容量の変化 ΔC_s の圧力依存性Fig. 2. Pressure dependence of the change of stray capacitance of a positive lead ΔC_s .

Pressure cell ごとにばらつきを生じ、この領域での誘電測定は行なわなかった。

第 2 図は、試料をセットしない場合について、4.5 kbar における静電容量を規準とし、圧力に伴う⊕側リード線の漂遊容量を測定、その結果の典型的な例を示す。同図より、リード線の漂遊容量の変化 ΔC_s は圧力の増加とともに徐々に増加することがわかる。次に試料をそう入し、リード線の漂遊容量を含めた試料の静電容量 ΔC の変化量の圧力特性を、前と同様の方法で測定すると、試料の正味の静電容量の変化量 ΔC_r は $\Delta C - \Delta C_s$ として算出される。

一方、大気圧での試料の静電容量を C_0 、比誘電率を ϵ_{r0} で表わすと、4.5 kbar 以上の任意の圧力 p (kbar) における試料の比誘電率 ϵ_{rp} は

$$\epsilon_{rp} = \epsilon_{r4.5} + \epsilon_{r0} \Delta C_n / C_0$$

として求められ、ここに $\epsilon_{r4.5}$ は 4.5 kbar の圧力での比誘電率、 τ は静電容量の補正係数で、 m を試料の種類に関する定数とすると

$$\tau = 1 - mp$$

$$(m = 3.0 \times 10^{-4} / \text{kbar}; \text{結晶}, 7.5 \times 10^{-4} / \text{kbar}; \text{粉末})$$

として与えられる⁽⁸⁾。

(2) b 形高圧力機 Kennedy 形複動式 500 t プレスによって加圧される Pressure vessel の内側には第 3 図 (加圧時の高圧力機主要部) のような円筒上の Pressure cell が組み込まれ、セルは外径 20 mm, 内径 13.2 mm, 長さ 28 mm のパイロフィライト円筒⑨に、上下から鉄製のふた⑦、⑩をかぶせたものである。セルの中にはシリコン グリースが満たされ、その中に試料⑩が収容される。セルの内壁には軸に沿って 1° のテーパをもち、セルの内側と接するふたの面には鉛はく⑥が張り付けられているので、加圧前にはセルの中に完全に押し込められていない 2 枚のふたが Vessel より伝えられた圧力によってセルに押し込まれ、同図のようにセルとふたの両者が圧着、シリコン

① Al_2O_3 セラミック絶縁管, ② エンドプレート, ③ 雲母板, ④ Pressure vessel (シリンダー), ⑤ Pressure vessel (ピストン), ⑥ 鉛はく, ⑦ 上ふた, ⑧ エナメル線, ⑨, ⑩ パイロフィライト円筒, ⑪ アルメル・クロメル熱電対, ⑫ 試料, ⑬ マンガン線, ⑭ 下ふた

第 3 図 b 形高圧力機的主要部 (加圧時)

Fig. 3. Main part of type b pressure apparatus (under high pressure).

グリースのシールが保たれる。

試料の両電極と Q メータとを接続する一対のエナメル銅線⑧, および試料の一面上に置かれた熱電対⑩とマイクロ・ボルトメータ (温度測定用) とを接続する 1 対のアルメル・クロメル線を外部に取り出すために, 上ふた⑦を通して直径 2mm の Al_2O_3 絶縁管①が差し込まれる。これには直径 0.4mm の 4 個の穴がドリリングされていて, 上記 2 対のリード線が通される。穴と各リード線間および上ふたの穴と絶縁管間にはエポキシレジンを入れて, シリコン・グリースのシールが保たれる。

試料の温度を調節するには, セルの内側に別のパイロフィライト製中空円筒⑨を組み込み, その上にマンガニン線⑬を巻いてヒータとし, その 2 本のリード線は上下 2 枚のふたに直接接続, ふたそのものがヒータ電力供給用導体として兼用される。このため, 雲母板③を Vessel ④とエンド・プレート②との間にはさみ, 両者を電氣的に絶縁する。

油圧の更正是, 電気抵抗がビスマスの相転移点 I-II (25.5 kbar), II-III (27.0 kbar), およびタリウムの相転移点 I-II (37.0 kbar) で急変する性質を利用して行なった。

3. 実験結果と考察

試料の静電容量 (C) および誘電正接 ($\tan\delta$) の測定は Q メータを用い, 周波数 100 kHz で 0~40 kbar の圧力範囲にわたって行なわれ, また自発分極の測定は改良形 Sawyer-Tower 回路⁽⁹⁾を用いて行なわれた。

第 4 図 単結晶 c 板 CaCO_3 (24°C), 粉末 KNO_2 (22°C) および単結晶 b 板 NaNO_2 (25.5°C, 60°C) の対数誘電的導電率 ($\log_e \sigma$) の圧力依存性

ただし, 常圧・常温で粉末 KNO_2 の比誘電率は 12.7, 誘電正接は 0.55 (100 kHz)

Fig. 4. The pressure dependence of logarithmic dielectric conductivity ($\log_e \sigma$) of a c-plate CaCO_3 (24°C), powdered KNO_2 (22°C) and a b-plate NaNO_2 (20.5°C, 60°C). $\epsilon_r = 12.7$ and $\tan\delta = 0.55$ under atmospheric conditions for KNO_2 (100 kHz).

この場合, 高圧力機 (a) 形は CaCO_3 の II, III 相測定に, (b) 形はそれ以外の測定に用いられた。

〈3.1〉 KNO_2 の誘電特性 KNO_2 の物理的性質は誘電的測定法, X線回折測定法, 示差熱分析 (D. T. A.) 法などによって調べられ, 筆者らも既に誘電的性質の圧力依存性と自発分極の測定によって, KNO_2 の室温相 (II 相) は非強誘電性, かつ II 相では圧力に対し誘電率は一定であることを報告している⁽⁷⁾。

付録の第 7 図 A-1 は Rapoport 氏によって描かれた KNO_2 の相図 (Phase diagram)⁽¹⁰⁾ を, また第 4 図 Δ 印は角周波数 $\omega = 2\pi \times 10^5$ のもとで我々によって測定された KNO_2 の比誘電率 ϵ_r と誘電正接 $\tan\delta$ の圧力特性から⁽⁷⁾, その対数導電率 (Logarithmic dielectric conductivity) $\log_e \omega \epsilon \tan\delta$ (ここに $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$) の圧力特性を描いたものである。

第 4 図より, 一定温度のもとでは II 相 (6.4 kbar 以下の圧力) で $\log_e \sigma$ は圧力 p の増加に伴って直線的に減少し

$$\log_e \sigma = -\alpha p + \log_e \sigma_0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

の形の実験式で表わされる。ここに $\alpha = -d \log_e \sigma / dp$ は直線部の傾斜で, 圧力に依存しない定数, σ_0 は圧力が零のときの誘電的導電率である。

一方, 任意の温度 T (K) におけるイオン結晶の電気伝導度 σ は, 周知のように

$$\log_e \sigma = -E/kT + \log_e \phi/kT \quad \dots \dots \dots (2)$$

として与えられ, ここに E 活性化エネルギーで, U

を格子欠陥が結晶中を拡散するエネルギー、 W を格子欠陥生成のエネルギーとすると、 $E=U+W/2$ (Intrinsic領域)、 $E=U$ (Extrinsic 領域) となり、また k は Boltzmann 定数、 ϕ は結晶の状態によって決まる定数である。

最近、Samara 氏は常圧かつ一定温度以上の領域で、1~100kHz の低周波数におけるハロゲン化タリウム誘電体の誘電率 $\sigma (= \omega \epsilon \tan \delta)$ の対数値が絶対温度の逆数の増加とともに、ほぼ直線的に減少することを見だし、この直線部から求めた活性化エネルギーが、イオン伝導の測定から求めたそれと一致することを指摘、直流のみならず低周波領域においても (2) 式が成り立つことを報告した⁽¹¹⁾。

以上の理由から、我々によって得られた実験式 (1) を (2) 式に代入すると

$$E = \beta p + E_0 \dots \dots \dots (3)$$

ここに、

$$\beta = \alpha k T, E_0 = k T \log_e (\phi / k T \sigma_0)$$

が得られる。これより、一定温度のもとでの活性化エネルギーは圧力に比例して増加することがわかる。

第4図の△印の線より、転移圧力 6.4 kbar 以下の II 相で、 $\beta = dE/dp = 4.1 \times 10^{-3} \text{ eV/kbar}$ である。常温・常圧下での KNO_2 の電気伝導は Intrinsic 領域にあり、活性化エネルギーは 0.63 eV であることがわかっている⁽¹²⁾、加圧に伴って活性化エネルギーはこの値 0.63 eV よりも増加する。

上の事は次のように説明できよう。すなわち、加圧によって結晶は圧縮され、格子欠陥の拡散と生成が妨げられる。その結果、 U と $W/2$ が増加し、電気伝導が減少するのである。圧力増加の電気伝導に及ぼす効果は温度減少に対応し、前記の Samara 氏の常圧における実験でも約 290 K 以下の温度で $\log_e \sigma$ の温度依存性が小になっていると同様に、第4図においても高圧相に移るに従って、 $\log_e \sigma$ の圧力依存性は小さくなり、両者の対応がうかがえる。

〈3・2〉 NaNO_2 の誘電特性 1958 年、沢田氏らによって NaNO_2 の強誘電性が発見⁽¹³⁾ されて以来、多くの研究者によって I 相は常誘電相、II 相は反強誘電相、III 相は強誘電相と報告され、またその相図は、Rapoport 氏らによって付録の第7図 A-2 のように与えられているが⁽¹⁰⁾、III-IV 相の相転移および IV 相における誘電的性質はほとんど報告されていない。

第5図は我々によって得られた温度 20.5°C と 60°C における NaNO_2 b 板結晶の圧力に伴う比誘電率 (ϵ_{rb}) および誘電正接 ($\tan \delta$) を示す。これより

(i) III-IV 相転移に対応する圧力は 20.5°C のと

第5図 単結晶 b 板 NaNO_2 (20.5°C, 60°C) の比誘電率 (ϵ_{rb}) と誘電正接 ($\tan \delta$) の圧力依存性 (100 kHz)

Fig. 5. The pressure dependence of relative permittivity (ϵ_{rb}) and loss tangent ($\tan \delta$) of a b-plate NaNO_2 at 100 kHz (20.5°C, 60°C).

き 8.7 kbar, 60°C のとき 11.0 kbar である。比誘電率は III 相で一定、III-IV 相転移圧力で 6.8% 急減、IV 相で再び一定となる。』

(ii) 誘電正接は III-IV 相転移圧力で小さなピークをもつ。

(iii) 60°C の圧力対比誘電率および圧力対誘電正接曲線の形は、20.5°C のそれらを 2.3 kbar 高圧力側に移行したもので、両曲線は温度の増加とともに高圧力側に移行することがわかる。

第6図に見られる一組の転移圧力 (8.7 kbar, 11.0 kbar) は体積不連続 (Volume-discontinuity) 法によって Rapoport 氏⁽¹⁰⁾ や Bridgman 氏⁽¹⁴⁾ などの得た転移圧力とはほぼ一致している (付録の第7図 A-2 参照)。

転移圧力における誘電率の降下や誘電正接の小さなピークは、電界印加によって、イオンが空格子位置へ jumping することによる誘電的分散効果 (Dispersion effect) と考えられる。

第5図の ϵ_{rb} と $\tan \delta$ を使い、 $\log_e \sigma$ の圧力特性を分散効果の領域を除いて描くと、第4図の○印、●印の線ようになる。これより、III 相の低圧側 (20.5°C のときは 2 kbar 以下、60°C のときは 7.0 kbar 以下) および IV 相において、 KNO_2 の場合と同様に、 $\log_e \sigma$ は圧力 p とともに (1) 式に従って減少し、その圧力依存性は III 相で $\beta = 1.30 \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$ (20.5°C), $1.35 \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$ (60°C), また IV 相で $6.0 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$ (20.5°C), $6.3 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$ (60°C) と求められる。両相における活性化エネルギーの圧力依存性の値は異なっているが、いずれの相においても活性化エ

エネルギーは圧力とともに増加する。なお、常温・常圧下での NaNO_2 の電気伝導は Extrinsic 領域にある。

次に、圧力 15kbar のもとで、試料に $1.1 \times 10^6 \text{ V/m}$ の電界を加え、電界対誘電率特性をブラウン管上で見ると、 123°C 以上の温度でヒステリシス・ループが観測された。これより、 123°C 以上の温度領域は強誘電性を示し、自発分極の値は $0.3 \mu\text{C/cm}^2$ 、III 相に属することが確認できる。

〈3.3〉 CaCO_3 の誘電特性 高圧力下での CaCO_3 の物理的性質は、これまで Bridgman 氏の Volume-discontinuity 法⁽¹⁵⁾、Davis 氏の X 線回折法⁽¹⁶⁾、Bell 氏などの D.T.A. 法⁽¹⁷⁾によって調べられてきたが、電気的性質はまだ報告されていない。付録の第 7 図 A-3 は Rapoport 氏によって描かれた CaCO_3 の相図を示す⁽¹⁸⁾。

室温で c 板 CaCO_3 結晶に圧力を加え、その比誘電率 ϵ_r と誘電正接の測定結果を第 6 図に実線で示す。

ここで、23kbar 以上の圧力における比誘電率は (a) 形高圧力機による測定結果である。

同図より、次の事がらが見いだされる。

(i) 比誘電率の圧力依存性は次の 3 領域に分けられる。すなわち、比誘電率は 0~約 18kbar の圧力領域 I で圧力とともに徐増、18kbar 付近で急増、19~23kbar の領域 II でほとんど一定、23kbar 以上の領域 III で圧力とともに減少する。

(ii) 誘電正接は約 8kbar の圧力でピークをもつ。

上記の領域 I, II, III はそれぞれ CaCO_3 の相 I, II, III に対応している。本実験の室温における一組の転移圧力 (19kbar, 23kbar) は、これまでに発表された Volume-discontinuity 法による転移圧力 (14.6kbar,

17.7kbar)⁽¹⁵⁾および X 線回折法による転移圧力 (15.5kbar, 18.7kbar)⁽¹⁶⁾より多少高い値となっているが、彼らの実験では固体圧力媒体を用いた高圧力機による測定値を静水圧下での転移圧力としているのに対し、我々の場合は Liquid-Solid Hybrid System の高圧力機を用いているので、試料に加える圧力の静水圧性が高く、信頼のおける値と思われる。

従来、固体の誘電率の圧力効果は比較的低周波数領域で調べられ、気体や液体の誘電率と違って、圧縮に伴う誘電率の減少が当然と説明されてきた。例えば、Mayburg 氏は MgO , LiF , NaCl , KCl などのイオン結晶について、1kHz の周波数を用い、室温で 8kbar までの誘電率の圧力依存性を測定し、その結果、圧力の増加とともにイオン相互間の斥力が増加し、分極率が減少すること、および隣接イオンの重なりが増加し内部電界が減少することの二点から、誘電率が圧力の増加とともに減少すると説明している⁽¹⁹⁾。

本測定における CaCO_3 の I 相における誘電率は、Mayburg 氏の結果とは逆に圧力とともに増加しているが、この理由は次のように考えられる。すなわち、圧力とともに試料の密度が増し、単位体積あたりの双極子モーメントの数が増加、これに伴って誘電率も増大する。I 相ではこのような形の圧力の影響が大きい。

第 6 図の点線は、高圧力下での Davis 氏の X 線測定の結果⁽¹⁶⁾を用いて、圧力に伴う試料の変形を考慮に入れ、補正した比誘電率を示している。

Davis 氏は CaCO_3 の相図が KNO_3 の相図と類似していること、および CaCO_3 の II 相が KNO_3 の III 相の X 線回折パターンと同じ Calcite 形の Hexagonal pseudo cell で指数づけされることなどから CaCO_3 の II 相が KNO_3 の III 相と同一構造であろうと示唆した⁽¹⁶⁾。一方、誘電的には KNO_3 の III 相は強誘電性を示すことが確かめられている⁽¹⁾。

我々は室温で CaCO_3 の II 相について、電界対誘電率密度の関係をブラウン管上に描かせたが、ヒステリシス・ループは現われず、自発分極をもたないことがわかった。このことと、誘電率の圧力依存性を示す第 6 図の曲線の中に転移圧力でピークをもたないことから、 CaCO_3 の II 相は非強誘電性と判断され、 KNO_3 の III 相との間には、誘電的にみて相違があることが明らかになった。

誘電正接は第 6 図に見られるように、室温の I 相において約 8kbar の圧力でピークを示し、これに対応して比誘電率も多少の変化を示している。これらの誘電異常は新しいある種の相転移を示唆するも

第 6 図 単結晶 c 板 CaCO_3 (24°C) の比誘電率 (ϵ_r) と誘電正接 ($\tan\delta$) の圧力依存性 (100kHz)

Fig. 6. The pressure dependence of relative permittivity (ϵ_r) and loss tangent ($\tan\delta$) of a c-plate CaCO_3 at 100kHz (24°C)

のであるかも知れない。

誘電正接の異常ピークを、 NaNO_2 の場合と同様に、イオンの分散効果によるものとし、この部分を差し引いて点線で結び、これと ϵ_{re} の値から得られる $\log_e \sigma$ の圧力依存性を求めると、第4図の口印で示す線となる。これより、 CaCO_3 の I, II 相で $\log_e \sigma$ は圧力とともに直線的に(1)式に従って減少していることがわかる。この場合の活性化エネルギーの圧力依存性は I 相の低圧側 (8kbar 以下) で $9.0 \times 10^{-4} \text{eV/kbar}$ 、高圧側 (8kbar 以上) で $8.5 \times 10^{-4} \text{eV/kbar}$ 、II 相で $3.0 \times 10^{-4} \text{eV/kbar}$ である。

常温・常圧のもとでの CaCO_3 の電気伝導は Extrinsic 領域にあり、その活性化エネルギーは 0.11eV であることがわかっており⁽²⁰⁾、圧力の増加に伴って活性化エネルギーはこの値より増大する。

4. む す び

以上で Liquid-Solid Hybrid System を採り入れた 40kbar 高静水圧機の紹介と、これを用いて測定した二、三の無機塩の誘電的性質の圧力依存性の結果について報告した。

気体や液体の誘電率と異なり、固体では圧力の増加に伴う密度の変化に基づく影響よりも、イオン運動の制限に基づく分極率の減少などによる影響のほうが大きく作用し、その誘電率が減少すると従来から説明されてきたが、我々の実験ではこれと逆に CaCO_3 の I 相で圧力増加に伴って誘電率が増加することがわかった。

更に、比較的低い周波数で測定された誘電的導電率の対数値が圧力の増加とともに、ある圧力範囲で直線的に減少することも見いだされた。この現象は格子欠陥の拡散(生成を含むこともある)に結びつけて考えられ、活性化エネルギーが圧力とともに増加すると推論することによってうまく説明できる。

導電率の圧力依存性を示す dE/dp は高圧相に移行するに従って減少する。 KNO_2 , NaNO_2 , CaCO_3 に対する dE/dp の値は KCl や KBr などについて、イオン伝導の測定から得られた値⁽²¹⁾と比較して、ほぼ同じ程度である。

(昭和49年8月9日受付, 同49年12月23日再受付)

文 献

- (1) M. Midorikawa, Y. Ishibashi & Y. Takagi: J. Phys. Soc. Japan **30**, 449 (1971)

- (2) G. A. Samara: J. Phys. Chem. Solids **26**, 121 (1965)
 (3) F. Birch, E. C. Robertson & S. P. Clark: Indust. Engr. Chem. **49**, 1965 (1957)
 (4) J. D. Barnett, & C. D. Bosco: Rev. Sci. Instrum. **38**, 957 (1967)
 (5) G. A. Samara: Advances in High Pressure Research 3 (Academic Press) p. 174 (1969)
 (6) 藤本・J. D. Barnett: 電気学会論文誌 **93-A**, 8 (昭48)
 (7) S. Fujimoto, N. Yasuda, M. Koizumi & M. Shimada: Japan J. Appl. Phys. **13**, 735 (1974)
 (8) J. D. Barnett, J. Pack & H. T. Hall: Trans. Amer. Cryst. Assoc. **5**, 113 (1963)
 (9) Y. T. Tsui, P. D. Hinderaker & F. J. McFadden: Rev. Sci. Instrum. **39**, 1423 (1968)
 (10) E. Rapoport: J. Chem. Phys. **15**, 2721 (1966)
 (11) G. A. Samara: Phys. Rev. **165**, 959 (1968)
 (12) A. Mansingh & A. M. Smith: J. Phys. D. p. 560 (1971)
 (13) S. Sawada, S. Nomura, S. Fuji & I. Yoshida: Phys. Rev. Letters **1**, 320 (1958)
 (14) P. W. Bridgman: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **72**, 45 (1937)
 (15) P. W. Bridgman: Amer. J. Sci. **273**, 7 (1939)
 (16) B. L. Davis: Sci. **31**, 489 (1964)
 (17) P. M. Bell & J. L. England: Carnegie Inst. Washington, Publ. Geophys. Lab. **63**, 176 (1964)
 (18) E. Rapoport: J. Phys. Chem. Solids **27**, 1349 (1966)
 (19) S. Mayburg: Phys. Rev. **79**, 375 (1950)
 (20) K. S. Rao & K. V. Rao: Zeit. Physik **216**, 300 (1968)
 (21) D. N. Yoon & D. Lazarus: Phys. Rev. **5**, 4935 (1972)

付 録

Rapoport 氏による KNO_2 , NaNO_2 および CaCO_3 の圧力-温度相図をそれぞれ付第1図(a)⁽¹⁰⁾, (b)⁽¹⁰⁾ および(c)⁽¹⁸⁾に示し、図中に我々の実験区域を --- または○印で明示する。

付第1図 Rapoport 氏による KNO_2 (A-1), NaNO_2 (A-2) および CaCO_3 (A-3) の相図 (app. Fig. 1. Temperature-pressure phase diagrams for KNO_2 (A-1), NaNO_2 (A-2) and CaCO_3 (A-3) (after Rapoport)).