

圧電セラミックスの印加応力による  
誘電率変化の動的測定と電歪定数の  
独立数に関する検討

長 康雄 ・ 万代 幸広

山口大学 工学部  
電気電子工学科

## 1. まえがき

著者らは、分極処理を行った等方体の処理前後の材料定数間の関係を理論的に求めることにより、分極処理後の点群 $\infty mm$ に属する材料の独立数は群論から決まる数よりかなり少なくなる事を明らかにし、実際の測定値を用いてPZTセラミックスの圧電定数の独立数は2と考えて良いことを報告した<sup>(1)</sup>。今回はこの理論が非線形定数に於いても成立することを実証するために、同じPZTセラミックスの3次の圧電定数と電歪定数を測定した。上記理論によると、誘電率の大きな材料では電束密度 $\mathcal{D}$ と応力 $t$ を圧電基本式の独立変数に採った $g$ 形式に於ける電歪定数 $^2g_{ijkl}$ は未分極の等方体のそれと同じであり、圧電セラミックスの電歪定数の独立数は $\infty mm$ の6ではなく2で良いと予想される。そのため、今回新しく印加応力による誘電率変化の動的測定法を開発し6個の電歪定数を測定した。この動的測定法は強誘電体の永久分極を固定したまま、すなわちエージングを起こしていない状態のままで応力印加に対する誘電率変化を計測できる特長がある。但しこの系で計測できるのは電界 $\mathcal{E}$ と応力 $t$ を独立変数に採ったときの電歪定数 $^2d_{ijkl}$ であり、これを $g$ 形式に変換するには応力一定の下での3次の誘電率 $\mathcal{E}^3_{ijkl}$ が必要となり、これも我々の開発した測定系<sup>(2)</sup>を用いて併せて計測した。その結果、これら2種類の非線形定数から $g$ 形式の電歪定数 $^2g_{ijkl}$ を求め、圧電セラミックスの電歪定数の独立数は分極後も $\infty mm$ の6ではなく等方体と同じ2で良い事を確認したので以下報告する。

## 2. 電歪定数の独立数の減少に関する理論

電歪効果を起因とする圧電現象は、自発分極または印加電界によりバイアスされた点のひずみ—分極の微小変動（線形変化）として解釈され、強誘電体に於てもキュリー一点以上で対称中心を有し、圧電性の無い材料の強誘電相での圧電性は、自発分極発生により電歪から誘起されたものと考えられている。一方圧電セラミックスに於ては、一見電歪効果に起因する圧電効果と同様な効果を生じ、その圧電性を分極バイアスされた電歪と見なす立場もあるが<sup>(3)(4)</sup>マクロな分極は状態変数として、適切ではない（状態を一様に記述できない）ということが指摘さ

れている<sup>(5)</sup>。

一方著者らは、電歪に起因する圧電がどのように記述されるかを非線形項まで含めて整理し、分極操作前後での材料定数間の関係を求め報告している<sup>(1)</sup>。そこでは、理論結果を等方体とそれを分極操作した後の $\infty mm$ の材料に適用し、そのような材料では、群論により独立であると考えられている定数のうちかなりの数は独立でなく他の定数によって表現できることを示している。また、この結果がどの程度まで（本来マクロな分極を状態変数として採った電歪理論が適用できないといわれている）圧電セラミックスに当てはまるのかを調べ、PZTセラミックスの圧電定数の独立数は通常言われている3ではなく2で良いことを示した。

そこで今回は、非線形定数においても同様な取り扱いができることを確認するためまず電歪定数を考察の対象として選んだ。

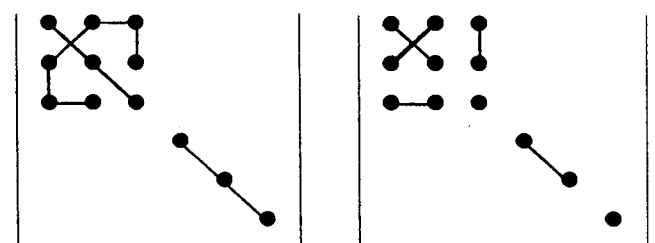
上記理論によると分極及び応力を圧電基本式の独立変数に採ったときの電歪定数は分極処理前後に於て変化しないと結論されている。また誘電率の大きな材料に対しては分極と電束密度を厳密に区別する必要はなく、以後取り扱いの容易さから電束密度と応力を独立変数に採った圧電基本式である $g$ 形式を用いることにすると、考察の対象となる電歪定数 $^2g_{ijkl}$ は以下の関係に於て定義されている。

$$\eta_{ih} = \frac{1}{2} {}^2g_{klij} \mathcal{D}_k \mathcal{D}_l \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_i = - {}^2g_{ijkl} \mathcal{D}_j t_{kl} \quad (2)$$

ここで $t_{ih}$ 、 $\eta_{ih}$ 、 $\mathcal{E}_i$ 、及び $\mathcal{D}_i$ はそれぞれ熱力学的張力、Greenの歪、物質記述の電界及び電束密度である。

分極処理前の等方体及び分極処理後の $\infty mm$ の電歪定数の対称性を図1(a)及び(b)に示す。



(a) 等方体 (b)  $\infty mm$

図1 電歪定数の対称性

これから群論より得られる電歪定数の一般的な独立数は等方体では2， $\infty$ mm材料では6であることがわかるが，前述のように誘電率の大きな材料では， $(D, t)$ を圧電基本式の独立変数にとったときの電歪定数 $^2g_{ihkl}$ は未分極の等方体と同じであり，電歪理論が圧電セラミックスにも当てはまる場合はその電歪定数の独立数は $\infty$ mmの6ではなく，2でよいと予想される。

### 3. 印加応力による誘電率変化の動的測定

上記理論を実験的に確認するため，図2に示す動的印加応力による誘電率変化の測定系を新たに開発した。この動的測定法は著者らが既に開発を終えている印加電界や応力に対する音速変化の動的測定法<sup>(6)(7)</sup>及び印加電界に対する誘電率変化の動的測定法<sup>(2)</sup>と原理をほぼ同じくし，強誘電体の永久分極を固定したまま，即ちエージングを起こさない状態のままで応力印加に対する誘電率変化を計測することを目的に開発されたものである。そして以下のような優れた特長を持っている。

- (1) 温度変化に対する誘電率の変化と，応力印加によるそれとを明確に分離できる。
- (2) 永久分極を固定した（エージングを起こさない）状態のままで印加応力に対する誘電率変化が計測できる。
- (3) 動的測定法にも関わらず非線形定数の符号が決定できる。
- (4) FM変調を受けた発振波のスペクトラム分析をすることにより，非線形の次数を分離して測定することが可能である。

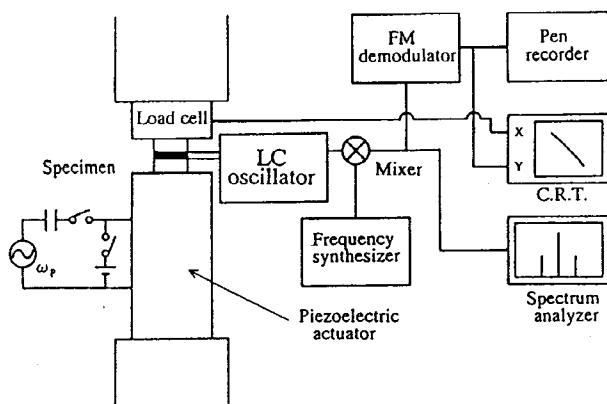


図2 動的印加応力による誘電率変化の測定系

以下本測定系の概要を示すと，図3に示すような，被測定試料から作製したコンデンサCとコイルLのLC並列共振回路をもつ誘電率変化測定用の発振器を構成する。この試料に，図2に示すような静的応力印加用の加圧試験器及び動的（ステップ，交番）応力印加用アクチュエータにより応力を印加し，その発振出力を同図の計測器類<sup>(2)(6)(7)</sup>で計測することにより誘電率変化に対応した共振器の共振周波数変化を動的にも静的にも測定できるシステムとなっている。発振周波数 $f_0$ の変化 $\Delta f$ と容量C<sub>0</sub>の変化 $\Delta C$ 及び印加圧縮応力Tとの関係は，1次及び2次の係数を $G_1$ ， $G_2$ として

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -2 \frac{\Delta f}{f_0} = G_1 T(t) + G_2 T^2(t) + \dots \quad (3)$$

で与えられることより容量（誘電率）変化の印加応力依存性を求めることができる。

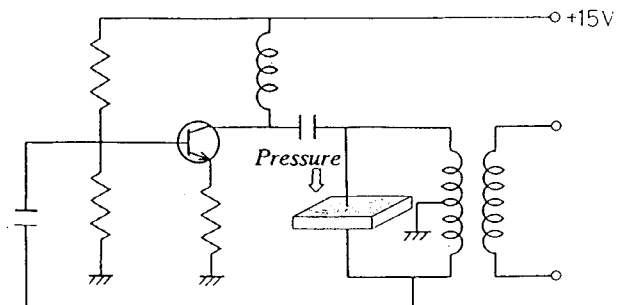


図3 印加応力による誘電率変化測定用発振器

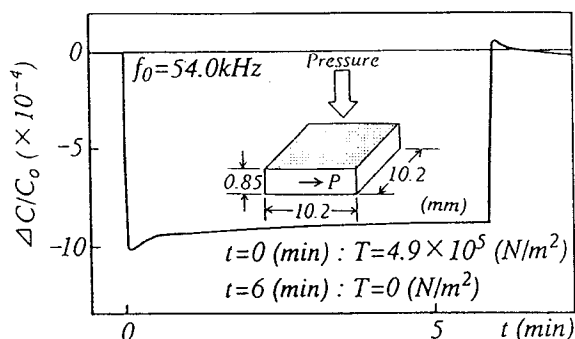


図4 ステップ応力印加と開放による容量（誘電率）変化

この測定系を用いて、まず分極処理したPZT圧電セラミックスの分極と垂直方向にステップ的に $4.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の一軸応力を加え、6分後にその応力を取り除いたときの誘電率変化を計測した。その結果を図4に示す。これよりステップ応力を印加した時の容量変化は大きな時定数を持ってエージングして行き、この材料の電歪定数を定量的に評価するには、交番応力を印加する動的測定法による計測が必要である事がわかる。

そこで応力印加用アクチュエータを交番駆動し、動的測定法を用いて同様の方位の試料の誘電率の1次変化を測定した。その結果を図5に示す。この1次変化は、容量が交番的に変化するために発生するFM波の第1側帯波<sup>(2)(6)(7)</sup>の計測のみから得たもので、容量変化の分解能も従来法<sup>(8)</sup>より約2桁向上していることがわかる。

また、計測系の加圧試験器を動作させ静圧縮応力をバイアス的に加えた上でアクチュエータを交番駆動させて1次の変化率を計測してみた。

図6の結果は、この圧電セラミックスの電歪効果が静バイアス応力印加により、約1桁大きくなる事を示しており非常に興味深い。この効

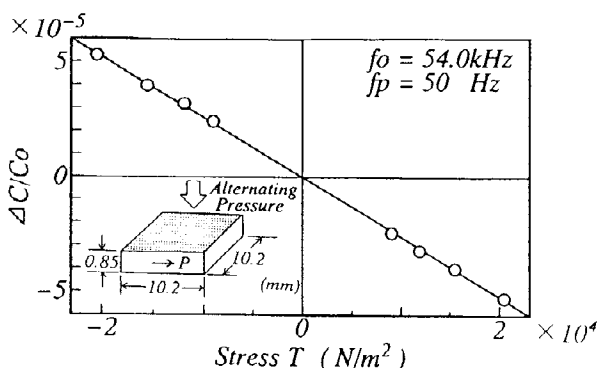


図5 印加交番応力による誘電率の1次変化

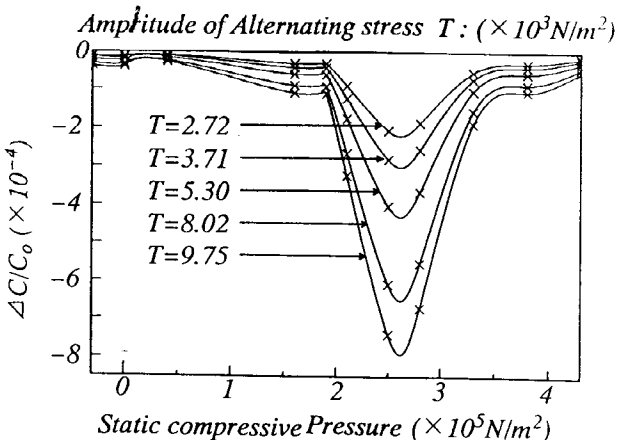


図6 誘電率の1次変化率 $G_1$ の静バイアス依存性

果の物理的解釈が印加応力と分極の動きなどの関係から明確にされれば、それは応用上からも重要な知見となると考えられるが、現段階では不明である。

これらの計測に用いた圧電セラミックス及び次章以後で用いるセラミックスは村田製作所製のSAWデバイス用圧電セラミックスであり、 $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ 系の3成分PZTで約1200℃で焼成したものである。その線形定数の報告値等は文献(1)を参照されたい。

#### 4. PZTセラミックスの電歪定数の測定

上記の印加応力による誘電率変化の動的計測システムを用いて、同じPZTセラミックスの全ての電歪定数を測定した。

同システムで直接的に測定できるのは次式によって定義されるような、電界と応力を独立変数に採るd形式の電歪定数<sup>2</sup> $d_{ihkl}$ である。

$$\eta_{ih} = \frac{1}{2} d_{klij} \epsilon_k \epsilon_l \quad (4)$$

$$D_i = d_{ihkl} \epsilon_i t_{kl} \quad (5)$$

即ち、同システムで計測される印加圧縮応力Tに対する容量変化率と電歪定数<sup>2</sup> $d_{ihkl}$ (d形式)は

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{C}{C_0} \right) = - \frac{1}{N_i N_h \epsilon_i \epsilon_h} N_i N_h M_k M_l d_{ihkl} \quad (6)$$

の関係によって結ばれていることが証明される。ここでN, M,  $C^T$ 及び $\epsilon^T_{ih}$ はそれぞれ容量測定用電極の放線ベクトル、動的応力印加面の法線ベクトル、動的応力一定の下での容量及び誘電率である。よって本測定では試料の主共振周波数より低い周波数でLC発振器を発振させなければならない。

d形式に於ける電歪定数<sup>2</sup> $d_{ihkl}$ は通常の $\infty$ mm系の電歪定数と同じ対称性を持つのでその独立数は一見6であるように見えるはずである。そこで図7に示すような独立な6通りの応力及び分極方向の組合せについて交番印加応力による誘電率の1次変化を測定した。その結果を表1に、それから求めたd形式に於ける電歪定数を表2に示す。これより、d形式に於いては当然の事ながら電歪定数は図1(b)の $\infty$ mm系

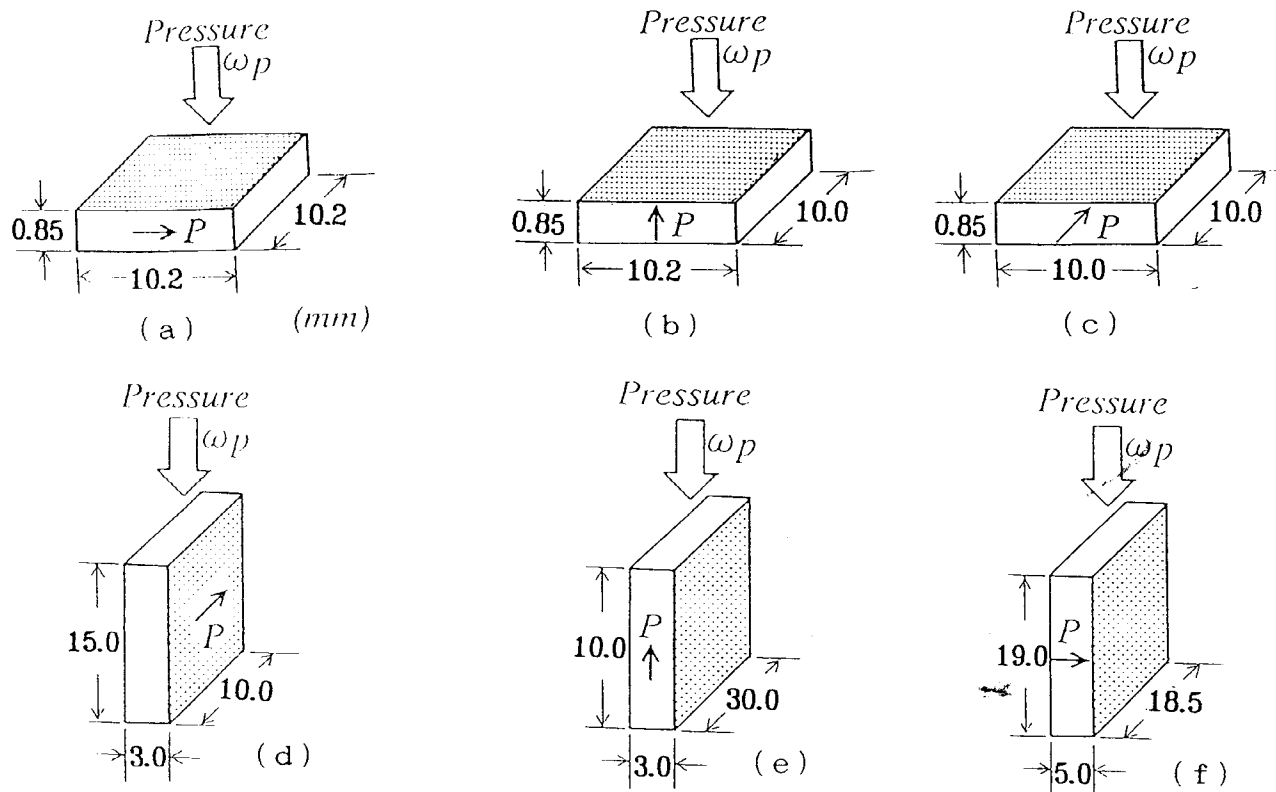


図7 電歪定数を計測するための材料の方位 及び応力の向きの組合せ

表1 印加応力による誘電率変化の測定データ

| 試料  | 一次の係数 $G_1$                                                   |
|-----|---------------------------------------------------------------|
| (a) | $-2.60 \pm 0.02 \quad (\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N})$  |
| (b) | $-1.60 \pm 0.02 \quad (\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N})$  |
| (c) | $-2.00 \pm 0.07 \quad (\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{N})$  |
| (d) | $-8.10 \pm 0.05 \quad (\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N})$ |
| (e) | $-6.14 \pm 0.04 \quad (\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N})$ |
| (f) | $-7.52 \pm 0.04 \quad (\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N})$ |

表2 電歪定数 (d形式)

|              |                                                    |
|--------------|----------------------------------------------------|
| ${}^2d_{11}$ | $9.89 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |
| ${}^2d_{33}$ | $4.67 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |
| ${}^2d_{12}$ | $3.08 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |
| ${}^2d_{13}$ | $2.24 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |
| ${}^2d_{31}$ | $2.20 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |
| ${}^2d_{44}$ | $3.96 \quad (\times 10^{-16} \text{ Fm}/\text{N})$ |

の対称性を持ち一見その独立数は群論から予想される6に等しいように見受けられることがわかる。但し、ここで用いた略記法  ${}^2d_{IK}$  は ( $I=(ih), K=(kl): \{I, K=1 \sim 6, i, h, k, l=1 \sim 3\}$ )  $K=(kl)=4, 5, 6$  の時のみ  ${}^2d_{IK} = 2d_{ihkl}$  と定義されている。また、 ${}^2g_{ihkl}$  についても同様である。

##### 5. PZTセラミックスの3次の誘電率の測定

上記のd形式に於ける電歪定数  ${}^2d_{ihkl}$  をg形式に於ける電歪定数  ${}^2g_{ihkl}$  に変換するにはもう一種類、動的応力一定の下での3次の誘電率  $\epsilon^T_{ihk}$  の全ての測定値が必要である。

この3次の誘電率  $\epsilon^T_{ihk}$  は、試料に電界Eを印加したときの動的応力一定時の容量変化と以下のように関係付けられ、これより決定される。即ち、

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left( \frac{C^T}{C^T_{t=0}} \right) = \frac{1}{N_i N_h \epsilon^T_{ih}} N_i N_h M_k \epsilon^T_{ihk} \quad (7)$$

ここでN, M,  $C^T$  及び  $\epsilon^T_{ih}$  はそれぞれ容量測定用電極の法線ベクトル、印加電界の向きを示す単位ベクトル、動的応力一定の下での静電容量及び動的応力一定の下での線形誘電率である。

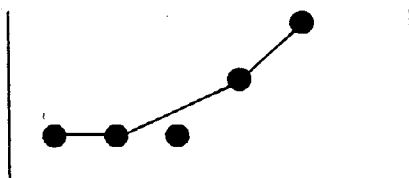


図8 3次の誘電率の対称性

分極処理を施した圧電セラミックスの3次の誘電率は、図8に示すような対称性をもちその独立数は2である。そこで図9に示すような分極の向きが印加電界と同方向及び45°傾いた試料を用意し、これを図3の発振器のコンデンサ一部と入れ換える。用いた計測法は、これも著者らが開発した印加電界による誘電率変化の動的測定法<sup>(2)</sup>である。図10に図9(b)の試料についての測定例を、表3に測定結果を示す。但し同表中の1次、2次の比例係数  $G_1$ 、 $G_2$  は、電界印加時の誘電率変化を

$$\frac{\Delta C}{C_0} = G_1 \varepsilon(t) + G_2 \varepsilon^2(t) + \dots \quad (8)$$

と表現したときの係数である。この1次の係数  $G_1$  の結果と式(7)から求めた3次の誘電率  $\varepsilon_{ihk}^1$  を表4に示す。

表3 印加電界による誘電率変化の係数

| 試料          | $M=N=(0,0,1)$                                            | $M=N=(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$        |
|-------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1次の係数 $G_1$ | $-1.56 \pm 0.02 (\times 10^{-8} \text{ m/V})$            | $-1.34 \pm 0.03 (\times 10^{-8} \text{ m/V})$            |
| 2次の係数 $G_2$ | $5.27 \pm 0.09 (\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | $1.71 \pm 0.08 (\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |

表4 PZTセラミックスの3次の誘電率

|                       |                                      |
|-----------------------|--------------------------------------|
| $\varepsilon_{333}^1$ | $-4.69 \times 10^{-17} (\text{F/V})$ |
| $\varepsilon_{311}^1$ | $-2.70 \times 10^{-17} (\text{F/V})$ |

## 6. 電歪定数の独立数に関する検討

著者らは、高次定数に於ける各形式間の定数変換則を求め発表している<sup>(1)</sup>。これによると、 $g$ 形式 $\leftrightarrow d$ 形式の電歪定数の変換則は

$$^2 d_{ihkl} = \varepsilon_{ia}^1 \varepsilon_{bh}^2 g_{abkl} + g_{mkl}^1 \varepsilon_{im}^1 \quad (9)$$

の様に与えられる。ここで  $^1 g_{ihk}$  は  $g$  形式に於ける線形の圧電定数である。

上式及び前述の測定値を用いて、電束密度と応力を独立変数に採ったときの電歪定数<sup>2</sup>  $g_{ihkl}$  を求めると以下の表のようになる。

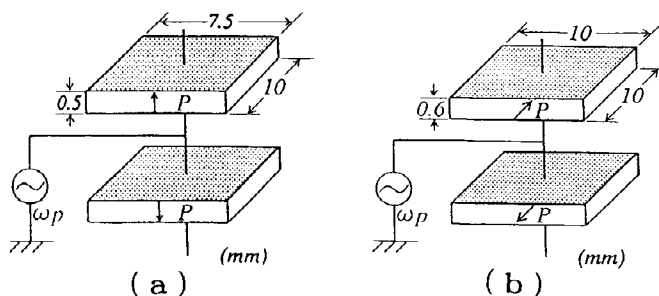


図9 測定試料の形状

表5 電歪定数 ( $g$  形式)

|             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| $^2 g_{11}$ | $0.67 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |
| $^2 g_{33}$ | $0.68 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |
| $^2 g_{12}$ | $0.20 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |
| $^2 g_{13}$ | $0.20 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |
| $^2 g_{31}$ | $0.22 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |
| $^2 g_{44}$ | $0.44 (\text{m}^4/\text{C}^2)$ |

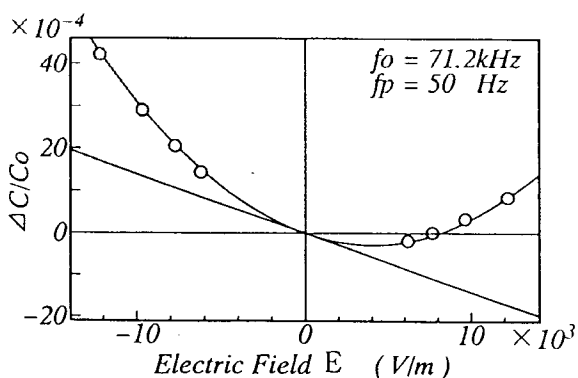


図10 印加電界による誘電率変化

$$M=N=(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$$

これらの結果が図1 (a) に示す等方体の対称性を満足することを確認するには以下の関係の成立の有無を調べれば良い。即ち

$$g_{11}^2 = g_{33}^2 \quad (10)$$

$$g_{12}^2 = g_{13}^2 = g_{31}^2 \quad (11)$$

$$g_{44}^2 = g_{66}^2 = g_{11}^2 - g_{12}^2 \quad (12)$$

の関係が表5に於いて成り立っていれば良いのであるが、実際、ほぼこれらの関係は満足されており、今回測定したPZTセラミックスの電歪定数の独立数は $\infty$ mmの6ではなく等方体の2でよいことが結論される。

## 7. 結言

以上、圧電セラミックスの電歪定数の独立数が $\infty$ mmの6ではなく2でよい事を証明する為の実験的研究を行った。

まず、新しく印加応力による誘電率変化の動的測定法を開発し、PZTセラミックスのd形式に於ける6個の電歪定数を測定した。この動的測定法は強誘電体の永久分極を固定したまま、即ちエージングを起こさない状態のまま応力印加に対する誘電率変化を測定できる特長がある。

次にこのd形式に於ける電歪定数をg形式のそれに変換するため同じ試料の応力一定の下での3次の誘電率も測定した。

これらの結果からg形式の電歪定数を総て求め、PZTセラミックスの電歪定数の独立数は $\infty$ mmの6ではなく等方体の2でよい事を確認した。

今後は、他の種類の非線形定数に於いても同様の事が成立することを実験的に確認すると共に、何故電歪理論が適用できないといわれている圧電セラミックスに於いて、同理論に理論的根拠を置く法則が成り立つのか明らかにしたい。

## 謝辞

本研究を進めるに当たり有意義な御助言を賜りました本学粟井教授、羽野助教授、久保助手及び桐原技官に感謝致します。また、サンプル提供に御尽力下さった(株)村田製作所 門田道雄博士に感謝致します。

## 参考文献

- (1)長康雄, 松野文彦: "電気ひずみ材料の諸定数間の関係とその圧電セラミックスへの適用例", 信学論, J75-A, pp.875-882(1992)
- (2)Cho Y. and Matsuno F.: "Dynamic Measuring Method of Capacitance Variation of Piezoelectric Ceramics with Alternating Electric Field", Jpn. J. Appl. Phys., 31, pp.3672-3631(1992)
- (3)Mason W.P.: "Electrostrictive effect in Barium Titanate Ceramics", Phys., Rev., 74, pp.1134-1147(1948)
- (4)Mason W.P.: "Piezoelectric Crystal and Their Application to Ultrasonics", D. Van Nostrand Company, New York(1950)
- (5)丸竹正一: "チタン酸バリウム磁器の性質", 小林理研報告6, pp.115-141(1956)
- (6)Cho Y. and Matsuno F.: "Dynamic Method for Measuring the Velocity Variation of Ultrasound in Piezoelectric Ceramics with an Alternating Electric Field", REV., Sci. Instrum., 64, pp.1224-1247(1993)
- (7)Cho Y. and Matsuno F.: "Dynamic Method for Measuring the Velocity Variation of Ultrasound in Piezoelectric Ceramics with Stress", Jpn. J. Appl. Phys., 32, PP. L1092-1094(1993)
- (8)Cho Y. and Yamanouchi K.: "Nonlinear Elastic, Piezoelectric, Electrostrictive and Dielectric Constants of Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 61, pp.815-887(1987)