

アコースティックエミッションによる ロッシェル塩の相転移の研究

増田 史朗*・秋重 幸邦*

Shiro MASUDA and Yukikuni AKISHIGE
Study of Phase Transition on Rochelle salt
Using Acoustic Emission

Abstract : Acoustic emissions (AE) induced by electric fields have been investigated in a temperature range of 240~310K on single crystals of ferroelectric Rochelle salts. AE count rate was measured under ac electric fields of a wide frequency range of 0.0125Hz~10kHz, and it was simultaneously measured with dielectric constants or D-E hysteresis loops. In a weak electric field, the AE count rate diverges at the two transition temperatures of $T_{cl}=255\text{K}$ and $T_{cu}=297\text{K}$; the behavior quite resembles that of the dielectric constants. In a strong electric field, on the other hand, the AE count rate increases only in the ferroelectric phase just like the behavior of the spontaneous polarization. It is found that the AE method is a powerful tool for investigation of such ferroelectric phase transitions.

Keywords : Acoustic Emission(AE), Rochelle salt, Ferroelectrics, Phase transition.

1. はじめに

アコースティックエミッション (AE) とは物体内部に局所的変形やひび割れが生じた際に放出される弾性波のことである。いわば、応力負荷時に生ずる物体の悲鳴である。AE法ではピエゾ素子でできたセンサーを聴診器のように被測定物に接触させ測定するため、非破壊的に構造物の老化などを診断することができる。危険物監視を目的とした用途で近年 AE法が急速に利用されている。

本研究では、この AE 測定法を固体の相転移の研究に応用することを目的としている。従来から強い一次転移に際して、結晶にひび割れが入ったり、割れる音がしたりすることは広く知られていた。相転移の有無を調べ

る目的で AE 測定法を利用した試みも幾つかなされている。本研究では、特に、強誘電性相転移に注目する。強誘電性物質では、相転移に伴い、大きな自発格子歪みが発生する。この格子歪みに伴って、AEが発生するものと考えられる。また、強誘電体の場合、電場の印加によって、この格子歪みを制御することができるので、電場を変数として、AEの発生を詳しく調べることができる。強誘電体の相転移を AE法で調べる試みは、1972年、P. Buchman¹⁾によるチタン酸バリウムの研究が最初であると思われる。その後、ロッシェル塩^{2, 3)}、TG S²⁾、Pb₅Ge₃O₁₁⁴⁾、BaTiO₃セラミック結晶⁵⁾等で研究され、最近では、セラミック結晶の分極反転に伴う疲労効果の研究などに応用されている^{6~10)}。しかしながら、相転移に際して AEの発生を確認したとか、分極反転に際して AEの発生を確認したといった初歩的研究に

* 島根大学教育学部理科教育物理学研究室

すぎず、AE 発生時のミクロな機構に踏み込んだ詳しい研究はまだまだなされていないのが現状である。

強誘電性相転移の研究に AE を応用する第一歩として、本研究では強誘電体の代表的物質であるロッシェル塩について調べた。ロッシェル塩は $T_{cl}=255K$ と $T_{cu}=297K$ に転移温度を持ち、2つの相転移温度の間でのみ強誘電性を示す珍しい物質である¹⁰。温度や電場の大きさを変化させ、AE 測定を行うと共に、誘電率や自発分極測定と AE との同時測定を行った。AE の温度依存性は弱い電場では誘電率と、強い電場では自発分極と同じような振る舞いを示すことなど、幾つか興味深いことを見いだした。

2. 実験方法

一般的な AE 信号を図 1 に示す。AE 信号の特徴を表す量として、しきい値 (Threshold)、信号継続時間 (しきい値を越えている時間, D)、振幅 (A)、エネルギー (信号全体の面積, Envelope)、立ち上がり時間 (R) などがある。しきい値を指定することで、しきい値を越えた信号が計数 (Counts) される。単位時間当たり直した量を計数率 (Count rate) と呼ぶ。本研究ではこの計数率を測定した。

ロッシェル塩の単結晶は関東化学工業の試薬 (99.5%) を使い、飽和溶液からの冷却法で育成した。試料は切り出した後、a 軸 (分極軸) 又は c 軸に垂直な平面を持つ板状 (a 板, c 板) に整形し、その広い面に

表 1. 使用した試料の厚さと面積。

a 板試料 (直方体) ①~④, c 板試料 (菱形状) ⑤.		
番号	厚さ (mm)	面積 (mm ²)
a ①	3.60	103.9
a ②	3.30	98.4
a ③	3.25	115.3
a ④	2.40	64.1
c ⑤	4.25	77.2

電極として銀ペーストを塗布した。実際に測定に用いた試料の形状を表 1 にまとめておく。

測定系のダイアグラムを図 2 に示す。試料①とセンサー⑫とは真空グリスで接着させ、テフロンテープを巻き固定した。試料及びセンサーは温度の均一化を保つためフロリナート 77⑮に入れられている。測定系は AE 測定系、低周波電源系、誘電率測定系、自発分極測定系、温度制御系から構成されている。AE 測定系はフィジカルアコースティック社の LOCAN320 システム⑦⑧⑨よりなり、プリアンプ⑥で 40dB 増幅した信号をコンピューターに取り込んだ。また、低周波電源系④は 0.01Hz~0.1Hz で $\pm 350V$ の電圧を可変できる。さらに誘電率測定系は、ヒューレットパッカード社の LCZ メーター①で行い、データは別のコンピューター②に取り入れた。自発分極測定系③は、60Hz 交流電源、ソーヤタワー回路、オシロスコープから構成されている。AE 測定を行いながら、①③④を切り替えることで、AE 測定と誘電率や自発分極測定との同時測定を行った。温度測定系はチノ社の温度コントローラー⑤を用い、 $\pm 0.1^{\circ}C$ でコン

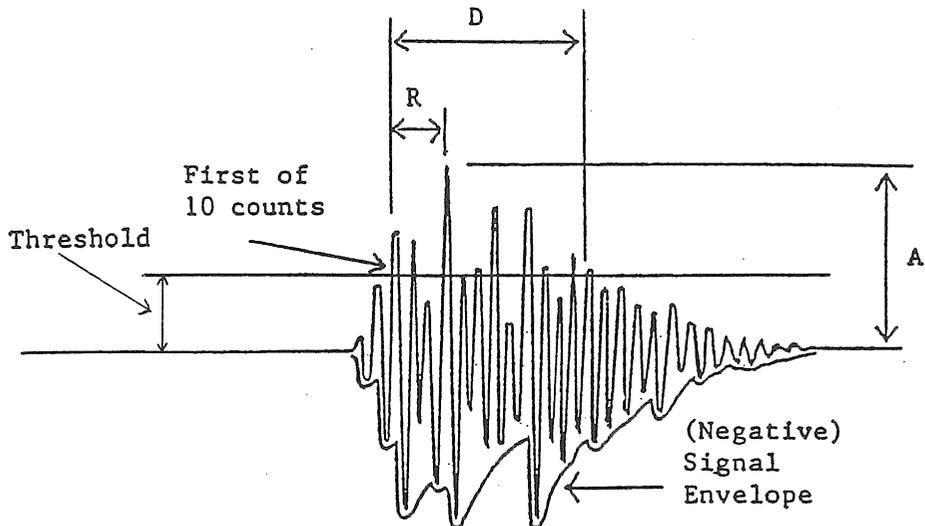


図 1. AE が発生したときの弾性波の波形と測定パラメーター

トロールした。試料の温度は試料に密着させたアルメル・クロメル熱電対により正確に測定した。温度変化の測定は、0.1~0.2K/minの昇温速度で行った。

3. 実験結果

3.1 低い電圧、低い周波数でのAEの応答

0.0125Hzの低周波の電圧(±10V)をa板試料に印加した時のAEの発生の様子を図3に示す。高温側の

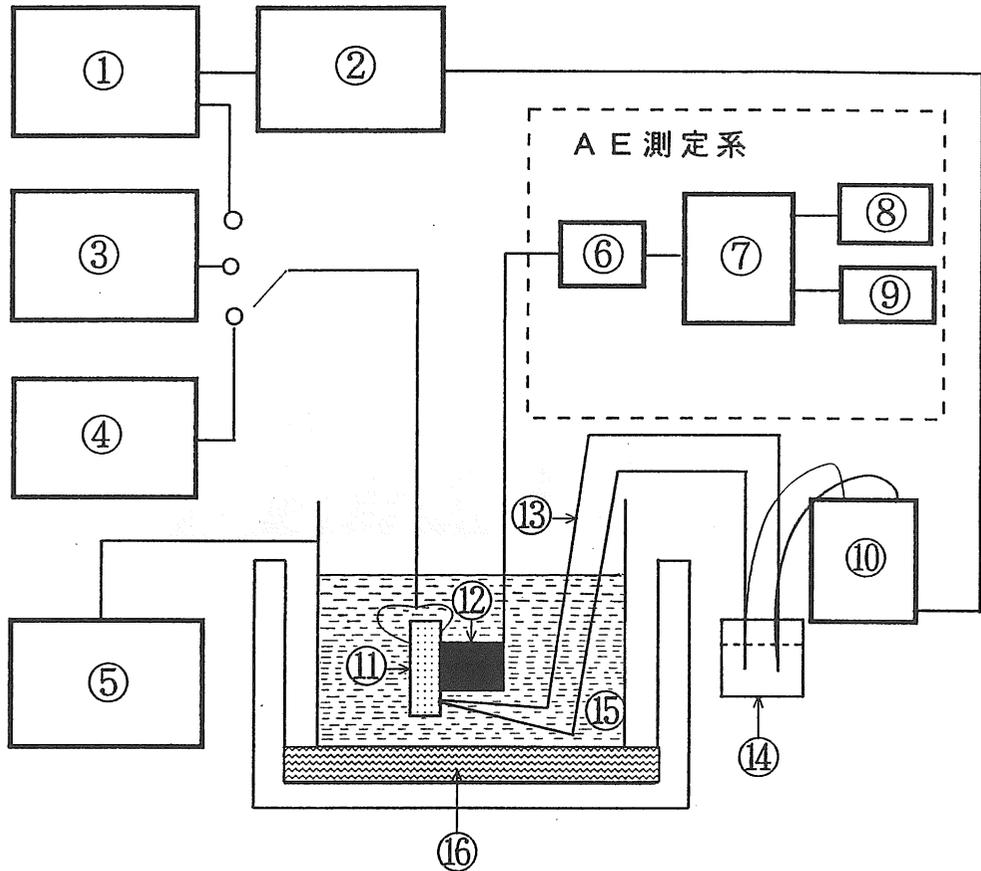


図2. 測定系ダイヤグラム.

- ① LCZメーター(YHP4276A)
- ② NECコンピューター-9801
- ③ 60Hz交流電源・ソーヤータワー回路・オシロスコープ(HP54601B)
- ④ 低周波電源(±350V,0.01~0.1HZ)
- ⑤ 温度コントローラー(CHINO,DB1000)
- ⑥ プリアンプ(PAC1220A)
- ⑦ IBMコンピューター・AE解析ボード(LOCAN320)
- ⑧ ディスプレイ(CMON,POWER II HIGH RES.3E)
- ⑨ プリンター(HP505J)
- ⑩ 温度測定用デジタルボルトメーター(HP3478A)
- ⑪ 試料
- ⑫ AEセンサー(μ30D-849)
- ⑬ 温度測定アルメル・クロメル熱電対
- ⑭ 熱電対用0点補償魔法瓶
- ⑮ フロリナート77
- ⑯ 液体窒素(寒材)

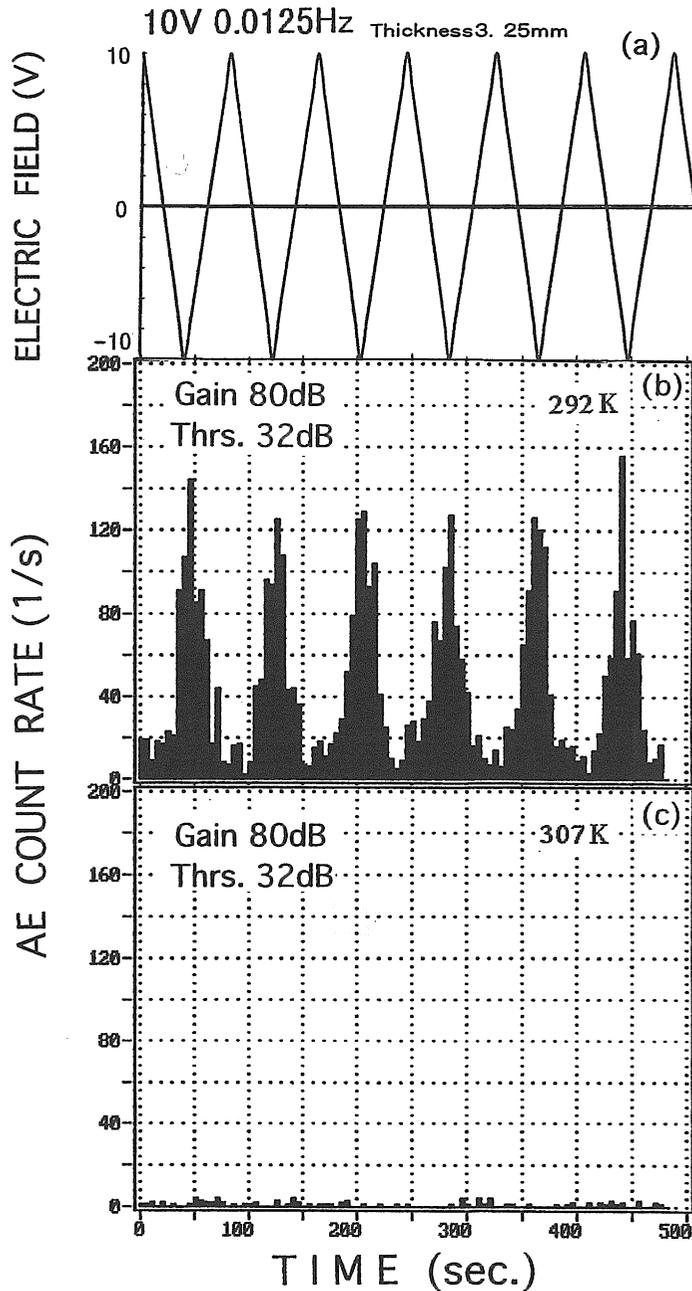


図3. 交流電場 (10V, 0.0125Hz) に対するAEの応答 (ゲイン80dB, しきい値32dB). 試料a④.
 (a) 電場の時間依存, (b) 292Kでの電場に対するAEの応答, (c) 307Kでの電場に対するAEの応答.

相転移点 (T_{cu}) 付近の292K では $\pm 10V$ の三角波 (図3の (a)) に対応した周期的なAEが観測された (図3の (b))。-10V付近でAEは最大となる。試料を付け替えるたびに、この低周波でのAEの振る舞いを調べてみたが、どの試料においても、図3の (b) と同じような応答が確認された。一方2つの転移点 ($T_{cl}=255$

K, $T_{cu}=297K$) から10Kほど離れた常誘電相で同様の測定を行った。図3 (c) は T_{cu} より10K高い307Kでの結果である。図3 (b) と同じ条件で測定したが、307KではAEはほとんど観測されなかった。244Kでも図3 (c) と同様にAEは観測されなかった。a板試料で見られた10V, 0.0125Hzの電場に対するAEの応

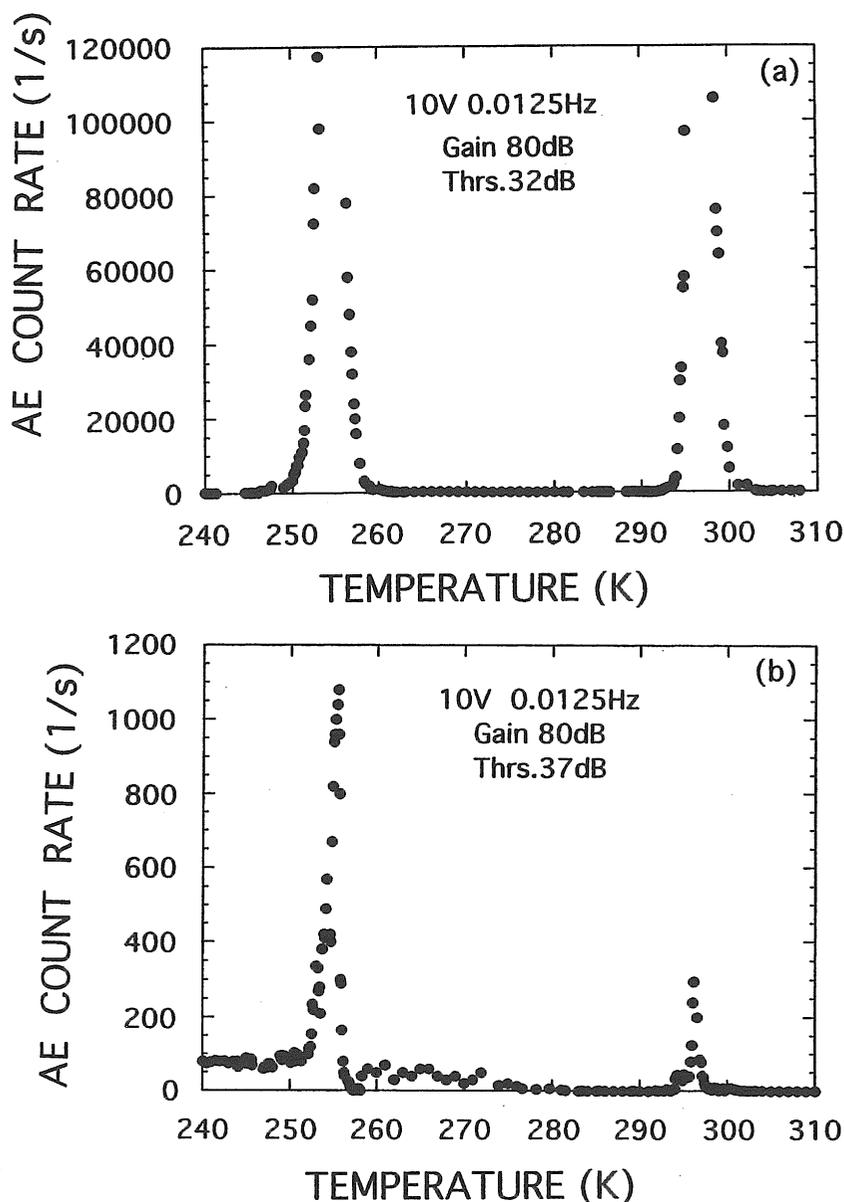


図4. AEの温度依存 (10V, 0.0125Hz)・(ゲイン80dB). 試料a①.
 (a) しきい値32dB, (b) しきい値37dB.

答を240K～310Kまでの温度域で温度を正確にコントロールして測定した。AE計数率と温度の関係を図4に示す。図からわかるように相転移温度である255K付近と297K付近でAEは発散的に増加する。しきい値32dBでは図4(a)のようにデータが多すぎ、転移点付近では計測不能になったが、しきい値を37dBに上げることで転移点のピーク付近でも計測できた。その結果は図4(b)に示されている。AEの計数率は低温側の転移温度の時

の方が高温側の転移温度の時よりも大きく現われている。試料の面積・厚さによって計測されるAE計数率は異なるが、実験に用いたa板試料①～④ですべて図4のような結果が確認された。

3. 2 誘電率と同時測定 of AE の温度依存性

図4でのAE温度依存は、一見誘電率の温度依存に

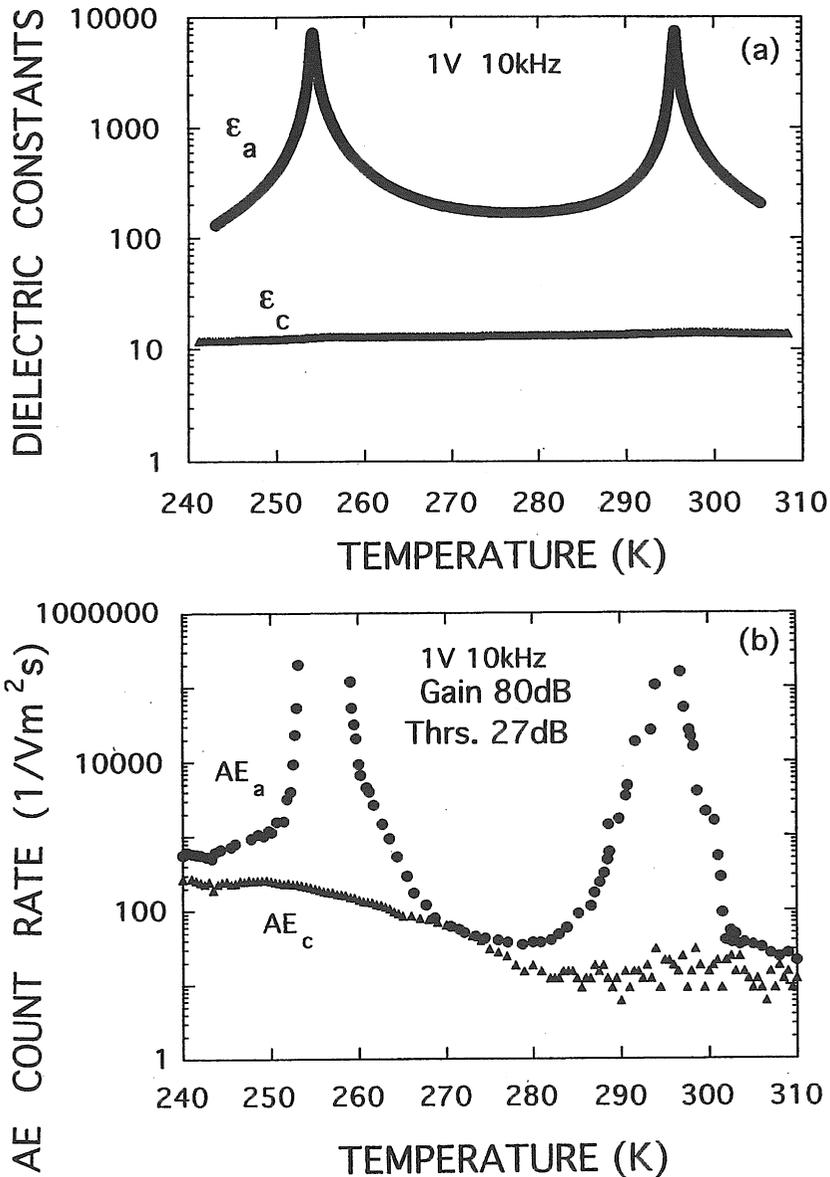
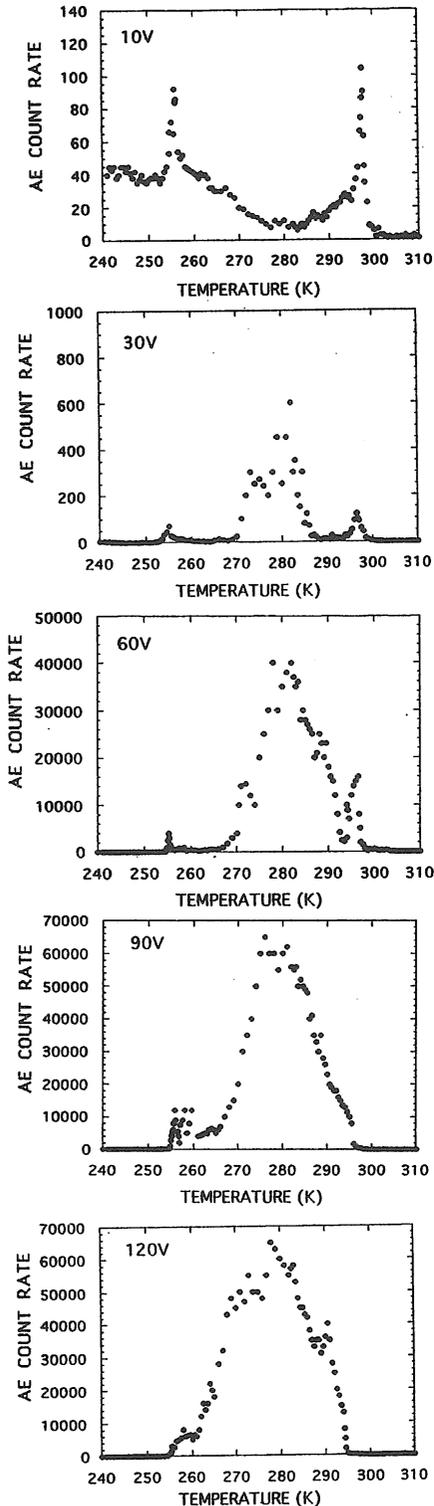


図5. 誘電率とAEの温度依存の同時測定 (1V, 10kHz) (ゲイン80dB, しきい値27dB).
(a) 誘電率, (b) AE. 試料 a③, c⑤.

類似している。誘電率とAEの温度依存に違いがあるのかどうか詳しく調べる目的で、誘電率とAEの同時測定を行った。交流電場10kHz, 1Vで測定したa板及びc板試料での誘電率 (ϵ_a , ϵ_c) の温度依存を図5(a)に、同時測定のAE計数率 (AE_a , AE_c) を図5(b)に示す。なお、(b)に示した計数率はa板, c板での比較を可能にするため、体積及び電界で割った量で表示してある。誘電率の値は文献値と一致しており、c板

では約10程度の一定値のまま全く異常を示さないのに対し、a板では、転移点で誘電率が約8000まで発散的に増大している。一方AE計数率は、ノイズレベルが約10であり、c板では、転移温度での異常は見られないが、低温になるにつれてわずかにAEが増加していく。a板では、転移点でAEの発散的増大がみられる。転移点付近での変化は誘電率で約2桁弱であるのに対し、AE計数率は4桁にも及ぶ大きなものである。また、転移点



での変化とは別に、c板同様a板においても、低温に向かってAE計数率が増加していく傾向が現われる。この低温になるにつれてのAEの増大は図4(b)でも見られている。電場をかけないときには、このような現象は見られなかったことから、電場を印加した時にa板、c板に関係なく現われる現象と思われる。さらに、転移点から離れたところで比較すると、誘電率はa板、c板で1桁の違いがあるのに対し、AEはa板、c板ともほぼ一致している。

以上のように、誘電率とAEの温度依存は極めて類似している。しかし、転移点での発散の大きさや、ベースラインの変化の仕方等に明確な違いが見いだされた。

3.3 AEの電場の強さを変えたときの温度依存

周波数60Hzで電場を変えて、それに伴うAEの温度依存を測定した結果を図6に示す。10Vでは、低い周波数(0.0125Hz)のときや高い周波数(10kHz)のときと同じように、転移点付近で発散的なAEが観測された。しかし、30V、60Vと電圧を上げていくうちに、転移点付近での反応よりも強誘電相で発生するAEが大きくなっていく。90V、120Vと電圧が上がってくると、強誘電相の中で発生するAEのみが大きくなり観測されるようになり、あたかも自発分極の温度依存に似た振る舞いとなる。

285K付近で測定した60HzのDE履歴曲線とAE計数率とを图7(a)、(b)に示す。AE計数率は電場10kV/m付近から急激に増加し始め、28kV/mをすぎると飽和する。一方、DE履歴曲線の結果は、坑電場が約15kV/mで、30kV/mを越えると分極は完全に飽和することを示している。すなわち、AE計数率が急増し始

図6. 交流電場60Hzの強さの変化に伴うAE温度依存の変化(ゲイン80dB, しきい値40dB). 試料a③.

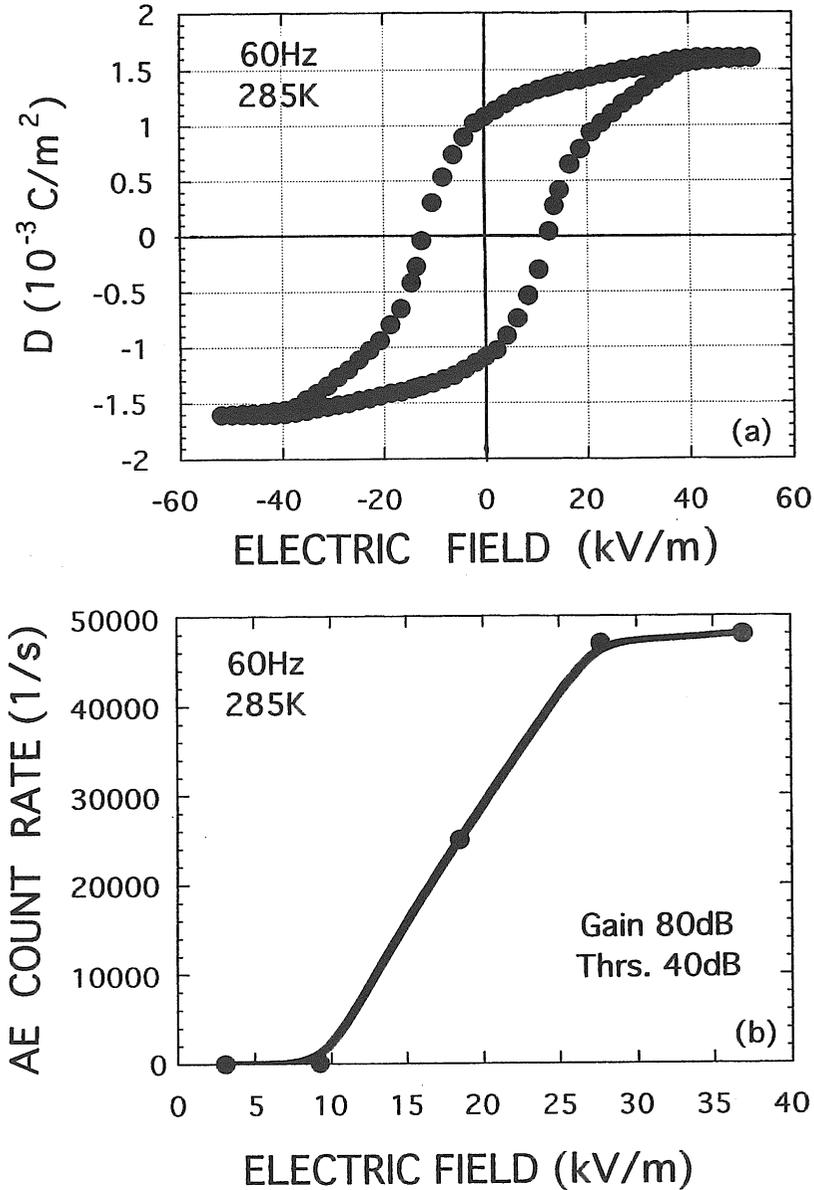


図7. 285K (強誘電相内) での DE 履歴曲線と AE (ゲイン80dB, しきい値40dB). 試料 a ③.
(a) DE履歴曲線, (b) AE計数率と電場.

める電圧は坑電場におおむね対応する。坑電場に対する電圧で分域は動き始めると考えられるので、まさに、電場による分域の動きによって、AEが発生し始めたと考えることができる。28kV/mを越える電圧では、分域は結晶全体にわたり、完全な+分域と完全な-分域の間で移り変わる。すなわち、28kV/mを越えると発生するAEは飽和するものと考えられる。

4. AE発生機構の考察

今回のロッシェル塩で測定されたAEのミクロな発生機構については、幾つかの可能性が考えられる。一つは、結晶中のマイクロクラックの発生・成長であり、もう一つは、分域構造に起因した歪みに伴って発生する音などである。マイクロクラックの成長についてはフラク

タクルな量として理論が確立しているので、AEの計数率と振幅の関係を調べることで判断される¹⁵⁾。ここでは、マイクロな発生機構には触れず、マクロに現象を整理しておく。ロッシェル塩は圧電結晶であるので、電場 (E) を印加すれば、逆圧電効果 (逆圧電定数 d) で結晶に歪み (x) が生じる。 $(x=dE)$ この歪みによって、マイクロクラックの成長や分域構造に起因した音で AE が発生したものと考える。低電場での転移点付近での AE の増大は、 d の温度依存に対応したものと思われる¹⁶⁾。 d は誘電率と同じように転移点で発散的に大きくなる。転移点近傍で格子は柔らかくなり、小さな電場でも大きく歪むことになり、大きな AE が発生する。一方、坑電場を越すような電場では、低電場の格子歪みとは別に、分域の反転が加わる。分域の反転に伴って発生する AE は、非常に大きな音を出し、 d の温度依存による音を凌駕する。この分域反転に伴う音が、自発分極と同じような温度依存をするのは、自発分極の大きさが、斜方晶から単斜晶への自発格子歪みに対応した量であるからである。自発分極が大きければ、大きな自発歪みとなり、分域反転に伴って、この大きな歪みが反転するわけだから大きな音が発生すると考えられる。

5. まとめ

強誘電体ロッシェル塩の相転移を AE によって調べた。低周波 (0.0125Hz) で弱い電場 ($\pm 10V$) を印加

した測定では、電場の周期に対応した周期的な AE の発生が見られ、特に、 a 軸 (分極軸) 方向で、ロッシェル塩のもつ 2 つの転移点 ($T_{cl}=255K$, $T_{cu}=297K$) 付近で発散的な AE の増加が見られた。この AE の温度依存が誘電率の温度依存に類似していることが誘電率と AE の同時測定で確認された。また、自発分極と AE との同時測定で、AE は電場が強くなるとともに、転移点での発散的発生よりも、強誘電相内 (255K~297K) での発生が強くなり、自発分極の温度依存と同じような振る舞いとなることも確認された。

以上のように、強誘電性相転移を示す物質における AE の測定では、弱い電場で転移点の付近の誘電的性質 (もしくは圧電的性質) を、強い電場で強誘電相内の自発分極の性質を測定できる。このような AE の測定は、強誘電体の相転移研究に十分適用可能であり、応用も広いと考えられる。

さらに、他の強誘電体への AE の応用やフラクタルな量としての AE についての研究を続けていきたい。

謝 辞

本研究で使用した AE 測定装置は、本学部技術科教育で購入されたものである。装置を快くお貸しいただいた川口講師ならびに技術科教育の方々に深く感謝いたします。

References

- 1) P.Buchman: Solid State Electronics, **15** (1972) 142
- 2) T.Hatakeyama, A.Inamoto, Y.Kagawa: Proc. Acoust.Soc.Jpn., **1-4-10** (1979) [in Japanese]
- 3) L.Z.Mangion, G.A.Saunders: Mat.Res.Bull., **17** (1982) 809
- 4) I.J.Mohamad, E.F.Lambson, A.J.Miller, G.A.Saunders: Phys. Lett., **71A** (1979) 115
- 5) V.A.Kalitenko, V.M.Perga, I.N.Salivonov: Sov. Phys. Solid State, **22** (1980) 1067
- 6) H.Iwasaki, M.Izumi: Ferroelectrics, **37** (1981) 563
- 7) K.Uchino, T.Hirose, A.M.Varaprasad: Jpn. J. Appl. Phys., **26** Suppl. 26-2 (1987) 167
- 8) Q.M.Zhang, W.Y.Pan, S.J.Jang, L.E.Cross: J. Appl. Phys., **64** (1988) 6445
- 9) Y.Sugawara, K.Uchino: IEEE 7th Int. Symp. Applications of Ferroelectrics, (1990) 328
- 10) K.Uchino: IEEE 7th Int.Symp.Applications of Ferroelectrics. (1990) 153
- 11) W.Pan, H.Cao: Ferroelectrics, **129** (1992) 119
- 12) Y.Saito S.Hori: Jpn.J.Appl.Phys., **33** (1994) 5555
- 13) Q.Y.Jiang, E.C.Subbarao, L.E.Cross : Ferroelectrics, **154** (1994) 113
- 14) T.Mitsui et al.: Landolt-Börnstein, New Series III/16b, Ferroelectrics and related substances. Springer-Verlag, Berlin (1981) p253~263, p652~672
- 15) 仲佐博裕「アコースティックエミッションの理論と実際」(地人書館) (1994) p122
- 16) W.P.Mason: Phys.Rev., **55** (1939) 775