

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II (一軸性応力効果)

増田史朗*・秋重幸邦**

Shiro MASUDA and Yukikuni AKISHIGE
Study of Phase Transition on Rochelle Salt
Using Acoustic Emission II
(Uni-axial Pressure Effect)

Abstract

Acoustic emissions (AE) induced by electric fields have been investigated on Rochelle salt single crystal in the temperature range 240K - 310K under uni-axial pressures up to 10.5MPa. Square shaped samples (45°X-cut) are used for measurement. The uni-axial pressure and the electric field are applied along the direction to make an angle of 45° to the c-axis in the a-plane and along the polar a-axis, respectively. As the pressure increases, the AE signal due to domain reorientation disappears, while it due to piezoelectric deformation increases its intensity at around the phase transition temperatures. Some discussions are made about the generation mechanism of these AE signals.

keywords: Acoustic Emission (AE), Rochelle salt, Domain reorientation, Piezoelectric effect, Uni-axial pressure effect.

1. はじめに

ロッシェル塩 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 以下RSと記す)の相転移におけるアコースティックエミッション(AE)の測定は1972年, 畠山らによって始められた。¹⁾ ロッシェル塩には2つの相転移温度 ($T_{cl}=255\text{K}$, $T_{cu}=297\text{K}$)があり, T_{cl} と T_{cu} の間で強誘電性を示す。畠山らは T_{cu} でのAEの異常を見いだしている。1982年, MangionとSaundersはD-EループとAEの同時測定を行い, 強い電

場で起こるAEの温度依存が自発分極の温度依存に類似していることから, 分域反転に伴って強いAEが発生することを明らかにした。²⁾ 分域反転に伴うAEはその後, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ やセラミックス試料等で数多く調べられている。³⁾⁻¹²⁾

著者らは, 1996年, AE法を強誘電体の相転移に応用するため, 強誘電体の代表的物質であるRSに注目し研究を始めた。¹³⁾ 強度や周波数の異なる電場をRSに印加し, 電場によって誘起されるAEを240K~310Kの温度域で

詳細に調べ、下記の点を明らかにした。

- ①強誘電相では、強い電場で、分域反転に伴う強いA Eが発生する。これはMangionとSaundersの結果と一致している。
- ②常誘電相、強誘電相に関わらず、弱い電場でもA Eは発生する。そのA Eの温度依存は誘電率 ϵ と同じような温度依存を示す。すなわち、a軸方向に電場を印加すると発生するA Eは ϵ_a と類似の温度依存を、また、c軸方向に電場を印加すると ϵ_c と類似の振る舞いである。
- ③A Eの転移点での発散の様子は誘電率と類似であり、まさに臨界的挙動である。相転移温度における誘電率の発散は、分極ゆらぎの増大を反映しているように、A Eの増大は、圧電定数を介して生じた歪みのゆらぎの増大を反映しているものと考えられる。

以上のように、起源を異にする2種類のA Eの存在が明らかになってきた。著者らはさらに、A E振幅とA E計数率の解析を行い、2種類のA Eの電場による移り変わりの様子を明らかにした。¹⁴⁾

本論文では、起源を異にする2種類のA Eについて、さらに詳しい知見を得るため、圧電歪みを制御した条件下でのA Eの測定を試みる。そのため、A Eと誘電率などの同時測定が可能な軸性応力印加装置を試作し、電場・応力印加下でのA Eの測定を行った。

2. 実験方法

育成枠を利用した徐冷法でa板(a軸に垂直な面を持つ板状試料)単結晶を育成した。¹⁵⁾ 図1のようなほぼ正方形の45°Xカット板を切り出し試料とした。試料の広い面(a面)に電極として銀ペーストを塗布した。一軸性応力は図1に示すように、b、c軸から45°の方向から印加した。実験に使用した試料の大きさを表1にまとめておく。

実験装置は前回と同じで¹³⁾、誘電率測定系(YHP4276A, 10kHz, 1V)、自発分極測定系(ソーヤータワー回路, 60Hz, 10~150V)、低周波電源系(0.001~0.1Hz, ± 350 V)、温度制御系(DB1000, CHINO)、A E測定系(PHYSICAL ACOUSTIC CORPORATION, LOCAN320)、温度測定系(クロメル・アルメル熱電対, デジタルボルトメーター HP3478A)で構成されている。誘電率では1Vの電場を、D-Eループの測定ではソーヤータワー回路を用い、150Vまでの電場を印加した。

軸性応力印加装置を図2に示す。この装置は、てこの

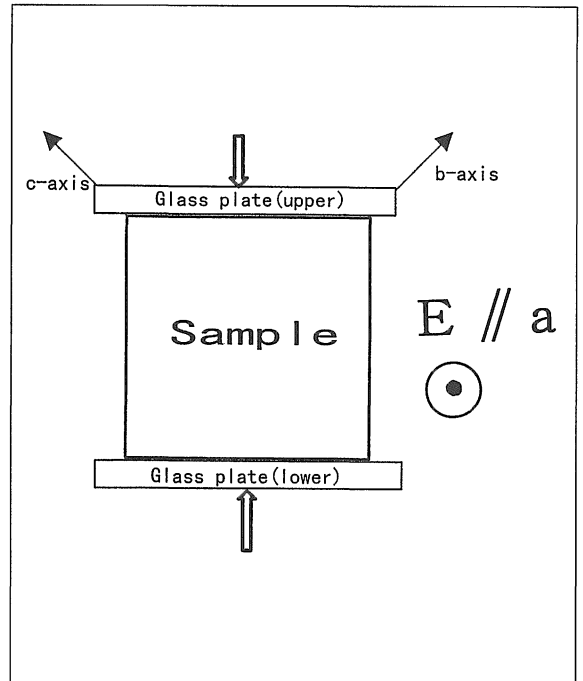


図1 45°Xカット試料の外形と応力 \downarrow 、電場Eの印加方向。

表1

試料番号	面積(mm ²)	厚さ(mm)	圧力面(mm ²)
①	116.7	2.9	27.4(9.45×2.90)
②	59.3	3.3	24.9(7.65×3.25)

原理を応用したもので、重り②をつるしたアーム③の力が一点に集中するように、直径10mmの金属球④がピストン①の頭部にあり、力をピストンに伝えている。ピストンの下部にガラス板⑩⑪に挟まれた形で試料①が固定してある。重りとして、市販の釣り用重りを利用した。重り10号につき約35g、最高460号まで使用した。力点が支点から250mmの距離に、作用点が支点から130mmの距離にあるので重りの及ぼす力を250/130倍して荷重を計算した。ピストン①、金属球④、ガラス板⑩についてはその質量を測定し、重りの及ぼす力に加算した。A Eセンサー⑤はシリンダーの上部に張り付けた。従来のセンサーを直接試料に張り付ける方式に比較すると、今回の方式は、センサーの温度特性を考慮する必要がないので、広い温度域での測定が可能であり、圧力や磁場などの外場を印加した条件下でのA Eの測定が可能になった点等が長所としてあげられる。短所としては、試料で発生したA

Eはピストンやシリンダーを伝わってセンサーまで到達するのでそのぶん信号が小さくなり、しかも外部からのノイズを拾いやすい等の欠点あげられる。装置全体を除震シートの上に置いたり、深夜に実験するなどノイズ軽減のため努力した。また、しきい値の設定はノイズと信号を区別する意味で重要であり、繰り返し実験することで最適化を図った。

3. 実験結果

3-1 一軸性応力下の誘電率とAE

軸性応力印加装置を用いて、誘電率とAEの同時測定

を行った。45°Xカット試料に図1で示す方向から応力と電場を印加し測定した誘電率とAE計数率の温度依存を図3(a), (b)にそれぞれ示す。図3(a)では、圧力効果によって、転移点付近の誘電率は下がるのに対して、図3(b)のAEでは、応力の増大につれて転移点付近で発生するAEの強度は著しく大きくなっている。応力印加下の測定では、転移点付近でAE信号の強度が非常に大きくなるため、実験開始のしきい値のままでは装置の性能上測定できなくなる。そのため、転移点付近では信号強度にあわせて、その都度しきい値を設定し直した。したがって、図3(b)における転移点付近のAE計数率の値は当初のしきい値からの見積りの値である。AE計数率が 10^6 sec^{-1} 以上の値については、絶対値に問題が残るが、応力

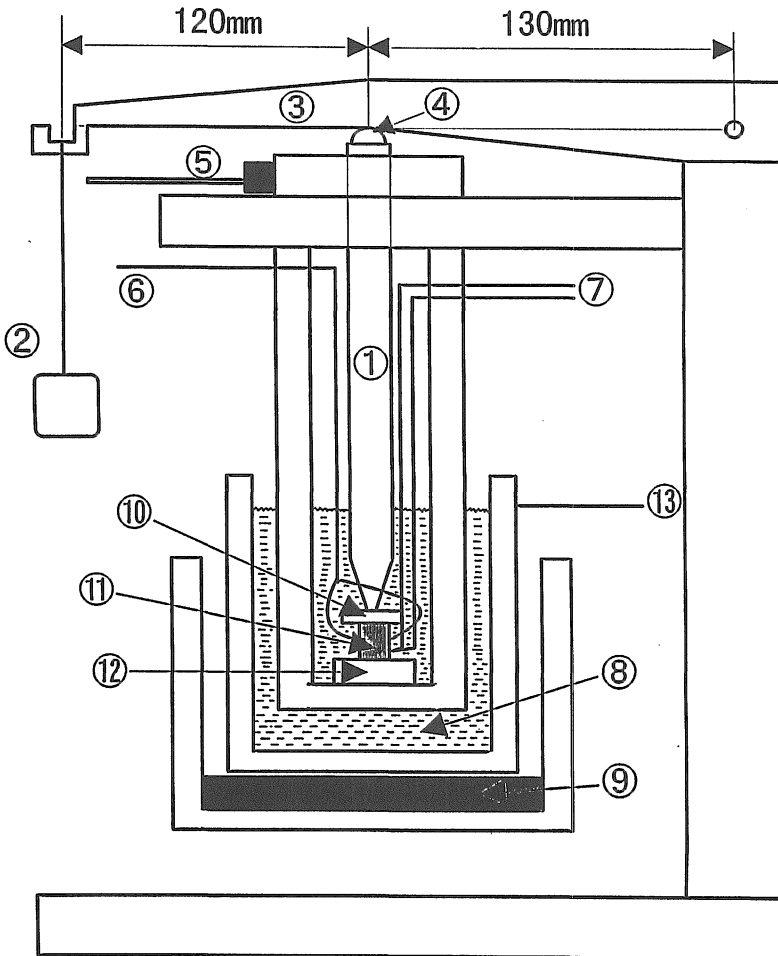


図2 一軸性応力印加装置。

- ①ピストン ②重り ③アーム ④ステンレス球 ⑤AEセンサー($\mu 30D, P A C$) ⑥同軸ケーブル ⑦クロメル・アルメル熱電対 ⑧フロリナート (F C 77) ⑨液体窒素 ⑩ガラス板 ⑪試料 ⑫ガラス板 ⑬温度コントローラー(DB1000, CHINO)

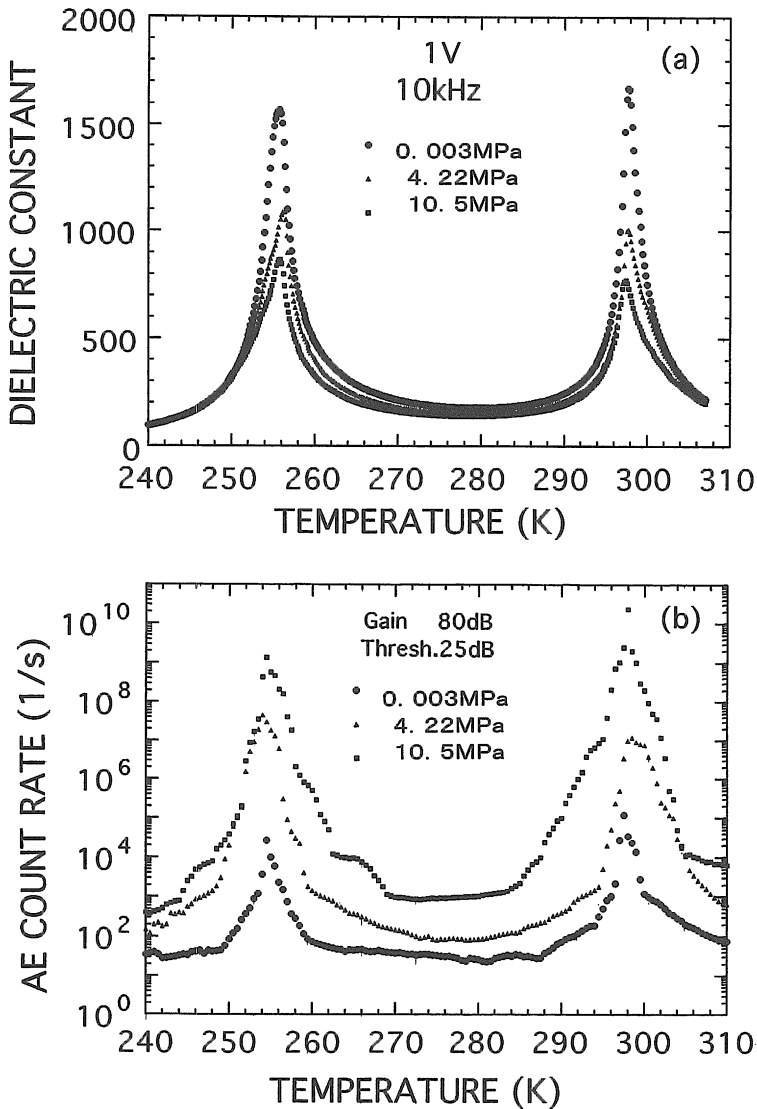


図3 同時測定で得られた一軸性応力下での誘電率とAE, 試料②.
(a) 誘電率の温度依存. (b) AEの温度依存.

の増加につれて、転移点付近のAE強度が著しく増加していく傾向は複数の試料で確かめられた。

一連の加圧下での測定後、重りを除きピストンだけの初期設定(0.003MPa)で測定したところ、誘電率はほぼ全温度域でほぼ加圧以前の値と一致していた。しかし、AE計数率は加圧後の方が転移点での発散が鋭くなることがわかった。

3-2 一軸性応力下でのD-Eループ曲線の変化とAE

フェロ相内で見られる強誘電性の特徴であるD-Eループを一軸性の応力印加下で観測した。図1に示す方向に応力と電場をかけて行ったD-Eループの289Kでの測定結果を図4に示す。圧力が増加するにつれて、強誘電性特有のループは消え、ループは直線的となる。このことから、少なくとも8.69MPa以上の圧力下では、28kV/m(～80V)近い電場を印加しても分域は反転しないことが分かる。なお、加圧下のD-Eループに見られる非対称性は、

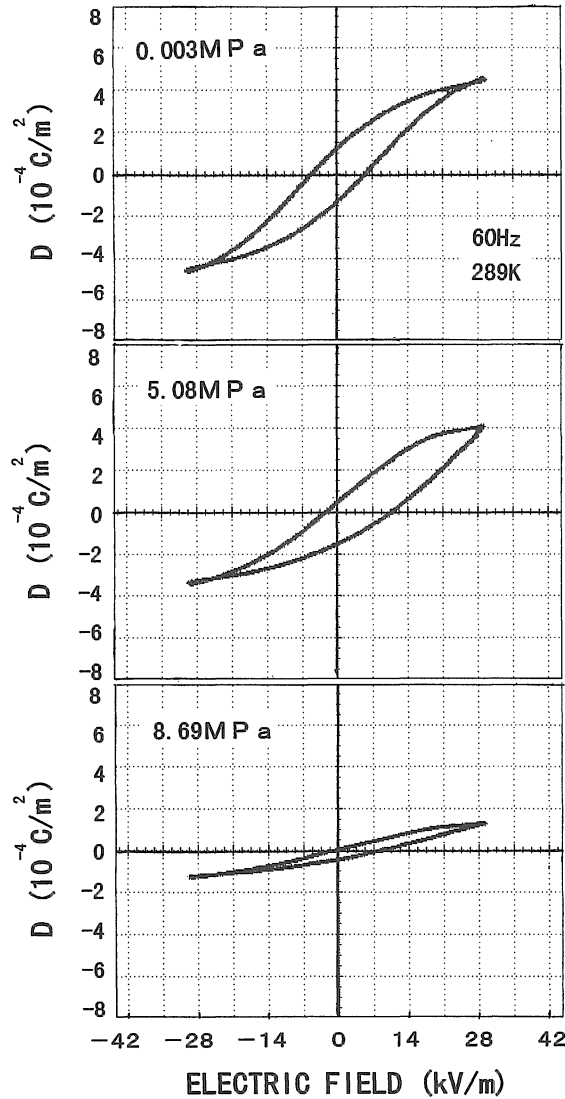


図4 D-Eループの圧力依存, 試料①.

応力の試料へのかかり方が若干不均一であることを示している。D-Eループの測定と同じ回路で、60Hz、150Vの交流電場によって誘起されたAE計数率の温度依存について、圧力をパラメーターとして測定した(図5)。重りをのせないピストンだけの荷重(0.003MPa)の時には強誘電相内で分域反転に伴う強いAEが測定される。しかし、10.5MPaの圧力下でのAEは全温度域でほぼ完全に消失してしまう。これは10.5MPaの応力下では、150V程度の電場を印加しても分域が反転できず、分域反転に伴うAEが発生しなくなったとして理解でき、図4のD-Eループ応力依存の結果とも矛盾しない。なお、290~300Kの転移点 T_{cu} 付近でのAEのピーク状の異常は、図3

(b)に見られる異常と同じ原因によるものである。

4. AE発生機構の考察とまとめ

ロッシェル塩の強誘電性相転移に伴う電場誘起のAEとして、分域反転に伴うAEと圧電結合を介した歪みゆらぎによるAEの2種類があることを主張してきた。これまでの実験結果を整理し、今回の実験結果の考察を行う。

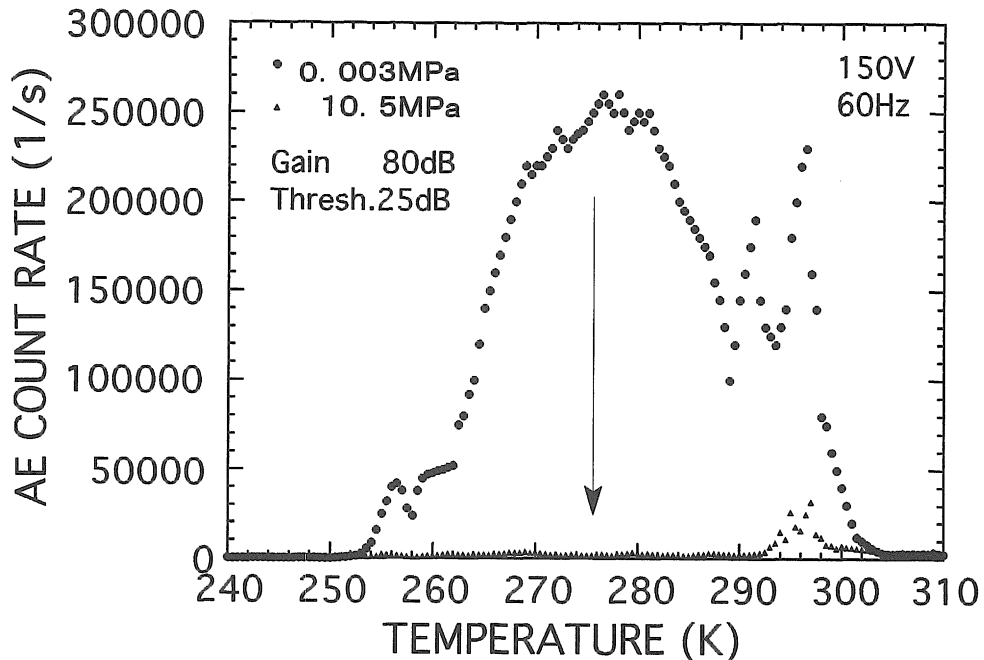


図5 一軸性応力下でのAEの温度依存，試料②。

4-1 分域反転に伴うAE

分域反転に伴うAEに関しては，次のような実験事実が得られている。

- ①強誘電相だけで発生するAEである。¹³⁾
- ②抗電界程度のしきい電界以上の電界印加ではじめて現れるAEである。¹⁴⁾
- ③電界を強くしていくと，AE強度は限りなく大きくなるのではなく，自発分極と同じ程度の電界で飽和し始める。¹³⁾

今回の

- ④軸性応力印加で分域反転が起こらないように(クランプ)すると，AEは発生しなくなる(図5)。

という実験事実も分域反転に伴うAEという従来の主張を強く裏付ける結果となっている。

4-2 圧電結合を介した歪みゆらぎによるAE

圧電結合を介した歪みゆらぎによるAEについては，

- ①常誘電相・強誘電相に関係なく，また弱い電場でも現れるAEである。¹⁴⁾
- ②転移点付近で発散するという臨界的挙動をするAEある。^{13),14)}
- ③電場の強度を上げていくと，ほぼ電場に比例してAEも強度を増す。¹⁴⁾

などの実験事実がすでに見いだされている。

今回の

- ④圧電歪みを抑制するような軸性応力印加によっても，AE強度が転移点付近で著しく増加する(図3(b))。という実験結果は，圧電結合を介した歪みゆらぎによるAEというこれまでの解釈と一見矛盾しているように思われる。

そこで，なぜ応力の増大に伴って転移点付近での発散的AEが増加したかについて考察してみる。①一つには，応力によって試料とガラス，ピストンとの接触が良くなり，センサーに信号が伝わりやすくなったことが実験的な理由として考えられる。②二つには，応力をかけた状態で常誘電相から強誘電相に温度変化させているので，強誘電相では単分域に近い状態になっている。単分域試料の方が多分域試料に比べてAEが伝わりやすい。応力の増大に伴って，単分域に近づき，センサーに達するAEが多くなったことが考えられる。③三点目として，AE発生機構にマイクロクラックや転位などの格子欠陥と歪みとの相互作用を導入したモデルを考える。ゆらぎが大きくなる転移点付近では，大きな歪みによってマイクロクラック等が成長し，AE信号を出す。応力の印加はマイクロクラックや転位の密度を増加させる。応力によって，圧電歪みが抑制されたとしても信号を出す音源の密度が増加すれば，逆にAEは強くなるのである。

①, ②については, 今後実験的に明らかにしていかなければならない。少々屁理屈を述べると, もし①の理由が主要であるならば, 図 3(b)のデータは応力によって単に平行移動するだけのようと思われる。もし, ②の理由が主要であるなら, 単分域になってしまえば A E は変化しなくなるはずなので, 4MPa 程度の応力でも A E は飽和してしまうようと思われる。③の理由であれば, 応力の印加は結晶の劣化の進行を意味しており, また, A E の発生それ自体が非可逆現象を見ていることになる。しかし, 誘電率の結果を見る限り, 加圧する以前と後とでは, 全温度域で値がほぼ一致しているので, 加圧による急激な劣化の進行とは考えにくい。

以上の考察からわかるように, 転移点で発散的に増大する A E の軸性応力効果の解釈については, 未解明な点が多く, 今後実験的に明らかにしていく必要がある。単純に考えれば, 加圧によって蓄えられた弾性エネルギーが相転移点で一気に解放されたように見える。今後の研究の発展に期待したい。

謝 辞

この A E 測定装置は本大学技術科研究室の川口講師にお借りしたものである。実験のために快く装置を貸していただいた川口講師をはじめ技術科研究室の先生方に感謝を申し上げます。また, 一軸性応力印加装置は理科研究室の高橋教授の研究室からお借りしたものである。研究のために快く装置をお貸しいただいた高橋教授に心より感謝いたします。

References

- 1) 畠山豊正, 稲本彰彦, 加川幸雄: 日本音響学会講演論文集2-4-10 (1972).
- 2) L.Z.Mangion and G.A.Saunders: Mat. Res. Bull., 17 (1982) 809.
- 3) I.J.Mohamad, E.F.Lambson, A.J.Miller, and G.A.Saunders: Phys.Lett., 71A (1979) 115.
- 4) V.A.Kalitenko, V.M.Perga and I.N.Salinov: Sov. Phys.Solid State, 22 (1980) 1067.
- 5) H.Iwasaki, M.Izumi: Ferroelectrics, 37 (1981) 563.
- 6) K.Uchino, T.Hirose and A.M.Varaprasad: Jpn.J. Appl.Phys., 26 Suppl.26-2 (1987) 167.
- 7) Q.M.Zhang, W.Y.Pan, S.J.Jang and L.E.Cross: J. Appl.Phys., 64 (1988) 6445.
- 8) Y.Sugawara and K.Uchino: IEEE 7th Int. Symp. Applications of Ferroelectrics, (1990) 328.
- 9) K.Uchino: IEEE 7th Int. Symp. Applications of Ferroelectrics, (1990) 153.
- 10) W.Pan and H.Cao: Ferroelectrics, 129 (1992) 119.
- 11) Y.Saito and S.Hori: Jpn.J.Appl.Phys., 33 (1994) 5555.
- 12) Q.Y.Jiang, E.C.Subbarao and L.E.Cross: Ferroelectrics, 154 (1994) 113.
- 13) 増田史朗, 秋重幸邦: 島根大学教育学部紀要(自然科学) 第30巻(1996), P 45.
- 14) S.Masuda and Y.Akishige: Proc. of the 9th Int. Meeting on Ferroelectricity, J. Korean Phys. Soc. [in press].
- 15) Y.Akishige and Y.Kamishina: J.Phys.Soc.Jpn., 61 (1992) 6589.