

## 質問コーナー

### 「物性なんでも Q&A」第 8 回

#### 誘電体物性

佐藤勝昭 東京農工大学／科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 8 回として、誘電体物性に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
誘電体物性	49	誘電率の周波数分散	企業
有機材料	345	ポリエチレンの比誘電率	企業
誘電体物性	472	強誘電体の誘電率	企業
光物性	695	薄膜の誘電率の光学的決定法	大学生
誘電特性	721	水、氷、雪の誘電率	個人
誘電体物性	738	BaTiO <sub>3</sub> の比誘電率	大学生
誘電体物性	810	誘電体の絶縁性	企業

#### 49. 誘電率の周波数分散

Date: Fri, 07 Sep 2001 14:32:32 +0900

Q1: 佐藤先生

私、D 社の M と申します。いきなりのメールで失礼致します。

私、紫外可視領域の光を照射した時の物質の誘電率の変化に興味を持っております。先生の研究室のホームページを拝見し、御教授 いただきありがとうございました。

ホームページに周波数と誘電率の変化のグラフが掲げられてありますが、これについての詳しい説明は先生の御著書の「応用物性(オーム社)」に記載されてますでしょうか? 特に、誘電率が一度上昇して急に下降し、再度上昇に転じ安定する部分が、実測データとして存在するのかが気になっております。

この点についての記載が「応用物性」あれば、この本で勉強したいと考えております。記載の有無(購入の為)、実測データの有無について教えていただければ幸いです。よろしくお願い申し上げます

Date: Fri, 07 Sep 2001 15:25:16 +0900

A1: M 様、佐藤勝昭です。メールありがとうございます。光照射による誘電率変化は難しい問題ですね。構造的な変化とか、トラップされた電子状態の変化を伴いますので、単純な話ではすまないようです。

・さて、おたずねの件ですが、誘電率の周波数分散のグラフは、拙編「応用物性」にもあるのですが、バラバラになっているので見にくいので、むしろ佐藤勝昭・越田信義著「応用電子物性工学」(コロナ社、1989年初版)の第2章2.7節の方がお勧めです。

・また、佐々木昭夫著「現代電子物性論」(オーム社1981)の4.1.5節には、式を使った詳細な記述があります。誘電率の分散曲線のうち、配向分極が消滅しイオン分極に移る部分はデバイ型の分散で、イオン分極が消滅し電子分極のみになる部分はローレンツ型の分散になります。電磁波の電界によるイオンの振動が付いていけなくなる周波数で、後者の分散がおきます。光学フォノンとフォトンとの共鳴状態がおき、ポラリトンと呼ばれます。

・実測データは古くから多くのデータの集積があります。たとえば、Palik の Handbook of Optical Constant of Solids I,II(Academic Press, 1985, 1991) や Landolt-Boernstein のシリーズに載っています。

Date: Fri, 07 Sep 2001 16:53:34 +0900

AA: M です。お世話になります。早速、ご丁寧な解説をありがとうございました。ご紹介頂いた本を入手して、勉強してみます。それで理解できないようでしたら、またお手数を掛けるかもしれません。どうもありがとうございました。

#### 345. ポリエチレンの比誘電率

Date: Sun, 11 Apr 2004 14:30:13 +0900

Q1: 私は M 社の O というものです。同軸ケーブルの静電容量を計算しようとしているのですが、ポリエチレンの比誘電率が 2.2 ~ 2.4 と曖昧なため、どの値で計算したらいいか分かりません。ポリエチレンの比誘電率を教えてください。

また、その情報が掲載されているサイトもあれば教えて下さい。

-----  
Date: Sun, 11 Apr 2004 15:41:29 +0900

A1: O様、佐藤勝昭です。ポリエチレンの誘電率は、密度によって異なるようです。

<http://www.sdplastics.com/polyeth.html> によれば low density では 2.25-2.35, high density では 2.3-2.35 (at 1kHz) と書かれています。またラミネートされた場合に厚くなるほど誘電率が下がる傾向が知られています。

-----  
Date: Sun, 11 Apr 2004 16:14:23 +0900

Q2:佐藤勝昭様、返信ありがとうございます。

密度が変化することで、誘電率はどうか変化するのか、誘電率と密度の関係を教えてください。

-----  
Date: Mon, 12 Apr 2004 20:20:41 +0900

A2: O様、佐藤勝昭です。誘電率と密度の関係はたぶん比例するのではないかと存じますが、温度・周波数その他の因子も大きいようです。また、強度を稼ぐために架橋を進めているものがありますが、これなどは誘電率を下げている可能性があります。したがって、ケーブルの設計に際しては、実際にお使いになる材料についてメーカーに問い合わせるのがよいのではないかと存じます。

-----  
Date: Mon, 12 Apr 2004 20:36:10 +0900

A2': O様、佐藤勝昭です。有機電子材料が専門の本学有機材料化学科の臼井助教教授に問い合わせたところ、ポリエチレンの誘電率は、物質定数ではないので、対象とするもの毎に測定しなければならないというお返事を頂きました。完全にアモルファスの材料なら、誘電率を特定できますが、ポリエチレンはアモルファスと結晶とが混合した状態であり、混合の程度はものによって異なるので、誘電率もばらついており、幅のある値を示すのだそうです。

#### 472. 強誘電体の誘電率

Date: Thu, 18 Nov 2004 11:39:47 +0900

Q: 佐藤先生、初めまして。T社のTと申します。佐藤先生のQ&AのHPは、お忙しい中の熱心なご回答に、いつも感謝の気持ちで拝見しております。

さて、私は現在、強誘電体微粒子を用いた機能性薄膜を作成する試みを行おうとしています。強誘電体の情報を収集している中で、疑問に思うことがありました。

強誘電体の強誘電相は、内部電場によって、分極成分の動きが、基本的に凍結された状態だと思うのですが、たとえば、教科書に載っていますBaTiO<sub>3</sub>の(3段階あるようですが)最低温域のT<sub>c</sub>の下でも誘電率が約1000、またKDPでもT<sub>c</sub>以下で誘電率が1000以上の値を示しています。

普通のイオン結晶の誘電率が室温で10ぐらいであることを考えますと、上記の強誘電相では、弱い外電場にさえ、十分大きな分極が起こることを意味していると思います。これは、強誘電相の「秩序状態」という描像と矛盾しているような気がしますし、このような「揺らいだ状態」と「秩序状態」がどのように共存しているのかも不思議です。

いくつか教科書を当たってみました(キッテル、アシュクロフト・マーミン、フレイリッヒ誘電体、強誘電体と構造相転移(裳華房)、誘電体(培風館)、他洋書など)、この強誘電相の常誘電的(?)振る舞いについての記述は見当たりません。この現象を、どのような機構として捕らえるべきか、ご存知でしたらお教えくださりますと幸いです。宜しくお願い致します。

-----  
Date: Thu, 18 Nov 2004 12:50:35 +0900

A: T様、佐藤勝昭です。

ご質問は、強誘電体の自発分極がなぜ外部電界に依存して変化するかということですね。

このような現象は、強磁性体でも同じことが起き、いわゆる磁気ヒステリシスループを描くことはよく知られています。磁気異方性の小さな強磁性体では保磁力が小さくてわずかな磁界でも磁束密度は大きく変化します。この変化率を透磁率と呼んでいます。パーマロイ(Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>合金)はゼロ磁界における透磁率が非常に大きいので高い透磁率(permeability)をもつ合金(alloy)という意味でpermalloyと呼ばれています。強磁性では本来すべての方向に磁化がそろっているはずなのにゼロ磁界でほとんど残留磁化を持たないことが起きるのでしょうか。それは、磁性体が異なる磁化方向をもつ「磁区(domain)」に分かれて全体として打ち消しているからです。

これと同じような現象が強誘電体にも起こります。そもそも強誘電性をferroelectric というのは、ferromagnetic(強磁性)のアナロジーなのです。強磁性の自発磁化M<sub>s</sub>と同様、強誘電体は大きな自発分極P<sub>s</sub>を持っています。強誘電体の初期状態で分極がゼロなのは、強磁性体のdomainと同じく誘電体でもdomainがあるからです。この業界ではdomainに「分域」という訳語を付けています。わずかな電界ΔEを加えてもこの分域の移動や回転が起きるので全体の分極Pが大きく変化(ΔP)するのです。ΔP/ΔEが誘電率として働くので、大きな

誘電率を示すのです。

この値は、物質定数ではなく、分域の出来方に依存するので、試料の作製の仕方、処理の仕方が変わります。因みに強磁性体における大きな透磁率などの現象は、技術磁化(technical magnetization)と呼ばれています。従って、強誘電体でも「技術分極」と名付けるべき現象が起きているとお考え下さい。

分域については Kittel の Introduction to Solid State Physics にも載っています。(たとえば 7th edition p408 の Fig22 に写真が掲載されています。

-----  
Date: Thu, 18 Nov 2004 13:38:36 +0900

AA: 佐藤先生、早速の、しかも大変詳細なご回答を下さり、本当に有難うございます。強誘電体の分極域の極性反転は、かなり高い電位を印加しないと起きないのでは、というイメージを持ってしまっておりました。確かに、強誘電体でも、磁性体の保磁力に相当するものが小さければ、外場の強さに係らず、大きな分極を起こすことができるということなのですね。改めて、ヒステリシスループの図も見て、納得いたしました。「技術磁化」という言葉も初耳で、大変勉強になりました。今後ともご指導の程宜しくお願いいたします。有難うございました。

### 695 薄膜の誘電率の光学的決定法

Date: Tue, 13 Dec 2005 19:29:22 +0900

Q: はじめまして、N 大学 4 年 W と申します。この度は貴HPの情報を聞き、現在抱えている問題についてのご質問をさせていただきたく、メールさせていただきます。

現在、私の研究室では主に薄膜の作成と分析・応用をテーマとして活動しているのですが、分光光度計を用いた測定で得られる透過率曲線と膜の誘電率との間には関係があるのでしょうか？

以前、干渉縞から誘電率を求めることが出来るといった話を耳にしたことがあったのですが、その方法についてお教えいただけないでしょうか？

-----  
Date: Wed, 14 Dec 2005 09:52:29 +0900

A: W 君、佐藤勝昭です。

透明物質であれば、薄膜の干渉縞のスペクトルから屈折率  $n$  を求める方法は簡単で、薄膜関係のハンドブックに載っています。吸収のある物質では、エリプソメトリで屈折率  $n$  と消光係数  $\kappa$  が求まります。光の振動数における比誘電率  $\epsilon$  の実数部  $\epsilon'$  と虚数部  $\epsilon''$  はそれぞれ、 $\epsilon' = n^2 - \kappa^2$ 、 $\epsilon'' = 2n\kappa$  で与えられます。透明物質なら  $\kappa=0$  ですから、 $\epsilon$  は実数で  $\epsilon = n^2$  です。

この値が、直流(DC)での誘電率に等しいかということとそれほど簡単ではありません。一般に誘電体における DC の誘電率には、

(1) 界面分極、(2) 配向分極、(3) イオン分極、(4) 電子分極からの寄与があります。これらの寄与は、周波数によって異なります。可視光領域では、(1)-(3)の寄与はありませんから、(4)の寄与だけになります。

シリコンのような等極性の物質では本来(1)-(3)の影響はありませんから光学的に見積もった誘電率は、直流の誘電率にほぼ等しいです。

イオン結晶の場合は(3)イオン分極の効果がかなり大きいですし、液晶のように永久双極子を持つ場合には(2)配向分極の効果が大きく、セラミクスのように粒界があるものでは(1)界面分極の効果も加わるので、光学測定から求めた誘電率と直流の誘電率は一致しません。

シリコンの例で言うと、直流の比誘電率は  $\epsilon=13$ 、一方透明領域での屈折率は  $n=3.55$  (1eV)なので、 $n^2=12.6$  とほぼ一致します。

一方、NaCl では、直流の誘電率は  $\epsilon=5.9$  ですが、屈折率は  $1.54$ (2eV)なので  $n^2=2.37$  となり直流誘電率と全く合いません。

-----  
Date: Wed, 14 Dec 2005 10:34:29 +0900

AA: N 大 W です。迅速、且つ丁寧なご返答ありがとうございました。

また不明な点が出来ましたらお世話になると思いますので、よろしく申し上げます。

### 721 水、氷、雪の誘電率

Date: Sat, 14 Jan 2006 10:02:55 +0900

Q: お世話になります、K と申します。物性なんでも Q & A を見まして、メールを書いております。

仕事とは関係ないのですが、氷の厚さの変化を検出する手段に良い方法がないか、考えております。

冬、北海道の糠平湖では穴を開けてワカサギ釣りを多くの方が楽しまれています。しかし、湖の中に温泉の沸いている場所やガスが発生する場所があるそうで、通称"ガス穴"という穴がところどころにできています。毎年、そのガス穴に足を落としてケガをする人があり、ガイドの方から、「ガス穴を探知するレーダー見たいなものが作れないでしょうか」と、相談されています。弊社内でもコンクリートレーダーなど、内部に金属

のあるものは検出するものを作っている部署もあるのですが、私は無線機の設計が仕事で物体の検出技術を検討したことがありません。ただ、発振回路の動作を考えると誘電率の変化を利用して測定できないだろうかと考えております。

そこで質問なのですが、水-氷-雪の比誘電率はどのくらいの差があるか御存知ないでしょうか。ネットで検索してもうまく見つけることができませんでした。雪は空気の含有量によって変動は大きく一概には言えないことは予想しております。また、水も純水は不導体と記憶していますが、湖水はわずかな伝導性があると思います。

何かヒントになるようなことを御存知でしたら、御教授ください。宜しく御願ひ致します。

---

Date: Sat, 14 Jan 2006 11:17:47 +0900

K 様、佐藤勝昭です。

水の誘電率は約 80、これに対し氷の誘電率は約 100 です。

古い文献ですが、 Marcus E. Hobbs, Mu Shik Jhon, and Henry Eyring : The dielectric constant of liquid water and various forms of ice according to significant structure theory; Proc Natl Acad Sci U S A. 1966 July; 56(1): 31-38. に詳しく載っています。直流での誘電率は、水と氷の差が小さいので区別を付けるのは難しいかも知れません。なお、マイクロ波を使った測定が M. Hallikainen らによって行われています。これによれば、マイクロ波領域での誘電率は 3.2 程度ということです。

一方、マイクロ波領域での水の誘電率は 70 程度あります。(http://www.lsbu.ac.uk/water/microwave.html)

従って、マイクロ波を用いれば、水と氷の区別はできるでしょう。

なお、コロラド大の HP によれば、雪に関しては、空気と水と氷の混合物として取り扱うべきであるとされています。

このサイトでは、氷についてマイクロ波での値を紹介しています。

---

Date: Mon, 16 Jan 2006 09:01:26 +0900

AA: お世話になります、K と申します。佐藤先生、早速の御回答ありがとうございます。

国内の文献で探そうとしたのが間違いで、海外に目を向けると、色々な情報が出てくるのですね。インターネットの便利さを如実に感じております。いただいた情報を活用して、うまく検出器にまとめたと思います。ありがとうございました。

### 738 BaTiO<sub>3</sub>の比誘電率

Q: 初めまして、Y 大学 4 年の T と申します。

HP いつも拝見させていただいております。物性なんでも Q&A を見て質問がありましてメールしました。

私は強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>(BT) とリラクサー強誘電体 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN)、Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT) を作製し、比誘電率の周波数依存性を測定しているのですが、どの物質もどうも比誘電率が大きな値になりません。

周波数 1KHz、電圧 1V かけて BT でキュリー温度 T<sub>c</sub> で 750 くらい、PMN で 450、PMN-0.2PT で 1500 の値しか示しません。これは低すぎると思うのですが、一般的に多結晶の場合、比誘電率は BT、PMN、PMN-PT はどのくらいの値になるのでしょうか？

文献等によっているのは単結晶ばかりで比較が難しい状態です。また、大きな比誘電率を得られない原因として、試料の密度やパイロクロア相とよばれる不純物が X 線に見られるからだと考えているのですが、これは正しいのでしょうか？もっと重要な所を見落としているのでしょうか？

いきなりのメールで長々と申し訳ありません。どうぞよろしくお願ひします。

---

Date: Fri, 27 Jan 2006 19:52:09 +0900

A: T 君、佐藤勝昭です。

セラミクスであっても、比誘電率は 1000 以上の値をとるはずで、強誘電相における比誘電率は、分域の境界(domain wall)の移動により決まります。多結晶体を構成している結晶粒が均一でないと、分域がそこで引っかかって動かないということがあつたのではないかと存じます。

Dy など添加物によって粒成長を抑えることで、高い比誘電率と耐圧を得るための試みが報告されています。Y. Pu, W. Chen, S. Chen, Hans T. Langhammer: Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics, Cerâmica 51 (2005) 214-218 (http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n319/26794.pdf) をご参照ください。

---

Date: Fri, 27 Jan 2006 20:47:59 +0900

AA: Y 大学 4 年の T です。お忙しい中早速返事をいただきましてありがとうございます。

やはりかなり比誘電率が低いと言うことがわかりました。教えていただいた事を早速試してみようと思います。また、なにかありましたらよろしくお願ひします。

## 810 誘電体の絶縁性

Date: Tue, 4 Jul 2006 10:37:38 +0900

Q: 佐藤先生

はじめてメールさせていただきます。

小生、T\*\*株式会社で薄膜を用いた電子デバイスの開発に従事しておりますMと申します。

最近になり、誘電薄膜の開発を担当することになりましたが、先日別部門のエンジニアから、キャパシタ構造にした場合、同じ誘電材料なのに薄膜になると薄くても電氣的絶縁がとれるのは何故?と問われました。

例えば、焼結体で作製されたコンデンサなどは、せいぜい誘電体の厚みは薄くても数  $\mu\text{m}$  程度にしか薄くできないと記憶しておりますが(一般的には、数十  $\mu\text{m}$  ですかね?)、同様の構造を薄膜の誘電材料で作製すれば、数百  $\text{\AA}$  程度にまで薄くしても絶縁はとれます。

その時は、バルク材(焼結体)だと粒界があるため、どうしてもそこから絶縁がやぶられるから、と答えましたが、あとになって考えるとそれだけではないような気がしてきました。

薄膜の場合、あくまで個人的経験からすると、どうしても **Stoichiometry** にはなりづらく、アモルファスライクな構造になることが多いのですが、それも絶縁性には影響があるのでしょうか。

まったくの素人的な発想で恐縮ですが、ご教授いただけましたら幸いです。また、参考書等でお勧めの本がございましたら、併せて教えていただきたいと存じます。宜しくお願い致します。

-----  
Date: Tue, 4 Jul 2006 14:44:09 +0900

A: M様、佐藤勝昭です。

焼結体と薄膜の絶縁性の違いはいろいろ考えられます。

(1) 粒径、粒子間のすきまの違い

焼結体セラミクスの場合、一般に結晶粒径が数  $\mu\text{m}$ ~数十  $\mu\text{m}$  と大きく、結晶粒と結晶粒の間には比較的大きな(数  $\mu\text{m}$ )の隙間があります。この部分に、水分やさまざまな不純物が付着して電流の通路になります。一方、数百  $\text{\AA}$  の薄膜であれば、粒径も数百  $\text{\AA}$  の程度ですし、粒間距離も数  $\text{\AA}$  とかなり密なので少なくとも水分子が隙間に入り込むようなことはありません。従って、粒界を通して電流の通路ができることが少ないと考えられます。

(2) 製造過程の清浄度、原料の純度の違い

一般に焼結体セラミクスは通常の非清浄環境かつ大気中で作成されるのがふつうです。原料もせいぜい 3 nine 程度のものが使われると思います。

これに対して薄膜は、主として真空雰囲気中で、酸素も純度の高いものを制御して導入されます。原料も 5 nine の純度のものを使うことが多いと思います。従って、不純物濃度は焼結体の方が薄膜より 1 桁以上高いと思います。

不純物は、結晶粒中の原子を置換してドナーやアクセプタになり、その粒子の導電性を高くします。あるいは、焼結の過程で不純物が拡散して粒界に集まり、電流の通路になることも考えられます。

(3) 結晶性の違い

酸化物のストイキオメトリからのずれは、主として酸素欠損によってもたらされます。大気中で作成されるセラミクスに比べ、真空中で作成される薄膜は酸素欠損が形成されやすいので、薄膜ではストイキオメトリからのずれが起きやすいのです。しかしこのことが直ちにアモルファスの形成に結びつくとは思えません。むしろ、薄膜では焼結体に比べ低温で製膜されるため、アモルファスになりやすく、アモルファスの海に結晶粒が浮かんでいるような形状で、そのため、粒界に隙間がないという可能性があります。隙間がないので、電流の通路ができにくいのは(2)と同じです。結晶粒の部分はストイキオメトリになっているが、アモルファスの部分はストイキオメトリからずれているのではないのでしょうか。しかし酸素欠損は導電性のもとになりますので、この効果はあまり大きくないのではないのでしょうか。

-----  
Date: Tue, 4 Jul 2006 15:09:06 +0900

AA: 佐藤先生

早々のご回答に感謝いたします。

粒経サイズの違いや不純物により絶縁性が異なることが理解できました。

これからも、宜しくお願い致します。

どうもありがとうございました。

連絡先：独立行政法人 科学技術振興機構(JST) イノベーション推進本部  
〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル  
(2009年 11月 14日)