

BaTiO₃-Fe₃O₄ 複合材料の等価回路

山 崎 貴*・宮 本 正 章**

Estimation of the Equivalent Circuit of BaTiO₃-Fe₃O₄ Composite

By Takashi Yamasaki* and Masaaki Miyamoto**

Synopsis: Ceramic composite of BaTiO₃-Fe₃O₄ was prepared. AC admittance measurements and analysis were made on this sample over a wide frequency range from 10 Hz to 10 MHz. From these analysis it is found that equivalent circuit of this sample is consist of frequency-dependent complex admittance component ($Y_1 = (a + jb)\omega^\alpha$) and DC bias-dependent conductance component in parallel.

When $2\tan^{-1}(b/a) = \alpha\pi$, this result is consistent with the Cole-Cole's circular arc law. This means that the relaxation time of this sample is distributed.

要旨: BaTiO₃-Fe₃O₄ セラミック複合材料を作り、交流電気伝導特性の測定を行った。複素アドミッタンスの解析により、この材料の等価回路は周波数の α 乗 ($\alpha=0.72$) に比例する複素アドミッタンス ($Y_1 = (a + jb)\omega^\alpha$) を持つ要素と、直流バイアスに依存するコンダクタンスの並列回路で説明できることが分かった。更に、この結果は $2\tan^{-1}(b/a) = \alpha\pi$ が成立し Cole-Cole の円弧則に従って緩和時間が分布しているものと思われる。

1. 緒 言

2つの相を有する固体において、10個の重要な結合パターンが存在することが R. E. Newnham¹⁾等の研究によって知られている。そのうち結合パターン 3-0 を持つ BaTiO₃-Fe₃O₄ セラミック複合材料を作成した。BaTiO₃, Fe₃O₄ はそれぞれ強誘電体、強磁性体としてよく知られている物質である。強誘電体—強磁性体複合材料の特性として、その見掛けの誘電率を磁界によってコントロールできる可能性が考えられる。同様な複合材料としては J. Boomgaard 等が NiFe₂O₄-BaTiO₃²⁾, CoFe₂O₄-BaTiO₃³⁾ で研究を行っている。複合材料においてその誘電特性、特に誘電率を検討する際に、その等価回路をどのように評価するかが重要となってくる。本研究では、我々の作製した BaTiO₃-Fe₃O₄ 複合材料の等価回路をアドミッタンス測定データから検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 試料作製

まず Fe₃O₄ 粉末 (99.9%, フルウチ化学製) に微量の蒸留水を含ませてアルミナ板の上に乗せ、そのアルミナ板を振動させて造粒することにより Fe₃O₄ 粒子を作る。Fe₃O₄ 粒子は乾燥させた後、窒素雰囲気中で2時間かけて電気炉中で焼結し徐冷する。焼結後、粒径をそろえるためにふるいを使って平均粒径0.8 mm, 0.3 mm, 0.1 mm の3つのグループに分ける。このうち本研究においては0.3 mm の粒径を使用した。ふるい分けをした Fe₃O₄ 粒子を BaTiO₃ 粉末 (BT-335, フジチタン製) と重量比にして1:1で混合した。この BT-335 の比誘電率は室温・低周波で 1600 ± 150 である。混合後、直径30 mm, 厚さ6 mm の円板形に加圧成型し、空気中に1250°Cで2時間焼結した。焼結後の試料は十分な焼き縮みを示し、顕微鏡観察でも Fe₃O₄ と BaTiO₃ の結合度も十分と思われるが、理論密度に対する相対密度は60~70%程度であった。円板形の焼結体は交流測定のためにダイヤモンド・カッターを用いて15 mm×5 mm×厚さ

*工学部電気工学科 助教授

Dept. of Electrical Engineering, Associate Professor

**工学部電気工学科 教授

Dept. of Electrical Engineering, Professor

0.8 mm の大きさで板状に切断し、両面に銀ペーストで電極付けをした。

2.2 測定

交流測定は I-V 特性の非線形性を考慮してかなり低い電圧で行うために、十分なシールドを施した試料ホルダーを用いた。また測定用ケーブルの持つ分布定数の影響を取り除くために、電圧端子は電流端子とは共有せずに試料両端から別に取り出した。測定は YHP-4192A LF インピーダンス・アナライザを GP-IB ケーブルを通じて HP-9836 デスクトップ・コンピュータに接続し、プログラム制御により行った。測定周波数は 10 Hz～10 MHz の範囲で対数的に変化させた。測定交流電圧は実効値 50 mV(rms) 一定で、直流バイアス電圧を 0, 2, 4, 6 V と変化させた。

3. 測定結果と考察

図 1 に複素アドミッタンス・プロットを示す。

直流バイアス電圧をパラメータとしてプロットしてあるが、パラメータの変化による差が見られず、一本の直線に重なってしまっているように見える。しかし、アドミッタンスの実数部 $\text{Re}(Y)$ と虚数部 $\text{Im}(Y)$ の対数を周波数の対数を横軸として別々に図示すると、直流バイアスの影響が顕著となる。その様子を図 2 と図 3 に示す。図 2 は実数部であるが、低周波領域 (10 Hz～1 kHz) では周波数 f に依存せずに一定の値をとり、印加されたバイアス電圧とともに増加していることが分かる。また高周波領域 (10 kHz～) では直流バイアス依存性はなくなり、逆に周波数依存性が顕著となり周波数とともにほぼ直線を描いて増加していることが分かる。この領域での直線の傾きは 1 よりもかなり小さく約 0.7 で

ある。このことはアドミッタンスの実数部がこの領域では周波数の約 0.7 乗に比例して増加していることを意味している。一方図 3 の虚数部は測定周波数の全領域で周波数とともに実数部の高周波領域とほぼ同じ傾きの直線を描いて増加しており、更に直流バイアス依存性がほとんど見られないことが分かる。

これらのデータを更に別の視点から見るために、インピーダンスに変換する。図 4 に複素インピーダンス・プロットを示す。

この場合には直流バイアス依存性が顕著に現れ、いずれも原点を通る円弧を描いていることが分かる。また、バイアス電圧とともに円の半径が小さくなり、更に特徴的なことはこの円の中心が実数軸上にはないことである。

アドミッタンスの場合と同様にインピーダンスの実数部 $\text{Re}(Z)$ と虚数部 $\text{Im}(Z)$ の周波数依存性を各々図 5 と図 6 に示す。

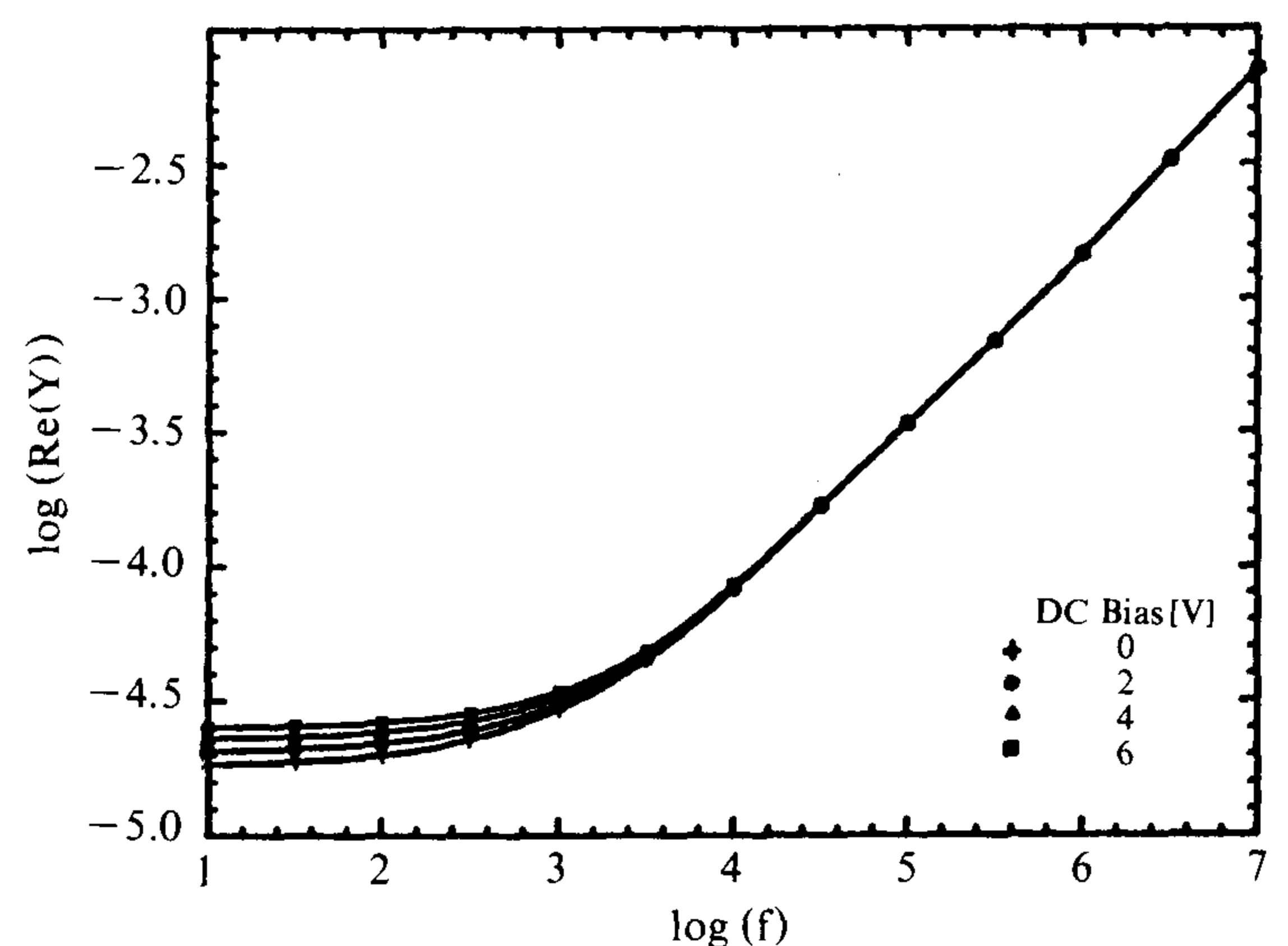


図 2 アドミッタンスの実数部の周波数依存性

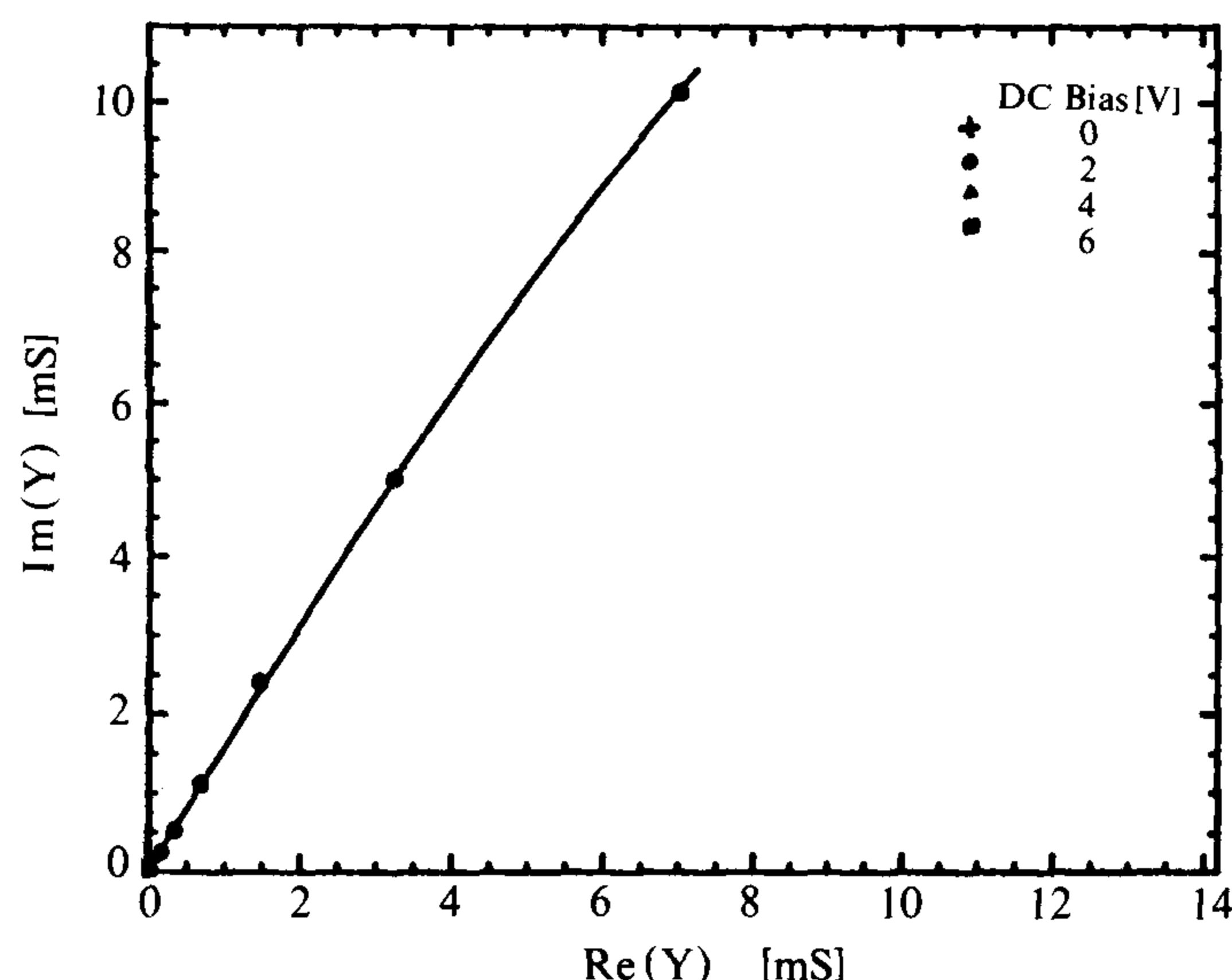


図 1 複素アドミッタンス・プロット

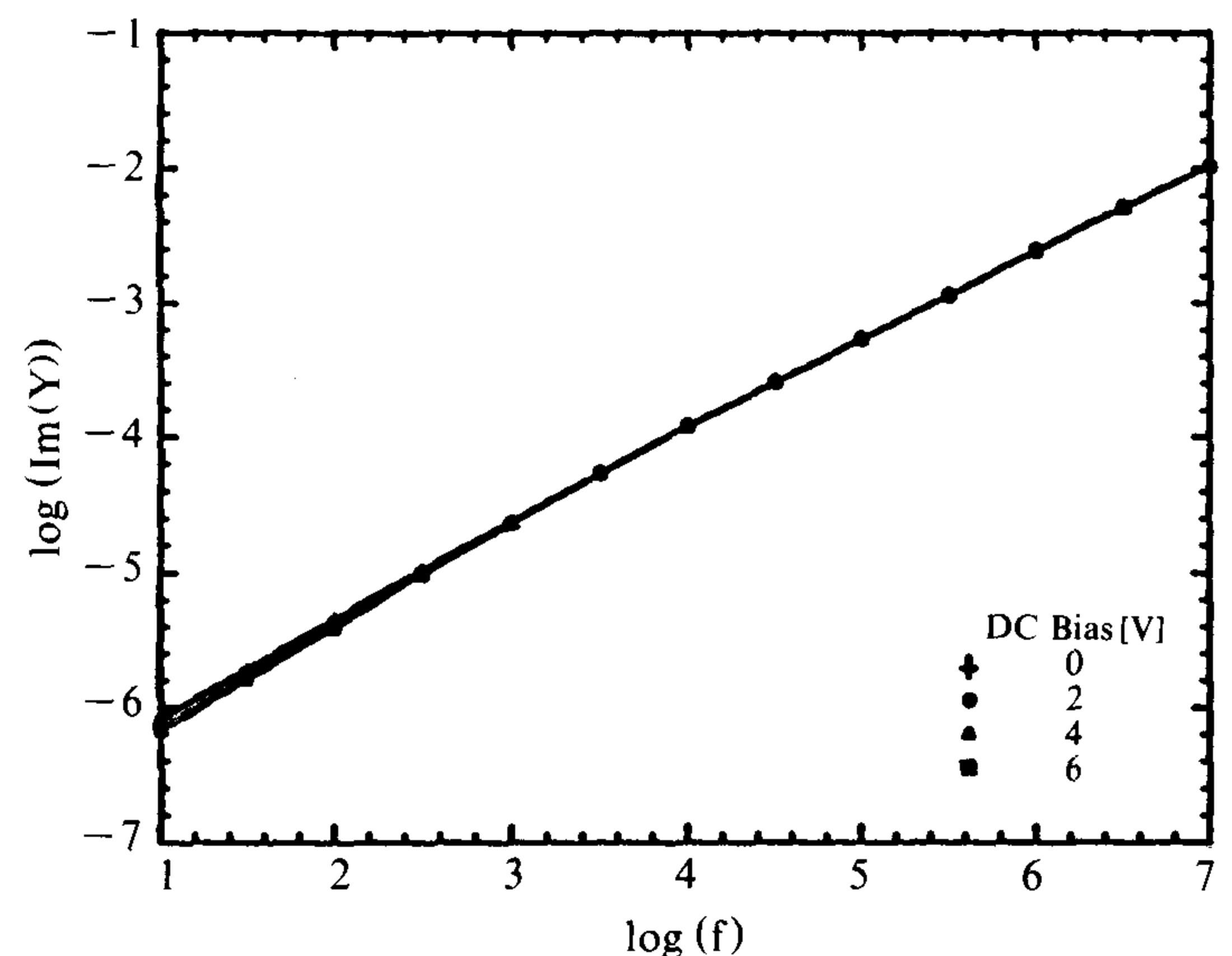


図 3 アドミッタンスの虚数部の周波数依存性

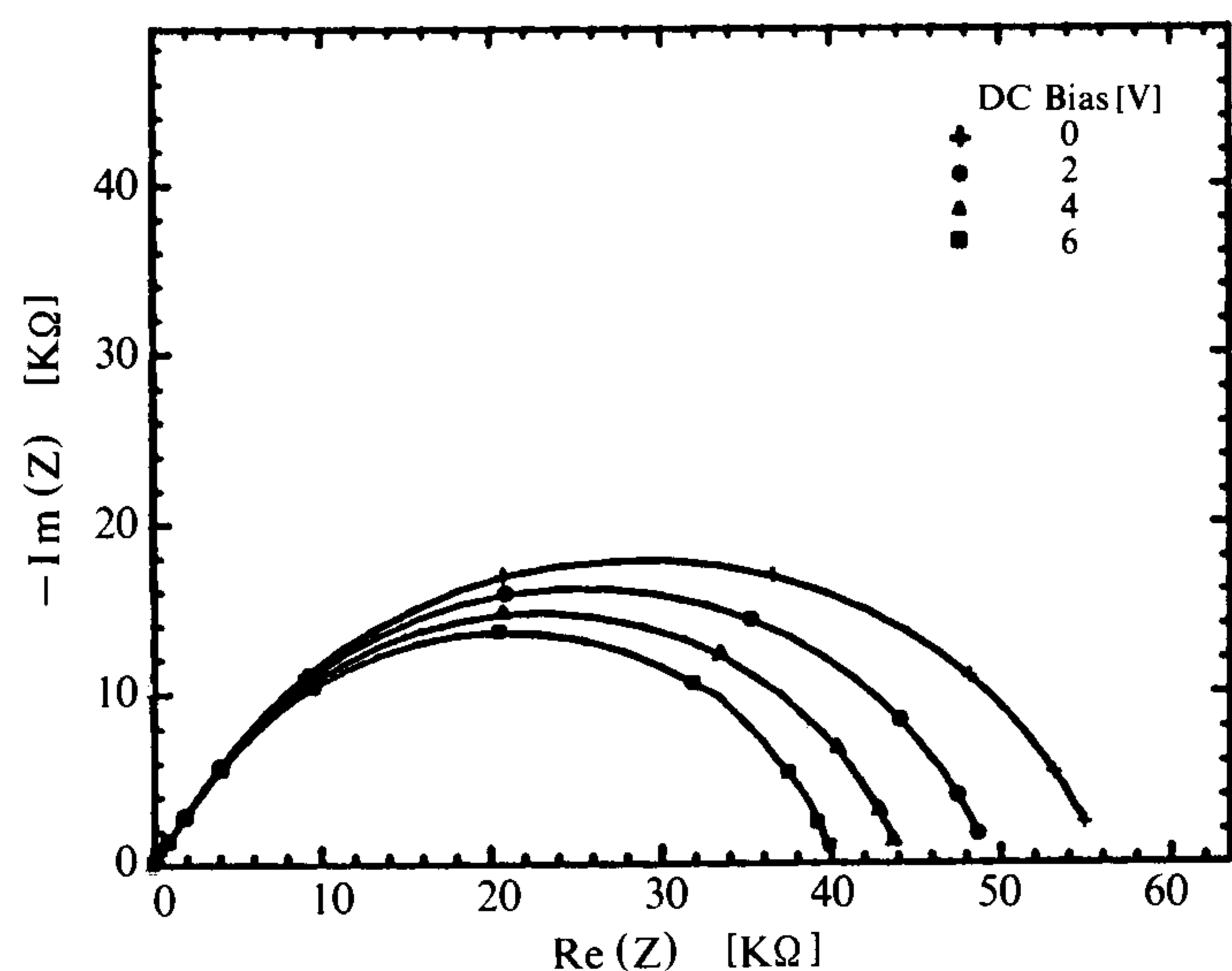


図4 複素インピーダンス・プロット

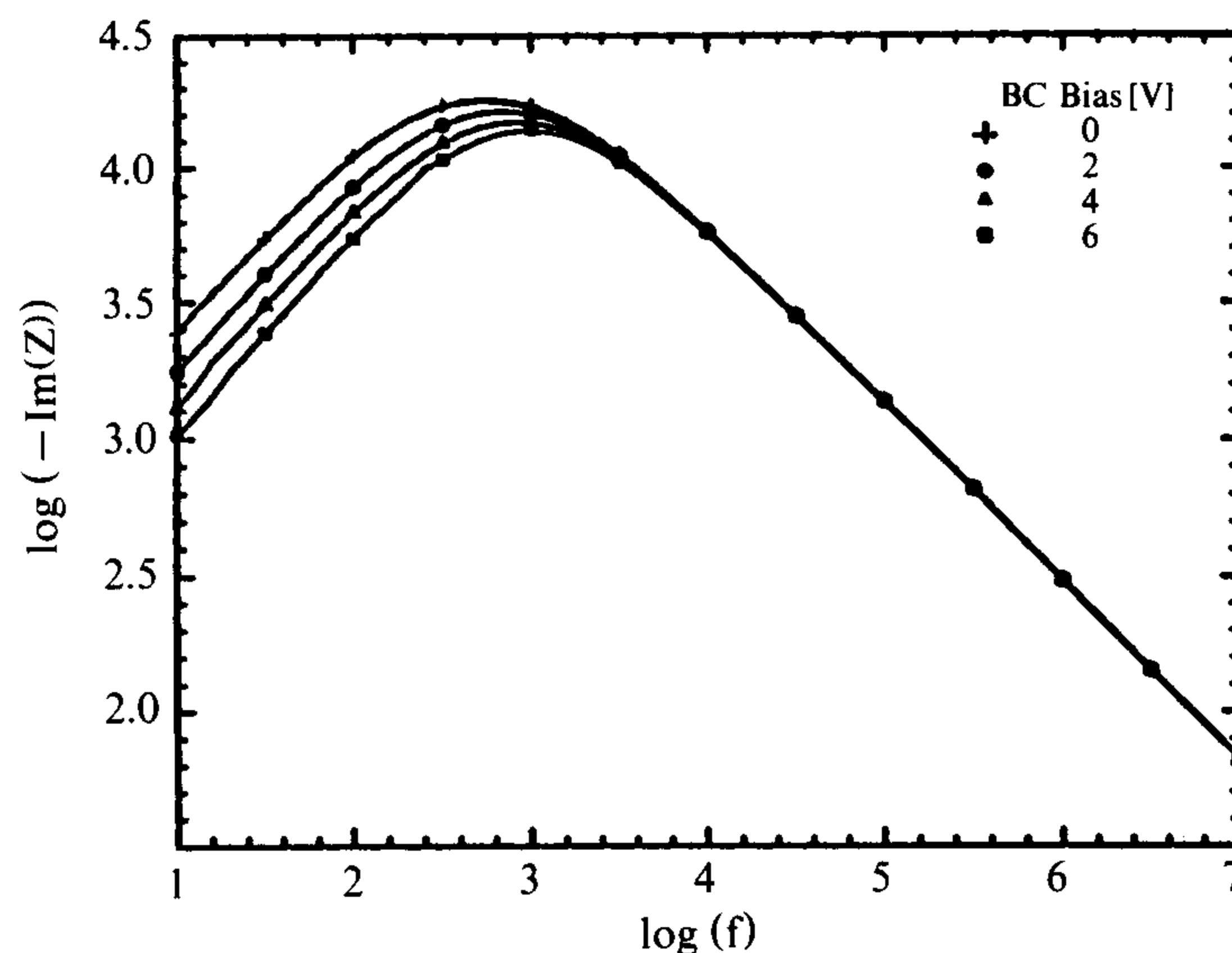


図6 インピーダンスの虚数部の周波数依存性

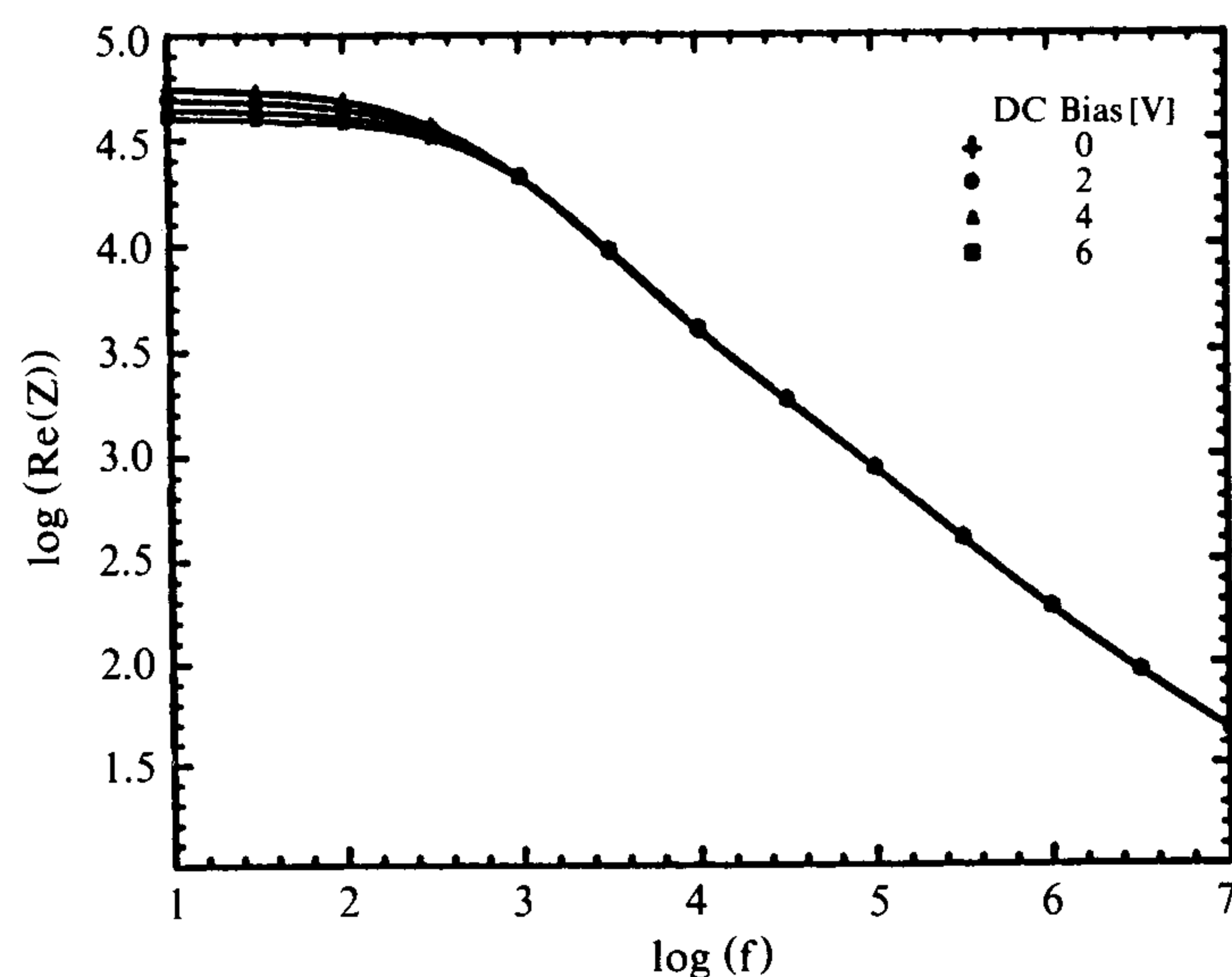
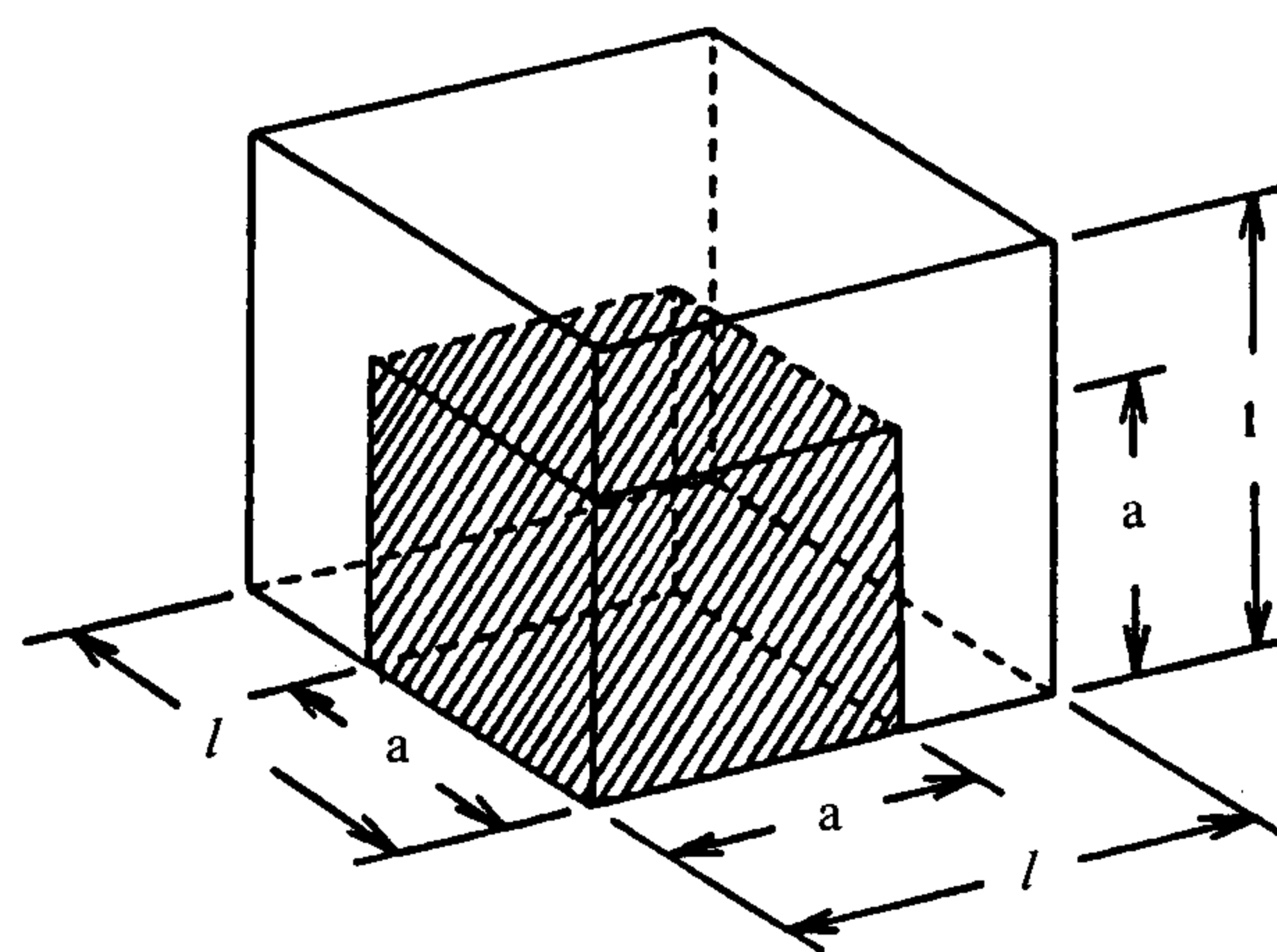


図5 インピーダンスの実数部の周波数依存性

図7 BaTiO₃-Fe₃O₄ の結合模式図 (Fe₃O₄ 粒子 1 個当たり)

3.1 BaTiO₃-Fe₃O₄ の結合パターンからの等価回路

図7は Fe₃O₄ 粒子 1 個当たりの結合状態の模式図である。斜線部が Fe₃O₄ でそれ以外の部分が BaTiO₃ である。

a^3 と $(1-a^3)$ は各々単位体積当たりの Fe₃O₄ と BaTiO₃ の体積を表す。これは混合重量比から求めることができる。この結合パターンから Fe₃O₄ を抵抗, BaTiO₃ をコンデンサとみなして等価回路を描くと, 図8のようになる。しかし, この等価回路の場合の複素アドミッタンスおよびインピーダンス・プロットは図9(a), 図9(b)のようになり測定データを説明できない。つまり, 少なくとも C_1 が理想的なコンデンサである限り, インピーダンスであれアドミッタンスであれ虚数部の無限大への発散を意味することになる。

不純物を含まない BaTiO₃ 場合にはほとんど理想的なコンデンサとみなしても良いが, この複合材料の場合には若干量の Fe イオンが不純物として BaTiO₃ 中に混入

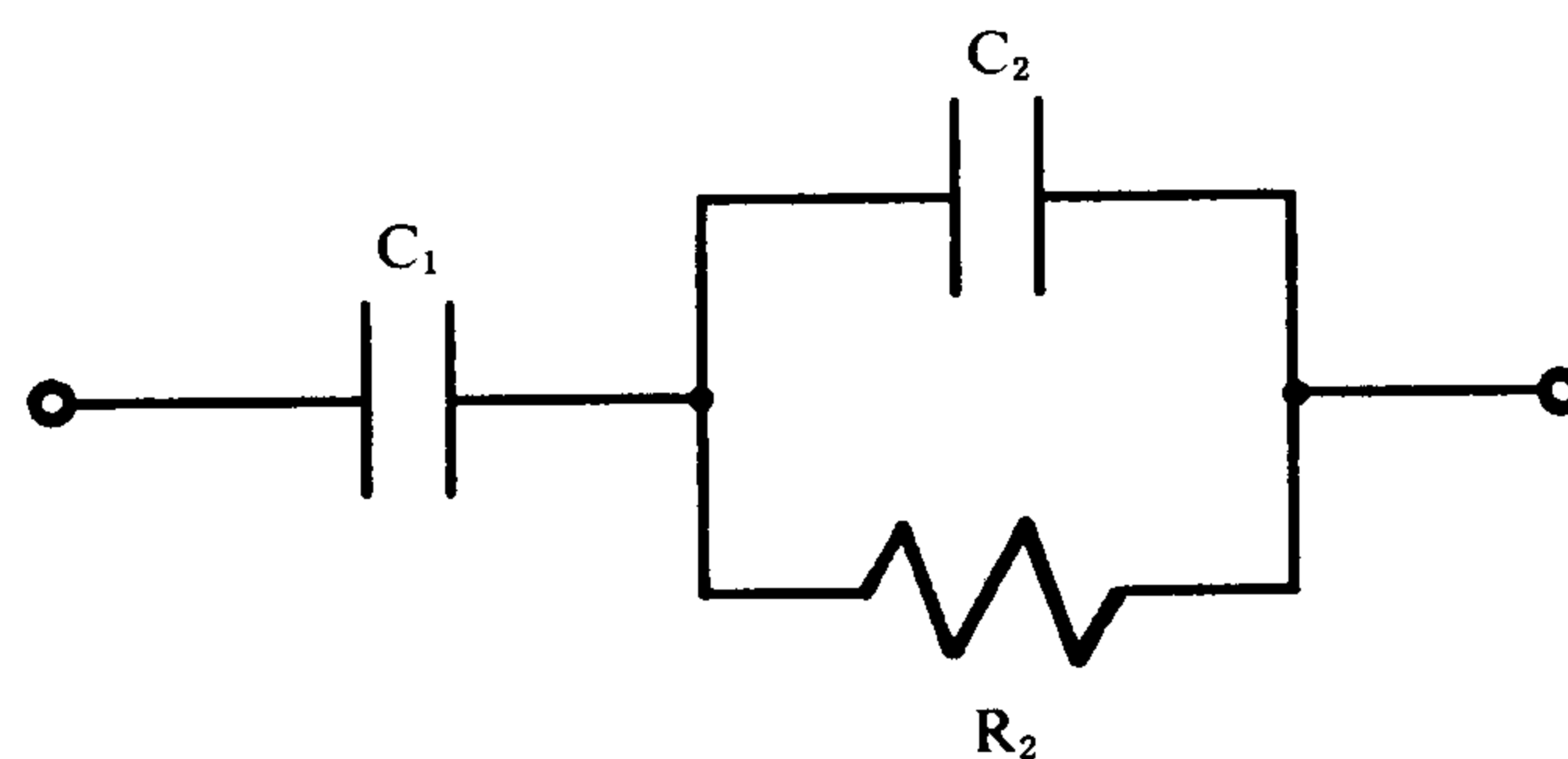


図8 結合模式図 (図7) から求めた等価回路

した結果, 導電性を持っている可能性も考えられる。従って, コンデンサ部分にある程度の導電性を考慮して抵抗が並列に存在すると考えると, 図10のようになり, これを単純化すると結局図11のようになる。

この等価回路の場合にはインピーダンスの虚数部が無限大に発散することはない。しかしこの等価回路でも測定データを十分に説明することはできない。その一つは, 実数軸と接する曲線は必ず実数軸に垂直になることであり, 実測データとは明らかに異なっている。また R-C 並列回路のインピーダンス軌跡は半円を描き円の

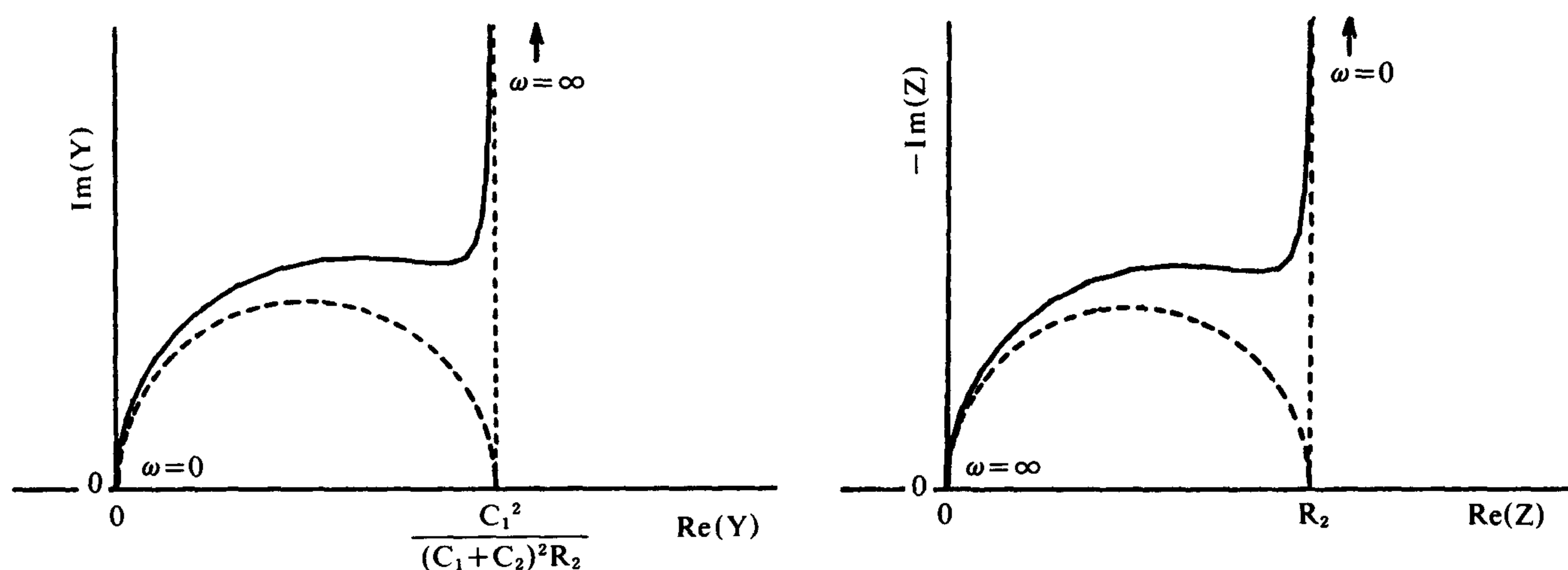


図9 図8の等価回路の(a)複素アドミタンス・プロットおよび(b)複素インピーダンス・プロット

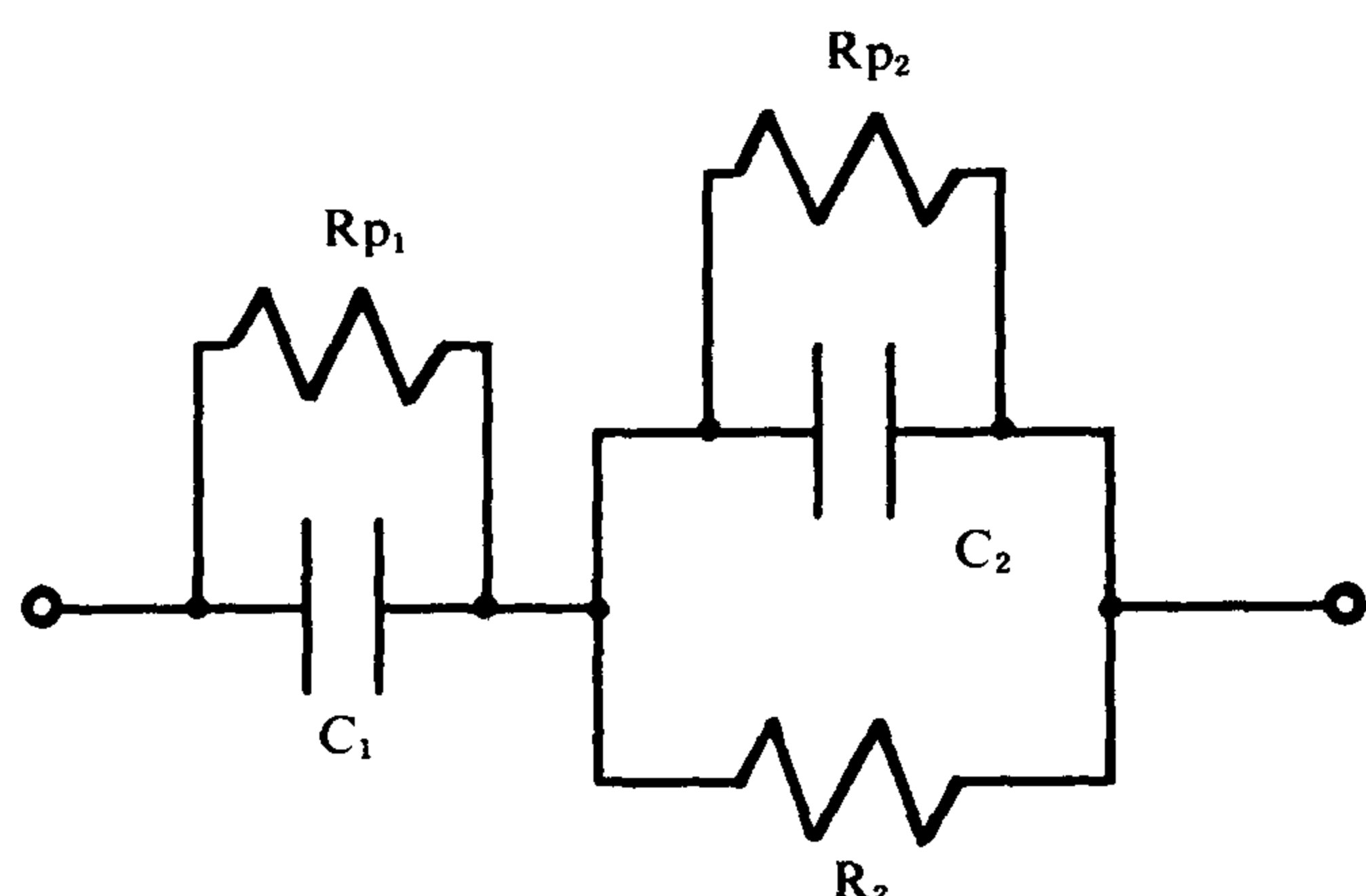


図10 コンデンサの並列抵抗を考慮した等価回路

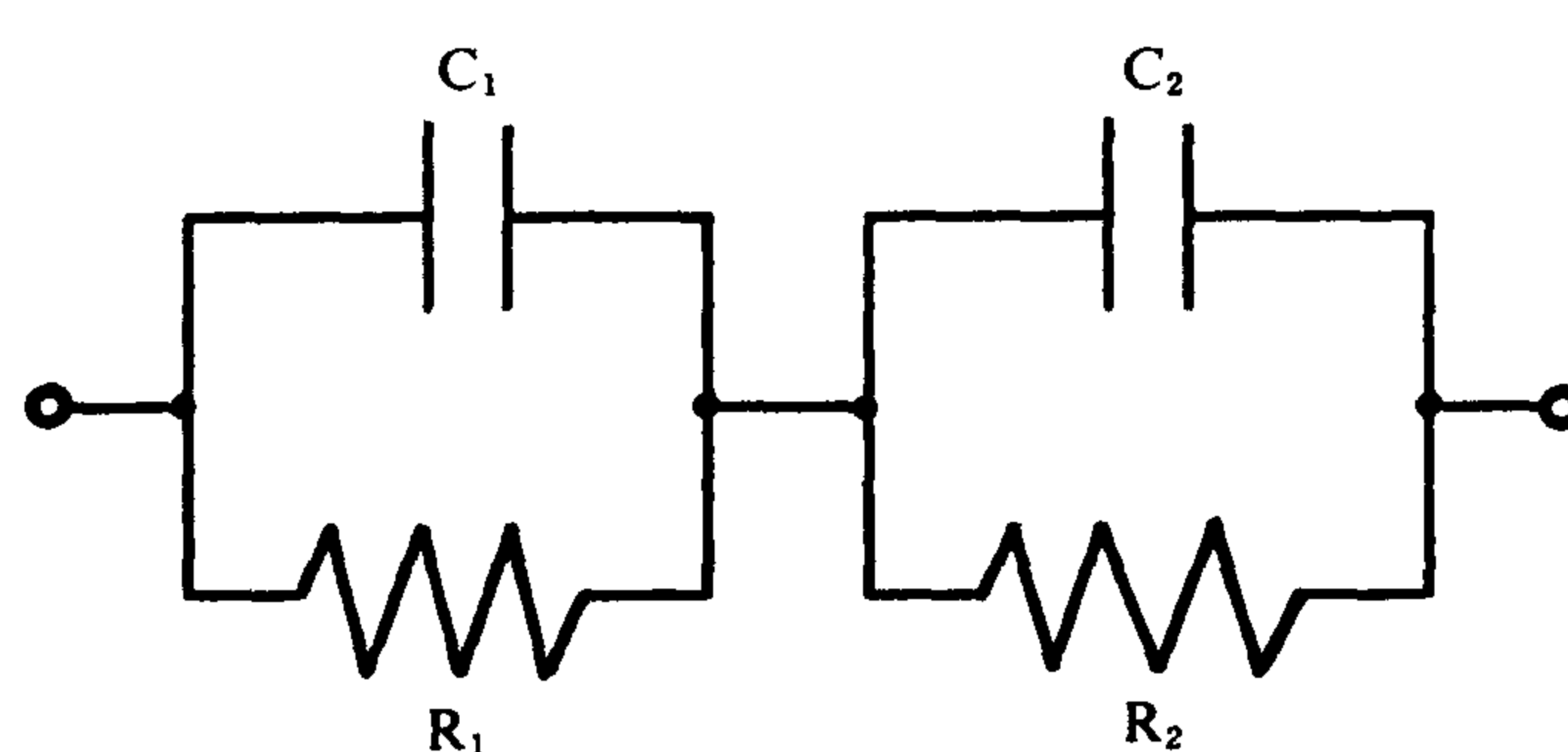


図11 図10を簡略化した等価回路

中心は実数軸上に存在する。

3.2 測定値からの等価回路の検討

図1の複素アドミタンス・プロットがほぼ直線を描いていることより、このアドミタンス Y_1 を次式の様に仮定する。

$$Y_1 = (a + jb)\omega^\alpha \quad (1)$$

ここで ω は角周波数を表し j は虚数を表すが、このままでは複素インピーダンス・プロットも直線となるので、この Y_1 に並列にコンダクタンス G を接続し、全体のアドミタンスを Y_2 、インピーダンスを Z_2 とする。

$$Y_2 = G + Y_1 = G + a\omega^\alpha + jb\omega^\alpha \quad (2)$$

$$Z_2 = \frac{1}{Y_2} = \frac{G + a\omega^\alpha}{(G + a\omega^\alpha)^2 + (b\omega^\alpha)^2} - j \frac{b\omega^\alpha}{(G + a\omega^\alpha)^2 + (b\omega^\alpha)^2} \quad (3)$$

(3)式の ω を0から ∞ まで変化させたときのベクトル軌跡を求めると、図12の様になり、虚数部が負の領域のみで円弧を描くことがわかる。

この円の中心は、

実数部 = $1/2G$

虚数部 = $a/2Gb$

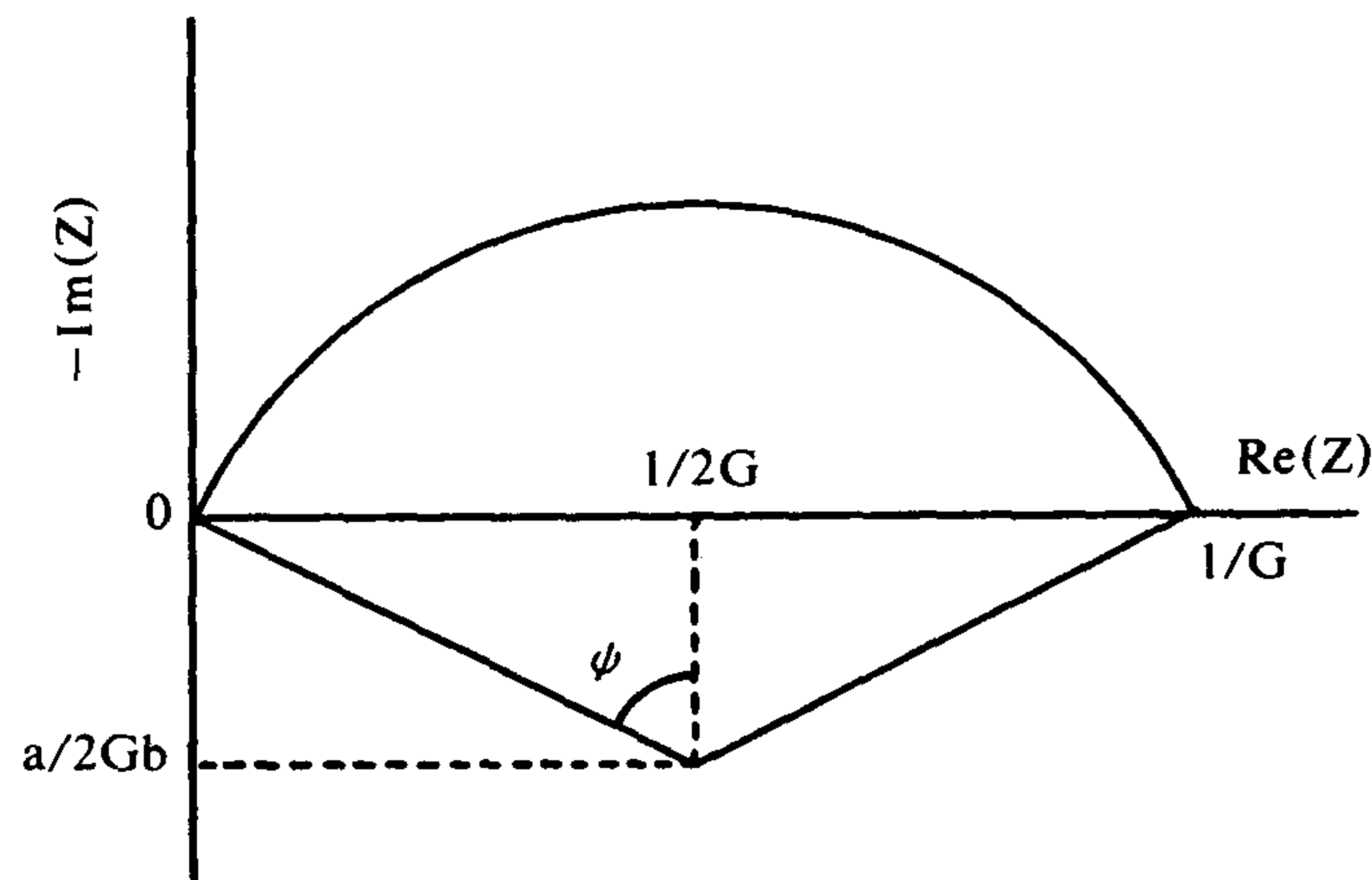


図12 (3)式の複素インピーダンス・プロット

半径は、 $\sqrt{a^2 + b^2}/2Gb$

となる。また扇形の中心角は $2\psi = 2\tan^{-1}(b/a)$ であり、円弧の一端は $1/G$ となる。このことから、複素インピーダンスプロット (図4) より円の中心・半径および G の値を求めると、図13および表1のようになる。この図および表から、並列コンダクタンス G の値はバイアス電圧に依存して増加することが分かる。いいかえれば、 Y_1 の並列抵抗がバイアス電圧とともに減少することになる。これは直流電流—電圧特性に非直線性があることを意味している。図13より扇形の中心角は130.8度であり $b/a=2.18$ となる。

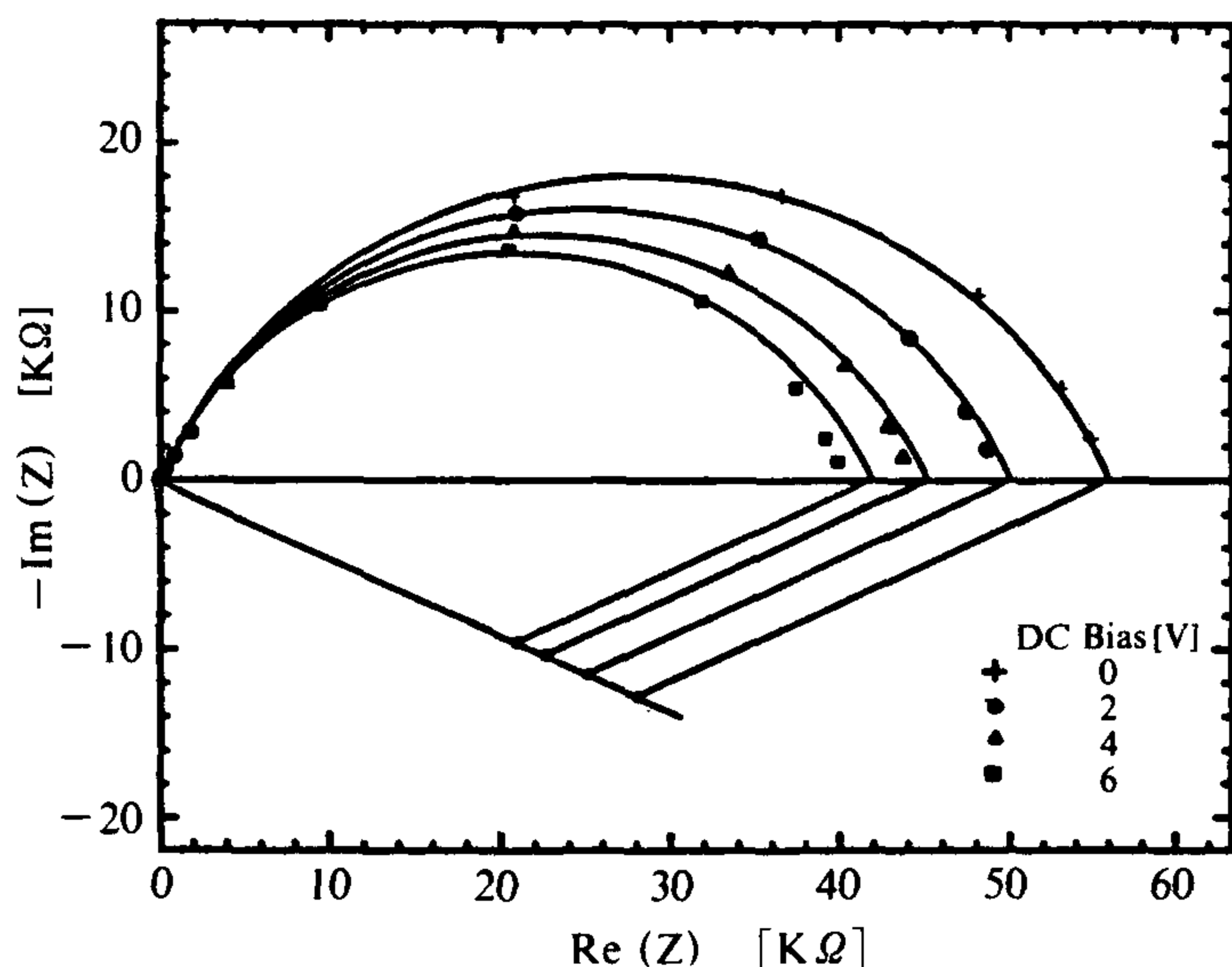


図13 測定値の複素インピーダンス・プロットが描く円弧の中心

次に Y_1 の周波数依存性、つまり(1)式の α の値を求めるために、接触抵抗等を考慮して Y_2 に直列に抵抗 R を入れて考える (図14)。

この R の値は周波数が低い場合には無視できる程度の値であるが、周波数が高くなって全体のインピーダンスが低くなると無視できなくなってくる。この値はインピーダンス・プロットの原点付近の外挿値からおおよその値を決め、その値の近辺で計算値の直線性が得られるようにフィットさせた。その結果 $R=15\ \Omega$ という値を得た。

この R と表1の G の値を用いて Y_1 の実数部と虚数部の周波数依存性を求めると、図15のようになる。若干のずれはあるが、この図の直線より Y_1 の a, b, α を求めると、次のようになる。

$$a = 1.89 \times 10^{-8}$$

$$b = 4.12 \times 10^{-8}$$

$$\alpha = 0.72$$

また、この a, b から、

$$b/a = 2.18$$

となり、図13から求めた値と全く同じになる。従って、本研究における $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合材料は、基本的には実数部・虚数部ともに周波数の0.72乗に比例する複素アドミッタンス Y_1 と、バイアス電圧に依存するコンダクタンス G の並列回路とみなすことができる。

3.3 複素アドミッタンス Y_1 の物理的意味

一般に固体の電気特性を解析する場合、その等価回路としては単純な集中定数系で行うことが多い。しかしながらセラミックスのような多結晶体や特に本研究における複合材料等の場合には、粒界や複数の相の結合の存在あるいは Fe_3O_4 粒子の粒径の分布 (平均粒径は0.3 μm)

表1 複素インピーダンス・プロットから求めた円の中心・半径および並列コンダクタンス G の値

	Bias[V]			
	0	2	4	6
円の中心 (実数部) [$k\Omega$]	28.0	25.0	22.5	20.8
" (虚数部) [$k\Omega$]	13.0	12.5	10.3	9.3
円の半径 [$k\Omega$]	30.9	28.0	24.7	22.8
G の値 [μS]	17.8	20.2	22.5	24.7

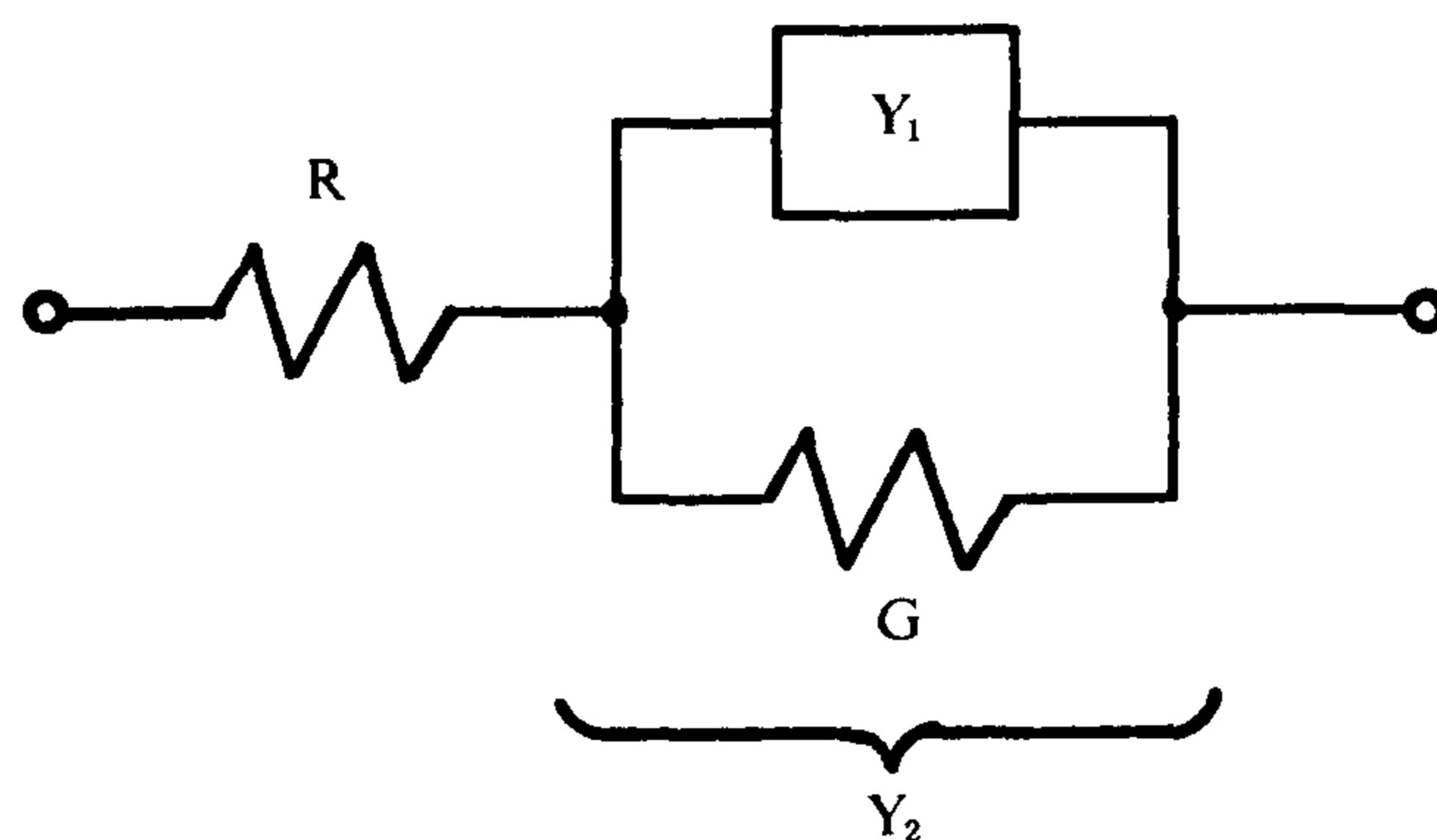


図14 直列抵抗を考慮した等価回路

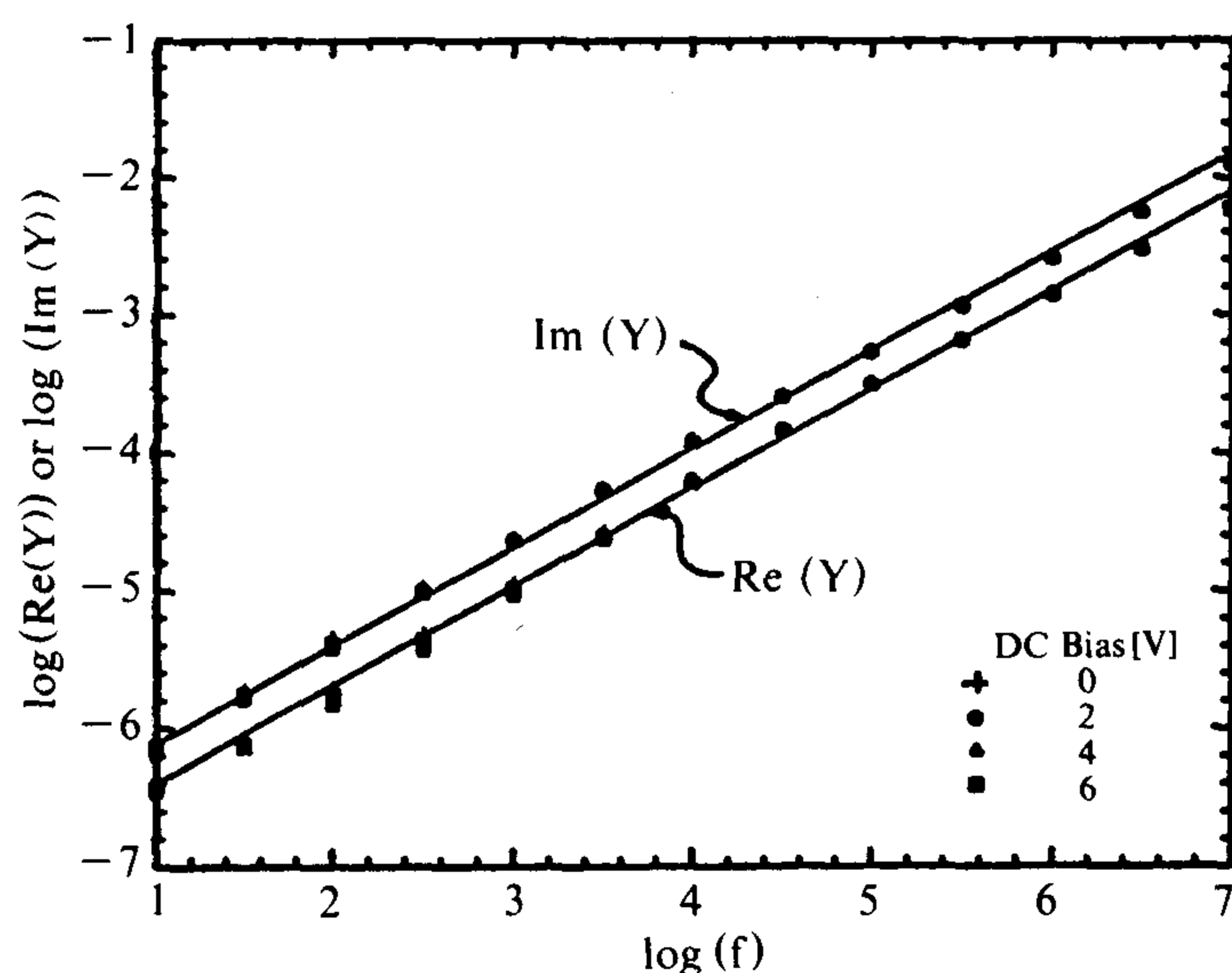


図15 測定値から求めたアドミッタンス Y_1 の周波数依存性

であるがある程度分布していると考えられる) のために試料全体にわたって均一であると考えることには無理があると考え。従ってこのような物質の場合には、基本的な等価回路が分布しているものと考える必要がある。本研究の場合、 $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ の結合パターンから求めた等価回路 (図11) より、この基本回路を抵抗 R とコンデンサ C の並列回路と考える。従って、全体の等価回路としては図16のようになる。ただし、この図において各基本回路の緩和時間 ($\tau=RC$) はある値を中心とし

表2 a, b, G, α の値から求めた中心緩和時間・各周波数・周波数の値

	Bias[V]			
	0	2	4	6
中心緩和時間 τ_0 [μ sec]	249.7	210.2	180.3	158.4
中心角周波数 ω_0 [rad/sec]	4005	4758	5546	6313
中心周波数 f_0 [Hz]	638	757	883	1005

て分布している。

ここで問題となるのは、緩和時間がどのように分布しているかということである。しかし(2)式より次のようなことが分かる。

$$Z_2 = \frac{1}{G} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{G} (a + jb) \omega^\alpha} \quad (4)$$

ここで、

$$\frac{1}{G} (a + jb) = \tau_0^\alpha e^{j\beta\alpha} \quad (5)$$

とおくと、

$$\frac{a + jb}{G\tau_0^\alpha} = \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{G\tau_0^\alpha} e^{j \tan^{-1}(b/a)} = e^{j\beta\alpha} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{\tan^{-1}(b/a)}{\alpha} \quad (7)$$

この a, b, α に測定値から求めた値を代入して β の値を求めると、

$$\beta = \frac{\tan^{-1} 2.18}{0.72} = 1.58 \div \frac{\pi}{2} \quad (8)$$

となり、近似的に $\beta = \pi/2$ とみなすことが出来る。従って、 $\beta = \pi/2$ と定義することにより、

$$\frac{1}{G} (a + jb) = \tau_0^\alpha e^{j(\pi/2)\alpha} \quad (9)$$

これを(4)式に代入すると、次の(10)式を得る。

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{G} \cdot \frac{1}{1 + (e^{j(\pi/2)\alpha} \omega \tau_0)^\alpha} \\ &= \frac{1}{G} \cdot \frac{1}{1 + (j\omega \tau_0)^\alpha} \end{aligned} \quad (10)$$

この式は、K. S. Cole と R. H. Cole⁴ によって次のような分布関数 $F(\tau)$ の場合に得られていることが見いだされている。いわゆる Cole-Cole の円弧則である。

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh(\alpha x) + \cos(\alpha\pi)} \quad (11)$$

ただし、 $x = \ln(\tau/\tau_0)$

(10)式は $\alpha = 1$ のとき $\tau_0 = RC = C/G$ とすると、

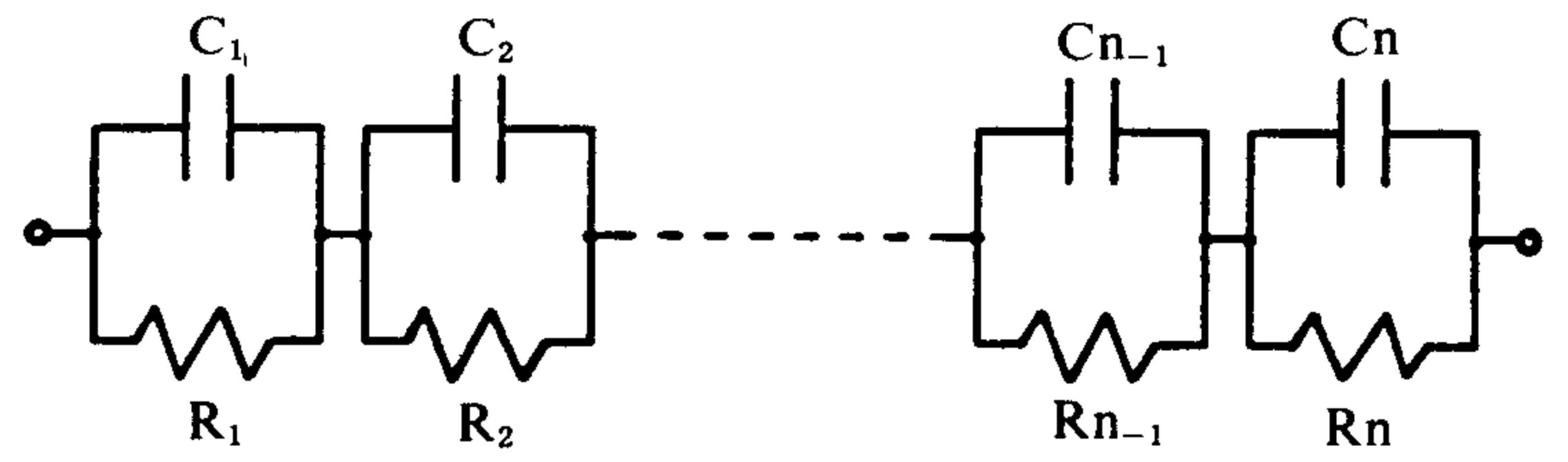


図16 R-C 並列回路の緩和時間の分布を考慮した等価回路

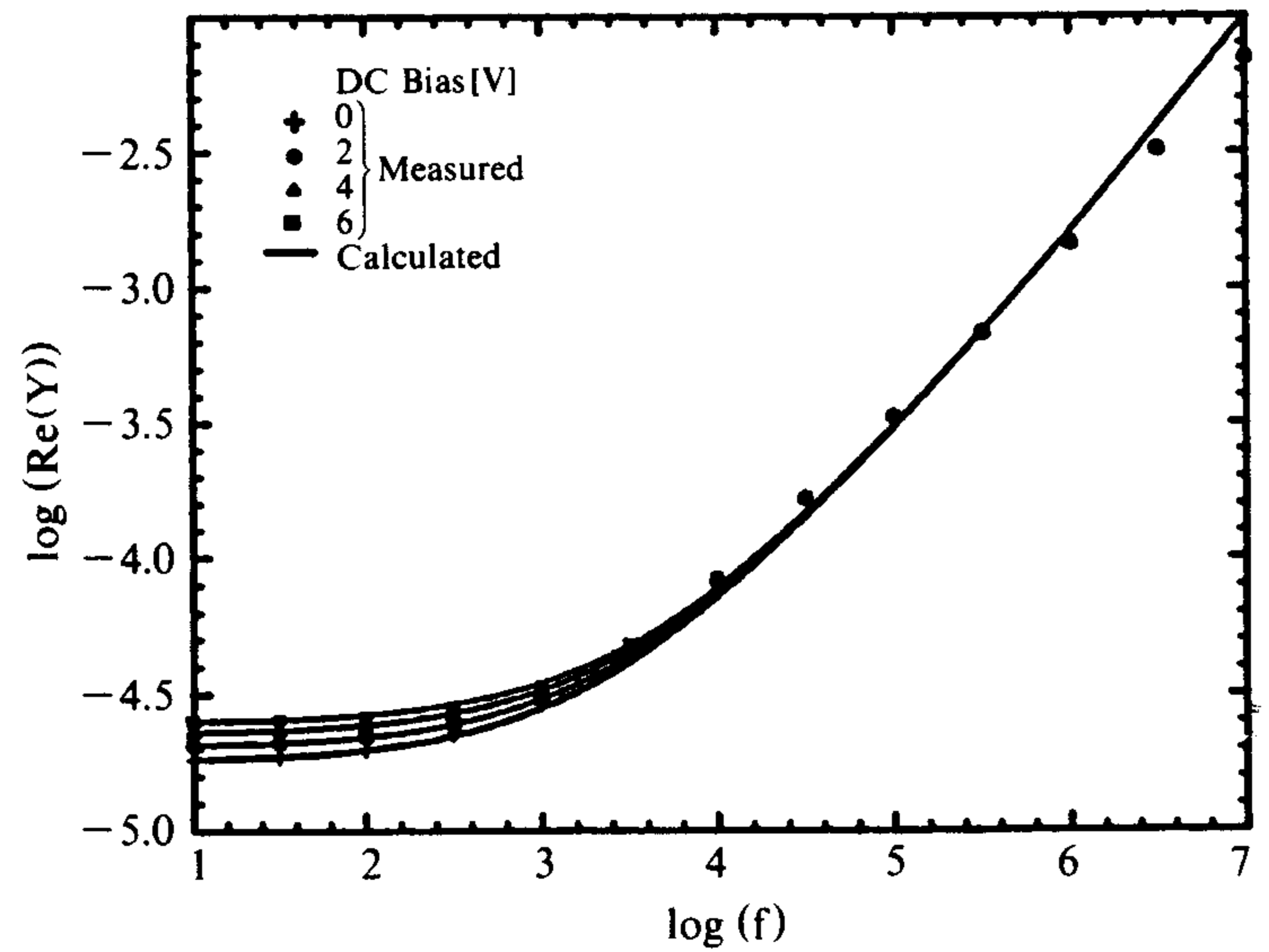


図17 アドミッタンスの測定値と計算値の比較（実数部）

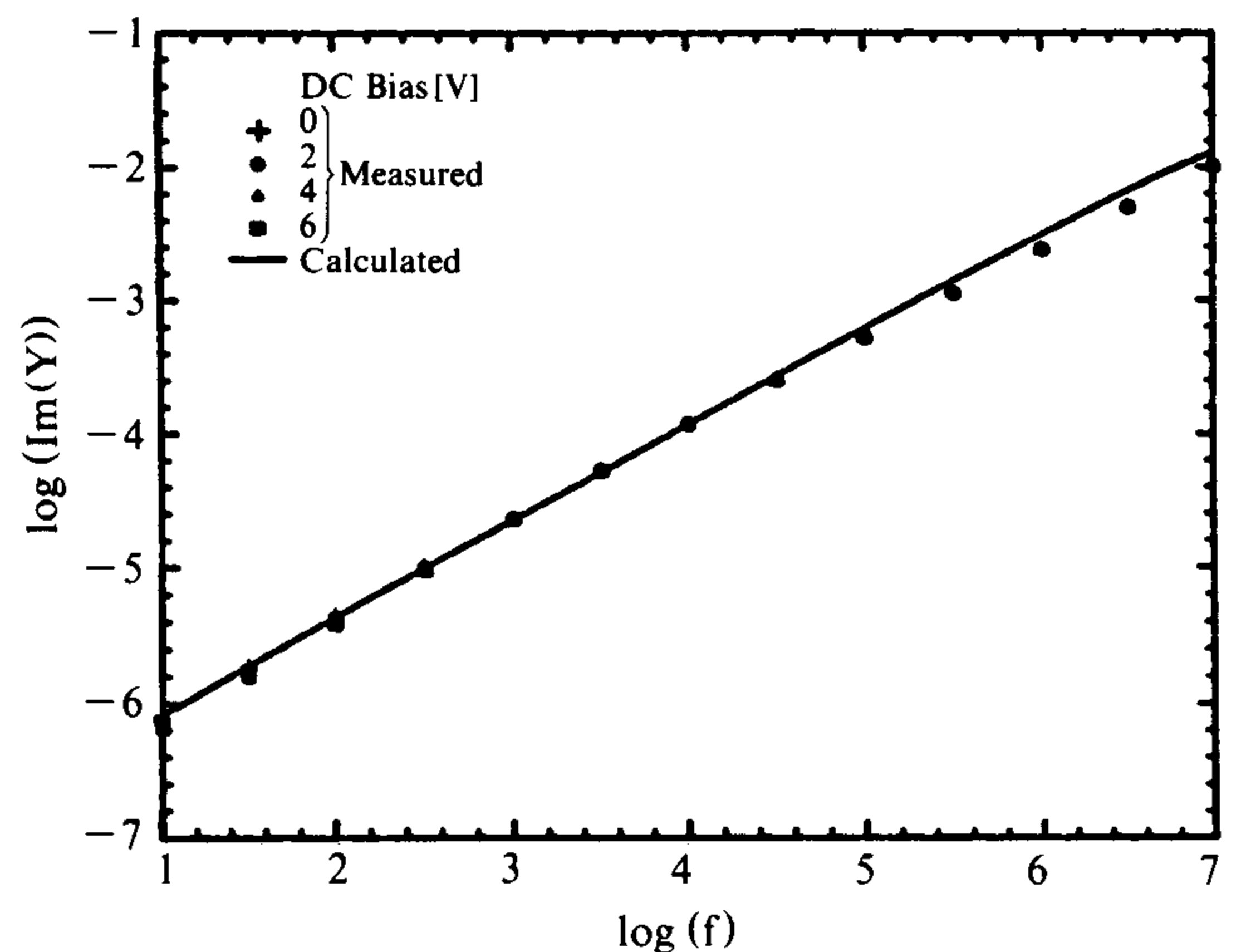


図18 アドミッタンスの測定値と計算値の比較（虚数部）

$$Z_2 = \frac{1}{G + j\omega C} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \quad (12)$$

となり、抵抗 R とコンデンサ C の単純な並列回路となることが分かる。また、

$$\frac{1}{G} \sqrt{a^2 + b^2} = \tau_0^a \quad (13)$$

となることにより、各バイアス電圧に対する中心緩和時間中心角周波数および中心周波数を求めると表2のようになり、中心周波数は図6のピーク周波数と一致していることが分かる。

従って、本研究における $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合材料の等価回路は図16のように R-C 並列回路の緩和時間 τ が表2の τ_0 を中心として(11)式の分布関数 $F(\tau)$ で分布しているものと考えることができる。また、 τ_0 がバイアス電圧とともに減少するのは、コンデンサ C の容量が変化するのではなく、並列抵抗 R が非直線電流—電圧特性を持つためにバイアス電圧とともに減少することによって考える。等価回路から求めたアドミッタンスの実数部および虚数部の計算値と実測値との比較を図17、図18に示す。低周波領域では一致しているが高周波領域に若干のずれが見られる。この点については、測定上十分考慮はしたものの、試料の電極と測定端電極の間の微小インダクタンスが影響しているものと考えられる。

4. 結 論

本研究における $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合材料の等価回路は基本的には抵抗とコンデンサの並列回路である。しかしながら、 Fe_3O_4 粒子の粒径の分布・比較的大きな Fe_3O_4 粒子と BaTiO_3 の結合等の理由からその緩和時間が連続的に分布しているものと思われる。更にその分布関数は K. S. Cole と R. H. Cole が求めた分布関数と一致していることが分かった。また、中心緩和時間は直流バイアス電圧に依存しており、コンデンサと並列に入った抵抗がバイアス電圧とともに減少する非直線電流—電圧特性を有するものと思われる。

参 考 文 献

- 1) R. E. Newnham et al., Mat. Res. Bull., 13, 525 (1978)
- 2) J. V. D. Boomgaard et al., Ferroelectrics, 14 727 (1976)
- 3) J. V. D. Boomgaard et al., J. Mat. Sci., 9, 1705 (1967)
- 4) K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941)

(原稿受理 平成元年 9 月30日)