

新しい高圧力下誘電分光測定用電極の開発

佐々木海渡^{*1,2}, 鈴木芳治²

¹東海大学 理学部 物理学科
〒259–1292 神奈川県平塚市北金目 4–1–1

²国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
〒305–0044 茨城県つくば市並木 1–1

(2020年9月24日受付；2020年12月7日受理)

Development of New Electrodes for Dielectric Spectroscopy Under High Pressure

by

Kaito SASAKI^{*1,2} and Yoshiharu SUZUKI²

¹*Department of Physics, School of Science, Tokai University
4–1–1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259–1292, Japan*

²*Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for
Materials Science (NIMS)*

1–1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305–0044, Japan

^{*}Corresponding author: E-mail: sasaki.kaito@tsc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 24, 2020; accepted on Dec. 7, 2020)

Abstract

We developed a cylindrical electrode with a semi-cylinder outer conductor to achieve precise dielectric measurements under high pressure up to 1 GPa. As feasibility tests for the electrode, complex capacitances of ice Ih, II, V, and VI at 1 MHz and at 230 K in a pressure range from 0.05 to 1.0 GPa, and the frequency dependences of the permittivity of ice II at 230 K and 0.20 GPa and ice V at 230 K and 0.62 GPa were measured. According to the results, it was suggested that the sample in the newly designed electrodes is under high-quality hydrostatic pressure.

Keywords: High pressure; Dielectric spectroscopy; Electrode; Ice

1 緒言

高圧力実験は、粒子間距離を積極的にコントロールするという意味で、物性研究において非常に有力である。高圧力下における物性研究では、1気圧の実験で用いられる多くの手法（X線散乱法、中性子散乱法、カロリメトリー、核磁気共鳴法、顕微鏡観察、誘電分光法など）が用いられている [1]。誘電分光法は試料の複素誘電率の周波数依存性を測定する手法であり、マイクロヘルツからテラヘルツまでの幅広い観測周波数窓を持つ。そのため、誘電分光法を用いることで幅広い時間域（メガ秒からピコ秒程度）で起こる多様な現象を観測することができる [2]。しかし、高圧力下での固体や高粘度液体の誘電分光測定では、プローブとなる電極の変形や電極内部の静水圧性の不良が原因となって、複素誘電率を精密に測定することは容易でない。

これまでに、高圧力下での誘電分光法のための電極が多数開発されてきた。開発された電極は同軸円筒型と平行平板型の2つに大別される。同軸円筒型電極は円柱状の内部導体と円筒状の外部導体が同心に配置された構造であり、内部導体と外部導体の隙間に充填された試料の誘電率を測定する。この電極は高い剛性を持たせることが可能であるので、圧力変化及び試料体積の変化による電極の形状への影響は少ない。しかし、電極内部の試料の静水圧性は悪い。例えば、Johariによる同軸円筒型電極を用いた高圧力下での氷の誘電緩和に関する研究では、高圧力下で高压氷 (ice V) から別の高压氷相 (ice VI) に相転移するには数時間の時間を要したことが報告されている [3]。これは電極内部の静水圧性が悪いことが原因であると考えられる。一方、平行平板型電極は2枚の対向する平板を電極として用い、電極が対向する領域に充填された試料の複素誘電率を測定する。この電極を使用した時は高圧力下でも比較的良好な試料の静水圧性が得られる。しかし、圧力変化及び試料体積の変化が平板間の距離に影響を及ぼしやすい。そのため、電極の特性を一意に定めることができず、高圧力下で精密な複素誘電率の測定には不向きである。Yamaneらはブリッジマン型の平行平板型電極を用いた ice VI の静的誘電率を測定しているが [4]、静的誘電率の値 (1.1 GPa, 297 K で 105) は同軸円筒型電極を用いて測定された ice VI の静的誘電率 (1.1 GPa, 297 K で 140 [3]) より 25% 小さなことを報告している。

上記のように、高圧力下での誘電分光法に用いられてきた電極は、温度や圧力の変化により体積が急激に変化する試料や、長時間状態を安定させることができない準安定状態にある試料の精密な測定には適していない。本研究では 1 GPa 程度までの高圧力下での精密な誘電分光測定の確立に向けて新規な形状の電極を開発し、氷の複素誘電率の周波数依存性の測定結果からその電極の性能を評価した。

2 開発した電極の詳細と評価方法

本研究で新しく開発した電極は同軸円筒型電極を基本構造として、外部導体である円筒を縦に半分切り欠いた形状とした。開発した電極の上面図を図 1 (a) に、正面図を図 1 (b) に示す。具体的には、内部導体の直径が 3 mm、切り欠く前の外部導体の外径が 7 mm、内径は 5 mm、全体の高さは 8 mm である。外部導体を切り欠くことで電極内部まで良好な静水圧性が得られることが期待される。この電極を「切り欠き電極」と呼ぶ。実際の測定では、試料と電極は電氣的に接地された金属製の容器で覆われているため、中心導体を電圧印加電極、外部導体を電流測定電極とした。図 1 (c) にピストンシリンダー型圧力容器に収められた電極、試料、試料容器の模式図を示す。

開発した電極の評価のために氷のインピーダンスを測定した。氷は多様な結晶多形を持つことが知られており [5]、相ごとに電氣的な性質が異なるため、高圧力下での誘電分光測定の標準試料としてしばしば用いられる [4]。比抵抗 18.2 MΩcm の純水と電極をインジウムとテフロンからなる試料容器に封入

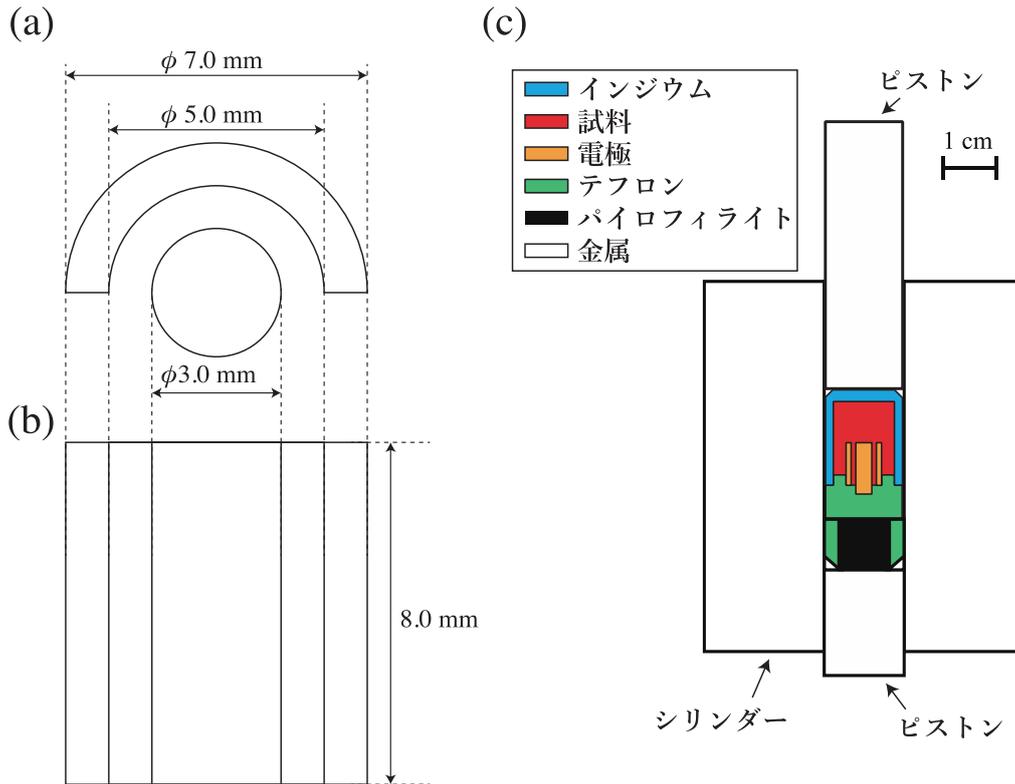


図 1 開発した切り欠き電極の (a) 上面図, (b) 正面図と (c) ピストンシリンダー型圧力容器に収められた電極, 試料, 試料容器の模式図. 中心の円柱の電極が中心導体, 外側の縦割された円筒の電極が外部導体である.

した. 試料容器をピストンシリンダー型の圧力容器に収め, 油圧プレスによりピストンに加える荷重をコントロールして試料に圧力を加えた. 具体的には 230 K において, 圧力を 0.9 MPa/sec の速さで 0.05 GPa から 1.0 GPa まで加圧スキャンし, 0.5 分放置した後, 同じ速さで 1.0 GPa から 0.05 GPa まで減圧スキャンした. 圧力スキャン中, ピストンの変位と周波数 (f) 1 MHz でのインピーダンスを連続的に測定した. インピーダンスの測定には Solartron 社製の SI1260 を使用した. 温度は液体窒素とヒーターを用いて $230 \text{ K} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲に調整した. 切り欠き電極の比較対象として同じ高さ, 内部導体の直径, 外部導体の外径と内径で, 切り欠きのない同軸円筒型電極を用いて同様の実験を行った. 切り欠きのない電極を「円筒電極」と呼ぶ. また, 圧力をスキャンする測定に加えて, 切り欠き電極を用いて 230 K, 0.62 GPa における ice V と, 230 K, 0.20 GPa における ice II のインピーダンスの周波数依存性を 1 Hz から 10 MHz で周波数掃引し測定した.

図 2 に氷の圧力温度相図を示す. 氷は現在確認されているだけで 17 種類の結晶多形が存在する [5]. 本研究では 1 気圧での安定相である ice Ih と準安定相である ice Ic 以外の結晶形を高圧氷と呼ぶ. 本研究で実施したインピーダンスの圧力スキャン測定の経路を赤線で示した. 230 K では試料は圧力に応じて ice Ih, ice II, ice V, ice VI になることが期待される. 高圧氷を 1 気圧に減圧して得られる氷は ice Ic になることが知られているが, 230 K では ice Ic は不安定であるため直ちに ice Ih に転移する [6]. よって, 測定の始点と終点で試料は ice Ih になる.

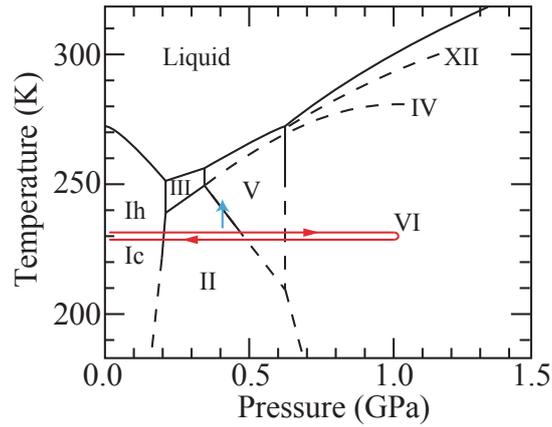


図2 水と氷の相図. [5] 赤線は本研究の圧力スキャン測定の経路を示している. 青色の矢印は圧縮による温度の上昇を模式的に示した.

3 結果と考察

切り欠き電極の高さ方向に垂直な断面の電界分布を数値計算により求め、その結果を図3に示した. 図中の白色の部分が高電位, 黒色の部分が電位ゼロである. 試料容器は金属製であり, 電気的に接地されているため, その部分は電位ゼロとして計算した. また, カラーバーの数値は任意単位である. 図3より, 中心導体と外部導体の隙間の電界強度が他の領域と比較して著しく高いことがわかる. このことから, 切り欠き電極を用いることで中心導体と外部導体の隙間に位置する試料のインピーダンスが計測されると考えられる.

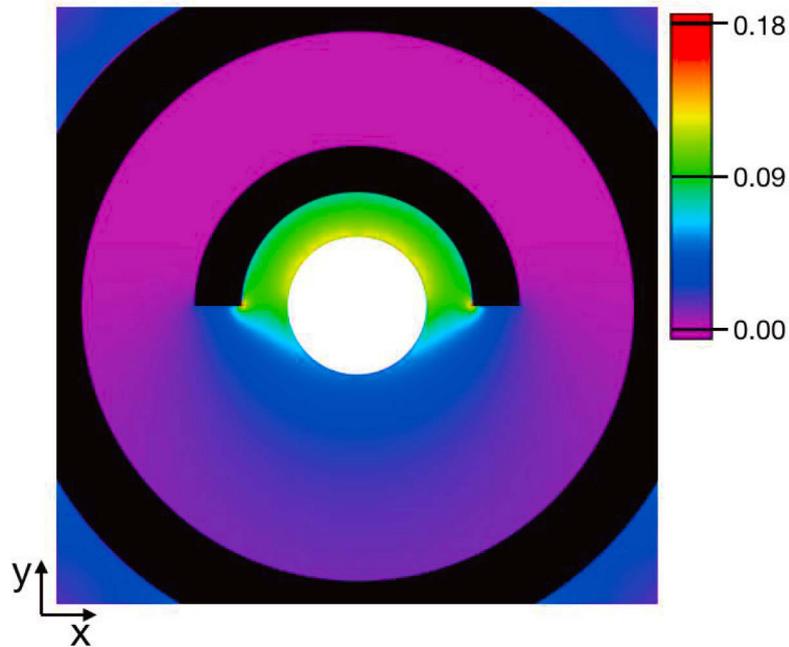


図3 開発した切り欠き電極の電界分布の上面図. 白色で示した部分が高電位, 黒色の部分が電位ゼロである. 最も外周の黒色の部分は電気的に接地した金属製の容器である. カラーバーの数値は任意単位である.

次に, 試料と切り欠き電極もしくは円筒電極が封入された試料容器の体積の圧力依存性について述べる. 図 4(a) に圧力スキャン測定により得られたピストンの変位 (d) の圧力依存性を示す. d の変化は試料の体積変化に関係している. 試料量が切り欠き電極と円筒電極で異なるため, 縦軸のスケールを見やすさのため調整した. 始点を白抜き丸プロット, 終点を×プロットで示した. 2 種類どちらの電極を用いてもほぼ同じ圧力で同様な応答を示すことから, d の圧力依存性について電極の違いは議論しない.

まず加圧過程に注目する. 0.28 GPa, 0.41 GPa, 0.79 GPa で急激な d の変化が観測された. 次に減圧過程に注目する. 0.54 GPa, 0.27 GPa, 0.15 GPa で急激な d の変化が観測された. これらの d の急激な変化が始まる圧力を d から求めた転移圧力として P_d と定義する. 相図との比較から, 急激な d の変化は, 加圧過程, 減圧過程のどちらにおいても, 低圧側から ice Ih と ice II の間, ice II と ice V の間, ice V と ice VI の間の相転移に対応していることがわかる. 加圧過程と減圧過程で P_d が異なるのはピストンとシリンダーの摩擦によるものと考えられる. 加圧過程と減圧過程の P_d から $(P_{d \text{ 減圧}} + P_{d \text{ 加圧}})/2$ として中間圧力を求めた. 表 1 に加圧過程, 減圧過程の P_d とそれらの中間圧力, 相図から求めた相転移圧力, P_T をまとめた. 表 1 に示すように, P_d の中間圧力が P_T とおおむね一致した.

次に, 切り欠き電極もしくは円筒電極で測定された水の電気的な性質の圧力依存性と電極の違いが測

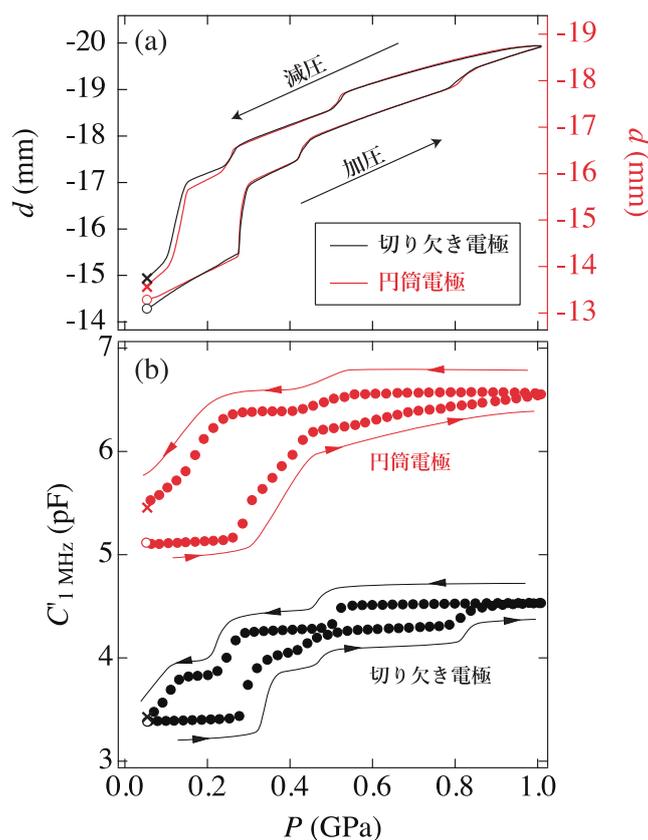


図 4 (a) ピストン変位と (b) 1 MHz における複素キャパシタンスの実数部の圧力依存性. 黒色のデータは切り欠き電極, 赤色のデータは円筒電極の測定結果を示す. ピストン変位のデータは見やすさのため 2 つのデータの縦軸のスケールを調整した. 圧力スキャンの始点と終点をそれぞれ白抜き丸と×プロットで示した.

表 1 ピストンの変位, 相図, 複素キャパシタンスの実数部の不連続な変化から求めた相転移圧力.

	相転移圧力 (GPa)									
	P_d			P_T [5]	P_C					
					円筒電極			切り欠き電極		
	加圧	減圧	中間	加圧	減圧	中間	加圧	減圧	中間	
ice Ih \leftrightarrow ice II	0.28	0.15	0.22	0.20	0.26	n/a	n/a	0.28	0.13	0.21
ice II \leftrightarrow ice V	0.41	0.27	0.34	0.48	0.56	0.26	0.48	0.42	0.29	0.36
ice V \leftrightarrow ice VI	0.79	0.54	0.67	0.62	n/a	0.51	n/a	0.79	0.52	0.66

定データに与える影響について議論する. 図 4(b) に圧力スキャン測定により得られた 1 MHz でのインピーダンスから求めた複素キャパシタンスの実数部 ($C'_{1\text{MHz}}$) の圧力依存性を示す. C' は複素誘電率の実数部 (ϵ') とほぼ比例関係にある. 図 4(a) と同様に始点は白抜きの丸プロット, 終点は×プロットで示した.

切り欠き電極の測定結果について述べる. 加圧過程において, $C'_{1\text{MHz}}$ は 0.28 GPa, 0.42 GPa, 0.79 GPa で急激に変化した. 減圧過程では $C'_{1\text{MHz}}$ は 0.52 GPa, 0.29 GPa, 0.13 GPa で急激に変化した. 始点と終点で $C'_{1\text{MHz}}$ がよく一致した.

次に円筒電極の測定結果について述べる. 加圧過程において, $C'_{1\text{MHz}}$ は 0.26 GPa と 0.51 GPa で急激に変化した. さらに加圧すると緩やかに $C'_{1\text{MHz}}$ は増加したが急激な変化は観測されなかった. 減圧過程では $C'_{1\text{MHz}}$ は 0.51 GPa と 0.26 GPa で急激に変化した. 始点と終点で $C'_{1\text{MHz}}$ が一致しなかった.

2 つの電極で得られた $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡を比較すると, 切り欠き電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡は円筒電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡と比較して試料の相転移に伴う急激な変化が明瞭に現れた. 図 4(b) の複素誘電率の実数部 ($C'_{1\text{MHz}}$) の急激な変化から求めた転移圧力を P_C と定義する. 切り欠き電極の P_C と P_d は, ice II から ice V への転移圧力を除いて, おおむね一致した. ice II から ice V への転移圧力が一致しない理由は, 後で議論するが, ice II に ice V が混在したことが原因であると考えられる. 一方, 円筒電極の P_C と P_d は, 減圧過程の ice V から ice II への相転移を除いて, 一致しなかった. また, 図 4(a) と図 4(b) から, 切り欠き電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の変化は円筒電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の変化と異なり, d の変化によく追従していることがわかる. これらのことから, 切り欠き電極内部の試料は円筒電極内部の試料と比較して圧力の変化に鋭敏に応答している事がわかった. これは切り欠き電極は円筒電極よりも良好な静水圧性を示すことを意味している. また, 加圧過程での 0.9 GPa から 1.0 GPa の圧力範囲で, 切り欠き電極で測定した $C'_{1\text{MHz}}$ はほぼ一定であった. これは加圧過程の ice V から ice VI への P_C (0.79 GPa) 付近で電極内部の試料が完全に相転移したことを意味している. 従来用いられてきた円筒同軸型電極では電極内部の ice V が ice VI へ完全に相転移するために数時間の待ち時間を要していた [3] のに対し, 切り欠き電極では待ち時間が極端に短いことが示された.

次に, 電極の特性値として切り欠き電極の幾何容量 (C_0 切り欠き) と浮遊容量 (C_{stray} 切り欠き) を見積もる. 図 5 の横軸に高周波誘電率 (ϵ_∞) の文献値を, 縦軸に $C'_{1\text{MHz}}$ を示した. Ice Ih, ice II, ice V, ice VI の ϵ_∞ は温度, 圧力にあまり依存しないことが報告されている [7, 8]. プロットは低誘電率側から順番に ice Ih, ice II, ice V, ice VI のデータである. 黒色と赤色のプロットは加圧過程, 減圧過程において, 試料が十分に相転移したと考えられる圧力での $C'_{1\text{MHz}}$ をプロットした. 青色のプロットは ice II と ice V のインピーダンスの周波数依存性から $C'_{1\text{MHz}}$ を算出しプロットした. 加圧過程の ice II のデータを除いて, すべてのデータが一つの直線上にプロットされた. よって, 減圧過程のプロットに対し直線を用いたカーブフィッティングを行い, 得られた直線の傾きと切片から, C_0 切り欠き は 0.56 pF, C_{stray} 切り欠き は 1.7 pF と決定した. 一方で, 同じサイズの円筒電極 (外部導体の内径 $a = 5.0$ mm, 中

心導体の外径 $b = 3.0 \text{ mm}$, 高さ $l = 8.0 \text{ mm}$ の幾何容量 (C_0 円筒) を計算すると C_0 円筒 $= 0.87 \text{ pF}$ となる. 切り欠き電極の有効な測定範囲が円筒電極の測定範囲の半分であることと, 切り欠き電極の外部導体の半円の端の効果が無視できないことを考えれば, C_0 切り欠き の値が C_0 円筒 の値の $1/2$ より少し大きい値であることは矛盾していない. 加圧過程の ice II の $C'_{1 \text{ MHz}}$ が直線から上方に大きく離れた原因として, 急激な圧縮による発熱により瞬間的に電極内部の試料の局所的な温度が上昇 (図 3 中, 青色の矢印の方向) し, ϵ_∞ の小さな ice II が部分的に ϵ_∞ の大きな ice V に相転移したことが考えられる.

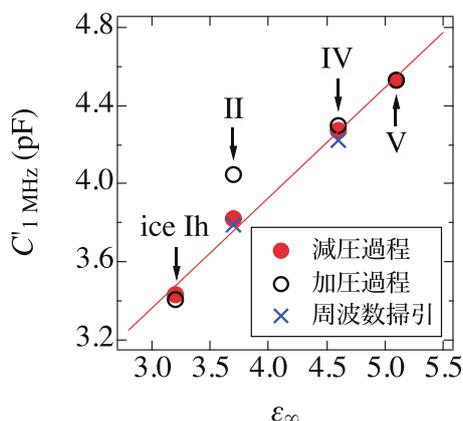


図 5 ice Ih, ice II, ice V, ice VI の 1 MHz における複素キャパシタンスの実数部と高周波誘電率の関係. 黒色, 赤色, 青色のプロットはそれぞれ加圧過程, 減圧過程, 周波数掃引により得られたデータを示す. 赤色の直線は減圧過程のデータに対し, 最小二乗法により描いた.

最後に, 切り欠き電極をさらに詳しく評価するため, ice II (0.20 GPa, 230 K) と ice V (0.62 GPa, 230 K) について, 周波数掃引により測定したインピーダンスと C_0 切り欠き, C_{stray} 切り欠き から算出した複素誘電率の周波数依存性を図 6 に示した. 図 6 には 230 K, 0.61 GPa での ice V の緩和強度, 緩和時間, 高周波側の誘電率の文献値 [9] から再現した複素誘電率の周波数依存性と, 230 K, 0.23 GPa での ice II の誘電率の周波数依存性の文献値 [8] を線で示した. 図 6 に示されるように, 300 Hz から 5 MHz の周波数範囲で測定値と文献値がよく一致した. 300 Hz 以下の周波数での測定値と文献値の不一致は, 電極分極と直流電気伝導もしくは, 測定装置から電極に至るまでのケーブル部分に起因するシステムティックなエラーによるものと考えられる. 5 MHz 以上の周波数での測定値と文献値の不一致

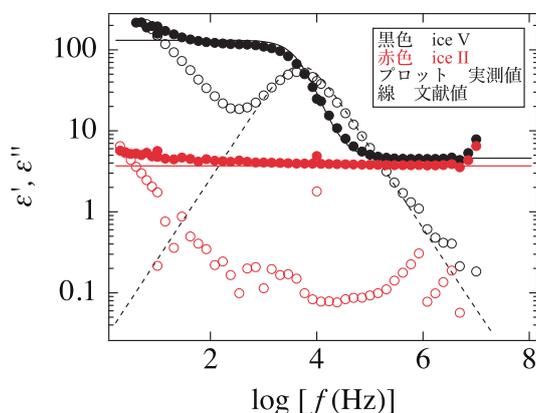


図 6 230 K, 0.62 GPa における ice V と 230 K, 0.20 GPa における ice II の複素誘電率の周波数依存性. 線は 230 K, 0.23 GPa における ice II [8] と 230 K, 0.61 GPa における ice V [9] の複素誘電率の周波数依存性の文献値である. 塗りつぶしのプロットと実線は実数部, 白抜きのプロットと点線は虚数部を示す.

は測定装置から電極に至るまでのケーブル部分に起因するシステムティックなエラーが原因であると考えられる。また、ice II は誘電的に不活性であるため、複素誘電率の虚数部の文献値 [7] は 0 であるが、測定値は 0 ではなかった。この不一致はノイズや電流計の時定数に起因するシステムティックなエラーによるものと考えられる。算出された ice V の静的誘電率 (117) は文献値 (131.6) [9] と比較すると 10% 小さな値であった。本研究で開発した切り欠き電極は Yamane らが開発した平行平板型電極の誤差 (25%) よりも小さな誤差で誘電率を測定できることが示された。よって、約 1 GPa までの高圧力下で、切り欠き電極は複素誘電率の周波数依存性の測定に有効であることが示された。また、この結果から C_0 切り欠き と C_{stray} 切り欠き を決定する際に高圧氷の高周波誘電率に加えて静的誘電率も使用することで、さらに正確な測定が可能になると考えられる。

4 まとめ

高圧力下での誘電分光測定のために、同軸円筒形電極の外部導体を切り欠いた電極を新たに開発した。これを評価するために、230 K、圧力範囲 0.05 GPa から 1.0 GPa における様々な氷の 1 MHz でのインピーダンスと、230 K、0.20 GPa での ice II、230 K、0.62 GPa での ice V のインピーダンスの周波数依存性を測定した。その結果、本研究で開発した電極は、従来使用されてきた同軸円筒形電極と比較して電極内部の静水圧性が向上したこと、約 1 GPa までの高圧力下での複素誘電率の周波数依存性を誤差 10% 程度で測定できることが示された。

謝 辞

氷の高圧力実験について助言をくださった国立研究開発法人物質・材料研究機構の三島修氏に感謝する。本研究の一部は JSPS 科研費 16K05522 の助成を受けて遂行された。

参考文献

- [1] 毛利 信男, 村田 恵三, 上床 美也, 高橋 博樹 編, “高圧技術ハンドブック” 丸善出版, 2007.
- [2] F. Kremer and A. Schönhal (Eds.), “Broadband Dielectric Spectroscopy” Springer, 2003.
- [3] G. P. Johari, *Dielectric properties of ice VI at low temperatures*, J. Chem. Phys. **64**, (1976), 4484–4489.
- [4] R. Yamane, K. Komatsu, and H. Kagi, *Note: Development of a new Bridgman-type high pressure cell for accurate dielectric measurements*, Rev. Sci. Inst. **88** (2017), 046104.
- [5] C. G. Salzmänn, *Advances in the experimental exploration of water’s phase diagram*, J. Chem. Phys., **150** (2019), 060901.
- [6] K. Komatsu, S. Machida, F. Noritake, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, R. Yamane, K. Yamashita, and H. Kagi, *Ice I_c without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate*, Nat. Commun., **11** (2020), 464.
- [7] G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson, and E. Whalley, *Dielectric Properties of Ices II, III, V, and VI*, J. Chem. Phys., **43** (1965), 2362–2370.
- [8] E. Whalley, J. B. R. Heath, and D. W. Davidson, *Ice IX: An Antiferroelectric Phase Related to Ice III*, J. Chem. Phys., **48** (1968), 2384–2391.
- [9] G. P. Johari and E. Whalley, *The dielectric relaxation time of ice V, its partial anti-ferroelectric ordering and the role of Bjerrum defects*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 3274–3280.