



Title	氷の低周波誘電測定
Author(s)	竹井, 巖; 前野, 紀一
Citation	低温科学. 物理篇, 40, 1-10
Issue Date	1982-03-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/18433
Type	bulletin (article)
File Information	40_p1-10.pdf



[Instructions for use](#)

氷の低周波誘電測定*

竹井 巖

(北海道大学大学院 理学研究科)

前野 紀一

(低温科学研究所)

(昭和56年10月受理)

I. ま え が き

氷は比較的大きな静電的誘電率 (-10°C で 100 程度) を持つと同時に, kHz 周波数領域で顕著な誘電分散 (Debye 分散) を示すことが知られている。しかし, 各研究者の測定結果にはいくつかの点で不一致が認められる。例えば, 静電的誘電率の異方性の有無, その温度依存性, 直流伝導度の値, Debye 分散以外の分散の有無, 等々未解決の問題は多く, 氷の物質としての複雑さの一面を示している。

一方, これら不一致の原因をこれまで一般的に, 試料の純度, 作成法, 保存, 加工の違いや使用電極の違いなどに帰してきたきらいがある。これは各々の研究者の測定には再現性が認められたからである。しかし, 上記の原因に加えて測定上の制限も関係していると考えられる。というのは, これまでのほとんどの氷の誘電測定は測定の比較的容易な kHz 領域の狭い周波数範囲で行なわれてきたが, 氷の誘電的性質を正しく把握するためには, もっと広い周波数範囲での測定が行なわれるべきであろう。また, これまでの測定のように氷の融点近辺だけではなくより低温に拡張した測定も当然必要であるが, 温度が下るにつれて Debye 分散の緩和時間がどんどん長くなるため, 一般の誘電測定で用いられる交流ブリッジでは測定ができなくなるという限界があった。

およそ -50°C 以下の低温度および約 1 Hz 以下の低周波数における氷の誘電測定例としては, 吸収電流法¹⁾, TSD 法²⁾, ループ法^{3), 4), 5)} 等がある。このうち吸収電流法と TSD 法は測定原理上周波数を特定できないため適当な緩和関数を仮定することになるが, 複数の分散機構を持つ氷のような物質に適用する場合, 結果の解釈に任意性が入りやすい。その点ループ法は, 周波数と得られる物理量との対応が明確なので, 分散現象を調べるのに適当である。本論文の目的は, 交流ブリッジでは測定不可能な低周波領域における氷の誘電測定法としてループ法を採用し, その測定原理と特徴, 注意点を明確にする点にある。特に本論文で紹介する B 型ループ法をガードリングを付した三端子電極と併用して測定した結果, 氷の誘電率や伝導度を, 表面伝導の影響を除いた状態で温度 -150°C , 周波数 10^{-4} Hz まで測定できた。

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 2387 号

II. 測定方法

1. ループ法の原理

誘電体に電場 E を加えた時の分極の状態は、表面に誘起された電荷の密度、すなわち電気変位 D およびこの誘電体の誘電率 κ を使って $D = \epsilon_0 \kappa E$ と表わされる。ここで ϵ_0 は真空の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12}$ F/m) である。誘電率 κ は、正確には比誘電率あるいは相対的誘電率と呼ばれるもので、次元は持たない。

氷のように分散又は損失を示す誘電体の誘電率は複素数 ($\kappa = \kappa' - i\kappa''$) で表わされる。一般に誘電体に角周波数 ω の交流電場 $E = E_0 e^{i\omega t}$ を加えると、電気変位は電場に対して位相が遅れ、 $D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ となる。位相の遅れ δ は損失角と呼ばれる。この場合の誘電率は

$$\kappa = \kappa' - i\kappa'' = \frac{D}{\epsilon_0 E} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} (\cos \delta - i \sin \delta)$$

すなわち、誘電率の実数部および虚数部 (誘電損失) は、

$$\kappa' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta, \quad \kappa'' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (1)$$

与えられる。

具体的に電極の面積 A 、距離 d の平板コンデンサーに誘電体をはさんだ場合を考えてみる。電気変位の振幅 D_0 はコンデンサーの電極に溜まる電荷密度に対応するので、電荷量の振幅を Q_0 とすると、 $D_0 = Q_0/A$ となる。又、コンデンサーにかかる電圧 V は $Ed = V_0 e^{i\omega t}$ であるから、誘電率と誘電損失は次のように書き表わされる。

$$\kappa' = \frac{Q_0}{C_0 V_0} \cos \delta, \quad \kappa'' = \frac{Q_0}{C_0 V_0} \sin \delta \quad (2)$$

ここで、 $C_0 = \epsilon_0 A/d$ は平板コンデンサーの真空容量である。電圧 V と電荷量 Q の関係は第1図のようになり、損失角 δ は $V=0$ の時の電荷量 Q_{V0} を用いて

$$\sin \delta = \frac{Q_{V0}}{Q_0} \quad (3)$$

与えられる。

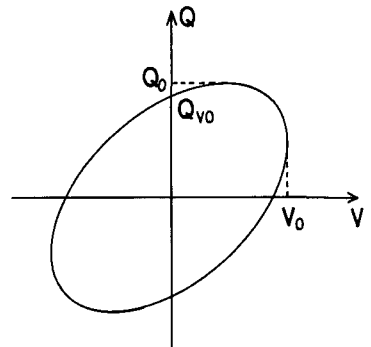
電荷量の代りにその微分量である電流を用いると誘電率、誘電損失および損失角は同様にして

$$\kappa' = \frac{I_0}{\omega C_0 V_0} \cos \delta, \quad \kappa'' = \frac{I_0}{\omega C_0 V_0} \sin \delta \quad (4)$$

$$\cos \delta = \frac{I_{V0}}{I_0} \quad (5)$$

与えられる。ここで I_0 及び I_{V0} はそれぞれ誘電体を流れる電流のピーク値および $V=0$ での値である。

以上述べたように印加電圧と電荷量又は電流量の関係



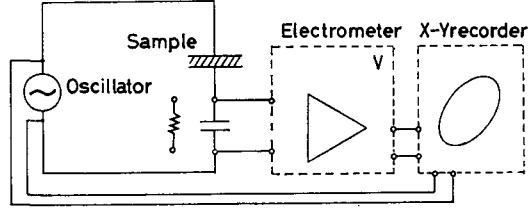
第1図 印加電圧 V と電荷量 Q の描くループ。電荷量の振幅 Q_0 と電圧が零の時の電荷量 Q_{V0} より位相差が求まる

を測定すればコンデンサーに挟んだ誘電体の誘電定数を求めることができる。ループ法はこの原理に基づく誘電測定法である。

2. A型ループ法とB型ループ法

ループ法による誘電測定回路として基本的に二種類が考えられる。それらを便宜的にA型ループ法およびB型ループ法と呼ぶことにする。氷の誘電測定では、Ruepp³⁾やNoll⁴⁾の測定はB型ループ法、またKawada⁵⁾の測定はA型ループ法に対応している。

第2図はA型ループ法の回路構成である。発振器と試料および標準となる素子(コンデンサー、抵抗など)が直列に接続してある。標準素子の両端の電圧は入力インピーダンスの高いエレクトロメーターで測定され、発振器の出力電圧と共にXYレコーダーにループを描く。このループより位相遅れと電荷量や電流量が求まる。標準素子として例えば容量Cを適用した時、 κ' および κ'' は次式で計算される。



第2図 A型ループ法

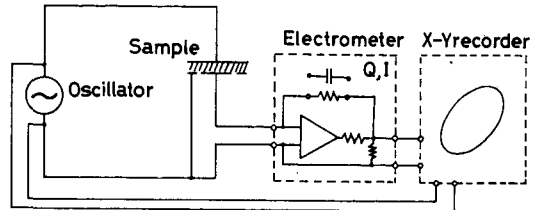
$$\kappa' = \frac{\frac{V_0}{V_1} \cos \phi - 1}{\left\{ \frac{V_0}{V_1} \cos \phi - 1 \right\}^2 + \left\{ \frac{V_0}{V_1} \sin \phi \right\}^2} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (6)$$

$$\kappa'' = \frac{\frac{V_0}{V_1} \sin \phi}{\left\{ \frac{V_0}{V_1} \cos \phi - 1 \right\}^2 + \left\{ \frac{V_0}{V_1} \sin \phi \right\}^2} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (7)$$

但し $\sin \phi = V_{10}/V_1$ 、 V_0 は発振器の出力電圧、 V_1 は標準素子端の電圧の振幅、 V_{10} は発振器出力電圧が零の時の標準素子端電圧である。一方、標準素子として抵抗 R を使った場合は、(6)式と(7)式において C を $1/\omega R$ に書き換え、両式の分子を交換すればよい。A型ループ法の回路には試料と標準素子が直列に入っているため試料にかかる電圧は発振器出力と異なり計算式が複雑になるきらいがあるが、回路構成が単純なので外部からの乱れを防ぎやすい利点がある。しかし、ガードリングの使用は困難である。

第3図はB型ループ法の回路構成である。発振器、試料、エレクトロメーターは直列に接続されている。エレクトロメーターの内部回路を用いて測定された電流又は電荷量が発振器出力とともにXYレコーダーに記録される。

この場合、エレクトロメーターは仮想的に短絡された状態で測定回路に入っているため、発振器出力と試料にかかる電圧が一致している。 κ' 、 κ'' 、 δ は(2)~(5)式から計算される。B型ループ法の長所はガードリングの使用が可能なことである。



第3図 B型ループ法

実際のループ法による測定には、発振器に YHP 製の 3325 A, エレクトロメーターにタケダの TR 8651, XY レコーダーに理化電機製の RW-101 を用いた。ループ法は原理的には、どんな低い周波数においても測定可能である。今回使った発振器の最低周波数は 10^{-6} Hz, XY レコーダーの最高追従周波数は 3 Hz なので、原理的には 10^{-6} Hz から 3 Hz の周波数範囲で測定が可能である。しかし、 10^{-6} Hz の 1 周期は約 12 日であることを考えると、限度いっぱいの低周波領域の測定は現実的ではない。

電荷測定でループを描かせる場合、ループが 1 周期で閉じないことがある。この時、2 周期程度で閉じる場合と何周期たっても閉じずスパイラル状のループを描きながらずれてゆく場合とがある。前者は周波数の切換えに伴う電気的平衡に達するまでの緩和過程と考えられる。後者のスパイラル状ループも何周期か後には閉じる傾向を示すことがあるので、緩慢な緩和過程と考えることができるが詳しいことは解っていない。しかし、この点は規則的な一定のずれと仮定すれば測定結果の解析に支障は与えない。

電流測定でループを描かせる場合、微小電流を測るためには標準素子の抵抗を高くする必要がある。標準素子の抵抗が高くなると素子自体の位相遅れの寄与が現われる。従って試料の抵抗が大きく微弱な電流しか得られない場合、あまり高い周波数での測定はできない。

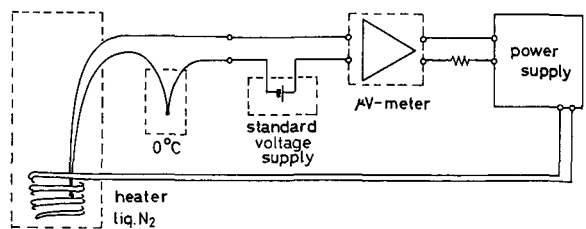
3. 試料および測定装置

測定に使用した水試料は純粋な単結晶氷である。単結晶は Barnstead 社製の純水装置 (D 1794) で精製した水 (電気伝導度 1×10^{-4} S/m 以下) を用いてブリッジマン法で作成された。試料は $-17 \pm 3^\circ\text{C}$ の低温室において酢酸メチルと少量のエチルアルコールを含ませた絹糸で無歪切断され、ろ紙とエチルアルコールを用い、面積 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 厚さ $1 \sim 2 \text{ mm}$ の大きさに整形された。結晶の方位決定にはコノスコープ像とエッチピットを併用した。電極には厚さ 0.01 mm のスズ箔を用い、酢酸メチルを使って水面にはりつけた。温度変化による電極のはがれや破断は特に認められなかった。

用いた温度コントロールシステムの回路構成を第 4 図に示した。試料容器には二組の熱電対が付けられているが、試料の温度を決定するための熱電対は図に示していない。温度コントロール用の熱電対起電力と設定温度に対応する電圧との差は増幅器、電力変換され試料容器のヒーターに帰還される。熱電対の基準点に氷の融点を用い、試料容器は寒剤としての液体窒素に浸してある。従ってこの温度コントロールシステムでは 0°C と液体窒素温度の間で温度コントロールが行なわれる。

温度設定用の電源には横河電機製の基準電圧ユニット (Type 3109) を用い、増幅器には大倉電機製の μV メーター (AM 1001 型)、電力変換器には高砂製の定電圧/定電流直流電源 (GP 0110-1) を用いた。

μV メーターを増幅器として使用する時、その背面のレコーダー出力 (10 V) を利用した。又、高砂の電



第 4 図 温度コントロールシステム

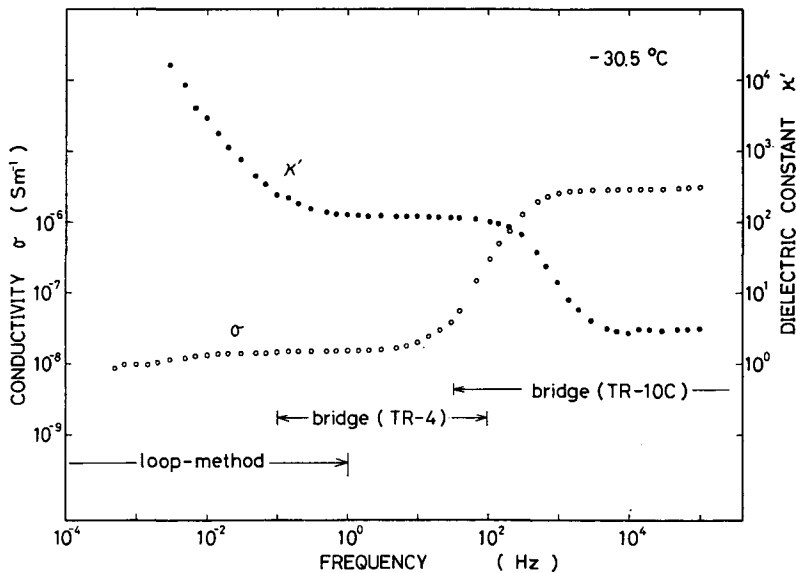
源を電力変換器として使用する時、その背面パネルで「外部電圧によるリモートコントロール」用の配線にして用いた。なお μV メーターの針が入力に対して振り切れた段階でレコーダー出力は 18 V 近くまで上昇するのに対し、電源のリモートコントロール用外部電圧は 10 V 以下に制限されているので、接続に際して電圧降下用の抵抗 ($2\text{ k}\Omega$ の金属皮膜抵抗、電源側の入力抵抗が $2\text{ k}\Omega$ 程度であったため) を直列に入れてある。電力変換器は正の外部電圧のみで動作するようになっているので、熱電対出力から設定電圧を引いた差が正の場合のみ (すなわち試料容器が設定温度より低温である時のみ) 増幅器を通して電力変換器が動作するように、熱電対系と温度設定用電源、増幅器は接続してある。

温度コントロール用熱電対の位置は適当に選ばないと熱的発振を生じたり、安定するのに時間がかかったりする。位置をいろいろ変えて調べた結果、ヒーターにできるだけ近づけると、容器内の熱容量の大きなものからできるだけ遠ざけることの重要であることが分かった。温度コントロールの安定性は、温度設定用電源や増幅器の持つ内部雑音による不安定性、液体窒素の液面の変動などに依存している。ここに示したシステムの場合、長時間 $\pm 0.03^\circ\text{C}$ の安定性があった。

誘電測定は約 0.1 Hz 以上の周波数領域では、主としてブリッジ法 (安藤電機製の TR-10C および TR-4 ブリッジ) を用いて行なわれ、1 Hz 以下の低周波領域では上に述べたループ法を用いた。

III. 結果および考察

前節で示したループ法を用いれば、1 Hz 以下の低周波領域における氷の誘電測定が可能になる。第 5 図はブリッジ法およびループ法を併用して測定した単結晶氷の -30.5°C における

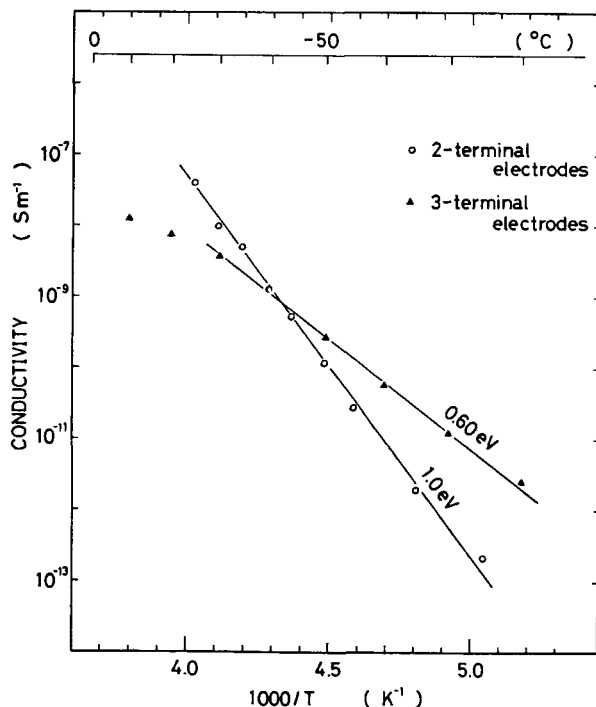


第 5 図 単結晶氷の伝導度○と誘電率●の周波数特性
矢印は測定装置の測定周波数範囲を示す

測定結果を示したもので、誘電率 κ' (黒丸) および伝導度 σ (白丸, $\sigma = \epsilon_0 \omega \kappa''$) の周波数依存である。0.1 Hz 以上の周波数ではブリッジ法を, 1 Hz 以下の周波数ではループ法を使用した。図において, κ' と σ は 100 Hz から 1 kHz にかけて急激な変化を示している。これは水分子配向による氷の Debye 分散に対応する。高周波側および低周波側のほぼ一定の値のうち, 高周波側の値は Debye 分散の高周波誘電率と伝導度に対応し, 低周波側の値は静電的誘電率と直流電気伝導度またはさらに低周波側に誘電分散が存在する場合のその分散の高周波伝導度に対応する。

ループ法は二端子電極を用いる A 型ループ法と三端子電極を用いる B 型ループ法が可能であるが, 氷の低周波側分散を調べる場合, 表面伝導の寄与を防ぐためガードリングの使用が可能な B 型ループ法を用いるのが適当である。第 6 図には, 低周波領域における平坦部の値を直流伝導度として読み取り, 絶対温度の逆数に対して目盛った。この図より求めた活性化エネルギーは, 二端子電極の場合 1.0 eV, 三端子電極の場合 0.6 eV であった。氷の表面電気伝導の活性化エネルギーは体積伝導のそれに比べて大きく, 1.1~1.43 eV と報告されている^{6),7)}。従って, 第 6 図の測定結果は, 二端子電極による伝導度の測定値には表面伝導の寄与がかなり含まれていることを示している。これは低温度, 低周波数での誘電測定にも無視できない影響を与えるであろう。

誘電測定を低周波領域に拡張することにより, 氷の Debye 分散の低温での測定が可能となる。第 7 図は, ループ法を用い 10^{-4} Hz まで測定周波数を拡張して求めた -150°C までの Debye 分散である。試料は薄片に整形してから 160 日間 $-17 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度に保存したもので

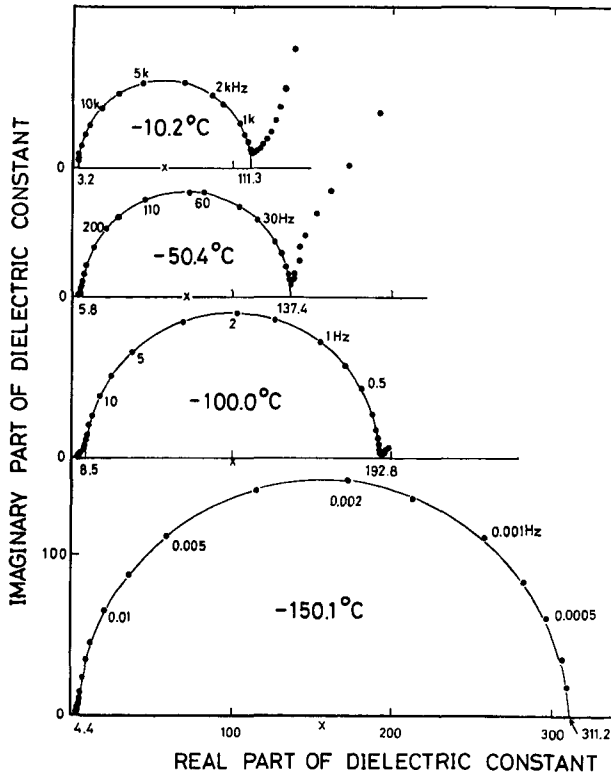


第 6 図 単結晶氷の直流伝導度と絶対温度の逆数との関係
白丸は二端子電極, 三角は三端子電極による測定結果

ある。Cole-Cole 図上で Debye 分散を高周波側に外挿して求めた高周波誘電率 ϵ_{∞} の値は、よく知られた氷の高周波値 3.2 より大きめの値を示しているが、これは Debye 分散より更に高周波側に別の分散が存在することを意味する。高周波側誘電率 ϵ_{∞} の 3.2 からのずれは $-70 \sim -120^{\circ}\text{C}$ の間で顕著に認められた。又、Cole-Cole 円は -70°C 程度より低温で円の中心が実軸より下方に外れる傾向を示した。

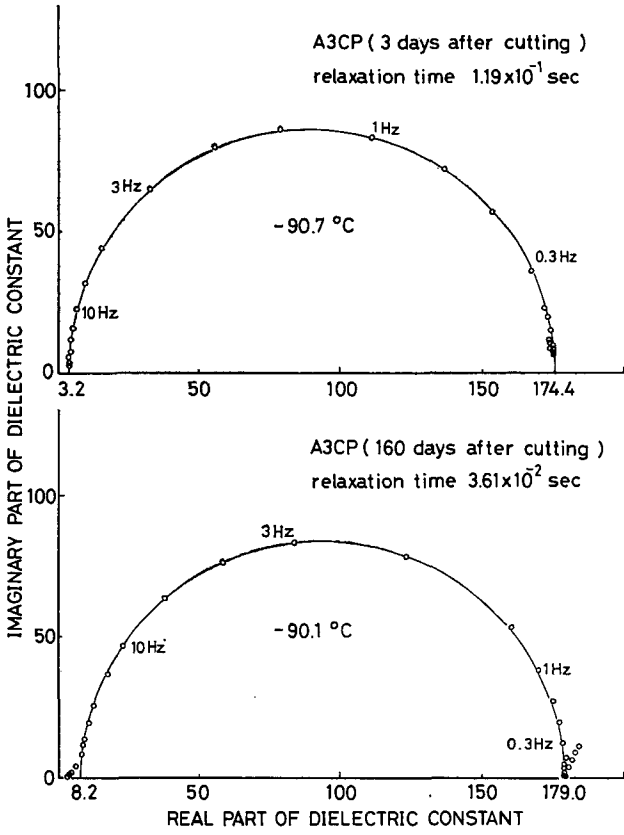
第 8 図は、第 7 図に示した試料と整形してから 3 日目に測定した試料とを比較した Cole-Cole 図である。図にはこれから求めた緩和時間も併記してある。保存期間が長い試料の場合、上に述べたように高周波誘電率が増加するとともに、緩和時間が短くなっている点が特徴的である。これらの結果は一種の焼鈍効果と考えられるが、明確な物理機構はわかっていない。しかし、用いた試料が光学的には均一な単結晶であったが X 線トポグラフで調べると転位や小傾角境界を含んでいたことから考えると、これらの結晶不完全性は、氷の高周波誘電分散に強い関係を持っていることが予想される。なお、Debye 分散強度 (静電的誘電率 ϵ_s と高周波誘電率 ϵ_{∞} との差) は測定誤差の範囲内で焼鈍効果を示さなかった。

Debye 分散強度を温度に対して示したものが第 9 図である。c 軸方向に電場を加えた試料では Curie-Weiss 則が成立し、 $120 \sim 260\text{K}$ の間の測定結果を外挿して求めた Curie 点は 49K 、Curie 定数は $2.3 \times 10^4\text{K}$ であった。



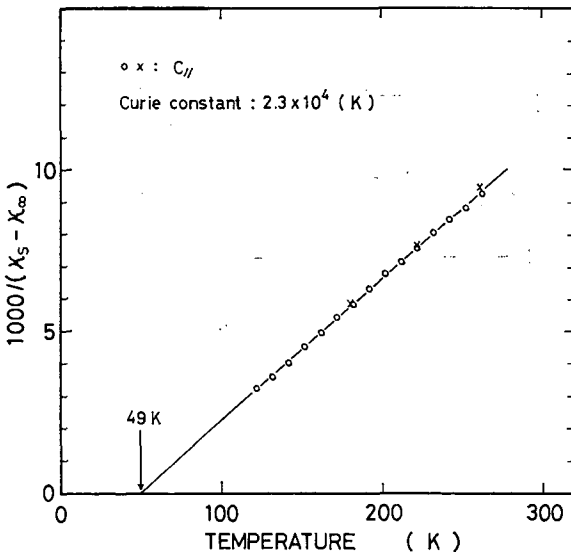
第 7 図 単結晶氷の Cole-Cole 図

試料は薄片にしてから 160 日後のものである。×は Cole-Cole 円の中心位置を示す



第8図 保存期間の違う単結晶氷の Cole-Cole 図

試料は薄片にしてから3日後と160日後のものである。緩和時間と高周波誘電率に相異が認められる



第9図 Debye 分散強度の温度依存

Debye 分散強度の逆数 ($\times 1000$) が絶対温度に対して示されている。○と×はc軸方向に電場を加えた測定の結果である

IV. あとがき

氷の低周波誘電測定法としてループ法を採用することにより、これまでの交流ブリッジでは測定不可能であった0.1 Hz以下の測定が可能となった。測定の最低周波数は使用する発振器の性能に依存するが、本測定では約 10^{-4} Hzまでの測定が実行され、氷の正確なDebye分散が -150°C (緩和時間71秒)まで求められた。また、B型ループ法では電極にガードリングを使用できるため、表面伝導やエッジ効果を除くことができる。現在、氷の低周波および低温度での誘電測定が必要とされていることは初めに述べた通りであるが、ここに述べた誘電測定法を素性の明確な氷結晶に適用するならば、初めに述べたような各研究結果の不一致の原因が解明され、氷の物性のより正しい認識が得られることになるであろう。

本研究は著者の一人(竹井)が北海道大学理学研究科後期博士課程の研究課題として行なった仕事の一部である。お世話になった石田完教授はじめ低温科学研究所気象学部門の皆様へ感謝します。また、本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費補助金および国立極地研究所共同研究費から支払われた。

文 献

- 1) Johari, G. P. and Jones, S. J. 1976 Dielectric properties of polycrystalline D_2O ice Ih (hexagonal). *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **349**, 467-495.
- 2) Johari, G. P. and Jones, S. J. 1975 Study of the low-temperature "transition" in ice Ih by thermally stimulated depolarization measurements. *J. Chem. Phys.* **62**, 4213-4223.
- 3) Ruepp, R. 1973 Electrical properties of ice Ih single crystals. In *Physics and Chemistry of Ice*, (E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold, ed.) Roy. Soc. Can., Ottawa, 179-186.
- 4) Noll, G. 1976 *Unpublished*. Der Einfluss plastischer Verformung auf die elektrischen Eigenschaften von Eis-Einkristallen. (Dr. rer. nat. thesis Universtat Stuttgart).
- 5) Kawada, S. 1978 Dielectric anisotropy in ice Ih. *J. Phys. Soc. Japan*, **44**, 1881-1886.
- 6) Bullemer, B. and Riehl, N. 1966 Bulk and surface conductivity of ice. *Solid State Communications*, **4**, 447-448.
- 7) Maeno, N. and Nishimura, H. 1978 The electrical properties of ice surfaces. *J. Glaciol.*, **21**, 193-205.

Summary

A method of dielectric measurements, namely the loop-method, was developed in order to investigate the physical properties of ice in a wide frequency and temperature range. The loop-method used in this work enables the dielectric measurement of ice at frequencies lower than 0.1 Hz and temperatures below -50°C , in which region normally used a. c. bridges are no longer applicable.

In the loop-method dielectric constants and conductivities of a sample are estimated from loops recorded on an XY recorder by an applied voltage and charge (or current). Theoretically the method is applicable to any lower frequencies. However, in actuality the lowest frequency is fixed by that of the oscillator used (10^{-6} Hz in this work).

Two types of loop-methods were developed in this work: one can be employed only for

two-terminal electrodes (A-type) and the other can also be used with three-terminal electrodes (B-type). For the dielectric measurements of ice the B-type method with three-electrodes is considered more adequate because it can eliminate the considerable effect of surface conduction. Dielectric measurements using the B-type method were conducted at frequencies as low as 10^{-4} Hz, which made it possible to recognize clearly, even at -150°C , the proton rearrangement dispersion (Debye dispersion) of pure ice.