

無機機能材料 講義概要

電子セラミックス、光セラミックスについて、基礎から応用を紹介

参考図書

無機材料化学 荒川 他 著 三共出版

光材料—アモルファスと単結晶 安井至 著 大日本図書

1 セラミックス

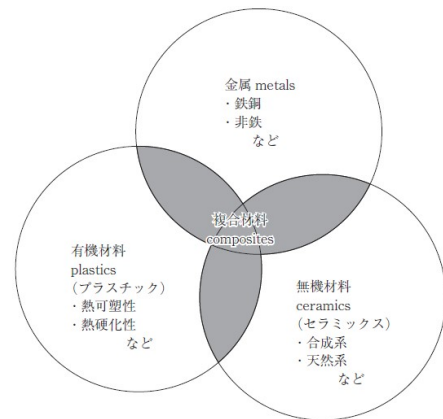
①セラミックスの位置づけ

工業材料：有機材料、無機材料、金属材料、これらの複合（コンポジット）材料
（有機材料としては、プラスチック、液晶、各種石油化学製品）

（無機材料としては、顔料、セラミック、半導体）

（金属材料としては、鉄鋼、アルミや銅などの非鉄、各種合金）

（複合材料としては、FRP、Cermet）



セラミックスは、無機固体材料を指す。

～金属のさび、的な意味合いもある～

②材料としてのセラミックス

○電子材料

絶縁体： Al_2O_3 、 AlN とにかく電気を流さない

誘電体、圧電体： BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 電気を貯めたり力を電気に変えたりする

熱伝材料： Bi_2Te_3 、 NaCo_2O_4 熱を電気に変換する

イオン伝導体：YSZ ($\text{ZrO}_2:\text{Y}$) 酸素センサー、 LiCoO_2 リチウムイオン電池正極

電気を流す材料としては、加工性が良いことも含めて金属材料が用いられる多い

→電子セラミックスは特異な性質を持つ材料がほとんど

○磁性材料

強磁性体（フェリ磁性体含む）： Fe_3O_4 、 MnFe_2O_4 永久磁石、磁気メモリー

軟磁性体： Fe-Si-Al 合金など コイルやトランス等の磁心

磁気抵抗材料： AMnO_3 （Aは各種金属） 磁気ヘッドなど

（外部磁場で抵抗が変化）

○光材料

蛍光体： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、ハロリン酸カルシウム、液晶のバックライトや蛍光灯

蓄光体：SrAl₂O₄：Dy,Nd、長時間の蛍光（避難誘導など）

LED：GaN（青）、

レーザー：YAG（Y₃Al₅O₁₂）：Nd、アルゴンレーザー

透光体：SiO₂-GeO₂ 光ファイバー

透明導電体：In₂O₃：Sn（通常ITO）、透明で電気を流す、液晶のデバイス

調光材料：WO₃、AgCl、強い光を照射すると光の透過が変化

太陽電池：a-Si など 光-電気変換材料（電池ではない）

○高温・構造材料

歯骨材：アパタイト、ジルコニア

高温構造材料：Si₃N₄、SiC、プラント、建造用材料、耐高温

工具：WC（炭化タングステン）

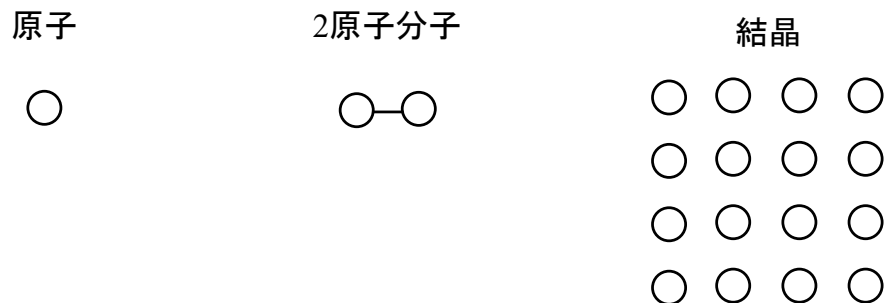
低熱膨張：2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂、自動車の排気ガス浄化のための担持体

陶磁器：萩焼（陶器）、有田焼（磁器）など

2 電気・電子機能性セラミックス

2.1 結晶とバンド構造

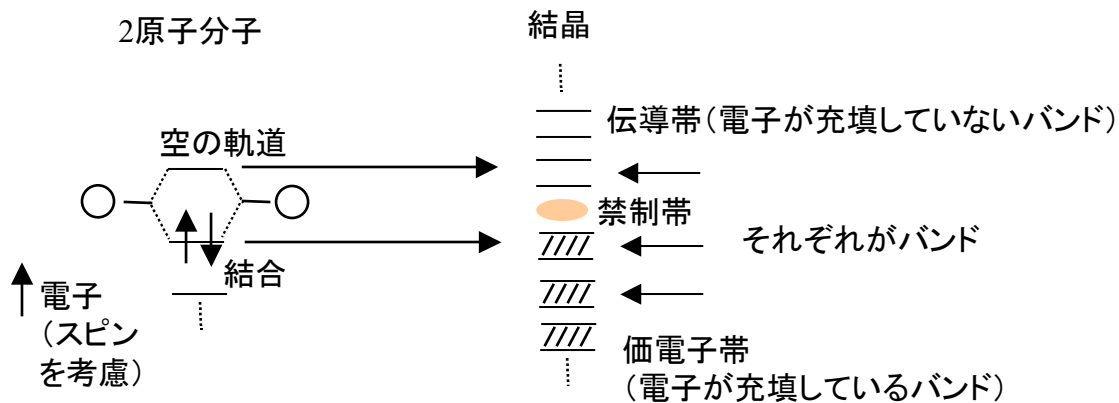
○原子、分子と結晶



分子は原子間の結合を形成し、結晶ではそれぞれの原子同士が結合している。
→結合が結晶全体で形成されているため、各原子同士で相互作用が存在。

○原子の結合と結晶におけるバンド形成

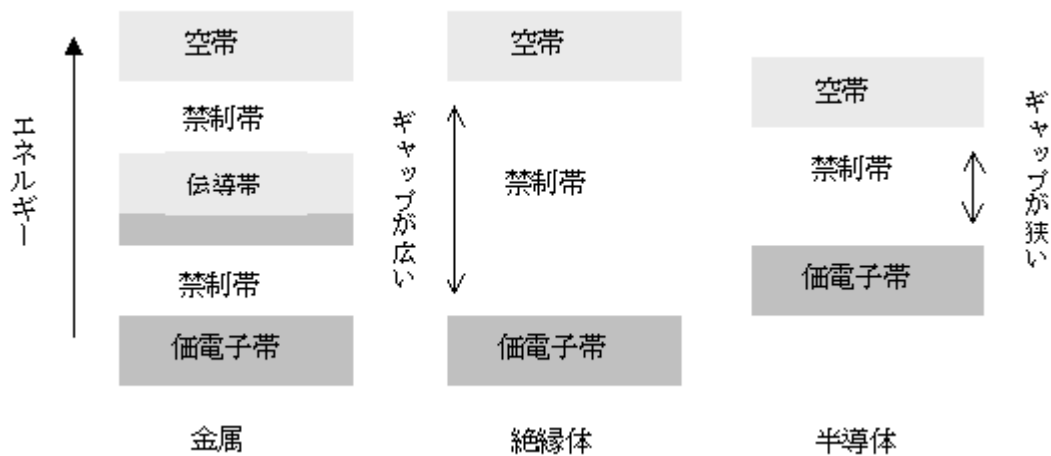
前述にある「分子」および結晶での結合状態を考える。



各原子の結合は、結晶という広がりの中ではエネルギーの幅を持ったバンド(帯)と呼ばれるエネルギー状態を形成する。バンドとバンドの間(禁制帯)は、電子は存在できない(→各原子での軌道が存在しないため)。

2.2 電子伝導

○絶縁体と金属のバンド構造



空帯→伝導体

伝導帯に電子が完全に満たされていない場合は、伝導帯中を電子が移動できる
→電気が流れる

○電気伝導度 (←→比抵抗)

(キャリアの密度と移動度)

電気伝導度：電気の流れやすさ

電気伝導度 $\sigma = en_e \mu_e + en_h \mu_h$

e ：電荷、 n_e ：電子濃度、 n_h ：ホール濃度、 μ_e ：電子移動度、 μ_h ：ホール移動度

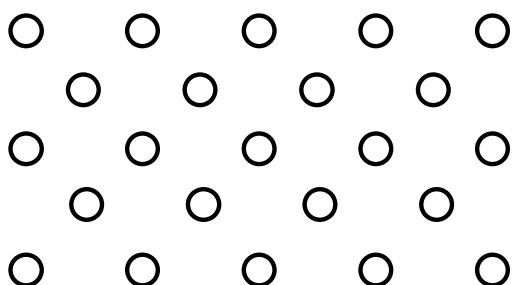
キャリア濃度とキャリア移動度（動き易さ）で決まる。

比抵抗 (or 抵抗率) $\rho = 1/\sigma$ (こちらを使用することが多く、単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ が多い)

2.3 イオン伝導

○結晶格子とイオンの拡散

図のような結晶格子を考える。



○：イオン（もしくは原子）

(格子点を点線○として、格子点をイオンが動くように説明)

電子は結晶格子中のバンド内を移動するが、イオンは格子点を移動する。電子と比較して

2.4 半導体

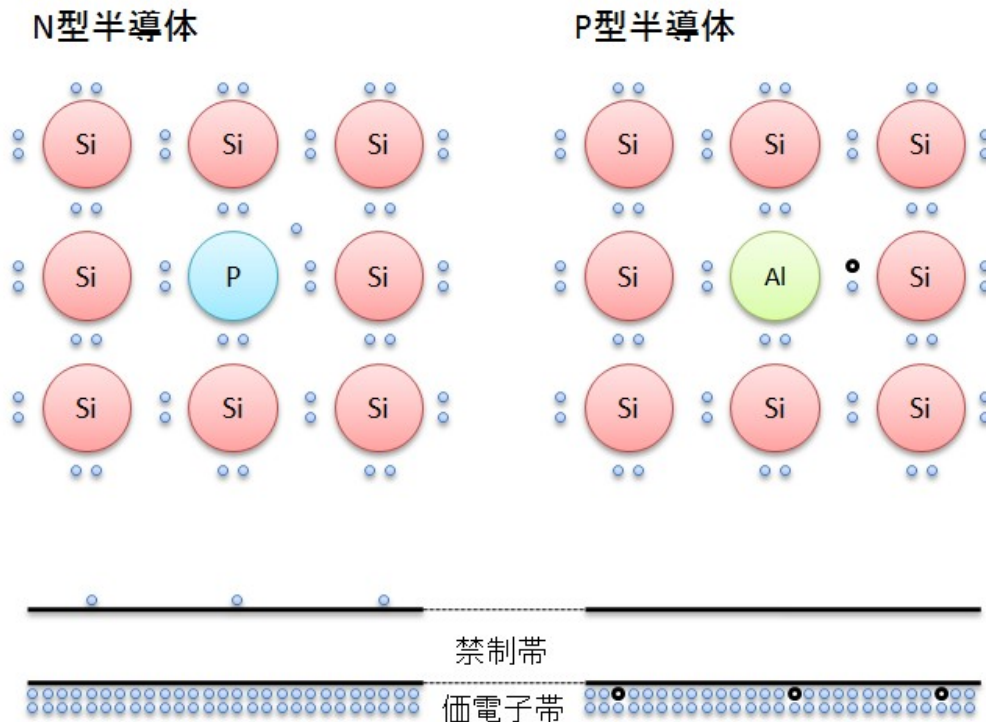
○真性半導体と不純物半導体

真性半導体：添加物を加えていない半導体（絶縁体）。導電性はほとんどなく、温度が上昇するに従って導電性が大きくなる。

不純物半導体（外因性半導体）：半導体（絶縁体）に不純物を添加（ドーピング doping）することで、電気を流すようにした材料。電荷担体（キャリア）によって、n型とp型が存在する。

○半導体のドーピングとn型、p型半導体

Siを例にとり、母相のSi (+4) にリン (P、+5) およびホウ素 (B、+3) を添加する場合を考える。



母相のSi (+4) にリン (+5) を添加する事で電子が (n型半導体)、ホウ素 (+3) を添加する事で正孔 (p型半導体) が発生する。

一般的な半導体では、母相に対して価数の小さい元素を添加すると正孔が、価数の大きい元素を添加すると電子が発生する。

○p-n接合とダイオード

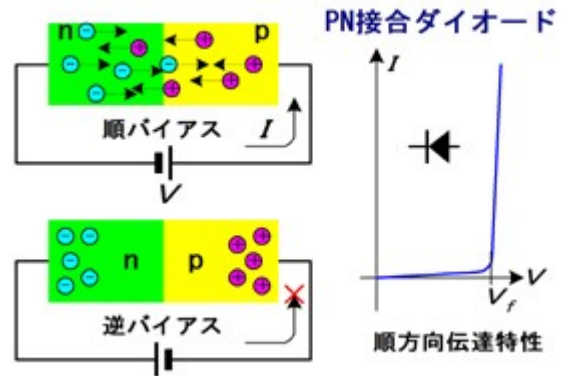
p型、n型の半導体を接合させた場合を考える。

接合面では正孔と電子が結合するため、空乏層とよばれる電子、正孔がない層ができる。

順方向に電圧を掛けると、接合面付近でホール（正孔）と電子の再結合が起こり、電流が流れる。空乏層はせまくなる

（この時、「ある電圧 V_f 」まではその増加は少なく、 V_f を超えると急に大きな電流が流れ始める。）

逆方向に電圧を掛けると、P形のホールもN形の電子も、接合面から離れるため、再結合は起こらず、電流は流れない（空乏層が広がる、実際にはわずかに流れる）。pからnの方向にのみ電流が流れる→整流作用

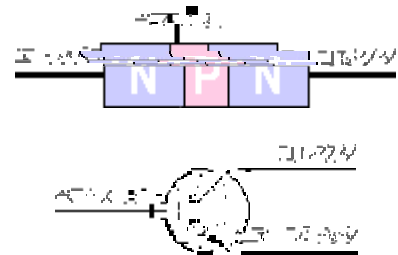


（参考）発光ダイオード～詳細は講義後半にて説明～

pin (i層：intrinsic、真性半導体層) 構造として、i層から効率的に発光させる。電圧の印加は通常のダイオードと同じく p をプラスとする。半導体に GaN（窒化ガリウム）を用いると、青色発光ダイオードとなる。

（参考）p-n-p 接合と n-p-n 接合、トランジスタ

n型、p型の半導体を、交互に3つ並べたものがトランジスタ。図は npn 型。



増幅作用およびスイッチング作用の二つの効果が得られる。

（以下は略）

(i) 増幅作用

エミッタ - ベース間のわずかな電流変化が、エミッタ - コレクタ間電流に大きな変化となって現れる。

ベース電流を入力信号とし、エミッタ-コレクタ間の電流を出力信号とすることで、増幅作用が得られる。

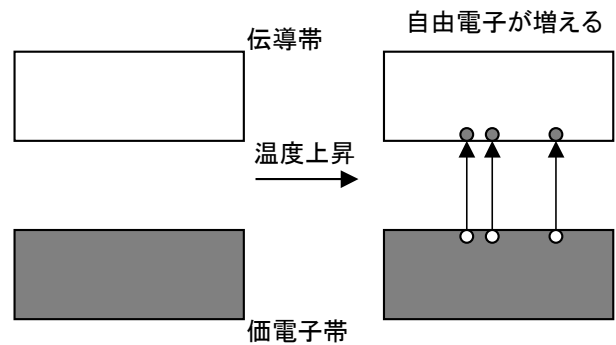
(ii) スwitching作用

エミッタ - ベース間にわずかな電流を流すことで、エミッタ - コレクタ間にその何倍もの電流を流すことができる。

エミッタ - ベース間のわずかな電流を ON/OFF することで、エミッタ - コレクタ間の大きな電流の ON/OFF の制御ができ、ここにスイッチング作用が得られる。

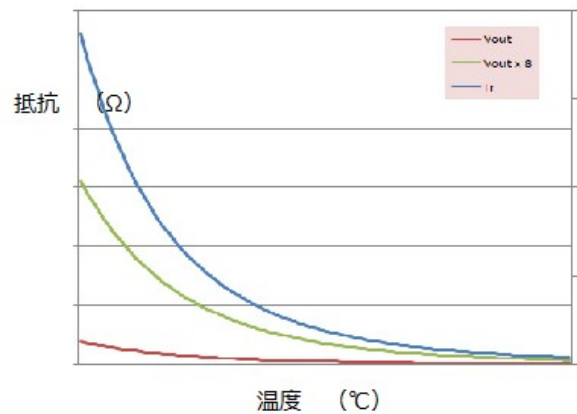
○半導体温度センサ (NTC サーミスタ)
 (Negative Temperature Coefficient, Thermal Sensitive Resistor)

半導体の性質を利用した、温度が上がると抵抗が小さくなる材料。図のように、温度が上がると電子が熱的に伝導帯に励起され、自由電子が増える。そのため、抵抗が小さくなる。
 2-2 を参照



温度-抵抗の値は各材料固有であり、ある温度で決まった抵抗値を示す。抵抗値を測定することで、温度を評価できる。

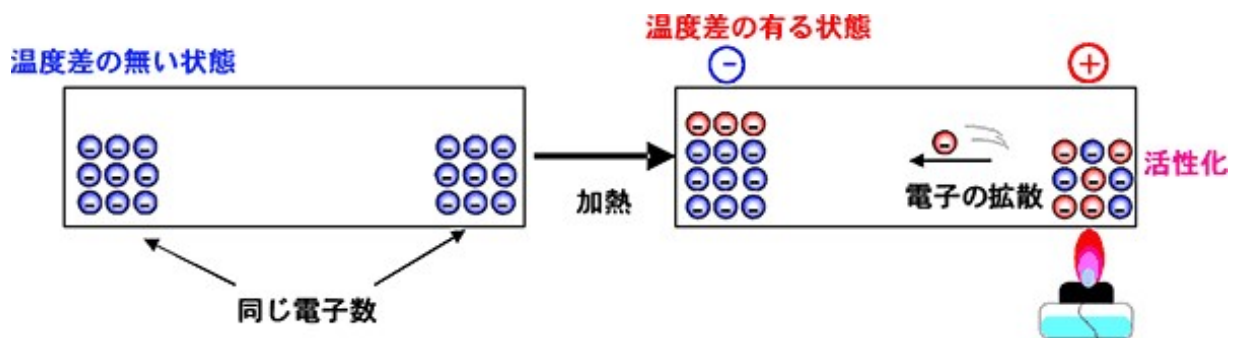
温度変化に対して、大きな抵抗変化を示す材料が用いられる。一般に、低温 (-50~300℃程度) 型半導体温度センサは CoO、NiO、MnO 系材料が使用される。
 デバイスの大きさはミリメートルオーダーで、PC や携帯端末などの測温に用いられている。
 エアコン、コピー機、レンジ、オーブン等々



村田製作所、三菱マテリアル、TDK など。

○ゼーベック効果と熱起電力 (トーマス・ゼーベック、独、発見は 1821 年)

温度差のない導体の内部では電子は均等に分布している。導体の一端を加熱すると、加熱部の電子は活性化され (運動エネルギーが増え)、低温側へと拡散する。: ゼーベック効果 → 温度が高い部分と低い部分に電位差が生じる (熱起電力)。



一般に発生する電圧 V は温度差 ΔT を用いて以下
 $V = \alpha \times \Delta T$

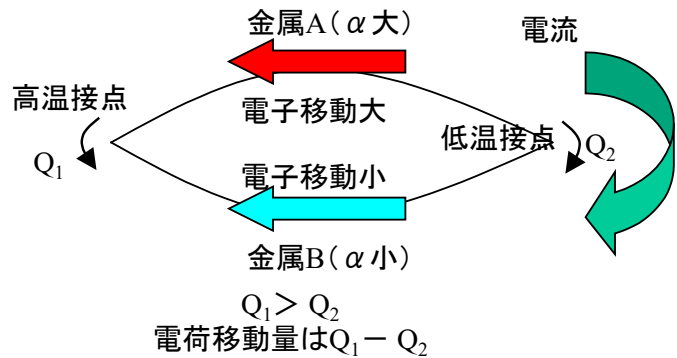
と表される。 α （ゼーベック係数）は電子の拡散のし易さで、この値が大きいと電圧 V が大きくなる。

（ α は、キャリアが p 型だと正、n 型だと負になる）

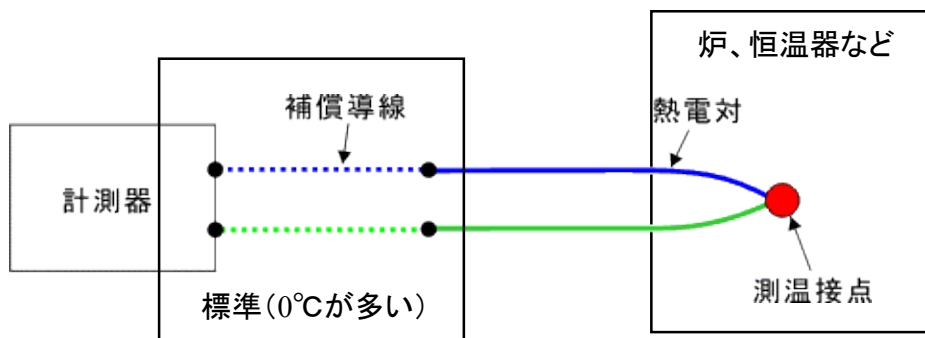
○異なる金属同士の接合と温度測定
図のように、金属 A と金属 B を接合する場合を考える。

二つの接点に温度差が生じた場合、ゼーベック係数に応じた電子移動が起こる。起電力が生じ、電流が流れる。

（熱起電力が生じる）



金属 A と金属 B の間での起電力（熱起電力）は決まっているため、温度が分かっている低温（一般には 0°C が多い）部を標準として、金属 A,B 間の電圧を測定する事で、高温接点部の温度が分かる。



K 熱電対（アルメル $\text{Ni}_{94}\text{Mn}_{2.5}\text{Al}_2$ …ークロメル $\text{Ni}_{89}\text{Cr}_{10}$ …）が一般的に使用される。

（アルメルは磁石につく。他に、R（白金ロジウムー白金，高温）、T（銅ーコンスタンタン $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ ，低温）など）

○熱電発電およびペルチェ冷却

大きな熱起電力を生じる金属同士を接合させる事で、熱による発電を行う事も出来る。 Bi_2Te_3 系（ $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）、 Pb_2Te_3 系（ $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ）、 SiGe 系（ $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ）などが実用材料として用いられる。

（スクッテルライト）研究段階のものも（Co 系）

ゼーベック発電とは逆に、異種金属を接合した素子に電流を流す事で、各接点で吸熱・発熱が起こる（ペルチェ効果）。この効果を利用して、材料を冷却する事が出来る。PC の冷却やペルチェ冷蔵庫などがある。

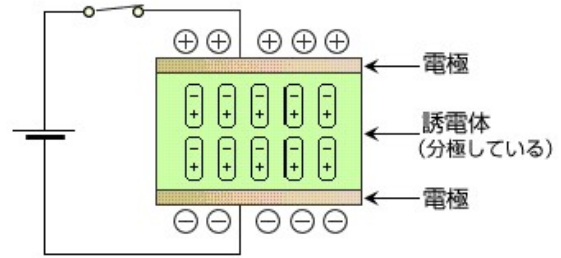
2.5 誘電体、圧電体

○絶縁体と誘電性

2.2で「絶縁体」について記述した。絶縁体は電気を流さないため、電圧を印加した場合には電荷が留まる。

右図のように、絶縁体（誘電体）に直流電場を印加した場合、電気は絶縁体の中を流れないが、部分的にプラスとマイナスの電荷が移動する。

→分極が起こる。



(交流電場でも同様に分極が起こるが、詳細は固体物理学の専門書を参考に)

○誘電体の種類

誘電体には特異な性質を示すものがあり、関係は図の通り。

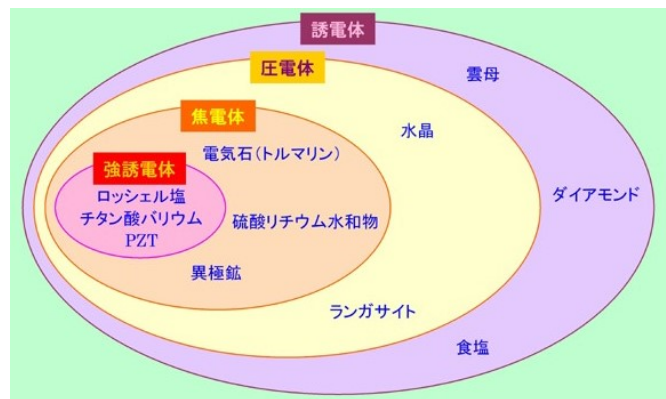
誘電体：常誘電体、ただ電荷が貯まるという性質を持つ材料

圧電体：機械的エネルギー ↔ 電気的エネルギーの変換が出来る。

焦電体：温度エネルギー（温度変化） ↔ 電気的エネルギーの変換が出来る。

強誘電体：電気的エネルギーを蓄え続けることが出来る。

(強誘電体は圧電性、焦電性を示す、などの説明もすること)

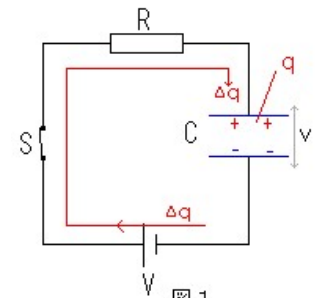


○誘電体とコンデンサ（キャパシター）(Condenser, Capacitor)

絶縁体が電荷を貯める性質を利用して、電気回路で電荷を貯蔵、放出するコンデンサを形成できる。貯蔵できる電荷量は以下の式で表されるため、電荷を多く貯蔵するには誘電率が大きな材料を選ぶ。

$Q=C \cdot V$ 、 $C=\epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d}$ Q ：電荷、 V ：印加電圧、 ϵ_r ：比誘電率（材料の誘電率） ϵ_0 ：真空の誘電率、 S ：電極面積、 d ：電極間距離

以下のようなコンデンサがある。



アルミ電解コンデンサ：アルミニウム箔表面に形成された酸化皮膜を誘電体としたもの。

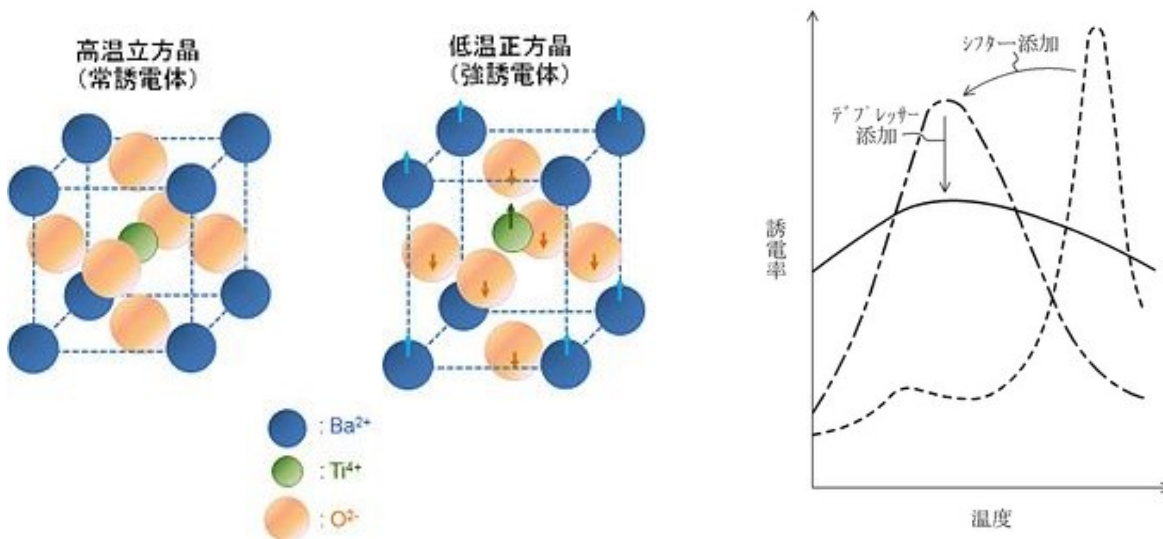
容量は大きいですが、極性（+-を逆に出来ない）があり、サイズが大きい。電解液を使用するため、寿命がある。電源回路など。

タンタルコンデンサ：タンタル金属粉表面に形成された酸化被膜を誘電体としたもの。容量が大きく安定しているが、極性（+-を逆に出来ない）がある。

セラミックコンデンサ（高誘電率系）：チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ 、構造は以下を参照）を誘電体として用いる。極性はなく容量が大きいですが、温度や印加電圧によって容量に変動が出る。誘電率は特定の温度で極大を示すため、温度特性を減らす（広い温度領域で使用できるようにするため）ために Sr（キュリー点を下げる）や La（ピーク時の誘電率を下げる）など他の元素を添加する。

（参考）キュリー点（温度）

構造転移により強誘電体から常誘電体に変化する温度をキュリー温度と呼ぶ。

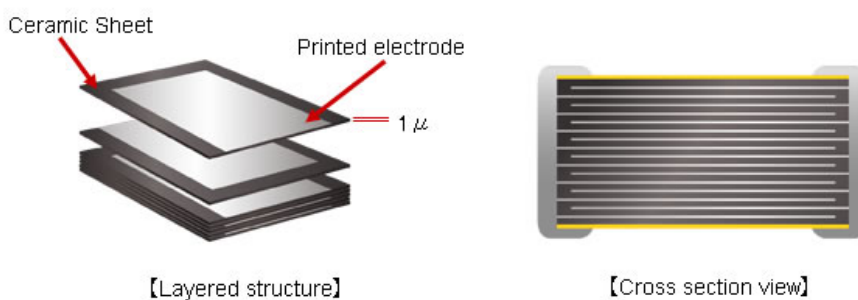


ペロブスカイト構造

村田製作所、京セラ、TDK、ニチコン、ローム

（参考）積層型コンデンサ（MultiLayeredCeramicCondenser、MLCC）

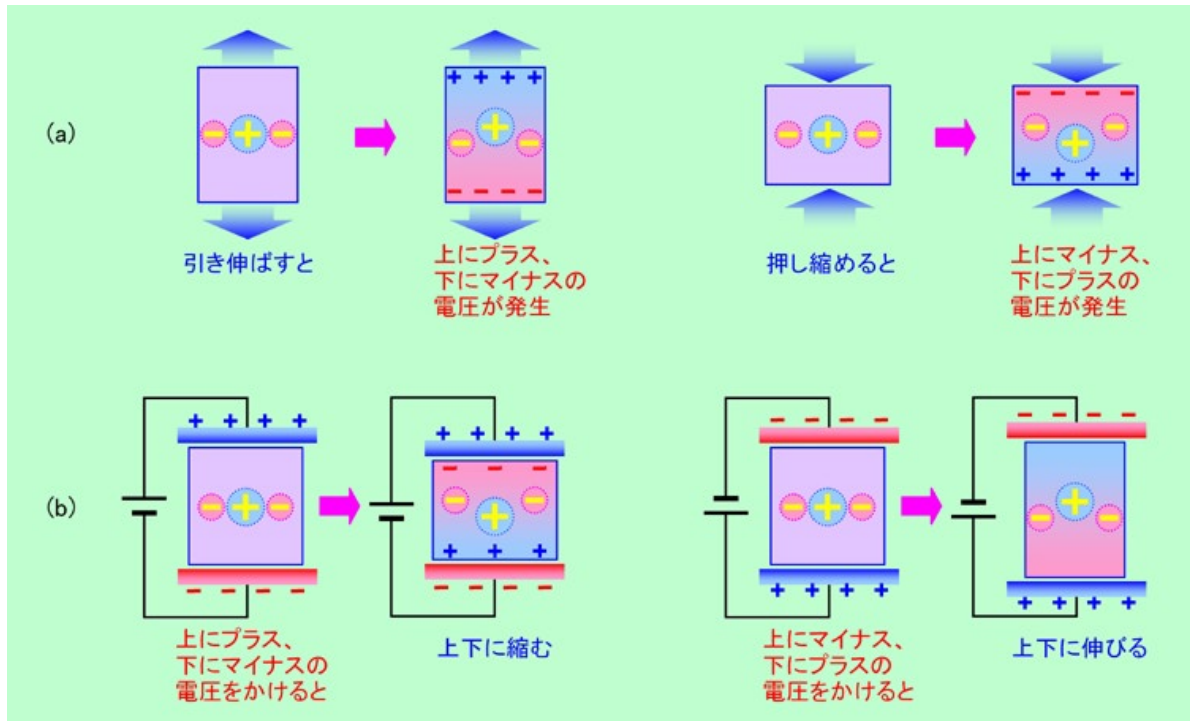
大きさが小さく、かつ容量が大きなコンデンサを形成するには、式のように「電極面積を大きく」かつ「電極間距離を小さく」する必要がある。このようなコンデンサとして、 $BaTiO_3$ をベースとした誘電体を用いた、積層セラミックコンデンサがある。



○圧電性と圧電体

圧電性：加えられた力を電圧に変換する、もしくは印加された電圧を力に変換する性質。

(圧電性を示す結晶は、対称の中心を持たない材料、ただし立方晶の結晶は圧電性を示さない)



説明(圧力を加えて結晶を圧縮するとプラスの電荷中心が近づいた側がマイナスに帯電し、マイナスの電荷中心が近づいた側がプラスに帯電する「電気分極」という現象が起きる。結晶の一方がプラスに、もう一方がマイナスに帯電することによって、結果として両端を極とした電圧が発生し、電線をつなげば電流が流れる。)

圧電体は結晶の対称性の低い結晶構造を示すが、温度が高くなると結晶構造が変化して(構造転移と呼ぶ)より対称性の高い構造となる。この温度を転移温度と呼ぶ。対称性の高い結晶(対称の中心を持つ)は圧電性を示さない。

(単純化のためにこのように記載している。)

○圧電性セラミックス材料

チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 、PZT) は、大きな圧電定数(電気-機械的力の変換が大きい)と高いキュリー温度(圧電体-常誘電体の転移温度)を持つため、様々な用途で用いられている。

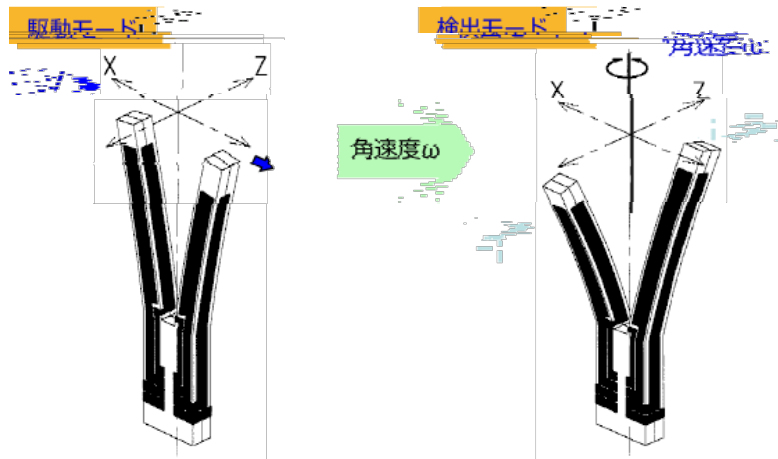
x が 0.48 近辺で圧電定数が最も大きくなるため、 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 組成の PZT が用いられる。この組成の PZT のキュリー温度は $\sim 350^\circ\text{C}$ 。

以下のように圧電体を応用する際には、圧電体が高温になることもあり、高い転移温度が求められる。

①正圧電効果（カー電気変換）PZT

圧電着火素子：ライターの着火部分、～10000V 程度の電圧が発生し、火花が散る

ジャイロ：回転等の力が加わる際に、どの方向に力が加わったかを読みとる。（定常状態を作り出すのは逆圧電効果）カーナビゲーションでの車の進行方向決定、デジカメ等の手ぶれ検知、携帯電話の（上下）方向修正



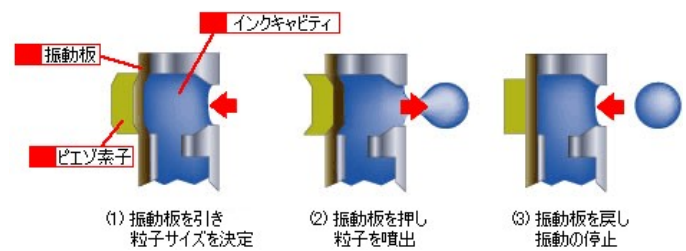
②逆圧電効果（電気→力変換）PZT

圧電アクチュエーター：電圧により高速・高精度・高発生力で目的物を動かす。

デジカメ等の手ぶれ補正、インクジェットプリンタのヘッド

圧電ブザー：電圧により素子を歪ませて音を発生させる。PC の起動音など。

ピエゾヘッド概念図



○境界組成としての $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$

PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) は組成「 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 」で特性が良い。

PbZrO_3 (PZ) は反強誘電性で菱面体、 PbTiO_3 は強誘電性で正方晶である。

これらの境界となる組成は $x \sim 0.525$ であり、境界組成と呼ばれる。この組成付近で圧電特性が最もよくなるために、 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ が圧電体として使用される。

（参考）圧電素子を利用したスピーカー

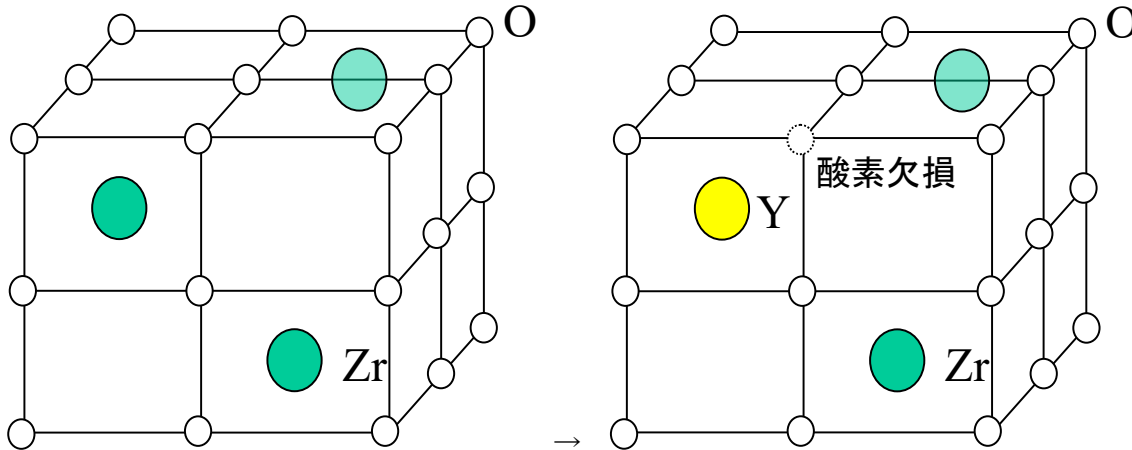
主に PVDF（ポリフッ化ビニリデン、PolyVinylidene DiFluoride）が用いられている。

（無機材料ではなく、高分子材料）

→圧電素子に電圧がかかると、素子が歪む。この性質を利用する。

2.6 イオン伝導体

(i) イットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia、YSZ) を用いた酸素伝導体
 酸化ジルコニウム (ZrO_2) の一部を Y_2O_3 で置換した材料。
 酸化ジルコニウムの構造は以下の通り

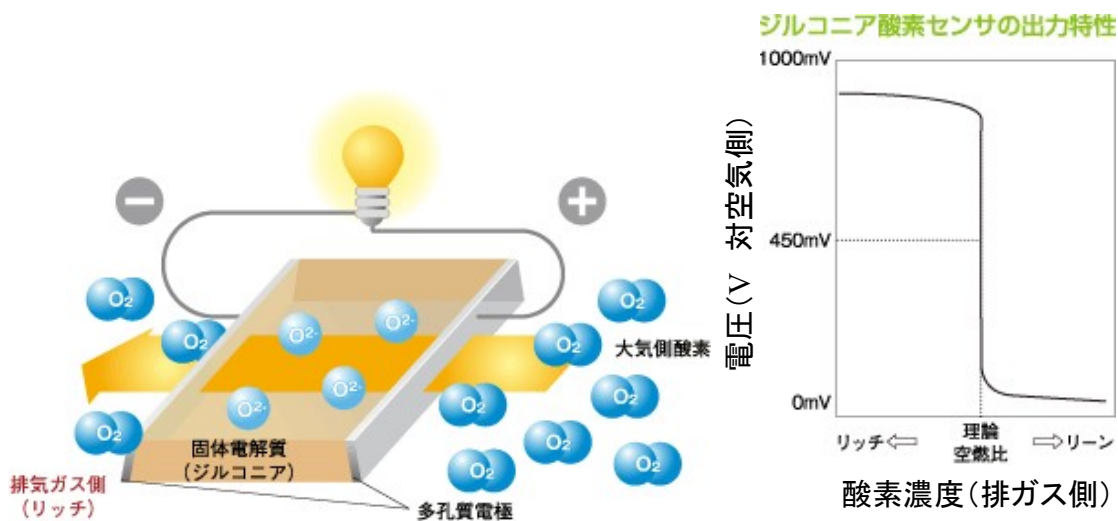


(酸素が欠損位置を移動することを説明)

ZrO_2 (Zr は 4 価) に Y_2O_3 (Y は 3 価) を固溶させるため、 ZrO_2 格子中の酸素がわずかに欠損する。欠損した O サイトを通して酸素イオン (O^{2-}) が流れるため、YSZ は酸素イオン伝導体 (or 導電体) ~酸素センサー~として用いられる。

○ 自動車空燃費向上用の酸素センサー

酸素イオン伝導体である YSZ をセンサーとして用いて、自動車の内燃機関における酸素濃度を測定できる。内燃機関は燃料と空気 (酸素) の混合気体の燃焼により運動を得るため、最適な空気混合比を測定し、適度な空気を内燃機関 (フィードバック) に送る。

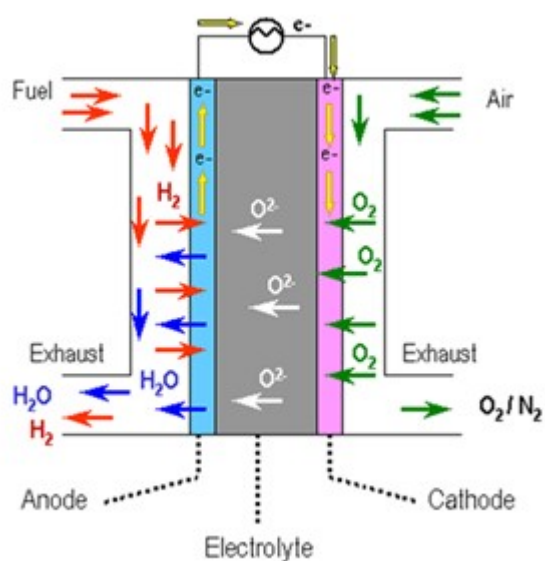


リッチ (燃料過多・酸素濃度低) (リーン: 燃料希薄・酸素濃度高)

排気ガス側の電圧が、大気側を参照として 0~1V の間となるように吸気を調節する。
 理論空燃比は 450mV
 日本特殊陶業など

○固体酸化物形燃料電池 (SOFC : SolidOxideFuelCell) 用の酸素イオン伝導体

水素 (もしくは他燃料) および酸素をソースとして、酸化の際のエネルギーを電気として精製するシステム。発電量は数百~数十 kW オーダー。以下のような回路で電力を発生させる

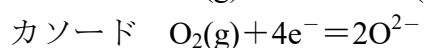
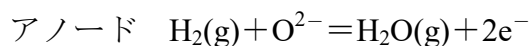


カソード (正極) : (La,Sr)MnO₃, La,Sr(Co,Fe)O₃ など、ペロブスカイト構造セラミック。

電解質 : YSZ

アノード (負極) : Ni-YSZ のサーメット
 Ceramic-Metal...CerMet

単セルでは 0.6~0.8V、直列配列が必要
 実用的に電力を得るためには、酸素の拡散速度の兼ね合いで、700℃程度の温度が必要。



大阪ガス、JX 日鉱日石エネルギーなど多社

他に、歯科材料 (強度、色) 耐熱材料、宝石 (キュービックジルコニア)、傾斜機能材料 (参考) 傾斜機能材料としての YSZ、宇宙材料

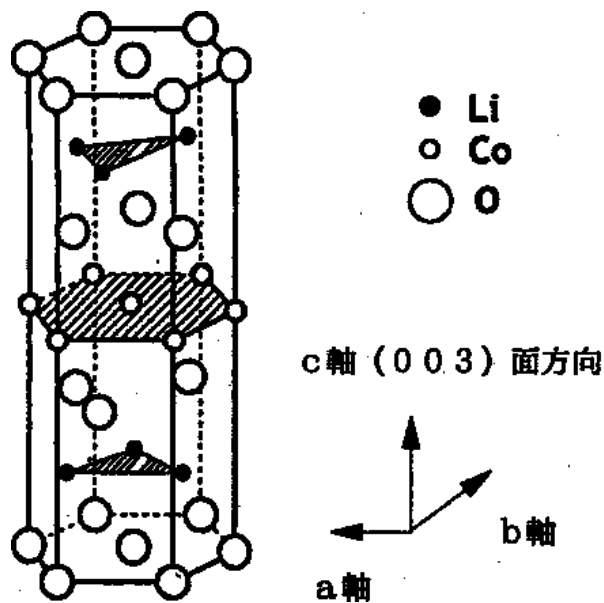
(ii) LiCoO₂ を用いたリチウムイオン二次電池正極材料

○正極材料としての LiCoO₂

LiCoO₂ の結晶構造は図の通り

Li 層、O 層、Co 層、O 層の順で、各層が積み重なった構造、六方晶系。層状岩塩構造と呼ばれる。

Li 層で、Li イオン伝導がおこる。



(参考) 他の正極材料候補

LiNiO₂、3.5V、193mAh/g 化学的に不安定で、Al や Co を添加

LiMn₂O₄ (リチウムマンガンスピネル)、3.8V、148mAh/g 放電後に電圧降下が大きく、実用化には至っていない

(負極の C、372mAh/g)

○Li イオン電池の概略図

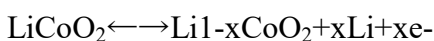
負極：黒鉛 (炭素)

電解質：LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ などのリチウム塩を各種炭酸エステルに溶解させたもの (水溶媒は使用出来ない。炭酸エステルはエチレン・プロピレンカーボネートなど)

Li が出たり入ったりするため、ロッキングチェア型とも呼ばれる

正極と負極の間には、セパレータ (分離) が設置される。

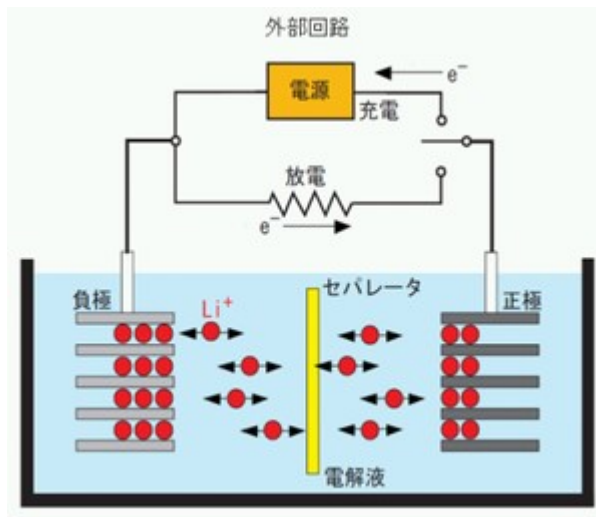
(説) 電池は強固にカバーされる (空気が入らない、液漏れがないようにする → Li と反応して発火するため)



3.6V (vs 炭素負極)

← : 放電 → : 充電

理論エネルギー密度 : 143mAh/g



○リチウムイオン電池の特徴と用途

高いエネルギー密度（ニッカド～NiCd～電池と比較して体積Eで1.5倍、重量Eで2倍）、高電圧（～3.6V）、作動電圧の平坦性（電圧降下が少ない）、急速充電・ハイレート放電が可能、広い使用温度範囲（とは言っても-20～60℃）、長い充放電サイクル寿命（～500回、ニッカドだと～200回程度）

LiCoO₂中のLiとホストの化学結合により、Liの挿入－引き抜きが出来なくなる→寿命（充電しすぎ「CoO₂」、放電しすぎ「LiCoO₂」は良くない）

携帯電話、ノートPC等モバイル機器、多くの充放電可能な家電機器、ハイブリッド or 電気自動車（通常の自動車は鉛蓄電池）、…

（参考）エレクトロクロミック材料

WO₃やMoO₃などの材料は、同様にLiの挿入、引き抜きにより色が着いたり消えたりする。詳細は第3章にて説明。

（参考）枯渇資源としてのコバルトおよびリチウム

クラーク数：地球上の地表付近に存在する元素の割合を火成岩の化学分析結果に基づいて推定した結果を質量パーセントで表したもの。地表部付近から、海水面下10マイルまでの元素の割合を、岩石圏（重量パーセントで93.06%を占める）、水圏（同じく6.91%）、気圏（同じく0.03%）の3つの領域における値（地球の絵を描こう）

酸素	49.5
ケイ素	25.8
アルミニウム	7.56
鉄	4.70
カルシウム	3.39
ナトリウム	2.63
カリウム	2.40
マグネシウム	1.93
水素	0.83
チタン	0.46
リチウム	0.006
コバルト	0.004

Li、Coは地球上に少ない（希少）元素であるため、再資源化が必要とされる。