

1. 概要

1.1 目的および概要

実際に使用されている光-電子セラミックスの基礎物性から応用までの理解を
目的

(コメント：例として、電子材料であれば、電気が流れさえすれば良いのか？
光材料は透明であれば良いのか、など)
応用例は、バルク体および薄膜

講義概要

○電子材料

○絶縁体

Al₂O₃ や AlN などの絶縁体→基板材料やガイシ

誘電体、焦電体、圧電体、強誘電体

低誘電体

○電気伝導体

セラミックス電極-Pt との比較

スイッチ材料、PTC、NTC、CTR およびコンポジット

(YBa₂Cu₃O_{7-x} に代表される超伝導材料)

(Bi₂Te₃ やスキュテルダイトなどの合金熱電材料)

○イオン伝導体

Li イオン電池の正極材料

EC デバイス→光材料とも関連

光材料

○透過、吸収

(各種顔料)

光選択透過 (ITO、ZnO)、透明電極

サーモクロミック材料

フォトクロミック材料

○光放出

蛍光材料

レーザー (特に ZnO 紫外レーザー)

放射冷却材料 SSRM

1.2 セラミックス基礎

○組成、構造

組成

有機材料、金属材料、セラミックス（無機固体）材料

→有機物、金属（単体、合金）以外の組成

S、P や SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC など多々

微視的構造

アモルファス、結晶

原子の並びの秩序については特になし。

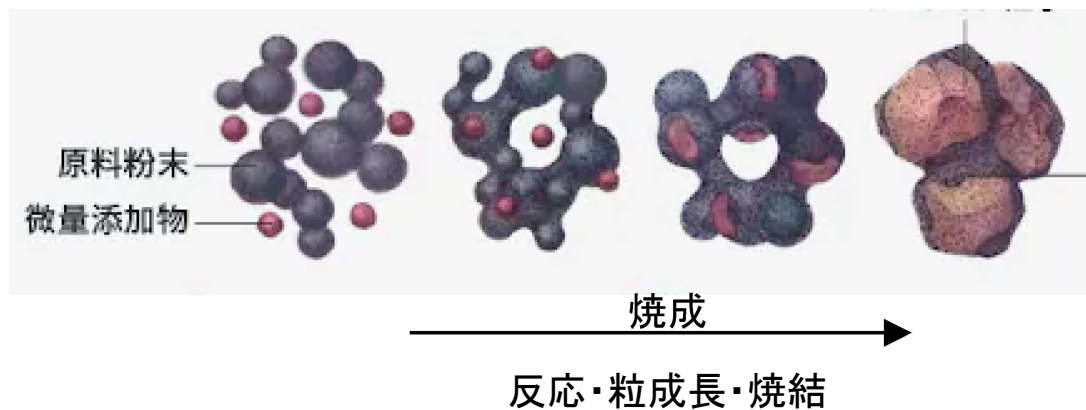
巨視的構造

多結晶、単結晶

○主な合成法

固相反応

複数の異なる化合物原料を混合した後、炉で過熱して反応・焼結させる。



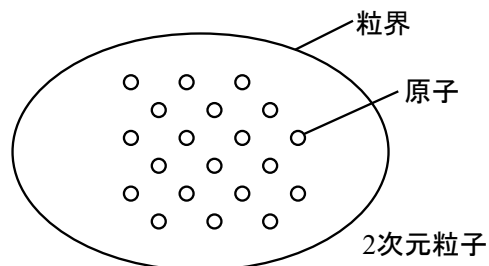
他に、ゾルーゲル法、CVD やスパッタなどの気相法などがある

2. 導電体と絶縁体

結晶とアモルファス

結晶：構成されている原子が、長距離（数十Å以上）で周期的に並ぶ←こちらについて述べる

アモルファス：構成されている原子が、短距離～中距離秩序で並ぶ

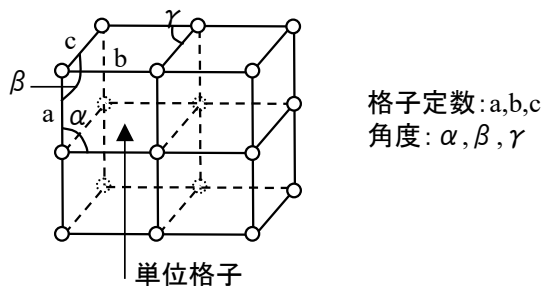


2.1 結晶と電子伝導機構

○単位格子

空間格子の格子点がつくる平行 6 面体のうちで、空間格子の構造単位として選ばれたもの。

通常は、対称性が一番良い格子を、単位格子とする。



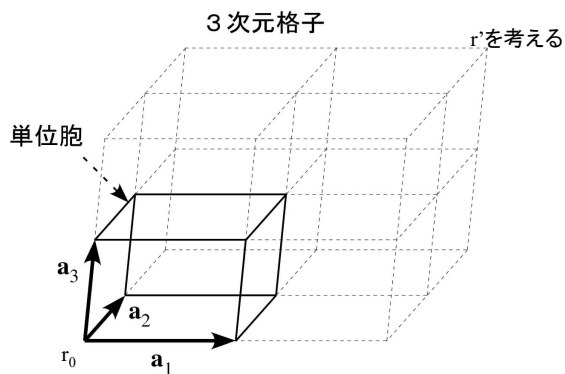
(参考) 基本単位格子
体積を最小とする単位格子

○周期性

結晶は単位格子が周期的に繰り返されて形成される。任意の r' の点は、 r^0 と a_1, a_2, a_3 および任意の正数 u_1, u_2, u_3 を用いて、以下のように表すことができる。

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3$$

→全ての格子点は、単位格子のベクトルによって表すことができる。

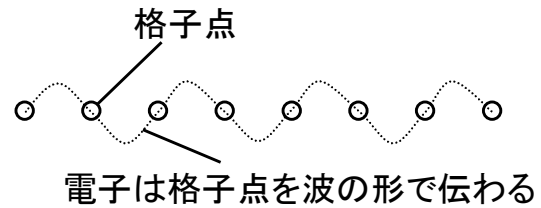


○電子の伝導とブロッホ関数

電子は結晶の格子点を伝わって、波として伝わる。

(上記の周期性を考慮する)

電子の伝播は、周期関数と電子の波動関数の積で表せる。



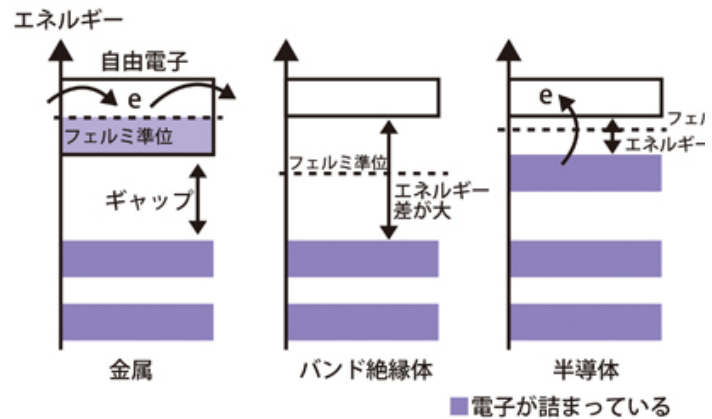
$$\varphi_k(r) = u_k(r) \cdot \exp(i \cdot kr) : \text{ブロッホ関数}$$

ϕ : 電子の進行波 u : 周期関数 r : 並進ベクトル

(追) 結晶中を電子が流れるためには、自由電子が必要

○バンドの形成

結晶中のそれぞれの原子間の結合と、結晶内の電子状態の広がりから、エネルギーバンドが計算される。



E_g : バンドギャップ

(金属の E_g はゼロ)

伝導帯に電子が存在すると、電気が流れる。

図1金属・絶縁体・半導体のエネルギーバンド

伝導帯に電子が全て充填されていると、電気が流れない：価電子帯

○フェルミエネルギーとフェルミディラック分布

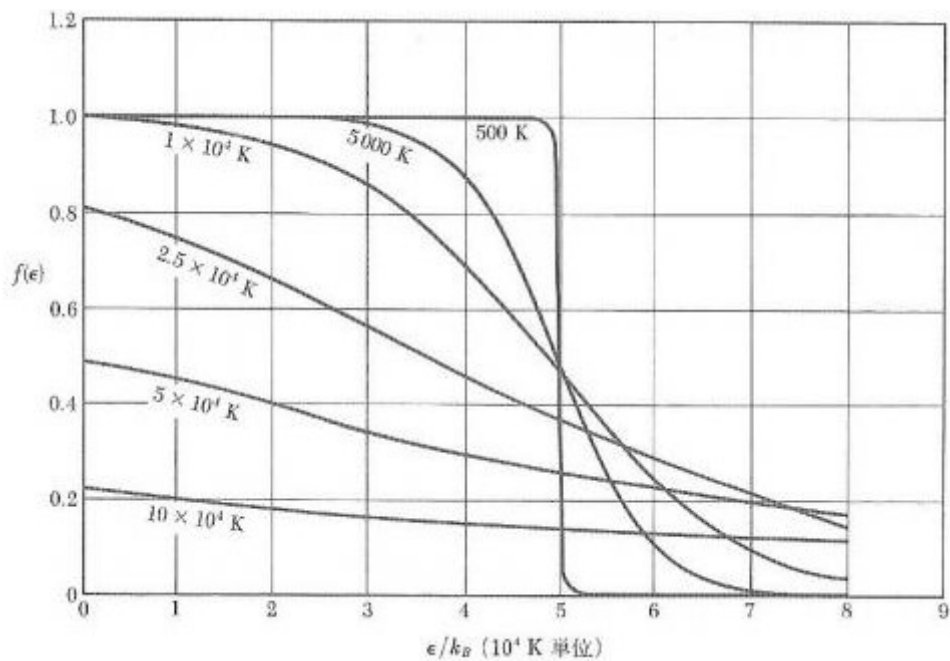
フェルミエネルギー (E_F) : 電子の存在確率が 1/2 となるエネルギー

金属だと $E_F = E_g$ 、絶縁体、半導体だと E_F は価電子帯と伝導帯のちょうど真ん中

ある温度 T での、エネルギー E をしめる電子の存在確率は、フェルミディラック分布で表される。

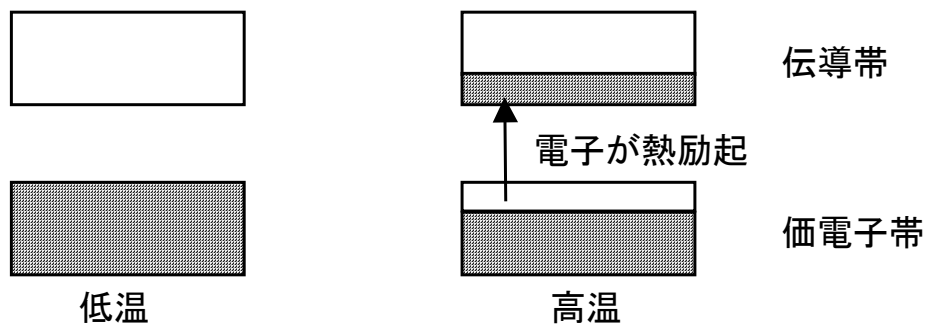
$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_0)/k_B T]} \quad (1 \text{ 電子のポテンシャル})$$

(f : 状態関数)



↑ 電子が高いエネルギー状態にも存在できる。
(↑上のバンドにも、の意)

(例) 半導体における電子の熱励起



温度上昇に伴って、価電子帯の電子が（フェルミディラック分布に従って）伝導帯に遷移する。伝導帯中の電子密度は温度に依存する。

→特定の温度で特定の導電性（抵抗）を示すため、温度センサに応用される。

○導電性と比抵抗

（物質がどの程度電気を流しやすいかという性質、逆数が比抵抗）

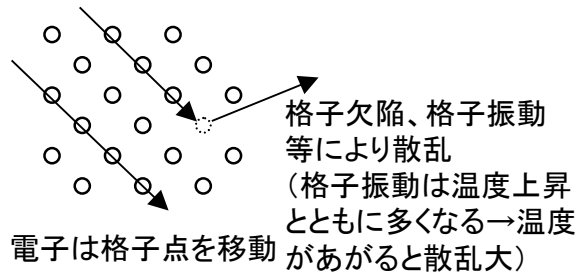
導電性は、物質中の電荷担体の量（密度）、電荷担体の動きやすさ（電子の平均

自由行程、相互作用) によって決まる。

平均自由行程：電子が一度衝突してから次に衝突するまでの移動距離

$$\sigma = e \cdot n_e \mu_e + e \cdot n_h \mu_h$$

σ : 導電率 n : 濃度 μ : 移動度 e : 電子 h : ホール



電子伝導と電子の散乱

電子の散乱：構造的散乱、格子振動的散乱

→ブロッホ関数中の周期関数の乱れから考慮すると良い

(参考) 金属・半導体の導電率の温度依存性

金属：自由電子密度は温度によって変化はない・導電率は温度上昇によって低下 (格子振動散乱等による) →温度上昇で導電率は低下

半導体：自由電子密度は温度によって大きくなる・導電率は温度上昇によって低下 (格子振動散乱等による) →温度上昇で導電率は増大

一般に、金属的性質とは「高い導電率 (低い比抵抗、 $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下)」を持ち、「温度上昇に伴って導電率が下がる」性質を指す。

(→金属光沢があるから金属、ではない)

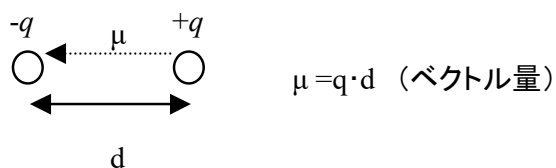
2.2 絶縁体と誘電体

○絶縁体中の電子の振る舞い

(参考) 電圧と電場

○双極子モーメントと分極 (セラミックスの化学 P178)

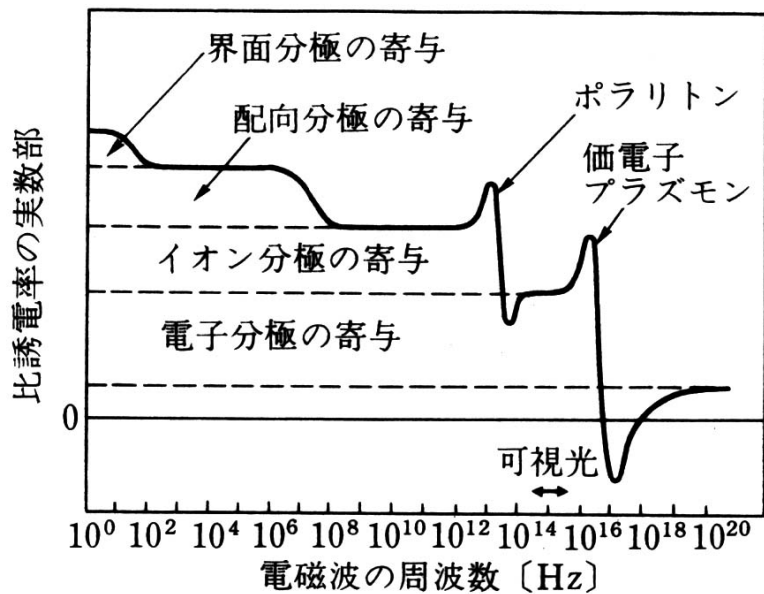
双極子モーメント $\mu[\text{C}\cdot\text{m}]$



分極：単位体積あたりの双極子モーメント

○誘電分極の機構

印加した電場の周波数により、分極の機構が変化する。



誘電率の周波数特性

空間電荷分極

電荷担体が誘電体の中を移動して双極子を生じ、分極する。

配向分極（双極子分極）

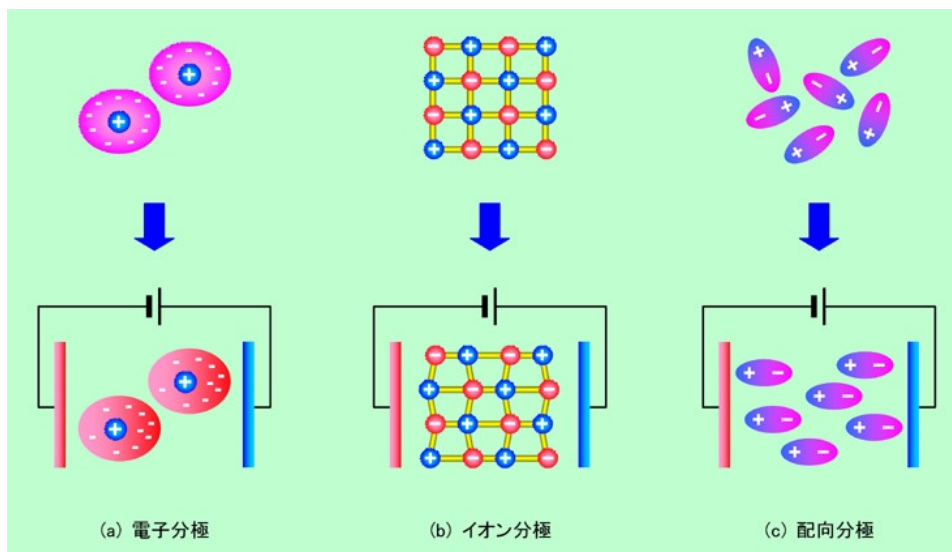
永久双極子モーメントを持つ分子は、電場の下で双極子が配向し、分極する。

イオン分極

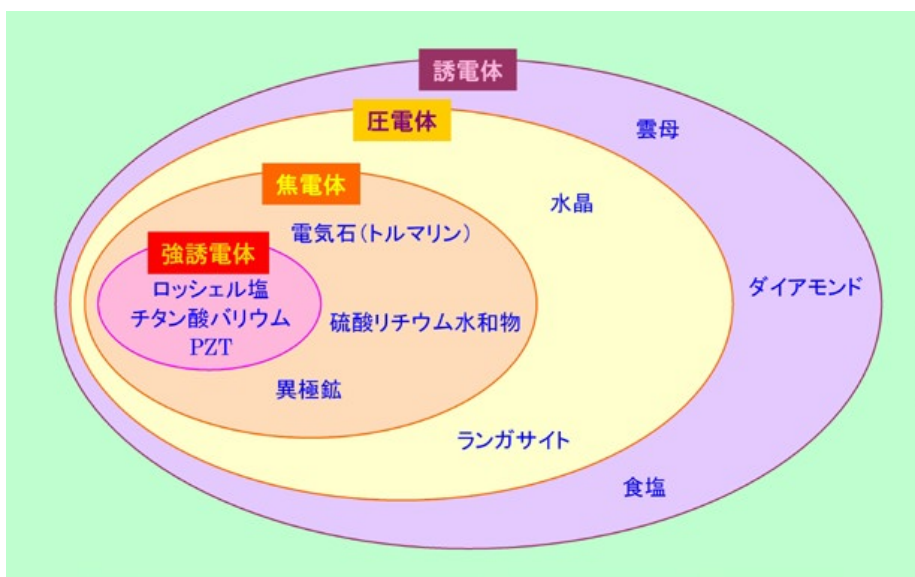
イオン結晶の場合、生イオンが負イオンに対して変位し、分極する。

電子分極

電子雲が原子核に対して相対的に変形し、分極する。



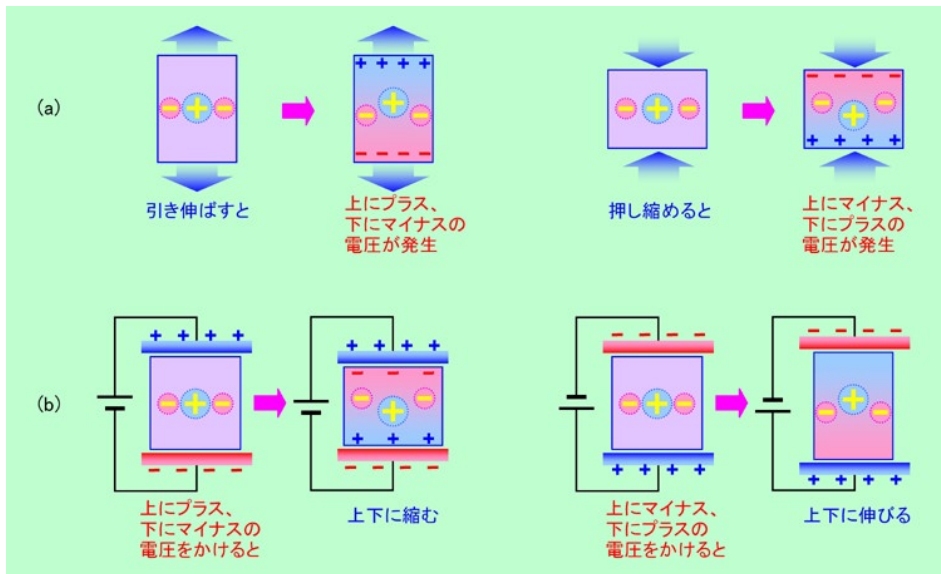
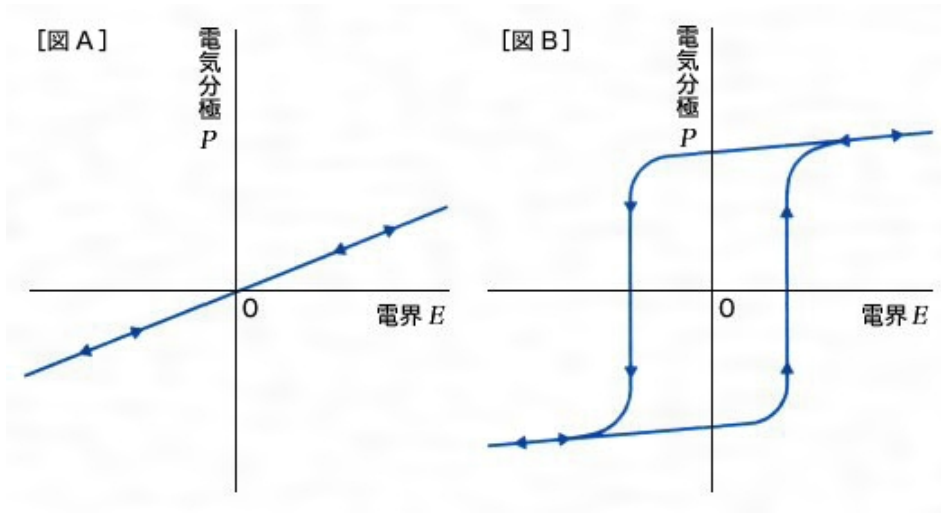
○誘電体の種類（セラミックスの化学 P179）



圧電性：物質に圧力を加えると、圧力に比例した分極が現れる現象

焦電性：温度変化によって誘電体の分極が変化する現象

強誘電性：外部に電場がなくても電気双極子が整列しており、かつ双極子の方向が電場によって変化する性質



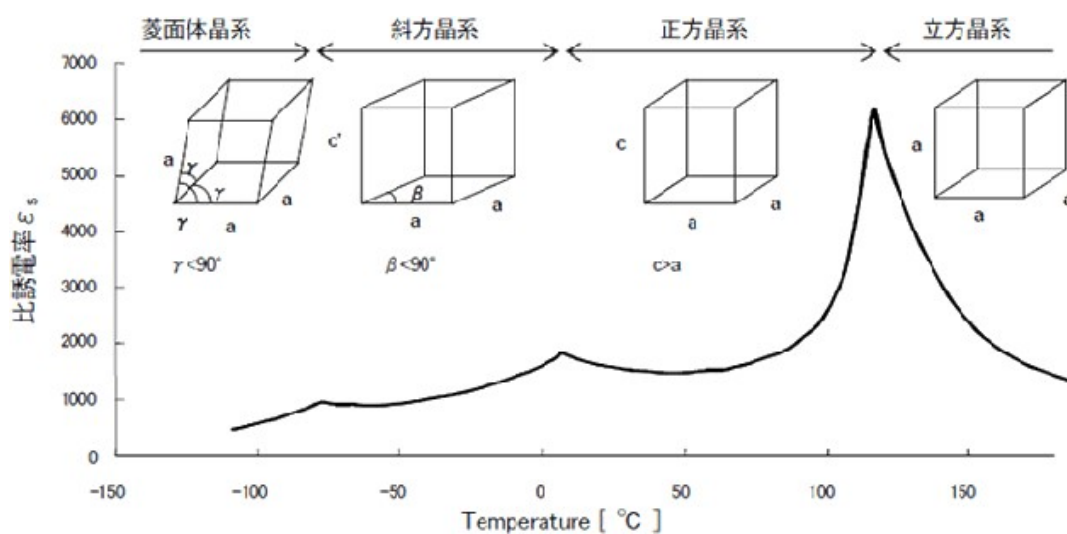
(参考) 強誘電性と結晶の対称性

誘電体→圧電体→焦電体→強誘電体の順に、対称性が低くなる。

○強誘電体と構造相転移

強誘電体は温度が上昇すると誘電率が上昇し、ある転移温度で最大値を持ち、転移温度を超えると、誘電率は減少する。この転移温度で、構造が転移する。転移温度以上で常誘電体になる場合、この温度をキュリー温度（キュリー点）と呼ぶ。

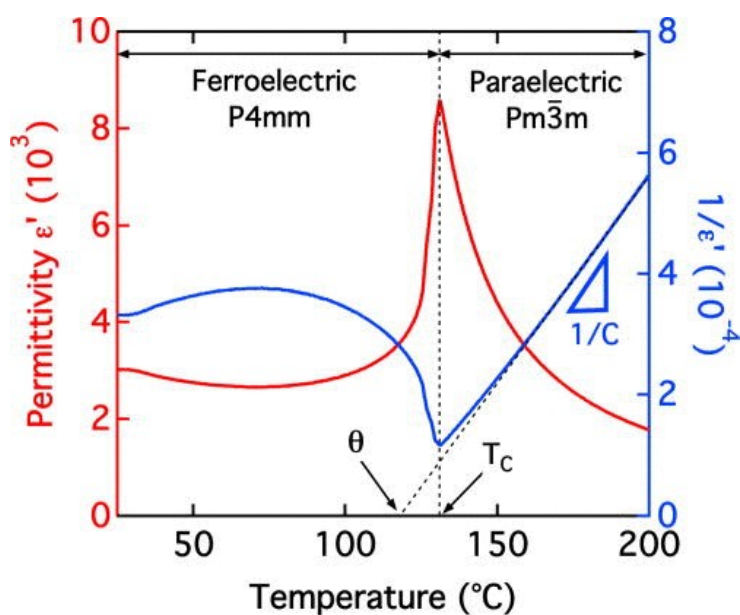
一般に、強誘電相は低対称構造、常誘電相（高温相）は高対称構造をとる。



(参考) キュリーワイス則

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} + \epsilon_1$$

1/T-εプロットをすることで、キュリー点をより性格に求められる。

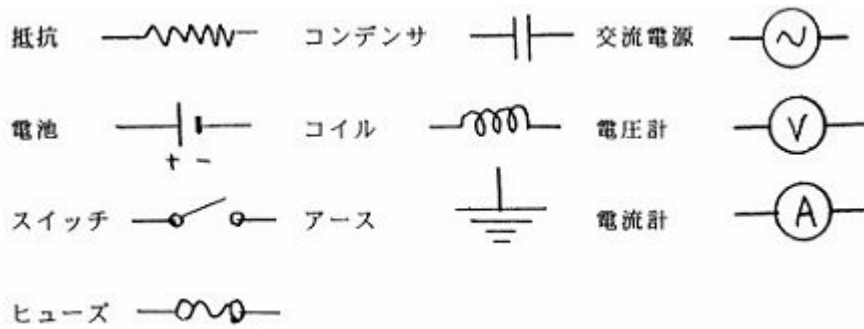


2.3 各論

2.3.1 コンデンサ材料 誘電体と MLCC

○序 電気回路とコンデンサ

回路を構成するデバイス



コンデンサ (キャパシタ) : 電荷の貯蔵、放出
交流では位相が $\pi/2$ 進む

○コンデンサの種類

セラミックコンデンサ : 誘電率の高い BaTiO_3 などのセラミックスを使用
→近年では積層したものが使用される。

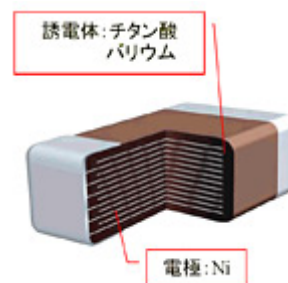
電解コンデンサ : アルミニウムなどの金属と電解質を使用、極性有り

フィルムコンデンサ : プラスチックを誘電体に使用、温度依存性少ない

可変コンデンサ (バリコン) : 容量変化可能 (金属板の対向面積変化による)

○MultiLayeredCeramicCondenser 積層セラミックコンデンサ

酸化チタンやチタン酸バリウムなどの誘電体
と Ni などの電極を多数積み重ねたチップタイ
プのセラミックコンデンサ



コンデンサ容量

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d}$$

ϵ_r : 比誘電率 (材料で決まる) ϵ_0 : 真空の誘電率 (定数)

S : 面積 (広くすると良い) d : 誘電体 (電極間) の厚さ (薄くすると良い)

→一層を薄くして、多層にして容量を大きくする

電極材料：現在は Ni（原料は $\sim 0.1\mu\text{m}$ ）

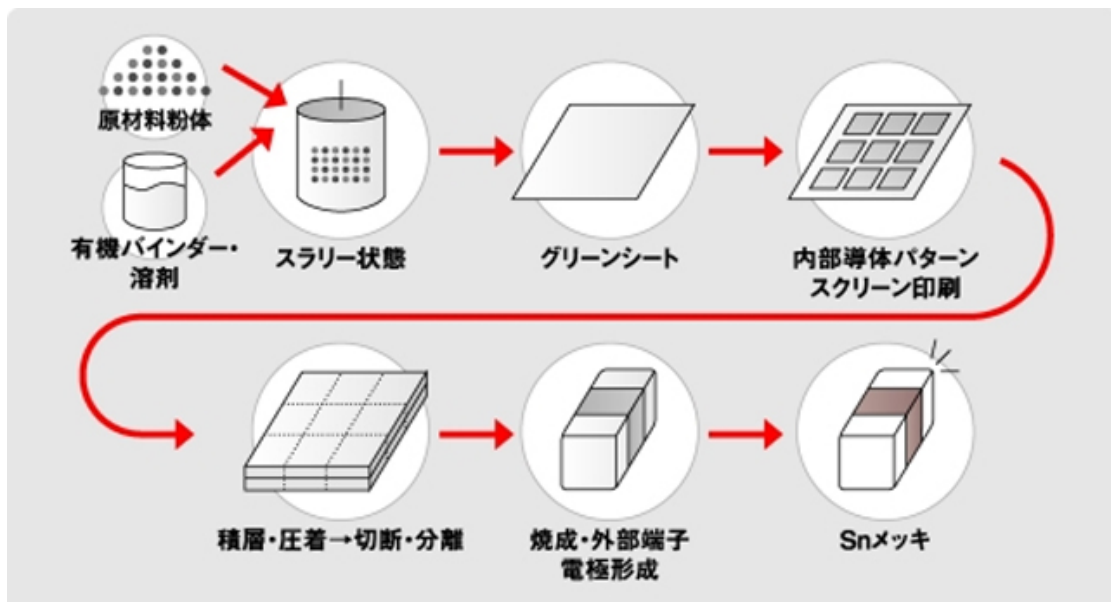
CVD 法、噴霧熱分解法など

誘電体材料： BaTiO_3 ベース材料（希土類等の添加、 $\sim 0.5\mu\text{m}$ ）

水熱合成法など

それぞれの粒子を含んだペースト or ペーストシートを交互に塗布する
一層の厚さはミクロンオーダーなので、粒径が大きな原料が混ざってはいけ
ない。→次の層までつきでるため。

Ni は粒径 0.1 \sim 0.3 ミクロン程度、BT は 0.3 \sim 0.5 ミクロン程度

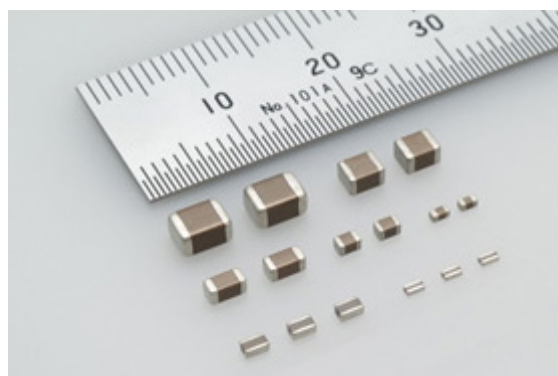


MLCC の大きさ

一番小さい物で $0.6 \times 0.3\text{mm}$

一般には 1005 ($1.0 \times 0.5\text{mm}$) の様

に、4桁の数字で表す。



○MLCC の温度特性制御

電子機器（携帯電話、PC など）の使用は、 $-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ が想定される。

-55°C : 寒冷地 125°C : 回路の加熱

この温度範囲で、容量が変化しないことが望ましい

BaTiO_3 だけではキュリー一点で誘電率がピークを持つため、**Sr** や **La** を添加して誘電率を一定に保つようにする。

○現在の規格

X7R など。温度変化に対して誘電率が変化しない材料が良い。

誘電率の温度変化図、強誘電-常誘電転移の説明

○MLCC の用途

デカップリング：回路のノイズ電流除去

バックアップ：電源の安定

DC-DC 変換：電圧変換

携帯電話では～230 個、PC では～700 個

（比較）低誘電率（low-K）材料

細線の図

絶縁膜により Cu

SiOC

CVD 法もしくはゾルーゲル法

2.3.2 PZT と強誘電体、圧電体

PZT：チタン酸ジルコン酸鉛、組成式は $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 、 x が 0.52~0.53 で最も大きな圧電特性を示す。(キュリー点は 340~490°C) ペロブスカイト構造

(構造の絵)

チタン酸鉛は強誘電体、ジルコン酸鉛は反強誘電体で、上記の組成は強誘電体ー反強誘電体の境界組成で、**MorphotropicPhaseBoundary** (MPB 組成) である。

インクジェットプリンタ、ジャイロ、ライターの圧電着火素子など強誘電体を利用して、近年では FRAM (電源を切っても記憶機能が残るメモリー) への応用に関して研究されている。

(説明)

PZT 用酸化物電極

以前は Pt が圧電素子への電極として用いられていた。しかし、Pt 電極は、多数回使用すると、Pt の PZT への拡散、PZT 中の Pb の Pt への拡散が起こり、素子の劣化が起こる。

横軸に回数、縦軸に残留分極値の図。

PZT はペロブスカイトであるため、同じ構造である LNO、YBC、SRO などの酸化物電極が研究され初めている。

→PZT は(001)方向が高い圧電定数を示す報告がある。下地電極によって制御して、PZT 膜をこの方向で塗布するなど、電極以外のメリットもある。

(参考) 鉛を含有する特定有害物質であるが、現在のところ圧電材料として代替できるほどの特性を持ったものが他に存在しないため、RoHS 指令の適用免除対象となっている。

(説明) RoHS : Restriction of Hazardous Substances、電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合(EU)による指令

2.3.3 導電性スイッチ材料（ニューマテリアル p293）、サーミスター (ThermalSensitiveResistor)

温度－抵抗特性図

○PTC (PositiveTemperatureCoefficient) : 温度が上がると抵抗が大きくなる材料

BaTiO₃ 基材料

Ba サイトへの Pb や Sr の置換により転移温度を、La などの価数の異なる材料の置換により導電性を制御する。

BaTiO₃ の構造転移により導電性が大きく変化するが、単結晶では PTC 特性が見られない。

○NTC : 温度が上がると抵抗が小さくなる材料

低温型 (-50~300°C) : CoO、NiO、MnO 系スピネル構造材料。

2.1 で説明した半導性に従い、温度上昇に伴う導電率増加（抵抗率減少）特性を利用

主に温度計測用機器として利用

高温型 (~1000°C) : YSZ、CSZ などのジルコニア基材料。

高温での（酸素）イオン導電性を利用。

（説） p197 の図

酸素イオン導電性があるため、酸素センサーとしても利用される。

（説）（まだ）ZrO₂、単斜晶→（1150C）正方晶→（2400C）立方晶、転移で大きな体積変化

Ca や Y などの添加物で立方晶を室温まで安定化

NTC サーミスタの特性評価

$$R=R_0\exp\{B(1/T-1/T_0)\}$$

B はサーミスタ定数。性能は B によって判断する。

（説）工業的に使用されるサーミスタの B は 2000~5000K 程度

○CTR (Critical Temperature Resistor)

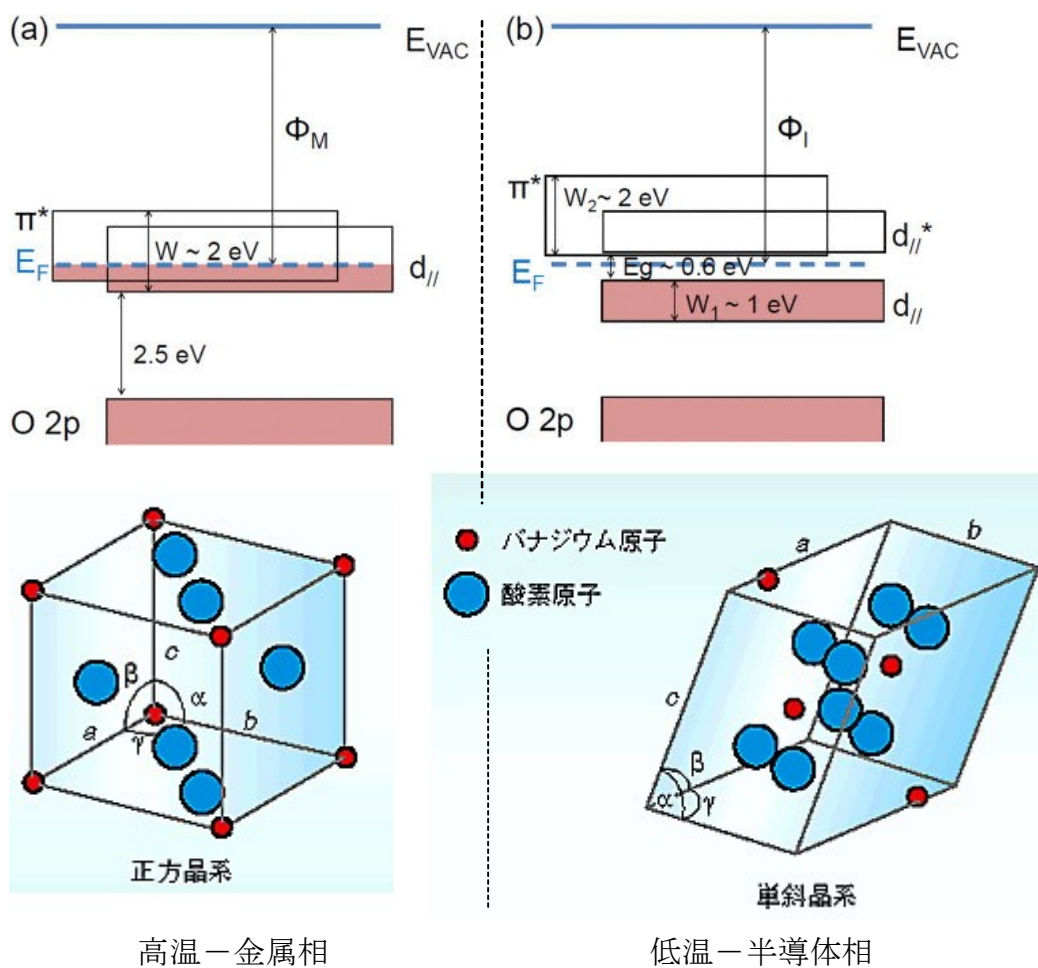
ある温度で急激に抵抗が減少。VO₂やAg₂Sなど。

○VO₂と金属-半導体転移

VO₂は68°C以下で単斜晶、68°C以上で正方晶(ルチル構造)

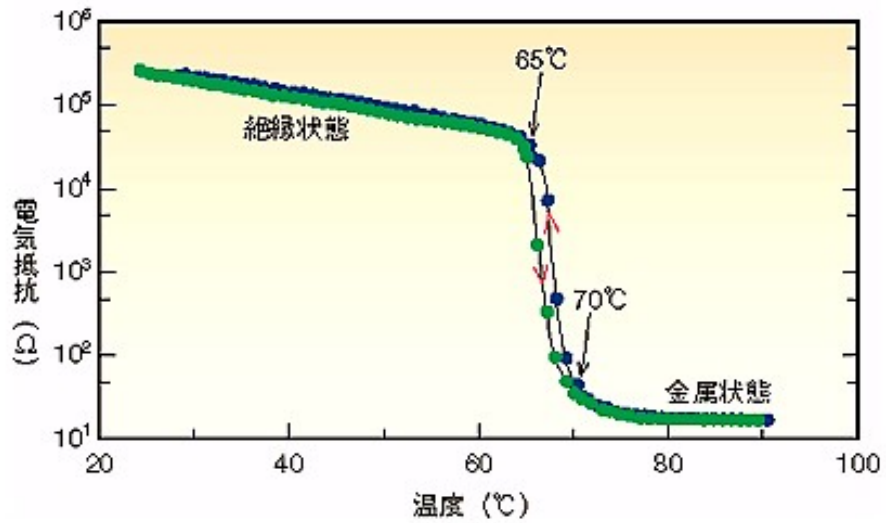
(強誘電体と同じように、低温相が低対称構造となる)

温度変化によって、構造およびバンド構造は以下の様に変化する



高温相では伝導バンド (O2pπ*) と価電子バンド (V3d_{t_{||}}, d 軌道が縮退) がオーバーラップし、電気が流れる。

低温相では伝導バンドと価電子バンド (d 軌道が分裂) がオーバーラップせず、伝導バンドに電子がないため、電気が流れない。しかし、バンド幅が狭いため、室温では半導体であるが、バンドギャップが狭いため、ある程度伝導帯へ電子が励起され、電気が流れる。



この様に温度などの条件で導電性が金属-絶縁体（半導体）へと変化する特性を、金属-絶縁体（半導体）転移と呼ぶ。

用途、スイッチング素子、ポロメータ（転移点以下）

2.3.4 コンポジット（複合）材料

異種材料を混ぜ合わせて、所望の特性を持たせる様に設計・製造される材料。一般に、充填する材料を **filler**（粒子の場合）、被覆する材料を **Matrix**（母材）と呼ぶ。

（説明）粒子の代わりに繊維を用いるコンポジットもある。

マクロな混合で物性を制御された材料を設計することが出来る。

（説明）FRP（ファイバーリインフォースドプラスチック）やサーメット（Ceramic-Metal）などの構造材料や SiC/YSZ/Metal 基板などの耐熱性傾斜機能材料もあるが、ここでは電子材料について言及

コンポジット PTC

マトリックスに高膨張性樹脂、フィラーに金属を用いる

図×2、パーコレーション

逆に、マトリックスに低膨張材料、フィラーに高膨張材料を用いると、NTC を設計出来る。

急激に抵抗が変化するタイプ（PE など）と徐々に抵抗が変化するタイプ（樹脂）

通常の PTC 材料と同様の用途

コンポジット NTC

マトリックスに低膨張性セラミック（SiO₂ など）、フィラーに金属を用い、バインダーに樹脂

コンポジットバリスタ

BT-カーボンなど。電場によって歪みが出来、導電パスが形成。

研究は現在進行中で、実際には使用されていない。