

セラミックス材料学2019 (8回目)
セラミックス材料の機能：
圧電体、焦電体、強誘電体

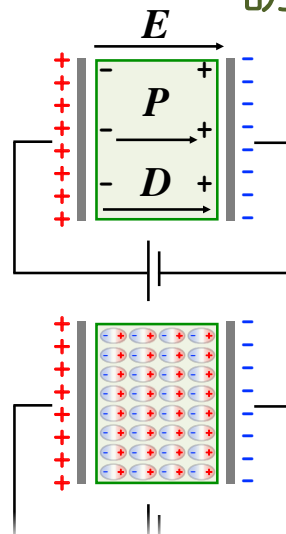
亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp



「第7回 誘電体」の続き

誘電分極の機構



誘電体内の様子

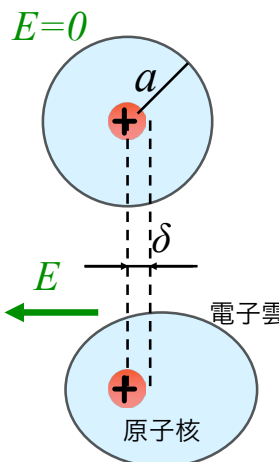
μ : 電気双極子モーメント

誘電分極：
正負電荷の対（電気双極子）が材料内に一様に分布しており、この正負電荷が変位している状態。

1. 電子分極 ($\sim 10^{15}$ Hz)かなり速い
原子・分子内の電子が外部電場に引っ張られ、その位置がズれる事で分極する
2. イオン分極 ($\sim 10^{13}$ Hz)速い
固体中のイオンが電場によってズレ、分極を生じる
3. 配向分極 (10^6-10^9 Hz)遅め。
双極子をもつ分子が電場により回転し、分極を生じる
4. 空間電荷分極 ($\sim 10^4$ Hz) かなり遅い
イオンが大きく移動し分布を変え、分極を生じる

分極の機構

～ 電子分極 (electric polarization) ～



電気双極子モーメント: μ_e

$$\mu_e = \alpha_e E$$

電子分極率: α_e

$$\alpha_e = 4\pi \epsilon_0 a^3$$

⇒原子体積に比例

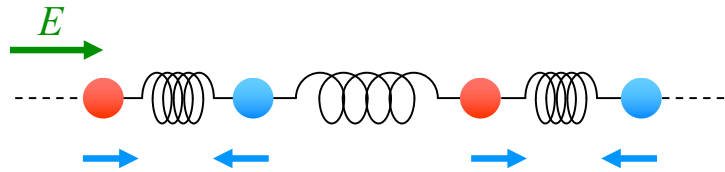
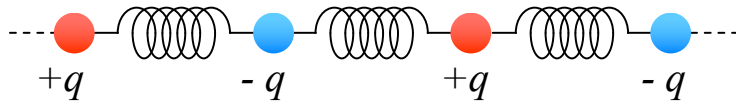
単原子イオンのイオン分極率(10^{-24} cm³)

Li ⁺¹	Be ⁺²	B ⁺³	C ⁺⁴	O ⁻²	F ⁻¹	Ne
0.029	0.008	0.003	0.0013	3.88	1.04	0.390
Na ⁺¹	Mg ⁺²	Al ⁺³	Si ⁺⁴	S ⁻²	Cl ⁻¹	Ar
0.179	0.094	0.052	0.0165	10.2	3.66	1.62
K ⁺¹	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti ⁺⁴	Se ⁻²	Br ⁻¹	Kr
0.83	0.47	0.286	0.189	10.5	4.77	2.46
Rb ⁺¹	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr ⁺⁴	Te ⁻²	I ⁻¹	Xe
1.40	0.86	0.55	0.37	14.0	7.10	3.99
Cs ⁺¹	Ba ⁺²	La ⁺³				
2.42	1.55	1.04				

分極の機構

~イオン分極 (ionic polarization) ~

$E=0$ (電場ゼロ)



電気双極子モーメント: μ_i

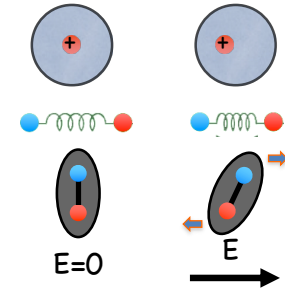
$$\mu_i = \alpha_i E$$

電子分極率: α_i

6

分極の機構 (origins of polarization)

- 電子分極, α_e
- イオン分極, α_i
- Ionic Crystals, NaCl
- 配向分極, α_o
- Polar Molecules, HCl
- 界面分極, α_s



各分極機構による分極率の総和:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + (\alpha_s)$$

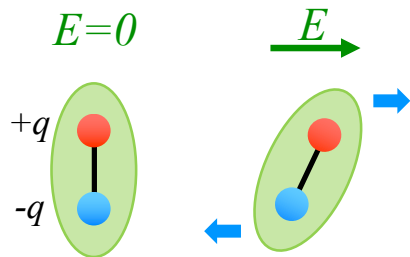
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu}{3kT} + (\alpha_s)$$

分極の機構

~配向分極 (dipolar polarization) ~

正負電荷の重心がずれた分子や基は永久双極子モーメント μ をもつ

- ◆ μ は熱運動により無秩序な方向分布
- ◆ 電界 E により配向



双極子モーメント μ と電場 E は古典統計力学的(Boltzmann分布則)に整理される

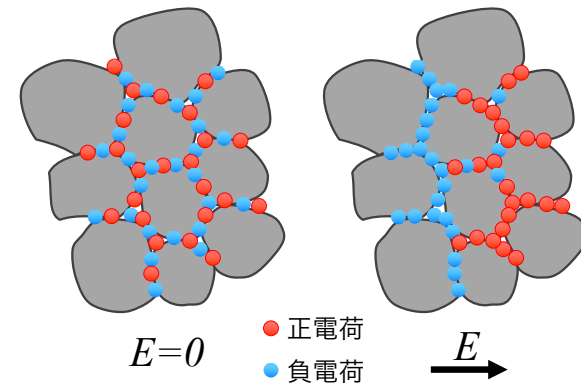
$$\alpha_p = \frac{\mu}{3kT}$$

⇒温度が高いほど、熱振動により分極はそろいにくい

電場によって配向する

7

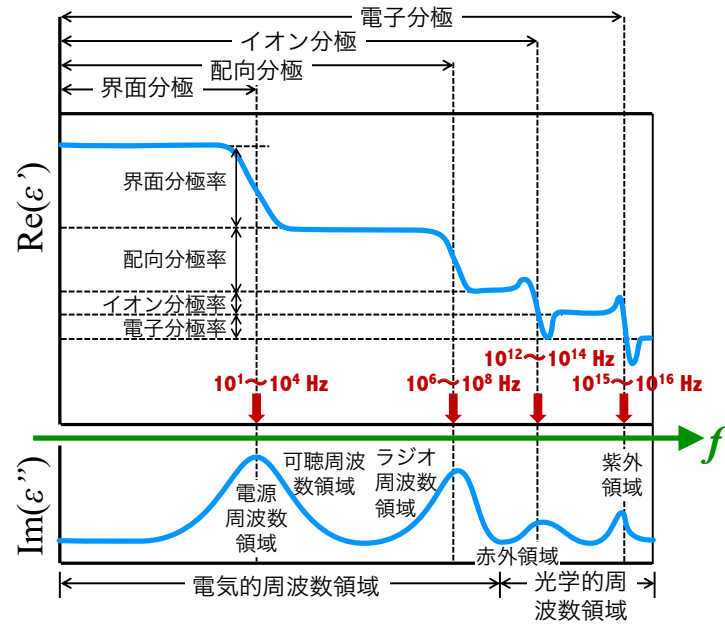
界面分極 (interfacial polarization)



誘電体が不均一の場合、異種物質間の境界に正負の電荷が蓄積される。例えば、材料内には多数の結晶粒界が存在する。その粒界には正負の空間電荷が蓄積されているが、外部電界が印加されると、分極が生じる。

9

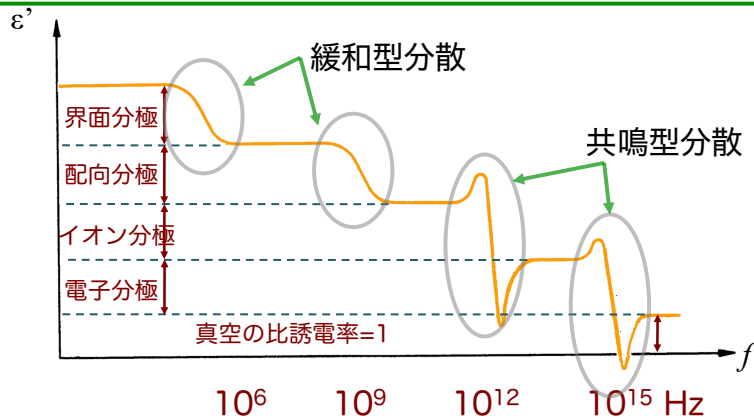
誘電分散 (dielectric dispersion)



「第8回 圧電体、焦電体、強誘電体」

誘電分散 (dielectric dispersion)

誘電率が周波数によって変化⇒誘電分散
 外部から印加する交流電場の振動速度を上げていくと、動きの遅い成分から次第に追従できなくなり、誘電率に寄与できなくなっていく



誘電体の性質と結晶の対称性

誘電体

圧電体 中心対称性を持たない20晶族(0族(432群)を除く)

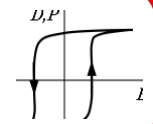
応力を加えることにより分極(および電圧)が生じる
 逆に電圧を印加することで応力および変形が生じる

焦電体 極性ベクトルを持つ10晶族(自発分極を有する)

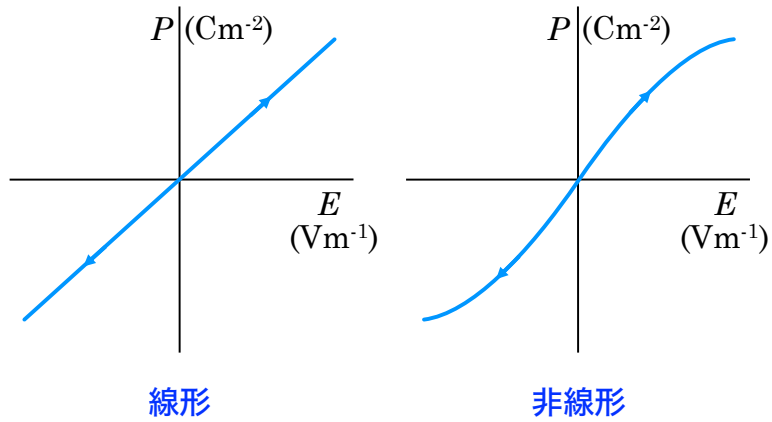
自発分極を有する。
 (微小な)温度変化に応じて分極(および電圧)が生じる

強誘電体

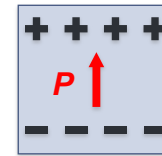
外部からの電界によって自発分極の方向を反転させることのできるもの
 分極が外部電場に対するヒステリシス特性を示す



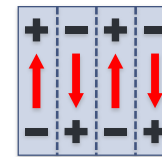
常誘電体における 電場の強さ E と分極の大きさ P の関係



強誘電体の分域 (domain) 構造

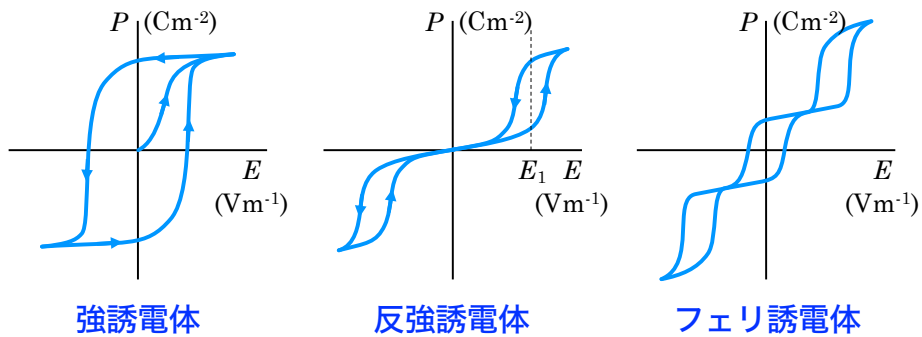


単分域結晶:
エネルギー的には不安定



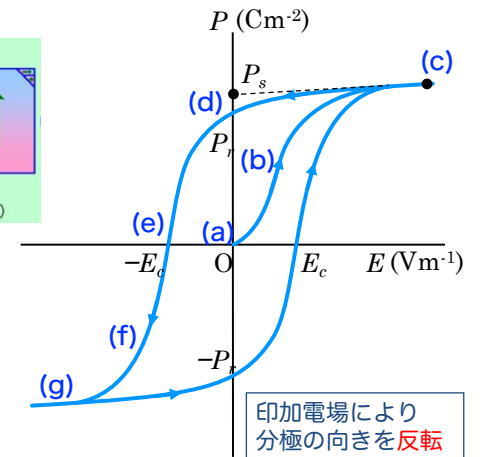
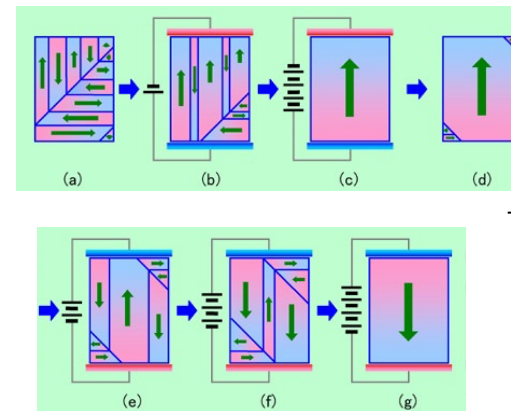
多分域結晶:
エネルギー的には比較的安定

自発分極をもつ誘電体の $E-P$ ヒステレシス曲線



自発分極：電場をかけなくても分極すること。
電子分極に自発分極は起きない。

ヒステレシス(分極反転)と分域構造

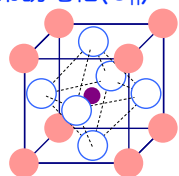


印加電場により
分極の向きを反転

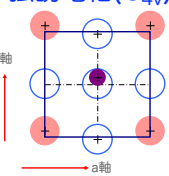
強誘電体の相転移

変位型強誘電体相転移 Displacive Type

常誘電相(O_h)



強誘電相(C_{4v})

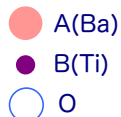


(010) 面からの投影図

自発分極変位

ペロブスカイト酸化物, ABO_3

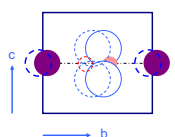
ex) $BaTiO_3$, $PbTiO_3$



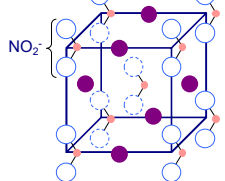
規則不規則型強誘電体相転移 (秩序無秩序型)

Order-Disorder Type

常誘電相(D_{2h})



強誘電相(C_{2v})

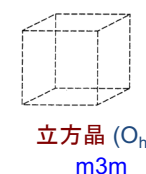
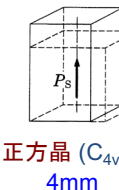
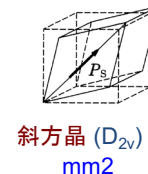
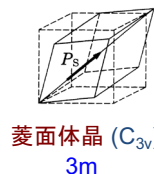
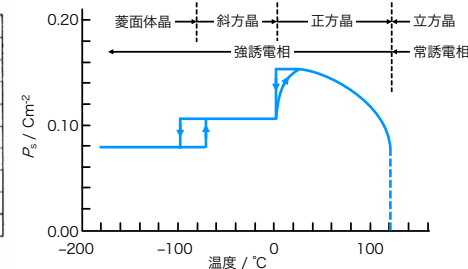
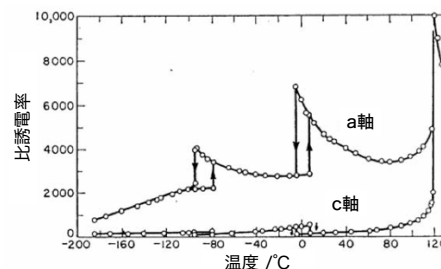


亜硝酸ナトリウム, $NaNO_2$



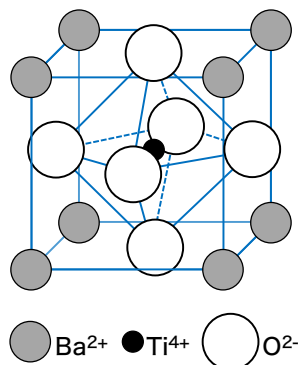
逐次相転移

SUCCESSIVE PHASE TRANSITION

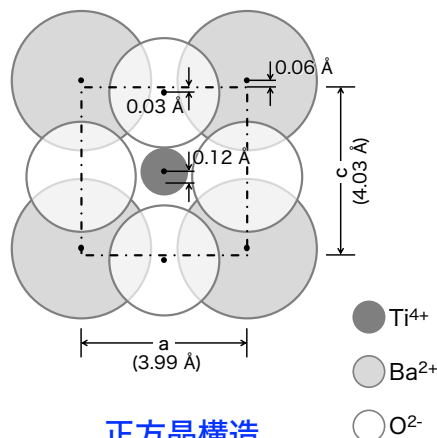


ペロブスカイト構造 (perovskite)

ペロブスカイト型酸化物: ABO_3 ex) $BaTiO_3$, $PbTiO_3$



立方晶構造

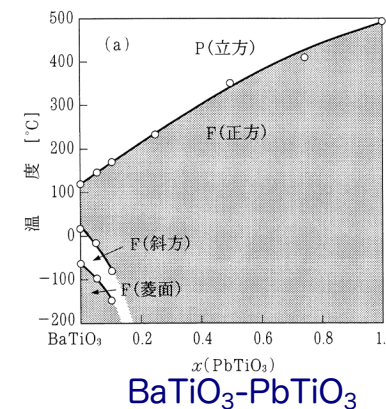
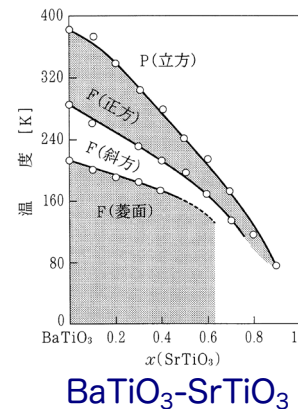


正方晶構造

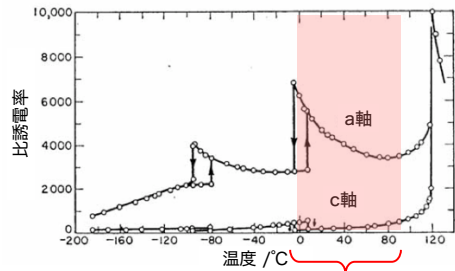
特に Ti^{4+} の変位が大きい 19

ベガード則 VEGARD'S RULE

混晶系 (特にペロブスカイト型) における
相転移温度の組成依存性

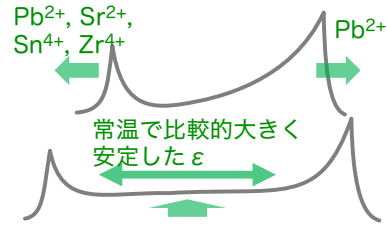


BaTiO₃のシフターとデプレッサー

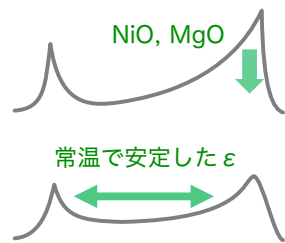


常温領域で、比較的大きな誘電率を安定して使いたい

シフター (shifter)



デプレッサー (depressor)

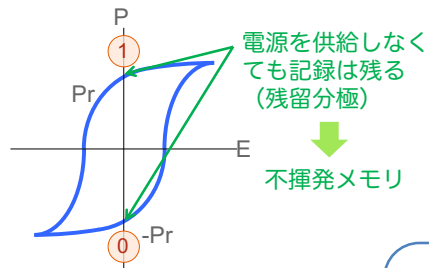


DRAMと不揮発メモリとの比較

	DRAM	Flash EEPROM	FeRAM	MRAM	PRAM
Equivalent Circuit					
Memory State	1:		1:		1:
	0:	0:	0:	0:	0:

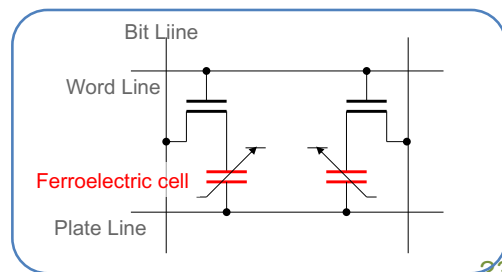
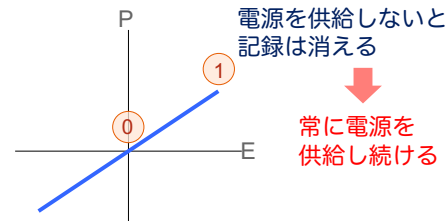
強誘電体メモリデバイス FERROELECTRIC MEMORY DEVICES

強誘電体メモリ (FeRAM)



- ◆ 低電力なメモリ
- ◆ DRAMに似た構造
- ◆ 読み出し時間もDRAMに迫る速度
- ◆ 記録が不揮発
→ PCの立ち上げ時間短縮

従来のメモリ 常誘電体(DRAM)



FeRAMの応用例

オーディオ、ゲーム
レジュームデータ
①電源 OFF 直前のデータの書き込み
②電源立ち上げ後のデータの読出し

OA 機器
カウンタ、印刷管理
通信履歴管理

デジタルカメラ
初期値設定、補正値設定、故障履歴

SSD、通信機器
ログ管理

金融端末、発券機
取引履歴
バックアップ

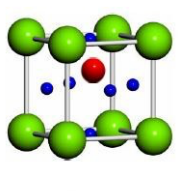
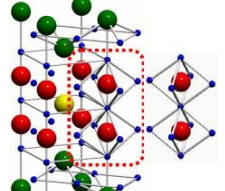
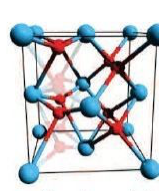
計測機器、分析装置
パラメータ設定、補正値設定、ログ

映像装置
セットデータ

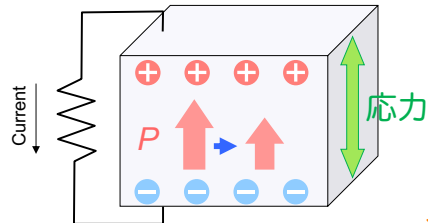
ICカードの低消費電力FeRAM

期待されるFeRAMの応用用途

強誘電体メモリ材料の比較

強誘電体	PZT [Pb(Zr, Ti)O ₃] (チタン酸ジルコン酸鉛)	SBT [SrBi ₂ Ta ₂ O ₉] (タンタル酸ヒスマス酸ストロンチウム)	HfO ₂ (酸化ハフニウム)
結晶構造	 ●: Pb ●: Zr/Ti ●: O	 ●: Sr ●: Bi ●: Ta ●: O	 ●: O ●: Hf
メリット	<ul style="list-style-type: none"> 低温プロセスが可能 量産性が高い (富士通で量産中) 	<ul style="list-style-type: none"> 反転電圧が1.8V以下 電圧が低い為、疲労特性が向上する。 	<ul style="list-style-type: none"> 膜厚20nm以下でも強誘電性を失わない。 超微細化が可能で多値メモリの可能性
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> 反転電圧がやや高い (メリット: データ化けしにくい) 	<ul style="list-style-type: none"> QSWが小さい プロセスが高温 	<ul style="list-style-type: none"> 書き換え寿命の課題が大きい 微細化機構など基本的に未解明課題多い

圧電効果の線形性



圧電効果の線形性

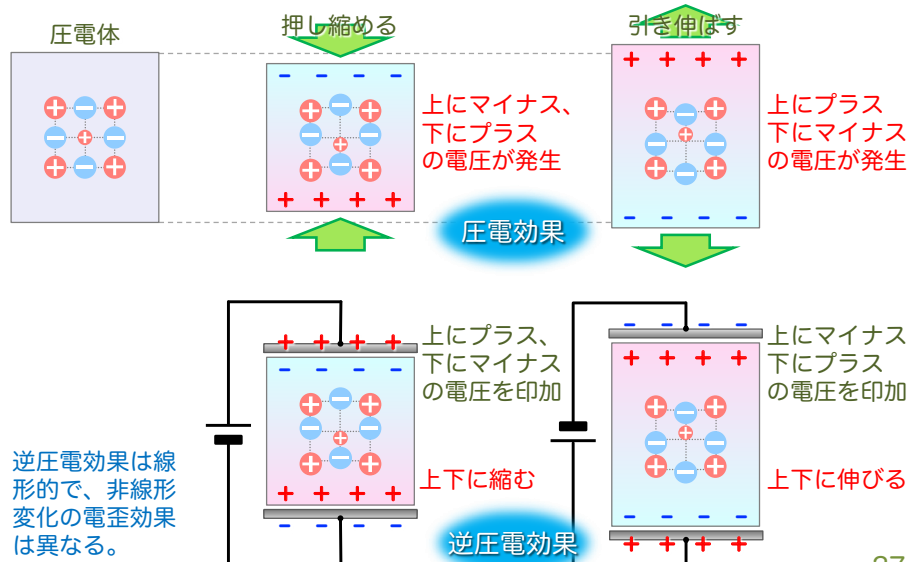
圧電歪み定数: d
 $x = dE$
 印加電界 E , 誘起歪み: x
 アクチュエーターとして重要な関係式

圧電電圧定数: g
 $E = gX$
 印加応力: X , 誘起電圧: E
 センサーとして重要な関係式

Relationship of polarization and piezoelectric strain
 $P = \epsilon_0 \epsilon(X) E$
 圧電基本公式:
 $x = c(E)X + dE$
 $P = dX + \epsilon_0 \epsilon(X) E$

If external $X=0$
 external $E=0$
 $P = dX$
 $E = \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon(X)} = \frac{dX}{\epsilon_0 \epsilon(X)}$ Therefore $g = \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

圧電体の変形と電圧の関係



圧電体

押し縮める
 上にマイナス、下にプラスの電圧が発生

引き伸ばす
 上にプラス、下にマイナスの電圧が発生

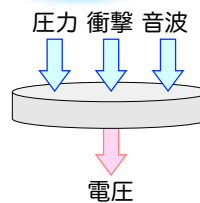
圧電効果

逆圧電効果は線形的で、非線形変化の電歪効果は異なる。

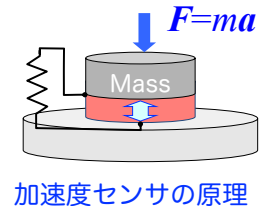
逆圧電効果
 上下に縮む
 上下に伸びる

圧電体デバイス

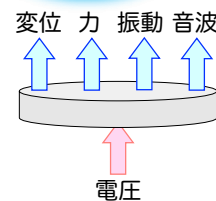
圧電効果 機械エネルギー → 電気エネルギー



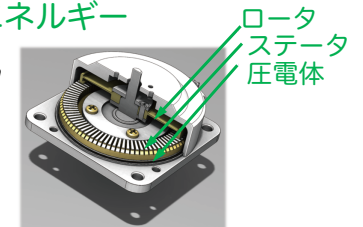
- ◆ カセンサ
- ◆ 圧力センサ
- ◆ 加速度センサ
- ◆ ジャイロセンサ
- ◆ 圧電式マイク



逆圧電効果 電気エネルギー → 機械エネルギー



- ◆ 圧電アクチュエータ
- ◆ 超音波モータ
- ◆ 超音波振動子
- ◆ 圧電スピーカ

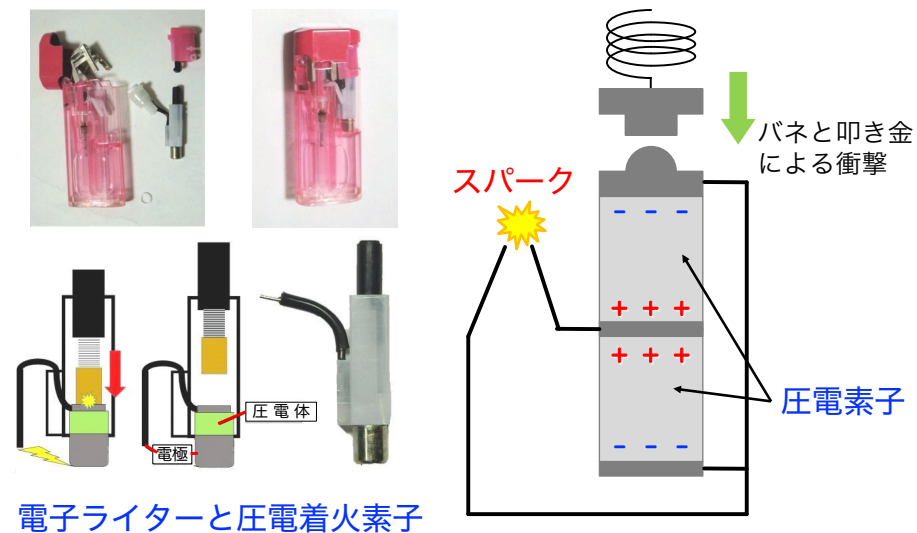


超音波モータの構造

アクチュエータの性能比較

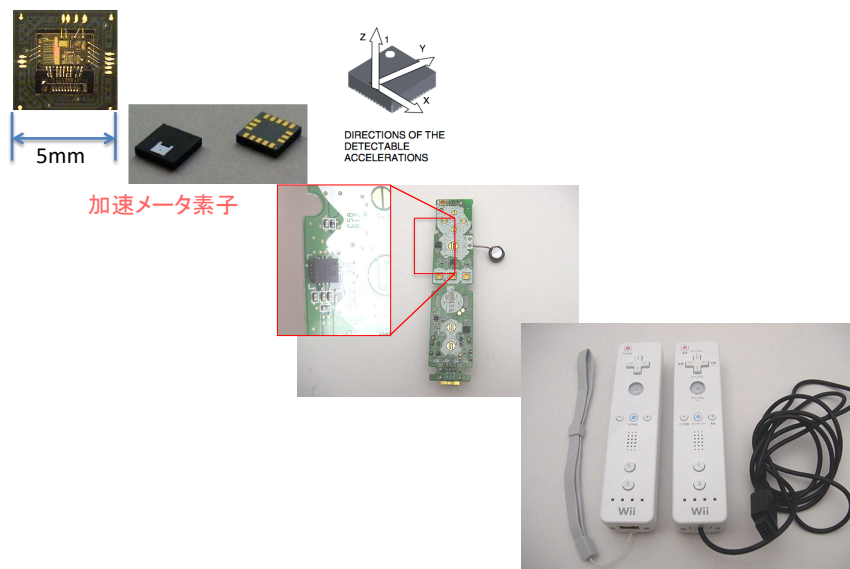
	電磁式		圧電式	
駆動方式	電磁力による関節駆動		逆圧電効果による個体変形	
変位量	○		×	1/10~1/100
発生力	×		○	固体の剛性利用
変位精度	×	>0.1mm	○	0.01mm~0.1mm
応答速度	×	>1msec.	○	0.1~1msec.
エネルギー効率	×	巻き線損失	○	巻き線なし
騒音	×	ピストン摺動音	○	ピストンなし
比例制御	×	ON/OFF制御	○	電圧比例特性
駆動電圧	○		×	数100V/mm

圧電着火素子

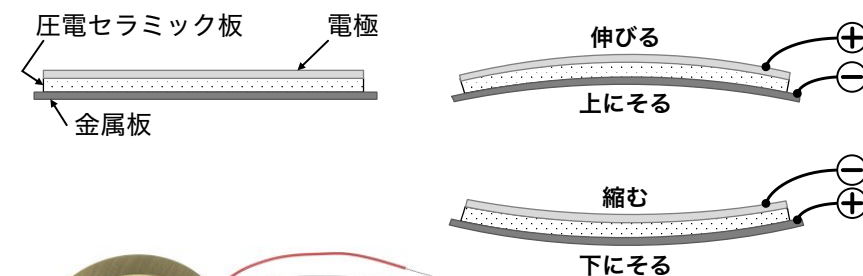


電子ライターと圧電着火素子

圧電体を使った加速度センサ

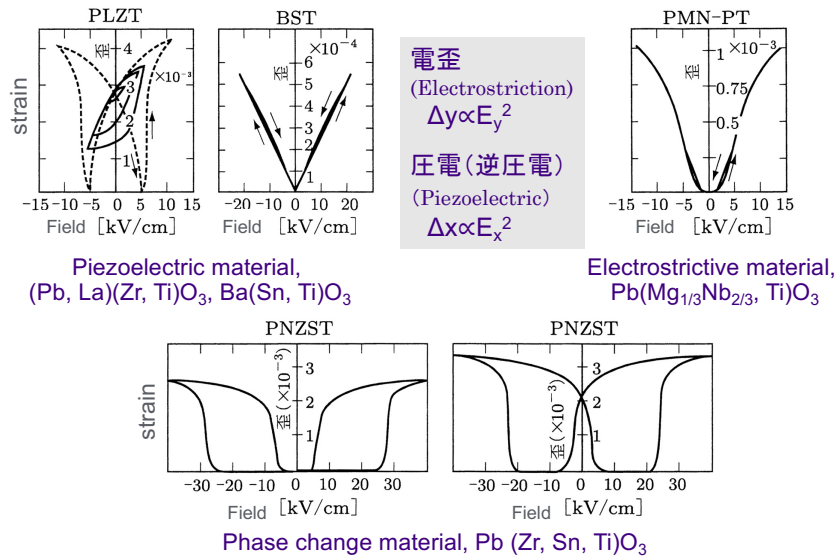


圧電ブザー (圧電振動子)

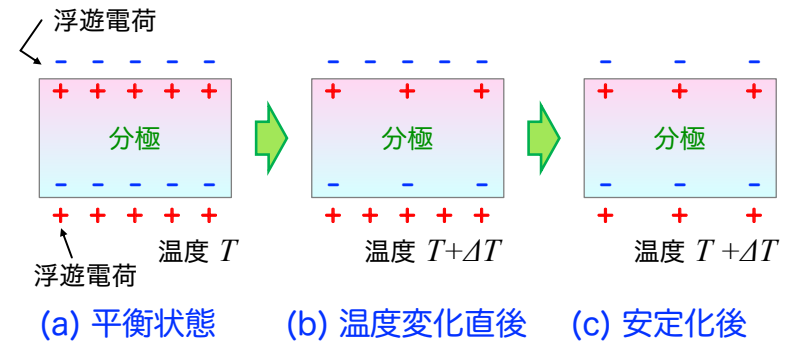


交流電流を加えると交互にたわむので振動して連続音が出る。メロディ信号を送ればメロディも奏でる。

圧電材料の特性



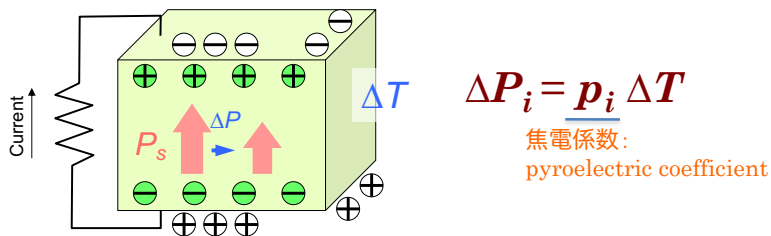
焦電性の発現機構



焦電性と自発分極

PYOELECTRICITY AND SPONTANEOUS POLARIZATION

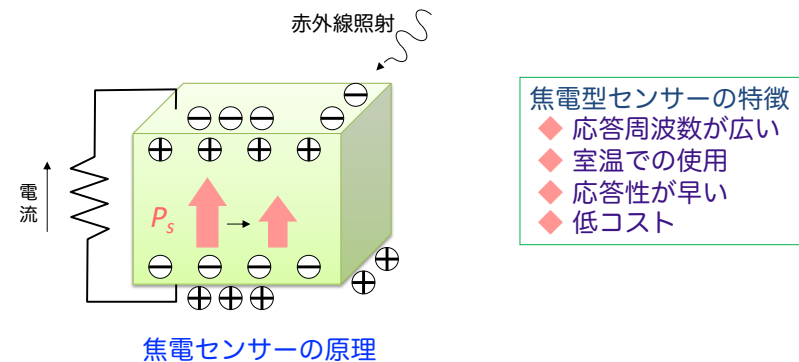
焦電性：自発分極が温度に依存



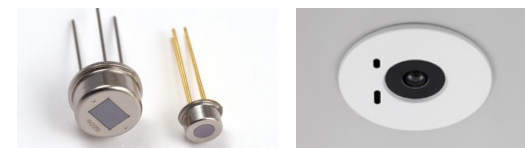
焦電性を発現する結晶は、単位格子セルに双極子を有し、
 自発分極が生じる

結晶における自発分極の起源：極性 (ベクトル)

焦電センサー



赤外線による温度上昇
 ⇒ 自発分極の減少
 ⇒ 電荷の変化
 ⇒ 電流 (電気信号)



焦電センサー素子

人感センサー