



超高感度新規焦電材料の開発

著者	符 徳勝
発行年	2020-06-16
URL	http://hdl.handle.net/10297/00028015

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05031

研究課題名（和文）超高感度新規焦電材料の開発

研究課題名（英文）Development of novel pyroelectric materials with ultra-high sensitivity

研究代表者

符 徳勝（FU, DESHENG）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30422546

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、赤外線センサの高感度化・超小型化を実現するため、広範な帯域の波長に利用できる超高感度の新規焦電材料の開発を目指した。Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) リラクサー強誘電体セラミックスを有望な新規焦電材料として提案し、センサ利用のための基本特性を調べた。本研究で開発したリラクサー強誘電体セラミックスが、商品化されたPZTやPLZT焦電セラミックスより優れた性能評価指数を有することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) リラクサー強誘電体セラミックスが商品化されたPZTやPLZT焦電セラミックスより数倍大きい焦電係数と電圧評価指数を持っていることを発見した。本研究成果は、超高感度焦電センサ材料開発の方向性を示すとともに、焦電赤外線センサの新たな使い道を切り開くことが期待される。

研究成果の概要（英文）： This study was focused on the design and development of novel pyroelectric material used for the infrared sensor with high performance. We have investigated the dielectric, ferroelectric, pyroelectric properties and specific heat of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) relaxor ferroelectric and found that PMN-PT ceramic shows high figures of merit of current and voltage responsibility as compared with commercially available PZT and PLZT ceramics.

研究分野：誘電体

キーワード：焦電体 強誘電性 赤外線センサ PMN-PT リラクサー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

赤外線センサは人間の視覚で探知できない対象物の温度を遠くから非接触で瞬時に検知できる。そのため、赤外線カメラ、人体検知センサ等として、医療、セキュリティー、防災等幅広い分野に利用されている。赤外線センサには、半導体の光電効果を利用した量子型(冷却型)センサと、赤外線の熱エネルギーによって引き起こされる受光素子の温度変化を利用した熱型(非冷却型)センサがある。量子型センサの検出感度は高いが、検出感度の波長依存性が強く、使用波長が限られている。また、冷却が必要でセンサの小型化が難しい。一方、熱型センサは、紫外光から遠赤外光まで広い波長領域に亘って感度の波長依存性がなく、室温動作が可能で、しかも安価であるという特長をもっている。しかし、熱型赤外線センサは、量子型赤外線センサと比べて検出感度が低い問題を抱えている。この問題を解決するために、高感度新規材料の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は高い検出感度を持つ新規熱型焦電センサ材料の開発である。熱型赤外線センサの中で、強誘電体の焦電効果を利用する焦電センサは、感度・応答速度に優れており、セキュリティーなどの人体検知、火災報知、環境モニター、リモートセンシング、医療などに広く利用されている。強誘電体には電気双極子が平行に配列し、自発電気分極 P が発生する。自発分極 P は温度に依存するため、温度の変化により結晶の表面に生じた電荷が変化する。その現象が焦電効果である。自発分極 P の温度 T による変化率は焦電係数 $p=dP/dT$ に定義される。赤外線を強誘電体に照射することで赤外線エネルギーによる熱で結晶の表面に電荷が発生する。誘起された電荷を電気信号として取り出すことで赤外線を検出するのが焦電センサの検出原理である。焦電係数 p が大きいほど赤外線による温度変化への検出感度が高くなる。LiTaO₃ 単結晶および潮解性のある TGS 単結晶が高い焦電係数 p を示すが、製造工程・コストなどの要因から実用上では PZT[Pb(Zr,Ti)O₃]、PLZT[(Pb,La)(Zr,Ti)O₃]等のセラミックスが利用されている。これらの焦電セラミックスが 1950~60 年代に開発されたものであり、その後焦電材料の開発には大きな進展はなかった。人工知能社会の発展に伴い、高性能焦電センサへの需要がますます高まっている。そのため、本研究では PZT、PLZT セラミックスの性能を超えた新規焦電材料の開発を目指し、巨大な誘電・圧電の応答を示す Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) リラクサー強誘電体を有望な新規焦電材料として提案し、材料開発やセンサ利用のための基本特性評価に重点を置いて研究を行った。

3. 研究の方法

巨大な誘電・圧電の応答を有するリラクサー強誘電体 PMN-PT を対象として固相反応法よりセラミックス試料を作製した。自発分極履歴曲線 P - E loop の温度依存性より、焦電センサを機能させるための分極処理条件を調べた。焦電測定、誘電測定、比熱測定より PMN-PT セラミックスの焦電係数、焦電センサの性能評価指数を評価した。

4. 研究成果

電気分極履歴曲線 P - E loop から、強誘電体の持っている自発分極や分極反転の情報が得られる。また、その温度変化から、分極成長の過程が見られる。更に抗電場 E_c から分極処理の条件を決めることができる。室温の電気履歴曲線がよく報告されるが、漏れ電流の影響や測定技術の困難からその温度変化を解明するのは容易ではない。本研究では、220K~440K の広い温度範囲に PMN-PT リラクサー強誘電体セラミックスの分極履歴曲線 P - E loop を得ることが出来た (Fig.1 を参照)。以下の結果が得られた。(1)リラクサー強誘電体では自発分極が相転移温度 T_c 以上の温度から既に存在する。チタン酸バリウムに代表される典型的な強誘電体は T_c 以上の温度で常誘電相となり、自発分極が存在しない。 T_c で常誘電相から強誘電相への相転移が起こり、自発分極が発生する。それに対して、PMN-PT リラクサー強誘電体では、少なく

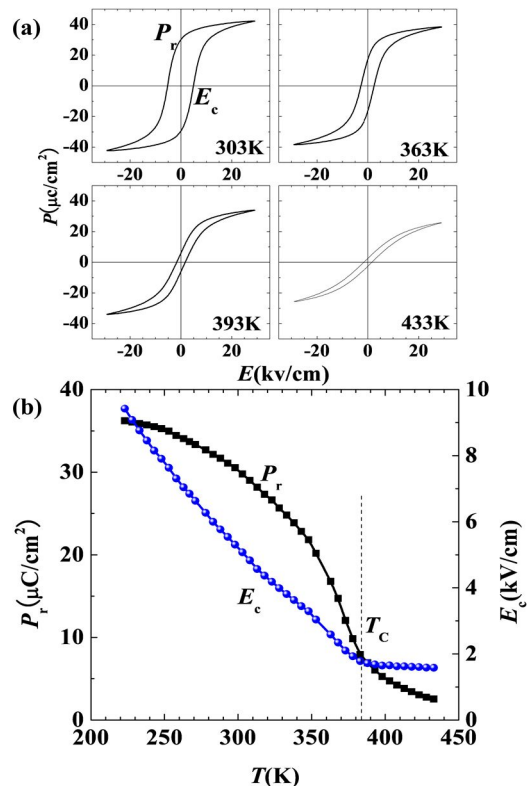


Fig.1. Change of (a) P - E loop and (b) remanent polarization P_r & coercive field E_c with temperature.

とも T_c より 50 高い温度から自発分極が既に発生している。(2)温度による自発分極の成長はキュリー・ワイス則的な振る舞いを示さない。チタン酸バリウムなどの典型的な強誘電体の誘電率 ϵ は温度に対してキュリー・ワイス則に従って変化する。その振る舞いはランダウ現象論から説明できる。そして現象論から自発分極 P が温度 T の平方根関数 ($P \sim (T_c - T)^{1/2}$) に従って変化することも予測されている。自発分極のそのキュリー・ワイス則的な振る舞いは実験でも確認された。しかし、PMN-PT リラクサー強誘電体の自発分極の成長はキュリー・ワイス則的な振る舞いを示さない。Fig.1(b)に示す様に PMN-PT リラクサー強誘電体の自発分極は典型的な強誘電体より大きな温度変化を示すことが分かった。その結果から PMN-PT リラクサー強誘電体より大きな焦電係数を持っていることが予測できる。(3)抗電場 E_c の温度変化が明らかになったことである。抗電場 E_c は自発分極の反転に必要な印加電場を示す。それにより試料の分極を整列させる分極処理の条件を決めることができる。Fig.1(b)に示すように T_c 以上の温度では PMN-PT リラクサー強誘電体の抗電場はほぼ一定の値 ($\sim 1.7\text{kV/cm}$) を取る。 T_c 以下の温度になると、温度の低下で抗電場 E_c が徐々に減少する。220K の低温においても抗電場 E_c が 10kV/cm を超えない。その結果から、 T_c 以上の温度から試料に 10kV/cm の電場を印加しながら冷却することで PMN-PT セラミックスの分極処理ができることが判明した。

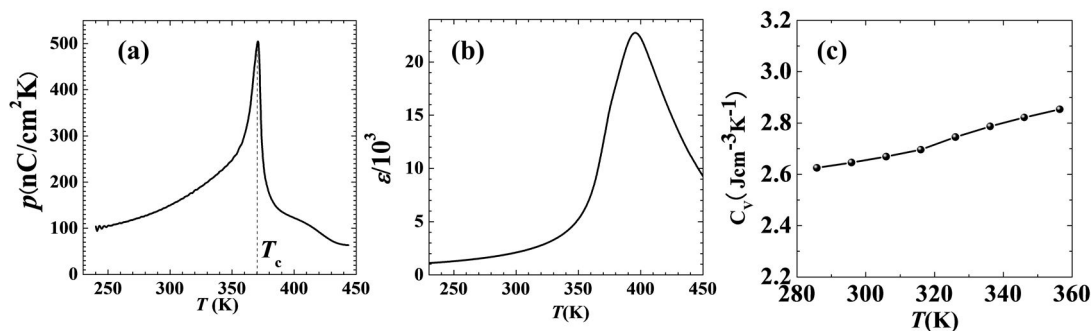


Fig.2. (a) Pyroelectric coefficient, (b) dielectric constant and (c) specific heat of PMN-PT ceramics.

分極処理後に昇温速度一定で焦電電流を測定し、試料の焦電係数を求めた。その結果は Fig.2 (a)に示す。PMN-PT セラミックスが 240K の低温でも $100\text{nC/cm}^2\text{K}$ の極めて大きな焦電係数を持っていることが分かった。温度の上昇に伴い、焦電係数が増加し、転移温度 T_c で最大値 ($500\text{nC/cm}^2\text{K}$) を示す。 T_c 以上の温度でも焦電効果が観測された。その結果は電気分極履歴曲線の温度変化の結果と一致する。すなわち、PMN-PT リラクサー強誘電体はチタン酸バリウムなどの典型的強誘電体と異なり、 T_c 以上のある温度範囲においては自発電気分極が既に発生している。また、相転移温度 T_c が室温よりも 100 高いため、室温付近で PMN-PT を焦電センサに利用するに全く問題がないことも確認できた。

電流検出を利用する際には焦電係数がセンサの性能評価指数になるが、一般の応用では赤外線照射による焦電センサの電圧出力を検出する。その場合、焦電センサの性能は電圧評価指数 $F_v (F_v = p / \epsilon C_v)$ (誘電率、 C_v 比熱) によって評価される。そのため、PMN-PT セラミックスの誘電率 と比熱 C_v の評価を行った。結果はそれぞれ Fig.2(b)と Fig.2(c)に示す。焦電体の熱雑音に起因する誘電損失の評価も行った。しかし、実際に外部負荷抵抗に起因する熱雑音の方が、焦電体の熱雑音よりも大きいため、説明を省略する。

室温における PMN-PT セラミックスの焦電係数 p と電圧評価指数 F_v は Fig.3.に示す。商品化された PZT や PLZT セラミックスに比べて、本研究で開発した PMN-PT セラミックスの焦電係数 p と電圧評価指数 F_v は約 3 倍大きいことが判明した。

本研究成果は、超高感度焦電センサ材料開発の方向性を示すとともに、焦電赤外線センサの新たな使い道を切り開くことが期待される。

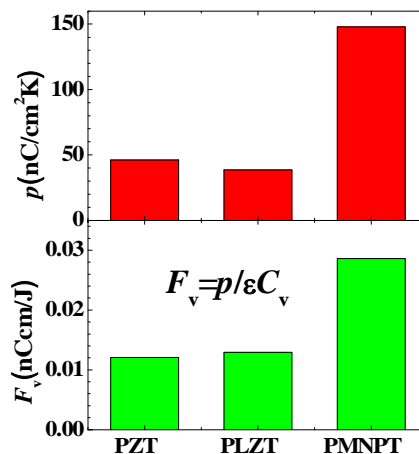


Fig.3. Pyroelectric coefficient and figure of merit of voltage responsibility of PMN-PT ceramics at room temperature compared with those of PZT & PLZT ceramics.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Kazuki Shitara, and Desheng Fu,	4. 巻 97
2. 論文標題 Polarization fluctuations in the perovskite-structured ferroelectric AgNbO ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 224104-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Payel Aich, Carlo Meneghini, Luca Tortora, Vasudeva Siruguri, S. D. Kaushik, Desheng Fu, and Sugata Ray,	4. 巻 7
2. 論文標題 Fluorinated Hexagonal 4H SrMnO ₃ : A locally disordered manganite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3560-3568
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://dx.doi.org/10.1039/C8TC04293D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Payel Aich, Desheng Fu, Carlo. Meneghini, and Sugata Ray	4. 巻 486
2. 論文標題 Identifying the nature of dielectric anomalies in SrFeO ₃ -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 165265-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Y. Yoneda, H. Taniguchi and D. Fu	4. 巻 513
2. 論文標題 Local structure analysis of relaxor Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 0.1080/00150193.2017.1350050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rafikul Ali Saha, Anita Halder, Tanusri Saha-Dasgupta, Desheng Fu, Mitsuru Itoh, and Sugata Ray	4. 巻 101
2. 論文標題 Covalency driven modulation of paramagnetism and development of lone pair ferroelectricity in multiferroic $\text{Pb}_3\text{TeMn}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 180406-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.180406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Bo Peng, Hao Zhang, Weiwen Chen, Bowen Hou, Zhi-Jun Qiu, Hezhu Shao, Heyuan Zhu, Bartomeu Monserrat, Desheng Fu, Hongming Weng, and Costas M. Soukoulis	4. 巻 4
2. 論文標題 Sub-picosecond photo-induced displacive phase transition in two-dimensional MoTe_2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 npj 2D Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 14-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41699-020-0147-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Desheng Fu
2. 発表標題 Physical picture of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based relaxors
3. 学会等名 Research lecture of Fudan University (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Desheng Fu
2. 発表標題 Tungsten Bronze Structure Ferroelectrics oxides
3. 学会等名 Research lecture of Shanghai Institute of Ceramics (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yutarou Iida, Desheng Fu
2. 発表標題 Effects of Ca substitution on the electromechanical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Hf}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics
3. 学会等名 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAPP) joint conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rikuya Oishi, Desheng Fu
2. 発表標題 The influence of A-site vacancy on the relaxor behaviors of $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_{1+x}\text{Nb}_{206+x}$ with tungsten bronze structure
3. 学会等名 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAPP) joint conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Desheng Fu, Wei Zhao, Guorong Li, Mitsuru Itoh
2. 発表標題 Exponential law of the dielectric susceptibility and polarization growth in the paraelectric phase of $0.6\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$,
3. 学会等名 EMRS 2018 fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今井信哉, 大石陸矢, 飯田祐太郎, 符徳勝
2. 発表標題 欠損制御による $(\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7})_{1+x}\text{Nb}_{206+x}$ セラミックスの微構造と物性の変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大石陸也, 符徳勝
2. 発表標題 (Sr0.5Ba0.5)1+xNb2O6+xセラミックスにおける A サイト欠損による微構造及び物性への影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田祐太郎, 符徳勝
2. 発表標題 (Ba(Ti1-xHfx)O3)圧電セラミックスの電気誘起歪特性の温度依存性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Desheng Fu, Wei Zhao, Guorong Li, Mitsuru Itoh
2. 発表標題 Phase diagram of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-PbTiO3 relaxor ferroelectrics
3. 学会等名 The 9th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 符徳勝, 趙偉, 李国栄, 伊藤満
2. 発表標題 0.6Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.4PbTiO3リラクサー強誘電体の常誘電相における分極成長
3. 学会等名 第65回応用物理春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rikuya Oishi, Desheng Fu
2. 発表標題 Polarization evolution in Sr _{0.7} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₆ relaxor observed by pyroelectric current
3. 学会等名 the 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 符徳勝,池野尚登
2. 発表標題 タングステン・ブロンズ構造強誘電体Sr _{0.3} Ba _{0.7} Nb ₂ O ₆ における欠損による相転移への影響
3. 学会等名 物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo, Nagaoka, Desheng Fu
2. 発表標題 Fabrication and domain observation of BaTiO ₃ nanoceramics
3. 学会等名 the 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutarou Iida, Desheng Fu,
2. 発表標題 Temperature dependence of electromechanical properties of (Ba,Ca)(Ti _{0.9} Hf _{0.1})O ₃ lead-free piezoelectric ceramics
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Desheng Fu
2. 発表標題 On the size effects in BaTiO ₃ ceramics
3. 学会等名 The 11th China and Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田安宏, 符徳勝
2. 発表標題 Ca _x Ba _{1-x} Nb ₂ O ₆ の高エネルギーX線回折
3. 学会等名 日本物理学会75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿原瑛樹, 符徳勝
2. 発表標題 (Ba _{1-x} Ti _x)(Ti _{0.9} Sn _{0.1})O ₃ におけるCa置換効果
3. 学会等名 日本物理学会75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津田健治, 森川大輔, 符徳勝, 伊藤満
2. 発表標題 STEM-CBED法によるPb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ リラクサーの局所構造解析
3. 学会等名 日本物理学会75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuhiro Yoneda, Desheng Fu
2. 発表標題 Structure analysis of (Ca,Ba)Nb2O6 ceramic powder using high-energy X-ray diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿原瑛樹, 符徳勝
2. 発表標題 Ba(Ti _{1-x} Snx) ₃ O ₉ セラミックスにおける巨大圧電応答
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立山 昂輝, 太宰 卓朗, 安井 伸太郎, Jianding Yu, Yang Zhang, Hui Wang, Zhaoyang Xia, Jinghong Fang, 符 徳勝, 谷山 智康, 伊藤 満
2. 発表標題 k-Al ₂ O ₃ 型 (Ga _{1-x/2} Fe _{1-x/2})Sc _x O ₃ 単結晶の磁性と誘電性 : (1) 結晶構造と誘電性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立山 昂輝, 太宰 卓朗, 安井 伸太郎, Jianding Yu, Yang Zhang, Hui Wang, Zhaoyang Xia, Jinghong Fang, 符 徳勝, 谷山 智康, 伊藤 満,
2. 発表標題 k-Al ₂ O ₃ 型 (Ga _{1-x/2} Fe _{1-x/2})Sc _x O ₃ 単結晶の磁性と誘電性 : (2) 磁性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Craig AJ Fisher, Akihide Kuwabara, Desheng Fu	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 238
3. 書名 Nanoscale Ferroelectric-Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications(Chapter 8 “First-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO ₃ ”)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

静岡大学 符研究室 https://wpp.shizuoka.ac.jp/desheng-fu/publications/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伊藤 満 (ITO Mitsuru)		