

## 第9章 強誘電体、焦電体、圧電体

## 9-1. 誘電体

物質は、正の電荷をもつ粒子（原子核や陽イオン）と負の電荷をもつ粒子（電子や陰イオン）から構成されているので、物質の表と裏に電極を取りつけて外部から電場（電界）を加えると、正の電荷をもつ粒子は負極側に、負の電荷をもつ粒子は正極側に引き寄せられる。このとき、正負の電荷をもっている粒子はわずかに移動するだけなので、電流は流れない。このように正負両電荷の分布が変化して偏りができた状態を分極（polarization）と呼ぶことは前章でも述べた。金属では、金属内の自由電子が電場により簡単に動くので、外部の電極まで電子が移動し定常的に電流が流れて分極を生じない。一方、セラミックスなどのイオン結晶からなる絶縁体（insulator）では、荷電粒子であるイオンが電子よりも大きく重いので動きにくく、陽イオンと陰イオンの電荷が互いに逆方向にほんの少しだけその位置をずらして釣り合う。

誘電体の分極には、外から電場（外部電場）を与えたときにだけ生じるものと、外部電場がない状態でも自発的に生じているものがあり、前者の性質を示す物質を常誘電体（paraelectrics）という。一方、後者の性質を示す物質の代表例は強誘電体（ferroelectrics）であるが、このほか反強誘電体（antiferroelectrics）、フェリ誘電体（ferrielectrics）がある。

## 9-2. 誘電体の種類

## (1) 常誘電体

ふつうの物質は外部電場の印加によりはじめて分極する。図9-1に電場の強さ $E$ と分極の大きさ $P$ の関係を模式的に示すが、 $E$ と $P$ が比例する場合（線型）と比例しない場合（非線型）がある。いずれの場合でも、電場がないときは分極がなく、また電場を加えていくときと弱めていくときで同じ道筋をたどる。このような物質を常誘電体という。

$E$ と $P$ の関係が線型であるか非線型であるかは、電場によって各分極機構がどの程度起こるかに関係している（直流電場、あるいは非常に低い周波数の交流電場における議論）。電子分極とイオン分極は電場にほぼ比例する。比例定数を分極率という。一方、配向分極もはじめは電場に比例して増加するが、すべての双極子が電場の向きに配向してしまえば、その後は電場をいくら強くしても分極は増えないので、当然分極は頭打ちすることになり非線型性が生じてくる。

いろいろな物質の誘電体としての性質を表9-1に示す。普通の物質の誘電率はたかだか10程度である。しかし、チタン酸バリウム系セラミックスのように、著しく大きな誘電率を示す物質もある。その大きな誘電率は次項で述べる永久双極子間の静電相互作用に起因する。

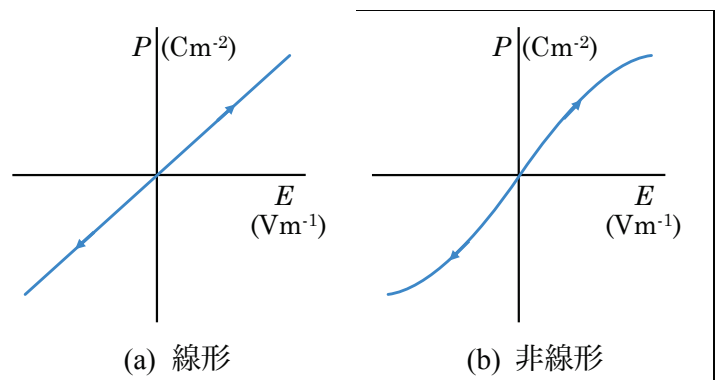


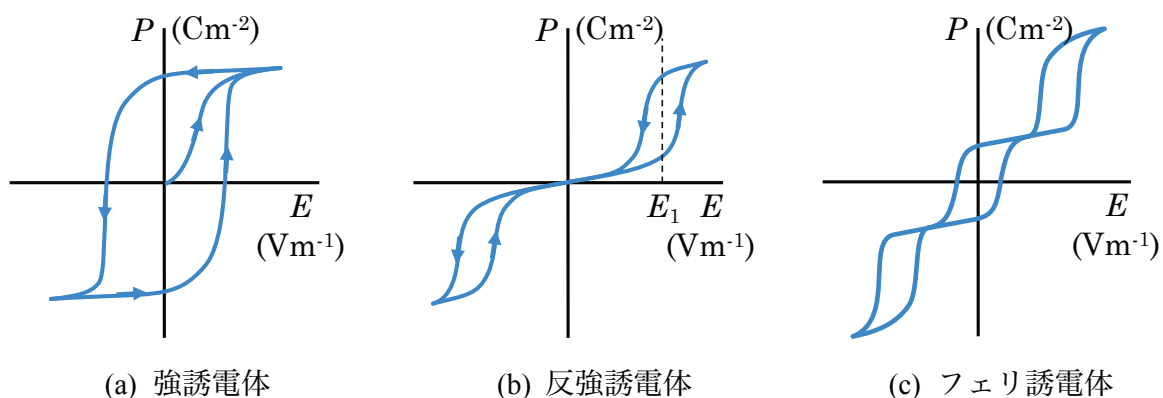
図 9-1 常誘電体における電場の強さ $E$ と分極の大きさ $P$ の関係

表 9-1 種々の誘電体の物性値（25°C, 1 MHz）

物質	比誘電率 $\epsilon_r$	誘電損失 $\tan \delta$	比抵抗 $\Omega\text{cm}$	絶縁耐力 $\text{kVmm}^{-1}$
空気	1.0005			
ポリ塩化ビニル	5.5~10	0.05~0.10	$>10^{14}$	20~80
フェノール樹脂	4.0~6.0	0.02~0.04	$10^{11}\sim 10^{13}$	9~14
ポリエステル樹脂	3.7~4.0	0.025~0.035	$>10^{14}$	12~14
シリコンオイル	2.5	$<0.0002$	$>10^{14}$	
マイカ（雲母）	6.0~8.0	0.0002~0.0008	$>10^{14}$	70~120
ソーダガラス	6.0~8.0	0.010~0.025	$>10^{13}$	5~20
鉛ガラス	7.0~10.0	0.0005~0.0040	$>10^{13}$	5~20
陶磁器	5.0~10.0	0.005~0.010	$10^8\sim 10^{10}$	4~5
ステアタイト	6.2	$<0.0006$	$>10^{14}$	10
アルミナ	10.0	$<0.0007$	$>10^{12}$	10
酸化チタン	85	$<0.0008$	$>10^{14}$	5
チタン酸バリウム系	1300~15000	0.007~0.010	$>10^{10}$	2~3

## (2) 強誘電体、反強誘電体、フェリ誘電体

常誘電体の $E$ と $P$ の関係は、電場を強めていったときと弱めていったときで同じである。これに対して、電場を強めるときと弱めスレキで道筋が異なるものがある。すなわち履歴現象(ヒステリシス)を示すものがある。典型的な3つの例を図9-2に示す。それぞれ強誘電体、反強誘電体、フェリ誘電体とよばれる。強誘電体は外部電場がなくても分極している物質であり、代表的な例はチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  である。反強誘電体は、電場がなくても正負イオンの変位は起こっているが全体としての電気双極子モーメントが打ち消されているもので、 $\text{PbZrO}_3$  がその例である。また、フェリ誘電体においては、電場がないときのモーメントの方向がその結晶の単位格子ごとに異なっているか、または正逆両方向のモーメントの大きさが異なっているものである。例は  $\text{BiTiO}_3$  である。以下最も重要な強誘電体の挙動について詳しく説明する。

図 9-2  $E - P$  曲線が履歴現象を示す誘電体

まず、履歴現象を少し詳しい図9-3を用いてみる。調製したばかりで電場を印加したことの無い処女試料では、もちろん分極は生じ、この試料に電場を印加していくと、分極は  $O \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$  のように非線型的に増加していく。  $B \rightarrow C$  の領域では永久双極子の配向に基づく分極が飽和に達し、誘起分極(電子分極とイオン分極)のみが増加する。  $BC$  の延長線と縦軸との交点を  $E$  とするとき、  $OE$  すなわち  $P_s$  の値

を自発分極 (spontaneous polarization) という。点 C から電場を弱めていくと、元の曲線は通らず電場ゼロで点 D に達する。このときの値  $P_r$  を残留分極 (remanent polarization) という。さらに電場を逆方向に与えると点 F でやっと分極がゼロに戻る。このときの逆電場の大きさ  $-E_c$  を抗電場という。さらに逆電場を強めていくと点 G に達し、その後弱めていくと点 D と対称位置にある点 H に到達する。この点から再び正方向に電場を強めていくと  $H \rightarrow B \rightarrow C$  のように点 C に戻り、ヒステリシスループができあがる。このように、強誘電体の特徴は、自発分極が起こり電場ゼロでも残留分極が残ることである。

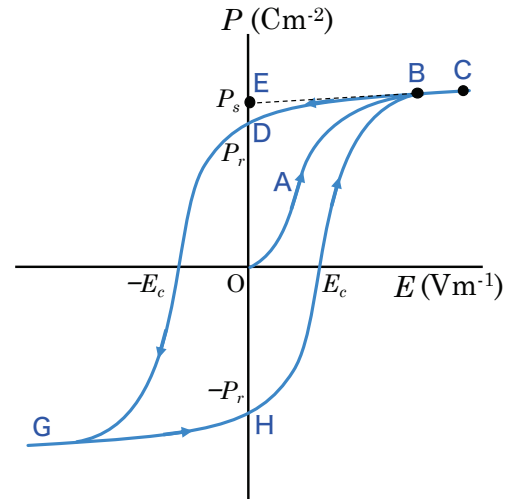


図 9-3 強誘電体のヒステリシス曲線

自発分極は強誘電体の種類によって決まっているある温度以下でのみ観察され、その温度以上では常誘電相となる。この温度をキュリー温度  $T_c$  という。なお、常誘電相での誘電率と温度の間には、つぎのキュリー・ワイスの法則が成り立つ。

$$\varepsilon = C/(T - \theta) \quad (9-1)$$

ここで、 $\varepsilon$  は誘電率、 $C$  はキュリー一定数、 $\theta$  は特性温度 ( $\leq T_c$ ) を示す。

自発分極が生じる理由は、永久双極子間で静電的相互作用が強く、電場がなくても永久双極子が小さな区域内で互いに平行に並んでいることに起因する。このような  $P$  と  $E$  の関係は、強誘電体の自発分極と分域 (ドメイン, domain) により説明できる。自発分極とは、永久双極子間の静電的な相互作用が強いために永久双極子が完全に無秩序な方向を向くことができず、外部電場が加わらない状態でもある領域では同じ向きに平行に並んでいる現象のことである。このような自発分極を生じている領域を分域といい、分域と分域の境目を分域壁 (domain wall) という。誘電体の種類によって異なるが、図 2-7 に示す  $180^\circ$  分域壁や  $90^\circ$  分域壁、あるいは  $120^\circ$  分域壁などがある。外部電場を加えていくと、電場方向に近い分極方向をもつ分域が隣の方域を取り込んで成長、拡大し、図 9-3 の C 領域では電場方向にそろった分極方向をもつ分域の面積が広がっている、分域の構造は、外部電場が小さくなっても、なくなっても変わらず、このため自発分極が生じる。抗電場 ( $-E_c$ ) でようやく分極はなくなり、逆方向の電場で分極も逆方向に向きだし、図 9-3 に示すようなヒステリシスループが形成される。

強誘電体の特徴は、自発分極をもちかつそれを外部電場の極性により反転させられる性質を示すことである。強誘電性は、熱による分子運動が小さくなるある温度以下で観察され、この温度をキュリー温度  $T_c$  と呼ぶ。  $T_c$  以上の温度  $T$  で、強誘電体は常誘電体へ相転移して自発分極がなくなり、常誘電相の誘電率は次のキュリー・ワイスの法則に従って変化する。

$$\varepsilon = C/(T - \theta) \quad (9-2)$$

ここで、 $\varepsilon$  は誘電率、 $C$  はキュリー一定数、 $\theta$  は特性温度 ( $\leq T_c$ ) を示す。

強誘電体における自発分極の機構を結晶構造に基づいて考えると、秩序無秩序型と変位型の 2 つに分類することができる。秩序無秩序型は、結晶分子中に存在する水素結合の配列の仕方に由来するもので

あり常誘電相では水素結合は無秩序な配列をとっているが、強誘電相では秩序ある配列をとることによって自発分極が生じるものである。分極は1つの結晶軸にだけ沿って向きが反対になるだけであるから、180°分域のみから成り立っている。、ロッシェル塩（酒石酸カリウムナトリウム、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）やKDP（リン酸二水素カリウム、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）などがこの型に属する。

一方、変位型は、結晶中の正負イオンが本来の平衡位置からわずかに位置を変えることによって自発分極を起こすもので、代表的な例はチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  などのペロブスカイト型強誘電体セラミックスが特に優れた誘電性を示す。このペロブスカイト型酸化物などについて次の説で述べる。

### 9-3. セラミックス誘電体

誘電性を示すセラミックスの結晶構造でとくに大切なものとしてペロブスカイト (perovskite) 型構造がある。第3章でも触れたが、ペロブスカイトとは、もともと灰チタン石 (チタン酸カルシウム、 $\text{CaTiO}_3$ ) のことをいうが、一般に化学式が  $\text{ABO}_3$  で示される結晶構造をペロブスカイト型構造という。チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  は代表的なペロブスカイト型構造をもっており、その単位格子を図9-4に示す。 $\text{BaTiO}_3$  はキュリー点の  $120^\circ\text{C}$  以上で常誘電相を示し、結晶系は立方晶系に属している図9-4において、イオン半径の小さな  $\text{Ti}^{4+}$  イオン ( $r_{\text{Ti}^{4+}}: 0.069\text{nm}$ , 6配位) が立方体の体心に、 $\text{Ti}^{4+}$  イオンよりイオン半径の大きい  $\text{Ba}^{2+}$  イオン ( $r_{\text{Ba}^{2+}}: 0.168\text{nm}$ , 12配位) が頂点に、 $\text{O}^{2-}$  イオン ( $r_{\text{O}^{2-}}: 0.132\text{nm}$ ) が面心に位置している。 $\text{Ti}^{4+}$  イオンには、6個の  $\text{O}^{2-}$  イオンが正八面体形に配位している。 $\text{Ti}^{4+}$  イオンは  $\text{Ba}^{2+}$  イオンや  $\text{O}^{2-}$  イオンにくらべて小さいので、結晶の空間内で比較的自由に変位できる。これが大きな分極が現れる要因であるが、立方晶である限り3次元的に等方的であるので自発分極は生じない。しかし、 $120^\circ\text{C}$  以下になると事情は一変する。すなわち、結晶は正方晶、斜方晶、菱面体晶へと変態 (逐次相変態という) し、もはや等方的ではなくなるので自発分極が生じて強誘電性が出現する。

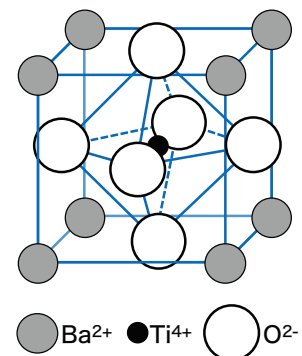


図9-4  $\text{BaTiO}_3$  の結晶構造

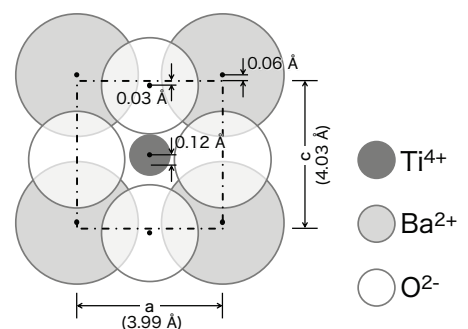


図9-5 正方晶  $\text{BaTiO}_3$  における各イオンの変位

$120^\circ\text{C}$  以下になると、 $c$  軸が  $a$ 、 $b$  軸にくらべて少し長い正方晶へと立方晶から結晶変態し、図9-5に示すように、 $\text{Ti}^{4+}$  イオンと  $\text{Ba}^{2+}$  イオンは、 $\text{O}^{2-}$  イオンと逆方向にずれた構造をとり、とくに小さい  $\text{Ti}^{4+}$  イオンは中心から  $c$  軸方向に他のイオンより大きくずれることになり、永久双極子が生じて  $c$  軸方向に自発分極が生ずる。 $\text{BaTiO}_3$  の自発分極  $P_s$  の温度依存性を図9-6に示す。温度が下がるとしたがって常誘電相をもつ立方晶から強誘電相の正方晶、斜方晶、そして菱面体晶へと変態する。このとき、強誘電相の分極軸は、 $[001]$  (正方晶)、 $[110]$  (斜方晶)、そして  $[111]$  (菱面体晶) へと変化し、自発分極の大きさも変わる。

$\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$  なども基本的には  $\text{BaTiO}_3$  と同じ結晶構造をとる。 $\text{BaTiO}_3$  が  $20^\circ\text{C}$  で  $1000\sim 20000$  という大きな比誘電率を示すのに対し、 $\text{MgTiO}_3$  の比誘電率は14程度にすぎない。また、 $\text{CaTiO}_3$  と  $\text{SrTiO}_3$

の比誘電率は 150~300 程度と比較的大きいが、これらも常温付近では常誘電体であり、強誘電性は $-163^{\circ}\text{C}$ 以下の $\text{SrTiO}_3$ 相で観測されるのみである。 $\text{BaTiO}_3$ と $\text{CaTiO}_3$ の誘電性の違いは、図9-4の頂点に位置する $\text{Ba}^{2+}$ イオン( $r_{\text{Ba}^{2+}}$ : 0.168nm, 12配位)と $\text{Ca}^{2+}$ イオン( $r_{\text{Ca}^{2+}}$ : 0.134nm, 12配位)のイオン半径の大きさに起因する。 $\text{BaTiO}_3$ では、 $\text{Ba}^{2+}$ イオンが比較的大きく、

小さい $\text{Ti}^{4+}$ イオンが変位できる空間的余裕がある。一方、 $\text{CaTiO}_3$ では、ペロブスカイト型構造が斜方晶に変態するとき、それほど大きくない $\text{Ca}^{2+}$ イオンの位置が変わると6個の $\text{O}^{2-}$ で形成された八面体構造の空間が狭くなり、そのなかの $\text{Ti}^{4+}$ イオンが $\text{BaTiO}_3$ の場合のように変位できなくなるので自発分極しにくくなる。このように、 $\text{Ti}^{4+}$ イオンの大きさと $\text{Ti}^{4+}$ イオンが置かれている空間の大きさにより自発分極の起こりやすさが左右される。

大きな比誘電率を示す $\text{BaTiO}_3$ などのセラミックスの誘電率の大きさと自発分極の大きさととは直接関係していない。要は、電場の印加によってどのくらい各イオンが変位しやすいか、すなわち双極子が誘起されやすいかどうかである。図9-7に単結晶の比誘電率の温度変化を示す。異方性のある3つの結晶相では当然方向によって値が異なる。いずれの場合も転移点近傍で比誘電率が大きくなっていることに注目してほしい。とくに正方晶-立方晶の転移温度で著しく大きな値となっており、図9-6とは必ずしも対応していないことが理解できる。多結晶体を焼き固めたセラミックスでは、誘電率の値は図9-7の両軸方向の値の間となり、当然異方性はなくなる。いずれにしても、この非常に大きな誘電率の値はコンデンサー材料として大変魅力的である。

#### 9-4. コンデンサーとは

エボナイト棒と毛皮のような異なる材質でできている絶縁物をこすり合わせると、エボナイト棒が負に、毛皮が正に帯電する。このような摩擦電気により発生する電荷量は小さいので、もっと多くの電荷を集め凝結(condense)する働きをもつ装置が研究された。その結果生みだされたのがコンデンサー(condenser)である。1. 日本ではコンデンサーのことを古くは蓄電器と呼んでいたが、海外では一般にキャパシター(capacitor)と呼ばれている。日本でも最近では、コンデンサーとキャパシターとを同義語として使用している。コンデンサーはおもに、①高周波電流だけを通し直流を流さないフィルタ回路や

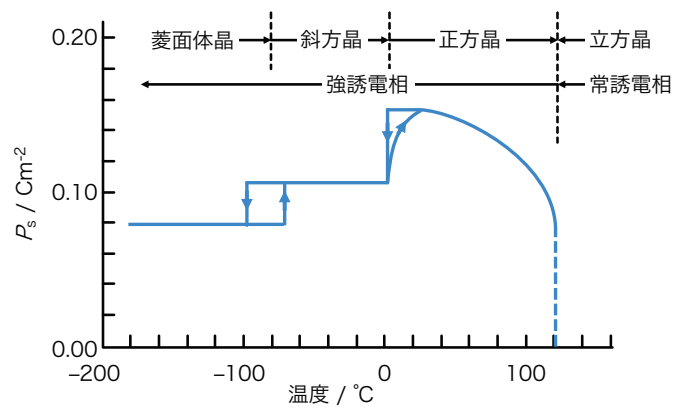


図9-6  $\text{BaTiO}_3$ の自発分極の温度変化

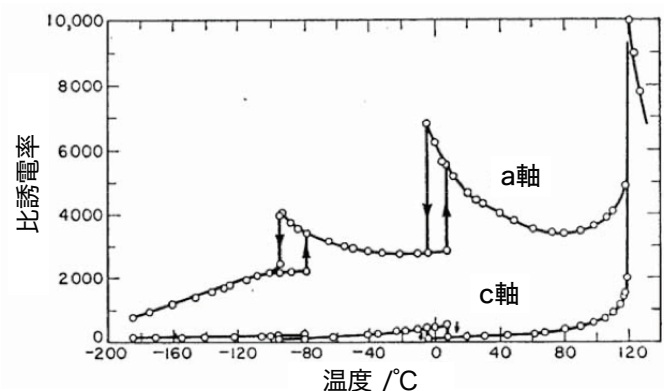


図9-7  $\text{BaTiO}_3$ 単結晶の比誘電率の温度変化

コイルあるいは抵抗と組み合わせた共振回路、②電力系統における位相調整、および③二次電池の代替としての蓄電装置として使われている。

### 9-5. コンデンサーの原理と特性

コンデンサーは、図 8-6 に示したように 2 枚の電極を平行に対向させ、その間に誘電体（誘電体の厚さ:  $d$ ）を満たした構造を基本としている。一方の電極面積を  $S$  ( $\text{m}^2$ ) とし、電極間に直流電圧  $V$  (V) を印加すると、電極上に蓄えられる電荷  $Q$  (C) は式 (9-3) で与えられる。

$$Q = \varepsilon S \frac{V}{d} \quad (\text{C}) \quad (9-3)$$

$\varepsilon$  は誘電率を示し、物質に固有な値である。コンデンサーに蓄えられる電気容量を  $C$  (ファラッド、F) とすると、 $Q = CV$  の関係が成り立ち、この式と式 (9-3) とを対応させると  $C$  (F) は式 (9-4) で表される。

$$C = \varepsilon \frac{S}{d} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{F}) \quad (9-4)$$

ここで  $\varepsilon_r$  は比誘電率、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\varepsilon_r \varepsilon_0 = \varepsilon$  である。式 (5.7) よりコンデンサーの電気容量は、 $\varepsilon_r$  の大きな誘電体を用い、電極面積  $S$  を大きくし、さらに誘電体の厚さ（電極間距離） $d$  を小さくすると増大することがわかる。容量以外にコンデンサーを評価する重要な特性として、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) と定格電圧がある。セラミックコンデンサーや電解コンデンサーでは、 $\tan \delta$  が大きいと熱損失が大きくなり特性が悪くなるが、電気二重層キャパシターでは、その用途がおもに二次電池の代替であり、直流回路で用いるので  $\tan \delta$  特性はあまり問題にならない。定格電圧は、誘電体を絶縁破壊せずにコンデンサーに加えることのできる最大の電圧であり、定格電圧を高くするためには誘電体の厚さ  $d$  を大きくしなければならない。しかしながら、式 (9-4) から明らかなように、 $d$  を大きくすると容量  $C$  が小さくなるため、できるだけ薄くかつ定格電圧の大きな誘電体を開発することが重要となる。

### 9-6. どんなコンデンサーが用いられているのか

主要なコンデンサーの材料別分類を表 9-2 に示す。セラミックコンデンサーは、一般に  $\text{BaTiO}_3$  などの強誘電体を誘電体に用い、電解コンデンサーは、アルミニウム、タンタル、ニオブなどをアノード酸化（陽極酸化）してそれぞれの金属表面に酸化アルミニウム、五酸化タンタル、五酸化ニオブの金属酸化物誘電体皮膜を形成させて誘電体としている。フィルムコンデンサーは、ポリプロピレン (PP) やポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを誘電体に用い、アルミニウム箔を電極とした有機フィルムコンデンサーと、フィルムに直接アルミニウムを蒸着して電極とした金属化有機フィルムコンデンサーとに分類される、電気二重層キャパシターは比表面積の大きな活性炭を用いて大容量化したコンデンサーである。ここでは、主として無機材料を用いたコンデンサーについて述べる。

セラミックコンデンサーは、用途により使用する誘電体材料が異なり、次の 3 種類に分類できる。第一のタイプは、常誘電体である  $\text{TiO}_2$  の電気容量が温度に対してほぼ直線的に減少する性質や、逆に  $\text{MgTiO}_3$  のように電気容量が温度とともに増加する性質を利用して、回路内にある他の電子部品（抵抗、インダクタンス、IC など）の温度変化を補正する目的で用いる温度補償型コンデンサーである。第二の

表 9-2 主要なコンデンサーの材料別分類

コンデンサー	電解コンデンサー	アルミニウム電解コンデンサー (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
		タンタル電解コンデンサー (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
		ニオブ電解コンデンサー (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
	フィルムコンデンサー	有機フィルムコンデンサー (PP, PET)
		金属化有機フィルムコンデンサー (PP, PET)
セラミックコンデンサー	電気二重層キャパシター (活性炭)	

タイプは9-3節で述べた BaTiO<sub>3</sub> のようなペロブスカイト型構造をもつ強誘電体を用いた高誘電率型コンデンサーである。第三のタイプは、BaTiO<sub>3</sub> にランタン (La) などの希土類元素を添加し、2 価の Ba のサイトを 3 価の La で一部置き換えると電氣的に中性を保つため、4 価の Ti が一部 3 価になり、このとき生じた電子が伝導電子になり、強誘電性の BaTiO<sub>3</sub> を n 型半導体に変えた材料を用いた半導体型コンデンサーである。ここでは、現在最も多く用いられている BaTiO<sub>3</sub> 強誘電体を用いた高誘電率型積層セラミックコンデンサーの特徴について述べる。

BaTiO<sub>3</sub> の比誘電率は、120°C のキュリー点近傍で大きな値をもち、温度による変化が非常に大きいので常温付近で安定した特性を得ることができず、そのままではコンデンサーとして使えない。そこで、ABO<sub>3</sub> で表わされるペロブスカイト型構造の A サイトにある Ba<sup>2+</sup> の一部を Pb<sup>2+</sup> あるいは Sr<sup>2+</sup> に、B サイトにある Ti<sup>4+</sup> の一部を Sn<sup>4+</sup> あるいは Zr<sup>4+</sup> に置き換えることによりキュリー温度を低温に移動できる。SrTiO<sub>3</sub> や BaZrO<sub>3</sub> を BaTiO<sub>3</sub> に添加して固溶させることによりイオンの一部を置換することができる。このような効果をもつ化合物をシフター (shifter) という。さらに、Ba<sup>2+</sup> の一部を Ca<sup>2+</sup> で置換したり、NiO や MgO を添加したりすることにより、BaTiO<sub>3</sub> の比誘電率の温度変化を平坦化することができ、このような効果をもつ化合物をデプレッサー (depressor) という。シフターやデプレッサーの効果により、常温付近において大きな比誘電率をもち安定した特性を示すセラミックコンデンサーをつくることができる。

電解コンデンサーの誘電体には、酸化アルミニウム、五酸化タンタル、あるいは五酸化ニオブが使われている。誘電体に酸化アルミニウムおよび五酸化タンタルを用いたものがそれぞれアルミニウム電解コンデンサーおよびタンタル電解コンデンサーである。最近、タンタルよりも資源が豊富なニオブを原料に、誘電体に五酸化ニオブを用いたニオブ電解コンデンサーも商品化されている。セラミックコンデンサーには元来極性がなく、構成材料である誘電体セラミックスと金属電極のすべてが固体であるのに対し、電解コンデンサーには極性があり、液体あるいは固体の電解質をその構成材料に用いている。

## 9-7. セラミックスの圧電性

### (1) 圧電性とは

誘電体は、図 9-8 に示すカテゴリーに分類できる。誘電体のなかで、結晶構造に対称中心がなく非対称なイオンが変位して分極を生じるものを圧電体と呼ぶ、圧電体のなかで永久双極子をもち配向分極を

生じるものを焦電体と呼び、さらにそのなかで永久双極子を外部電場で人工的に反転できるものを強誘電体という。したがって、強誘電体は焦電性、圧電性、および誘電性を示す。

結晶性物質に応力を加えると、結晶がひずみイオンの相対位置が変位する。対称中心をもつ結晶ではひずみも対称的となるので分極は用れないが、対称中心がない結晶では電気分極が生じる。すなわち、機械的なエネルギーが電気的エネルギーに変換される。

このような性質を圧電性といい、圧電性を示す物質を圧電体という。逆に、圧電体に電場を印加すると、イオンが電場に引きずられて変位するため結晶は機械的にひずむことになる。今度は、電気的エネルギーの機械的エネルギーへの変換である。この性質を逆圧電性と呼ぶ。対称性によって結晶は32種類の晶族に分類されるが、そのうち対称中心をもたないものは21種類ある。このうち1つの例外(別の対称性のため圧電性が現れない)を除き20晶族が圧電性を示す。

圧電性のもう現れ方は、もともとは自発分極をもたない結晶でも応力によって電気分極を生じる。その様子を図9-9を用いて定性的に説明する。(a)は通常の状態であり、結晶全体で見れば正負両電荷の中心が一致しているので分極は生じていない。この結晶をある結晶方向に伸ばす(図(b))か、あるいは圧縮すると、正負両イオンの相対位置がずれて、結晶表面に取り付けた電極の中に電荷が誘起される。また圧電体は、電圧をかけると変形する、という逆の効果も持っている(逆圧電効果などと呼ばれる。図(c))。この時の電圧と変形との関係は、変形させて電圧を発生させる時とは逆になる。例えば、引き伸ばすと上

がプラス、下がマイナスになるような圧電体の場合、図9-9(b)のように、引き伸ばされた状態ではプラス電荷は上に、マイナス電荷は下に偏った配置になっている。この圧電体に、上にプラス、下にマイナスの電圧をかけると、電場のはたらきでプラス電荷は下方へ、マイナス電荷は上方へ動かされます。これは機械的に引き伸ばされた時とは逆で、押

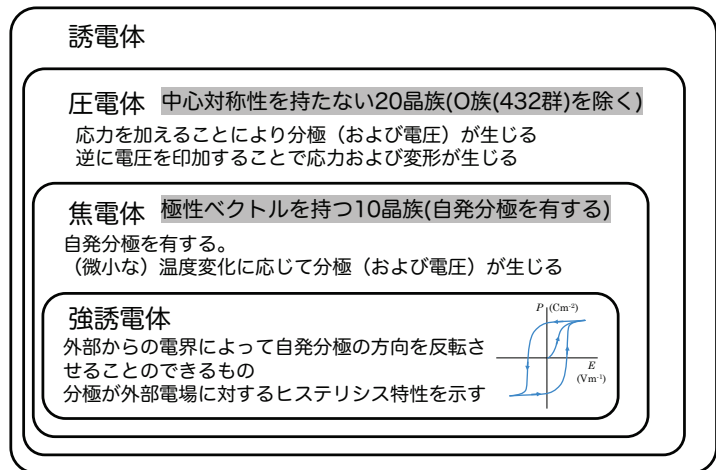


図9-8 誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体の関係

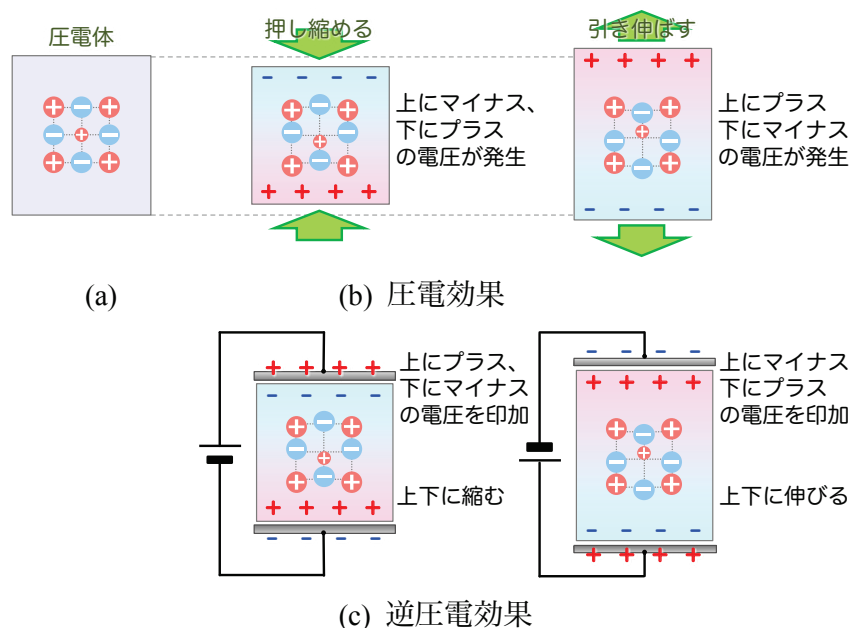


図9-9 圧電体の変形と電圧の関係



し縮めた時と同じ配置であるから、圧電体は縮むことになる。

単結晶である水晶は優れた圧電体であり、発振周波数の温度依存性が小さいために振動子として使用されているが、強誘電体ではない。また、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物のなかにも圧電性を示すものがある。ここでは、セラミックスコンデンサーに用いられている強誘電性を示すペロブスカイト型構造をもつセラミックス誘電体の圧電性について述べる。圧電性は圧電基本方程式と呼ばれる連立方程式で表わされ、独立変数にとる物理量により4種類の形式 ( $d$ ,  $e$ ,  $h$ ,  $g$ 形成) がある。機械的な性質を表す応力  $T$  ( $\text{Nm}^{-2}$ )、ひずみ  $S$  (無次元) と電気的な性質を示す電場  $E$  ( $\text{Vm}^{-1}$ ) と電束密度  $D$  ( $\text{Cm}^{-2}$ ) との間には  $d$ 形式と呼ばれる式 (9-5) と式 (9-6) が成り立つ。

$$S = s^E T + dE \quad (9-5)$$

$$D = dT + \varepsilon^T E \quad (9-6)$$

両式から、ひずみ  $S$  と電束密度  $D$  は、応力  $T$  と電場  $E$  に依存することがわかる。式中、 $d$  は圧電定数を示し、圧電  $d$  定数と呼ばれる。 $s^E$  は電場  $E$  を一定としたときの弾性コンプライアンス (ヤング率の逆数)、 $\varepsilon^T$  は応力  $T$  を一定としたときの誘電率を表す。電束密度  $D$  は、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向の3成分となり、また、 $T$  と  $S$  は各6成分となることから、 $D$  と  $T$  を関係づける  $d$  は18成分あり、一般に  $d_{ij}$  ( $i = 1 \sim 3, j = 1 \sim 6$ ) で表される。圧電定数  $d_{ij}$  は電場による圧電体の変位を表す係数で、電場の方向と変位の方向により  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$  ( $\text{mV}^{-1}$ あるいは  $\text{CN}^{-1}$ ) などと表記される。 $d_{31}$  定数は、圧電体が取縮する方向なので符号はマイナスになる。

圧電体では、圧電定数以外に、機械的エネルギーが電気的エネルギーに変換される効率、あるいは電気的エネルギーが機械的エネルギーに変換される効率である電気機械結合係数  $k$  が重要な定数であり、式 (9-7) で表される。

$$k^2 = U_m / U_e = d^2 / \varepsilon^T s^E \quad (9-7)$$

ここで  $U_e$  は加えた電気的エネルギー、このうち機械的エネルギーに変換された分が  $U_m$  である。機械的エネルギーから電気的エネルギーへの変換についても同様に扱うことができ、変換効率は電気機械結合係  $k$  の2乗に等しくなる。ここで、電気機械結合係数は「結晶中に蓄えられる機械的エネルギーの電気的流入力に対する比の平方根」、あるいは「結晶中に蓄えられる電気的エネルギーの機械的総入力に対する比の平方根」として定義される。

多結晶からなるセラミックスでは、セラミックスに電極をつけ直流高電場を加えるという分極処理を行うことではじめて圧電性を示すようになる。ここで、分極処理について簡単に説明すると、強誘電体の原料を成形焼結したままの状態では分極の向きはでたらめであり、分極は全体として打ち消しあって外部には現れず、この状態では圧電体として利用できない。そこで、キュリー点以上の温度に加熱して高電圧をかけ、その状態で徐々に温度を下げて分域内の双極子の向きをそろえる処理を施す。これを分極処理という。

## (2) 圧電性セラミックス材料

### ① チタン酸バリウム系

自発分極を有する強誘電体材料はすべて圧電性を示す。したがって、代表的な強誘電体材料であるチタン酸バリウムも当然圧電体として利用可能である。すでに述べたように、立方晶の  $\text{BaTiO}_3$  は自発分布

も示さないが、120°C (キュリー点) 以下では強誘電相の正方晶に変態し圧電性が現れる。さらに温度が下がると、0°C 付近で別の強誘電相(斜方晶)に転移するため圧電特性は変化する。したがって、一般の安定な圧電体として利用できるのは正方晶領域に限られることになるが、実用上 0~120°C という温度範囲はやや狭すぎる。キュリー温度を上げ、同時に斜方晶への転移温度を低下させる必要がある。そのための方法論は9-6節で説明したとおりであり、この場合は  $Ba^{2+}$  の一部を  $Pb^{2+}$  および  $Ca^{2+}$  に置換することにより、それぞれキュリー温度の上昇、斜方晶への変態温度の低下を実現している。例えば、 $Ba_{0.88}Pb_{0.08}Ca_{0.04}TiO_3$  の組成の変成チタン酸バリウムセラミックスが超音波魚群探知機などに使われている。

## ② チタン酸ジルコン酸鉛系

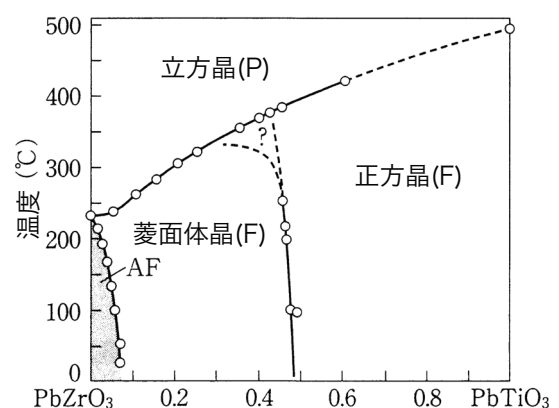
圧電体セラミックスは  $BaTiO_3$  系から始まったが、より優れた特性をもった材料の探索を目的とした研究が各種のペロブスカイト型複合酸化物についてなされた。その結果、強誘電性のチタン酸鉛と反強誘電性のジルコン酸鉛の固溶体  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  で  $BaTiO_3$  系をはるかに上回る圧電特性が見いだされるに至った。この系は PZT と総称され現在の圧電体セラミックスの主流となっている。

図 9-10 に  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  系の状態図を示す。この図から、反強誘電相は  $PbZrO_3$  近傍のみであり、大部分

の組成が強誘電性を示すことがわかる。また、強誘電性の領域は  $Zr/Ti=53/47$  の組成を境にして Ti 濃度が増すと菱面体晶から正方晶に相転移することがわかる。このように組成により結晶系が変わる相境界をモルフトロピック相境界 (morphotropic phase boundary: MPB) という。圧電特性はこの相境界の組成で極大値を示すので、圧電体セラミックスとしてはもっぱらこの組成のものを利用する。これは、MPB 近傍で、組成の変化に伴う正方晶系強誘電相と菱面体晶系強誘電相の間の相転移が起こるからである。PZT 系セラミックスでは、ペロブスカイト構造

の A サイトと B サイトの一部、たとえば Pb の一部を、Ca、Sr などと置換するとさらに圧電特性が向上する。また、元素の置換以外に、PZT に  $La_2O_3$  や  $Nd_2O_3$  などの希土類元素酸化物を少量 (1 wt% 前後) 添加すると、電気機械結合係数が高くなる。これは、添加元素により結晶内に金属イオンの空孔が生じ、この空孔により分域の移動が容易になり、抗電場が減少するためであると考えられている。

チタン酸ジルコン酸鉛系は 2 成分系セラミックスといえるが、最近では、この系に第 3 成分を加えた 3 成分系 PZT セラミックスがよく用いられている。その理由は、性能がさらに向上する一方、材料選択の幅が広がって要求される特性の圧電体セラミックスの製造が容易となるためである。第 3 成分としては、 $PbA_{1-x}B_xO_3$  ( $A=Mg, Zn, Mn, Co, Fe, Ni$  など、 $B=Nb, Ta, Sb, Bi, W$  など、 $x=1/2, 2/3, 3/4$  など) で表される種々の複合ペロブスカイト化合物が検討されている。例えば、 $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 、 $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 、 $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$  などである。



(P: 常誘電相, F: 強誘電相, AF: 反強誘電相)

図 9-10  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  系状態図

### ③ その他の圧電材料

古くは、単結晶材料である水晶  $\text{SiO}_2$  やロッシェル塩（酒石酸カリウムナトリウム、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）が用いられた。水晶は発振周波数が温度に対してきわめて安定であるので、水晶時計、発振器、フィルターなどになお重用されている。ロッシェル塩は潮解性がありまた温度に対する安定性もよくないので、現在はほとんど用いられていない。

このような圧電性セラミックス (piezoelectric ceramics) 材料は広い分野で応用されている。たとえば、表面波を利用する弾性表面波フィルタは、圧電体の機械的な共振を利用したものであり、そのほかに圧電ブザーやスピーカ、超音波洗浄機、超音波診断装置、魚群探知機などの超音波機器、さらにトンネル電子顕微鏡、インクジェットプリンタ、超音波モータなどのアクチュエータに使用されている。

PZT は有害な鉛を含んでいるため、非鉛系圧電セラミックスの開発が進められ、チタン酸ビスマスナトリウム ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) あるいは粒子配向型ビスマス層状構造強誘電体 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>( $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ )<sup>2-</sup> ( $m=1\sim 5$ ) セラミックスなどが作製されている。

### （3）機械エネルギーと電気エネルギーの相互変換素子

#### ① 振動を電気に変える機能素子

「最も身近に使われている圧電体は、圧電着火素子である（図 9-11）。ガスレンジ、ガス湯沸かし器、ライターなどパチンとやれば、火がつく仕掛けの主役がこれである。要するに、機械的な力を加えて圧電セラミックスに 15,000~20,000V という高電圧を発生させ、火花をとばすのである。これには PZT 系が用いられる。

振動が加わるとそれに応じて電圧の変化が発生するというのが圧電現象であるから、圧電体は実にいろいろな分野に応用できる。最近の電話の送話器は、PZT 系などの圧電セラミックスの薄い円板の両面に電極をつけたものが利用されている。音波による振動により直極間に微少な電圧変化が起こるので、これを増幅して受信先に送ってやればよいことになる。レコードといえば、現在は光で読みとる CD の時代であるが、昔ながらのレコード盤の読みとりにも圧電セラミックスが用いられる。レコード盤の溝に圧電セラミックスでつくったピックアップを乗せて回すと、溝に刻み込まれた音の波形が 0.2~0.5V の電氣的信号に変換されるという仕組みである。

圧電素子は、その他、エンジンシリンダの内圧、レールの枕木にかかる圧力、通信用リレーの接点の圧力などの各種の圧力測定、人体の脈拍や血圧の測定などの医療機器、機械の振動の計測、地震の観測、公害振動測定などにも用いられている。

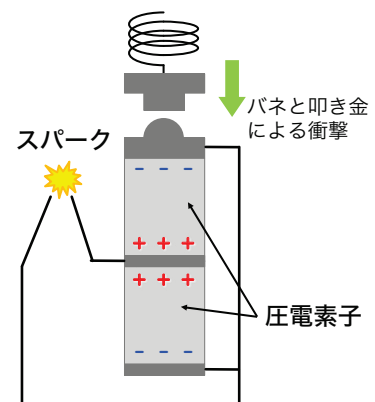


図 9-11 圧電着火素子

（衝撃で圧電体の両端に高い電圧を発生し、放電が起こる。）

## ② 電気で振動する機能素子

薄い圧電セラミックスの板の両面に電極をつけて電圧をかけると、ひずみが生じるので板はそってくる。たとえば、+側がのび-側が縮む（図 9-12）。印加する電圧の極性を人間の可聴周波数程度の早い周期で変えてやれば、圧電板がピーと振動することになる。これが、圧電ブザーである。オルゴール IC や音声合成 IC と組み合わせれば、電子オルゴールや人工音声用スピーカーをつくることができる。もっと高級なものとして、高音部用ツイーター、圧電型平面スピーカー、電子電話機の受話器などにも利用されている。材料としては、振動を電気に変換する場合と同様 PZT 系が主に用いられている。また、圧電体を用いてモーターをつくることもできる。

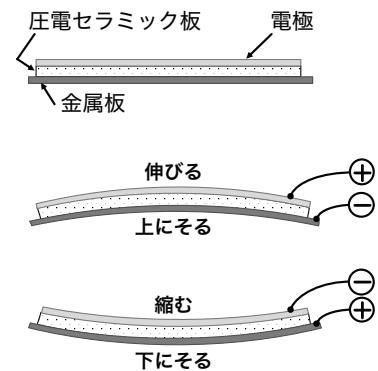


図 9-12 圧電ブザーの原理

## ③ 超音波素子、共振素子

圧電セラミックスは、人間には聞こえない2MHz以上の超音波領域の周波数にも応答する。もちろん、超音波の発生にも検出にも利用できる。印加する電場の周波数、共振に適した振動子の形状や寸法などを変えることによって、周波数や出力を広範に選択することができるので、いろんなところに広く利用されている。

超音波を発生させてそのパワーを利用するのが、超音波洗浄機や加工機、あるいは水を瞬時に霧状にする加湿器などである。魚群探知機、海や湖の測深器、海中障害物の探信器などは、水中で超音波を発生させ物体からの反射波を検出するという超音波送受波装置であり、圧電セラミックスの独壇場である。水中では超音波の指向性がよいので深いところまで使用できる。一方、空気中では超音波の減衰が大きいのであまり遠距離までは利用できないが、テレビのリモコンや自動車のバックソナーなどには広く用いられている。固体内部の傷の有無の検査、厚みや硬度の計測なども可能であるので、大型構造物や航空機の非破壊検査にも用いられている。もちろん人体内部の診断にも利用できる。腫瘍などの細胞組織の異常や胎児の状態(性別も含めて)の検査を行うのが超音波診断装置である。

同じ固有振動数の音叉を2つ並べて片方を鳴らすと、もう一方が共鳴してピーンと鳴り出す。また、ラジオの同調回路に用いられるコンデンサーとコイルを組み合わせたLC回路も、特性周波数と同じ入力きたときに共振して大きな同調出力を出す。これらの場合と同じ理屈で、圧電セラミックスを用いて電氣的振動(電波)を機械的振動(音波)に相互に変換する場合においても共振作用が起こる。この原理を利用していろいろな機能素子が考案され実用化されている。時を刻む電子時計用圧電振動子、FMラジオやテレビ、携帯電話、さらには人工衛星の電波の受信用デジタル回路に用いる圧電セラミック振動子、空気中に発信されるいろんな周波数の電波から特定の周波数の範囲の電波だけを取り出す圧電セラミックフィルターなどが共振を利用した機能素子である。

## 9-8. セラミックスの焦電性

## (1) 焦電性とは

誘電体(絶縁体)に熱を与えると電気が発生するものがある。熱電変換機能の1つであり焦電効果とよばれる。結晶の対称性により分類された32晶族のうち対称中心をもたない20晶族が圧電性を示すが、このうち極性結晶とよばれる10晶族が焦電性を示す。すなわち、結晶の上下軸方向または左右軸方向が結晶学的に等価でない場合に焦電性が現れる。焦電結晶のうち外部電場の印加により自発分極の向きを反転させるものが強誘電体である。つまり、強誘電体は必ず焦電体であり焦電体は必ず圧電体であるが、この逆は必ずしも成り立たない。

焦電効果を図9-13を用いて定性的に説明する。結晶内の正電荷と負電荷の重心が一致していない極性結晶では自発分極が存在する。結晶が一定温度に保たれているときは、表面に大気中の分子やイオンが吸着して結晶内の自発分極を打ち消しているの、実際には分極を外から観測することはできない(図(a))。この状態で結晶の温度を急激に変化させると、自発分極は温度の関数であるので、図(b)に示すように自発分極の大きさが変化し、過剰の表面電荷が外部回路によって電流または電圧として観測されることになる。

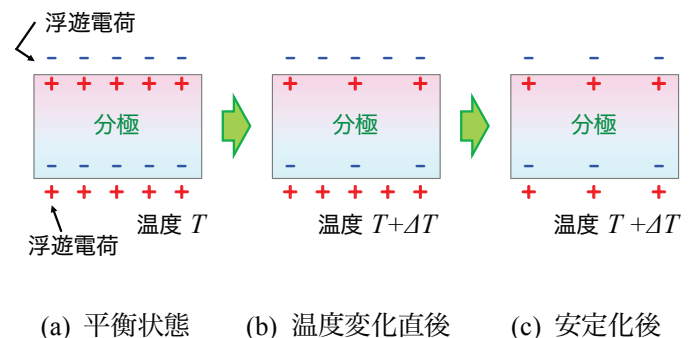


図9-13 焦電性の発現機構

その後結晶の温度が一定に落ちつくと、再び吸着分子などによる電荷のバランスがとれた平衡状態に達し、分極は観測されなくなる(図(c))。このように、焦電効果は1つの平衡状態から別の平衡状態への変化の過程で過渡的に観測される物性である。

焦電効果は自発分極の温度変化に依存する。その係数 $dP_s/dT$ を焦電係数といい $\lambda$  [単位: $\text{Cm}^2\text{K}^{-1}$ ]で表す。

$$\lambda = dP_s/dT \quad (9-8)$$

一方、焦電効果に基づく電流は自発分極の時間的変化で与えられ、次式のように温度変化の速さに比例することがわかる。

$$\begin{aligned} i_p &= A(dP_s/dt) \\ &= A(dP_s/dT)(dT/dt) \end{aligned} \quad (9-9)$$

ここでAは電極面積である。したがって、焦電係数は

$$\lambda = i_p/[A(dT/dt)] \quad (9-10)$$

となり、 $i_p$ と温度変化から求められる。

焦電効果は、電極の電荷を電流または電圧として取り出すことによって利用される。焦電係数が大きい場合に大きな焦電流、焦電圧が得られるのはもちろんであるが、熱容量や誘電率などの他の物性値にも依存する。熱エネルギーの流入による温度変化が大きくなるためには熱容量(比熱)が小さい方がよい。また、大きな焦電圧を得るためには、同じ表面電荷に対しては静電容量が小さい、すなわち比誘電率

が小さい方がよい。さらに、誘電損失による雑音を軽減するためには $\tan \delta$ が小さい方が望ましい。したがって、物質の焦電性の評価には一般につきの3種の性能指数が用いられる。

$$\text{焦電流性能指数} \quad F_1 = \lambda / C_{vol} \quad (9-11)$$

$$\text{焦電圧性能指数} \quad F_2 = \lambda / (\epsilon_r C_{vol}) \quad (9-12)$$

$$\text{比検出率性能指数} \quad F_3 = \lambda / (C_{vol} \sqrt{\epsilon_r \tan \delta}) \quad (9-13)$$

ここで、 $C_{vol}$ は単位体積当たりの定圧熱容量、 $\epsilon_r$ は比誘電率である。

## (2) 焦電性セラミックス材料

焦電材料としては、大きな焦電係数を有する強誘電体が望ましいが、さらにキュリー温度が高いこと、出力としての焦電流や焦電圧は厚さに反比例するので試料を薄く加工できること、信頼性が高く量産性があることなどの特性が要求される。主な焦電材料の特性値を表9-3に示す。これらは単結晶、セラミックス、薄膜、ポリマーなどに分類される。

表 9-3 各種焦電材料の焦電係数 $\lambda$ 、比誘電率 $\epsilon_r$ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、体積比熱 $C_{vol}$ 、性能評価指数 $F_V$ 、およびキュリー温度 $T_c$

試料名	$\lambda$ , $10^{-8} \text{ C/cm}^3 \cdot \text{K}$	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$C_{vol}$ $\text{J/cm}^3 \cdot \text{K}$	$F_V$ $10^{-10} \text{ C/cm} \cdot \text{J}$	$T_c$ $^{\circ}\text{C}$
TGS (単)	3.5	38		2.13	4.3	49.5
LiTaO <sub>3</sub> (単)	2.3	54		3.13	1.4	618
SBN (単)	6.5	380		2.33	0.73	115
Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> (単)	1.1	40	0.05	1.98	1.4	178
PT 系	1.8	190	0.8	3.19	0.3	460
PCT 系	3.9	200			0.61	
PZT 3成分系	5.0	380		2.42	0.53	220
PZ 系	3.5	250	0.5	2.6	0.54	200
PT 薄膜	3.0	97		3.2	0.97	
PVDF	0.4	13		2.4	1.3	120

単結晶材料としては、古くから硫酸トリグリシン (TGS と略記,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) が知られているが、キュリー温度が低く、若干水溶性であるという弱点がある。LiTaO<sub>3</sub>の焦電係数はTGSに比べると小さいが、キュリー温度が高くて単結晶もつくりやすく、また性能指数に関係する誘電率や比熱なども適度な値である。そのほかに、SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の固溶体系の単結晶(NBS, 通常はSr<sub>0.48</sub>Ba<sub>0.52</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の組成)やPb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>単結晶も用いられている。

微細な結晶粒粉末を焼き固めたセラミックスは、結晶粒の配向がランダムであるのでそのままでは分極が生じない。しかし、圧電性セラミックスの項で説明したように、分極処理を施せば分域内の双極子の向きがそろってくるので自発分極が現れ、焦電性を示すようになる。量産性や加工性の点では単結晶よりもずっと有利である。このような焦電性セラミックス材料としては、PT系(PbTiO<sub>3</sub>)、PCT系((Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)Ti<sub>0.96</sub>(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub>)、PZ系(PbZrO<sub>3</sub>)、PZT系、PZT3成分系(Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)<sub>y</sub>O<sub>3</sub>)などが利用されている。

分極は結晶構造の異方性に起因する。例えば、 $\text{PbTiO}_3$ は正方晶系で分極はそのc軸方向に生じる。セラミックス中の結晶粒子の配向性を高めてやれば焦電特性は向上することになる。このような考えで、適当な基板の上に結晶粒子を薄膜状に直接成長させる方法が検討されている。表 9-3 中の PT 薄膜は、 $[100]\text{MgO}$  単結晶基板の上に高周波マグネトロンスパッタリング法によってエピタキシャル成長させ  $\text{PbTiO}_3$  薄膜であり、PT セラミックスよりも焦電性能が格段に向上していることがわかる。ただし、製造コストは高くなる。

ポリフッ化ビニリデン PVDF のような有機高分子フィルムも焦電性を示す。焦電係数は小さいが誘電率も小さいので、性能指数は比較的高い。薄膜化や大面積化など加工がきわめて容易である。また、焦電性のセラミックス粉末をポリマー中に分散させた複合体も検討されている。

### （3）焦電体赤外線センサ

焦電体はもっぱら赤外線（熱線）の検知に利用される。可視光に近い近赤外線は目に見えない電磁波であり、大気透過力が大きく熱作用が強いので、これを検出利用することにより各種の有用な機能デバイスが開発されている。

焦電材料を用いた赤外線センサには、大きく分けてビジコン型と輻射計型の2つのタイプがある。ビジコンとはテレビ撮像管の一種である。つまり、ビジコン型とは焦電材料の薄板をビジコンのターゲットとして組み込むことによって赤外線画像を得ようとするタイプである。医療目的の人体の温度分布の測定、品質管理のための各種製品の温度分布の測定、公害対策のための排煙や排水の監視、人工衛星による火山観測や気象観測などの応用がこのタイプに属する。画像の鮮明さを損なわないように、焦電材料としては熱伝導率の小さいものが望ましい。

一方、輻射計型とは一時的な熱源の接近を検知するタイプである。室内への人の出入りを判断する自動ドアや防犯装置、あるいは近づくと挨拶する店番ロボット、自動水栓、火災による温度変化を検知する火災報知器、さらには食品の温度を自動計測することによる電子レンジでの自動調理などがこのタイプの用途である。

【演習問題】

- 9-1) 強誘電体、反強誘電体、フェリ誘電体、常誘電体の典型的な*E-P*曲線を描いて示せ。
- 9-2) BaTiO<sub>3</sub>におけるシフター、ディプレッサーとは何か述べ、それぞれの役割についても説明せよ。
- 9-3) PZT のモルフォトロピック相境界（morphotropic phase boundary: MPB）について説明せよ。
- 9-4) 圧電性について説明し、圧電体の応用例を2つ述べよ。
- 9-5 焦電性について説明し、焦電体の応用例を2つ述べよ。

【本章の参考文献】

- (1) 片山恵一ほか, “工学のための無機材料科学：セラミックスを中心に”, サイエンス社, (2006)
- (2) 高重 正明, “物質構造と誘電体入門”, 裳華房, (2003)
- (3) 荒川 剛ほか, “無機材料化学”, 三共出版, (2005)