



広島大学



山梨大学
UNIVERSITY OF YAMANASHI



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY



東京工業大学
Tokyo Institute of Technology

報道発表資料

令和2年10月13日

いかなる方向にもよく伸びるセラミック材料のしくみを解明 ～立方晶のように見えるのになぜ優れた圧電性をもつのか？～

【本研究成果のポイント】

- チタン酸バリウム、マグネシウムチタン酸ビスマス、および、ビスマスフェライトを固溶させて合成したセラミック材料が、一見ただけでは結晶を構成する単位格子の形が立方体に見えるにもかかわらず、優れた強誘電性と圧電性を示すことを発見。
- みだれた原子配置のビスマスイオンが電場印加方向に偏って結晶格子を大きくひずませることが強誘電性・圧電性の起源であることを放射光X線回折実験で解明。
- 構造みだれの電場による制御という新しい概念による強誘電体・圧電体材料の開発を提案する研究成果。

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科教授の黒岩芳弘、森吉千佳子、同助教のキム・サンウク、広島大学大学院理学研究科博士課程後期学生の中平夕貴、山梨大学大学院総合研究部教授並びに東京工業大学元素戦略研究センター特定教授の和田智志、山梨大学大学院総合研究部准教授の上野慎太郎、同助教の藤井一郎と、九州大学大学院工学研究院准教授の佐藤幸生からなる共同研究グループは、結晶系が立方晶系に見えるにもかかわらず、優れた強誘電性（*1）と圧電性（*2）を示すセラミック材料の合成に成功し、大型放射光実験施設 SPring-8（*3）BLO2B2 における放射光X線回折実験により、機能発現のメカニズムを解明しました。

一般に、結晶系が立方晶系に帰属する物質が強誘電性を示すことは結晶学的にあり得ません。したがって、そのような物質が優れた圧電性をもつことも期待できません。しかし、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 : BT）、マグネシウムチタン酸ビスマス（ $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: BMT）、ビスマスフェライト（ BiFeO_3 : BF）を固溶させてセラミック材料を合成したところ、結晶系が立方晶系に見えるにもかかわらず、優れた強誘電性を示すことを発見しました。また、よく使われている圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PZT）（*4）に迫る圧電性を示すことも発見しました。SPring-8 において電場印加（*5）下でのX線回折実験を行ったところ、ビスマスイオンだけが理想的な原子位置からずれた結晶構造をしており、電場（電圧）を印加すると、電場方向にビスマスイオンが偏って結晶格子を大きくひずませることが、この一見立方晶系に見えるセラミックス材料に優れた強誘電性・圧電性が観測される仕組みであることを見出しました。結晶系が立方晶系に限りなく近いことから（擬立方晶系：pseudo-cubic）、セラミック粒の如何なる方向に電場印加しても結晶格子が電場方向によく伸びることも確認しました。特異な構造みだれのある材料を合成すれば、たとえ立方晶に見えても、その構造みだれを電場で制御することで高性能な強誘電体・圧電体材料として機能する可能性を示した研究成果です。

本研究成果は、英国の学術出版社であるシュプリングー・ネイチャーがオープンア

クセス・ポートフォリオを拡大するために 2020 年に創刊した材料系のネイチャー・リサーチ・ジャーナル「Communications Materials」のオンライン版に 2020 年 10 月 6 日付で掲載されました。

【背景】

スピーカーやマイク、ソナーなど、多くの電子部品やセンサーには、主要材料の圧電セラミックスとして、PZT が使用されてきました。PZT は、極めて優れた圧電特性をもつために、今なお至便な圧電材料です。しかし、PZT は有害な鉛を含むために、近年、環境に優しい高性能な非鉛系圧電材料の開発が求められるようになってきました。我々の研究グループでは、山梨大学並びに東京工業大学元素戦略センターでの長年の元素戦略プロジェクトのもと、新奇発想に基づき物質探索を行ってきた結果、BT-BMT-BF 系セラミック材料が高性能非鉛系圧電材料候補となりうることを発見していました。また、同時に、結晶系が立方晶系に見えることも見出していました。このような擬立方晶系の結晶構造をもつ材料が優れた圧電性を示す仕組みが理解できれば、非鉛系圧電材料開発のための新たな材料設計指針が提案できると考え本研究に着手しました。

【研究成果の内容】

本研究では、主として山梨大学および東京工業大学のグループがセラミックス材料の合成と電気特性の評価を行いました。広島大学と九州大学のグループは結晶構造の評価を行いました。

BT-BMT-BF セラミック試料は、BT などの粉末状の原材料を混合し、錠剤の形状に成形した後、高温で焼成することで作製しました。走査電子顕微鏡で観測したところ、2~5 μm のセラミックス粒からなることがわかりました。強誘電体評価装置により誘電特性を調べたところ、図 1 に示すような強誘電体に特徴的な分極曲線が得られました。材料が電場 0 の状態で電気を蓄えることのできる指標としての自発分極の大きさは、コンデンサー用の基本材料にも使われている強誘電体材料である BT をはるかにしのぐ大きさでした。また、歪（ひずみ）曲線から、非鉛系材料であるにもかかわらず、鉛系の圧電材料である PZT の約 2/3 程度の優れた圧電性をもつことがわかりました。

このセラミックス試料の X 線回折パターンを測定してみると、図 2 に示すように単一ピークに見える鋭い回折ピークが観測されました。まるで、結晶系が立方晶系のように見えます。セラミックス試料に電場を印加するとそれぞれのピークがそのまま大きくシフトしたので、そのシフト量から立方晶系の軸方向（[100]方向）、対角方向（[110]方向）、体対角方向（[111]方向）に電場が印加された時の格子歪を見積もると図 2 の挿入図のような結果が得られました。図 1 の結果とほぼ同じ結果が得られたので、電場印加下でセラミ

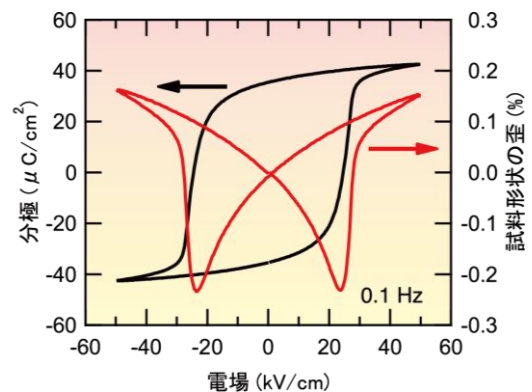


図 1 BT-BMT-BF セラミックスに電場を印加したときの強誘電性を示す分極曲線と圧電性を示す試料形状の歪曲線。

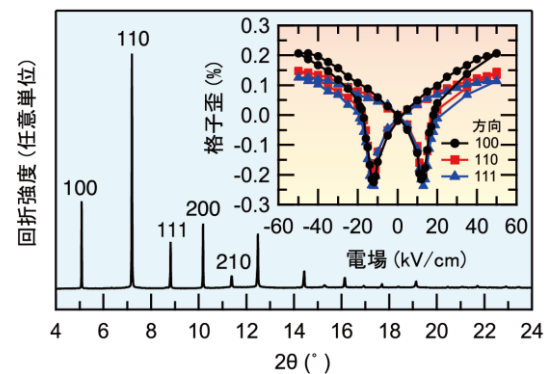


図 2 BT-BMT-BF セラミックスの X 線回折パターンと電場印加下での X 線回折実験から求めた格子歪曲線（挿入図）。

ックスの外形が変化する起源が主として結晶格子の伸縮によるものであることがわかりました。

一方、立方晶系で強誘電性を示すとなると結晶学に矛盾します。放射光X線回折実験で得られた回折パターンから対称性を詳細に解析した結果、BT-BMT-BF セラミックスの結晶構造は立方晶系ではなく、結晶軸の間の角度が 90° からわずか 0.024° ずれた菱面体晶系であることがわかりました。それでも、このように限りなく立方晶系に近い物質が優れた強誘電性と圧電性を示すことは不思議なことです。そこには、何か新しい強誘電性と圧電性の発現機構があると考え原子配置をより詳細に解析しました。

図3に放射光X線回折パターンを解析することで得られた BT-BMT-BF セラミックスの結晶構造を示します。結晶構造は、ペロブスカイト型構造と呼ばれるもので、立方体に見える単位格子の角にバリウムまたはビスマスイオンが、体心にチタン、マグネシウムまたは鉄イオンが、そして、面心には酸素イオンが配置することが理想形です。しかし、電場ゼロにおいて、ビスマスイオンだけ単位格子の角の位置から結晶軸に沿った6方向の内、いずれかの方向に約 0.04 nm だけずれた位置に配置していました。立方体の辺の長さが約 0.4 nm なのでとても大きなずれです。このビスマスイオンの構造みだれが静的なものか、あるいは、6方向を熱的に飛び移っている動的なものかはX線回折実験だけで判断するのは難しいです。九州大学の超顕微解析研究センターにおいて、原子像まで判断できる高分解能透過電子顕微鏡観察により、静的なものであるという決定的な証拠が得られています。

このような結晶の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 方向にそれぞれ電場を印加すると、図3に示すように、ビスマスイオンは結晶軸に沿ってずれた位置に配置するという性質はそのままですが、電場印加方向に集合することが電場印加下でのX線構造解析によりわかりました。このビスマスイオンの電場下での配置の偏りのために BT-BMT-BF セラミックスは分極すると同時に圧電性も示します。

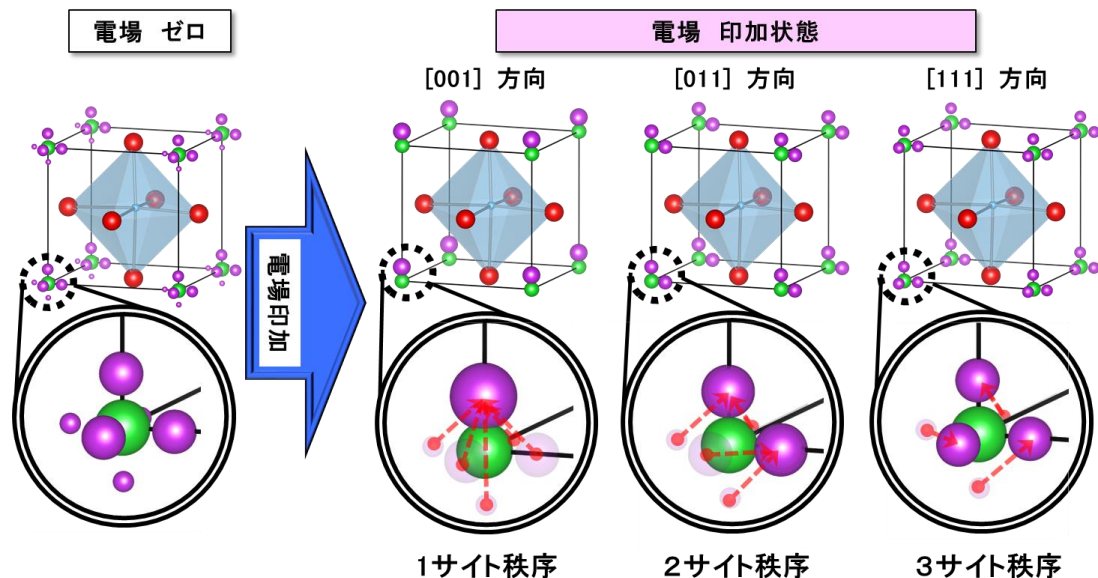


図3 BT-BMT-BF セラミックスの電場ゼロおよび電場を $[001]$ 、 $[011]$ 、または $[111]$ 方向に印加したときの結晶構造。単位格子の角から結晶軸の方向にずれた位置にある紫色のイオンがビスマスイオンであり、電場を印加するとビスマスイオンが電場方向に集合しようとする。ビスマスイオンの存在確率を球の大きさで示している。

セラミックス材料はランダムな方向を向いたセラミック粒で構成されています。BT-BMT-BF セラミックスの場合、通常の圧電セラミックスとは異なり、いかなる方向に電場印加してもその方向にビスマスイオンが偏ることができるので、すべての

セラミック粒が電場に対して応答できます。そのイメージを図4に示しました。このことが大きな圧電性の起源であることを発見しました。

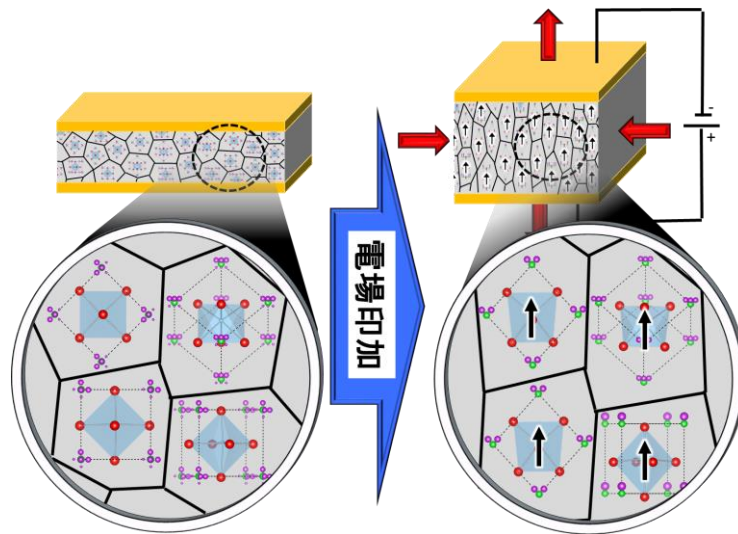


図4 BT-BMT-BF セラミックスに電場印加したとき、ランダムな方向を向いたすべてのミクロなセラミック粒が電場に応答して伸縮するイメージ。その結果、セラミックス全体は電場方向にマクロによく伸びる。

【今後の展開】

本研究では、BT-BMT-BF セラミックスが非鉛圧電材料として、PZT の代替材料になる可能性を見出したことに加え、擬立方晶系の物質が優れた強誘電性・圧電性を示すしくみをはじめて解明しました。通常は、電場ゼロの結晶構造からある程度の自発分極の大きさ等を予想することができるのですが、BT-BMT-BF セラミックスの場合、全くの予想を超える値が実測されました。構造みだれの電場による制御という新しい概念を使えば、より高性能な強誘電体・圧電体材料が開発できると期待しています。

【発表論文】

論文タイトル

Piezoelectricity in perovskite-type pseudo-cubic ferroelectrics by partial ordering of off-centered cations

著者と所属

*黒岩芳弘¹、Kim Sangwook¹、藤井一郎²、上野慎太郎²、中平夕貴³、森吉千佳子¹、佐藤幸生⁴、和田智志^{2,5}

(* 責任著者)

- 1 広島大学大学院先進理工系科学研究科
- 2 山梨大学大学院総合研究部
- 3 広島大学大学院理学研究科
- 4 九州大学大学院工学研究院
- 5 東京工業大学元素戦略研究センター

掲載雑誌

Communications Materials

DOI: 10.1038/s43246-020-00072-4

【用語解説】

(*1) 強誘電性

物質に外部から電場を印加しなくても、物質内で電氣的にプラスとマイナスに分極したミクロな双極子が整列しており、双極子の方向を電場によって変化できる性質のこと。強誘電性をもつものは圧電性をもつ。

(*2) 圧電性

物質に外部から応力を加えると、分極する性質。そのような物質は、逆に、外部から電場を印加すると変形する逆圧電性も示す。これらの現象をまとめて圧電性ということもある。圧電材料は、電氣的エネルギーを機械的エネルギーに可逆的に変換できる。圧電性をもつものは、必ずしも強誘電性をもつとは限らない。

(*3) 大型放射光実験施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す施設。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げたときに発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、波長の短い高エネルギーX線を用いた高精度の回折実験が可能のため、今回のようなX線の吸収の大きなビスマスイオンとX線の散乱能の低い酸素イオンを同時に含むような物質でも精密に構造解析することができた。

(*4) チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr, Ti)O₃: PZT)

チタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶でペロブスカイト型構造をもつ強誘電体。セラミック材料の中で優れた圧電性をもつため、多くの電子部品やセンサーなどに使用されている。

(*5) 電場印加

誘電体（絶縁体のこと）材料の対向する面に電極を取り付けて外部から電圧をかけること。金属などの導体では電圧をかけると電流が流れてしまうが、誘電体の場合は、電流が流れずに、例えば、材料を構成するイオンがわずかに電極側にシフトすることにより分極し、いわゆる電気がたまる。

【謝辞】

SPring-8 での実験は、主として BL02B2 粉末構造解析ビームラインにおいて、パートナーユーザープロジェクト (2017A0074) により行われました。実験では、ビームライン担当者の河口彰吾博士から多大なる支援を賜りました。

また、本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (JP17H02776、JP20H02641) および MEXT Element Strategy Initiative to Form Core Research Center (元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「東工大元素戦略拠点 (TIES)」) (JPMXP0112101001) の支援を受けて行われました。

【お問い合わせ先】

【研究に関すること】

- 広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授 黒岩 芳弘 (くろいわ よしひろ)
TEL : 082-424-7397
E-mail : kuroiwa@sci.hiroshima-u.ac.jp

●山梨大学大学院総合研究部 教授／
東京工業大学元素戦略センター 特定教授 和田 智志（わだ さとし）
TEL： 055-220-8555
E-mail：swada@yamanashi.ac.jp

●九州大学大学院工学研究院 准教授 佐藤 幸生（さとう ゆきお）
TEL： 092-802-2971
E-mail：sato@zaiko.kyushu-u.ac.jp

【報道に関すること】

● 広島大学 財務・総務室広報部 広報グループ
TEL：082-424-3749 FAX: 082-424-6040
E-mail：koho@office.hiroshima-u.ac.jp

● 山梨大学 総務部総務課 広報企画室
TEL：055-220-8006 FAX: 055-220-8799
E-mail：koho@yamanashi.ac.jp

● 九州大学 広報室
TEL： 092-802-2130 FAX: 092-802-2139
E-mail：koho@jimukyushu-u.ac.jp

● 東京工業大学 総務部 広報課
TEL：03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661
E-mail：media@jim.titech.ac.jp

【SPRING-8利用に関すること】

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課
TEL：0791-58-2785 FAX：0791-58-2786
E-mail：kouhou@spring8.or.jp

発信枚数：A4版 6枚（本票含む）