

報道機関 各位

熊本大学

巨大な圧電応答を示す材料の開発に成功  
～高密度エネルギーハーベスティング材料として期待～

(ポイント)

- 本研究では、CaとZrを共ドーピングしたチタン酸バリウムのナノポーラス薄膜において、巨大な圧電応答を観測しました。
- 今回対象としたナノポーラス $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 薄膜では、圧電特性を示す圧電歪定数 $d_{33}$ が約 $7500 \text{ pm V}^{-1}$ を示し、従来の代表的な鉛系圧電体であるチタン酸ジルコン酸鉛 (lead zirconate titanate (PZT)) セラミックスより一桁以上大きな値を示しました。
- 本成果は、化石燃料に代わる再生可能エネルギーとして、高密度エネルギーハーベスティングへの新たな道を開くものであることが大きく期待されます。

(概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究部の寺澤有果菜助教と名古屋大学大学院工学研究科の山内悠輔卓越教授、The University of QueenslandのMd. Shahriar A. Hossain准教授の研究グループは、ナノポーラス $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 薄膜の合成に成功し、巨大な圧電応答の発現を観測しました。

本研究成果は、英国王立化学会 (Royal Society of Chemistry) の発行するChemical Science誌に2024年5月20日に掲載されました。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 総括実施型 (ERATO) JST-ERATO 物質空間テクトニクス、熊本大学共同研究支援事業の支援を受けて行われました。

(説明)

[背景]

物質は電流の流れやすさにより、金属・半導体・絶縁体に分けられます。絶縁体は電流がほとんど流れない物質ですが、外部から電圧が印加されると誘電分極<sup>\*1</sup>が生じます。このように、電流の流れにくさに着目した場合を絶縁体、誘電分極に着目した場合を誘電体といいます。特に、誘電体の中で、圧力を印加したときに電荷が発生する性質 (正圧電効果)、もしくは電圧を印加したときに歪み (変形) が発生する性質 (逆圧電効果) を持つものを圧電体といいます。圧電体は、センサやアクチュエータ、振動子、超音波診断装置などに利用されており、電子機器には欠かせないものとなっています。

圧電体の研究は古くから盛んに行われており、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は大きな圧電性を示す商用的に主要な材料です。ところが、近年は環境保護と安全性の観点から非鉛系圧電体の開発が求められるようになっており、PZTに代わる材料としてチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)やビスマスフェライト(BiFeO<sub>3</sub>)などが研究されています。なかでもBaTiO<sub>3</sub>は積層セラミックコンデンサ<sup>\*2</sup>に応用されていることや、高誘電率<sup>\*3</sup>および低誘電損失<sup>\*4</sup>であることから、高い可能性を秘めた材料として位置付けられています。BaTiO<sub>3</sub>の圧電性を高めるため、数多くの研究が行われているものの、未だ鉛系材料の圧電性には及んでいないのが現状です。

#### [研究の内容と成果]

本研究では、ナノサイズの孔（ポーラス）構造を有するナノポーラスBa<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT)薄膜を合成し、圧電特性など詳細な実験をしました（図1）。圧電体では、応力、歪み、電場、電気変位が圧電効果により相互に関係しています。圧電特性を表す指標である圧電定数のなかで、圧電歪定数 $d_{ij}$ がよく用いられます。 $d_{ij}$ は2階のテンソルで、 $i$ は電極面の法線方向、 $j$ は応力方向もしくは歪み方向を表します。 $d_{33}$ の場合、電極面の法線方向が3軸(Z軸)方向、歪み方向が3軸(Z軸)方向であることを表しています。今回対象としたナノポーラスBCZT薄膜では、 $d_{33}$ が約7500 pm V<sup>-1</sup>となり、バルク（ノンポーラス）BCZT薄膜の10倍以上を示しました（図2）。加えて、この値は鉛ベースのPZTセラミックスの一桁以上大きな値となり、巨大な圧電特性を持つ材料を開発しました。また、格子歪みの定量解析により、ナノポーラスBCZT薄膜では30%という大きな歪みが生じていることが観測されました（図3）。ナノポーラス構造の導入により結晶格子に大きな歪みが生じ、大きな $d_{33}$ を示したと考えられます。

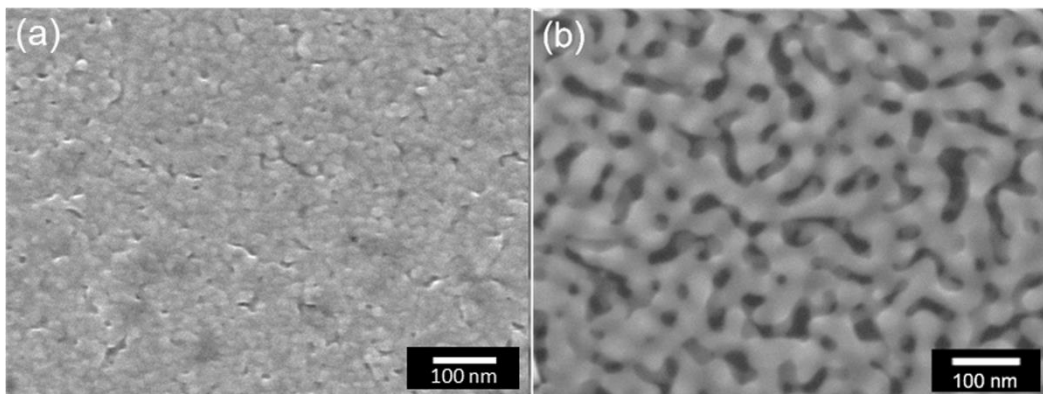


図1．走査電子顕微鏡画像。(a) バルク（ノンポーラス）BCZT薄膜, (b) ナノポーラスBCZT薄膜。ナノポーラスBCZT薄膜では、数十ナノメートルサイズのポーラス構造が観察された。

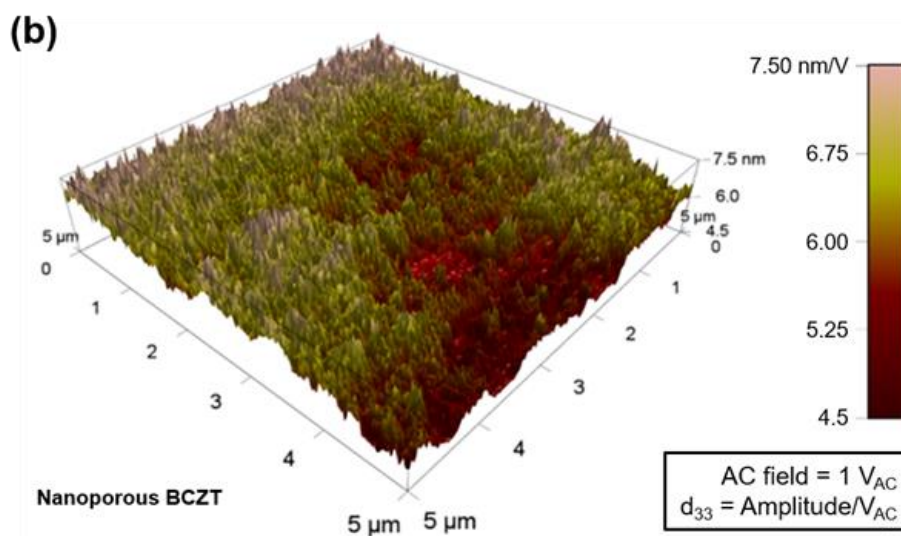
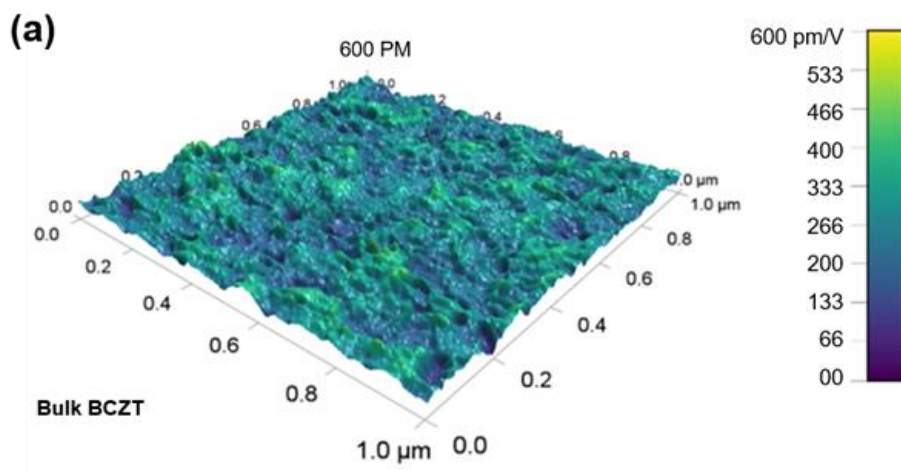


図 2.  $d_{33}$ 分布 (a) バルク (ノンポーラス) BCZT 薄膜および (b) ナノポーラス BCZT 薄膜。ナノポーラス BCZT 薄膜では約  $7500 \text{ pm V}^{-1}$ 、バルク BCZT 薄膜では約  $600 \text{ pm V}^{-1}$  の  $d_{33}$  分布が観測された。

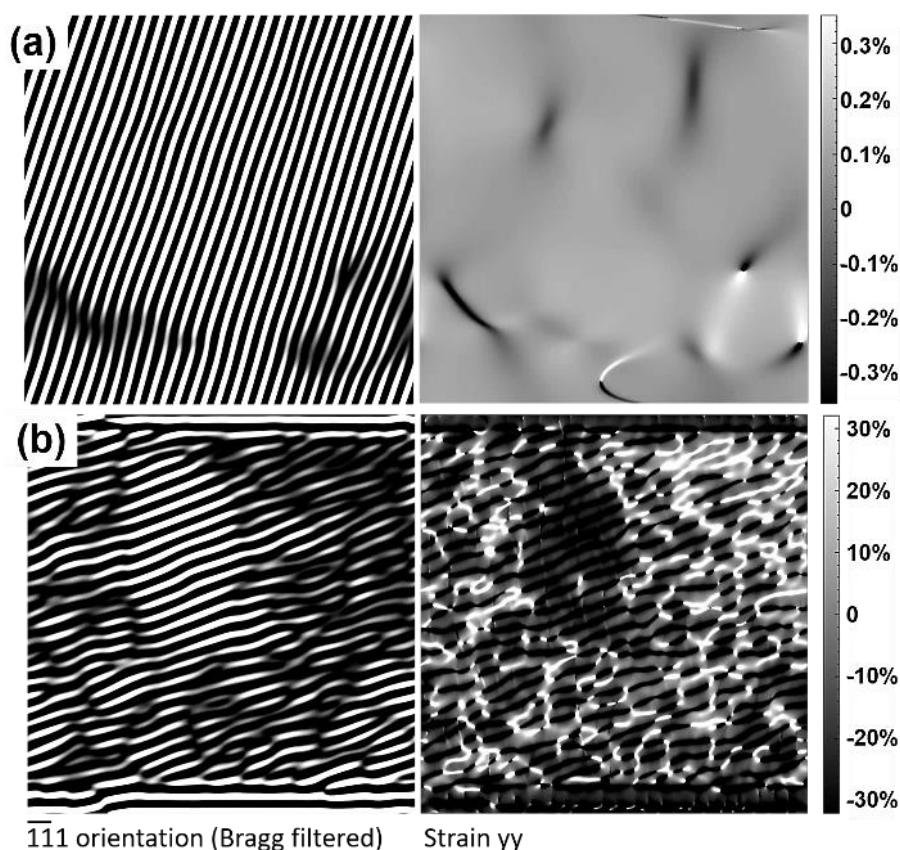


図3. 格子歪み定量解析。(a) バルク（ノンポーラス）BCZT薄膜および(b)ナノポーラスBCZT薄膜。Bragg像（左）、歪み場像（右）。歪み場像の右のスケールバーは歪みの度合いを示す。バルクBCZT薄膜では約0.3%、ナノポーラスBCZT薄膜では約30%の歪みが観測された。

#### [展開]

機能性材料を開発するうえで構造制御は非常に重要です。構造制御には多様な手法があり、本研究はナノレベルでの構造制御により圧電特性を向上し、従来の代表的な圧電体である鉛系PZTセラミックスを凌駕する材料の開発に成功しました。近年、熱や振動など密度の低い多様なエネルギーを効率よく収集して電気エネルギーに変換する「高密度エネルギーハーベスティング」が注目されています。本成果は、化石燃料に代わる再生可能エネルギーとして、高密度エネルギーハーベスティングに大きく貢献することが期待されます。

#### [用語解説]

##### 1. 誘電分極

誘電体に外部から電場を印加すると、誘電体内の原子や分子の正電荷（陽子）および負電荷（電子）が同じ方向に整列します。これにより、誘電体内部の正電荷と負電荷はキャンセルされ、プラス電極に近い誘電体表面に負電荷、マイナス電極に近い誘電体表面に正電荷が残り、誘電体全体として電氣的な偏りが生じる（分極する）現象です。

## 2. 積層セラミックコンデンサ

誘電体層と内部電極が交互に何層にも積層されたセラミックスのコンデンサ。電流のノイズ除去や電源電圧の平滑化などに利用されます。スマートフォンには 1000 個/台、自動車には約 8000 個/台搭載されています。

## 3. 誘電率

分極のしやすさを表す物理量。誘電率が高いほど電荷を貯める能力があるため、コンデンサの材料として有能です。

## 4. 誘電損失

誘電体に電場を印加したとき、電気エネルギーの一部が熱エネルギーとして失われる現象。一般に高周波領域ほど誘電損失が大きくなります。

### (論文情報)

論文名 : Giant Piezoresponse in Nanoporous (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Thin Film

著者 : Motasim Billah, Yukana Terasawa\*, Mostafa Kamal Masud, Toru Asahi, Mohamed Barakat Zakaria Hegazy, Takahiro Nagata, Toyohiro Chikyow, Fumihiko Uesugi, Md. Shahriar A. Hossain\* and Yusuke Yamauchi\*

掲載誌 : *Chemical Science*

doi : 10.1039/d3sc06712b

URL : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/sc/d3sc06712b>

#### 【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究部 (工)  
電気電子材料分野 助教

担当 : 寺澤 有果菜

電話 : 096-342-3896

e-mail : [terasawa@cs.kumamoto-u.ac.jp](mailto:terasawa@cs.kumamoto-u.ac.jp)