

「パワーストーン (4) ペロブスカイト」

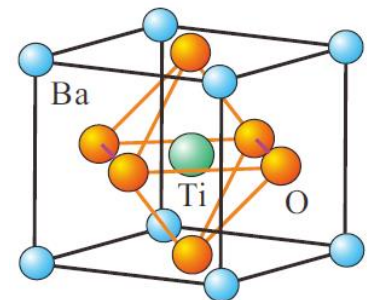
圓山 裕

地球の内部構造の遷移層より深い領域にある下部マントル（深さ 660~2,890 km）は、ペロブスカイト相と呼ばれています。ペロブスカイト（Perovskite : CaTiO_3 ）も珪酸塩鉱物で、物性物理の分野では大変有名な物質群の名称です。私はパリの鉱物博物館を訪れた時に、その鉱物確かめたいと捜し廻りました。やっと標本棚に見付けたペロブスカイトが写っているのが（写真-1）です。私の期待に反して、それは精彩を欠いた貧相な形状で黒ずんだ色の鉱物でした。ガーネットやスピネルの巨大な単結晶を見た後で、何ともがっかりしたことを覚えています。ペロブスカイト型構造（ ABO_3 ）のチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）という有名な物質を知っていたので、これがパワーストーンかと疑ってしまいました。



（写真-1：パリの鉱物博物館のペロブスカイト）

帝政ロシアの時代にペロブスキーという名前の鉱物学者が新鉱物を発見し、ニコライ皇帝に献上しました。発見者の名前に因んで、その鉱物はペロブスカイトと命名されました。そのペロブスカイトを代表するチタン酸バリウムは、第二次世界大戦中の 1940 年代に米、日、ソ連で発明された人工鉱物です。立方晶の BaTiO_3 は、(図-1) に示す様に、バリウム原子(Ba)が立方体の枠を形成し、その中心にあるチタン(Ti)を 6 個の酸素(O)が取り囲んで TiO_6 八面体を形成するシンプルな結晶構造です。しかし、高温からの温度の低下に伴って、その結晶構造は立方晶→正方晶→斜方晶→菱面体晶へと結晶の対称性が段階的に低下する変化（相転移）を示します。この転移に因って、物理的特性も多様に変わり、特に、立方晶→正方晶の転移（立方体から縦長の直方体への変形）では、電気的性質が際立った変化を示します。



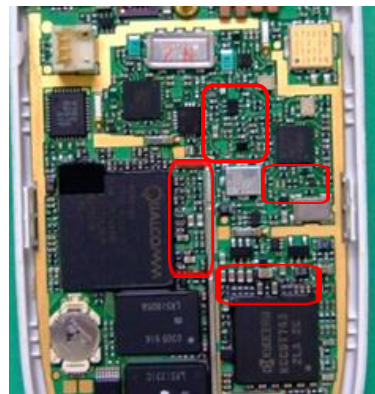
（図-1：立方晶 BaTiO_3 の構造）

一般的に酸化物は電気を通さない絶縁体ですが、外部から電場（電気）を掛けたり応力を加えて歪ませたりすると分極（電気分極、プラスとマイナスの電荷に分かれる）が多少なりとも生じます。この性質を持つ物質を誘電体（常誘電体）と呼びます。更に、誘電体の中でも大きな電気分極を示し、外部から掛けた電場で一旦分極を生じると、電場をゼロに戻しても分極が残る性質を持つものは「強誘電体」と呼ばれます。強誘電体における「電場と分極」の関係は磁性の場合の強磁性体における「磁場と磁化」に対応します。上記の BaTiO_3 の立方晶→正方晶の転移では、常誘電体から強誘電体への顕著な変化が観測されたので、実験および理論の基礎研究が盛んに行われました。特に、X線や中性子線を用いた結晶構造の変化に関する実験や相転移のメカニズムに関する理論研究が注目されました。

一方、強誘電体の応用研究も盛んに行われ、主にセラミックコンデンサ、積層コンデンサ、温度制御機能付きの温度センサーなどに利用されています。その中でも、情報通信機器や電子機器の小型化に伴う積層コンデンサの小型化と大容量化が急速に進展しました。(写真-2)は携帯電話の基板に沢山使われている微小な積層コンデンサです。その小型化を実現するために、素材の BaTiO_3 のナノサイズ粒子化が進められて来ました。我が国では、村田製作所、太陽誘電、TDK、京セラなどのメーカーが優れたセラミック積層コンデンサを製造しています。その中でも、村田製作所はこの分野で世界的にも有名です。

(写真-2：私の古い携帯電話の基板、

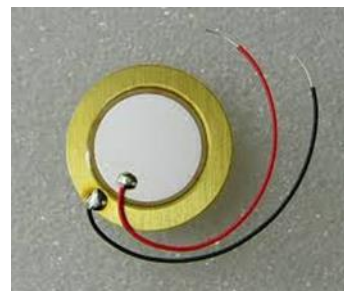
積層コンデンサは赤色の枠で囲われた箇所など)



強誘電体にはもうひとつ圧電性という興味深い性質があります。圧電性というのは、外部から試料(サンプル)に応力を加えて歪ませると電気分極が発生する性質です。また、その逆に、試料に電場を加えると試料が歪む性質(逆圧電性)もあります。つまり、機械的エネルギーを電氣的エネルギーに変換(その逆の変換も)することができる素子として機能します。この逆圧電性に優れた素子(ピエゾ素子)を応用してイヤホンやスピーカー、圧電ブザーなどが作られています。(写真-3)は100円ショップで販売されている防犯ブザーに内蔵されている圧電ブザーです。圧電体を金属板に焼き付けて、これに音波の周波数帯(20~20,000 Hz)の交流電場を掛けると金属板が振動して対応する周波数の音を発します。携帯電話のスピーカーやイヤホン等もこの方式です。

(写真-3：圧電ブザーの本体、白色の円板が圧電体、

金色の金属板が電極かつ振動板)



更に高い周波数の電場を掛けると超音波も発生できるので、ピエゾ素子は超音波洗浄器や超音波エコーの診断装置、魚群探知機や潜水艦のソナーなどの発振器に利用されています。また、ピエゾ素子はナノメートル($\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)レベルの微小な変形が可能です。素子を厚くするとマイクロン($\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$)サイズの伸縮も制御可能になるので、精密駆動装置(アクチュエータ)として利用されています。ナノテクノロジーの研究開発に用いられる顕微鏡や検査装置、バイオ関連装置や半導体製造装置など繊細な動作を必要とする分野に利用が拡大しています。

一方、圧電体に外部から衝撃を加えて発生した電気分極を一瞬の放電火花に換えて、ガスに点火する着火器具(チャッカマン)は本来の圧電性の応用です。また、駅の改札口の床面に広く圧電体を埋設して、改札を通過する人々による床面の歪みによって発電するというアイデアも試みられています。

近年、チタン酸鉛(PbTiO_3)は優れた強誘電体として、チタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$: PZT)は圧電体として多用されていますが、鉛を含んでいる物質の毒性に関する

注意（欧州連合による RoHS 指令）が高まっています。この課題解決のために、無鉛の誘電材料の開発研究が盛んになっています。1987 年に発明された酸化物高温超伝導体はペロブスカイト構造が 2 次元のシート状に広がった結晶構造をしており、ペロブスカイト構造と高温超伝導との関係が注目されました。最近では、再生可能エネルギーに関連して、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト型太陽電池も開発されています。

以上の様に、ペロブスカイトは現代社会の課題解決に関わる基幹材料と言っても過言ではないと思います。ペロブスカイトは、見た目だけでは分からない強力なパワーを秘めているパワーストーンです。

（2021 年 8 月 24 日）