

強誘電ニオブ酸銀の結晶構造と相転移 Crystal Structure and Phase Transition of Ferroelectric Silver Niobate

松山将太¹、八島正知²、伊藤満³、佐野力也⁴、津田健治⁴、符徳勝⁵

1 東工大・院総理工、2 東工大・院理工、3 東工大・応セラ研、

4 東北大・多元研、5 静岡大・GRL

【緒言】ニオブ酸銀(AgNbO_3)系材料は鉛フリー圧電体や可視光応答型光触媒として有望である。本研究では53年間謎であった強誘電 AgNbO_3 の構造を解明したので報告する(*Chem. Mater.*, **23** [7] 1643-1645 (2011).)。

【結果・考察】電子回折と収束電子回折により、室温における強誘電 AgNbO_3 の空間群が斜方晶系の $Pmc2_1$ であることが分かった。 $Pmc2_1$ による AgNbO_3 の中性子回折データのリートベルト解析における信頼度因子は $R_{wp}=5.26\%$ 、 $R_B=1.65\%$ 、 $R_F=0.82\%$ となり、 $Pbcm$ の $R_{wp}=5.41\%$ より低い値となった。格子定数と原子位置は密度汎関数理論(DFT)により最適化した値と一致した。従来の中心対称を持つ $Pbcm$ では Ag と Nb 原子が b 軸に沿った反平行な変位を示すため、強誘電性を再現できなかった。 $Pmc2_1$ AgNbO_3 の注目すべき特徴は c 軸に沿った原子変位による“フェリ誘電性”である(図 1(a))。精密化した $Pmc2_1$ AgNbO_3 の構造から計算した自発分極は文献の分極測定値と矛盾しない。すなわち $Pmc2_1$ AgNbO_3 における c 軸に沿った原子の変位が自発分極と強誘電性の構造的要因である。163°Cで AgNbO_3 は $Pbcm$ であることも確認した。強誘電-反強誘電相転移 ($T_C \sim 67^\circ\text{C}$) は $Pmc2_1$ - $Pbcm$ 転移であることがわかった。また、 AgNbO_3 の放射光粉末回折データを用いた電子密度解析の結果、Nb 原子と O 原子の間に共有結合が確認できた。一方、Ag-O 結合はよりイオンのであった。

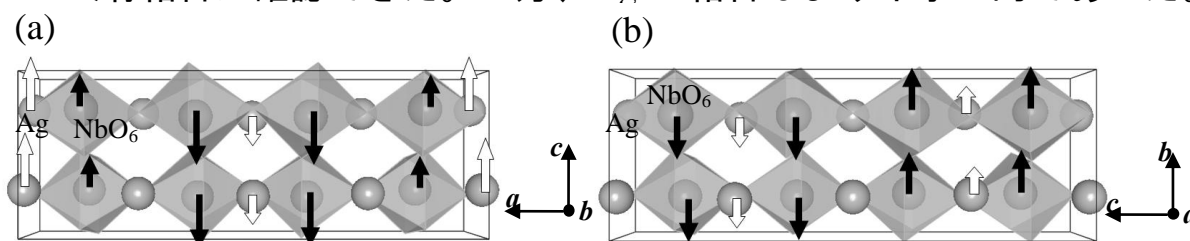


図 1: (a) $Pmc2_1$ AgNbO_3 の結晶構造(23°C)。 (b) $Pbcm$ AgNbO_3 の結晶構造(163°C)。矢印は原子変位を示す。