# 解説

## 強誘電セラミックスの結晶構造解析

### 八島 正知 東京工業大学大学院理工学研究科

(受取日:2012年5月29日,受理日:2012年6月12日)

## **Crystal Structure Analysis of Ferroelectric Ceramics**

Masatomo Yashima Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

(Received May 29, 2012; Accepted June 12, 2012)

Ferroelectric ceramic materials with large spontaneous polarization and high dielectric and piezoelectric responses are attractive due to a wide range of applications. Here I describe the crystal structure analysis of ferroelectric silver niobate AgNbO<sub>3</sub> and 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub>. The space group of ferroelectric AgNbO<sub>3</sub> was found to be non-centrosymmetric  $Pmc2_1$ . Through the neutron and synchrotron powder diffraction analyses, and first-principles Density Functional Theory (DFT) calculations we have determined the atomic positions in the unit cell of AgNbO<sub>3</sub>. The net spontaneous polarization in AgNbO<sub>3</sub> is essentially ascribed to the atomic displacements along the *c* axis in  $Pmc2_1$ . The ferroelectric-antiferroelectric transition of AgNbO<sub>3</sub> is suggested to be a  $Pmc2_1$ -Pbcm transformation. In ferroelectric tetragonal 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub>, we have demonstrated the experimental and theoretical evidences for the hybridization between (Bi,Pb)(6s,6p) and O(2p) orbitals, which is the key for the extremely large tetragonality (axial ratio c/a), high Curie temperature  $T_C$  and ferroelectricity of 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub>.

Keywords: ferroelectric ceramic materials, crystal structure, synchrotron X-ray diffraction, neutron diffraction, perovskite



八島 正知 Masatomo Yashima E-mail: yashima@cms.titech.ac.jp

#### 1. はじめに

大きな自発分極と高い誘電率ならびに圧電性を示すセラ ミック強誘電体は、様々な電子デバイスとして利用できる。 広く用いられている代表的なセラミック強誘電体として二 つの基本物質, BaTiO<sub>3</sub> と PbTiO<sub>3</sub> を上げることができる。 BaTiO<sub>3</sub>はコンデンサー素子として用いられているが, 強誘 電-常誘電相転移温度が約 120 ℃と比較的低いため,誘電 率が温度と共に変化するという問題がある。一方、PbTiO, 系材料は圧電応答が大きいので, 圧電素子として広く用い られている。しかしながら、PbTiO3系材料は鉛を含むので 環境問題を引き起こす。本解説記事では鉛を含まない強誘 電体であるニオブ酸銀 AgNbO3の結晶構造解析の研究<sup>1)</sup>に ついて紹介する。ニオブ酸銀は歪んだペロブスカイト型構 造を有することが知られてきたが、その正確な構造は 50 年以上わかっていなかった。一般にペロブスカイト型ABO3 酸化物は複雑なB陽イオンの変位とBO6人面体の回転を示 すために構造を正確に決めるのが難しいことが多々ある。 複雑な結晶構造を決める例としてニオブ酸銀の構造解析の 研究を紹介する。また、非常に高い正方晶性(軸率 c/a)を 有する 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub>の電子密度解析の研究<sup>2)</sup> につ いて説明する。化学結合は強誘電性と密接な関係があるの で、強誘電体の化学結合の研究は重要である。電子密度解 析によって化学結合に関する知見を得て、強誘電性との関 係を研究した例として、この 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub>の電子 密度解析の研究を取り上げる。なお詳細な原子座標や原子 変位パラメーターなどの生データや電子状態計算の詳細に ついては原著論文<sup>1,2)</sup>に詳しい。また http://pubs.acs.org から 入手することも可能である。

#### 2. 強誘電 AgNb0。の結晶構造解析 <sup>1)</sup>

#### 2.1 研究の背景と目的

最近数多くの非鉛圧電体が開発されてきた。3.4) ニオブ酸 銀AgNbO3はペロブスカイト型構造を有する強誘電体の一 つである。<sup>5)</sup> AgNbO<sub>3</sub>は高い電圧を印加すると 52 μC cm<sup>-2</sup> という極めて大きな分極を示す。<sup>の</sup>また, AgNbO<sub>3</sub>にLiま たは K を添加すると大きな分極を示す。<sup>7)</sup>また、AgNbO<sub>3</sub> は光触媒として利用することもできる。<sup>8)</sup>したがって、 AgNbO3 は重要な基本物質といえる。一般に自発分極は、 結晶構造により説明できるので、強誘電体の結晶構造を研 究することは重要である。このように AgNbO3 は興味深く 工学上重要な材料であるにもかかわらず,1958年における AgNbO3 強誘電相(約 67 ℃以下)の発見以来,長年その 正確な結晶構造はわかっていなかった。実際、従来の研究 では間違った空間群である中心対称を持つ Pbcm に基づい て結晶構造が解析されてきた。<sup>9</sup>強誘電体の結晶構造は非 中心対称の空間群に属さなければならない。本節で紹介す る研究では、収束電子回折により強誘電 AgNbO3の正確な 空間群が非中心対称の斜方晶系 Pmc21 であることを見出し, 中性子および放射光 X 線粉末回折および第一原理計算に よって結晶格子内の原子位置を精密化することに成功 した。1)

#### 2.2 研究手法

酸素雰囲気下 1050 °C で 6 時間焼成する固相反応法によ り AgNbO3 試料を合成した。誘導結合プラズマ(ICP)発光 分析により Ag と Nb のモル比が 1:1 であることを確認した。 空間群を決めるためにエネルギーフィルター透過型電子顕 微鏡 JEM-2010FEF により AgNbO3 の電子回折および収束電 子回折実験を室温で行った。波長 1.82646 Å の中性子と粉 末回折計 HERMES<sup>10)</sup> により,23.0 ℃において AgNbO<sub>3</sub> の 中性子粉末回折データを測定した。また,高エネルギー加 速器研究機構の放射光科学研究施設のビームライン BL-4B<sub>2</sub> に設置されている多連装粉末回折計<sup>11)</sup> と単色化し た波長 1.20825 ÅのX線を用いて,AgNbO<sub>3</sub>の高角度分解 能放射光粉末回折データを測定した(25.1 ℃)。得られた 回折データのリートベルト解析をプログラム RIETAN-FP<sup>12)</sup> により実施した。精密化した構造を VESTA<sup>13)</sup> により描画した。プログラム vasp<sup>14)</sup> を用いた密度汎関数理 論(DFT)計算により AgNbO<sub>3</sub>の格子定数と原子位置を最 適化した。

#### 2.3 結果と考察

強誘電AgNbO3の電子回折および収束電子回折実験に より,空間群が非中心対称の斜方晶系 Pmc21 であることが わかった。この空間群 Pmc21 と文献で報告された間違った 空間群 Pbcm の両方に基づいて、中性子回折および放射光 X線回折データのリートベルト解析を行った。中性子回折 データのリートベルト解析において,従来の Pbcm モデル (信頼度因子 R<sub>wp</sub> = 5.43%) に比べて,新しい Pmc21 モデ ル ( $R_{wp} = 5.27$ %)の方がフィットが良かった。 $Pmc2_1$ AgNbO<sub>3</sub>の格子定数は a = 15.64773(3) Å ≈ 4a<sub>p</sub>, b = 5.55199(1) Å ≈  $\sqrt{2} a_{p}$ , c = 5.60908(1) Å ≈  $\sqrt{2} a_{p}$  と精密化 された。ここで ap は擬ペロブスカイト格子の格子定数を 意味する。NaNbO3に対して報告されている異なる Pmc21 モデル  $(a \approx 2a_p)$  では、強誘電 AgNbO<sub>3</sub>で観察された、a ≈4a<sub>p</sub>に基づいた hkl 反射(h は奇数)を説明できない。さ らに、リートベルト解析のフィットも著しく悪い(放射光 データ: R<sub>wp</sub>=19.41% (Fig.1 の 111 反射および 311 反射), 中性子回折データ: R<sub>wp</sub>=18.17%)。



**Fig.1** Parts of Riteveld patterns based on (a) invalid ( $a \approx 2a_p$ ) and (b) valid ( $a \approx 4a_p$ ) *Pmc*2<sub>1</sub> models for the synchrotron diffraction data of AgNbO<sub>3</sub>.<sup>1)</sup>

本研究により, *Pmc*2<sub>1</sub> AgNbO<sub>3</sub>は NbO<sub>6</sub>八面体と Ag からな るペロブスカイト型構造を有していることがわかった (Fig.2(a))。Nb の独立な二つの席 Nb1 と Nb2 の結合価数 和(Bond Valence Sums (BVS))はそれぞれ 4.8 と 4.9 で Nb<sup>5+</sup> の酸化数+5 と合致する。Ag の独立な三つの席 Ag1, Ag2 と Ag3 の結合価数和はそれぞれ 1.0, 1.1, 1.0 で Ag<sup>+</sup>の酸化 数+1 と合致する。また,中性子回折および放射光回折デ ータのリートベルト解析,第一原理計算で得られた格子定 数と原子位置は,お互いに一致した。したがって,本研究 で得られた新しい Pmc2<sub>1</sub>モデルは正しい。



**Fig.2** Refined crystal structures of ferroelectric AgNbO<sub>3</sub> (23 °C), which were analyzed on the basis of (a) valid  $Pmc2_1$  and (b) invalid *Pbcm* space groups<sup>1)</sup>.

NbO<sub>6</sub> 八面体の回転系は $(a_p b_p c_p^+)/(a_p b_p c_p^-)$  であ  $\emptyset$ ,  $Pmc2_1$  AgNbO<sub>3</sub>  $\mathcal{O}[0 \ 1 \ \overline{1}]$  (= $a_p$ ),  $[0 \ \overline{1} \ \overline{1}]$  (= $b_p$ )  $\succeq$  [100] (=c<sub>p</sub>)軸に沿った回転角はそれぞれ 5.763(14)-6.782(15)°, 5.763(14)-6.782(15) °および 7.011(14)-7.014(11) °の範囲 にあると見積もられた。この同位相の回転 cp<sup>+</sup>と逆位相 の回転 $c_p$ が連なることによって $4c_p$ の周期性が生じる。 NbO<sub>6</sub> 八面体および AgO<sub>12</sub> 多面体は歪んでいるため, Nb および Ag が,配位している酸素の重心位置から変 位している (Fig.2 の矢印)。従来の間違った Pbcm モデ ルにおいても Nb および Ag は変位しているが,反平行 な変位となって中心対称を示す反強誘電構造をとり自 発分極を生じない。それに対して、本研究で明らかに した Pmc21 モデルでは Nb1 の c 軸に沿った原子の変位 が Nb2 の変位より大きい。Ag2 と Ag3 の変位は等しく ない。Ag1 原子は変位している。そのため非中心対称 となって自発分極を生じる。この変位は、フェリ誘電 構造を示している。このようなフェリ誘電構造は大変 珍しく重要な発見であると考えられる。約63 ℃で生じ る自発分極の消失は、フェリ誘電相から反強誘電相へ の Pmc21 - Pbcm 相転移であり、この相転移は原子の変 位により引き起こされることが示唆された。この相転 移は精度の高い回折実験を行えばとらえることができ ると考えられる。Ag, Nb, O原子の平均変位量はそれぞ れ 0.096(17), 0.040(2), 0.073(18) Åと見積もられた。精密 化した構造から計算した自発分極は-3.8(3.5) μC cm<sup>-2</sup>と なり、ヒステリシスループから得られた実験データ( 0.041 μC cm<sup>-2</sup>) と矛盾しない。以上の結果, AgNbO<sub>3</sub>の 強誘電性は、構成原子の変位により発現することがわ かった。

#### 3. PbTiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>の電子密度解析<sup>2)</sup>

#### 3.1 研究の背景と目的

代表的な強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>と PbTiO<sub>3</sub>における強誘電性 の原因が理論計算<sup>15)</sup>および電子密度解析<sup>16)</sup>により研究 されてきた。Ti-O 共有結合の重要性が指摘された。PbTiO<sub>3</sub> における Pb-O 共有結合が, BaTiO<sub>3</sub>に比べて高い強誘電一 常誘電相転移温度ならびに大きな分極にとって本質的で あると考えられている。

近年 PbTiO<sub>3</sub>-Bi*Me*O<sub>3</sub> (*Me* = Fe, Sc, (Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)など)が 優れた圧電性のために注目されている。Pb を Bi により置 換すると PbTiO<sub>3</sub>のキューリー温度  $T_{\rm C}$ と軸率 *c/a* が高くな る。<sup>17)</sup> 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub> (以後 PTBF と表記する) の軸率は *c/a* = 1.16-1.17 で PbTiO<sub>3</sub>の *c/a* = 1.06 より高い。 PTBF の  $T_{\rm C}$  = 865-874 K も PbTiO<sub>3</sub> (763 K) より高い。本 研究の目的は, PTBF の放射光 X 線回折データを用いた電 子密度解析と密度汎関数理論 (DFT) にもとづいた計算を 行い, PTBF の高い *c/a* と高い  $T_{\rm C}$ の原因を考察することで ある。

#### 3.2 研究手法

PTBF 粉末をゾルゲル法により合成した。1050 ℃で焼 結した後,粉砕混合してから 800 ℃で焼成した。SPring-8 の BL02B2 ビームラインに設置されたデバイ-シェラーカ メラ<sup>18)</sup>を用いて PTBF の放射光 X 線粉末回折データを 303.4 K と 1000 K において測定した。用いた X 線の波長 は 0.39920 Å であった。得られた回折データのリートベ ルト解析と最大エントロピー法(MEM)解析を,それ ぞれプログラム RIETAN-FP<sup>12)</sup> と PRIMA<sup>19)</sup>により実施 した。MEM 実験電子密度分布を VESTA<sup>13)</sup>により 其値 した。プログラム vasp<sup>14)</sup>を用いた DFT 計算により PTBF の近似スーパセル Pb<sub>4</sub>Bi<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>36</sub> における原子位置を 最適化し,電子密度分布と状態密度を計算した。

#### 3.3 結果と考察

303.4 K において正方晶系 *P4mm*, 1000 K では立方晶系 *Pm*3mペロブスカイト型構造により PTBF の放射光 X 線粉 末回折データのリートベルト解析を行った(Fig.3)。 303.4 K において PTBF の格子定数は *a* = *b* = 3.83042(2) Å,



**Fig.3** Rietveld patterns for the synchrotron powder diffraction data of 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub> taken at (a) 303.4 and (b) 1000  $K^{2}$ .

c = 4.46911(6) Å であり, 極端に高い軸率 c/a = 1.16674(3) を 持つ。立方 PTBF (1000 K) では(Bi,Pb)-O 結合距離が 2.825 Å, (Fe,Ti)-O 距離が 2.000 Å である。正方 PTBF (303.4 K) では構成原子が c 軸に沿って変位して短い(Bi,Pb)-O 原子 間距離 (2.396 Å) と長い(Bi,Pb)-O 原子間距離 (3.584 Å) が存在する。また, 短い(Fe,Ti)-O 原子間距離 (1.591 Å) と 長い(Fe,Ti)-O 原子間距離 (2.878 Å) が存在する。

Fig.4 に PTBF の放射光粉末回折実験データの MEM 解析 により得られた電子密度分布を示す。303.4Kにおける正方 PTBF の短い(Bi,Pb)-O2 は共有結合性を示し、1000 K にお ける(Bi,Pb)-O 結合はよりイオン性である。この(Bi,Pb)-O2 共有結合は、(Bi,Pb)(6s,6p)とO(2p)軌道の混成についての実 験的証拠である。この PTBF の電子密度分布は既報<sup>16)</sup>の PbTiO3の電子密度分布と類似している。(Bi,Pb)-O2 共有結 合(最小電子密度(MED)=0.61 Å<sup>-3</sup>)が Pb-O2 (MED=0.45 Å<sup>-3</sup>)<sup>16)</sup>より強いことは注目に値する。この結果は本研究の 理論計算によっても確かめられた。強い(Bi,Pb)-O2 共有結 合が原因で、PbTiO<sub>3</sub>に Bi を置換すると高い T<sub>C</sub>と軸率が生 じると考えられる。Pb<sub>4</sub>Bi<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>36</sub>の理論計算により得ら れた状態密度から、実験電子密度分布において観察された (Bi,Pb)-O 共有結合の原因は、(Bi,Pb)(6s,6p)と O(2p)軌道の 重なりにあることがわかった。理論電子密度分布から, Bi-O 結合間の最小電子密度が Pb-O よりも高いことがわかった。 これは実験 MEM 電子密度分布において PTBF の(Bi,Pb)-O 共有結合が PbTiO<sub>3</sub>の Pb-O よりも強いことと合致する。し たがって, Bi(6s,6p) と O(2p)軌道の混成は, Pb(6s,6p) と O(2p)混成よりも強い。このことが PTBF の高い Tcと軸率 の原因であると考えられる。Pb を Bi で置換することによ り、ペロブスカイト型ABO3におけるA-O結合が強くなり、 より大きな変位と分極が生じる。



**Fig.4** Electron density distributions on the *bc* planes ((a) x=1/2, (b) x = 0) of cubic paraelectric 0.4 PbTiO<sub>3</sub>-0.6 BiFeO<sub>3</sub> (PTBF) at 1000 K. Electron density distributions on the *bc* planes ((c) x=0, (d) x = 1/2) of tetragonal ferroelectric PTBF at 303.4 K. A: (Pb,Bi), *B*: (Ti,Fe).

#### 謝 辞

本稿で解説した内容は東工大の伊藤満教授,静岡大の符 徳勝特任准教授,東北大の津田健治准教授ら,中国北京科 学技術大学のJun Chen 博士ら,東工大八島研の学生諸氏と の共同研究である。中性子回折実験では東北大の大山研司 准教授,大河原学氏および東大の中性子共同利用(8768, 11729)のお世話になった。放射光回折実験は PF(2011A1442) および SPring-8(2011A1442,2011B1995,2012A1415)で実 施した。SPring-8の実験では金 廷恩博士と辻 成希博士の 協力を得た。本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究 A: 24246107,萌芽研究:23655190)の援助を受けて実施し た。ここに感謝致します。

#### 文 献

- 1) M. Yashima, S. Matsuyama, R. Sano, M. Itoh, K. Tsuda, and D. Fu, *Chem. Mater.* **23**, 1643-1645 (2011).
- M. Yashima, K. Omoto, J. Chen, H. Kato, and X. Xing, *Chem. Mater.* 23, 3135-3137 (2011).
- Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature* 432, 84-87 (2004).
- J. W. Rödel, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1153-1177 (2009).
- 5) M. H. Francombe and B. Lewis, *Acta Crystallogr.* **11**, 175-178 (1958).
- D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252907-1-3 (2007).
- D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, S. Koshihara, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 172905-1-3 (2008).
- H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, J. Phys. Chem. B 106, 12441-12447 (2002).
- 9) J. Fabry, Z. Zikmund, A. Kania, and V. Petricek, Acta Crystallogr. C 56, 916-918 (2000).
- K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 37, 3319-3326 (1998).
- H. Toraya, H. Hibino, and K. Ohsumi, J. Synchrotron Rad. 3, 75-84 (1996).
- 12) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130, 15-20 (2007).
- 13) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 41, 653-658 (2008).
- 14) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758-1775 (1999).
- 15) R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136-138 (1992).
- 16) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* 87, 21760-1-4 (2001).
- 17) V. V. S. S. Sai Sunder, A. Halliyal, and A. M. Umarji, *J. Mater. Res.* **10**, 1301-1306 (1995).
- 18) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata, and N. Ikeda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 467-468, 1045-1048 (2001).
- 19) F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Res. Develop. Phys.* 3, 699-726 (2002).