

平成23年3月8日

文部科学省記者クラブ 御中  
文部科学省科学記者会 御中  
宮城県政記者会 御中  
静岡県庁社会部記者クラブ 御中  
筑波研究学園都市記者会 御中

東京工業大学広報センター長 大倉 一郎  
東北大学多元物質科学研究所長 河村 純一  
静岡大学広報室長 北川 陽子  
高エネルギー加速器研究機構広報室長 森田 洋平

## 強誘電体ニオブ酸銀の結晶構造を解明

－ 有害な鉛を使わない電子材料の開発を促進 －

### 【概要】

東京工業大学総合理工学研究科の八島正知准教授らは有害な鉛を含まない電子材料や光触媒として注目されている強誘電体（用語1）ニオブ酸銀( $\text{AgNbO}_3$ )の結晶構造を世界で初めて解明することに成功した。ニオブ酸銀は有害な鉛を含まない強誘電体であり、優れた圧電性（用語2）を示す。しかし、1958年の発見以来、正確な結晶構造は分かっておらず、なぜ強誘電性（用語1）や圧電性を示すのか理解できていなかった。

今回、八島准教授は同大学応用セラミックス研究所の伊藤満教授、東北大学多元物質科学研究所の津田健治准教授、静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点の符徳勝特任准教授らとの共同研究により、電子回折（用語3）実験、収束電子回折（用語4）実験、東京大学物性研究所共同利用による東北大学金属材料研究所の中性子回折装置を用いた中性子回折（用語5）実験、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設に設置された多連装粉末回折計を利用した放射光 X 線回折（用語6）実験、第一原理計算（用語7）を駆使して、ニオブ酸銀の正確な結晶構造を世界で初めて解明、強誘電性と圧電性が生じるメカニズムを突き止めた。これによって原子スケールでの材料デザインが可能になり、ニオブ酸銀系で、鉛を含む材料をしのぐ性能の圧電素子（用語2）を作るための電子材料や、光触媒の開発を促進すると期待される。

この成果は材料化学の専門誌「Chemistry of Materials」の速報「Communications」に受理され、近くオンライン版で公開される。

## ●研究の背景

エレクトロニクス製品では、環境対策として有害な鉛などを含まない材料が求められており、これまでに様々な部品を非鉛系材料に置き換える研究開発が進められてきた。電気信号を機械的動作に変換する、あるいは逆に機械的動作を電気に変換する圧電素子は、インクジェットプリンターのインク射出、超音波診断装置などの医療機器の主要な部品として、様々なエレクトロニクス製品に応用されている。しかし、現在のところ、鉛を含む材料の使用が主流で、非鉛系材料への置き換えは進んでいない。

近年、鉛を含む材料に代わる非鉛系材料の候補として、ニオブ酸銀系材料が注目されている。優れた材料を開発するためには、材料の原子スケールでの正確な構造を知る必要がある。しかしながら、最も基本的な物質である強誘電体ニオブ酸銀の結晶構造は1958年の発見以来、長年にわたって未解明なままだった。そのため、なぜ優れた圧電性や強誘電性が発現するのかという理由は分かっていなかった。

## ●研究成果

(1) ニオブ酸銀の結晶構造の決定：今回の研究では、収束電子回折、電子回折、中性子回折、放射光 X 線回折、第一原理計算を活用することにより、強誘電体ニオブ酸銀の正確な結晶構造 (図 1) を世界で初めて解明した。

具体的には①ニオブ酸銀の試料を符特任准教授および伊藤教授らが作製、②その試料を津田准教授らが収束電子回折と電子回折により、空間群と呼ばれる結晶の持っている対称性が斜方晶系の  $Pmc2_1$  (用語 8) であることを発見、③八島准教授らがニオブ酸銀試料の中性子および放射光 X 線回折データを測定し、得られたデータを空間群  $Pmc2_1$  に基づいて解析することによって、強誘電ニオブ酸銀の正確な結晶構造を解明した(図 1)。さらに④八島准教授が第一原理計算によって、この結晶構造の妥当性を確認した。

ニオブ酸銀の結晶構造は、ニオブ (Nb) と酸素 (O) 原子が作るニオブ酸 ( $NbO_6$ ) 八面体と銀 (Ag) 原子から構成されているが、Ag 原子と Nb 原子が  $c$  軸に沿って変位していることがわかった。また、 $NbO_6$  八面体が複雑に回転していることが見いだされた。

(2) ニオブ酸銀の強誘電性の構造的要因と相転移のメカニズム：本研究により解明されたニオブ酸銀の結晶構造 (図 1 の矢印) を見ると、Ag 原子と Nb 原子が  $c$  軸に沿って変位している。この変位により、ニオブ酸銀の強誘電性が発現することが解明できた。また、高温における常誘電相から室温・低温側の強誘電相に相転移する理由も、この構成イオンの変位であることが分かった。

## ●研究成果の意義と今後の展開

今回の研究は重要な電子材料であるニオブ酸銀の優れた電気的特性 (圧電性

および強誘電性) がなぜ生じるかという 1958 年以來の長年の謎を解くことに成功したもので、強誘電体ニオブ酸銀の結晶構造に関する画期的な成果であるといえる。ニオブ酸銀の強誘電相の結晶構造に関する研究は、1958 年から最近まで数多くあるが、それらを否定する新しい結果であると考えられる。ニオブ酸銀の優れた電気的特性を原子スケールで解くことができたので、今後、原子スケールでの材料デザインができるようになり、ニオブ酸銀系電子材料、光触媒の開発を促進すると期待される。

八島准教授らの研究グループは、今回ニオブ酸銀の優れた特性発現のメカニズムを原子スケールで解明したのに続き、今後、同じ手法を用いることによって、ドーピングしたニオブ酸銀や他の強誘電体の結晶構造を研究していく。また、結晶構造に基づいて新しい材料の提案に結び付けていく方針である。

## ●論文名

「Structure of Ferroelectric Silver Niobate  $\text{AgNbO}_3$ 」

### 本件問合せ先

東京工業大学

大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻

准教授 八島正知 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259

tel: 045-924-5630、fax: 045-924-5630

e-mail: yashima@materia.titech.ac.jp

東京工業大学

応用セラミックス研究所

教授 伊藤満 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

tel: 045-924-5354、fax: 045-924-5354

e-mail: itoh.m.aa@m.titech.ac.jp

東北大学

多元物質科学研究所

准教授 津田健治 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

tel: 022-217-5374、fax: 022-217-5373

e-mail: k\_tsuda@tagen.tohoku.ac.jp

静岡大学

若手グローバル研究リーダー育成拠点

特任准教授 符徳勝 〒432-8561 浜松市中区城北 3-5-1

tel: 053-478-1374、fax: 053-478-1374

e-mail: ddsfu@ipc.shizuoka.ac.jp

高エネルギー加速器研究機構

広報室長 森田洋平 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

tel: 029-879-6047、fax: 029-879-6049

e-mail: press@kek.jp

## 説明図

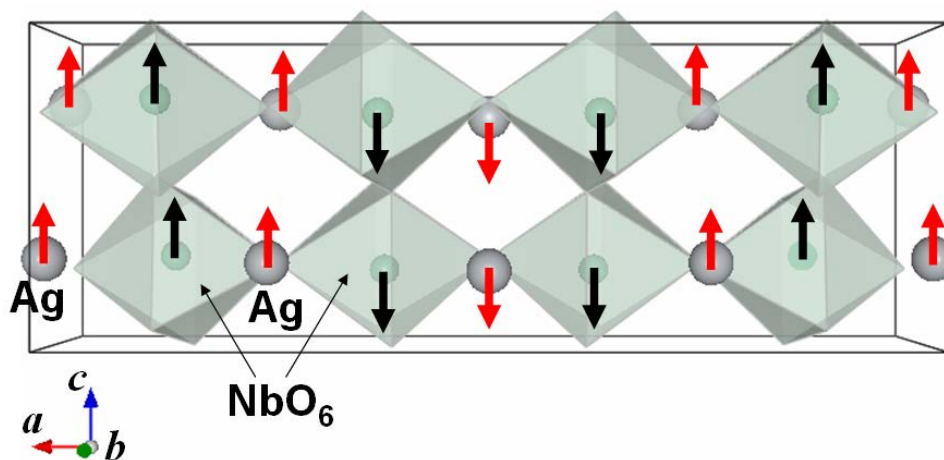


図1： 本研究により解明された強誘電ニオブ酸銀の結晶構造。灰色の球は Ag 原子を、緑色の球は Nb 原子を示す。緑色の多面体は NbO<sub>6</sub> 八面体を示す。赤い矢印は Ag の変位を、黒い矢印が Nb の変位を示す。

### ●用語説明

(1) 強誘電体、強誘電性： 物質を構成するイオン（本研究の AgNbO<sub>3</sub> の場合、Ag<sup>+</sup>、Nb<sup>5+</sup>と O<sup>2-</sup>）が変位したことで分極を生じる物質で、分極を外部の電場により反転できる物質を強誘電体という。この性質を強誘電性と呼ぶ。強誘電性を生じる物質は圧電性も示す。強誘電性の原因を調べるためには、結晶構造を詳しく調べて構成原子の変位を調べる必要がある。

(2) 圧電性、圧電素子： 圧電性は電気歪特性とも呼ばれ、外部から電圧をかけることで、物体がひずみを発生して変形する特性。逆に物体を変形すると、電圧が発生する。電気信号を機械的動作に変換する、あるいは逆に機械的動作を電気信号に変換する圧電素子は、圧電性を利用している。圧電素子は、インクジェットプリンターのインク射出、超音波診断装置などの医療機器の主要な部品として、様々なエレクトロニクス製品に応用されている。

(3) 電子回折： 透過型電子顕微鏡により、電子の回折である電子回折を利用すると、物質の構造を調べることができる。微小な空間のみからの電子回折（制限視野電子回折）により、多結晶や焼結体における微小な単結晶領域の電子回折図形を測定することにより、結晶の対称性を正確に調べることができる。

(4) 収束電子回折： 試料に対して電子線を収束した状態で得られる回折を収束電子回折と呼ぶ。通常の電子回折、中性子回折、放射光 X 線回折に比べて、より正確に結晶の対称性を決めることができる。

(5) 中性子回折： 中性子の回折である中性子回折を利用すると、物質の構造を調べることができる。電子や X 線に比べて、相対的な酸素の散乱能が高いために、ニオブ酸銀（AgNbO<sub>3</sub>）のような酸化物における酸素原子の位置と熱振動

を調べるのに適している。なお、中性子回折測定は、東京大学物性研究所の共同利用により、日本原子力研究開発機構・東海研究開発センター・原子力科学研究所の研究用原子炉 JRR-3M に設置されている東北大学・金属材料研究所の中性子回折装置 (HERMES、装置責任者: 東北大学の大山研司准教授) を利用して実施した。

(6) 放射光 X 線回折: 放射光とは高速で運動している電子または陽電子が、磁場中で力を受けて方向を変えたときに、そのエネルギーの一部を失って発生する光のことである。放射光を利用した X 線の回折を放射光 X 線回折と呼ぶ。放射光は強度と平行度が高いので、回折ピークをシャープにして、測定精度を上げることができる。本研究の放射光回折測定には、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設に設置された多連装粉末回折計(装置担当者:名古屋工業大学の井田隆准教授・高エネルギー加速器研究機構の中尾朗子助教、中尾裕則准教授)を利用した。

(7) 第一原理計算: 量子力学の原理のみに基づいて物質の構造や性質を計算する手法。本研究では、ニオブ酸銀の結晶構造が安定に存在することを確認するために利用した。

(8) 斜方晶系の  $Pmc2_1$ : 結晶の構成原子は 3 次元の周期配列をとる。結晶は単位格子と呼ばれる平行六面体の繰り返しにより表される。斜方晶系の単位格子は、各辺の長さ  $a$ 、 $b$ 、 $c$  が互いに異なり、各辺のなす角度がすべて 90 度である。結晶は対称性により 230 種類の空間群と呼ばれるグループに分類される。 $Pmc2_1$  は斜方晶系の空間群の一つである。ニオブ酸銀に対して従来用いられていた間違った空間群  $Pbcm$  では強誘電性が発現できないが、本研究で明らかにした空間群  $Pmc2_1$  では強誘電性が発現可能になる。