

Rietveld および MEM 解析による(Bi,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂ 強誘電体の結晶構造解析

Rietveld and MEM Analyses on Crystal Structures of (Bi,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂ Ferroelectric Materials

井手本 康¹⁾、北村 尚斗¹⁾、浜尾 尚樹¹⁾、室井 諒¹⁾、熊谷 雄輔¹⁾、井川 直樹²⁾
 Yasushi IDEMOTO Naoto KITAMURA Naoki HAMA O Ryo MUROI Yusuke KUMAGAI Naoki IGAWA

¹⁾東京理科大学 理工学部

²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

本研究では不揮発性メモリーデバイスとしての応用が期待されている(Bi,La)₄(Ti,Mo,Si)₃O₁₂ 系強誘電体に着目し、Rietveld 法による結晶構造解析を行うことで、強誘電特性と結晶構造の相関関係を検討した。これらの物質の中性子回折測定を行い、得られた結果をもとに結晶構造を精密化した結果、層状ペロブスカイト型構造(S. G.: *B11n*)の単一相であり、酸化ビスマス層の酸素が欠損しやすいことが明らかとなった。また、その原子位置からTi-O₆ 八面体の歪みを検討した結果、ペロブスカイト層の中心に位置する八面体の歪みが特に大きく、自発分極への寄与も大きいことが明らかとなった。

キーワード:

強誘電体、層状ペロブスカイト型酸化物、結晶構造、Rietveld・MEM 解析

1. 目的

近年、大容量、高速、低消費電力、不揮発性を同時に実現する強誘電体メモリー(FeRAM)がマルチメディア機器用の次世代型メモリーデバイスとして注目されており、精力的に研究されている。現在、優れた強誘電特性を示す物質の主流はPb(Zr, Ti)O₃系酸化物であるが、環境負荷の大きい鉛を多量に含んでいるため、代替物質として非鉛強誘電体の開発が急務となっている。このような背景から、比較的高い残留分極と低い抗電界を示す層状ペロブスカイト型構造をもつ一連のBi₄Ti₃O₁₂系強誘電体が期待されている[1]。Bi₄Ti₃O₁₂はBiをLaで部分置換することで強誘電特性が大幅に改善されることが報告されており、当研究室でも(Bi,La)₄Ti₃O₁₂に注目し、TiサイトへのMo置換やBi₄Si₃O₁₂添加[2]により残留分極が増加することを明らかにしてきた。しかし、これらの置換・添加が結晶構造に与える影響については不明な点が多く、強誘電特性との相関関係は明らかになっていない。また、同物質は極めて複雑な結晶構造をもつ酸化物であることから、高分解能な中性子回折実験の遂行が必要とされている。そこで本研究では、Mo置換およびBi₄Si₃O₁₂添加を行った(Bi,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂について、高分解能粉末中性子回折装置(HRPD)により回折パターンを測定し、Rietveld・MEM解析を行うことで、その結晶構造を詳細に検討することを目的とした。

2. 方法

(Bi,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂は各単純酸化物あるいは炭酸塩を出発物質とした固相法により合成した。なお、Si源に関してはBi₄Si₃O₁₂を用いた。得られた試料について、粉末X線回折測定により相の同定を行い、ICP発光分光分析により金属成分の組成を決定した。強誘電特性の評価は、強誘電テスターによるP-Eヒステリシスループ測定およびLCRメータを用いた誘電率測定により行った。結晶構造を詳細に検討するため、これらの試料(約1g)をバナジウム管に充填し、HRPDにより回折パターン($\lambda=1.8237 \text{ \AA}$, $2\theta=2.5\sim 162.4^\circ$, Step=0.05°)を測定した。なお、これらの測定は室温・常圧下で行った。得られた結果を用いて、Rietveld・MEM解析(Rietan-FP, PRIMA)により結晶構造を精密化した。また、解析により得られた格子定数と各原子の座標からTi-O₆八面体歪みと自発分極を理論的に算出し、P-Eヒステリシスループから得られた残留分極と比較することで、結晶構造と強誘電特性の相関関係を検討した。

3. 研究成果

合成した(Bi,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂について粉末X線回折測定を行った結果、いずれもBi₄Ti₃O₁₂と同じ層状ペロブスカイト型構造であることがわかった。また、Mo置換あるいはBi₄Si₃O₁₂添加により(00l)面のピーク強度が増加し、ab面内方向に粒成長することが示唆された。さらに、ICPより各金属成分の組成は十分に制御できているこ

とがわかった。各試料の $P-E$ ヒステリシスループを測定した結果、Mo 置換および $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加により残留分極が顕著に増加、抗電界は若干低下し、強誘電特性が改善されることが明らかとなった。

このように強誘電特性が変化した要因の 1 つとして置換・添加による結晶構造の変化が考えられる。そこで、粉末中性子回折パターンを測定し、Rietveld 解析を行った。一例として、Fig. 1 に $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のフィッティングパターンを、Table 1 に結晶構造パラメータを示す。強誘電相として報告されている単斜晶 (S. G.: $B11n$) の単一相を仮定することで、実測の回折パターンと計算値が良い一致を示した。また、各サイトの占有率から酸化ビスマス層の酸素 (O4) が欠損しやすいことが示唆された。精密化した原子位置より $\text{Ti}\cdot\text{O}_6$ 八面体の歪みパラメータ [3] を求めた。その結果、結合角に関する歪み σ^2 はペロブスカイト層の中心に位置する $\text{Ti}\cdot\text{O}_6$ 八面体では 101.62 deg.^2 、両端では $77.43, 85.16 \text{ deg.}^2$ であり、ペロブスカイト層の中心において歪みが大きいことが明らかとなった。また、常誘電相における理想原子位置からの変位より算出した自発分極は a 軸方向に $19.96 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 c 軸方向に $2.46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、酸化ビスマス層に比べてペロブスカイト層の自発分極への寄与が大きいことがわかった。なお、この自発分極の値は $P-E$ ヒステリシス測定により得られた残留分極に比べて大きな値であるが、このような相違の原因として、酸素空孔によるドメインピンニング等の影響が考えられる。

4. 結論・考察

層状ペロブスカイト型 $(\text{Bi}, \text{La})_4(\text{Ti}, \text{Si}, \text{Mo})_3\text{O}_{12}$ について中性子回折パターンを測定し、Rietveld・MEM 解析を行った。その結果、酸化ビスマス層に酸素空孔が生成しやすく、ペロブスカイト層の中心において歪みが大きいことが明らかとなった。また、ペロブスカイト層は自発分極に大きく寄与していることが明らかとなった。Mo 置換・ $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 添加はペロブスカイト層の B サイトに直接影響するため、このことが残留分極が大きく増加した一因であると考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature*, **401**, 682 (1999).
- [2] Y. Idemoto, T. Miyahara, N. Koura, T. Kijima, H. Ishiwara, *Solid State Commun.*, **128**, 255 (2003).
- [3] K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *Science*, **172**, 567 (1970).

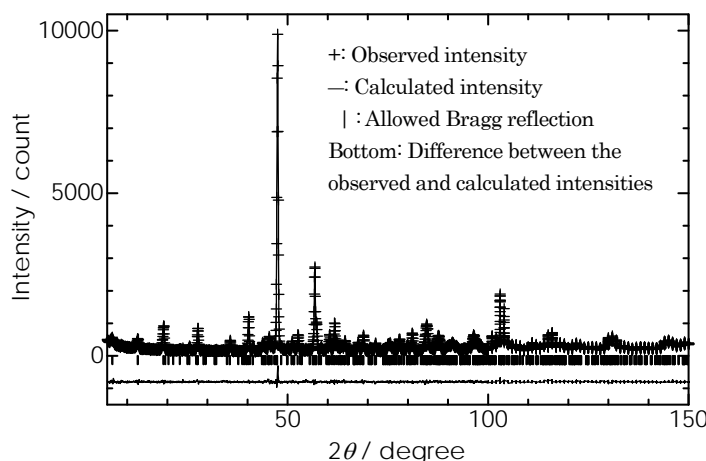


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. (S. G.; $B11n$, $R_{wp} = 6.48 \%$, $R_p = 5.01 \%$, $R_e = 5.54 \%$)

Table 1 Refined structure parameters of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Lattice parameter: $a=0.54242(9)\text{nm}$, $b=0.54130(9)\text{nm}$, $c=3.2881(5)\text{nm}$, $\gamma=89.99(1)^\circ$

| Atom | Site | x | y | z | $10^2 \times B$ (nm^2) | Site occupancy |
|------|------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|----------------|
| Bi1 | 4b | 0.174(7) | 0.540(8) | 0.5640(4) | 2.2(4) | 0.625 |
| Bi2 | 4b | 0.179(5) | 0.535(8) | 0.4314(4) | 0.4(3) | 0.625 |
| Bi3 | 4b | 0.187(7) | 0.525(9) | 0.7120(4) | 1.1(3) | 1 |
| Bi4 | 4b | 0.187(8) | 0.553(9) | 0.2892(4) | 1.8(4) | 1 |
| La1 | 4b | $=x(\text{Bi1})$ | $=y(\text{Bi1})$ | $=z(\text{Bi1})$ | $=B(\text{Bi1})$ | 0.375 |
| La2 | 4b | $=x(\text{Bi2})$ | $=y(\text{Bi2})$ | $=z(\text{Bi2})$ | $=B(\text{Bi2})$ | 0.375 |
| Ti1 | 4b | 0.161 | 0.026 | 0.4966 | 0.2(3) | 1 |
| Ti2 | 4b | 0.143(9) | 0.045(12) | 0.6301(7) | 0.1 | 1 |
| Ti3 | 4b | 0.151(10) | 0.031(11) | 0.3725(7) | 0.1 | 1 |
| O1 | 4b | 0.354(7) | 0.321(9) | 0.5040(7) | 1.4(5) | 0.95(2) |
| O2 | 4b | 0.411(10) | -0.187(10) | 0.4928(7) | 2.3(6) | 1 |
| O3 | 4b | 0.420(7) | 0.295(9) | 0.2523(4) | 0.08 | 1 |
| O4 | 4b | 0.428(8) | 0.781(9) | 0.7534(5) | 0.02 | 0.91(2) |
| O5 | 4b | 0.137(7) | -0.017(9) | 0.5598(6) | 0.2(4) | 1 |
| O6 | 4b | 0.117(8) | 0.095(11) | 0.4416(7) | 1.4(5) | 1 |
| O7 | 4b | 0.157(9) | 0.095(9) | 0.6810(8) | 1.8(6) | 1 |
| O8 | 4b | 0.152(8) | 0.000(9) | 0.3180(7) | 1.3(5) | 0.98(3) |
| O9 | 4b | 0.413(7) | 0.276(10) | 0.6133(8) | 0.1 | 1 |
| O10 | 4b | 0.412(8) | -0.186(10) | 0.3877(8) | 1.0(5) | 0.99(3) |
| O11 | 4b | 0.378(8) | -0.241(10) | 0.6208(7) | 1.8(5) | 1 |
| O12 | 4b | 0.344(7) | 0.337(9) | 0.3740(5) | 0.1 | 1 |