

# RietveldおよびMEM解析による (Bi, La)<sub>4</sub>(Ti, Si, Mo)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>強誘電体の結晶構造解析

Rietveld and MEM Analyses on Crystal Structures of (Bi, La)<sub>4</sub>(Ti, Si, Mo)<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ferroelectric Materials

利用者 井手本 康<sup>1)</sup>、北村 尚斗<sup>1)</sup>、浜尾 尚樹<sup>1)</sup>、室井 諒<sup>1)</sup>、熊谷 雄輔<sup>1)</sup>、井川 直樹<sup>2)</sup>

Yasushi IDEMOTO, Naoto KITAMURA, Naoki HAMAO, Ryo MUROI, Yusuke KUMAGAI, Naoki IGAWA

所属 1)東京理科大学 理工学部、 2)日本原子力研究開発機構

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

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、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) が着目されている。現在、強誘電体材料としてPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>が幅広く用いられているが、鉛を多量に含んでいるため、環境負荷軽減の観点から代替材料が模索されている。このような材料として、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連のBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系強誘電体が期待されている<sup>1)</sup>。当研究室では同物質のBiサイトの一部を希土類で置換した(Bi,Ln)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>に注目し、TiサイトへのMo置換やBi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>添加により残留分極が増加し、強誘電特性が向上することを報告してきた<sup>2)</sup>。そこで本研究では、Mo置換およびBi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>添加を行った(Bi,La)<sub>4</sub>(Ti, Si, Mo)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>強誘電体について、粉末中性子回折測定を行い、Rietveld・MEM解析することで結晶構造を詳細に検討し、強誘電特性との相関関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

各単純酸化物を出発物質とした固相法により(Bi,La)<sub>4</sub>(Ti, Si, Mo)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>を合成した。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。また、強誘電テスターを用いてP-Eヒステリシスループを測定し、強誘電特性を評価した。これらの試料をバナジウム管に充填し、高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) により室温、常圧下で回折パターンを測定した。得られた結果を用いて、Rietveld・MEM解析により結晶構造を詳細に検討した。また、解析により得られた各原子の座標から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. 実験結果

粉末X線回折により、得られた各試料はいずれも主相がBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>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Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>添加した試料は(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。各試料の強誘電特性を明らかにするため、P-Eヒステリシスループ測定を行った。得られた結果を図1に示す。この図から明らかにように、Mo置換およびBSO添加により残留分極が増加し、抗電界は若干低下した。

このように強誘電特性が変化した要因を結晶構造の観点から検討するため、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、図2にBi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>のフィッティングパターンを、表1に結晶構造パラメータを示す。また、図3に結晶構造を示す。強誘電相である単斜晶 (S. G.: B11n) のモデルで、実測の回折パターンと計算値が良い一致を示し、各サイトの占有率から酸化ビスマス層の酸素が欠損しやすいたことが示唆された。表2には、Ti-O<sub>6</sub>八面体の歪みパラメータ<sup>3)</sup>(λ, ρ<sup>2</sup>)を示す。これより、ペロブスカイト層の中心に位置するTi-O<sub>6</sub>八面体の歪みは、両端のTi-O<sub>6</sub>八面体に比べて小さいことが明らかとなった。また、自発分極はa軸方向に19.96 μC/cm<sup>2</sup>、c軸方向に2.46 μC/cm<sup>2</sup>であり、特にペロブスカイト層の自発分極への寄与が大きいことが明らかとなった。この値は強誘電特性の評価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. まとめ

層状ペロブスカイト型(Bi,La)<sub>4</sub>(Ti, Si, Mo)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>について中性子回折パターンを測定し、Rietveld解析を行った結果、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歪みが自発分極に大きく寄与していることが明らかとなった。

## 5. 引用 (参照) 文献等

- 1) B. H. Park, et al., *Nature*, **401**, 682 (1999).
- 2) Y. Idemoto, et al., *Solid State Commun.*, **128**, 255 (2003).
- 3) K. Robinson, et al., *Science*, **172**, 567 (1970).

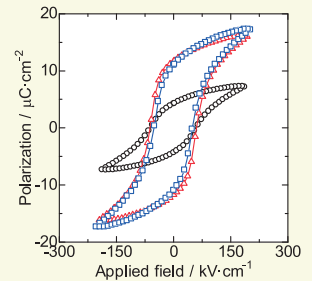


図1 P-Eヒステリシスループ。  
○ Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, □ Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>2.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>O<sub>12</sub>,  
△ Bi<sub>3.29</sub>La<sub>0.71</sub>Ti<sub>3.85</sub>Si<sub>0.15</sub>O<sub>12</sub>

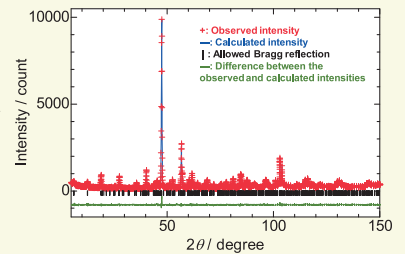


図2 Rietveld解析結果。  
(Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)  
R<sub>wp</sub> = 6.48 %, R<sub>p</sub> = 5.01 %

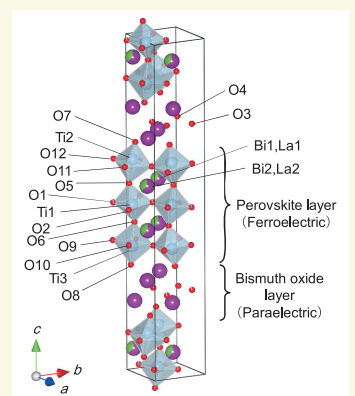


図3 Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の結晶構造

表2 Ti-O<sub>6</sub>八面体の歪みパラメータ

	λ	ρ <sup>2</sup> / deg. <sup>2</sup>
Ti1-O <sub>6</sub>	1.026	77.43
Ti2-O <sub>6</sub>	1.038	101.62
Ti3-O <sub>6</sub>	1.031	85.16

表1 結晶構造パラメータ

Atom	Site	x	y	z	10 <sup>3</sup> × B (nm <sup>2</sup> )	Site occupancy
Bi1	4b	0.174(7)	0.540(8)	0.5840(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	≈(Bi1)	≈(Bi1)	≈(Bi1)	≈(Bi1)	0.375
La2	4b	≈(Bi2)	≈(Bi2)	≈(Bi2)	≈(Bi2)	0.375
Ti1	4b	0.161	0.026	0.4966	0.2(3)	1
Ti2	4b	0.143(9)	0.045(12)	0.630(7)	0.1	1
Ti3	4b	0.151(10)	0.031(11)	0.3725(7)	0.1	1
O1	4b	0.354(7)	0.32(19)	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)	-0.217(9)	0.5598(5)	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(9)	0.000(9)	0.3180(7)	1.3(5)	0.98(3)
O9	4b	0.413(7)	0.278(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(9)	-0.241(10)	0.6398(7)	1.8(5)	1
O12	4b	0.344(7)	0.337(9)	0.3740(5)	0.1	1

空間群: B11n (単斜晶)  
Lattice parameter: a=0.54242(9)nm, b=0.54130(9)nm, c=3.2881(5)nm, γ=89.99(1)°