

Rietveld・MEM解析による SrBi₂Ta₂O₉系強誘電体の結晶・電子構造の検討
Investigation on crystal and electronic structures
of SrBi₂Ta₂O₉-based ferroelectric oxides by Rietveld and MEM analyses

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 植木 健一郎^a, 室井 諒^a, 伊藤 孝憲^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Kenichiro Ueki^a, Ryo Muroi^a, Takanori Itoh^b

^a東京理科大学 理工学部, ^bAGC セイミケミカル (株) FC 事業推進部

^aFaculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

^bFC Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

本研究では、メモリーデバイスへの応用が期待されている SrBi₂Ta₂O₉ 系強誘電体に着目し、特に Ta サイトへの置換が強誘電特性と結晶・電子構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。(Sr,Ce)Bi₂(Ta,Nb,W,Mo)₂O₉について放射光 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 解析を行った結果、組成によらず斜方晶 (空間群; *A2₁am*) の単一相として解析することで良いフィッティングが得られた。これらの結果をもとに MEM 解析を行い、電子密度分布を検討した。その結果、Ta サイトを Nb で置換した試料では、ペロブスカイト層の ab 面内において共有結合性の顕著な増加が見られた。このような共有結合性の増加が、Nb 置換により残留分極をはじめとする種々の電気特性が大きく変化した一因であると考えられる。

キーワード：強誘電体メモリー、XRD、リートベルト、MEM

背景と研究目的：

大容量、高速、不揮発性を同時に有する強誘電体メモリー (FeRAM) の実現に向けて、近年、SrBi₂Ta₂O₉ を母体とする一連の強誘電体が着目されている[1]。同酸化物は、他の強誘電性物質に比べて分極反転に対する優れた疲労特性を示すものの、残留分極が小さいため、その強誘電特性の向上が期待されている。一般に、残留分極は強誘電相の原子位置から算出される自発分極と相関があると考えられ、強誘電特性を改善するための指針を確立するためには結晶構造解析が極めて重要である。しかしながら、SrBi₂Ta₂O₉ 系酸化物の結晶構造に関する系統的な研究は少なく、更なる精緻な解析が必要とされている。また、原子位置は各原子間の共有結合性の影響を強く受けるため、電子構造 (電子密度分布) の評価も極めて重要である。

そこで本研究では、SrBi₂Ta₂O₉ 系強誘電体の置換体について放射光 X 線回折パターンを測定し、Rietveld・MEM 解析により結晶・電子構造の検討を行った。これにより、結晶・電子構造の組成依存性を評価するとともに、これらの強誘電特性への影響を明らかにすることを目的とした。

実験：

各酸化物あるいは炭酸塩を出発物質とする固相法により (Sr,Ce)Bi₂(Ta,Nb,W,Mo)₂O₉ を合成した。また、得られた試料に Bi₂SiO₅ を所定量混合し、大気中で焼成することにより、Bi₂SiO₅ 添加

(Sr,Ce)Bi₂(Ta,Nb,W,Mo)₂O₉ を作製した。強誘電特性については、強誘電テスターにより *P-E* ヒステリシスループを、LCR メーターにより誘電率とキュリー温度を測定した。結晶・電子構造を検討するため、合成した粉末をリンデマンガラス製のキャピラリー（内径 0.3mmφ）に充填し、放射光 X 線回折測定を行った。測定には大型デバイセラーカメラを有する BL19B2 (SPring-8) を用い、測定波長は 0.4 Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[2]、MEM 解析には PRIMA[3]、3 次元可視化には VESTA[4] を用いた。

結果および考察：

様々な組成をもつ (Sr,Ce)Bi₂(Ta,Nb,W,Mo,Si)₂O₉ について強誘電特性を検討した結果、Ta サイトを W と Mo で部分置換した試料では特性に大きな変化は見られなかったが、Si を置換することで強誘電特性に改善が見られた。また、Nb 組成が増えるにつれて残留分極が増加することが明らかになったが、それとともにリーク特性が低下したことから、Ta サイトを Nb が占有することで電子導電率が高くなる傾向にあると考えられる。

これらの電気特性の変化を結晶・電子構造の観点から検討するため、放射光 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 解析および MEM 解析を行った。Fig. 1 に一例として SrBi₂Ta_{1.95}W_{0.05}O₉ の Rietveld 解析結果を示す。全ての試料について空間群 *A2₁am* を仮定することで *R* 値とも低くなり、良いフィッティングが得られた。このような結果は、既報の (Sr,Ce)Bi₂Ta₂O₉ に関する構造解析の結果[5] と同様である。

Fig. 2 に SrBi₂Ta_{1.95}W_{0.05}O₉、SrBi₂Ta_{1.95}Mo_{0.05}O₉、SrBi₂Nb_{1.95}W_{0.05}O₉ の電子密度分布を示す。この図からわかるように、Ta サイトに W, Mo を部分置換した試料では電子構造に大きな変化は見られないが、Ta を Nb で置換するとペロブスカイト層 [(AB₂O₇)²⁻ : A=Sr, B=Ta or Nb] の *ab* 面内における共有結合性が増加することが示された。(Bi,Ln)₄Ti₃O₁₂ 系強誘電体に関する我々の以前の研究[6] を考慮すると、このようなペロブスカイト層における共有結合性の増加が、Nb 置換体における残留分極の増加に寄与していると考えられる。また、SrBi₂Ta₂O₉ 系強誘電体では酸化ビスマス層 [(Bi₂O₂)²⁺] が絶縁層であると考えられているが、Nb 置換により酸化ビスマス層と平行な *ab* 面に電子伝導面が形成されたことが、リーク特性が低下した一因であると考えられる。

今後の課題：

今回の解析では空間群を *A2₁am* として解析したが、他の空間群の検討や MPF (MEM-based pattern fitting) 解析を行うことで、より精度の高い構造解析を試みる。測定条件という点では、今回は蛍光 X 線の影響を考慮して比較的短い波長の X 線で測定したが、より長い波長を用いた測定も行い、構造解析の精度に与える影響を明らかにする。

参考文献：

- [1] K. Amanuma, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 221 (1995).
- [2] F. Izumi, et al., *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [3] F. Izumi, et al. *Mater. Sci. Forum.*, **378-381**, 59 (2001).
- [4] K. Momma, et al., *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- [5] Y. Idemoto, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 960 (2007).
- [6] 井手本康ら 2008B2060 重点産業利用課題報告書

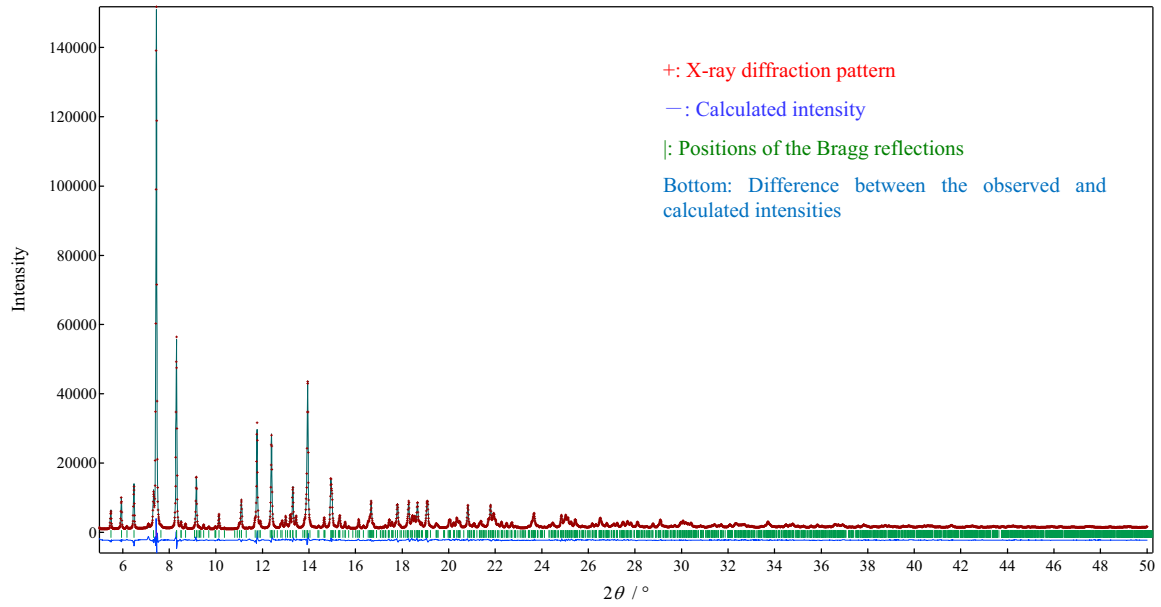


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_9$ (S. G.; $A2_1am$)
 R -factors: $R_{wp}=3.95\%$, $R_p=2.85\%$, $R_B=1.43\%$, $S=1.91$
 Lattice constants: $a=0.55213(1)$ nm, $b=0.55230(1)$ nm, $c=2.50408(2)$ nm

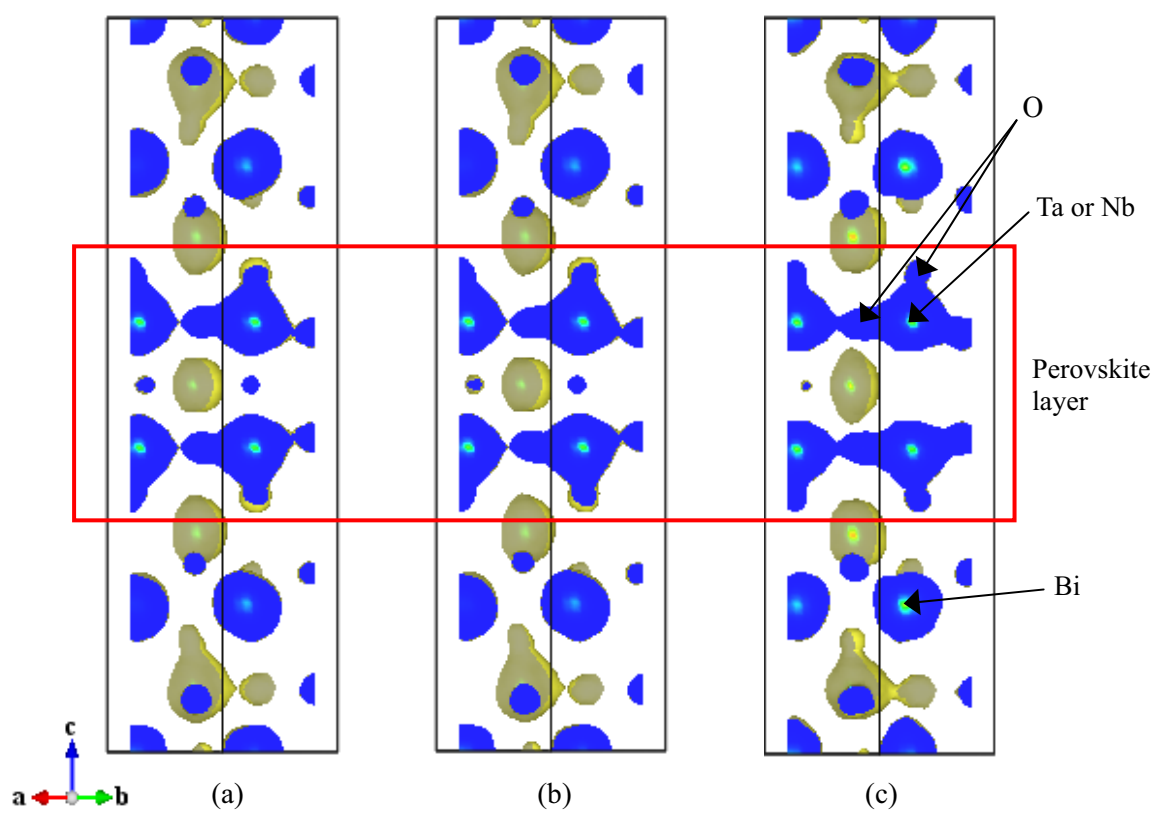


Fig. 2 Electron density distributions of (a) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_9$, (b) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_9$ and (c) $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{1.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_9$ at room temperature. The isosurface level is $1.0 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.