

強誘電体メモリー用 $(\text{Bi,Ln})_4(\text{Ti,Nb})_3\text{O}_{12}$ の局所・電子構造解析 Local and Electronic Structure Analyses of $(\text{Bi,Ln})_4(\text{Ti,Nb})_3\text{O}_{12}$ for Ferroelectric Random Access Memory

井手本 康^a, 石田 直哉^a, 北村 尚斗^a, 浜尾 尚樹^a, 瀬良 祐介^a, 伊藤 孝憲^b
Yasushi Idemoto^a, Naoya Ishida^a, Naoto Kitamura^a, Naoki Hamao^a, Yusuke Sera^a, Takanori Itoh^b

^a東京理科大学, ^bAGC セイミケミカル(株)

^aTokyo University of Science, ^bAGC Seimi Chemical Co., Ltd.

不揮発性メモリーデバイスへの応用が期待されている $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系強誘電体に着目し、Bi サイトに希土類、Ti サイトに Nb を置換した試料について、局所・電子構造と強誘電特性の関係を明らかにすることを目的とした。これらの試料について XAFS 測定を行った結果、希土類・Nb 置換による電子構造への影響は少ないものの、Nb 置換により Bi 周辺の歪みが増加し、希土類置換によりその歪みが緩和されることが示唆された。

キーワード： $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、局所構造、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

近年、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強誘電体メモリー (FeRAM) が着目されており、強誘電性酸化物が精力的に研究されている。特に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を母体とする Bi 系層状ペロブスカイト型酸化物は大きな残留分極を有し、かつ比較的低い印加電圧でその分極を反転できる (抗電界が小さい) ことから、FeRAM への応用が期待されている[1]。また、更なる強誘電特性の改善を目的として、Bi, Ti サイトへの異元素置換が精力的に研究されており、置換元素の種類によって強誘電特性が顕著に変化することが報告されている。このような背景から、当研究グループでも $(\text{Bi,Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Ln: 希土類) の Ti サイトに対する異元素置換を系統的に検討しており、Nb 置換により強誘電特性が改善することを明らかにしている。これらの強誘電特性の変化は結晶中のイオンの変位により生じる分極と密接に関係していると考えられるため、結晶構造に着目した研究も多く、回折データを用いた Rietveld 法による結晶構造解析が主に行われてきた[2-4]。しかし、特定の元素周辺の局所構造を系統的に調べた例は少なく、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定によりこのような局所構造に関する知見が得られれば、Rietveld 解析では評価できない構造と強誘電特性の関係が明らかになるため、工業的に極めて重要な意義がある。

そこで本研究では、 $(\text{Bi,Ln})_4(\text{Ti,Nb})_3\text{O}_{12}$ 系強誘電体について XAFS 測定を行い、EXAFS 解析により局所構造を明らかにし、強誘電特性との相関関係を検討することを目的とした。また、置換による電子構造の変化と局所的な構成イオンの変位との関係も検討するため、XANES 解析もあわせて行った。

実験：

測定試料は構成元素・組成が異なる $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (Ln=希土類; $x=0\sim 1.0$; $y=0\sim 0.10$) とし、通常の方法により合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定による相の同定、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) による組成分析を行った。また、強誘電特性を評価するため、分極と電界の関係 (P - E ヒステリシスループ) を検討し、誘電率測定により誘電率、誘電損失、キュリー温度を評価した。

これらの試料の局所・電子構造を明らかにするため、Bi の L 吸収端, Ln の L 吸収端, Ti の K 吸収端について室温・大気中で透過法により XAFS 測定 (BL14B2) を行った。なお、測定には粉末 (約数十 mg; 吸収端・組成により異なる) とチツ化ホウ素を混合したペレット (10 mm ϕ) を用いた。得られたスペクトルは REX2000 により解析した。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定により、合成した試料は Nb 置換量が 0.06 までは単一相であった。また、組成分析により、いずれの試料も仕込組成どおりに組成が制御されていることがわかった。これらの試料について強誘電特性を評価した結果、Ti サイトへの Nb 置換、Bi サイトへの希土類置換により残留分極が増加するものの、希土類を置換した試料ではキュリー温度が低下することが明らかとなった。このような強誘電特性の変化の要因を結晶構造の観点から明らかにするため、放射光 X 線・中性子回折測定を行い、Rietveld 法による結晶構造解析を行った。その結果、 $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{Nb})_3\text{O}_{12}$ の Bi サイトを希土類で置換することにより結晶構造の歪みが減少することが示唆された。

さらに置換元素の影響を局所・電子構造の観点から明らかにするため、本研究では XAFS 測定を行った。Ti サイトへの Nb 置換はドナー添加であるため電子構造にも影響を及ぼす可能性が考えられる。そこでまず XANES スペクトルの比較を行った。一例として、Fig. 1 に Bi の L_{III} 吸収端のスペクトルを示す。この図から明らかなように Nb 置換による変化はほとんど見られず、各構成元素の電子状態に大きな変化はないことが明らかになった。また、希土類置換に関しても電子状態に顕著な影響がないことがわかった。

Fig. 2 に Bi の L_{III} 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを示す。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ への Nb 置換により第一配位 (Bi-O) のピーク強度が減少する傾向が見られた。Nb 置換はドナー添加であり酸素の配位数の減少は考えにくいいため、このようなピーク強度の変化は歪みの増加を示唆している。このことが同置換により強誘電特性が改善した一因であると考えられる。また、Nb 置換体に更に希土類を置換することで、この歪みが緩和される傾向にあり、キュリー温度の低下と対応していた。さらに、このような局所変化は上記の Rietveld 法による平均構造解析の結果と一致しており、Ti-O₆ 八面体歪みのみならず、Bi 周辺の局所構造も強誘電特性に影響していることを示唆している。

今後の課題：

現在、他の元素についても XANES・EXAFS 解析を進めている。これにより各元素の周辺の局所構造が明らかになれば、置換と強誘電特性の関係がより明確になると考えられる。

参考文献：

- [1] B.H. Park et al., *Nature*, **401**, 682 (1999).
- [2] A.D. Rae et al., *Acta Crystallogr.*, **B46**, 474 (1990).
- [3] Y. Idemoto et al., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57**, 191 (2010).
- [4] Y. Idemoto et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 1223 (2012).

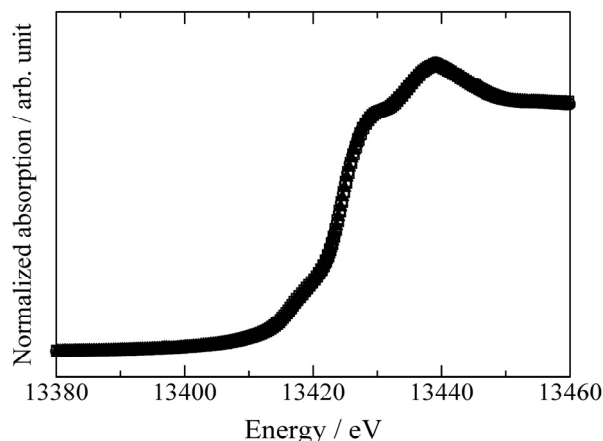


Fig. 1 Bi L_{III} edge XANES spectra of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based materials.

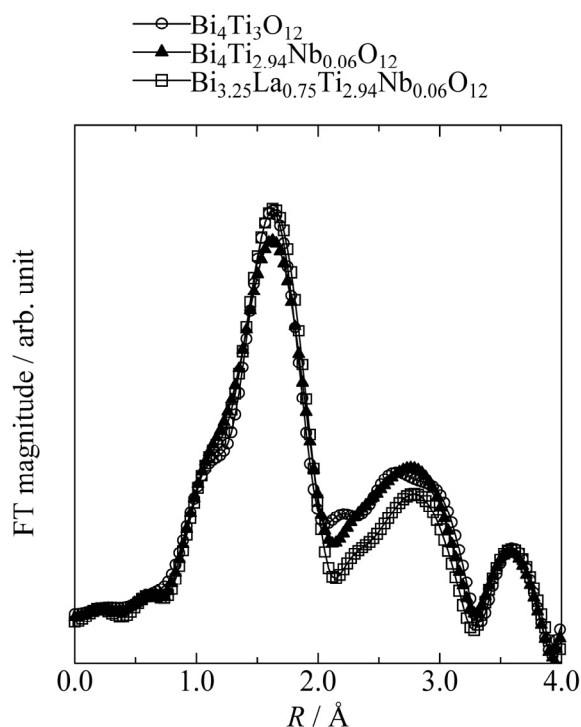


Fig. 2 Fourier transformations of EXAFS spectra of Bi L_{III} edge of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based materials.