

(Bi, RE)₄(Ti, Nb)₃O₁₂ 強誘電体の結晶・電子構造および強誘電特性Crystal and electric structure and ferroelectric property of (Bi, RE)₄(Ti, Nb)₃O₁₂東理大理工¹, 井手本研¹ [○]赤羽根 重¹, 北村 尚斗¹, 石田 直哉¹, 井手本 康¹Tokyo Univ of Sci.¹, Idemoto Lab.², [○]Shigeru Akabane¹, Naoto Kitamura¹,Naoya Ishida¹, Yashushi Idemoto¹

E-mail: j7212602@ed.tus.ac.jp

1. 緒言 現在、強誘電体メモリ材料には Pb(Ti, Zr)O₃ (PZT) が主に使われているが、PZT は有害な酸化鉛 PbO を多く含んでおり、環境負荷低減の観点から代替材料の開発が急務となっている。そこで、Bi サイトに希土類を置換した Bi₄Ti₃O₁₂ すなわち (Bi, RE)₄Ti₃O₁₂ (RE=La, Nd, Sm, Pr) は、PbO を含まず、高い疲労耐性及び PZT と Sr_{1-x}Bi_{2+x}Ta₂O₉ (SBT) の間に位置する大きな残留分極を有するという点で、FeRAM 用キャパシタ材料への応用が期待されている。これまで当研究室では、(Bi, RE)-Ti-Si-O (RE=La, Nd, Sm, Pr) 系強誘電体の物性、結晶構造と強誘電特性について報告してきた¹⁾。さらに、Ti サイトに Nb を置換すると酸素欠損が減少し、残留分極が増加するという報告がされている²⁾。そこで本研究では、(Bi, RE)₄(Ti, Nb)₃O₁₂ (RE=La, Nd, Pr, Sm) の Ti サイトにさらに Nb を置換した試料に着目し、強誘電特性の評価と中性子及び放射光 X 線を用いた結晶電子構造解析を行い、特性変化と結晶電子構造の関係について検討した。

2. 実験方法 (Bi, RE)₄(Ti, Nb)₃O₁₂ (RE=La, Nd, Pr, Sm) は各金属酸化物を出発原料として固相法により作製した。各試料について粉末 X 線回折により相の同定および格子定数を算出した。相対密度はアルキメデス法を用いて測定をした。試料の焼結性および粒子形態の確認は SEM (日立ハイテク製 S-2600N) を用いて行った。強誘電特性の評価法として、P-E ヒステリシスループは強誘電体テスター (TF2000) を用いて行い、誘電率、誘電損失、キュリー温度の測定は、HP4284A (Agilent) を用いて行った。結晶構造解析は、飛行時間型粉末中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC) および放射光 X 線回折測定及び XAFS 測定 (BL19B2, BL14B2, BL02B2, SPring-8) の結果を Rietveld 解析 (Z-code, RIETAN-FP) することにより行った。

3. 結果と考察 粉末 X 線回折により、得られた試料はいずれも主相が Bi₄Ti₃O₁₂ と同じ構造で帰属することができた (図 1)。置換による格子定数の変化は、置換した元素のイオン半径と相関が見られた。また、希土類の置換により 001 面のピークの強度が減少していることから、希土類置換に伴い c 軸配向性が減少していると考えられる。さらに SEM による断面形態観察から希土類の置換により、粒子の形状が板状から粒子径の小さい球状に変化することが明らかとなった。このことから希土類の置換により c 軸配向性が減少していると考えられる。ヒステリシス測定を行った結果、Nb と希土類の共ドーブにより残留分極は増加したが、同時に抗電界も増加するという傾向が見られた。誘電率測定を行った結果、共ドーブにより誘電率は増加するが、キュリー温度は減少するという傾向が見られた。また、誘電損失が共ドーブにより劇的に減少したので、Nb と希土類の共ドーブにより酸素欠損が大幅に減少したことが原因と考えられる。Rietveld 解析では、いずれの試料も良好なフィッティングを示した。解析結果から共ドーブにより格子歪みが減少した。このことがキュリー温度の減少を引き起こしたと考えられる。さらに、図 2 に示すように特にイオン半径の大きい La および Pr 置換により電子密度が増加しており、希土類の置換により共有結合性が増加することが分かった。

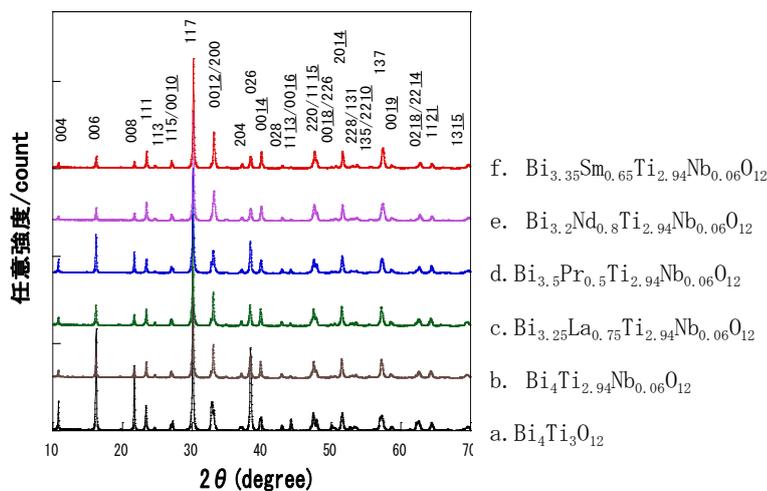


図 1 各試料の XRD パターン

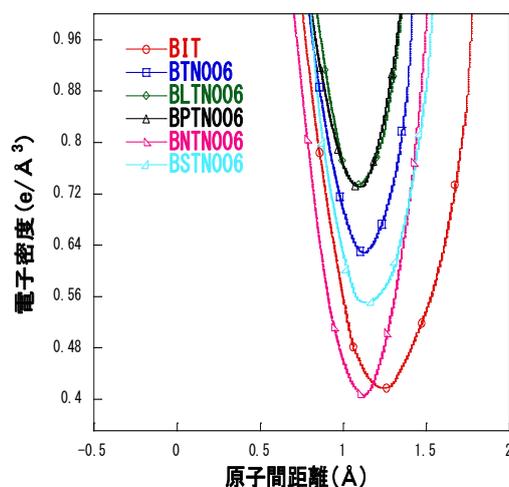
1) Y. Idemoto, T. Miyahara, N. Koura, et al., *Solid State Commun.*, 128, 255 (2003).2) Z. H. Bao, Y. Y. Yao, J. S. Zhu, Y. N. Wang., *National Laboratory.*, 210093 (2002).

図 2 各試料の Ti2-O9 結合におけるラインプロファイル