 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/9/2
課題番号 Project No. 2010AM0005 実験課題名 Title of experiment 不揮発性メモリーデバイス用SrBi ₂ (Ta,Nb) ₂ O ₉ 系強誘電体の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 伊藤 孝憲 所属 Affiliation AGC セイメイケミカル(株)FC 事業推進部	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/06/12~2010/06/15

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. SrBi ₂ (Ta,Nb) ₂ O ₉ 系強誘電体 SrBi ₂ (Ta _{1-x} Nb _x) ₂ O ₉ (x=0.25, 0.5, 0.75)、SrBi ₂ Nb _{1.95} W _{0.05} O ₉ 、SrBi ₂ (Ta _{0.5} Nb _{0.5}) _{1.95} W _{0.05} O ₉ 、 SrBi ₂ (Ta _{0.5} Nb _{0.5}) _{1.95} Mo _{0.05} O ₉ 、5 mol% Bi ₂ SiO ₅ 添加SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ 、5 mol% Bi ₂ SiO ₅ 添加SrBi ₂ Nb ₂ O ₉ 、 5 mol% Bi ₂ SiO ₅ 添加SrBi ₂ (Ta _{0.5} Nb _{0.5}) ₂ O ₉
--

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. 【実験方法】 SrBi ₂ (Ta,Nb) ₂ O ₉ 系強誘電体は固相法により合成した。この際、出発原料として各単純酸化物あるいは炭酸塩を用いた。また、Bi ₂ SiO ₅ を添加した試料に関しては、あらかじめ固相法により合成したBi ₂ SiO ₅ を本焼時にSrBi ₂ (Ta,Nb) ₂ O ₉ 系強誘電体に混合することにより作製した。得られた試料について、粉末X線回折による相の同定、ICP 発光分光分析による組成分析を行った。また、強誘電特性は <i>P-E</i> ヒステリシスループ (<i>P</i> : 分極、 <i>E</i> : 印加電界) および誘電率測定により評価した。 これらの試料の結晶構造を詳細に検討するため、iMATERIA (BL20)により中性子回折パターンを室温で測定した。この際、各試料は標準バナジウム管(φ6mm)に0.6~1.3 g 充填した。なお、検出器は背面バンクを用い、SF チョッパーのモードで測定を行った。測定時間を50~100分とすることで、リートベルト解析に十分なデータ(10,000 カウント)を得ることができた。得られたデータは histogram Igor 形式にし、Z-Code パッケージ内の Z-Reitveld を用いて結晶構造解析を行った。精密化された結晶構造パラメータ

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

をもとに $\text{SrBi}_2(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_9$ 系強誘電体の自発分極を計算し、強誘電特性の組成依存性を結晶構造の観点から考察した。

【実験結果】

上記の $\text{SrBi}_2(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_9$ 系強誘電体について強誘電特性を検討した結果、 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$ の場合、(Ta,Nb)サイトをWとMoで部分置換することで残留分極が増加し、強誘電特性が改善することが明らかとなった。また、 Bi_2SiO_5 添加によっても残留分極が増加する傾向が得られた。

これらの特性の変化を結晶構造の観点から検討するため、中性子回折パターンを測定し、リートベルト解析を行った。Fig. 1に、一例として $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_9$ の解析結果を示す。なお、Mo(およびW)については全て(Ta,Nb)サイトを置換していると仮定し、既報に従って斜方晶(空間群: $A2_1am$)として解析を行った。その結果、Fig. 1に示したとおり計算値と実測値は良い一致を示し、各値はそれぞれ $R_{wp}=4.5\%$ 、 $R_p=3.5\%$ 、 $R_B=2.3\%$ 、 $R_F=2.6\%$ であった。また、今回測定した試料は全て同構造の単一相であることが分かった。

Table 1に、 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$ およびWあるいはMoを置換した試料について、結晶構造パラメータから算出した自発分極を示す。なお、自発分極は常誘電相における各構成元素の原子位置からの変位をもとに計算した。これより、WあるいはMo置換により自発分極は増加し、結晶構造のもつ強誘電性が向上することが示唆された。このような傾向は、 $P-E$ ヒステリシス測定より評価した多結晶体の残留分極が示す傾向と一致している。したがって、強誘電特性の改善の一因は結晶構造の変化であると考えられる。さらに、各構成元素(サイト)について自発分極への寄与を個々に算出した結果、これらの置換により強誘電性を主に担っていると考えられている(Ta,Nb)- O_6 八面体のみならず、Biの自発分極への寄与も大きいことが明らかとなった。

今後は、マキシマムエントロピー法等を併用することにより、 Bi_2SiO_5 を添加した際のSi(およびBi)の置換サイトの明らかにし、添加剤が結晶構造に与える影響をより詳細に検討していく。

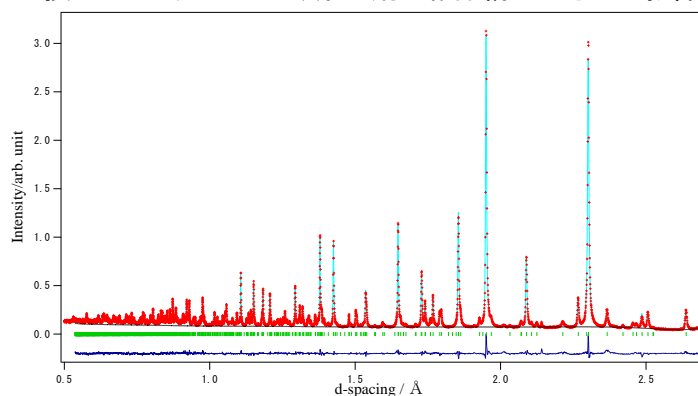


Fig. 1 Rietveld refinement patterns of a ferroelectric phase of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_9$. The red marks show

the observed intensities, and the blue line represents the calculated intensities. The tick marks below these are the allowed Bragg reflections, and the dark blue line at the bottom shows the difference between the observed and calculated intensities.

Table 1 Spontaneous polarizations, P_r , along the a -axis in $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$ -based ferroelectric materials at room temperature.

Sample	P_r ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$	14.58
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_9$	17.63
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_9$	18.43