

ビスマス層状構造酸化物の格子歪みと強誘電物性

Lattice Distortions and Ferroelectric Properties of Bismuth Layer-Structured Oxides

野 口 祐 二*・宮 山 勝*

Yuji NOGUCHI and Masaru MIYAYAMA

1. は じ め に

強誘電体の分極ヒステリシス特性を利用した不揮発性メモリーの研究・開発が、国内外を問わず、盛んに行われている。強誘電体を薄膜化しメモリーデバイスに応用するには、大きい残留分極 (P_r) をもつこと、繰り返しの分極反転に対して特性が劣化しない (耐疲労特性に優れている) こと、100 nm 程度の小さな膜厚でも P_r が低下しないこと、低温において薄膜化が可能であること等が望まれる。現在有望な強誘電体材料として、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) とビスマス層状構造強誘電体 (BLSF) に属する $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) が挙げられ、実用化されつつある。

PZT は分極特性には優れているものの、分極が劣化しやすいことから、電極に高価な Ir や酸化物を用いる必要がある¹⁾。また、有害な鉛を含むため、強誘電体メモリーの大量普及を考慮すると地球環境への負荷が大きく、今後規制の対象になることが予想される。一方、SBT は耐疲労特性に優れていることから、近年盛んに研究・開発が進められている強誘電体材料であるが²⁾、残留分極値の向上が課題となっている。

SBT は、A サイトの Sr と TaO_6 八面体からなるペロブスカイトブロック [$(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$] が酸化ビスマス層 [$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$] に挟まれた積層構造をもつ (図 1 参照)。酸化ビスマス層では、酸化物イオンが a - b 面にシートを形成し、その酸素シートを底辺とした BiO_4 ピラミッドが c 軸方向・ a - b 面内で交互に配列している。層状結晶において、酸化ビスマス層は常誘電性の絶縁層として働き³⁾、電気伝導度やバンドギャップといった電気特性を決めている⁴⁾。一方、強誘電性はペロブスカイトブロックにおいて発現する。変位型強誘電体に属する SBT では、常誘電母構造 ($I4/mmm$) における正規のサイトから構成イオンが変位している。 b 軸および c 軸方向では、それぞれ映進面、

ミラー面が存在するため、イオン変位による分極モーメントは相殺される。従って、マクロな分極は層に平行な a 軸方向にのみ発現する。

BaTiO_3 等のペロブスカイト型強誘電体では、 TiO_6 八面体の中心から Ti イオンが変位することにより、強誘電性が発現する。層状構造をもつ SBT では、 TaO_6 八面体中心からの Ta イオンの変位だけでなく、八面体の回転およびチルト等の複雑な構造変化により自発分極が発現する⁵⁻⁷⁾。ペロブスカイトブロックにおいて、 TaO_6 八面体の間に位置する Sr イオン (A サイトイオン) は、八面体のチルトおよび回転に大きな影響を及ぼすと予想される。

本稿では、SBT の分極特性を格子歪みの観点から概観し、強誘電性の構造的起源を述べる。3 章では、A サイトの Sr を Ba および Ca で置換した試料の誘電特性・分極特性を示し、A サイトのイオン半径の影響を説明する。4 章では、構造相転移および自発分極と格子歪みの関連性を議論し、SBT における自発分極の構造的起源を探るとともに、分極特性向上のための材料設計指針を提案する。最後に、5 章でまとめを記す。

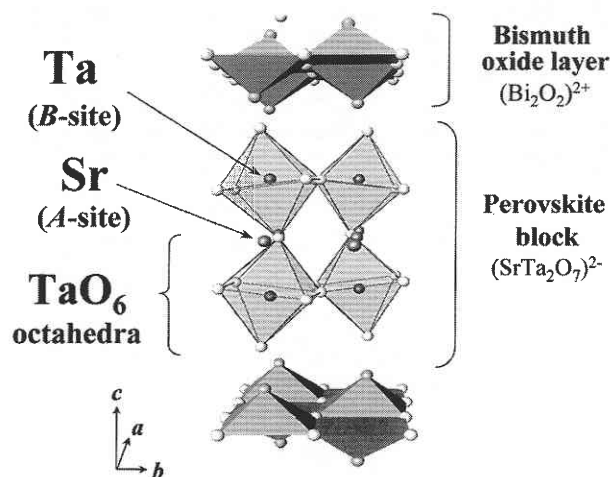


図 1 構造解析により決定した SBT の結晶構造

*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

2. 試料作製および構造解析

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を固相反応法により作製した. 99.99% の酸化物および炭酸塩粉末を所定の割合で混合し, 800-1000°C で 7 h 仮焼した. その後, 粉碎・成形を行い, 1100-1200°C で 4 h の焼成により, 相対密度 95% 以上の高密度試料を得た. 誘電率および強誘電ヒステリシスの測定には, 焼成後のペレットを約 0.1-0.2 mm 程度に研磨した試料を用いた. 粉末中性子回折パターンは, 高エネルギー加速器研究機構 TOF 型回折計で測定した⁸⁾. 得られたパターンを, 空間群 $A2_1am$ に基づいてリートベルト法 (RIETAN 2001 T⁹⁾) により解析し, 結晶構造の精密化を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 中性子回折パターンのリートベルト解析

X線および中性子回折パターンのリートベルト解析により, 得られた試料が完全に単相であることを確認した. 図 2 に, リートベルト解析結果を示す. どのサイトにおいても, 占有率は仕込み組成とほとんど同じであったため, 各サイトの占有率は, 仕込み組成と同一であるとして, 構造解析を行った. SBT 系材料である $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ において, A サイトの Pb と酸化ビスマス層の Bi の交換が起こることが報告されている¹⁰⁾. このカチオン交換を考慮して解析し

たところ, Ca 置換試料と SBT において, R 因子 (R_{wp}) は Bi が 100% 酸化ビスマス層に位置するとした場合に最も小さい値を示した. また, 等方性温度因子 (B_{eq}) もカチオン交換がないとした場合に, 経験的に適当と思われる数値 ($B_{eq} = 1.0-1.4 \times 10^{-2} \text{nm}^2$ [Bi サイト], $B_{eq} = 0.4-0.7 \times 10^{-2} \text{nm}^2$ [A サイト]) に収束した.

Ba 置換体において, c 軸方向に異方的ブロードニングが観測された. このピークブロードニングは, Ba 置換体でカチオン交換が起きていることを強く示唆している. カチオン交換が無いとして解析した R_{wp} は 6.50%, Bi サイトの B_{eq} は $2.7 \times 10^{-2} \text{nm}^2$ となった. この B_{eq} 値は, SBT や Ca 置換体と比べ非常に大きい. カチオン交換を考慮して解析すると, Bi サイトの 10% を Ba が置換するとした場合に, R_{wp} は 6.33% まで小さくなった. また, Bi サイトの B_{eq} は $1.8 \times 10^{-2} \text{nm}^2$ と適当な数値まで減少した.

SBT において, 酸化ビスマス層とペロプスカイトブロックの積層により生じる構造的ストレスを考える. 単純なイオン半径をもとにそれぞれの a - b 面内での格子幅を見積もると, ペロプスカイトブロックの方が大きい. 従って, 酸化ビスマス層には引張り応力が, ペロプスカイトブロックには圧縮応力が常に作用していると予想される. Sr^{2+} よりもイオン半径の大きい Ba^{2+} が A サイトに置換すると, サイズミスマッチによる応力が増大し, 積層格子の不安定性を招く. 逆に Ba^{2+} が酸化ビスマス層に置換すると, ミスマッチは軽減される. Ba 置換体で観測されたカチオン交換は, 酸化ビスマス層とペロプスカイトブロックのサイズミスマッチを緩和するために起きたと推察される.

3.2 格子定数の A サイトイオン半径依存性

Ca および Ba 置換の影響を議論するために, A サイトの平均陽イオン半径 (r_a) を定義する.

$$r_a = (1 - x_A) r_i (\text{Sr}) + x_A r_i (\text{Ca or Ba}), \dots \dots \dots (1)$$

ここで, r_i は 12 配位のイオン半径, x_A は A サイトにおける Ca および Ba の組成 ($x_A = 0.3$) である. Ba 置換体では, カチオン交換が観測されたが, ここでは議論の簡素化のため, Ba はすべて A サイトに位置するとして r_a を算出した. 図 3 に, 格子定数および格子体積 (V) の r_a 依存性を示す. r_a が大きくなると, V は直線的に増加した. 格子定数 a と b は, r_a とともに増加傾向を示すが, c は SBT において最小値を示すという興味深い構造変化が観測された. これらの結果は, 結晶構造および格子歪みに及ぼす A サイトイオンの影響が, 単純な固溶体とは大きく異なることを示している.

3.3 誘電率の温度依存性

図 4 に, 誘電率の温度依存性を示す. SBT の T_c は 295°C であった. Sr よりもイオン半径の大きい Ba^{2+} の置換によ

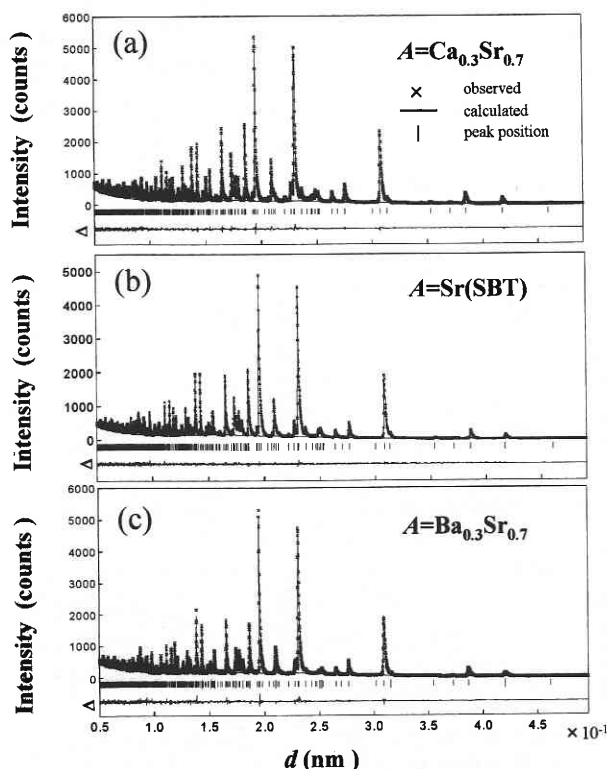


図2 粉末中性子回折のリートベルト解析結果

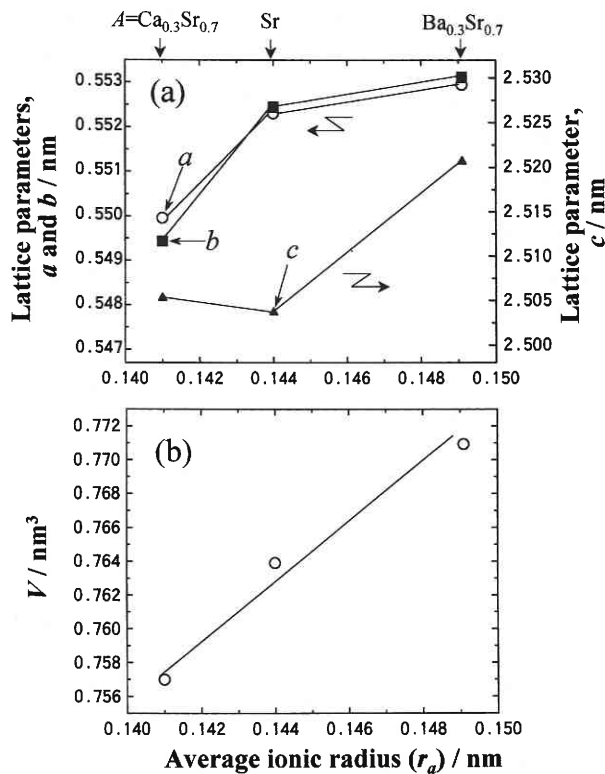


図3 格子定数, 単位格子体積の平均陽イオン半径依存性

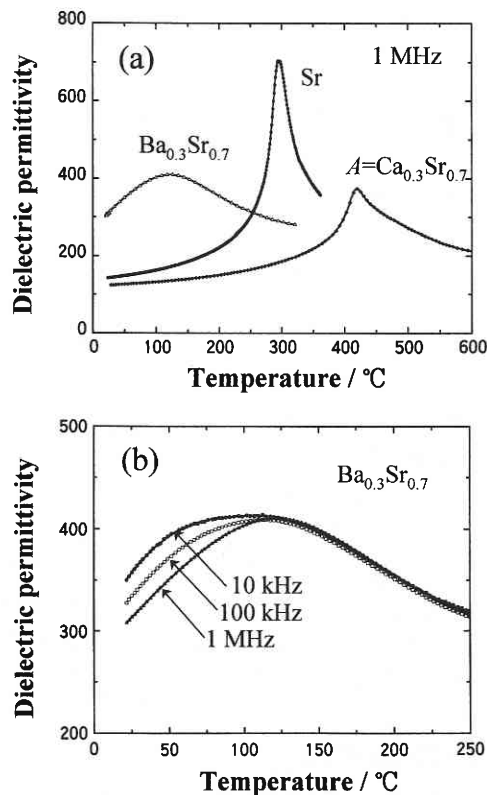


図4 誘電率の温度依存性

り, T_c は約 120°C まで急激に低下したのに対し, 小さいイオンである Ca^{2+} を置換すると, 420°C まで上昇した. r_a が小さいほど T_c は上昇し, ペロブスカイトブロックの格子歪みは増大することが示唆された. Ca 置換体と SBT の誘電率は, 測定電圧の周波数に依存しなかった. 一方, Ba 置換体では低温側で, 周波数の増大に伴い誘電率が減少するというリラクサーの挙動が観測された. Ba 置換体において, 誘電率のピーク温度近傍の誘電損失は 1-4 % 程度と小さかったことから, ドメイン壁の移動や電子伝導は誘電率の周波数依存性に無関係である. リラクサー型強誘電体 ($[\text{A}'\text{A}''][\text{B}'\text{B}'']\text{O}_3$ 型) では, A サイトもしくは B サイトイオンの組成が, nm オーダーの領域で平均組成からずれていること (組成の不均一性) が報告されている¹¹⁾. T_c は組成に大きく依存することから, 各領域の T_c は異なる. このため, 明確な構造相転移が見られず, 誘電率のピークがブロードになる. Ba 置換体で観測されたリラクサーの挙動 (誘電率の周波数依存性および誘電率ピークのブロードニング) は, Ba と Bi のカチオン交換による組成の不均一性に関連していることが示唆される.

3.4 分極特性

図5に, 25°C における強誘電ヒステリシスループ (印加電界 E_m が 200 kV/cm の場合) を示す. また, 残留分極値 ($2P_r$) の E_m 依存性を図5 (d), $E_m = 200 \text{ kV/cm}$ における $2P_r$ および抗電界 ($2E_c$) の値を表1に示す. 200 kV/cm 以上の電界領域において, $2P_r$ の飽和傾向が見られた. また, $2P_r$, $2E_c$, T_c の間に相関は無かった. SBT の $2P_r$ は $13 \mu\text{C/cm}^2$ であった. この値は, ランダム配向 SBT 薄膜で得られている $2P_r$ 値と良く一致する^{12,13)}. Ba 置換体の $2P_r$ および $2E_c$ は, ともに SBT よりも小さかった. これは, T_c が低いほど $2P_r \cdot 2E_c$ が小さいという強誘電体における一般的傾向と一致する. 一方, SBT の Ca 置換により T_c と

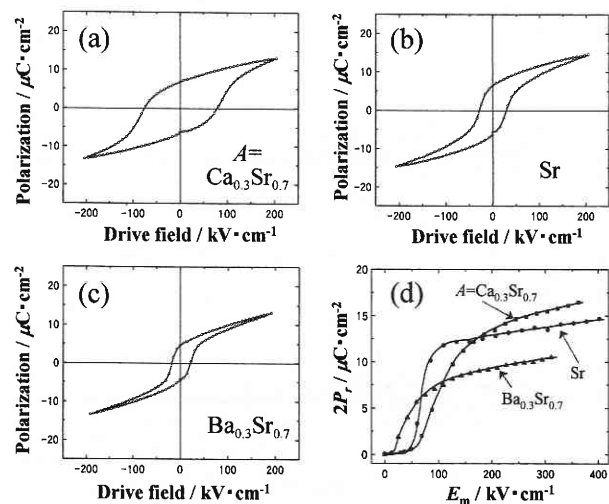
図5 25°C における分極特性

表1 粉末中性子回折のリートベルト解析結果, 強誘電特性および TaO₆ 八面体の格子歪みを表すパラメータ (25°C). 括弧内の数字は, 最終有効数字の標準偏差を表す.

Samples	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_e (%)	T_C^a (°C)	$2P_r^b$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$2E_c^b$ (kV/cm)	P_s^c ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	α_x (deg)	α_y (deg)	β (deg)
Ca _{0.3} Sr _{0.7} Bi ₂ Ta ₂ O ₉	4.82	3.76	3.85	420	13.4	154	16.0(2)	0.9(1)	8.9(1)	6.7(9)
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.74	4.51	5.19	295	12.8	57	16.7(3)	0.4(1)	7.9(1)	4.3(7)
Ba _{0.3} Sr _{0.7} Bi ₂ Ta ₂ O ₉	6.33	5.01	4.15	120	9.1	40	6.3(7)	0.3(3)	6.3(3)	2.3(5)

^a 1MHz における比誘電率のピーク温度.^b 印加電界 (E_m) が 200 kV/cm での値.^c 形式電荷を用いて計算した値 (本文参照).

$2E_c$ が大きく増加したにもかかわらず, Ca 置換体の $2P_r$ は SBT とほとんど変わらないという興味深い結果が得られた. この結果は, Ca 置換により格子歪みは増大するが, この歪みの増大は分極特性に寄与しないことを示唆している.

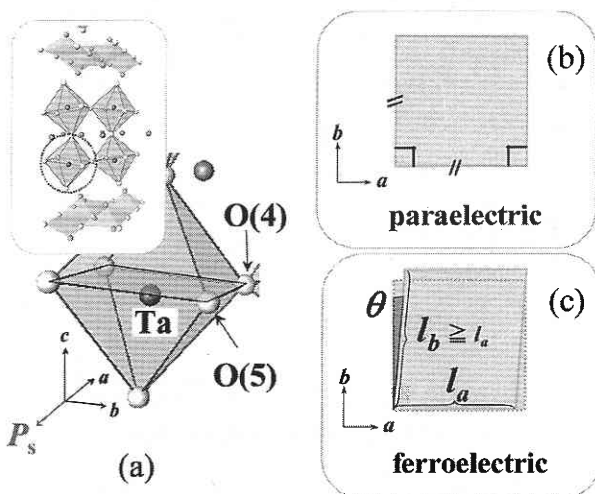
4. 分極モーメントと結晶格子歪み

4.1 TaO₆ 八面体の歪み

BaTiO₃ や PbTiO₃ では, Ti4d 軌道と O 2p 軌道の混成の結果 Ti イオンが八面体中心から変位し, 強誘電性が発現する¹⁴⁾. 八面体を形成する Ti と O の結合はある程度の共有結合性を有するため, 強誘電相においても TiO₆ 八面体はほぼ理想的な正八面体構造を維持している. BLSF においても, ペロブスカイトブロックを形成する BO₆ 八面体は, 正八面体構造を保っていると考えられてきた. 図 6 (a) に, 室温における SBT の実際の結晶構造を示す. 常誘電相において, TaO₆ 八面体は正八面体となり, a - b 面内では正方形となる (図 6 (b) 参照). 精密構造解析の結果, SBT の TaO₆ 八面体は, 強誘電相においてわずかに歪んでいることが明らかになった (図 6 (c) 参照). TaO₆ 八面体の a 軸および b 軸方向の長さを, それぞれ l_a および l_b とする. また, 八面体歪み角を θ と定義する. SBT では, l_b/l_a が 2.5% 程度, θ が 0.7 deg 程度歪んでいた. 図 7 に, l_b/l_a および θ の r_a 依存性を示す. r_a の増加に伴い, TaO₆ 八面体の歪みが小さくなった. これらの結果は, SBT 系において A サイトイオンが強誘電性の起源と考えられる Ta 5d-O 2p 軌道の混成に大きく影響していることを示している. ABO₃ 型強誘電体において, A サイトに Pb²⁺ や Bi³⁺ の 6s² 電子をもつイオンが入ると, A6s-O 2p の混成軌道が形成され, 強誘電性格子歪みが増大する¹⁴⁾. 一方, SBT 系では, 6s² 電子を持たない“等方的”なアルカリ土類イオンでも, 強誘電性に深く関与していることが示唆される.

4.2 自発分極 (P_s)

強誘電相において, 構成イオンは対称性の高い常誘電母

図6 TaO₆ 八面体自身の格子歪み

構造 ($I4/mmm$) における正規のサイトから変位している. b 軸方向には映進面が存在することから, イオン変位は単位格子全体で見た場合には打ち消し合う. また, c 軸方向でも同様に, ミラー面の存在のため, イオン変位の総和はゼロになる. 従って, a 軸方向が分極方向である. a 軸方向における各構成イオンの変位量 (Δx_i) を見積もることにより, 自発分極 (P_s) の評価が可能となる. 単位格子中の構成イオンの数を m_i , 単位格子の体積を V , $Q_i e$ をイオンの電荷量とすると, P_s は次式で表される.

$$P_s = \sum_i (m_i \times \Delta x_i \times Q_i e) / V \dots \dots \dots (2)$$

形式電荷 (Sr^{2+} , Bi^{3+} , Ta^{5+} , O^{2-}) を用いて見積もった SBT の P_s は $16.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった. この値は, 単結晶構造解析をもとに計算した P_s と良く一致する⁵⁾. 30% の Ba 置換により P_s は $6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ まで低下した. 一方, Ca 置換体の P_s は $16.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で SBT と同程度であった. ここで見積もった P_s の傾向は, P_r の測定結果と一致する. 興味深いことに, 30% の Ca 置換により T_C は約 120°C 上昇した

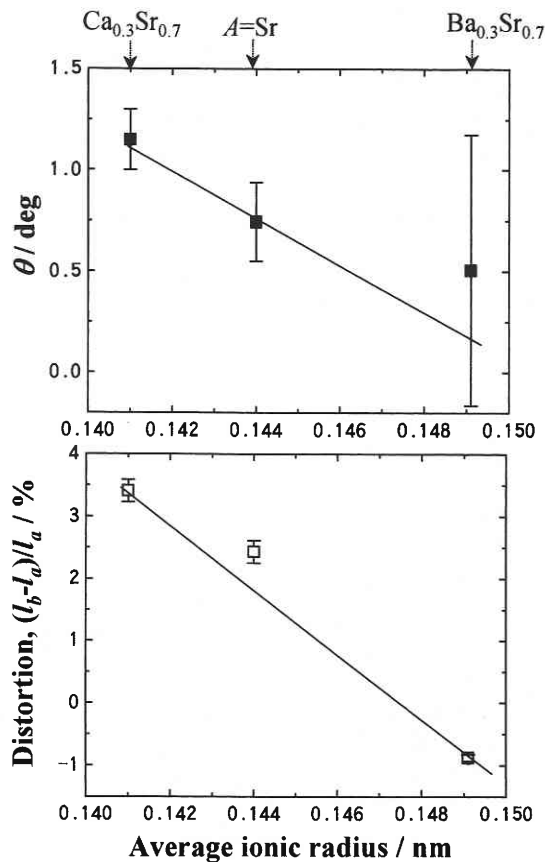


図7 TaO_6 八面体の歪み角 (θ) と面内歪み $((I_b - I_a)/I_a)$

にも関わらず、 P_r および P_s とともに SBT と同程度であった。これらの結果は、SBT 系において T_c と P_s は単純な比例関係になく、Ca 置換により増大した格子歪みは T_c の上昇はもたすが、 P_s には寄与しないことを裏付けている。

BaTiO_3 と同様に、SBT 系においても TaO_6 八面体中心からの Ta イオンの変位が、 P_s の構造的要因であると考えられている。SBT において、八面体中心からの Ta イオン変位は約 0.006 nm で、 P_s への寄与は 30 % と見積もられる。また、Ba 置換体では -6 %、Ca 置換体では 37 % である。これらの構造解析結果は、SBT 系において八面体中心からの Ta イオン変位は、 P_s の主たる構造的要因ではないことを示している。

4.3 イオン変位

図 8 (a) に、構造解析により決定した SBT の結晶構造 (b 軸方向の投影図) を、また、図 8 (b) から (d) に Ca 置換体、SBT、および Ba 置換体における Δx_i を示す。 Δx_i は、質量中心を基準として評価した。常誘電相において、Sr、Ta、O (1) と O (2) は、同じ b - c 面上に位置し (図 8 (a) の実線)、これらのイオンの a 軸方向にける座標 (x) は、重心の座標と同一である。図 8 (c) に示した強誘電相の SBT において、ペロブスカイトブロック全体が a 軸方向に、酸化ビスマス層が逆方向に変位している。すなわち、酸化ビスマス層に対して TaO_6 八面体が a 軸方向に変位することにより分極が発現する。ペロブスカイトブロックの O (1)、O (2)、O (4) および O (5) が a 軸方向に大きく変位した結果、 a 軸と逆方向に自発分極が生じる。

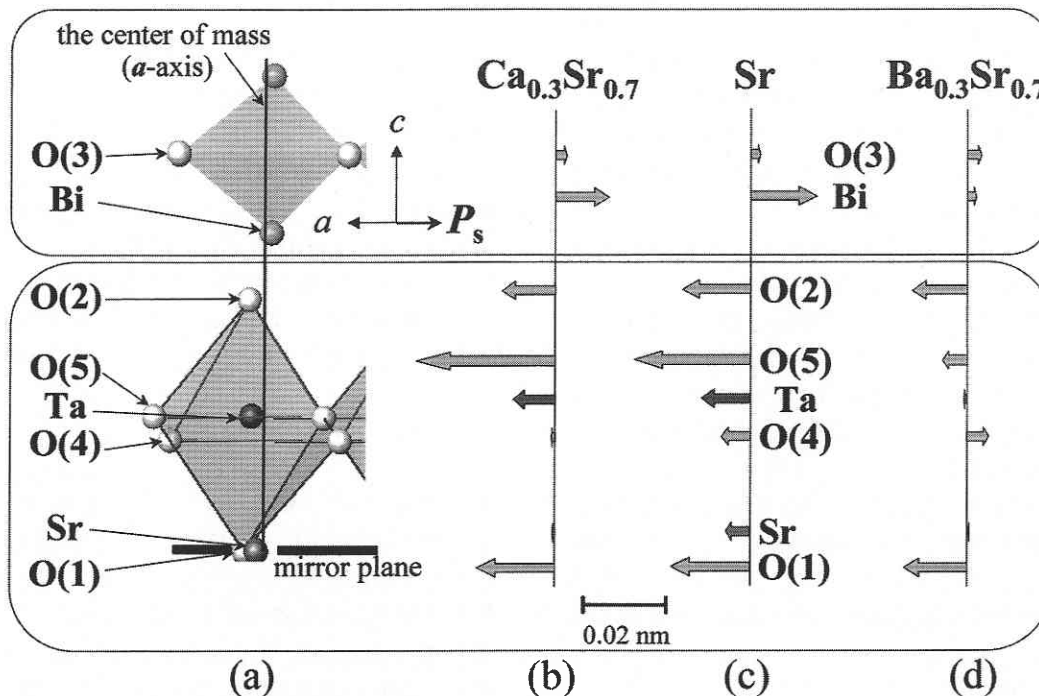


図8 構成イオンの変位

Ba 置換体では, SBT に比べ Δx_i が全体的に小さくなっているのに対し, Ca 置換体では, Δx_i の総和は SBT と同程度である。

30 % の Ca 置換により, **a** 軸方向のイオン変位は変わらないが, 自発分極とは無関係の **b** 軸方向の局所変位が促進され, T_c の上昇をもたらしたと考えられる。A サイト置換により, ペロブスカイトブロックにおける酸化物イオン変位が大きく変わったことから, TaO_6 八面体の動き (回転およびチルト) が SBT 系の強誘電性に大きく関与していることが予想される。

4.4 TaO_6 八面体の回転およびチルト

図 9 に, (a) **a** - **b** 面内における回転 (角度: β)、および (b) TaO_6 八面体の **c** 軸からのチルト (角度: α) の模式図を示す。それぞれの試料の β および α の値を表 1 に示す。SBT 系では, TaO_6 八面体が **a** - **b** 面内での回転を伴って **a** 軸方向に変位する傾向にある。SBT では, TaO_6 八面体が 4.3° 回転している。この回転角は, TaO_6 八面体自身の歪み角 θ と比べはるかに大きい。図 8 に示したように, O (5) の Δx が O (4) よりも大きいのは, 八面体の回転に起因する。Ca 置換により β は 6.7° まで増大し, O (5) のより大きな変位をもたらしているが, 同時に O (4) の Δx がほぼゼロまで減少している。元来, **a** - **b** 面内での八面体の回転は, 分極には寄与しない。これは O (5) と O (4) の変位が相殺されるからである。Ca 置換体では, TaO_6 八面体の回転は促進されているが, ペロブスカイトブロック全体の **a** 軸方向への変位量は増大していない。以

上より, Ca の置換は, **b** 軸方向の歪みの増大をもたらすが, 自発分極の向上には寄与しないと結論される。Ba 置換体では, β は 2.3° まで減少し構成イオンの Δx_i も小さくなっている。SBT 系では, **a** - **b** 面内における TaO_6 八面体の回転を伴って, ペロブスカイトブロック全体が **a** 軸方向にシフトしている。従って, P_s の向上には, 八面体回転角およびペロブスカイトブロック全体のシフト量の増大が必要である。

P_s と β には相関は見られなかったが, T_c と β は比例関係にあった。Ca 置換体では, β が 6.7° と SBT よりも 2.4° 大きく回転している。Ca 置換により T_c は大きく上昇するにもかかわらず, P_s はほとんど変化しないのは, P_s に寄与しない β は増大するが $\Sigma_i \Delta x_i$ は変化しないことに起因する。八面体の回転は, **a** 軸方向だけでなく **b** 軸方向の格子歪みも含んでいる, いわばペロブスカイトブロック全体の格子歪みを代表するパラメータと見なすことができる。SBT 系において, T_c が高いほどペロブスカイトブロック全体の格子歪みは大きいという単純ペロブスカイト型強誘電体における一般論は成り立つが, 必ずしも **a** 軸方向のイオン変位 (P_s) は大きいとは限らない。SBT 系では, T_c はペロブスカイトブロック全体の格子歪みを表すパラメータ β により決定されることが示唆される。

SBT において, 分極方向への八面体の傾き角 α_x (**a** - **c** 面内) は, 0.36° なのに対し, α_y (**a** - **b** 面内) は 9.15° である。分極は **a** 軸方向に出現すること, および α_x は α_y に比べはるかに小さいことから, TaO_6 八面体チルトの自発分

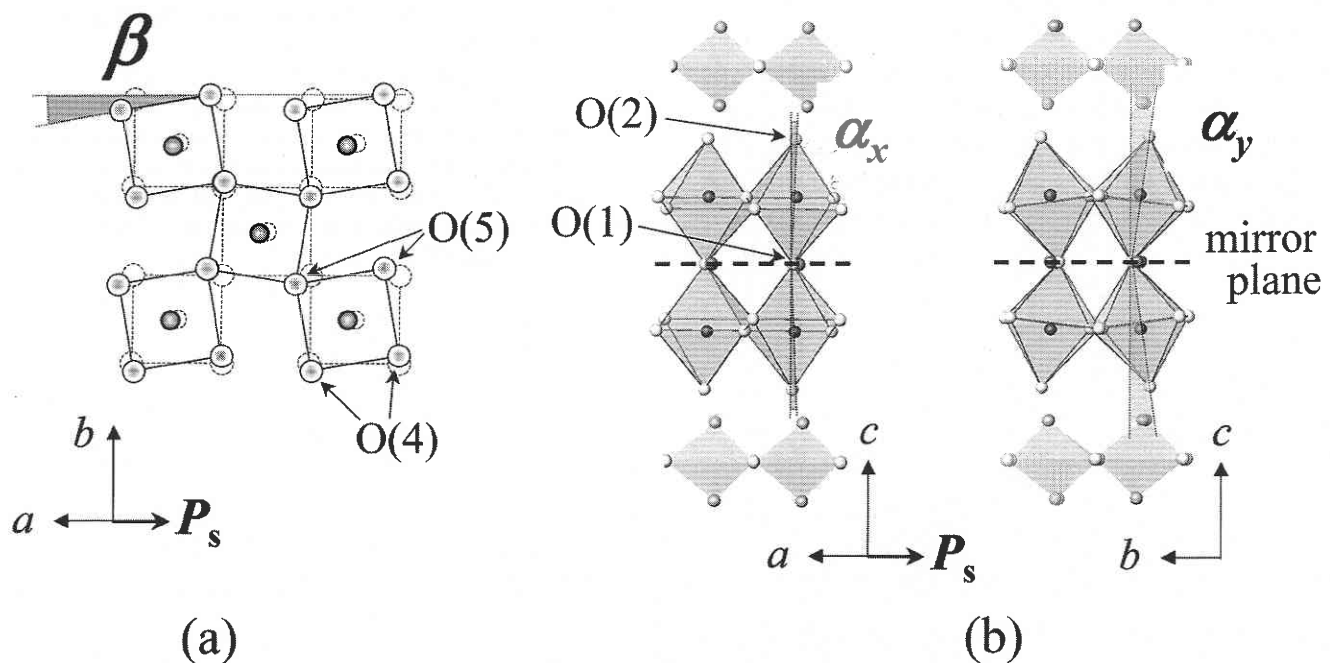


図9 TaO_6 八面体の回転およびチルト

極への寄与は小さい。また、 $2E_c$ は a_x と比例関係にあったが、 β との関連は見られなかった。電界により分極を反転させるには、八面体のチルト (a_x) および a - b 面内の回転 (β) を反転させる必要がある。 E_c は、最もポテンシャルエネルギーの高い構造の反転により支配される。 a - b 面内の八面体の回転は比較的容易に反転できるのに対し、最もポテンシャルエネルギーの大きい a 軸方向の構造反転は、八面体のチルトであることが示唆される。 Ca 置換により $2E_c$ が増大したのは、 a_x が 0.63° と大きいことに起因していると思われる。

5. ま と め

鉛を含まない強誘電体メモリー材料として期待されている SBT の強誘電性と結晶構造との関連を調査した。強誘電性が発現するペロブスカイトブロックにおいて、 TaO_6 八面体はほぼ正八面体構造を保っていると考えられてきたが、数%の歪みが観測された。その歪みは、 A サイトのイオン半径が小さいほど増大したことから、 A サイトイオンがイオン結晶の穴を埋めるためだけの単純なイオンではなく、強誘電性に深く関与していることが示唆された。

SBT 系における大きな構造歪みは、 TaO_6 八面体全体の a 軸方向 (分極方向) へのシフト、 a - b 面内における八面体の回転 (角度 β)、 c 軸からの八面体のチルトに大別される。八面体のチルト角 (α) は、 a 軸方向よりも b 軸方向で大きいことから、自発分極にはほとんど寄与しない。また、八面体が a - b 面内で回転するだけでは、 $O(4)$ と $O(5)$ のイオン変位が相殺されるため、自発分極に変化はない。この系では、 TaO_6 八面体の回転を伴って八面体全体が a 軸方向へシフトする傾向にある。イオン半径の小さい Ca の置換により、 T_c は上昇したが分極特性の向上は見られなかったのは、自発分極に寄与しない β は増大したが、八面体全体のシフト量は変化しなかったためである。SBT における自発分極の向上には、八面体回転角およびペロブスカイトブロック全体のシフト量の増大が必要である。

(2001年7月17日受理)

参 考 文 献

- 1) T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films on Ir and IrO_2 Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5207-5210 (1994).
- 2) C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott: "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes", *Nature*, **374**, 627-629 (1995).
- 3) S.-K. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida: "Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *Mater. Res. Bull.*, **31**, 121-131 (1996).
- 4) Electronic structure and ferroelectricity in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, *Phys. Rev. B*, **61**, 14434-14439 (2001).
- 5) A. -D. Rae, J. -G. Thompson and R. L. Withers: "Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *Acta. Cryst. B*, **48**, 418-428 (1992).
- 6) Y. Shimakawa, Y. Kudo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano, and F. Izumi: "Crystal structures and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1904-1906 (1999).
- 7) Y. Noguchi, M. Miyayama and T. Kudo: "Direct evidence of A-site-deficient strontium bismuth tantalate and its enhanced ferroelectric properties", *Phys. Rev. B*, **63**, (2001), 印刷中.
- 8) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusawa, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, *Physica B*, **213-214**, 875 (1995).
- 9) T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, *Physica B*, **234-236**, 1093 (1997).
- 10) V. Srikanth, H. Idink, W. B. White, E. C. Subbarao, H. Rajagopal and A. Sequeira: "Cation disorder in ferroelectric $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *Acta. Cryst. B*, **52**, 432-439 (1992).
- 11) D. Viehland, S. J. Jang and L. E. Cross: "Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxers", *J. Appl. Phys.*, **68**, 2916-2921 (1990).
- 12) T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi: "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096-5099 (1995).
- 13) T. Noguchi, T. Hase, and Y. Miyasaka: "Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Films on the Composition and Process Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4900-4904 (1996).
- 14) R. E. Cohen: "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides", *Nature*, **358**, 136-138 (1992).