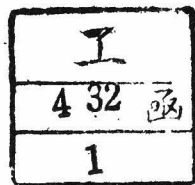


PLZT [(Pb, La) (Zr, Ti)O₃] 薄膜の製法と
その電氣的, 光學的性質に関する研究

1978年12月

石 田 誠

PLZT [(Pb,La)(Zr,Ti)O₃] 薄膜の製法とその電氣的,
光學的性質に関する研究



1978年 12月

石 田 誠

目 次

第1章	序 論	1
第2章	PLZT薄膜(多結晶膜)の作製	8
2.1	高周波スパッタリング法	8
2.1.1	高周波スパッタリング法の特徴	8
2.1.2	高周波スパッタリング法の動作機構	9
2.2	作製方法	10
2.2.1	作製装置	10
2.2.2	ターゲット	11
2.2.3	基板	11
2.2.4	スパッタリング	12
2.2.5	スパッタリング条件	12
2.3	作製結果及び考察	12
2.3.1	基板温度と薄膜	12
2.3.2	PbO添加による作製条件の変化	16
2.3.3	成長速度と作製条件	17
2.4	まとめ	19
第3章	PLZT薄膜のエピタキシャル成長	21
3.1	はじめに	21
3.2	基板の選択	22
3.3	成長条件	24
3.4	結 果	24
3.4.1	X線回折	24
3.4.2	反射電子線回折	28
3.4.3	電子顕微鏡による観察	31
3.5	考 察	34
3.6	Auger電子分光(AES)分析	37

3. 6. 1	AES による PLZT 薄膜の定量分析	37
3. 6. 2	膜厚方向の組成分布	41
3. 6. 3	PLZT 膜内の不純物	42
3. 6. 4	半導体基板と PLZT 膜との界面	42
3. 7	まとめ	44
第 4 章 電気的性質		45
4. 1	はじめに	45
4. 2	誘電率の測定	46
4. 2. 1	測定装置及び方法	46
4. 2. 2	電極	47
4. 3	結果	47
4. 4	ヒステリシス曲線の測定	49
4. 5	考察	50
4. 5. 1	Curie 温度とヒステリシス曲線について	50
4. 5. 2	誘電率・残留分極・抗電界について	51
4. 6	まとめ	55
第 5 章 光学的性質		56
5. 1	はじめに	56
5. 2	屈折率	56
5. 2. 1	薄膜の屈折率の測定	56
5. 2. 2	測定結果	58
5. 3	透過・反射特性の測定	60
5. 4	分散特性	61
5. 4. 1	分散特性の決定	62
5. 4. 2	結果	63
5. 5	吸収係数	66
5. 5. 1	吸収係数の決定	66
5. 5. 2	結果	69
5. 6	考察	70

5. 6. 1	屈折率の基板温度, 雰囲気ガスによる依存性	70
5. 6. 2	透過特性に関する考察	71
5. 6. 3	吸収係数	73
5. 6. 4	Sellmeierの振動子パラメータ	74
5. 7.	まとめ	76
第6章	電気光学特性	78
6. 1	はじめに	78
6. 2	薄膜の反射強度	78
6. 3	電気光学効果の測定	81
6. 3. 1	測定方法	81
6. 3. 2	結果	81
6. 4	考察	83
6. 5	まとめ	85
第7章	光導波路としての性質	86
7. 1	はじめに	86
7. 2	光導波路	87
7. 3	光導波路の実験	89
7. 3. 1	測定方法	89
7. 3. 2	結果	90
7. 4	減衰測定	91
7. 5	考察	92
7. 6	まとめ	92
第8章	結 論	94
	謝 辞	100
	本研究に関する発表	101
	付 録	103

PLZT [(Pb,La)(Zr,Ti)O₃] 薄膜の製法とその電氣的, 光學的性質に関する研究

内容梗概

本論文はPLZT [(Pb,La)(Zr,Ti)O₃] の薄膜に関する研究についてまとめたものであり, その内容はrfスパッタリングを用いた薄膜(多結晶)の作製法, エピタキシャル成長と評価, 電氣的性質, 光學的性質そして電気光學的性質に関する評価及び光導波路への応用に関するものである。論文は8章で構成されている。

第1章でPLZTセラミックスの歴史とその諸性質, 特徴について述べ, これを利用した装置とその場合の問題点を述べる。また強誘電体薄膜の研究の歴史と現状についてまとめ, 最後に本研究の目的と内容について明らかにする。

第2章でrfスパッタリング法を用いてPLZT薄膜を再現性良く作製する方法及び条件を明らかにする。石英基板では550°C以上でPLZT膜が得られるが, 500°C以下ではパイロクロア型しか得られないことを示し, 基板温度が重要なパラメータであることを述べる。その他, 成長速度, PbO添加量, 基板の種類も主要なパラメータであることを示し, 考察する。

第3章でサファイアやSrTiO₃基板を用いて, PLZT膜の単結晶をエピタキシャル成長させることを示す。x線と電子線回折や電子顕微鏡を用いて, 基板の種類, 基板温度の違いによる結晶性について評価し考察する。約700°CでPLZT(111)//サファイア(0001), PLZT(100)//SrTiO₃(100)のエピタキシャル膜が得られ, 750°Cで菊地バンドが明瞭に見られるPLZT単結晶膜が得られた。その他, サファイア(01T2), GaAs(100), GaP(111), Si(111)(100)基板上のPLZT膜についても評価と考察を行なう。これらの膜をAuger電子分光分析を用いて組成の定量, 膜厚方向

の組成分布分析を行ない、薄膜の組成がターゲット組成とほぼ同じであり、また膜厚方向の組成分布も表面層 ($\sim 200 \text{ \AA}$ 以内) を除きほぼ均一であることを示す。

第4章で電氣的諸性質 (誘電率, $\tan \delta$, ヒステリシス) について述べ、これらの電氣的特性、温度依存性、膜厚依存性から薄膜の評価を行なう。これにより強誘電性を示す PLZT 膜が得られることが明らかになり、またターゲット組成を変化させることにより薄膜の電氣的性質も変化することを確かめることができた。バルクの特性と比較して一般に誘電率や抗電界が異なることを薄膜に存在する誘電率の低い表面層を仮定して説明できることを示す。

第5章で光學的諸性質 (屈折率, 透過率, 分散特性, 吸収係数) について述べ、PLZT 薄膜の光學的性質の評価及び検討を行なう。屈折率は *m-lines* 測定と透過反射特性を用いて正確に決定でき、Sellmeier の分散式でよく説明できることを示す。またサファイア基板上の PLZT 単結晶膜を用いて分散パラメータ、吸収係数を決定し、分散パラメータは SrTiO_3 や BaTiO_3 に近い値であることを明らかにする。これら光學的諸性質に影響を与えている原因について考察を行なう。

第6章で PLZT 薄膜の電氣光学効果を測定する方法について述べ、この方法を用いて電氣光学効果を示すことを確認することができた。またこの方法は反射型の変調器として利用できることを示す。

第7章で PLZT 薄膜の1つの応用として光導波特性を調べた。サファイア基板上の単結晶膜へ光を導波し、減衰特性を測定してその可能性を示すことができた。

第8章では本研究で得られた結果をまとめてある。

第 1 章 序 論

本論文の研究対象である PLZT すなわち $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は PbTiO_3 (強誘電体) と PbZrO_3 (反強誘電体) の固溶体で、圧電材料の主流をなしている PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$] の Pb の一部を La で置換したものであり、通常 PLZT と呼ばれている。^{1,2)} PLZT はセラミックスでありながら光散乱が少なく、可視と赤外領域において透明であり、大きな電気光学効果を持つていることで光エレクトロニクス材料として注目をあびている。従来セラミックスは透明ではなく光学材料として適用できなかったが、Haertling³⁾、Land, Thacher⁴⁾ らは $(\text{Pb}, \text{Bi})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ のホットプレス磁器で菱面体晶系に属するものは多結晶であるか高い透過率を示すことを見い出した。これが透明強誘電体磁器の始まりである。その後 Haertling と Land は Bi のかわりに La で置換した PLZT を 1971 年に発表し^{1,2)}、強誘電体セラミックスが光エレクトロニクス材料としてすぐれた性質をもっていることを示した。

PLZT の特徴は (1) 光散乱が極めて少なく高い透過率を示す。吸収端は $0.37 \mu\text{m}$ で屈折率は 6328 \AA で 2.5 である。La の置換量が増ると透過率は増加する。(2) 組成に伴ない種々の電氣的、電気光学効果を示す。Fig. 1.1 に示すように結晶構造はペロブスカイト型であり、組成の違いにより強誘電

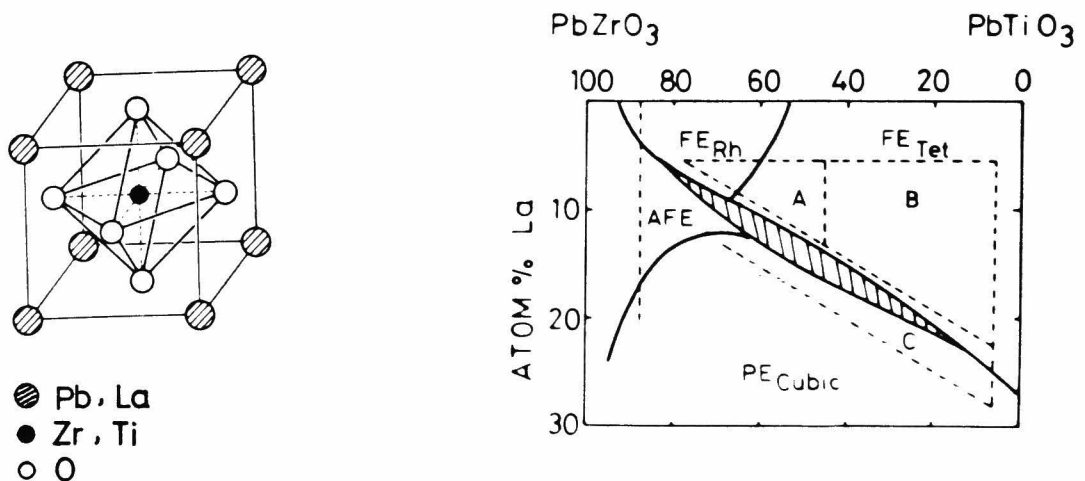
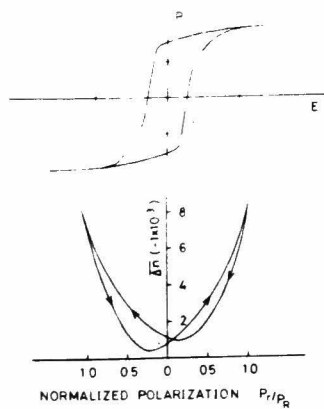
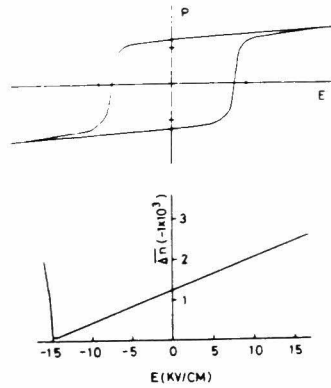


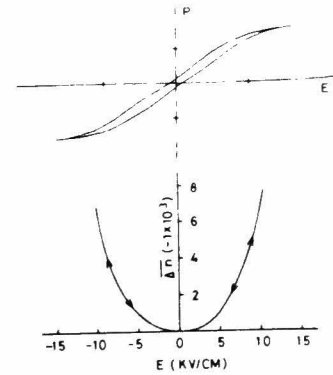
Fig. 1.1 PLZT の結晶構造と状態図



(A) メモリー材料



(B) 一次電気光学材料



(C) 二次電気光学材料

Fig. 1.2 ヒステリシスループと電気光学効果

体，反強誘電体として常誘電体となり，それに伴ない電気光学効果も Fig. 1.2 のように変化する。(A)領域のメモリー材料(抗電界が割合小さな強誘電相)，(B)領域の一次電気光学材料(正方晶系で抗電界が大さい)，(C)領域の二次電気光学材料(スリムループを示し，室温で電界により強誘電相が誘起される)。そして(3)大さい電気光学係数をもちことである。各種の単結晶と共に Table 1.1 に電気光学係数を示しておく。

このような PLZT の特徴を利用して画像蓄積表示素子(電気光学効果利用⁵⁻⁹⁾，光誘起屈折率変化利用¹⁰⁻¹²⁾，光変調器¹³⁾，光スイッチや光シャッター^{14,15)}などが試作されている。特に大形表示デバイスとして PLZT は液晶と共に有望とみられている¹⁷⁾。また光導波路への応用の試みもある¹⁸⁾。しかしまだ實用化していない理由として次のようなことが考えられる。PLZT は通常ホッ

Table 1.1 各種材料の電気光学係数

ELECTROOPTIC COEFFICIENT, r_c ¹⁾	
MATERIAL	$r_c \times 10^{10}$ (m/V)
LiNbO ₃	0.17
LiTaO ₃	0.22
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	0.52
Ba ₂ (K _{0.9} Na _{0.1})Nb ₅ O ₁₅	0.52
KD ₂ PO ₄	0.52*
PLZT 8/40/60	1.02
PLZT 14/30/70	1.12
(Sr _{0.5} Ba _{0.5})Nb ₂ O ₆	2.14
PLZT 7/62/38	4.43
PLZT 8/65/35 (10 μ m)	5.23
PLZT 8/65/35 (3 μ m)	6.12
(Sr _{0.75} Ba _{0.25})Nb ₂ O ₆	14.00

* $r_c - 2r_{63}$ measured at $\lambda = 0.546 \mu\text{m}$.

トプロセス法や酸化雰囲気焼成法で作製され、数100 μm に研磨して使用されるが、このため駆動電圧が高すぎることや、加工価格の問題が生じる。

従来のセラミックスの作製法と異なった薄膜化技術を用いてPLZT薄膜が作製できるならば、低電圧駆動が可能となり、製作工程が簡単になり、しかも大面積で量産性に富むことになる。また薄膜化することにより適用範囲が広がり、新しい応用分野を開拓することになる。光集積回路に対する小型集積化が可能であり、基板材料との相互作用を利用した装置への応用、光導波を利用した光機能素子などが考えられる。このような応用的観点以外に、基板に単結晶を用いることによりヘテロエピタキシャル成長できる可能性があり、PLZT, PZTのように大きな単結晶を得にくい物質でも単結晶が得られ、それによりその物質の研究にも大きく貢献できるものと考えられる。その他薄膜であることによる強誘電性の研究にも有益である。

ところで強誘電体薄膜についての研究はまだまだ少なくこれからの発展が期待される分野である。強誘電体は一般に高融点の材料が多く、組成もPLZTに見られるように複雑なものが多いが、これらのことも薄膜化の研究が少ない理由の一つであろう。しかし初期の頃、IC用の容量素子として出発した強誘電体薄膜(主に BaTiO_3)も着実に進んできた薄膜化技術を用いて、強誘電体が持つ特徴を生かした新しいデバイスへの応用や、強誘電体薄膜自体の研究がなされていく。主に用いられている方法は蒸着法、スパッタリング法あるいは気相、液相成長である。材料としては BaTiO_3 がFeldman¹⁹⁾により1955年に真空蒸着法で作製され、その後Moll²⁰⁾, Roder²¹⁾らが $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ を瞬間蒸着法で作製している。またFeuersanger²²⁾らは電子ビーム蒸着法を用いて BaTiO_3 膜を得ている。最近ではTomashopol'skii^{23,24)}らが真空蒸着法で作製し、その結晶構造と電気的性質との関係を調べている。1967年ころスパッタリング法が用いられ、まず BaTiO_3 膜の研究が行なわれた。²⁵⁻²⁷⁾ BaTiO_3 以外に良い電気的性質を持つ材料としてPZBFN-65²⁸⁾ [$\text{Pb}_{0.92}\text{Bi}_{0.07}\text{La}_{0.01}(\text{Fe}_{0.45}\text{Nb}_{0.325}\text{Zr}_{0.27})\text{O}_3$]がChapmanにより見い出され、rfスパッタリング法を用いてIBMグループによりメモリー素子材料として研究がなされた。²⁹⁻³²⁾ 光学的な応用として $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ をWestinghouseグループのTakei, Francombe, Wuらが³³⁻³⁶⁾ rfスパッタリング法を用いて単結晶基板上にエピタキシャル成長を行なっている。これらの電気的性質をTable 1.2に示す。

Table 1.2 強誘電体薄膜の電気的性質

Author	Method	Material	Thickness (μm)	ϵ (20°C)	\tan	P_r, P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm^2)
C. Feldman ¹⁹⁾	Evapo.	BaTiO ₃	1-2	230	0.05	0.2(Pr)	7
A. E. Feuersager ²²⁾	Electron beam	BaTiO ₃	0.1-1.0	1330	0.041		
Tomashpolskii ^{23, 25)}	Evapo.	BaTiO ₃	0.01-0.5	1000	0.38	2-10(Ps)	
R. Vu. Huy Dat ²⁵⁾	rf sputt.	BaTiO ₃	< 1	1580	0.04		
Y. Shintani ²⁶⁾	dc sputt.	BaTiO ₃	2	1700	0.018	0.2(Pr)	
	rf sputt.	BaTiO ₃	20	3000		12(pr)	
D. W. Chapman ²⁸⁾	centrifuging techniques	PZBFN-65	7	1000	10^{11}ncm	10-20(Ps)	15
R. B. Atkin ²⁹⁾	rf sputt.	PZBFN-65	1			20(Ps)	-15
S. F. Vogel ³¹⁾	rf sputt.	PZBFN-65	0.7-3.5			25(Ps)	13-6.3
W. Spence ³²⁾	rf sputt.	PZBFN-65	4.5	1600		3-15(Ps)	5-10
W. J. Takei ³³⁾	rf sputt.	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	10-18	100-200	-0.01	10.5-7.5	30

強誘電体薄膜が近年特に注目を受けている応用分野として、光集積回路(光IC)素子があるが、これを目的としてLiNbO₃やLiNO₃-LiTaO₃が主によく研究されている。方法としては上記のスパッタリング法³⁷⁻⁴⁰⁾を用いてTakadaら³⁸⁾は光導波に初めて成功している。その他溶融エポタキシャル法⁴¹⁻⁴⁴⁾、フラックスを用いた液相エポタキシャル法⁴⁵⁻⁴⁷⁾、閉管法を用いた気相エポタキシャル法⁴⁸⁾として拡散法でLiをout-diffusionする^{49, 50)}方法やNbやTiをin-diffusionする方法^{51, 52)}などで薄膜が作製された。

これらの材料以外にKDP-ADP⁵³⁾があり、最近Sr₂Nb₂O₇⁵⁴⁾、Bi₁₂TiO₁₂^{55, 56)}、Bi₂WO₆⁵⁷⁾、KLN⁵⁸⁾などの材料がrfスパッタリング法で作製されている。

と、3がPZT系薄膜の有用性(上記以外にPZT系の優れた圧電性を利用した表面波などへの応用)にもかかわらず、PZT系薄膜作製の研究はこれまでほとんど報告されておらず、この分野の研究の発展が望まれている。そして著者らが研究を発表して以来、現在他のところでも研究がなされている。

このような観点により本研究の目的は(1)PLZT薄膜の作製法の確立、(2)得られたPLZT薄膜の評価、(3)デバイスへの応用の検討である。以下第2章ではrfスパッタリング法を用いて再現性良くPLZT薄膜を得る諸条件を確立し、その中で重要なパラメータについて検討を行なう。第3章

において単結晶PLZT膜のエピタキシャル成長が可能なことを示し、結晶学的評価と組成分析について述べる。第4章においてPLZT薄膜の電気的特性(強誘電性など)の評価を行なう。第5章でPLZT膜の光学的性質(屈折率, 透過・反射特性, 分散特性, 吸収係数)について述べ, 考察する。第6章では薄膜の電気光学特性の評価法と結果について述べ, 第7章で1つの応用としての光導波特性について述べる。

参 考 文 献

- 1) G.H.Haertling and C.E.Land, J.Amer.Ceram.Soc. 54 (1971) 1.
- 2) G.H.Haertling, J.Amer.Ceram.Soc. 54 (1971) 303.
- 3) G.H.Haertling, Am.Ceram.Soc.Bull. 7 (1968) 389.
- 4) C.E.Land and P.D.Thacher, Proc.IEEE, 57 (1969) 751.
- 5) A.H.Meitzler, J.R.Maldonado and D.B.Fraser, The Bell Syst.Tech.J., 49 (1970) 953.
- 6) J.R.Maldonado and A.H.Meitzler, Proc.IEEE 59 (1971) 368.
- 7) W.D.Smith and C.E.Land, Appl.Phys.Lett. 20 (1972) 169.
- 8) C.E.Land and W.D.Smith, Appl.Phys.Lett. 23 (1973) 57.
- 9) A.Kumada, G.toda and Y.Otomo, Proc.5th Conference on Solid State Devices (1974) p.150.
- 10) F.Micheron, Proc.5th Conf.Solid State Devices (1974) p.146.
- 11) W.Endo, J.Inui and K.Hirata, Proc.6th Conf.Solid State Devices (1975) 93.
- 12) C.E.Land and P.S.Peercy, Information Display (1977) 20.
- 13) S.G.Varnado and W.D.Smith, IEEE J.Quantum Electron., 8 (1972) 88.
- 14) P.D.Thacher and C.E.Land, 1971 WESCON Tech.paper, p.31.
- 15) C.E.Land and P.D.Thacher, Proc.IEEE 57 (1969) 751.
- 16) J.R.Maldonado and A.H.Meitzler, IEEE Trans. on Electron Devices ED-17 (1970) 148.
- 17) 大野留治, エレクトロセラミクス 9 月号 (1978) 9.
- 18) D.Chen and N.Marzwell, " An Investigation of PLZT for Integrated Optics", distributed by National Technical Information Service, No. AD-A009102 (1975).
- 19) C.Feldman, Rev.Sci.Instrum. 26 (1955) 463.
- 20) A.Moll, Z.angew.Phys. 10 (1958) 410.
- 21) O.Roder, Z.angew.Phys. 12 (1960) 323.
- 22) A.E.Feuersager, A.K.Hagenlocher, and A.L.Solomon, J.Electrochem.Soc. 111 (1964) 1387.
- 23) YU.Ya.Tomashpol'skii, and M.A.Sevost'yanov, Sov.Phys.Crystallogr. 19 (1975) 644.
- 24) Yu.Ya.Tomashpol'skii, M.A.Sevostianov, M.V.Pentegova, L.A.Sorokina, and Yu.N.Venevtsev, Ferroelectrics 7 (1974) 257.
- 25) R.Vu huy dat and C.Baumberger, Phys. Status Solidi 22 (1967) K67.
- 26) Y.Shintani and O.Tada, J.Appl.Phys. 41 (1970) 2376.
- 27) S.Iida and S.Kataoka, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 391.
- 28) D.W.Chapman, J.Appl.Phys. 40 (1969) 2381.

- 29) R.B.Atkin, *Ferroelectrics* 3 (1972) 213.
- 30) B.S.Sharuma, S.F.Vogel, and P.I.Prentky, *Ferroelectrics* 5 (1973) 69.
- 31) S.F.Vogel and I.C.Barlow, *J.Vac.Sci.Technol.* 10 (1973) 381.
- 32) W.Spence, P.M.Miller, and N.Wu., *Ferroelectrics* 5 (1973) 201.
- 33) W.J.Takei, N.P.Formigoni, and M.H.Francombe, *Appl.Phys.Lett.* 15 (1969) 256.
- 34) S.Y.Wu, W.J.Takei, and M.H.Francombe, *Ferroelectrics* 3 (1972) 217.
- 35) W.J.Takei, S.Y.Wu, and M.H.Francombe, *J.Crystal Growth* 28 (1975) 188.
- 36) M.H.Francombe, *Ferroelectrics* 3 (1972) 199.
- 37) S.Fukunishi, A.Kawano, N.Uchida, and J.Noda, *Proc.6th Internal.Vacuum Congr.* (1974) p.749.
- 38) S.Takada, M.Ohnishi, H.Hayakawa, and N.Mikoshiha, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974) 490.
- 39) R.H.Deitch, E.J.West, T.G.Giallorenzi, and J.F.Weller, *Appl.Opt.* 13 (1974) 712.
- 40) A.Okada, *Ferroelectrics* 14 (1976) 739.
- 41) S.Miyazawa, *Appl.Phys.Lett.* 23 (1973) 198.
- 42) S.Miyazawa, K.Sugii, and N.Uchida, *J.Appl.Phys.* 46 (1975) 2223.
- 43) P.K.Tien, S.Riva-Sanseverino, and R.J.Martin, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974) 503.
- 44) A.A.Ballman and H.Brown, *J.Crystal Growth* 30 (1975) 37.
- 45) S.Kondo, S.Miyazawa, S.Fushimi, and K.Sugii, *Appl.Phys.Lett.* 26 (1975) 489.
- 46) S.Miyazawa, S.Fushimi, and S.Kondo, *Appl.Phys.Lett.* 26 (1975) 8.
- 47) A.A.Ballman and H.Brown, *J.Crystal Growth* 29 (1975) 289.
- 48) S.Fushimi and K.Sugii, *J.Appl.Phys.* 13 (1974) 1895.
- 49) I.P.Kaminow and J.R.Carruthers, *Appl.Phys.Lett.* 22 (1973) 326.
- 50) L.M.Reiber, D.B.Ostrowsky, J.Y.Robic, and M.Papuchon, *Proc.6th Internal. Vacuum Congr.* (1974) 697
- 51) J.M.Hammer and W.Phillips, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974) 545.
- 52) R.V.Schmidt and I.P.Kaminov, *Appl.Phys.Lett.* 25 (1974) 458.
- 53) V.Ramaswam, *Appl.Phys.Lett.* 21 (1972) 183.
- 54) A.Ishitani and M.Kimura, *Appl.Phys.Lett.* 29 (1976) 289.
- 55) A.A.Ballman, H.Brown, P.K.Tien, and R.J.Martin, *J.Crystal Growth* 20 (1973) 251.
- 56) T.Mitsuya, K.Wasa, and S.Hayakawa, *J.Crystal Growth* 41 (1977) 151.
- 57) D.A.Payne and J.L.Mukherje, *Appl.Phys.Lett.* 29 (1976) 748.
- 58) M.Adachi, M.Hori, T.Shiosaki, and A.Kawabata, *Japan.J.Appl.Phys.* 17 (1978) 2053.
- 59) K.Tanaka, Y.Higuma, K.Yokoyama, T.Nakagawa, and Y.Hamakawa, *Japan.J.Appl.Phys.* 15 (1976) 1381.
- 60) M.Oikawa and K.Toda, *Appl.Phys.Lett.* 29 (1976) 491.
- 61) A.Okada, *J.Appl.Phys.* 48 (1977) 2905.
- 62) Y.Shintani, K.Sato, M.Sakamoto, H.Fukuda, and O.Tada, *Japan.J.Appl.Phys.* 17 (1978) 537.
- 63) J.Thomas Cutchen, J.O.Harris, Jr., and G.R.Laguna, *Appl.Opt.* 14 (1975) 1866.

第 2 章 PLZT 薄膜の作製 (多結晶膜)

2.1 高周波スパッタリング法

2.1.1 高周波スパッタリング法の特徴

複合酸化物強誘電体である PLZT 薄膜を作製するために高周波二極スパッタリング法を用いた。この理由としては次のようなスパッタリング法の特徴¹⁾が PLZT 薄膜の作製に適していると考えたからである。

- (1) 高周波スパッタリング法は高融点物質でも低温のままスパッタでき、ターゲット材料が絶縁体であってもよい。
- (2) 放電用ガス (雰囲気ガス) のアルゴンに酸素、窒素を適量混入して、反応性スパッタリングができるので、酸化物をスパッタリングするのに適している。
- (3) 化合物もほとんど組成比を変えずに薄膜にできる。
- (4) ターゲット材料の選択範囲が大きい。すなわち化合物状でも、それらの成分からなる複数ターゲットでもよい。また形状は板状でも粉末であってもよい。
- (5) 膜厚制御は放電電流もしくは電力とスパッタ時間、雰囲気ガスの組成比によって決まり、再現性がよい。
- (6) 膜の基板との付着力は真空蒸着に比べて非常に強い。
- (7) スパッタされた原子は数 eV から 100 eV ぐらいのエネルギーを持ち (平均 10 eV 前後) 蒸発原子の熱エネルギーの 0.1 ~ 0.2 eV (2000°K の蒸発源からの蒸発原子は約 0.2 eV のエネルギーをもつ) に比べて約 100 倍大きい。そのため結晶成長のための基板温度が蒸着の場合に比べて低くてもよい可能性がある。
- (8) スパッタリングは蒸着に比べると多方面から原子が入射するため回り込みがよいので塵埃に基づくピンホールの発生が少ない。
- (9) 膜の表面の平坦性が、気相、液相成長に比べかなりよい。

しかしながらスパッタリング法の欠点としては、膜の成長速度が他の方法と比べかなり小さいこと、雰囲気ガスの Ar 原子が膜の中に取り込まれること

などが考えられる。

2. 1. 2 高周波スパッタリングの動作機構^{2.3)}

代表的なプレーナ形高周波スパッタ装置は、スパッタ室、排気系、ガス導入系および高周波電源の四つの系から構成される。そしてスパッタ室内のターゲットと基板との間に高周波(13.56 MHz)電圧が印加される。スパッタリング動作機構はTsuiによって説明されている。それによるとプラズマ中の電子とイオンはターゲット表面のrf電圧による電界の方向に応じて移動するが、電子とアルゴンイオンの単振動の振幅はそれぞれ数メートル、数マイクロンとなり、rf電界に応じた運動するのは電子のみであるといっている。

つぎにターゲットに負バイアス電圧が誘起されるようすはFig. 2.1によりつぎのように説明できる。ターゲット表面にrf電圧が現われると、プラズマに対し正電位の半周期には電子が流入し、負の半周期には電子は反発され、わずかのイオンが流入するだけである。ターゲット表面がDC的に絶縁されていると、電子はターゲット表面に蓄積する一方で、やがてこの過剰電子のために誘起された負バイアスに

より電子は反発され、イオンが引き寄せられるようになる。こうして一周期にターゲットに流入する電子とイオンの総数が等しくなって定常状態に達する。定常状態では荷電粒子の運動は直流バイアスのかかった電界の加速を受けることになる。実際のスパッタ装置では電子がターゲットに到着する

に要する時間は 10^{-9} 秒、13.6 MHzのrfに対して、すなわち約 $\frac{1}{100}$ 周期、イオンのそれは 10^{-6} 秒すなわち約10周期である。したがって定常状態では電子はターゲット電圧が正になるわずかの時間だけターゲットに流入するのに対し、イオンは常にターゲットに衝突している。それゆえ、イオンの運動からみれば直流スパッタリングと変わらない。このときFig. 2.1からわかるように、負バイアスはターゲットに印加されるrf電圧にほぼ等しい。

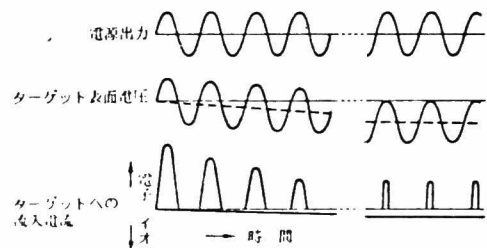


Fig. 2.1 高周波スパッタリングにおけるターゲット電圧と流入電流波形

2.2 作製方法

2.2.1 作製装置

スパッタ装置は日電バリアン社のFP-2/高周波スパッタ装置(最大出力:300W)を用いた。基板ホルダーはステンレス板で作り、スパッタ室の上部に取り付けてある。これは後で述べるようにターゲットに粉末材料を用いているからである。スパッタ装置とその概念図をFig.2.2に示し、Fig.2.3に

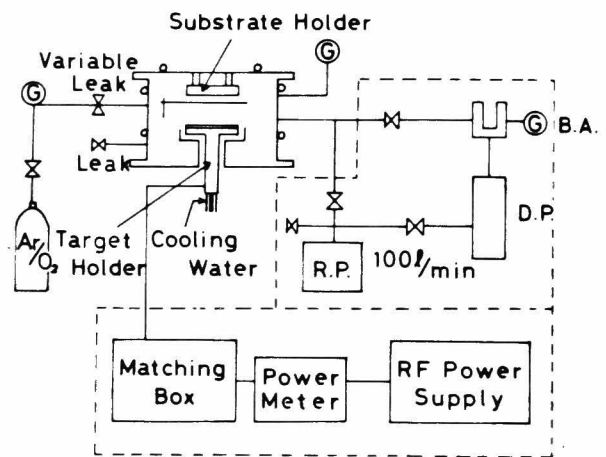
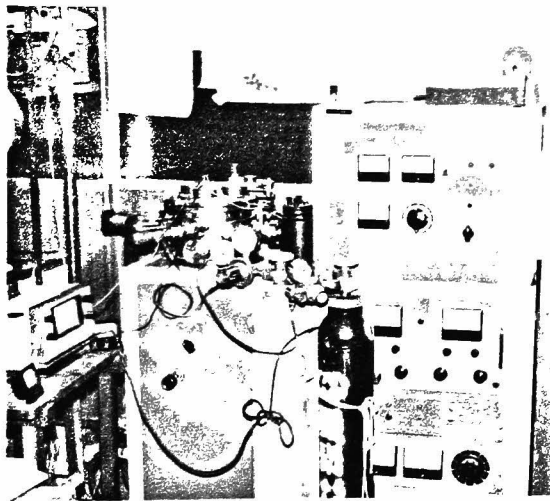


Fig. 2.2 スパッタ装置とその概念図

スパッタ室内の様子を示す。フロメールアルメル熱電対はFig.2.3に示すように制御用と検出用の2組を用い、毎回の実験に対して再現性よく温度検出できるように固定している。ヒーターはカンタル線(0.5mmφ)を用いアルミナ絶縁管で基板ホルダーと絶縁している。TC1の熱電対で測定して約750°Cまで基板温度を上げることが可能である。ヒーターを使用する前にカンタル線の表面を酸

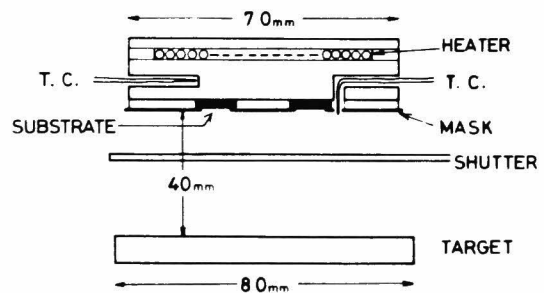


Fig. 2.3 スパッタ室内

化させておくと長時間、高温の使用に耐える。この処理を施さないとカンタル線の寿命が短い。雰囲気ガスはArとO₂であり、2つのバリアブルリーフバルブ (Fig 2.2には記入していない) で希望するArとO₂比が得られるようになっている。

2.2.2. ターゲット

ターゲットとしてPLZT粉末 (セラミックスを砕いたもの、あるいは仮焼成の粉末) を主に用いたが、他に組成元素の酸化物を混合した粉末も用いた。円板状のセラミックスタターゲットはスパッタリング中に割れてしまい使用できなかった。これはスパッタ電力が3.6~4.6 W/cm²とかなり大きく、セラミックス板の表と裏とで温度差が生じ熱膨張の違いによって割れると思われる。これを防ぐにはセラミックス板の厚さを薄くしてそしてできるだけセラミックスを粗に焼結する必要がある。

粉末ターゲットであるので、化学量論組成よりも過剰のPbOを容易に添加できる。スパッタリング中のPbOの不足を補うために数wt.%のPbOを添加し、PbOの効果と調べた。

粉末を入れるターゲット皿はステンレス、チタンそして石英で作ったものを用いた。石英皿は後で述べる条件のもとではPLZTが作製できなかったため、主にステンレスあるいはチタンで作った皿を用いた。ステンレス皿は皿の縁がスパッタされる可能性があり、PLZT成分元素の一つであるチタンの板で作った皿を、後には使うことにした。

2.2.3 基板

基板として光学的測定用として溶融石英、電氣的測定用としてPt板 (厚さ50μ~30μ) を用いた。その他溶融石英上にSnO₂を蒸着したものを使った。基板として必要な条件は約600°Cぐらいの温度にも耐えることとそのような温度でもPbと反応しにくいことである。

基板の有機物を除去するために洗浄液 (スキヤット) に浸し、その後脱イオン水でよく洗った。

2.2.4. スパッタリング

スパッタリングの手順は次のとおりである。

- (1) 基板とターゲットを取り付けた後、真空度が 5×10^{-5} Torr以下になるまで真空に引き、基板温度を上げる。
- (2) 基板温度が一定になった後、ArとO₂のガスをバリアブルリーフバルブを開き導入する。そのときArとO₂のそれぞれのポンベの2次圧は一定にしておき、バリアブルリーフバルブでArとO₂の比を決める。B-Aゲージで 5×10^{-4} Torrのガス圧にする。
- (3) ショルツゲージで約 7×10^{-2} Torrのガス圧になるようにメインバルブを調節する。
- (4) ターゲットをプリスパッタリングを行ない、放電が安定した後(約10分)、スパッタリングを開始する。放電の状態はメインバルブによりガス圧を変えることにより調整できる。陽極電流が最大、反射波が最小になるようにインピーダンス整合器とガス圧で制御が可能である。

2.2.5. スパッタリング条件

スパッタリング状態を決める要因としては入力電力(入射波電力-反射波電力)、陽極電圧と電流、雰囲気ガス圧とその組成比(Ar/O₂比)、基板温度として基板とターゲット間隔などである。代表的な値をTable 2.1に示す。

Table 2.1 スパッタリング条件

SPUTTERING CONDITIONS	
Target rf potential	1.8 kV
rf power	3.6 W/cm ²
Target-substrate distance	3.5 cm
Gas contents	Ar/O ₂ (50/50)
Total gas pressure	7×10^{-2} Torr
Substrate temperature	480 - 680°C
Deposition rate	60 Å/min

2.3 作製結果及び考察

2.3.1 基板温度と薄膜

前に述べたスパッタリング条件を用いて作製した薄膜の結晶構造をX線回

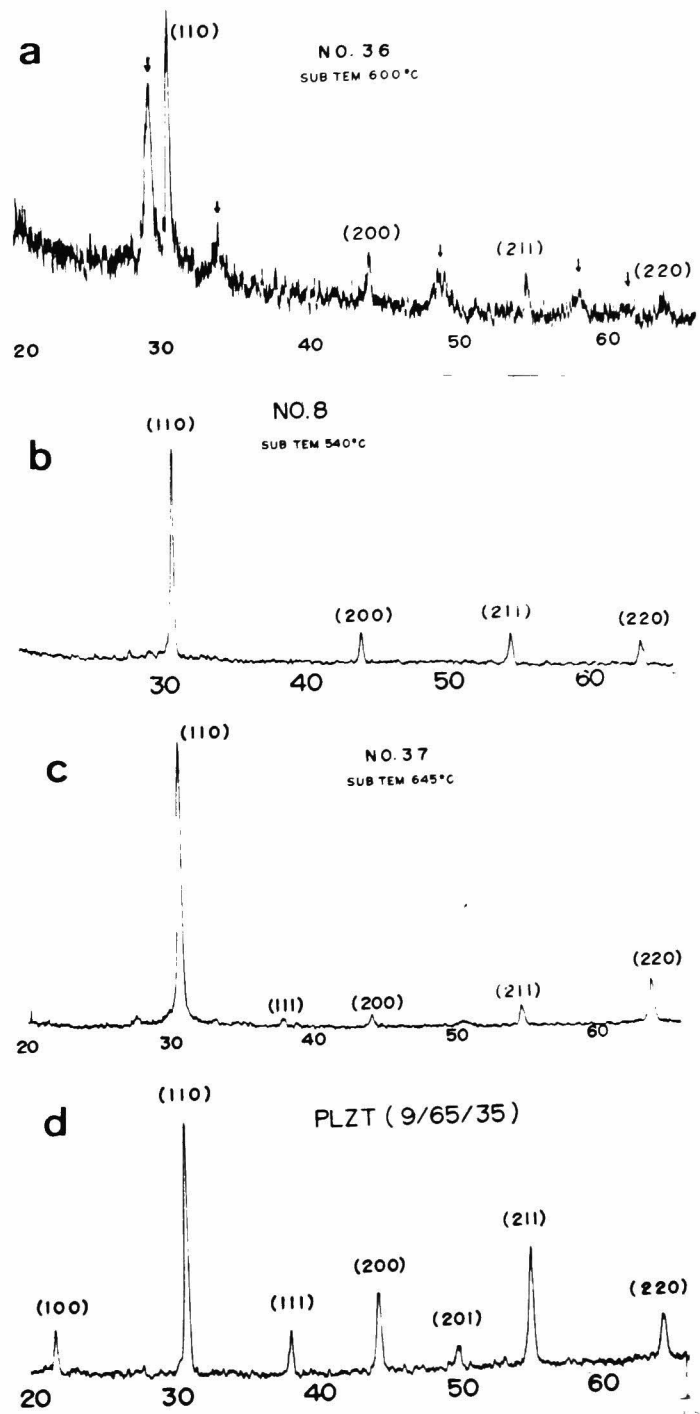
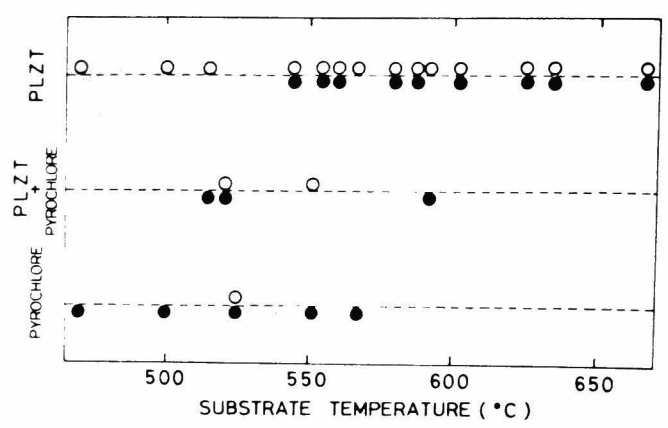


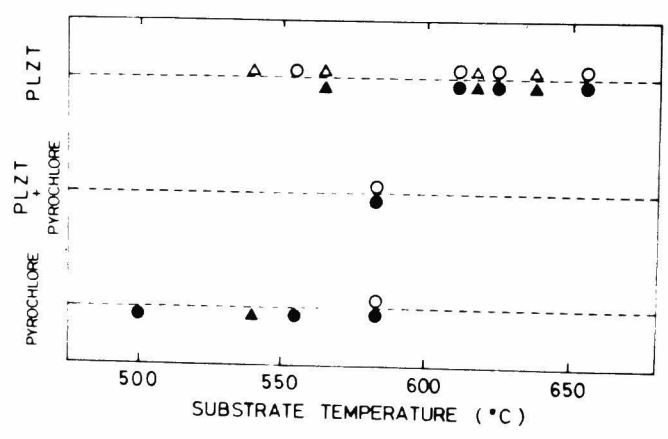
Fig. 2.4 X線回折パターン
 (a) 矢印がハロクワ型, (b)(c) 石英基板上的PLZT薄膜
 基板温度はそれぞれ 540°C, 645°C, (d) はターゲットに用いた
 PLZT粉末

析で調べると、基板温度により薄膜の構造が3つの領域に大別される。すなわちPLZTであるペロブスカイト型、 $Pb_2Ti_2O_7$ 型に相当するパイロフロア型^{4,5)}およびペロブスカイト型とパイロフロア型の両方が共存している場合である。これらの代表的なX線回折パターンをFig. 2.4に示す。基板温度を変え、他のスパッタリング条件を一定にして作製した結果をFig. 2.5に示す。

(a)はペロブスカイト型とパイロフロア型が共存する薄膜の回折パターンであり、矢印がパイロフロア型の回折線に相当する。(b)と(c)がPLZT薄膜のX線回折パターンであり、基板温度はそれぞれ540°Cと645°Cである。一般に(110)の配向を示す傾向があり、基板温度が高くなると共に配向性は強くなっている。(100)と(111)の回折ピークは弱い。(d)はターゲットのX線回折パターンである。酸化物混合のターゲットの場合も同様の結果である。Fig. 2.5の(a)はターゲット(9/65/35)に PbO を8wt.%添加した場合であり、横軸に基板温度、縦軸に薄膜の結晶構造を示す。スパッタリングで得られた薄膜がPLZT(ペロブスカイト型)であれば上側に記入し、パイロフロア型であれば下側に記入している。そして両方の型が共存する薄膜は中間に記している。白丸はPt基板であり、黒



(a) PbO 8 wt.% 添加, ○ Pt 基板
● 石英基板



(b) PbO 3 wt.% 添加, PbO 無添加
△ Pt 基板 ○ Pt 基板
▲ 石英基板 ● 石英基板

Fig. 2.5 基板温度と薄膜の結晶構造

丸は溶融石英基板を示している。この図から明らかのようにPt基板の場合には $480^{\circ}\text{C} \sim 680^{\circ}\text{C}$ の温度領域にわたってPLZTのペロブスカイト型ができている。また溶融石英基板の場合は約 550°C よりも基板温度が高ければPLZT薄膜が得られ、 500°C 以下であればパイロフロア型の膜が得られる。そして $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲では、ペロブスカイト型とパイロフロア型の共存するX線回折パターンが見られる(Fig. 2.4(a))。同様なことが3wt%のPbOを添加した場合にも見られる。それをFig. 2.5(b)にPbOを添加しない場合の結果と共に示してある。ターゲットにPbOを添加しない場合でも、基板温度を約 600°C より高くすることによりPLZT薄膜を得ることが可能である。PbOの添加の効果は後の節においてふれる。Pt基板の方が石英基板よりも低い温度でPLZTができるということは、Pt板が結晶性をもっているということによるためか、あるいは同時に製作しても熱伝導の差で石英基板表面よりもPt板表面の温度が高くなっているためであると思われる。

PLZT膜が得られる基板温度以下であるとパイロフロア型が得られるが、このパイロフロア型はペロブスカイト型の準安定状態である。しかし約 500°C の基板温度でパイロフロア型の膜が成長すると、その後の熱処理などによりペロブスカイト型の膜にするのはFig. 2.6に見られるように困難であった。基板温度が 500°C 以上で作った薄膜のうちパイロフロア型とペロブスカイト型の共存するものを空气中、あるいはPbO雰囲気中で $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で数時間熱処理を行なったがパイロフロア型を完全にPLZTに変換することは困難であった。

Fig. 2.6の PbO_2 の回折パターンは熱処理により消えているが、パイロフロア型に相当する回折ピークは残っている。PLZT膜がこのようなパイロフロア型の準安定状態の結晶をもつという成長機構を有していることが、PLZT膜を作製する条件を決定するのをより複雑にした。また基板温度が 500°C 以下になるとアルファスの膜が得られる。

Fig. 2.7に得られた薄膜のSEM写真を示す。基板温度が高いと粒径が大

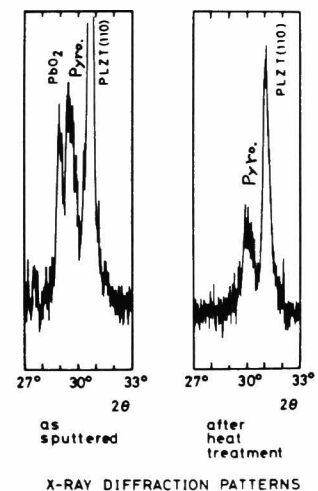
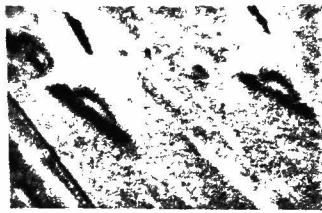


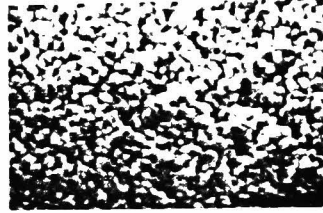
Fig. 2.6 熱処理効果

きくなっているのが見られる。また熱処理を行なうことにより粒成長が見られた。



No. 31
(525°C)

1 μ m



No. 47
(635°C)

1 μ m

Fig. 2.7

電子顕微鏡写真

Pt基板上的PLZT薄膜

2.3.2 PbO添加による作製条件の変化

ターゲットに化学量論組成のPLZT以外に過剰のPbOを添加することにより、PLZTを得るのに必要な基板温度が低くなること(2.3.1)で述べた。また添加するPbOの必要量はどのくらいであるかを調べた。PbOの添加量を0, 0.5, 1.5, 3.0, 8.0%と変え、また基板温度も500, 550, 620°Cと変化させてPLZT膜を作製した。この場合他の条件は一定になるように注意してある。その結果をFig. 2.8に示す。基板温度が620°CでPbOの添加量が0.5%の条件で作製した膜はPLZTとパイロフロア型が共存している。この膜の成長速度は他の成長速度(約60 Å/min)と比べ約半分になっている。なんらかの原因でスパッタリング状態が変化したためにPLZTとパイロフロア型の膜になったものと思われる。そこでこれ以外の膜についての結果を見ると次のような結論になる。PbOを添加することにより成長温度を低くできる。必要な

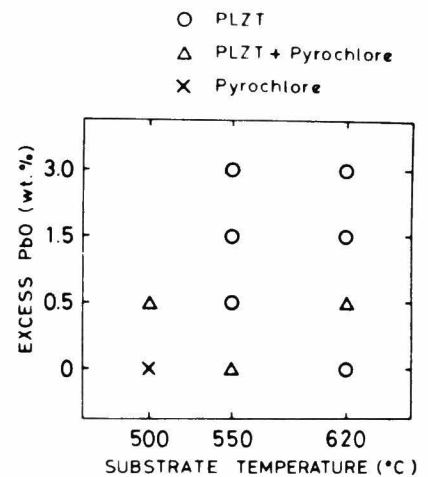


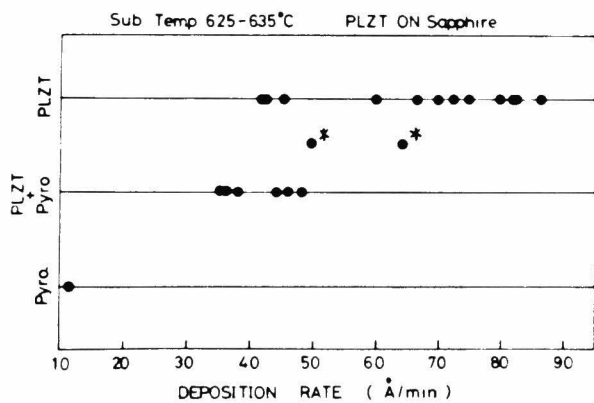
Fig. 2.8 PbOの添加量と基板温度による薄膜の結晶構造

PbOの添加量は基板温度によって変化する。それゆえ620°Cぐらいの温度ではPbOがなくてもPLZTは得られる。またPbOが8 wt.%および20 wt.%添加した場合も結果は3 wt.%添加した場合と同じであったことから、PLZTを得るということにおいてはPbOの上限はないようである。これらのことよりPbOはフラックス的な働きをしてゐるように思われる。

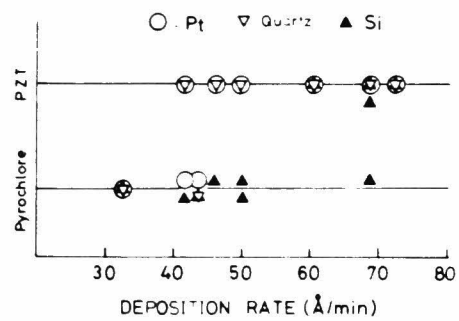
2.3.3 成長速度と薄膜作製条件

基板温度を600°C以上に保っている場合でも、結果として成長速度が約50 Å/min以上でないとはペロブスカイト型の膜は得にくくなる。これをFig. 2.9 (a), (b) に示す。(a) は基板温度が625~635°Cの範囲にあり、基板はサファイアで雰囲気ガスをFig. 2.10のように変えることにより、成長速度を変化させている。(b) は石英, Pt基板以外にSi基板の場合も示しており、PZT膜の結果である。基板温度は約600°Cであり、雰囲気ガス比(Ar/O₂比)を50/50と一定にしている。(b)の場合、成長速度の変化を生ずる原因は明らかでないが、スパッタリングの電力の一部がターゲット以外の部分に消費されたためと思われる。

このような結果が生じる原因としては次のようなことが考えられる。PLZT(あるいはPZT)を作製するには、ホットプレス法では1100°Cで16時間、2000 psiの圧力を加えている⁶⁾。酸化物組成からPZTが生じるまでの反応の過程をみてもFig. 2.11⁷⁾に示すように540°C(2時間)で



(a) サファイア基板上的場合
(*はペロブスカイト型からPZTへの過渡期が見られる)



(b) Pt, 熔融石英, Si 基板上の場合
基板温度約600°C

Fig. 2.9 成長速度と薄膜の結晶構造

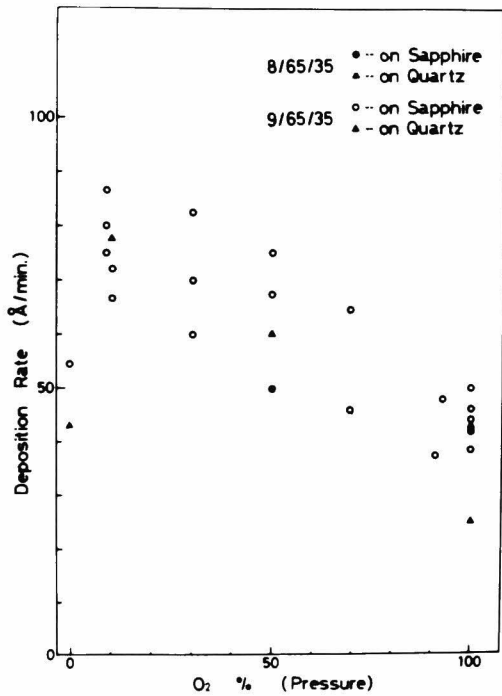


Fig. 2.10 Ar/O₂比と成長速度

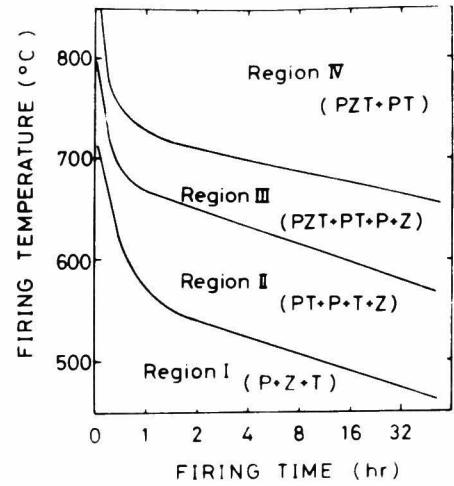
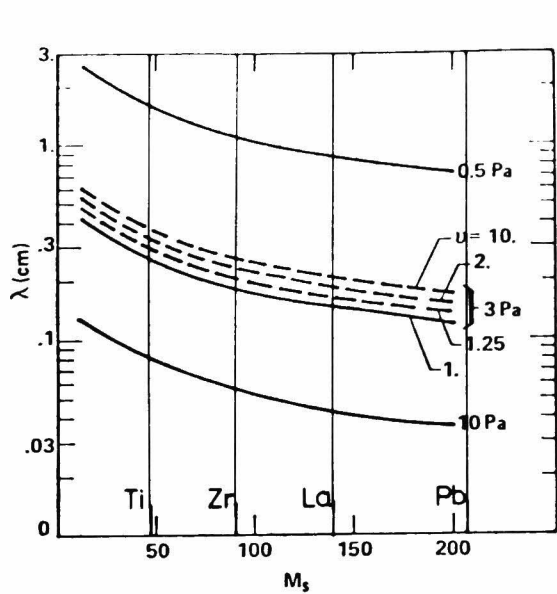
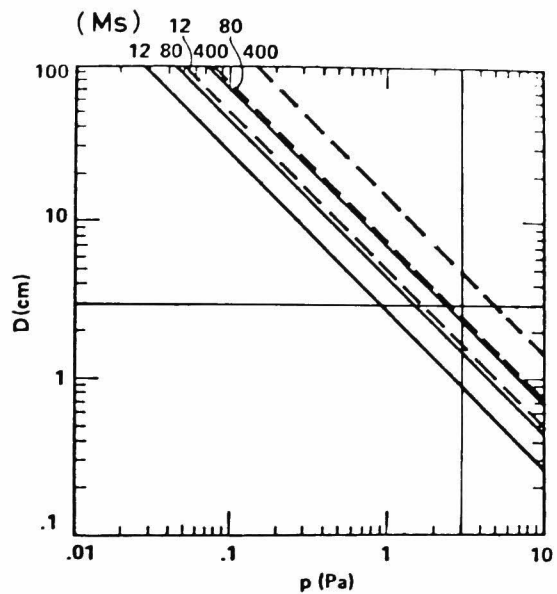


Fig. 2.11 PbO-TiO₂-ZrO₂系
反応過程
(P...PbO, T...TiO₂, Z...ZrO₂
PT...PbTiO₃, PZT...Pb(Zr,Ti)O₃)

PZTの組成が出現する。そして770°C(2時間)以上でPZTとPbTiO₃だけになる。よってPLZT(あるいはPZT)だけの組成を得るためには反応温度が1100°Cぐらいの高温が必要になるのである。ところがスパッタリング法では基板温度が550°Cぐらいの低温でPLZTが得られる。このことから基板のヒータ以外から反応に必要なエネルギーはスパッタされた粒子の持つ運動エネルギーから供給されているものと考えられる。通常スパッタされた粒子の持つエネルギーは平均10eV前後といわれているが、スパッタされる粒子の質量と雰囲気ガスの圧力により、スパッタされた粒子が基板に到達するときにもっているエネルギーが異なる⁸⁾。Arガス雰囲気⁸⁾のガス圧とスパッタされた粒子の質量により粒子の平均自由行程はFig. 2.12(a)で表わされ、これらの粒子が基板に到達するまではAr原子と衝突して初期のエネルギーを失ってしまう間に進む距離がFig. 2.12(b)に示されている。これから3Pa(2.25×10⁻²Torr)以上の圧力では移動距離が約4cm以下になり、スパッタされた粒子の運動は4cm以上で主に拡散によっており、粒子から熱エネルギー以上のエネルギーは期待できないことになる。



(a) 各元素の平均自由行程(λ)
 (実線は異なるArガス圧での平均速度をもつ原子に対してであり、点線は平均速度の10倍の速度をもつ原子に対するλである)



(b) 各質量(Ms)の原子がターゲットから垂直に、初期のエネルギーを失うまで移動する距離
 (実線,点線はそれぞれ初期のエネルギーが5eV, 1000eVのとき)

Fig. 2.12 スパッタされた粒子の平均自由行程及び到達距離⁸⁾

我々の実験の場合、ターゲットから基板までの距離は3.5~4cmであるから粒子から運動エネルギーを得る境界からである。それゆえ初期エネルギーが小さいとPLZTが成長するのに必要なエネルギーが得られなくなり、また基板に到達する量も少なくなり成長速度が小さくなると思われる。Fig. 2.12 (b) からわかるように質量の大きな原子 (PLZTの場合Pb) ほど到達距離が長くなり、エネルギー供給源となり得る。このことからPbが成長機構に重要な働きをしいるように考えられる。また真空度が 5×10^{-1} Pa (3.75×10^{-3} Torr) でスパッタリングできるマグネトロンスパッタリングのようなものの方がスパッタされた粒子のもつエネルギーが有効に利用でき、基板温度を低くできる可能性がある。

2.4 まとめ

1. rfスパッタリング法を用いて、PLZT薄膜を作製する方法及び条件を

確立することができた。

2. 重要なパラメータとして基板温度があり、この温度の違いにより PLZT (ペロブスカイト型)、PLZT とパイロクロア型、パイロクロア型を主としたアモルファスが得られる。例えば、石英基板上では 550°C 以上では PLZT が得られ、 500°C 以下ではパイロクロア型、 $550 \sim 500^{\circ}\text{C}$ では PLZT とパイロクロア型の共存した膜が得られる。一度パイロクロア型が得られると熱処理により PLZT を得るのは困難であった。
3. 基板の種類により、境界温度は異なる。Pt 基板では 480°C 以上で PLZT が得られている。
4. 他の重要なパラメータとして、成長速度があり、PLZT を得るには基板温度が約 600°C で約 $50 \text{ \AA}/\text{min}$ の成長速度が必要である。この成長速度依存性はスパッタされた粒子の初期エネルギーの大きいことが PLZT を得るために必要なことを間接的に表わしているようである。
5. PbO を化学量論組成よりも過剰にターゲットに添加することにより、PLZT 膜を得る基板温度を低くできる。これは PbO がフラックス的な働きをしていることを示している。PbO は数 wt.% あれば十分である。
6. PLZT 膜はアモルファス基板上などでは (110) の配向を示し、基板温度の上昇に伴ない配向の度合いが強くなる。
7. 成長速度は Ar/ O_2 比が増加するに従い大きくなり、結晶性、配向性が良くなる。

第 3 章 PLZT 薄膜のエピタキシャル成長

3.1 序

PLZT は本来、多結晶（セラミック）でありながら、可視から赤外領域において透明であるということが特徴の 1 つであった。⁶⁾ このことは単結晶を作製することが非常に困難であるために、多結晶の状態で使用に耐えうる材料が要求されていることを示すものであり、工学的な観点からの要求である。しかしながら材料の持つ性質を研究する場合や、また有効にその特性を利用しようとするならば多結晶よりも単結晶の方が良いのは言うまでもないことである。従来 PZT 系の酸化物強誘電体の単結晶を成長させる研究が試みられた例はあるが、⁹⁻¹²⁾ 大きく良質な結晶は得にくいようである。

ところが rf スパッタリング法を用いて PLZT 単結晶膜が容易に得られることが明らかになった。このような方法を用いた PLZT のエピタキシャル成長は Higuma らが (100) SrTiO₃ 基板を用いて試みている。¹³⁾ しかし著者らは SrTiO₃ 基板以外にもサファイアの (0001) と (0112) 面を用いて、PLZT のエピタキシャル成長が可能であることを明らかにし、基板温度、基板方位と成長層との関係を明らかにした。¹⁴⁾ また GaP, GaAs, Si などの半導体基板への PLZT, PZT のエピタキシャル成長の可能性についても検討を行なった。

PLZT などの PZT 系酸化物強誘電体のエピタキシャル成長が可能であることの意義としては次のようなことが考えられる。

(1) PLZT のようにバルク単結晶が得にくい物質では、このようなヘテロエピタキシャル成長の方法を用いて単結晶が得られる。このことは他の同じような物質についての単結晶膜を得る指針となる。

(2) 従来単結晶が得にくいため、決定できなかった物理的な定数の研究に適用できる。

(3) 光導波路を用いた光機能素子として用いる場合には、単結晶の方が光散乱が小さくてよい。

(4) 基板の方位面を変えることにより、応用に適する望みの結晶面が容易

に得られる。

- (5) ホットプレスなどで問題となる粒界の問題がなくなる。

3.2 基板の選択

エピタキシャル成長を行なうときには基板の選択が重要な要素になり、それによってエピタキシャル成長が可能かどうか左右されてくる。また目的に応じた選択も必要になってくる。以下にPLZT膜のエピタキシャル成長を行なう場合の基板の選択の基準となることを述べる。

- (1) 基板とPLZTとの間のmisfitが小さいこと。
- (2) 熱膨張係数がPLZTと同じか、それよりも大きいこと(クラックを防ぐため)。
- (3) 屈折率がPLZT ($n \approx 2.5$)よりも小さいこと(光導波が可能)。
- (4) 良質の大きな単結晶が容易に入手できるもの。
- (5) PLZTと界面で反応せず、 O_2 や H_2O に対し化学的に安定なもの。
- (6) 可視、赤外領域($\lambda \geq 3800 \text{ \AA}$)で透明なもの。
- (7) 室温で常誘電体であり、 ϵ や電気光学効果の小さなもの。
- (8) なるべく熱伝導のよいもの。

このようなことを考慮すると $SrTiO_3$, $KTaO_3$, サファイア, スピネル, MgO などが考えられる。それらの内で(100) $SrTiO_3$, (0001)と(0112) サファイアを用いてエピタキシャル成長を試みた。Table 3.1 に用いた

Table 3.1 Lattice constants and structures of PLZT¹⁷⁾ and substrates*

crystal	(h k l)	lattice constant \AA	structure
$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$		4.08 (9/65/35)	perovskite(pseudocubic)
sapphire	(0001) (0112)	a=4.759, c=12.991	α - Al_2O_3 (rhombohedral)
$SrTiO_3$	(100)	3.9051	perovskite(cubic)
GaP	(111)	5.448	zinc-blende(cubic)
GaAs	(100)	5.6534	zinc-blende(cubic)
Si	(100), (111)	5.4301	diamond(cubic)

* from ASTM cards

基板を示す。サファイアと SrTiO_3 は光学的性質の研究以外に光学的な応用(光導波機能素子やディスプレイ装置など)の研究のために用いた。また Si , GaP , そして GaAs の半導体基板をも用いている。これらの基板は PLZT の自発分極と半導体との組み合わせによる新しい電子素子への応用の可能性を追求するために用いた。

Table 3.2 にそれぞれの材料の物理定数を示すが、¹⁵⁾ サファイアは特に(2), (4), (7)の点で, SrTiO_3 は(1), (3)の点で PLZT の基板として適していることがわかる。

サファイアの(0001)と(0112)基板は市販されている片面鏡面のウエーハを用い, 脱脂処理を施した後に脱イオン水で洗浄した。 SrTiO_3 基板についてはバルクの SrTiO_3 (中住クリスタル製)の(100)面をX線ラウエ写真法で決定し, ウエーハ状に切り出した後に $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末で研磨した。 Si 基板は市販のものを用い, Si 基板上の SiO_2 を除去するために薄い HF でエッチングを行なった。 GaAs と GaP は研磨した後, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ と $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{HCl} = 2 : 1 : 2$ でそれぞれエッチングを行なった。

Table 3.2 基板用材料の物理定数

Crystal	PLZT(9/65/35) ⁶⁾	Sapphire	SrTiO_3	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Si	GaAs	GaP
Structure	perovskite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	perovskite	spinel	zinc-blende	zinc-blende	zinc-blende
Lattice constant (Å)	4.08 ¹⁷⁾	a=4.76 * c=12.99	3.904	8.02	5.4301*	5.6534*	5.448*
Refractive index (0.63 μm)	2.5	1.765 (c) 1.757 (c)	2.3778	1.724	4.00 (0.62 μm)	3.746 (0.653 μm)	3.46 (0.6 μm)
Thermal conductivity (cal/cm \cdot sec. $^\circ\text{C}$)		0.06 (c) 0.055 (c)	0.047	0.033	0.309	0.193	
Density (25 $^\circ\text{C}$)	7.845	3.98	5.122	3.61	2.329	5.32	
Linear thermal Expansion coefficient (10 $^{-6}/^\circ\text{C}$)	5.2 (romb.) 5.4 (>100 $^\circ\text{C}$)	6.7 (50 $^\circ\text{C}$, c) 5.0 (50 $^\circ\text{C}$, c)	9.4	8.5 (25-800 $^\circ\text{C}$)	4.2 (25 $^\circ\text{C}$)	5.7	5.3
Melting point ($^\circ\text{C}$)		2030	2080	2130	1420	1238	1450-1500
Energy gap (eV)	3.3	7	3.22, 3.37		1.09	1.40, 1.430	2.25, 2.65

* from ASTM cards

3.3 成長条件

スパッタリング条件を Table 3.3 に示す。多結晶膜を作製するときとは違って基板温度を 600°C 以上にしているが、他の条件はほとんど同じである。基板温度が高いのでターゲットには化学量論組成よりも過剰の PbO を添加していない。不純物である Fe の混入を極力防ぐために、ターゲット粉末を入れる皿は従来のステンレス皿から、 Ti の板を用いた皿に代えた。雰囲気ガスは従来の Ar/O_2 比が $50/50$ から、 Ar/O_2 比 $90/10 \sim 50/50$ の間で行ない、ガス比による堆積速度は基板温度が 620°C で $80 \text{ \AA}/\text{min} \sim 60 \text{ \AA}/\text{min}$ となった (Fig. 2.10)。

Table 3.3 スパッタリング条件

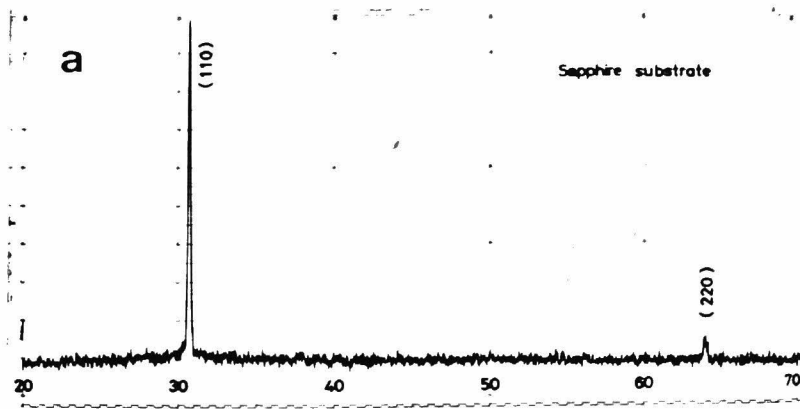
SPUTTERING CONDITIONS	
Target compositions	9/65/35 (La/Zr/Ti) 8/65/35 0/65/35
Target rf potential	1.8 kV
rf power	4.6 W/cm ²
Target-substrate distance	3.5 cm
Gas contents	Ar/O_2 (90/10-50/50)
Total gas pressure	7×10^{-2} Torr
Substrate temperature	600°C 700°C
Deposition rate	$80 \text{ \AA}/\text{min}$ $40 \text{ \AA}/\text{min}$

3.4 結果

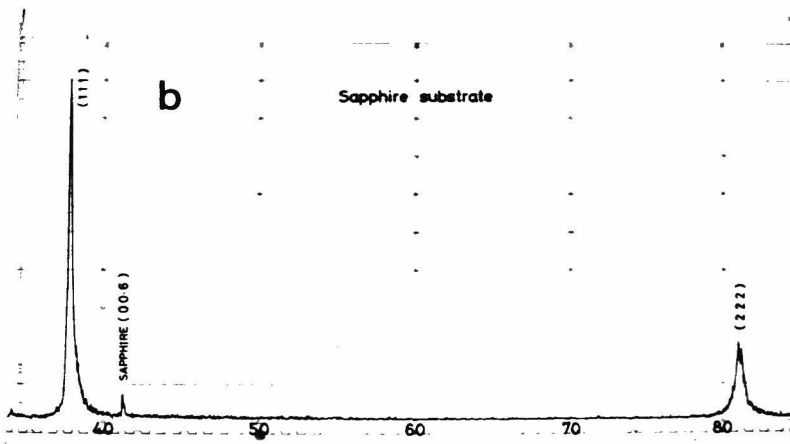
3.4.1 X線回折

(0001) サファイア (基板温度 620°C , 700°C), (100) SrTiO_3 (700°C), (111) GaP (620°C) 基板上に成長させた薄膜の X 線回折パターンを Fig. 3.1 に示す。

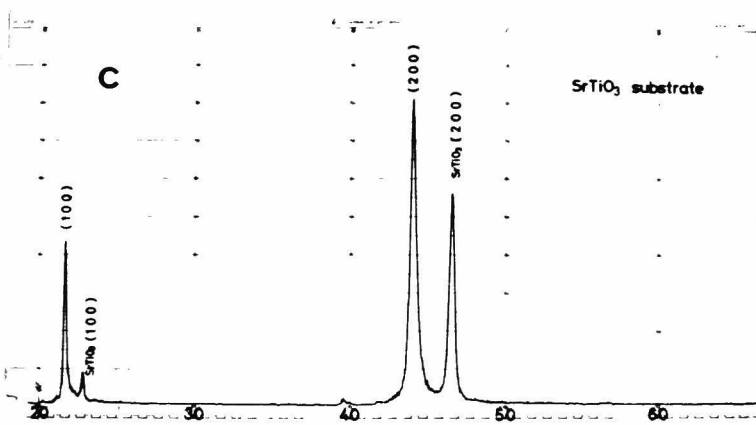
Fig. 3.1 (a) (b) はサファイアの (0001) 面に基板温度 620°C , 700



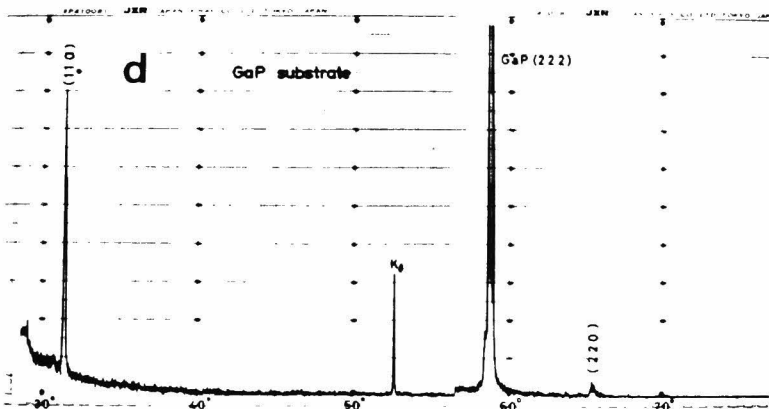
PLZT(110) // サファイヤ(0001)
 基板温度 620°C



PLZT(111) // サファイヤ(0001)
 基板温度 700°C



PLZT(100) // SrTiO₃(100)
 基板温度 700°C



PLZT(110) // GaP(111)
 基板温度 620°C

Fig. 3.1 X線回折パターン

$^{\circ}\text{C}$ で作製したPLZT膜の回折パターンである。(a)ではペロブスカイト構造において見られる優越配向の面である(110)面が完全に配向している。また(b)においては(110)の指数面は表われず、(111)面が基板に平行に成長しているのが見られる。基板温度が 650°C ぐらいであると(110)と(111)の両指数面が見られる場合がある。(c)は 700°C の基板温度で(100) SrTiO₃基板上に成長させた膜の回折パターンである。基板の指数面と同じ(100)面が成長しているのが見られる。基板温度が 750°C のときでも(0001)サファイア、(100) SrTiO₃のX線回折パターンの配向方向は 700°C の場合と比べまがゆらない。そのときのX線ロックアップカーブをFig. 3.2に示すが、(a)は(0001)サファイア基板上的(111)指数面の場合で、半値幅は 1.9° 、(b)は(100) SrTiO₃基板上的(200)指数面であり、半値幅は 0.5° であった。サファイアとSrTiO₃基板のロックアップカーブの半値幅は約 0.15° である。Fig. 3.3 (a), (b)にサファイアとSrTiO₃基板上に基板温度を変化させて作製した試料のロックアップカーブの半値幅($\Delta\theta$)とX線回折パターンから求めた格子定数を示した。サファイア基板とSrTiO₃基板のどちらも基板温度の上昇とともにロックアップカーブの半値幅は小さくなり、結晶性が良くなる傾向を示している。このような温度領域では、サファイア基板よりもSrTiO₃基板上の膜の方がロックアップカーブの半値幅は小さくなっている。Fig. 3.3 (b)からわかるように格子定数も基板温度が高くなるとともに小さくなり、 4.08 \AA に近づいていく傾向を示した。基板温度が 750°C で(0001)サファイア基板と(100) SrTiO₃基板上の膜の格子定数は、それぞれ 4.088

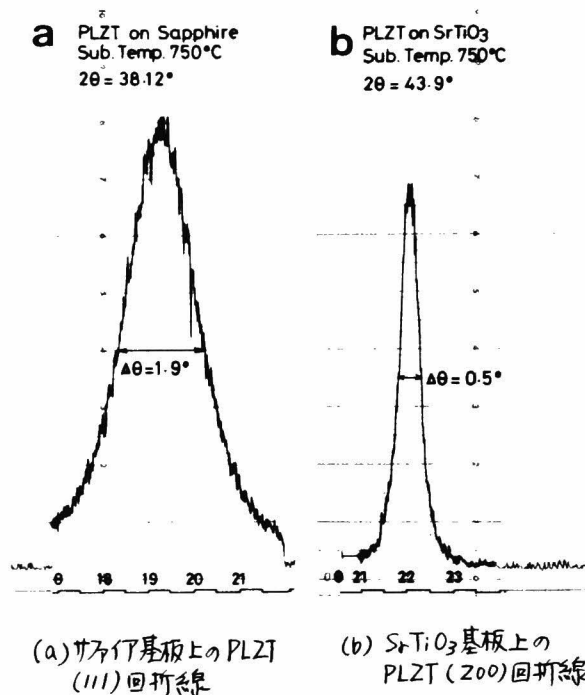


Fig. 3.2 X線ロックアップカーブ

Åと4.125 Åであった。この値は膜の結晶格子が立方晶であるとして計算したものである。

基板温度が700°C以上になると(01T2)サファイア基板の膜は次の節に述べるように(01T2)面に平行な低指数面がないためにX線回折パターンにピークは得られなかった。

(111) GaPと(100) GaAs基板上に620°Cで作製した膜はFig. 3.1 (d)に示すように(110)配向を示した。またSi基板上では完全に配向した膜は得られず、石英基板上のものと同じ傾向を示し、基板温度の増加とともに(110)配向性を示した。GaPとGaAs基板上のロックンブカーブの半値幅はそれぞれ0.175°と0.13°と非常に小さくよい配向性をもっている。PLZT膜の(110)の面間隔の基板温度依存性はFig. 3.4に示すように基板温度とともに面間隔が減少している。この原因については考察の項で述べる。

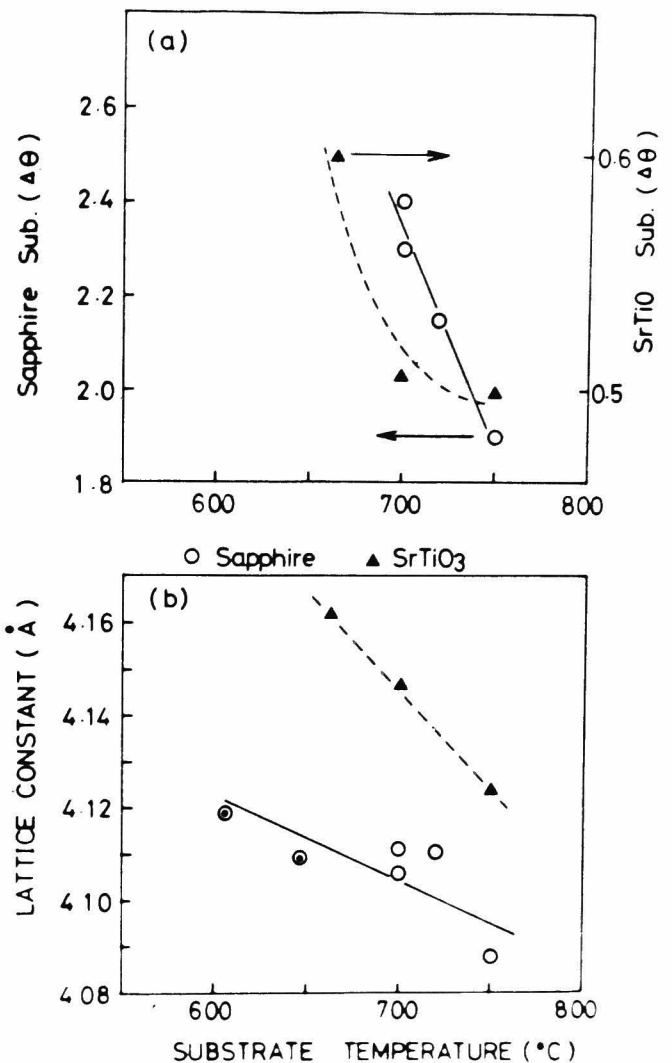


Fig. 3.3 (a) 基板温度とX線ロックンブカーブの半値幅
(b) 基板温度と格子定数
(○はサファイア(111)より, ⊙はサファイア(110)より, ▲はSrTiO₃(200)より決定)

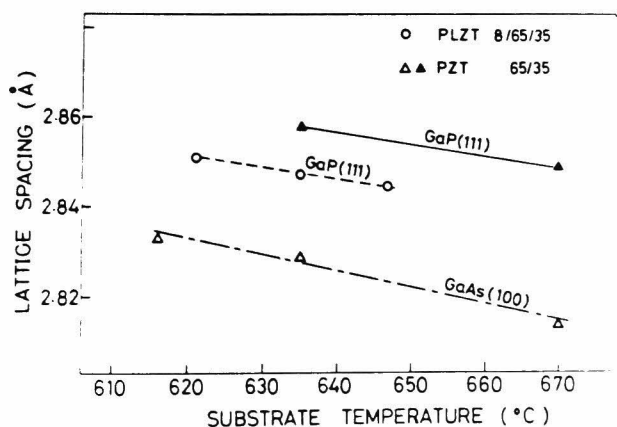


Fig. 3.4 PLZT (110)面間隔と基板温度依存性

3.4.2 反射電子線回折

サファイア基板の(0001)と(01 $\bar{1}$ 2)面, (100) SrTiO₃基板を
して(100) GaAs 基板上的PLZT膜の反射電子線回折写真をFig.3.5
に示す。(a), (b), (c)は(0001)サファイア基板上で, 基板温度620°
C, 700°C, 750°Cのものである。(a)はややリングを持ち, 基板面に(1
10)面が平行に成長しているが, (b)と(c)はスポットパターンで(111)
面が(0001)面に平行に成長しているのがわかる。750°Cで作製された
膜は結晶性もよくて, 写真では見づらいが菊池バンドが現われる膜が得られ
た。(d)は(01 $\bar{1}$ 2)サファイア基板上的膜であり, 低指数面が(01 $\bar{1}$ 2)
面と平行ではなくなっている。この場合<132>との角度が<111>で
約25°であり, <110>が約115°となっている。

(e)と(f)は(100) SrTiO₃基板上的PLZT膜の回折パターンである。
基板の(100)に平行に(100) PLZT膜が成長していて, 良い結晶
が得られているのがわかる。(f)では明瞭に菊池バンドが見られる。

これらの反射電子線回折パターンは試料を平行に移動しても変わらず, 入射
電子線の入射角の変化によって回折パターンが変化した。これらの各スポッ
はPLZTの逆格子面と一致している。これらのことからPLZT膜は単結
晶であることが確認された。(g)はGaAs基板上的膜の回折パターンである
が, 方位の混在が認められる。GaPとSi基板上的薄膜は配向性を示す多結晶
の回折パターンであった。



a PLZT(110)// Sapphire(0001)
620°C

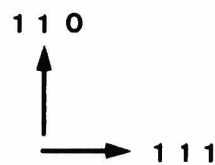
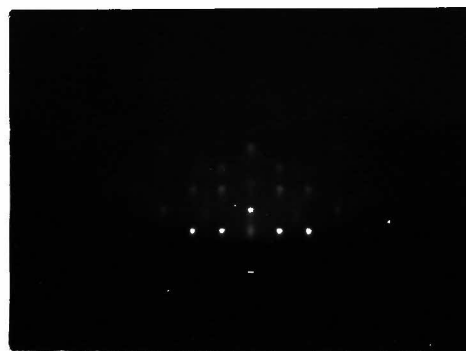
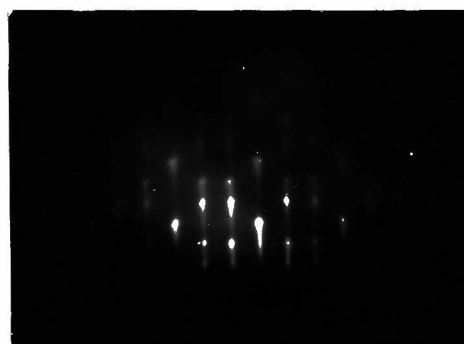


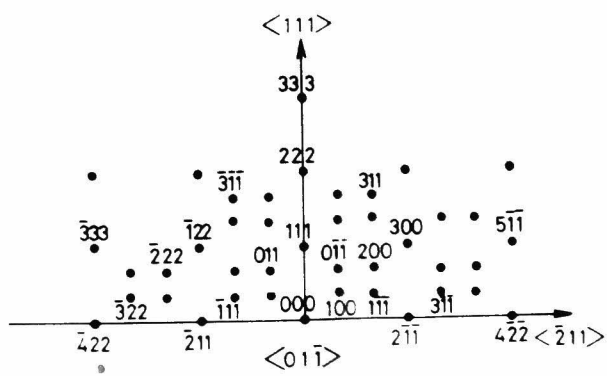
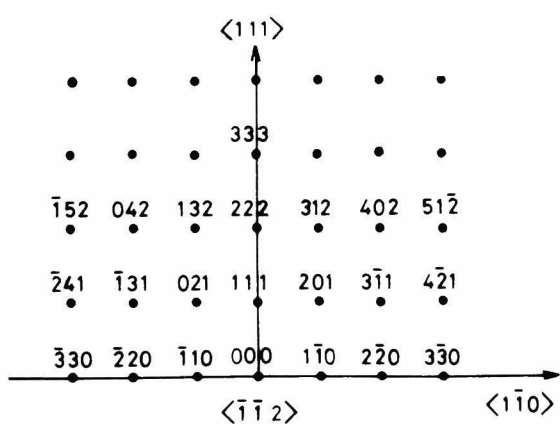
Fig. 3.5 (a) 反射電子線回折写真

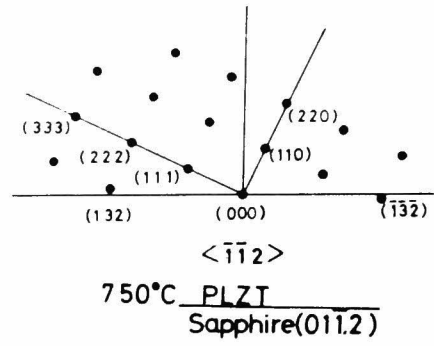


(b) 700°C PLZT(111) // sapphir(0001)

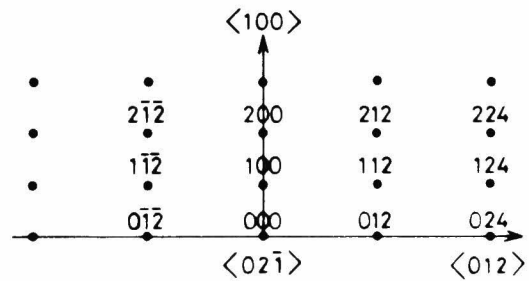
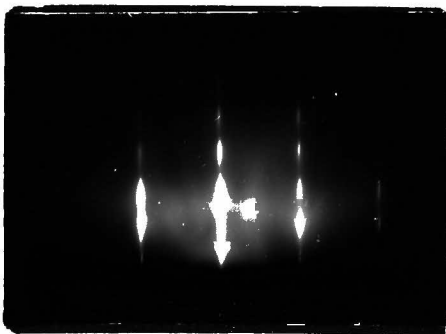
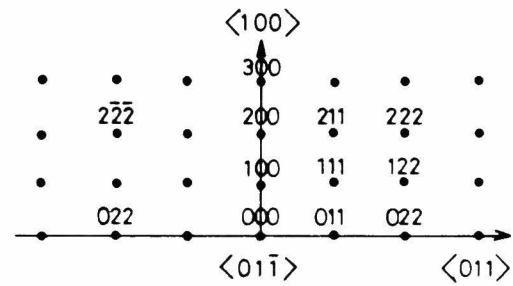
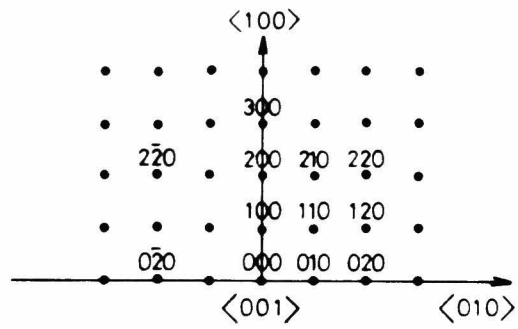


(c) 750°C PLZT(111) // sapphir(0001)

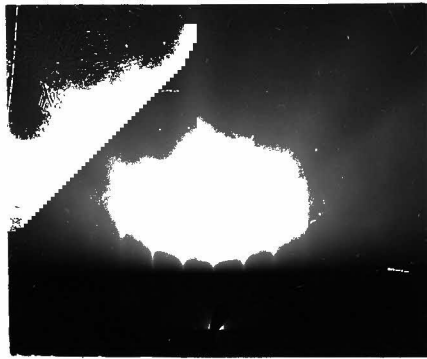




(d) 750°C sapphir(01 $\bar{1}$ 2) Sub.



(e) 700°C PLZT(100) // SrTiO₃(100)



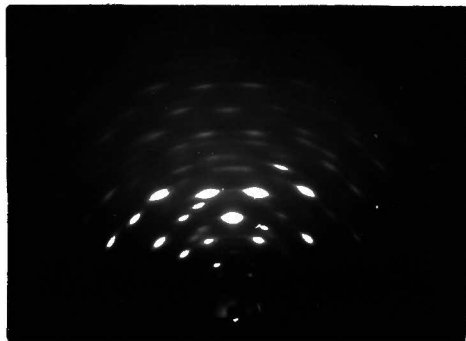
011



001

(f) 750°C PLZT(100)//SrTiO₃(100)

菊池バンドが明瞭に見える

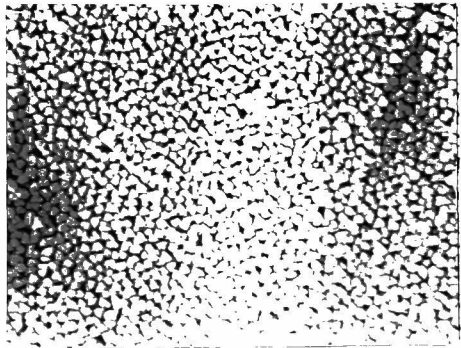


(g) 620°C PLZT(110) on GaAs(100)

Fig 3.5 反射電子線回折パターン

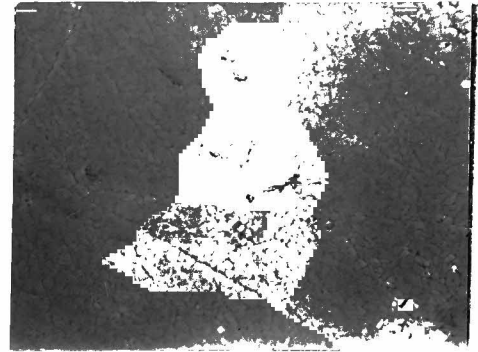
3.4.3 電子顕微鏡による観察

Fig. 3.6 に Si, サファイア, SrTiO₃ 基板上的 PLZT 薄膜表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した写真を示す。(a) は 620°C で Si 基板上に、(b) (c) (d) はそれぞれ 620°C, 700°C と 750°C で (0001) サファイア基板上に、(e) (f) は 700°C と 750°C で SrTiO₃ 基板上に成長させたものがある。また (g) は 620°C で作製した GaP 基板上的のものがある。Fig. 3.7 に断面写真を示す。(a) は Si 基板上に 620°C で、(b) (c) は サファイア基板上に 700°C, 750°C で、(d) は 700°C で SrTiO₃ 基板上に (e) は 620°C で GaP 基板上に成長させたものである。Si 基板の膜は多結晶であることを反映して、表面と断面は粗になっている。サファイア基板上では SrTiO₃ 基板とともに表面は平坦であり、断面も結晶の良さを表わしている。Fig. 3.6 の (b)(c)



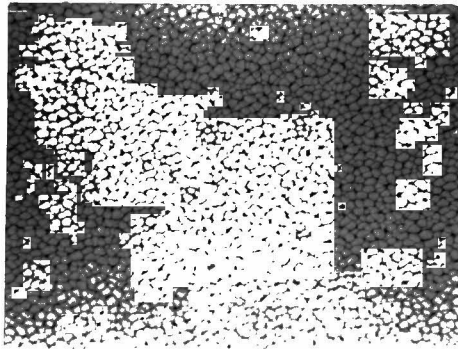
a. 620°C, (111)Si

1μm



e. 700°C, (100)SrTiO₃

1μm



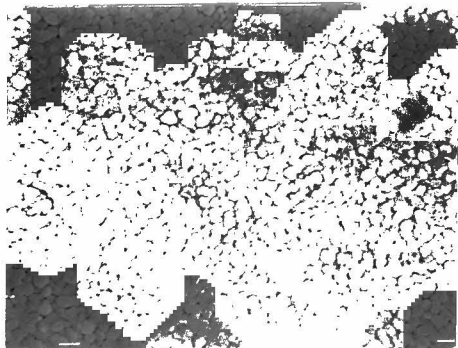
b. 620°C, (0001)sapphire

1μm



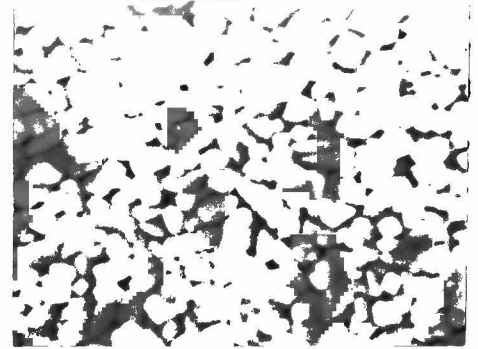
f. 750°C.

1μm



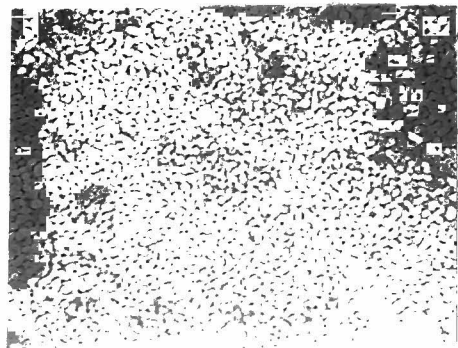
c. 700°C

1μm



g. 620°C, (111)GaP

1μm



d. 750°C

1μm

Fig. 3.6 走査型電子顕微鏡写真

(a) (111)Si基板上, (b)(c)(d) (0001)サファイア基板上, (e)(f) (100)SrTiO₃基板上, (g) (111)GaP基板上にて作製した薄膜.

(d) および (e) (f) を比較することにより明らかであるが、同じ基板上であつても、表面の平坦さなど結晶の良さは基板温度が高い方が良くなる。Fig. 3.6 (e) (f) の写真の凹凸は基板の表面の平坦性の影響であると思われる。またこれらの写真では特に凹凸のある部分を選んで写したものである。GaP基板上の膜もかなり良い結晶性を示しているようである。



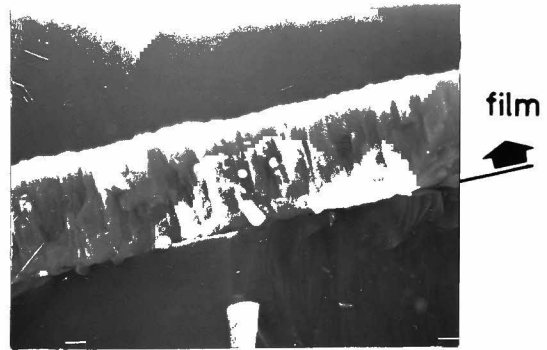
a 620°C, (111) Si 1 μm



d 700°C, (100) SrTiO₃ 1 μm



b 700°C, (0001) sapphire 1 μm



e 620°C, (111) GaP 1 μm



c 750°C, (0001) sapphire 1 μm

Fig. 3.7 走査型電子顕微鏡による断面写真

3.5 考察

第2章において述べたように、溶融石英などのアモルファス基板の上に作製されたPLZT薄膜は基板温度が上昇するにつれて(110)の配向が強くなる傾向を示す。この傾向はPLZTや $BaTiO_3$ ²¹⁾などのペロブスカイト構造がもつ性質のようである。この理由として次のようなことが考えられる。Fig. 3.8に示すようにペロブスカイト構造の(110)面だけ、構成原子のすべてが存在すること。また他の低指数面に比較して面占有密度がもっとも大きいこと。そして(110)面は $(ABO)^{4+}$ と $(O_2)^{4-}$ の各層の間にイオンによる結合力があるのに対し、(100)面は(AO)と (BO_2) 層の繰り返しであることなどである。そのためサファイア基板などのアモルファス基板以外でも基板温度が約600°C以下では(110)面の配向が強くなるのが見られる。

(0001)サファイア基板の上に約620°Cの温度で成長させたPLZT薄膜は(0001)面に平行に(110)面をもって成長する。そして約700°Cでサファイアの(0001)面に対して(111)PLZT膜が平行に成長し電子線回折からも単結晶であることがわかる。また基板温度が650°CくらいであるとX線回折パターンに(111), (222)面以外に(110)

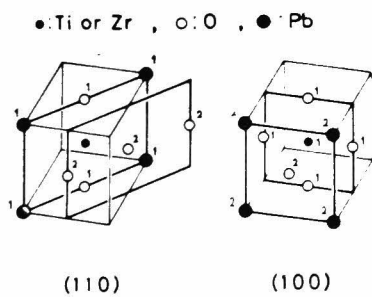


Fig. 3.8 (110)面配向説明図

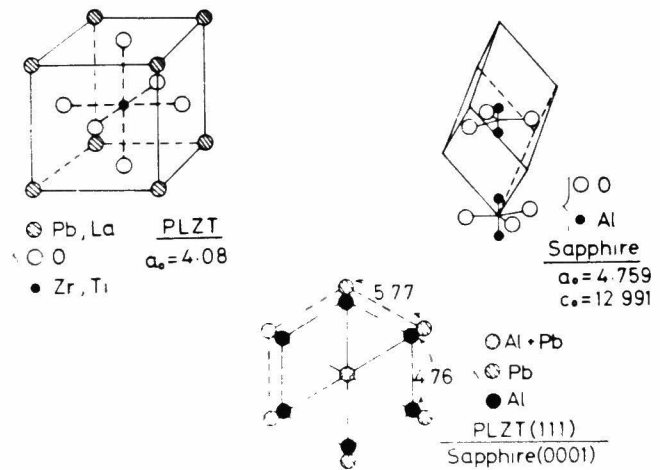


Fig. 3.9 PLZT(111) // サファイア(0001)
エレクトロニカル説明図

の弱いピークが存在している。基板温度が750°Cぐらいになると(111) PLZT膜は良い結晶性を示している。これらの実験結果は次のように説明される。Fig. 3.9に示されるように9/65/35の組成をもつPLZTは格子定数4.08 Åの擬立方晶¹⁷⁾であり(111)面は3回回転対称でPb原子間の距離は5.77 Åである。一方サファイアは菱面体晶系であり、六方表示で $a_0 = 4.759 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.991 \text{ \AA}$ ¹⁸⁾となる。(0001)面は3回回転対称をもち、Al原子間の距離が4.76 Åである。これら(111) PLZTと(0001)サファイア間のmisfitは21%と大きいのであるが、どちらも同じ対称性をもつので、対称性の影響が強く、約700°Cの基板温度で(110)面よりも(111)面がエピタキシャル成長をするものと考えられる。この場合のエピタキシャル温度はほぼ700°Cと思われる。

(01 $\bar{1}$ 2)サファイアの格子面はFig. 3.10に示すように格子間隔が5.13 Å, 4.76 Åとなる。これに対し、3.3.2節に述べた反射電子線回折パターンから、(01 $\bar{1}$ 2)面に平行なPLZT膜の格子面はFig. 3.10に示したような $\langle 132 \rangle$ と $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ とで作る平面に近くなるものと思われる。

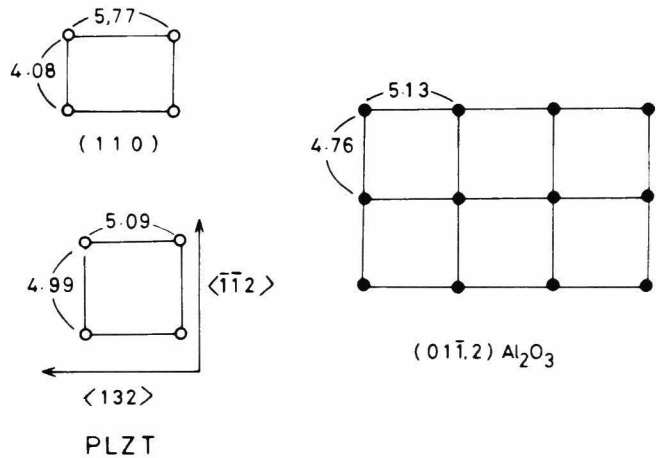


Fig. 3.10 サファイア(01 $\bar{1}$ 2)基板上でのPLZTのエピタキシャル説明図

この場合の格子間隔は $\langle 132 \rangle$ 方向に15.266 Å, $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ 方向に9.994 Åであり、それぞれを適当な整数で割ると5.09 Åと4.99 Åとなる(これらのmisfitはそれぞれ-0.78%, 4.83%)。これはPLZTの(110)面の格子間隔5.77 Åと4.08 Å(misfitはそれぞれ12.46%, 14.29%)に比較して(01 $\bar{1}$ 2)サファイア面により良く一致する値である。そのため(01 $\bar{1}$ 2)面上には(01 $\bar{1}$ 2)面に対して平行な低指数面が存在しないようなエピタキシャル成長が生じていると考えられる。このことはX線回折パターンに基板からのピーク以外はどのようなピークも出てこないこと

からもわかる。

SrTiO_3 の場合はサファイアの場合と異なって、結晶構造は PLZT と同じペロブスカイト構造をもち、格子定数が 3.9051 \AA であるので PLZT との *misfit* は約 4.4% と小さい。このことを考えると PLZT 薄膜の (100) 面が (100) SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長するのは容易と考えられる。ロッキングカーブの半値幅を比較してみても、サファイアの 1.9° に比べて 0.5° と小さいのは上に述べた違いによるものと思われる。また基板温度が 750°C で菊地バンドが明瞭に表われることから結晶性の良い PLZT 単結晶が得られているのがわかる。(0001) サファイア基板では 700°C 前後でエピタキシャル成長するが、 SrTiO_3 基板上ではもう少し低い温度でエピタキシャル成長するであろう。

ロッキングカーブの半値幅、反射電子線回折パターン、走査型電子顕微鏡写真の結果の温度依存性から判断して、このような温度領域では基板温度が高くなるほど結晶性は良くなると言える。X線回折パターンから求めた格子定数が温度の上昇とともに、バルクの値 4.08 \AA に近くなるのはこの結晶性が良くなったことと関連しているようである。このようなことの原因は PLZT が高融点物質であることによるものと思われる。

GaP や GaAs 上では Fig. 3.4 に示したように薄膜成長時の基板温度が高くなると薄膜の (110) 面間隔がセラミックスの 2.885 \AA に比べて短くなる。これは Fig. 3.11 に示した GaP (111) 面上と PLZT (110) 面上の格子点の配置図を用いるとうまく説明できる。

すなわち PLZT の (110) 面の格子点は 5.77 \AA と 4.08 \AA で示される矩形 (図の白丸) である。これに対し GaP (111) のそれは 6.67 \AA と 3.85 \AA の矩形である (図の黒丸)。これらの間の *misfit* はそれぞれ -13.5% および 6.0% である。GaAs の (100) 面と PLZT (110) 面上では、それぞれ 2.06% 、 -27% となる。このように PLZT (110) 面の基本矩形格子は GaP (111) や GaAs (100) の基本矩形格子より小さいので、成長時

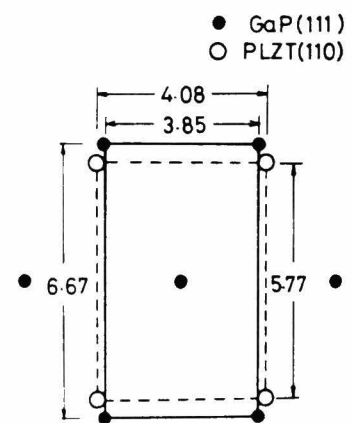


Fig. 3.11 GaP(111) と PLZT (110) との説明図

に PLZT (110) 面の格子が基板の基板格子に引張りれることになる。したがって、薄膜の厚さ方向が縮められ、その結果でくる厚さ方向の面間隔が短くなって観測される。

Si 基板には SiO_2 が容易に形成されるので Si 基板上の PLZT 薄膜は溶融石英基板上の薄膜と類似の性質をもつ。

3.6 Auger 電子分光分析

3.6.1 Auger 電子分光分析による PLZT 薄膜の定量分析

組成の定量分析法は多くあるが、PLZT 薄膜のような絶縁体薄膜は次のような点に注意する必要がある。

- (1) 組成が複雑で、Zr/Ti 比のすべての領域にわたり固溶体が生じるので正確な標準試料が得にくい。
- (2) 蛍光 X 線などのように情報の深さ (信号源の深さ) が薄膜の膜厚よりも深く、標準試料がバルクであれば膜厚の違いを考慮しなければならない。
- (3) 絶縁体であるので X 線マイクロアナライザなどのように電荷の蓄積が問題となる分析法は適用できない。
- (4) 化学分析などのように試料を多量に必要とする方法は薄膜の場合あまり適切でない。

Auger 電子分光分析による定量はまだ問題点が残されているが²²⁾、上記の (2) ~ (4) は考慮しなくてもよいので標準試料があればある程度の誤差範囲内 (10% 以下と思われる) で容易に定量できる。解析方法は Pons らが行なっている方法²³⁾を用いた。

Auger 微分信号のピーク強度はその信号を与える原子濃度に比例すると仮定すると

$$H_A = k_A C_A, H_B = k_B C_B, \dots, H_N = k_N C_N \quad (3.1)$$

ここで H_i , k_i , C_A はそれぞれ Auger 信号のピークの高さ, 原子元素に対する比例定数, C_i は元素の濃度を表わしている。 k_i は元素の種類そして装置

の動作条件，ピークの種類に影響される定数である。 $\sum_i C_i = 1$ が成り立つから (3.1) 式より

$$\frac{H_A}{R_A} + \frac{H_B}{R_B} + \dots + \frac{H_N}{R_N} = 1, \quad (3.2)$$

また

$$H_A + \frac{R_A}{R_B} H_B + \dots + \frac{R_A}{R_N} H_N = R_A \quad (3.3)$$

ここで $\frac{R_A}{R_i} H_i = \alpha H_i = H_i^*$ なる補正されたピークの高さを導入すると次式が得られる。

$$H_A^* + H_B^* + \dots + H_N^* = \sum_{i=A}^N H_i^* = R_A \quad (3.4)$$

H_i^* の定義より

$$H_i^* = \alpha H_i = R_A H_i / R_i = R_A C_i \quad (3.5)$$

これより元素の濃度 C_i は次式で求まる。

$$C_i = H_i^* / \sum_i H_i^* \quad (3.6)$$

比例定数の比 R_A/R_i を求めるために，検出される元素の数だけ組成比の違う試料（組成比は未定でもよい）が必要となる。しかし今回は標準試料として組成比が 9/65/35 のポットアレス試料を用いて補正因子 $R_A/R_i = \alpha$ を求めた。すなわち標準試料の組成比が既知とすると，標準試料のピーク間の高さと (3.1) 式からそれぞれの元素に対する R_i が求まる。これから Pb 元素の R_{Pb} を基準として，補正因子 $R_{Pb}/R_i = \alpha$ をそれぞれの元素に対して求めることが出来る。このようにして求めた α (Correction factor) と α から求まる規格化した補正ピーク値 H_i^* (Normalized corrected height) を Table 3.4 に示す。ここで $\sum_i H_i^* = 1$ になるように規格してあるので H_i^* は (

3.6) 式からわかるように, $C_i = H_i^*$ となり各元素の濃度を表わすことになる。PLZTの組成式は次式を用いている。⁶⁾

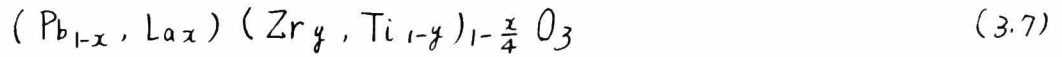
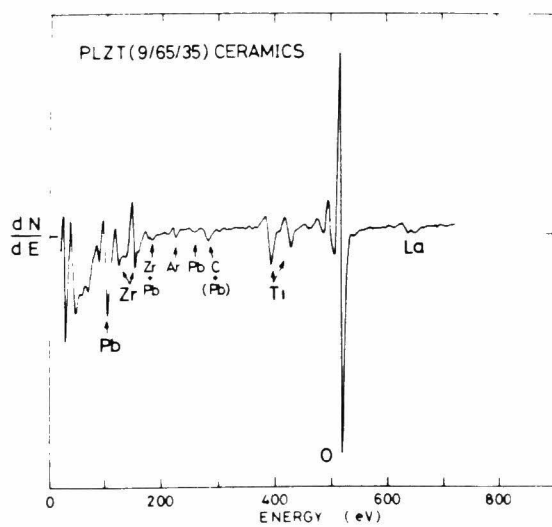


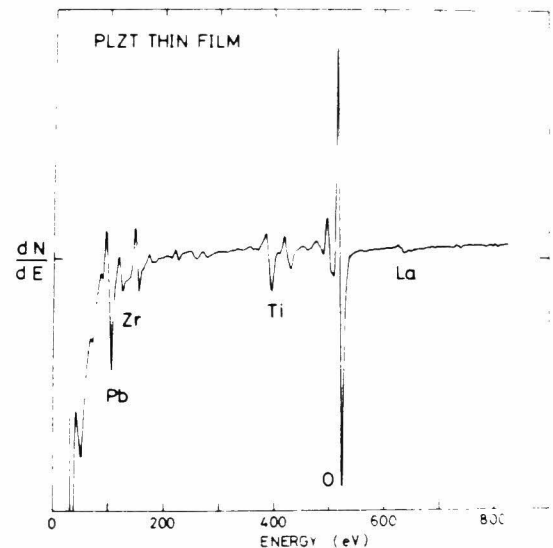
Fig. 3.12 に PLZT 薄膜の代表的な信号と標準試料として用いた PLZT (9/65/35) ホットプレス試料の Auger 信号を示す。装置は日本電子

Table 3.4 標準試料(ホットプレス PLZT 9/65/35)の AES 信号と補正因子 α

Peak energy (eV)	Peak-to-peak height	Correction factor $k_{Pb}/k_i = \alpha$	Normalized corrected height
Pb (102)	34.5	1.00	0.183
La (640)	4.0	0.85	0.018
Zr (151)	24.0	0.99	0.126
Ti (394)	18.0	0.72	0.069
O (520)	144.0	0.79	0.604



(a) ホットプレス PLZT (9/65/35)



(b) PLZT 薄膜

Fig. 3.12 ホットプレス PLZT と PLZT 薄膜の AES 信号

製のオージェ走査顕微鏡JAMP-3を用いている。測定条件をTable 3.5に示す。

Table 3.5 Auger電子分光分析測定条件

Electron probe beam	
Accelerating voltage	3 kV
Beam current	0.7 μ A
Pressure	2×10^{-9} Torr
Scanning Speed	5 eV/sec
Lock-in amplifier time constant	0.3 sec
Surface treatment using Ar ion sputtering	
Accelerating voltage	3 kV
Ar pressure	8×10^{-5} Torr
Sputtering time	2 min

Table 3.4の \times を用いて, PLZT薄膜のピーク間の高さから組成比を定量するとTable 3.6のようになった。PLZT膜の表面は後述のように組成が変化している可能性があるの \times , Table 3.6に示すように試料を膜厚方向に15, 20, 30分スパッターエッチを行った後の表面部分を分析した結果を用いた。この結果からターゲットの組成(9165/35)のZr/Ti比よりもややZr側にずれている傾向を示すが測定誤差を考慮するとほぼターゲット

Table 3.6 PLZT薄膜のAES信号のピークの高さ及び補正值

Peak energy (eV)	Peak-to-peak height sputtering time (min)			Normalized corrected height sputtering time (min)			Standard
	15	20	30	15	20	30	
Pb (98)	29.8	30.0	29.2	0.188	0.190	0.1865	0.183
La (630)	2.0	2.0	2.5	0.011	0.011	0.0136	0.018
Zr (148)	20.0	20.0	19.3	0.125	0.126	0.120	0.126
Ti (388)	13.2	13.0	13.0	0.060	0.059	0.060	0.069
O (519)	123.5	122.2	122.9	0.615	0.613	0.620	0.604
Zr/Ti				67.6/32.4	68/32	66.6/33.4	64.6/35.4

ット組成に近く、第4章で述べる電気的特性の結果とよい一致を示している。Laについては Auger 信号が弱く誤差が大きいと考えられるが、他の元素に対して PLZT 膜はターゲット組成の 9/65/35 に近い値になったためスパッタリングにより得られた PLZT 膜はターゲット組成から大きく変化していないことがわかる。この傾向は PZT について報告されている結果²⁴⁾とも一致している。

3.6.2 膜厚方向の組成分布

Ar イオンガンを用いて PLZT 薄膜をスパッタリングしながら、膜厚方向に各成分の Auger 信号を検出した結果を Fig. 3.13 に示す。試料はサファイアの (0001) 面上に 620°C で作製した PLZT 膜で膜厚が $0.91\ \mu\text{m}$ のものである (No. 106)。測定条件は Table 3.5 に示したものとほぼ同じである。Al の 300 min までのレベルは雑音レベルである。300 min 以上のところで各成分のピーク強度が変化しているのは PLZT 膜とサファイア基板との境界のためである。各成分とも膜厚方向にほぼ均一に分布しているのがわかる。La のピークは弱いため境界での変化は観察できていない。スパッタリングされている面積の直径は $3\sim 4\ \text{mm}$ で測定されている面積の直径は $50\sim 100\ \mu\text{m}$ である。またこの結果からスパッタリング速度は約 $30\ \text{\AA}/\text{min}$ と考えられる。

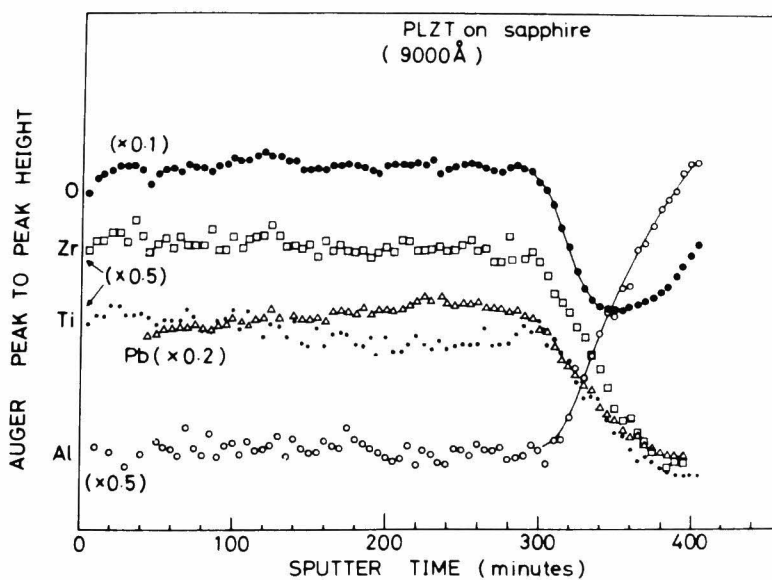


Fig. 3.13

AES によるサファイア基板上の PLZT 薄膜の Depth Profile.

Al の 300 min までのレベルは雑音レベル。

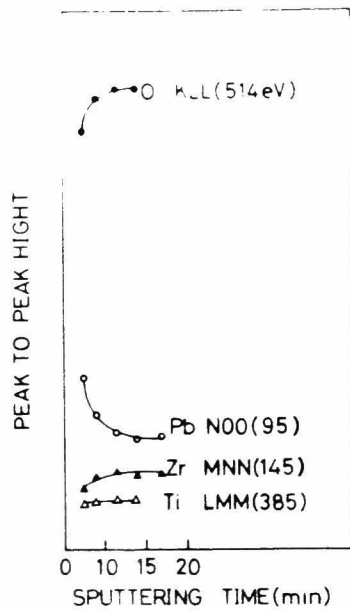


Fig. 3.14 PLZT 薄膜の表面層
付近の AES による Depth
Profile

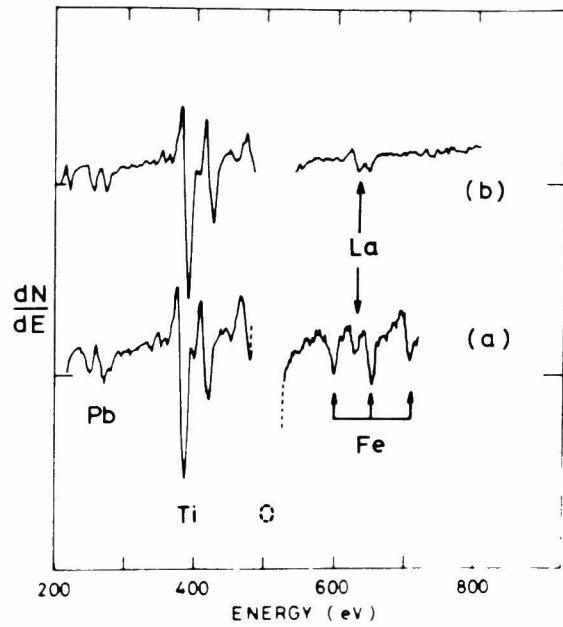


Fig. 3.15 Fe の混入が (a) のステンレス皿を用いた
場合に見られる。(b) は Ti 皿を用いた場合

Fig. 3.14 に表面層の各組成の変化を示したが、これからわかるように表面では Pb がやや過剰になっているのが見られる。スパッタリング速度とスパッタリング時間とからこの表面層は約 200 Å だと思われる。

3.6.3 PLZT 膜内の不純物

Auger 電子分光分析によつてステンレス皿を用いてスパッタリングすると作製された PLZT 膜中に Fe が混入していることが明らかになった。これを防ぐためにステンレスを成分組成の一つである Ti に変えて Ti 皿を用いると、Fe の Auger 信号は観察されなかった。この様子を Fig. 3.15 に示す。(a) がステンレス皿を用いた場合で、(b) が Ti 皿を用いた場合である。Fe のピークは 600, 660, 710 eV のところに同程度の 3 個のピークが現われるが、La は 640 eV のところにスプリットしたピークが現われ、(a) と (b) の違いは明らかである。このことは試料の着色の違いでも明らかで Fe の混入により黄色くなる。これについては第 6 章で述べた。

3.6.4 半導体基板と PLZT 膜との界面

Si, GaAs, GaPなどを基板に用いた場合, PLZT, PZT膜との界面において中間層が生じていることがAuger電子分光分析により明らかになった。Si基板の場合はFig. 3. 16に示すようにSiO_x膜ができている。(A)はSi基板のピークでSi-Si結合によるSiのLVV遷移の92eVピークが存在し、(B)は界面部に生じているSiO_x層のピークでありSi-O結合による78eVのSiのLVV遷移が現われている。(C)はPZTのピークを示している。これはPb(Zr,Ti)O₃が酸素の拡散源となり、さらにPbが関係した加速酸化が生じているものと思われる。²⁵⁾

GaAsやGaPなどの場合はFig. 17に示すようにGaP中へPbが拡散して中間層のようなものができているようである。GaP基板上的PLZT膜を斜め研磨しそれを750μmにわたリラインスキャンしたのがFig. 17であり、PbのGaPへの拡散が見られる。

PZT, PLZTのようにPbを含む酸化物強誘電体を半導体基板上に作製する場合、界面で半導体(Siなど)が酸化されやすくなること、またPbと半導体(GaAs, GaP)が反応を起す可能性があることを注意しなくてはならない。特にこのような現象は基板温度が高くなるにつれて著しくなる。

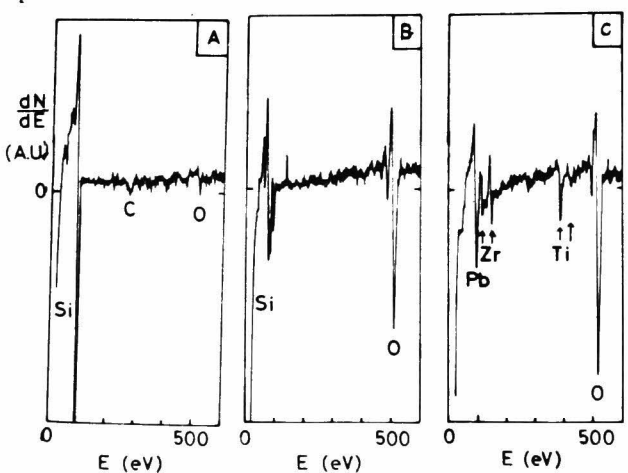


Fig. 3.16 Si基板上的PZT膜のAES信号
(A) Si基板, (B) SiO_x層, (C) PZT膜

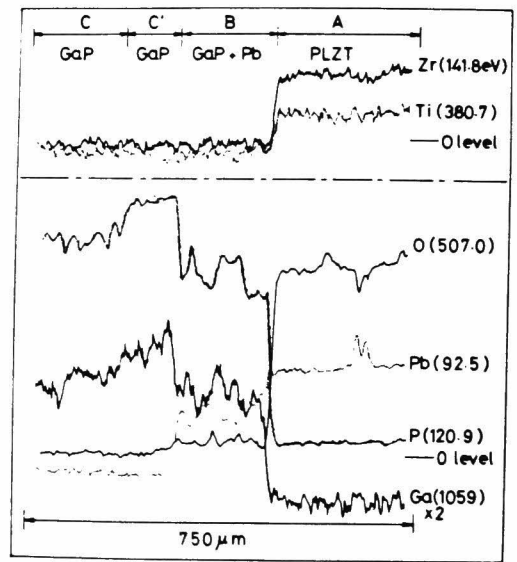


Fig. 3.17 GaP基板上的PLZT膜のAESによるラインスキャン

3.7 まとめ

1. 基板にサファイアを用いることにより, PLZTのエピタキシャル成長が可能であることを見い出した。基板温度が 620°C ぐらいではPLZT(110) // サファイア(0001), 約 700°C でPLZT(111) // サファイア(0001)の単結晶PLZT膜が得られた。これによりエピタキシャル温度は約 700°C である。この場合 misfit が約21%であるが, PLZT(111)とサファイア(0001)との3回回転対称からエピタキシャル成長を説明できる。
2. 基板に SrTiO_3 を用いても良質の単結晶PLZT膜が得られ, PLZT(100) // SrTiO_3 (100)が得られた。misfitは約4.4%である。
3. 基板温度を上げるほど結晶性が良くなるのが, X線回折(格子定数, ロッキングカーブ), SEM, 反射電子線回折から理解でき, 基板温度が 750°C で SrTiO_3 基板に作製した膜には菊池バンドが明瞭に観測できた。また同温度でサファイア基板上にも菊池バンドが見られた。
4. サファイア(0112)基板では, PLZT膜の低指数面が(0112)面に平行なものは見られず, $\langle 111 \rangle$ が基板に対して 25° 傾斜した方向に成長している単結晶膜である。これはPLZTと基板とのmisfitが少ないうような配列になつていてこのことから説明できる。
5. GaP , GaAs 基板上は非常に配向性の良い膜が得られたが, 基板とPLZT膜界面でPbが基板の中に混入しているのがオージェ分析から観測できた。Si基板との界面には SiO_x の層ができていてそのため, 石英基板上のPLZT膜と同じ成長層が得られた。
6. サファイア基板上のPLZT膜のAuger電子分光分析(AES)を用いて定量分析を試みた。PLZT(9/65/35)のホットプレス試料を標準試料としている。その結果, 誤差を考慮するとターゲット組成から大きく変化していないことがわかった。
7. AESのDepth profileから, 膜厚方向の組成分布はそれぞれほぼ均一に分布していることがわかった。
8. ステンレス皿を用いると, Feの不純物が膜に混入して着色の原因になることがAuger分析からわかり, テタン皿を用いることにより解決できた。

第4章 薄膜の電気的性質

4.1 はじめに

PLZTは組成によって種々の結晶系をもつが(Fig.1.1参照), それに伴ない電気的性質も変化してくる。PLZTのセラミックスについて, HaertlingとLandは精力的に組成をかえた場合の電気的性質を調べている。Fig.4.1にLa, Zr/Ti比が変化した場合のCurie温度の変化を, Fig.4.2に誘電率の温度変化を示している。Curie温度はLaが増加するほど低温度になり, Curie温度での誘電率も減少する。またピークの形が緩み, 12/65/35でもっとも温度に対する変化が小さい。この場合の誘電率は $2000 \pm 12\%$ (-50°C から 150°C まで)である。²⁶⁾ 室温での誘電率は PbZrO_3 あるいは PbTiO_3 のどちら

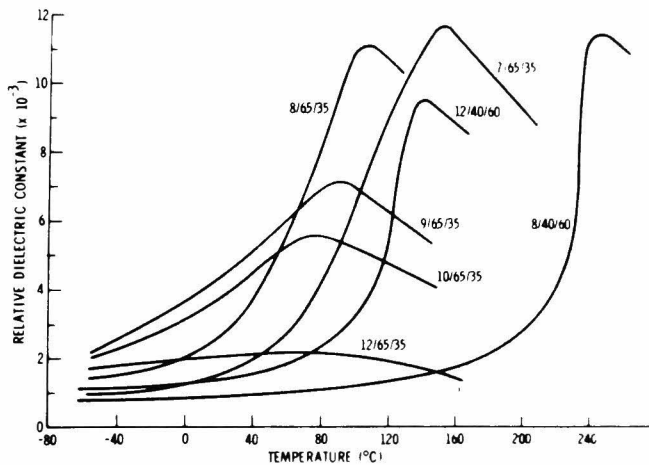


Fig. 4.1 PLZT(セラミックス)の誘電率の温度特性

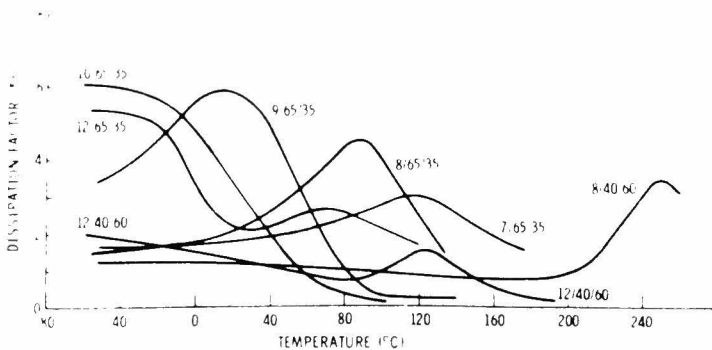


Fig. 4.2 PLZT(セラミックス)のtanδの温度特性

らかに偏るほど小さくなり，強誘電相と常誘電相境界，そして正方晶系と菱面体晶系の境界で最大となる。

Fig. 1.1 に示した C 領域の組成は slim-loop を示す材料であり，残留分極は非常に小さくなる。これらの組成（例 9/65/35）をもつ試料は室温で常誘電性を示し，電界を印加することによって強誘電相が励起される性質をもつ。このような slim-loop 以外の領域の試料（8/65/35 など）は残留分極の大きいヒステリシスループを示す。これらの様子は Fig. 1.2 に示した。¹⁶⁾

rf スパッタリング法で作製された薄膜を結晶学的に評価することにより，PLZT 薄膜が作製できることは明らかになったが，それ以外に電気的性質から PLZT 膜を評価することが必要である。すなわち薄膜が強誘電性を示すのかどうか，あるいは薄膜固有の影響がないかどうかということである。また PLZT の電気的特性が組成によって著しく異なることから，逆に薄膜の組成がターゲット組成によりどのように変化するかを推測できる。以下では Pt を用い誘電率， $\tan \delta$ ，ヒステリシスループの測定結果の解析と考察を行う。

4.2 誘電率の測定

4.2.1 測定装置及び測定方法

誘電率，誘電損の温度測定系は Fig. 4.3 に示してある。温度制御は PID-SCR 方式のプログラム温度制御装置を用いた。昇降温度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ あるいは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。測定器は YHP 製 LCR メータ（4261A あるいは 4332A）と安藤電気の DRZ-3 号直続ブリッジ（発振器は NF 製 SY-118，検出器として YHP 製 4302B）とを用いた。測定周波数は 100kHz 及び 1kHz である。試料ホルダーは銅板で作り，

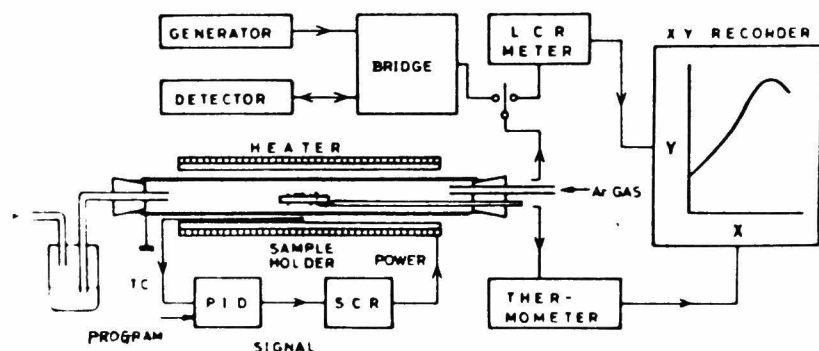


Fig. 4.3 温度特性測定装置

信号用のリード線はPt線を用い銅パイプでシールドしてある。これにより電気炉からの誘導などは防ぐことができる。測定において注意を要するのは、膜厚が数 μm であるので信号電圧を小さくしないと電界強度が非常に大きくなり測定が正確に行なえないということである。

4.2.2 電極

誘電率の温度特性を測定するのに温度を 300°C ぐらいまで昇温し、ヒステリシス曲線を測定するとき約 200KV/cm の電界を印加するので電極材料としてイオン化せず移動しにくい、また高温でも耐えるニクロム線あるいはアルミニウムを蒸着した。そしてAu線($70\mu\text{m}\phi$)を銀ペーストで電極に付けてリード線とし、一方のリード線はPt基板を電極とした。電極の直径は約 $0.5\sim 1\text{mm}\phi$ である。

4.3 結果

ターゲット組成が9/65/35で、それに8wt%および3wt%の PbO を添加したもののから作製された薄膜の誘電率の温度依存性をFig.4.4に示す。それぞれ

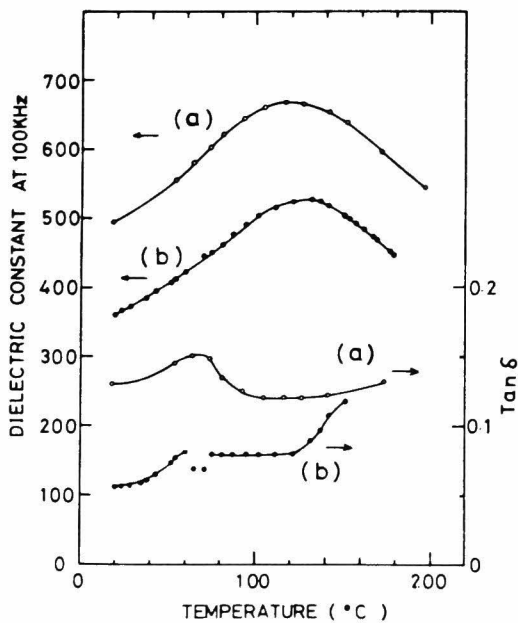


Fig. 4.4 PLZT薄膜(ターゲット組成9/65/35)の誘電率と $\tan\delta$ の温度特性

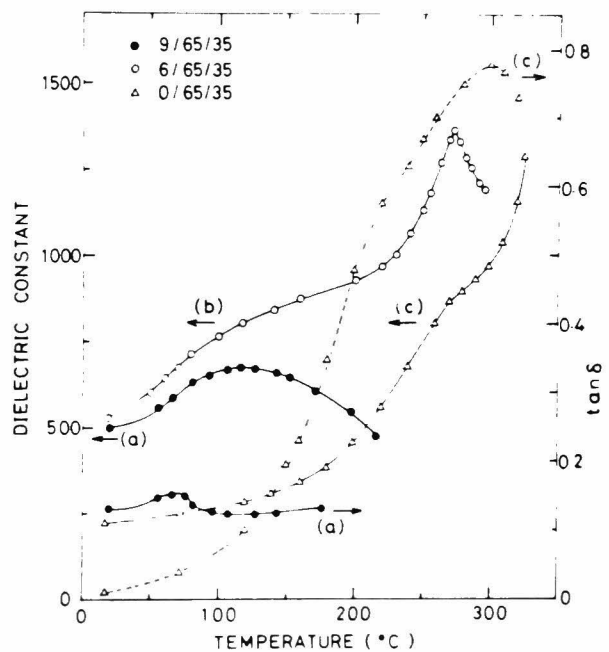


Fig. 4.5 ターゲット組成の違いによる薄膜の温度特性

れの Curie 温度は 115°C (No. 47, $8\mu\text{m}$ の膜厚) と 130°C (No. 50, $2.8\mu\text{m}$ の膜厚) であり, ピークはなだらかであった。 $\tan\delta$ の温度変化のピークは約 60°C であり, 温度が 150°C 以上になると $\tan\delta$ は増加する傾向を示した。

ターゲット組成を $9/65/35$ 以外に $6/65/35$, $0/65/35$ と La の量を減少させたときの誘電率の温度変化を Fig. 4.5 に示す。 $6/65/35$ のターゲット組成で作製された膜 (b) (膜厚 $3.3\mu\text{m}$) の Curie 温度は 270°C である。 $0/65/35$ (PZT) の膜 (c) (膜厚 $2.0\mu\text{m}$) の場合は Curie 温度は明らかではないが 300°C 以上にあるようである。 Curie 温度付近のピークの形は (a) に比較して (b) (c) は鋭くなっている。

Table 4.1 PLZT 薄膜の電気的性質

Sample (Ar/O ₂)	Sub. Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Thickness (μm)	ϵ (20°C)	$\tan\delta$
47 (50/50)	635	8.0	500	0.13
50 (50/50)	640	2.8	370	0.06
101 (50/50)	635	1.5	518	0.04
105 (90/10)	625	1.95	1043	0.03
106 (90/10)	620	0.96	485	0.02
119 (90/10)	625	0.78	381	0.01
112 (60/40)	625	1.05	740	0.10
115 (70/30)	620	0.66	673	0.03

誘電率, $\tan\delta$ の室温での値を Table 4.1 に示す。これらの値は作製条件により影響を受けるようであり, 誘電率は大きいもので 1000 , $\tan\delta$ は 1% 以上であった。膜厚を変化させ残りのすべての作製条件 (基板温度 625°C , 入力電力 Ar/O₂ 比 = $90/10$) を同じにして作製した膜の誘電率の膜厚依存性を Fig. 4.6 に示す。

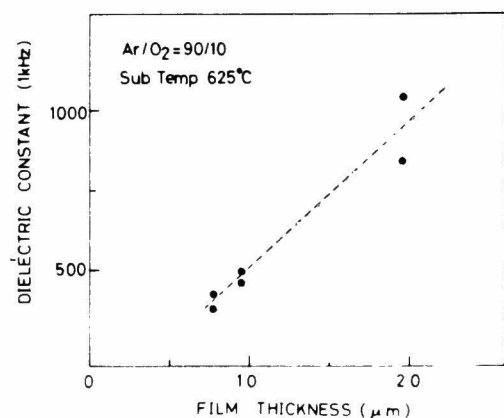


Fig. 4.6 誘電率の膜厚依存性

膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下になると一般に誘電率は小さくなり、膜厚が増加すると共に誘電率も増加する傾向を示した。またパイロフロア型を含む膜は誘電率が小さくなり約100ぐらいであった。

4.4 ヒステリシス曲線の測定

測定は Fig. 4.7 に示した Sawyer-Tower 回路、あるいはそれを变形した回路を用いた。測定周波数は 60Hz である。

ターゲット組成が 9/65/35 の場合に作製されたヒステリシス曲線を Fig. 4.8 (a) に示す。これはいわゆる slim-loop と呼ばれる形であり、残留分極が非常に小さいのが特徴である。Fig. 4.8 (b)(c) はターゲット組成が、6/65/35、0/65/35 のヒステリシス曲線であるが (a)

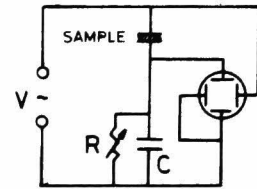
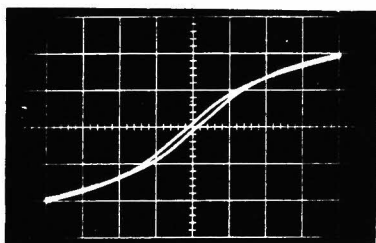
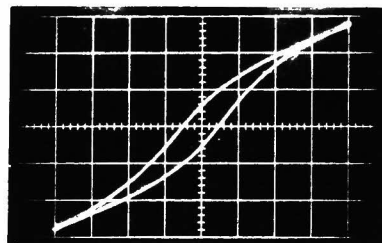


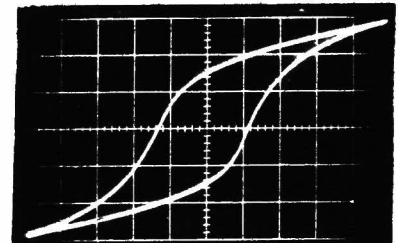
Fig. 4.7 Sawyer-Tower 回路



(a) 9/65/35
H: 63kV/cm/div.
V: $6.4\mu\text{C/cm}^2/\text{div.}$



(b) 6/65/35
H: 74kV/cm/div.
V: $7.0\mu\text{C/cm}^2/\text{div.}$



(c) 0/65/35
H: 53kV/cm/div.
V: $7.4\mu\text{C/cm}^2/\text{div.}$

Fig 4.8 ヒステリシスループ (組成比はターゲットの組成を示す)

とは異なり残留分極が $4\mu\text{C/cm}^2$ 以上あり、抗電界は 30kV/cm 以上であった。9/65/35 の組成によって作製された (a) の薄膜とそれ以外の薄膜とのヒステリシス曲線の違いは明らかであったが、(b)(c) などに見られるように La が 8 から 0 まで変化したときのヒステリシス曲線は薄膜の作製条件に大きく影響を受けて、組成比の違いによる効果が隠されてしまった。同様なことが Zr/Ti 比を変化させたときにも見られた。一般に抗電界はセラミックスのものより大きい。

Table 4.2 に種々のターゲット組成で作製された薄膜の電気的性質を示す。

Table 4.2 PLZT薄膜の電気的性質

target	$\epsilon(20^\circ\text{C})$	$\tan\delta$	$\text{Pr}(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$\text{Ec}(\text{kV}/\text{cm})$	Curie Tem
9/65/35	500	0.13	0.7	6	115
9/65/35	370	0.06	1.4	30	130
8/65/35	520	0.06	4.2	37	150
6/65/35	570	0.05	4.0	37	270
0/65/35	380	0.04	11.0	64	-300
0/52/48	560	0.06	6.2	38	
0/40/60	1300	0.02	3.0	12	

4.5 考察

4.5.1 Curie温度とヒステリシス曲線について

誘電率と $\tan\delta$ の温度依存性の測定から、相転移の存在することとヒステリシス曲線の測定から分極の反転が存在することが明らかになり、強誘電体 PLZT 薄膜が得られていることが判明した。

La の量を少なくすることにより、Curie 温度は高温度へ移動している。またヒステリシス曲線において La が 9 mole% と 8 mole% とでは特性が著しく変化している。すなわち 9/65/35 と 8/65/35 との領域の特徴の差をはっきりと示している。9/65/35 の領域は擬立方晶系であり、電界を印加することにより、強誘電性が励起される slim-loop を示す領域である。一方 8/65/35 の領域は菱面体晶系であり室温で強誘電性を示す領域である。強誘電体薄膜の性質は後に述べるように、膜厚や結晶性に関係する作製条件により影響を受けやすいのであるが、室温で常誘電相と強誘電相の違いを表わす 9/65/35 と 8/65/35 との組成膜において、これらの電気的性質の違いは他の影響（膜厚、結晶性）よりも顕著であると思われる。同じ菱面体晶系に属する 8/65/35, 6/65/35 と 0/65/35 での Curie 温度の変化は組成比から予想される傾向と同じであるが、ヒステリシス曲線の組成比の傾向は現われず膜厚や結晶性による影響によって隠されてしまうようである。

一般に Curie 温度は組成の変化をヒステリシス曲線よりもよく表わす。それぞれの薄膜の Curie 温度と $\tan\delta$ のピークは予想される温度よりも少し高温側へ移動している。たとえば 9/65/35 のターゲットで作製された膜の Curie 温度は 115°C, 130°C (セラミックスでは ~90°C), $\tan\delta$ は約 60°C (セラミックスでは 9/65/35 で 18°C, 8/65/35 で約 90°C) である。薄膜の Curie 温度

がターゲット組成のものよりもやや高温度側へ移動する理由として次のようなことが考えられる。

① 薄膜の組成のターゲット組成からのずれ。

Laの量、あるいはZr/Ti比が小さくなり、高温度側へCurie温度が移動する。

② 外部応力による影響。²⁷⁾

基板(Pt)とPLZT薄膜の熱膨張率の違いによる薄膜への圧縮応力がCurie点を上昇させている。

BaTiO₃単結晶のc軸に直角な面に外部からZ次元の圧縮応力を加えると、静水圧の場合と反対にCurie温度T_cは上昇することがForsberg²⁸⁾によって示されていておおむね次式に従う

$$\Delta T_c = 3.1 \times 10^{-5} p^2$$

pは圧縮応力(bar)で、この式によると0.5kbarで7.8°C、1kbarで31°C上昇することになる。Ptの線膨張係数(8.6×10⁻⁶/deg:300K)はPLZTの線膨張係数(5.2×10⁻⁶/deg:菱面体晶系)よりも大きいので、作製後の冷却過程によりPLZT膜は圧縮応力を受けることになる。膜が薄いほどこの圧縮応力が大きいと考えると、Fig.4.5でのターゲット組成が同じであるのに(b)が(a)よりもCurie温度が高いのは膜厚の違いによる圧縮応力の影響の違いと考えられる。

これらの結果と考察からスパッタリング法で作られた薄膜の組成はターゲット組成と大きくずれていないと考えられる。

4.5.2 誘電率, 残留分極, 抗電界について

Fig.4.6に示してあるように薄膜の誘電率は膜厚が薄くなるほど小さくなり、Table4.1からわかるようにバルクの値(約30000)と比較して一般に小さい。また薄膜の抗電界はバルクの値よりも大きくなる傾向にある。このように薄膜の電氣的性質がバルクのものとは異なる原因として次のようなものが考えられる。

① 基板により薄膜強誘電体が機械的に束縛され誘電率の低い層が生じる。

②表面層に誘電率の低い層が何らかの原因で生じる。

①については一般に言われているように、機械的に束縛されたBaTiO₃結晶は自由な結晶よりも誘電率が小さくなる²⁹⁾ということを考えれば、適用できる。

②はいわゆるバルクの表面層の考え方を適用したもので、バルク表面に100Å〜1μmの誘電率の低い層を仮定する^{30,31)}ものと表面層の誘電率の低下をショットキー障壁の考えを用い、表面の空乏層にかかる強電界が誘電率の低下の原因となっているとする考えである。³²⁾ 実験的にはRoberts³³⁾がBaTiO₃セラミックスの誘電率が1150から675へ減少することを43kV/cmの電界を印加することにより見いだしている。また単結晶でも10⁵V/cmで50%の誘電率の減少が見られている。³⁰⁾ その他誘電率の減少、抗電界の増加やCurie点がブロードになる結果も報告されている。³⁴⁻³⁶⁾ このように何らかの原因で誘電率の

低い層が生じ、この層がバルクの容量と直列にコンデンサを形成して薄膜の誘電率が見かけ上小さくなっていると考えられる。Fig. 4.6の結果を用いFig. 4.9のように2つの直列コンデンサのモデルから、誘電率の低い層の厚さを求めてみる。

次のような仮定をする

$$\epsilon_1 < \epsilon_2 = 4000 \text{ (バルクの値)} \quad \dots\dots(1)$$

$$d_1 \ll d_2 = d \quad \dots\dots(2)$$

全容量Cは次の様に表現できる

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad \dots\dots(3)$$

$d = 2 \mu\text{m}$ で ϵ が約1000 (Fig. 4.6より) であるから (1)(2)(3) より

$$C_1 = \frac{C C_2}{C_2 - C} = \frac{\epsilon_1}{d_1} \approx 667 \quad \dots\dots(4)$$

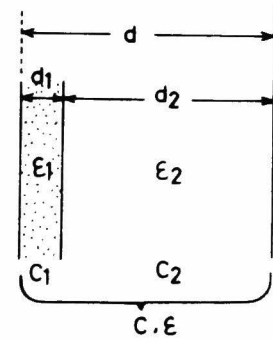


Fig. 4.9 エタール図

となり $d_1 \approx 100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ ($\epsilon_1 = 6.67 \sim 66.7$ に応じて) となる。これはほぼ(2)の条件を満たしている。Fig. 4.6の結果は $C = \frac{\epsilon}{d}$ が約500でほぼどの膜厚でも同じであり、この範囲内では $d_1 \approx 100 \sim 1000 \text{ \AA}$ ($\epsilon_1 = 6.7 \sim 67$) が成立する。

Fig. 4.9のモデルを用い、 $\epsilon = 1000$ ($d = 2 \mu\text{m}$) とし、 ϵ_2 を 4000, 2000, 1500 と変化させたときの薄膜の見かけの ϵ は Fig. 4.10 のようになる。よって表面層が存在するとき、膜がバルクと同程度の ϵ を示すには今の場合 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚が必要となってくる。

抗電界も膜厚に依存する量である。Merz は BaTiO_3 結晶のスイッチング時間と抗電界の膜厚依存性を表面層を考慮することにより説明している。²⁷⁾

抗電界 E_c の膜厚依存性は次式で表わされる。

$$\frac{E_c}{E_\infty} = \frac{\epsilon_B \cdot d_L}{\epsilon_L \cdot d} + 1 \quad \text{-----}(5)$$

E_∞ は厚い試料の抗電界で ϵ_B はその誘電率、 d_L , ϵ_L は表面層の厚さと誘電率、 d は試料の厚さ。

これから

$$E_c = E_\infty + (r/d) \quad \text{-----}(6)$$

$$d_L = \frac{r \cdot \epsilon_L}{E_\infty \cdot \epsilon_B} \quad \text{-----}(7)$$

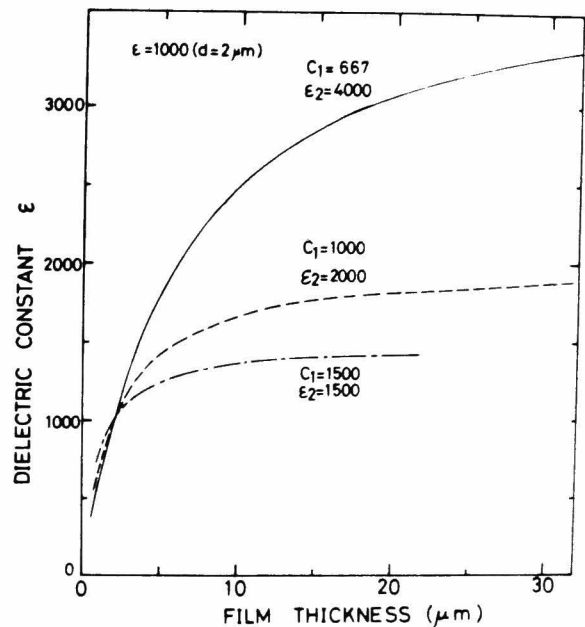


Fig. 4.10 モデルから計算した誘電率の膜厚依存性

と表現できる。(5)式から明らかになるように E_c は膜厚の依存性を示していて、 d が小さくなるほど E_c は大きくなる。そのときの表面層の膜厚は (7) で与えられる。 r は定数であり、 E_c と $\frac{1}{d}$ のグラフの傾きから求めることができる。ここで r を推測して、(7) 式から d_L を求めてみる。そこで次のような仮定をする。

(a) 8/65/35 のバルフでの E_c は 8KV/cm であるから

$$E_\infty \approx 8 \text{KV/cm} \quad \text{-----(8)}$$

(b) 8/65/35 の薄膜 (膜厚は $3.0\mu\text{m}$) での E_c は 37KV/cm より

$$E_{cL} \approx 37 \text{KV/cm} \quad \text{-----(9)}$$

$$d = 3.0\mu\text{m} \quad \text{-----(10)}$$

(c) r は次式で与えられ、 d_B はバルフの厚さである。

$$r = \frac{E_{cL} - E_\infty}{\frac{1}{d_L} - \frac{1}{d_B}} \approx (E_{cL} - E_\infty)d_L \quad \text{-----(11)}$$

(11) 式に (8) ~ (10) を入れると

$$r = 8.7 \text{V} \quad \text{-----(12)}$$

(4) から $\epsilon_L = 67$ ($d_1 = 1000\text{\AA}$ の場合の値) とし、(1), (8), (12) の値を用いて (7) 式から $d_L = 0.18\mu\text{m}$ が得られる。この値は抗電界が印加電界に依存することを考慮すると (4) から得られる結果 ($d_1 = d_L = 1000\text{\AA}$) とは大きく違わないと言える。

このように薄膜の誘電率 (ϵ), 抗電界 (E_c) がセラミックスのもものと異なる原因は ϵ の低い (7~70) 層 ($100\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$) を考えることで説明できる。またヒステリシス曲線 (Fig. 48) の非対称性も、何らかの別の層が存在してい

ることを裏付けている。

4. 6 ま と め

1. PLZT膜の誘電率(ϵ)と $\tan\delta$ の温度特性および、ヒステリシス特性から強誘電性を示すPLZT膜が得られたことがわかった。
2. Curie点, $\tan\delta$ のピーク点はセラミックスのもので比較してすべて高温側へシフトしている。これは基板によるPLZT膜の圧縮応力,あるいは組成のずれにより説明できる。
3. 作製した膜のCurie点はターゲット組成の違いに伴って変化しているのが確認できた。またヒステリシス曲線で,ターゲット組成が9/65/35と8/65/35などの他の組成との違いが明らかであった。これらのことから作製された膜の組成がターゲット組成に近いことが推察され,遂に電気的性質から膜の組成の違いが推定できる。しかし8/65/35と6/65/35などの組成の違いによるヒステリシスループの違いは明らかでなかった。
4. 膜の ϵ , 抗電界(E_c), 残留分極(P_r)はセラミックスと比較し, ϵ と P_r は小さく, E_c は大きい。これは ϵ の低いほんのりかの層($\epsilon=7\sim70$, $d=100\sim1000\text{\AA}$)ができていて説明できる。このモデルから推定するとバルクの値と同程度の ϵ を得るには $6\sim20\mu\text{m}$ の膜厚があればよいことになる。

第 5 章 光学的性質

5.1 はじめに

PLZT 薄膜をオプトエレクトロニクス材料として見るとき、その材料の光学的性質を明らかにすることは重要である。また光学的性質を測定することにより、薄膜の評価手段の一つに用いることができる。SrTiO₃^{19,38-41)} や BaTiO₃⁴²⁻⁴⁶⁾ や KTaO₃^{45,47)} などの単結晶を作製しやすい材料では光学的性質がよく研究されているが、PLZT や PZT などの Pb を含む強誘電体は大きな単結晶を得にくいので、¹²⁾ 光学的性質の研究が少ないのが現状である。しかし 3 章で述べたエピタキシャル成長した PLZT 単結晶を用いることにより、PZT 系の単結晶の光学的性質を研究することが容易になることは物理的にも興味のあるところである。以下に PLZT 薄膜の屈折率、透過反射特性としてこれから導かれる分散特性、吸収係数の実験結果とそれらが作製条件によりどのように影響されるかを明らかにする。

5.2 屈折率

5.2.1 薄膜の屈折率の測定

薄膜の屈折率を測定する方法は従来から多くの方法が提案されて使われている。⁴⁸⁾ そのなかで実際に用いた方法は ① 光の透過、反射特性から求める方法、② 偏光解析による方法、そしてそれ以外に最近よく用いられるようになった ③ 光導波を利用する方法である。① は実験及び解析が簡単であるが、屈折率 n と膜厚 d が独立に決定できないという欠点があり、特に薄膜の場合は膜厚の正確な測定が困難であるのでこの方法により屈折率を決定するのは正確さに欠ける。それに比較して ② と ③ の方法は n と d が同時に決定できるという特徴を持っていて、① に比較して精度はかなり良くなる利点がある。たゞどちらも解析に少々手間がかかるが、解析用のプログラムを確立してしまえば問題はない。② の方法は本来薄膜の膜厚 ($\sim 10\text{\AA}$ ぐらいまで可能といわれている) を決定するのに有効であるが、屈折率は膜厚によ

り精度が異なってくる点をもっている。そこでこの実験では光導波を利用した方法⁴⁹⁾すなわち *m-lines* を観測して屈折率を求めた。以下その手順について述べる。

Fig. 5.1 に示すように、基板、薄膜、ガラスとしてプリズムの屈折率をそれぞれ n_0, n_1, n_2 として n_3 とする。 $n_1 > n_0, n_2$ の関係が存在すると光は屈折率 n_1 の膜内を全反射して伝搬していく。これについての詳細は第7章に述べてある。Fig. 5.2 に示したのが *m-lines* を観測する概略図である。He-Ne レーザからの 6328 \AA の波長の光がプリズムを通して、基板上的 PLZT 薄膜とプリズムとが結合している点に入射される。一部の光はプリズムの底面から直接に反射され点状にスクリーンに写るが、他の光は膜内へ導波される。プリズムの底面から直接に反射された光の明るい点の内部に黒い部分が存在するのは、その部分の光が膜内へ導波されたためである。実験的にはスクリーンにこのプリズムの底面から反射された至る光の点を観測し、黒い部分がその内部に存在するように装置を配置すればよい。さて導波された光は第7章で述べるように次式を満足するモードだけが定在波となって存在する。⁵⁰⁾

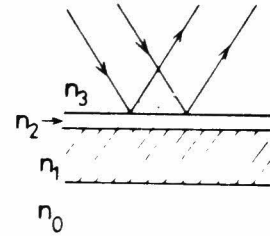


Fig. 5.1

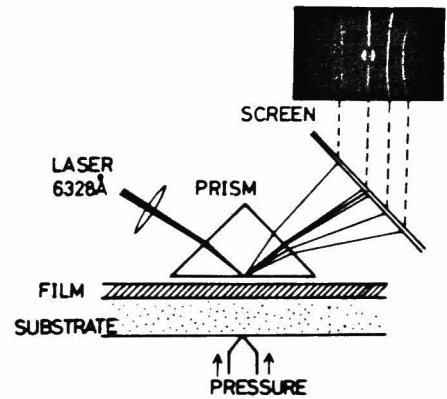


Fig. 5.2 *m-lines* 観測概略図

$$2k_1 n_1 d \cos \theta_1 - 2\phi_{10} - 2\phi_{12} = 2m\pi \quad (5.1)$$

ここで θ_1 は膜内を波数 k_1 で伝搬している光の反射角であり、そのときのモードが m で表わされている。

そこで (5.1) 式を満足する入射角で光を導波させると、光は膜内を伝搬し

再びプリズムで空気中に取り出されたスクリーンに写される。しかし一般には膜との界面の平坦性などの種々の原因により他のモードも励起されて、その膜内に導波されるモードの数がスクリーン上に光のラインとして写し出される。これを m -lines と呼んでいる。

(5.1)式を満たす入射角を2種類以上測定すれば、 n と d を未知数とする連立方程式から薄膜の屈折率と膜厚が同時に決定できる。この場合、モード数が多いほど(膜厚が厚いほど)統計的処理により、 n と d の精度はよくなる。プリズムは45°角をもつルチルプリズムである。

5.2.2 測定結果

代表的なPLZT薄膜の m -lines の写真を Fig. 5.3 に示す。(a)はTEとTMモードの両方が存在している場合で、(b)はTEモードのみ導波させたものである。(a)から求まる屈折率は2.447で膜厚が $0.38\mu m$ であり、(b)は屈折率2.51で膜厚 $0.90\mu m$ の試料である。

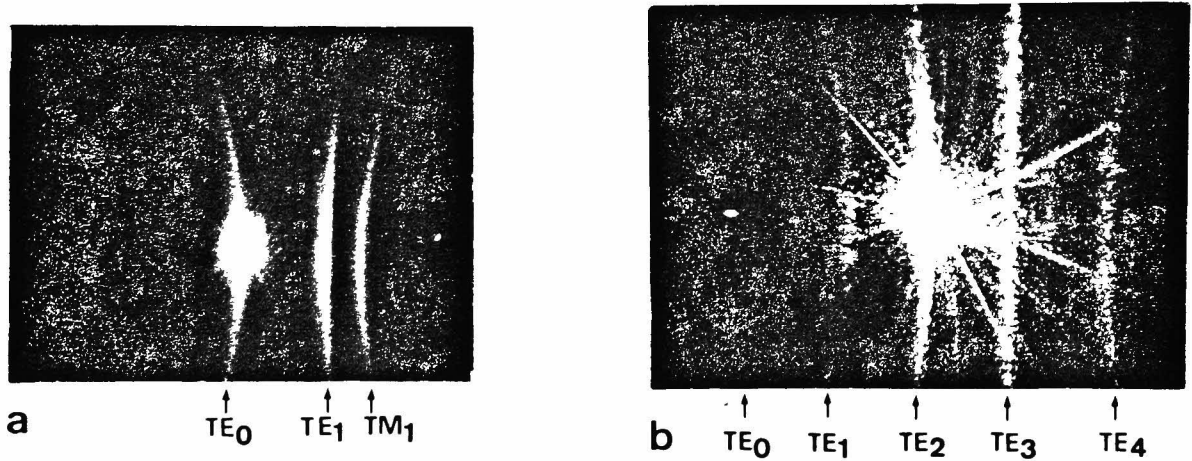


Fig 5.3 m -lines
(a)(b)ともサライ基板, (a)では TM_0 , (b)では TE_0 が見づらい。

Fig. 5.4に基板温度を変化させて作製した場合の各試料の屈折率を示す。一般に基板温度が高くなるにつれて屈折率も大きくなる傾向を示す。基板温度が約700°Cで屈折率の値がほぼ2.5になり、それ以上の基板温度では屈折率の値も2.5以上となり、ている。620°Cの基板温度でも屈折率2.51のものもあるが、これは他の2つの620°Cの試料と比較して結晶性の良いこと

が入線回折で認められた。

Fig. 5.5 に雰囲気ガスの Ar / O₂ 比を変化させた場合の屈折率の値を示す。このときの基板温度は約 620 °C に保っている。これから明らかのように Ar / O₂ 比が小さくなるにつれて屈折率は小さくなっている。

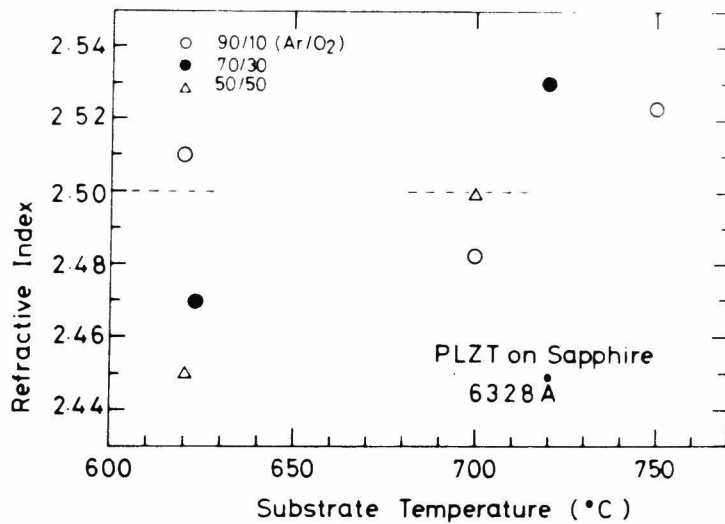


Fig. 5.4

サファイア基板上の PLZT 薄膜の屈折率 (基板温度依存性)

Table 5.1 に (1) Na の D 線を用いた干渉顕微鏡から求めた膜厚, (2) 光導波の実験から求めた屈折率 (6328 Å の値) 及び膜厚, (3) 光導波から求めた屈折率を用いて透過, 反射率の干渉パターンから求めた膜厚を各試料に示してある。これらの測定結果で (2) と (3) はかなりよく一致しているが, 多少違いが生じている試料については次の原因が考えられる。(2) の方法は試料の一部 (レーザービームのスポット径に対応する約 1 mm²) での値であり, 試料の端の部分を観測している可能性がある。(薄膜作製時にマスクを使用するため, そのマスク効果のため試料の端では膜の中央に比べて膜厚が薄く

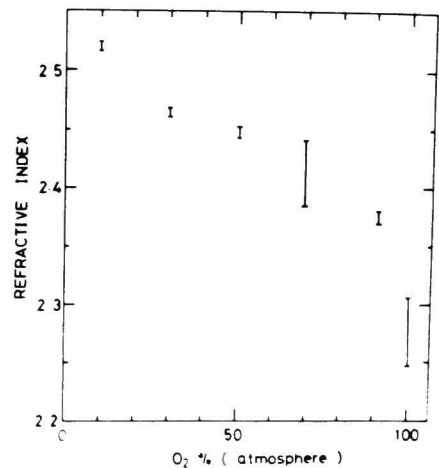


Fig. 5.5 雰囲気ガス (Ar/O₂ 比) を変化させた場合の PLZT 膜の屈折率. 基板温度 620 °C

なっている) それに対して (3) の方法では薄膜の中央付近の 3~5 mm^φ の部分で測定している。そのため薄膜の膜厚としては (3) の方法により求めた値を以下では採用する。

Table 5.1 PLZT 薄膜の屈折率と膜厚 (3種類の方法による)

Sample	Sub. Temp. (°C)	Ar/O ₂	Refractive index	Thickness		
				Inter- ferometer	Waveguide	MPS
106	620	90/10	2.51 ₀	0.96-1.11	0.90 ₀	0.91 ₂
115	620	70/30	2.47	0.66	0.55 ₇	0.51 ₉
109	628	30/70	2.42	0.69	0.70 ₈	0.72 ₀
117	625	30/70	2.41	0.69	0.47 ₅	0.49 ₈
108	614	10/90	2.37 ₅	0.60	0.61 ₀	0.59 ₁
123	700	90/10	2.48 ₂		0.38 ₄	0.40 ₈
125a	750	90/10	2.52 ₃		0.45 ₈	0.45 ₅
125b	750	90/10	2.52 ₀		0.40 ₅	0.41 ₀

5.3 透過, 反射特性の測定

薄膜の透過率と反射率の測定は島津製 MPS-50L ダブルビーム分光光度計を用いて行なった。石英基板上 (a) (b) (b'), サファイア基板上 (c) (d) に作製した薄膜の透過率と共に Haertling らが報告しているホットプレスで作製された 9/65/35 のセラミックスの透過率 (e) を Fig. 5.6 に示す。薄膜の膜厚はどれも約 0.5 μm である。石英基板上の薄膜 (a) (b) よりもサファイア基板上 (c) (d) のものの方が透過率は大きくなっている。熱処理することにより短波長側の透過率が大きくなるが (b) (b'), 高温で長時間の熱処理では長波長側の透過率が小さくなる。また同じサファイア基板でもターゲット皿として Ti 皿を使用して作製したものの方 (d) が, ステンレス皿を使用したもの (c) よりよくなっているのがわかる。

Fig. 5.7 に 5.4 節で用いる透過率と反射率の測定結果の一例を示す。この試料は両面研磨したサファイア基板を用いて PLZT 薄膜 (膜厚 0.41 μm) を基板温度 750°C で作製したものである。

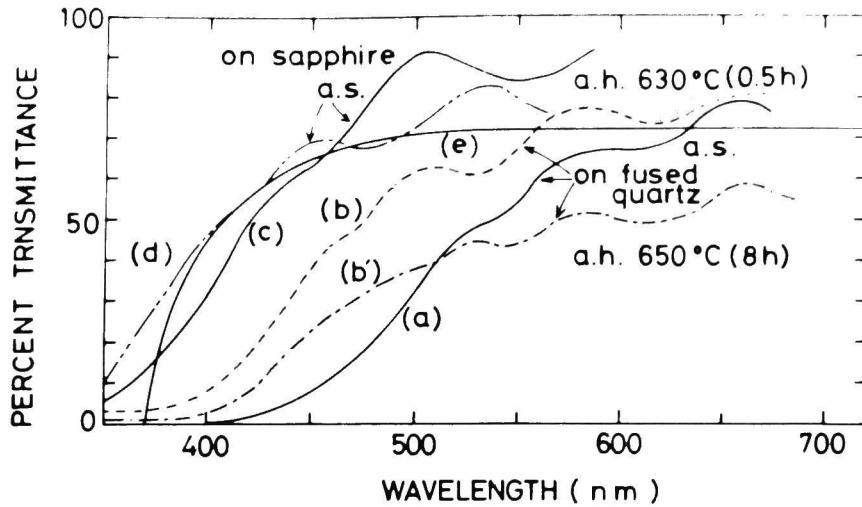


Fig. 5.6 透過率特性

- (a) 石英基板
- (b) 石英基板, 630°C 30分熱処理
- (b) 石英基板, 650°C 8時間熱処理
- (c) サファイヤ基板, ステンレス皿
- (d) サファイヤ基板, Ti皿
- (e) ホットフォス PLZT (Haertling)

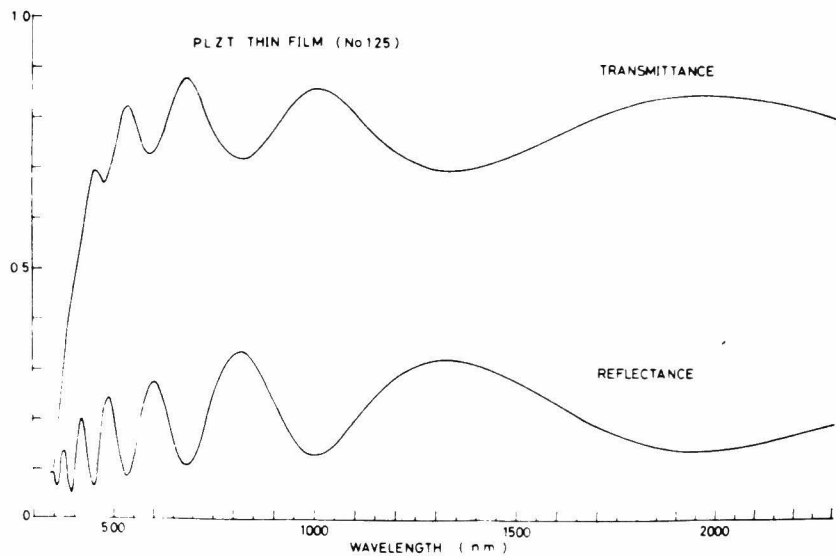


Fig. 5.7

透過・反射特性
(サファイヤ基板上 PLZT 単結晶膜)

5.4 分散特性

前節までの屈折率は 6328 \AA の波長での値であり, 波長依存性(振動数依存性)は述べていなかった。ここでは光学定数の振動数依存性すなわち分散特性を求め, PLZT と他の酸化物強誘電体とを比較検討し, PLZT をより微視的観点から考察する。またこの屈折率の分散特性は次節の吸収係数を求めるのに用いる。

5.4.1 分散特性の決定

薄膜が他の媒質の中にあるとき、薄膜中に入射した光は前節で示したような多重干渉を示す。垂直入射の場合、光学的膜厚の2倍が波長の整数値すなわち（薄膜の屈折率が他の媒質の屈折率よりも大きいとする）

$$2nd = M\lambda \quad (M \text{ は整数}) \quad (5.2)$$

であれば、多重反射した光は同相となり透過率は極大あるいは反射率の極小を与え、 M が $(M + \frac{1}{2})$ であれば透過率の極小あるいは反射率の極大を与える。⁵¹⁾ 吸収の少ない赤外域においては屈折率 n の分散が小さいと見なし $2nd$ を一定とし、隣り合った透過率及び反射率の極大、極小値の波長 λ_1, λ_2 ($\lambda_1 > \lambda_2$) から nd が次式を用いて求められる。

極大値間及び極小値間では

$$2nd = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (5.3)$$

極大値と極小値間では

$$2nd = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (5.4)$$

これらの式から求めた nd の値を(5.2)式に代入して波長 λ_1 と λ_2 に対応する次数 M を決定する。この値が求まれば短波長へ山（または谷）が1つずつあることにより次数が1つずつ大きくなるので、吸収の大きな可視域での次数も順に求まることになる。これらの次数を用いて(5.2)式からそれぞれの波長による nd 値が求まり、 nd の分散曲線が得られる。6328 Åのところの nd の値と光導波から求めた n を用いて膜厚 d が求まる。この膜厚 d の値を用い、 nd の分散曲線の縦軸を変換すると屈折率 n の分散曲線が求まる。この方法は光導波から求めた n を基準としているので、この分散曲線の精度はかなり良いものと思われる。

屈折率（あるいは比電気感受率）の分散曲線は古典論でも量子論でも同じ結果が得られる。⁵¹⁾ 一般に Sellmeier dispersion formula は次式で与えられる⁵²⁾、屈折率の分散曲線によく一致する。

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_i \left\{ S_i \lambda_i^2 \left[1 - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (5.5)$$

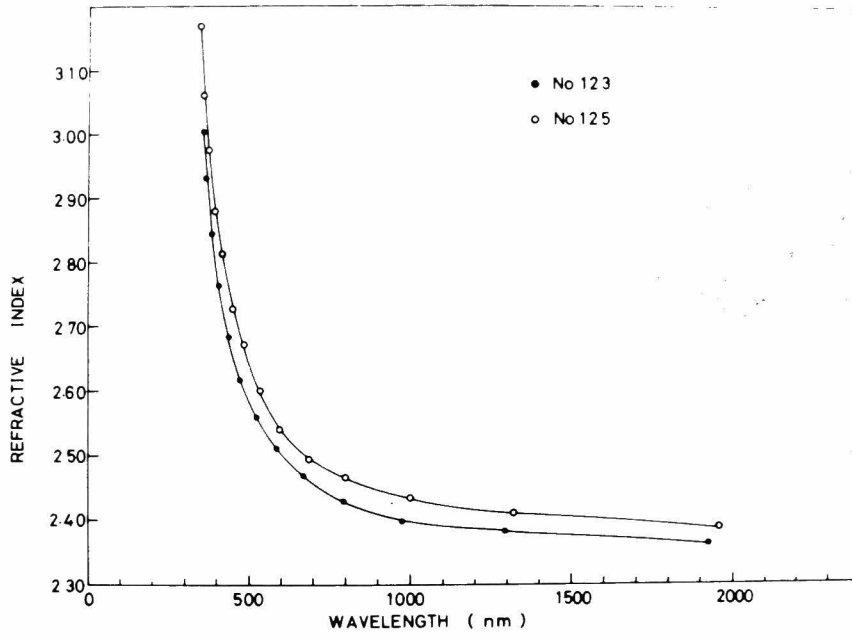
ここで S_i は振動子強度で λ_i は共鳴吸収の生じる波長である。この式は次式のような Single term Sellmeier relation により簡単に近似できることが知られる。これらの式導出は付録に述べられている。

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2} \quad (5.6)$$

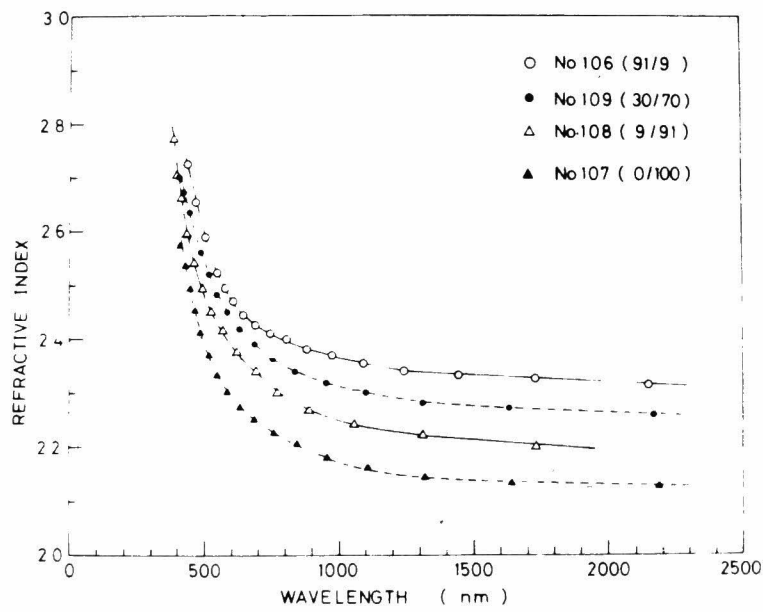
ここで λ_0 は平均振動子位置 (average oscillator position), S_0 は平均振動子強度 (average oscillator strength) である。この式は n に対する最も大きい寄与として紫外域の共鳴吸収のうち最も可視域に近い項を仮定している。この二つのパラメータ S_0 と λ_0 は分散曲線の実験値から $1/(n^2 - 1)$ を $1/\lambda^2$ に対してプロットすれば直線の傾き及び切片より求まる。 λ_0 を $E_0 = hc/e\lambda_0$ (c は光速, h はプランク定数, e は電子の電荷である) で変換して E_0/S_0 をとるとこれは屈折率の分散パラメータと呼ばれるものである。

5.4.2 結果

代表的な屈折率の分散曲線を Fig. 5.8 (a), (b) に示す。(a) は Ti 皿を用いてエピタキシャル成長した PLZT 膜 (単結晶) の結果 (No. 123 は 700°C , No. 125 は 750°C の基板温度) であり, (b) は作製時の雰囲気ガス比 (Ar/O_2) を変化させて作製した膜の結果 (基板温度はどちらも約 620°C) である。これらの屈折率を用いて $1/n^2 - 1$ を $1/\lambda^2$ に対してプロットしたのが Fig. 5.9 (a), (b) である。これらの PLZT 膜はサライア基板の上に作製したものである。Fig. 5.9 (a) のデータは $1/\lambda^2$ とし $0.5 \mu\text{m}^2$ から $6 \mu\text{m}^2$ (No. 123) $\sim 8 \mu\text{m}^2$ (No. 125) にかけてよく直線に一致している, そして $1/\lambda^2$ の大きい領域 (350 nm 以下) では直線から下の方へずれてきている。



(a) No. 123 (700°C), No. 125 (750°C), 単結晶 PLZT 膜
Ar/O₂ = 90/10



(b) 基板温度約 620°C

Fig. 5.8 PLZT 薄膜の屈折率の分散曲線

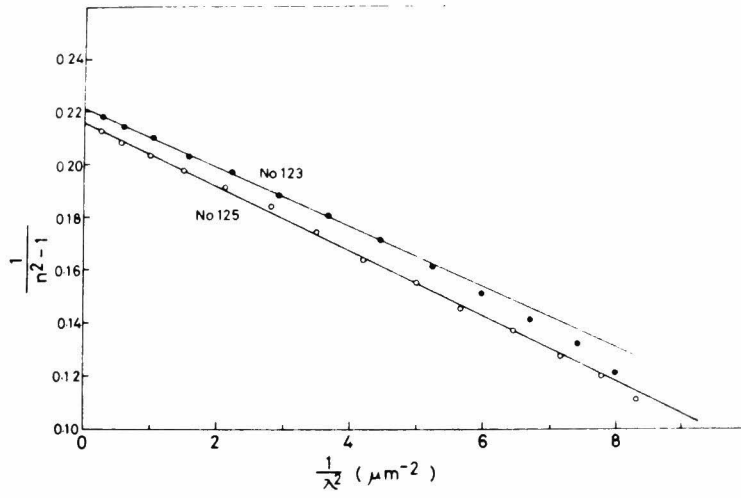


Fig. 5.9 $1/n^2-1$ 对 $1/\lambda^2$ 曲线
(a)

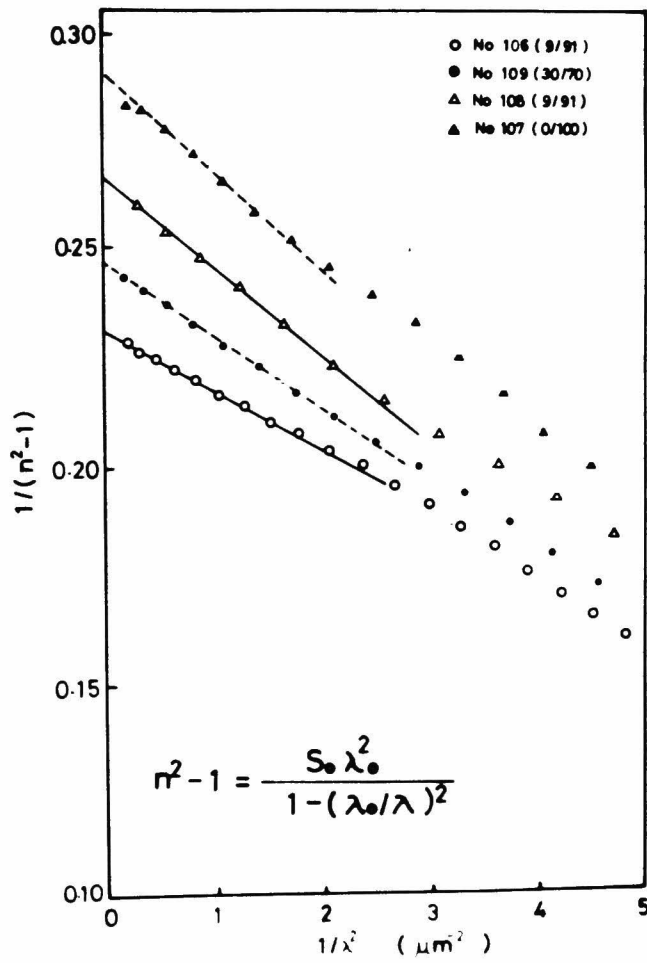


Fig. 5.9
(b)

Table 5.2 PLZT薄膜の屈折率の分散パラメータ

Sample No. (Ar/O ₂)	Sub. Temp. (°C)	n	S ₀ (10 ¹⁴ m ⁻²)	λ ₀ (μm)	E ₀ (eV)	E ₀ /S ₀ (10 ⁻¹⁴ eVm ⁻²)
125 _a (90/10)	750	2.52 ₃	0.82	0.237	5.18	6.32
125 _b (90/10)	750	2.52 ₀	0.82	0.238	5.21	6.35
123(90/10)	700	2.48 ₂	0.88	0.226	5.48	6.23
106(90/10)	620	2.51 ₀	0.76	0.244	5.09	6.70
115(70/30)	623	2.47	0.62	0.260	4.8	7.7
109(30/70)	628	2.42	0.59	0.261	4.7	8.0
108(10/90)	614	2.38	0.48	0.279	4.5	9.2

これらのグラフから求まる各試料の S_0 , ϵ_0 として ϵ_0/S_0 の値を Table 5.2 に示す。すべてサファイア基板上に作製した PLZT 薄膜である。750°C 以上で作製したエポタキシャル膜は $S_0 \sim 0.82$, $\epsilon_0 \sim 5.2$ として $\epsilon_0/S_0 \sim 6.3$ となり, 700°C のエポタキシャル膜もこれらの値に近い。Ar/O₂ 比が小さくなるにつれて S_0 と ϵ_0 は小さくなり, ϵ_0/S_0 は逆に大きくなっている。

5.5 吸収係数

PLZT 薄膜の透過率をより詳細に検討するように吸収係数を求めた。前節で述べたように精度のよい屈折率の分散曲線が得られるようになったので吸収係数を求めることが可能になった。

5.5.1 吸収係数の決定

5.4 節でも述べたように Fig. 5.10 に示す空気, 薄膜, 基板として空気のような構造において薄膜内では多重反射を繰り返し, 多重干渉の効果が反射光, 透過光に現われることはよく知られている。⁽⁵³⁾ 各界面での振幅反射率をたとえば空気と膜との界面では r_2 と表現し, 透過率も同様に t_2 と表現すれば, 屈折率 n_2 の膜において生ずる振幅反射率と, 透過率は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
r &= r_{12} + t_{12} t_{21} r_{23} A^2 + t_{12} t_{21} r_{23}^2 r_{21} A^4 + \dots \\
&= r_{12} + t_{12} t_{21} r_{23} A^2 - t_{12} t_{21} r_{23}^2 r_{12} A^4 - \dots \\
&= r_{12} + \frac{t_{12} t_{21} r_{23} A^2}{1 + r_{23} r_{12} A^2} \\
&= \frac{r_{12} + r_{23} A^2}{1 + r_{23} r_{12} A^2} \quad (5.7)
\end{aligned}$$

∴ $t_{12} t_{21} = 1 - r_{12}^2$, $r_{12} = -r_{21}$ とし, A は次式で表わされる。

$$A = \exp(-i\delta) \exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right)$$

これは光が膜内を一度横切るときに位相のずれを δ で示し, α のときの膜の吸収を $\exp(-\alpha d/2)$ で表わしている。この α が吸収係数と呼ばれているのである。同様に t の場合も

$$t = \frac{t_{12} t_{23} A}{1 + r_{12} r_{23} A^2} \quad (5.8)$$

エネルギー-反射率 R , 透過率 T は次式で与えられる。

$$R = r \cdot r^*$$

$$= \frac{|r_{12}|^2 + |r_{23}|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_{12} r_{23} A^2)}{1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_{12} r_{23} A^2)} \quad (5.9)$$

$$T = \frac{n_3}{n_0} \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 |A|^2}{\left\{ 1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_{12} r_{23} A^2) \right\}} \quad (5.10)$$

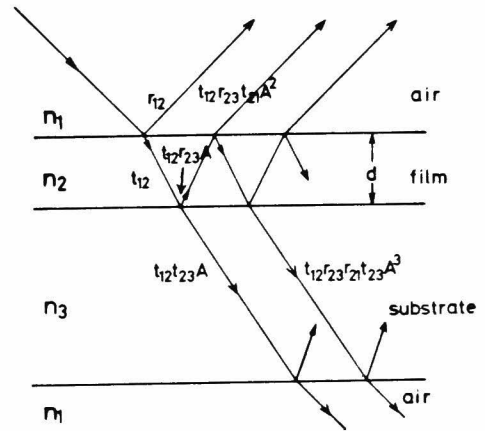


Fig. 5.10

今の場合，基板と空気の界面における反射と透過も考慮しなければならない。ところが基板は普通膜に比べ10³倍厚くなるといえるので基板による多重干渉は考慮しなくともよい。それゆえ基板から空气中へ光が出てくる場合はこの界面での反射率 $R = 4n_0n_3 / (n_3 + n_0)^2$ を(5.10)にかければよい。(5.10)式をそれぞれの屈折率を用いて書く場合に薄膜の吸収が小さく次の仮定が成立する領域を考える。また薄膜以外は吸収はないとする。

$$n_2^* = n_2 - ik_2 \approx n_2 \quad (5.11)$$

実際このような仮定はPLZT薄膜の屈折率を2.5，基板の屈折率を1.766とし(5.10)式を考慮すると $k_2 = 0.15$ であり，これもほぼ成立する。ところが $k_2 = 0.15$ であるときの $\alpha = 4\pi k_2 / \lambda$ は $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ において $\alpha = 5.14 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり，この値以下の実験値を採用することができるとする。そうすると基板を通り出てくる入射光の透過率は次式と(5.10)を用いて(5.13)のように表わされる。

$$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2^*}, \quad t_{23} = \frac{2n_2}{n_2^* + n_3}, \quad r_{12} = \frac{n_1 - n_2^*}{n_1 + n_2^*}, \quad r_{23} = \frac{n_2 - n_3^*}{n_2 + n_3^*}$$

よって

$$t_{12} = \frac{2}{n_2 + 1}, \quad t_{23} = \frac{2n_2}{n_2 + n_3}, \quad r_{12} = \frac{1 - n_2}{1 + n_2}, \quad r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (5.12)$$

$$T = \frac{64 \frac{n^2 n_0^2}{(n+1)^2 (n+n_0)^2 (n_0+1)^2} e^{-\alpha d}}{1 + \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \left(\frac{n-n_0}{n+n_0}\right) e^{-2\alpha d} - 2\left(\frac{n-1}{n+1}\right) \left(\frac{n-n_0}{n+n_0}\right) \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) e^{-\alpha d}} \quad (5.13)$$

よって $n = 2.5$ ， $n_0 = 1.766$ とすると分母の第2項は無視することができるとする。また干渉効果がない，すなわち $\cos(4\pi nd/\lambda) = 0$ のときの T を用いると(5.13)式は簡単になる。それゆえ吸収係数 α は次式で求めることができる。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{64 n^2 n_0^2}{(n+1)^2 (n+n_0)^2 (n_0+1)^2 T} \quad (5.14)$$

5.5.2 結果

基板温度 750°C, Ar/O₂比 90/10 の Ti のターゲット皿を用いて作製した試料 No. 125 の PLZT 薄膜 (サファイア基板, 膜厚 0.4 μm) の吸収係数を Fig. 5.11 に示す。α は 350 nm で 4.5 × 10⁴ cm⁻¹ であり, この値は 5.5.1 に述べた値 α = 5.4 × 10⁴ cm⁻¹ よりも小さく, したがってこの実験では n₂* = n₂ とみなせる。α の値は約 3.0 eV 以上で直線的に変化しており, 約 2.8 eV で急激に減少している。α の値が 100 以下の値は薄膜であることから正確な値は求められなかった。

Fig. 5.12 にステンレスのターゲット皿を用いたときの, Ar/O₂ 比の違いによる吸収係数 α の値を示す。Ar/O₂ 比が大きいかほど 2 eV 付近の吸収は小さいが, No. 125 のものよりかなり長波長側へ α の曲線は移動し吸収係数が長波長側で大きいことを示している。

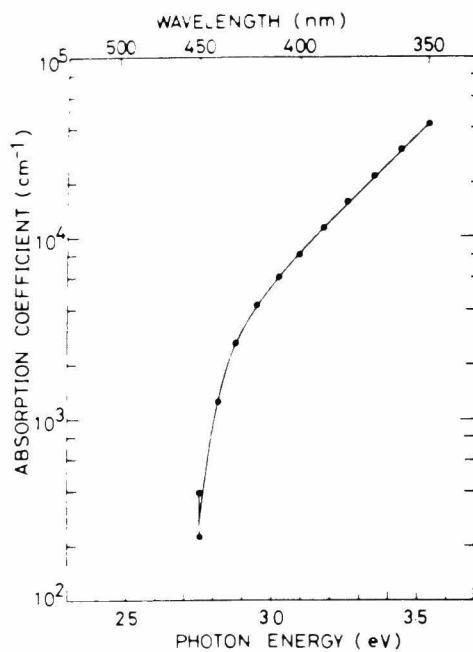


Fig. 5.11 PLZT 薄膜 (No. 125) の吸収係数 (T: 皿を使用)

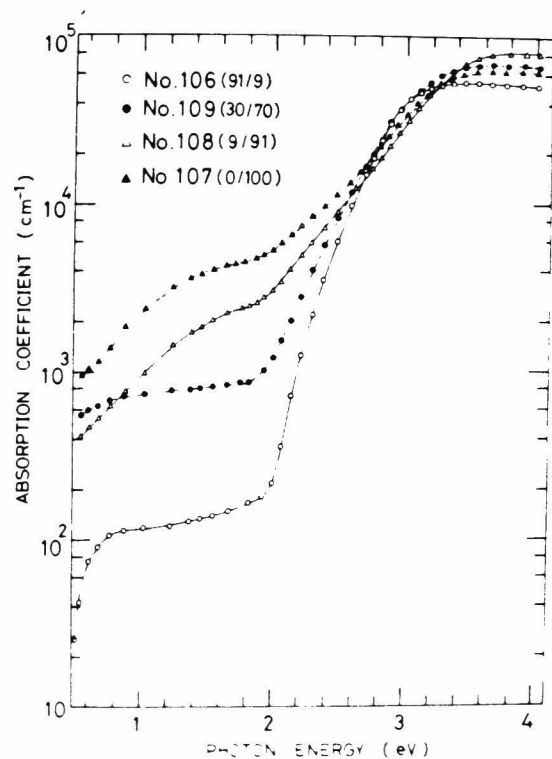


Fig. 5.12 PLZT 薄膜の吸収係数 (ステンレス皿使用)

5.6 考察

5.6.1 屈折率の基板温度, 雰囲気ガスによる依存性

PLZTの屈折率の正確な値は最近 Thacher により発表され⁵⁴⁾ 10/65/35の組成のセラミックスでは2.490 (0.633 μ m) という値である。この値は Haertling らが報告していた2.5 (9/65/35)⁶⁾ と一致している。その他セラミックスを用いていくつかの値が報告されている。^{67, 70, 71)} サファイア基板上のPLZT薄膜から得られた屈折率は基板温度と共に大きくなり, 700°C付近で約2.5になり, 750°Cで2.52という値を示している。しかし基板温度が600°Cぐらいであると $n=2.45$ にもなっている。また屈折率は雰囲気ガスによっても2.28 ($Ar/O_2=0/100$) から2.51 (90/10) と大きく変化している。屈折率は光の周波数領域での電子分極が関係していることから, これら屈折率の変化の原因として考えられることは結晶性と関連がある次のようなものがある。

- ① 結晶の密度による効果
- ② 電子構造の変化
- ③ 酸素やPbの欠陥による変化

①と②の原因については Wöhlecke らも $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 膜を考慮している。⁵⁵⁾ ①の影響は格子定数の変化やSEM写真で知ることもできる。また②については分散特性の諸定数 (S_0 , E_0 , E_0/S_0) により判断できると思われる。

No.125 ($n=2.52$) と No.123 ($n=2.48$) とを比較すると, どちらも3章で述べように単結晶であるが格子定数はそれぞれ4.088と4.111 Åであり, 基板温度の低いNo.123 (700°C)の方が格子定数は大きく密度は小さい。この違いは屈折率の違いと一致している。密度の影響を次式で仮定できるとする。⁵⁵⁾

$$n^2 - 1 \sim \frac{1}{a_0^3} \quad (5.14)$$

これは分散理論より理解でき, a_0 は格子定数である。格子が $x\%$ 伸びたときの屈折率の変化分を Δn とすると次式が得られる

$$\Delta n \simeq \left\{ -1 + \left(1 + \frac{x}{100} \right)^{-3} \right\} \frac{n^2 - 1}{2n} \quad (5.15)$$

No.123はNo.125に比べて約0.6%格子定数が伸びているから(5.15)式より、 $\Delta n \approx 0.02$ となる。今の場合それぞれの屈折率の差は $\Delta n = 2.52 - 2.48 = 0.04$ であり、その屈折率差0.04のうち半分の $\Delta n \approx 0.02$ は格子定数の伸び、すなわち結晶の密度からの寄与があると考えられる。残りの Δn は格子の伸びに原因する電子構造の違い、すなわち原子配列の変化に基づくものと考えられると説明できる。これは分散特性の E_0 の差で現われ、No.125で $E_0 = 5.18 \text{ eV}$ 、No.123で $E_0 = 5.48 \text{ eV}$ である。(5.6)式は E_0 が増加すると(λ_0 が減少) n が減少することを示して、No.125とNo.123の間の屈折率とエネルギー E_0 との関係を定性的に説明できる。このようにTiのターゲット皿を用い、シリコン基板上にエピタキシャル成長したPLZT膜の屈折率の違いは基板温度の違いによる成長膜の格子定数及び電子構造に基づくものと思われる。

Ar/O₂比の減少に伴ない屈折率が減少してくる原因として、前に述べたなかでも①密度の違いによる効果、②酸素欠陥の違いによるものが考えられる。Ar/O₂比を変えてもPLZTの格子定数の差は認められず、X線回折パターンとSEM写真からAr/O₂比が90/10に近づくにしたがい配向性が良くなり、表面の様子は緻密さを増している。また吸収係数の結果からAr/O₂比の減少に伴ない散乱が大きくなっていること。これらのことは格子定数に現われる原子レベルでの密度とは異なる、より巨視的な観点からの密度(たとえば空孔、欠陥などによる)がAr/O₂比の減少とともに小さくなっていることを示すものと考えられる。このようなことにより屈折率はAr/O₂比の減少と共に小さくなっているようである。Table 5.2の S_0 がAr/O₂比とともに小さくなる原因も巨視的な密度の減少によるものと思われる。③の酸素欠陥の可能性はあると思われるが、①の効果が大まかにこの実験では明らかにできなかった。ただ後述のようにArだけの雰囲気とArとO₂混合ガスでは透過特性に違いが現われた。

5.6.2 透過特性に関する考察

薄膜の透過率(あるいは吸収)に影響を及ぼす原因として次のことが考えられる。

- ① 薄膜中へ過剰PbOが存在すること。

- ② 薄膜中の酸素欠陥の存在が吸収に影響を及ぼす。
- ③ 結晶性（巨視的密度に依存する空孔や粒径，光学的不均一性）に依存する散乱。
- ④ 不純物の混入による吸収。

① 石英基板上の PLZT 薄膜の短波長側における吸収は，薄膜作製時に過剰に添加した PbO が原因と考えられる。PbO は 440 nm に基礎吸収端をもつので，過剰の PbO が薄膜内に存在すれば，スパッタしたままの状態ではこれが原因して短波長側の吸収をもたらす。空気中での熱処理は蒸気圧の高い PbO を薄膜から抜けたさせる役割を果たすので，短波長領域での透過特性の改善をもたらすものと思われる。長時間の熱処理では薄膜表面での結晶成長が起これり，そのため表面で凹凸が発生してこれが光を散乱するために長波長領域での透過特性がかえって悪くなると考えられる。

② の原因の酸素欠陥についての可能性は次のような実験から考えられる。空気中での熱処理は製作時にできた酸素欠陥を埋める働きをするため，熱処理後に透過特性が改善されるとも考えられる。このような機構によっていえるかを確かめるために $9/65/35$ のターゲットを用い，Ar のみの雰囲気ガスをを用いて PLZT 薄膜を石英基板上に作製した。得られた薄膜の誘電的性質は Ar-O₂ の雰囲気で作製した PLZT 薄膜と大差はない。しかしながら透過特性は種々の条件下で熱処理しても全く改善されず，スパッタ後の特性と同じ特性を示した。この実験結果より，吸収は薄膜中に含まれる酸素欠陥の存在，あるいは作製雰囲気中の Ar 原子の存在によるものと考えられることもできる。この場合，雰囲気ガスとして酸素を混入していないので酸素欠陥が極度に多く存在するか，あるいは雰囲気中の Ar 原子が薄膜内に数多くとりに込まれたために，適当な熱処理では透過特性が改善されなかったとして説明できる。

③ サファイア基板上に製作した薄膜は Fig. 5.6 に示すように，石英基板上の膜よりも非常に良好な透過特性を示す。第 3 章で述べたように，X 線回折や反射電子線回折などの結果，石英基板上の PLZT 薄膜よりも良好な結晶性をもつことがわかった。これから石英基板上の PLZT 薄膜の短波長域における吸収は薄膜の結晶性に関連があることも考えられる。

④ PLZT に Fe などの不純物が混入することにより，透過率の立ち上りが

長波長側に移動することからホットフォレスの試料が確かめられている⁵⁴⁾。ステンレスのターゲット皿を用いた場合には、ターゲットとともに皿の縁がスパッタされる可能性がある。実際はPLZT膜をAuger電子の光分析で定性分析するとFig. 3.15に示したようにFeの混入が確認された。しかしTiのターゲット皿を用いることによりAuger分析ではFeのピークが消えているのがわかり、PLZT薄膜も無色のものが得られるようになった。この違いがFig. 5.7の(c)と(d)の違いとなって現われている。

このようにPLZTの場合、透過率(透明色)に関する問題は種々の原因が考えられるが、今の場合④の原因が最も大きく影響を及ぼしているように思われる。PLZT膜の吸収に關してより定量的に議論できるように、5.5節で述べた吸収係数を用いる。

5.6.3 吸収係数

No. 125にみられるように、Tiのターゲット皿を用いてエポキシ樹脂成長させたPLZT薄膜の吸収は約2.7 eV (460 nm)以下では吸収係数は非常に小さくなり、He-Neレーザの波長6328 Å (1.96 eV)では吸収を考慮なくともよいことがわかる。しかしFig. 5.13に示した試料のようにステンレス皿を用いて作製したものは2.5 eV (約500 nm)でも吸収係数は 10^3 cm^{-1} 以上の値を示している。この原因は透過率特性のところでも述べたと同様にFeの混入によるものと考えられる。ホットクロミックやEP Rスペクトルの実験からFeやMoなどの遷移金属が SrTiO_3 や TiO_2 にドーピングされると、それらの不純物は可視域にわたる広い範囲で吸収センターとして働くことがFaughnanらにより報告されている^{57,58)}。これと同じことがPLZTセラミックで生じることが田中らはホットクロミック効果の実験で報告している⁵⁶⁾。これらのことからスパッタリング中にスパッタされたFeが400 nm ~ 600 nmにわたるPLZT膜の吸収センターとして働き、PLZT薄膜の吸収係数を可視域で大きくしているものと考えられる。Ar/O₂比が減少するに伴い、2 eV (620 nm)以下の長波長域で吸収係数が見かけ上小さくなるのは結晶性の違いによる散乱が関係しているものと思われる。

PLZTは BaTiO_3 や SrTiO_3 などによく研究されている結晶と光学的性質が似ていると思われる。そこで BaTiO_3 単結晶の吸収係数の実験値をFig. 5.13^{44,59)}

に示す。(a) はペロブスカイト構造の単結晶の長波長側で見られる Urbach Tail⁶⁰⁾を示し、約 3.1 eV 以下で吸収係数は 10 cm^{-1} 以下となっており、(b) はフラックス成長した BaTiO_3 で (a) の融液成長の BaTiO_3 に比べ、不純物のために 2.7 eV ~ 3.1 eV にかけて吸収係数が大きくなっている。これらの単結晶と比較してエピタキシャル PLZT 膜は 2.7 eV ~ 3.2 eV にかけてかなり大きな吸収係数を示している。この原因として Fe の不純物が Auger 電子分光分析で検出できない程度 (約 1% 以下) まで残っていることが考えられる。これについては今後の装置の改良などにより改善していくものと思われる。またこの他に PLZT のエネルギーギャップが BaTiO_3 や SrTiO_3 に比べて小さい可能性もある。

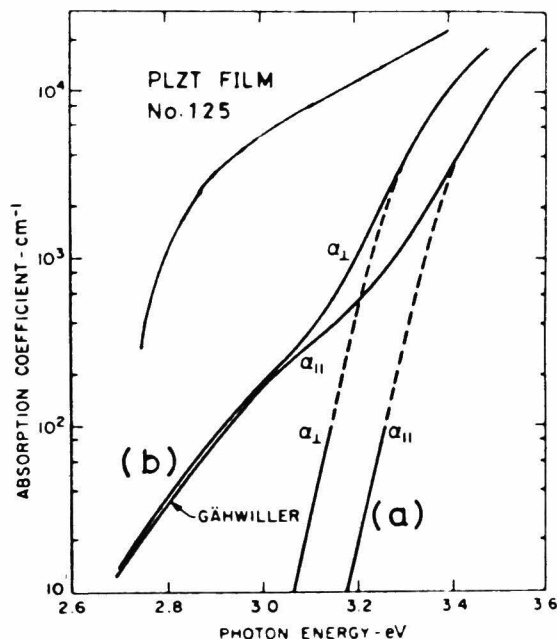


Fig. 5.13 PLZT 膜 (No. 125) と BaTiO_3 単結晶の吸収係数, (a) 融液成長, (b) フラックス成長

吸収端は正確には断定できないが、3.1 ~ 3.3 eV ぐらいには存在するものと思われる。 BaTiO_3 では 3.38 eV (1C), 3.27 eV (1C)¹⁵⁾, SrTiO_3 では 3.37 eV,⁴⁰⁾ 3.27,⁴¹⁾ あるいは 3.22¹⁹⁾ という値が報告されている。

5.6.4 Sellmeier の振動子パラメータ

分散特性から得られた Sellmeier 振動子パラメータはその物質の電子構造についての情報を与えるので、得られた PLZT 薄膜の結晶を評価するのに適している。多くの材料について Wemple や Didomenico らが分散特性を調べている。^{43, 47, 52, 61-64)} PLZT 系についてはセラミックス材料を用いて報告がなされた⁶⁵⁻⁶⁷⁾。他に Pb を含む材料として PbTiO_3 単結晶^{68, 69)} についての報告がある。また薄膜材料の報告として BaTiO_3 と SrTiO_3 多結晶薄膜に関するもの⁵⁵⁾がある。これらを Table 5.3 にまとめる。

サファイア基板上に作製したエピタキシャル PLZT 膜は SrTiO_3 や BaTiO_3 単

Table 5.3 各種材料の屈折率の分散特性

Material	S_0 ($\times 10^{14} \text{m}^{-2}$)	E_0 (eV)	E_0/S_0 ($\times 10^{-14} \text{eV}\cdot\text{m}^2$)	n (0.6 μ)	E_g (eV)
SrTiO ₃ ^a	0.89	5.74	6.5	2.37	3.26
KTaO ₃ ^b	1.0	6.50	6.5	2.235	3.5
BaTiO ₃ ^c	0.91, 0.84	5.88, 5.57	6.4, 6.6	2.37, 2.43	3.38, 3.27
LiNbO ₃ ^d	1.16, 1.15	7.08, 6.74	6.1, 5.9	2.21, 2.29	
TiO ₂ ^a	1.11, 0.85	5.26, 5.17	4.7, 6.1	2.5	3.0
ZnTe ^e	0.67	4.10	6.1	2.96	2.25
PZT(ceramics) ^f 65/35			6.2	2.53	
PLZT(ceramics) ^g 2/65/35	1.06	5.85	5.52		
10/65/35	1.16	6.17	5.32		
10/65/35 ^h	6.2	4.72	7.6		
PbTiO ₃ ⁱ	1.07, 1.14	5.53, 5.71	5.18, 5.02		
PbTiO ₃ ^j	0.99	5.37	5.42		
Pb(Zn, Nb)O ₃ ^j	1.09	5.88	5.40		
BaTiO ₃ (film) ^k	0.96	7.1	7.4	2.07	
SrTiO ₃ (film)	0.94	7	7.4	2.1	
PLZT (by author)	0.82	5.2	6.3	2.52	

a:61), b:47), c:43), d:63), e:106), f:65), g:66), h:67), i:68), j:69), k:55).

結晶の分散特性に近い値を示している。また E_0/S_0 の値から, Thacherが報告している PZT (65/35) のセラミックとほぼ同じである。 E_0/S_0 は屈折率分散パラメータであり, Didomenicoら⁵²⁾ 多くの材料を調べ誘電体であっても, 強誘電体でなくとも, GaP, GaAsを除くすべての材料で一定となり, その値は $E_0/S_0 = (6 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{eV}\cdot\text{m}^2$ になる。これらのことから多くの異なる材料であっても屈折率の分散特性は同じになることを結論づけている。その中で酸化物強誘電体は酸素八面体 (BO_6) に囲まれた遷移金属 (Ti, Ta, Nb) を B サイトに含み, これらの同様な酸素の陰イオンの 2p 軌道と遷移金属の陽イオンの d 軌道との電子遷移 (2p 軌道が価電子帯を, d 軌道が導電帯を作る) が屈折率に大きく寄与すると仮定し, A サイト (ペロブスカイト型では ABO_3 となる) のイオンはこれらのバンドよりもエネルギーの高いところに導電帯を形成するため屈折率にはあまり寄与しないとしている。

そのため Pb や Bi などの電子分極率の大きいものではこの仮定が成立しなくなる。これをほのめかしている。このことを理由として Singh は PbTiO_3 の分散パラメータ E_0/S_0 が 6 ± 0.5 と異なっていることを説明している。しかし前にも述べたように PLZT 薄膜で得られた分散パラメータは SrTiO_3 や BaTiO_3 とあまり変わらず、Pb が Ba や Sr と同程度の寄与をしている結果を与えている。

Table 5.2 に示したうち Ar/O_2 比が減少するに従い S_0 が小さくなっているのは PLZT 膜の結晶性が悪くなっていることと関係していると思われる。すなわち薄膜の巨視的な密度 (空孔や欠陥などによる) が小さくなると、ために、屈折率 (電子分極) への寄与が小さくなり見かけ上 S_0 が小さくなると思われる。電子構造、密度が同じであるなら E_0, S_0 は一定であるはずであり、もし電子構造が変化して E_0 が変化すると屈折率も変化するが、今の場合この変化の傾向 (E_0 が増加すると n は小さくなる) と逆になりこゝれによる説明がまなからずである。

Table 5.3 から E_g (エネルギーギャップ) と E_0 (あるいは n) とはある関連が存在している。すなわち E_g が大きいほど E_0 は大きくなり、 n が小さくなっている。PLZT 薄膜は $\text{SrTiO}_3, \text{BaTiO}_3$ として TiO_2 などに近いと考えられるから、この傾向から E_g は $3.0 \sim 3.3 \text{ eV}$ 付近になると予想される。この値は吸収係数から予想される E_g と一致している。

5.7 まとめ

1. m -lines の測定から PLZT 膜の屈折率を正確に求めることができた。屈折率は作製条件により異なり、 700°C 以上の基板温度では $2.50 \sim 2.52$ ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) となった。また基板温度の上昇と共に屈折率は大きくなる傾向を示す。このように屈折率が作製条件により影響を受けするのは結晶性 (密度, 電子構造, 欠陥) により説明できる。
2. 6328 \AA の n を用いることにより、精度良く分散特性を求めることができた。これは Single term Sellmeier relation でよく近似でき、 $\frac{1}{n^2-1}$ の $\frac{1}{\lambda^2}$ に対するグラフは良い直線になる。これから求まる分散パラメータは SrTiO_3 や BaTiO_3 のものに近い値であった。
3. 吸収係数 (α) を分散特性を用いて求め、 λ が $2 \sim 4 \mu\text{m}$ で作製した膜は α が

350 nm で $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ あり、 2.7 eV 以下では α は非常に小さい。しかしまた単結晶の SrTiO_3 や BaTiO_3 に比べ $2.7 \sim 3.2 \text{ eV}$ にかけて吸収係数は大きい。透過率に影響を与える原因として、過剰 PbO 、酸素欠陥、散乱、不純物の混入が考えられる。

4. 従来大きな単結晶が得られにくかった P-Z-T 系において、このようなエポタキシャル法を用いることにより、光学的性質などを測定しうるような単結晶膜が得られ、この分野の研究が容易に精度よく進む見通しがあった。

第 6 章 電気光学特性

6.1 はじめに

PLZTの持つ大きな特徴として電気光学係数が大きく、組成によって種々の電気光学効果を示すということは前にも述べた(第1章)。このようなPLZTの電気光学効果を利用して、画像表示蓄積装置や光機能素子などへの応用が考えられる。このような応用への適用ができるかどうかを確かめるため、リフスパッタリング法で得られたPLZT膜の電気光学特性を調べた。セラミックスの材料の電気光学効果を測定するのに用いられているような、複屈折率によって生じる光の位相のおくれを測定する方法⁶⁾では数 μm の薄膜の場合精度のよい測定系が必要となるので測定が困難である。そこで偏光した光の反射強度の変化を測定する方法²²⁾で電気光学効果の存在を調べた。この測定法は反射型変調器としても利用できる方法である。

反射強度の屈折率依存性は次の節で述べるように薄膜での多重干渉効果によってバルクの場合⁷²⁾よりも著しく大きく、この方法は薄膜の利点を生かしたものである。

6.2 薄膜の反射強度

偏光した光の反射強度が屈折率によってどのように変化するかを薄膜の場合について計算し、バルクの場合と比較する。これにより次の節に述べる実験の特徴が明らかになる。

透明体界面の Fresnel 係数は Fig. 6.1 のような配置で次のように表わされる。⁴⁸⁾

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_2)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad (6.1)$$

$$r_{23p} = \frac{n_3 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_3}{n_3 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_3} = \frac{\tan(\varphi_2 - \varphi_3)}{\tan(\varphi_2 + \varphi_3)} \quad (6.2)$$

ここで r_{12p} , r_{23p} は境界 I と II での入射面に平行な成分の振幅反射率である。

Snell's law より

$$n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2 = n_3 \sin \varphi_3$$

これより次の関係が得られる。

$$\cos \varphi_2 = \left[1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \varphi_1 \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\cos \varphi_3 = \left[1 - \left(\frac{n_1}{n_3} \sin \varphi_1 \right)^2 \right]^{1/2}$$

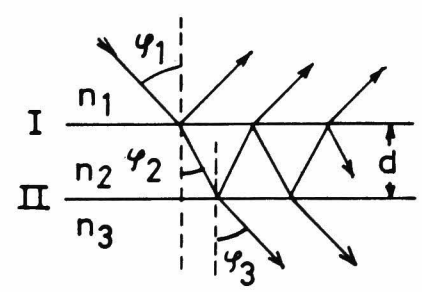


Fig. 6.1

多重反射の場合の振幅反射率は次式で与えられる。(上面での反射率 r_{12} , 透過率 t_{12} , 下面では r_{23} とする)

$$r = r_{12} + t_{12} t_{21} r_{23} e^{-2i\delta} + t_{12} t_{21} r_{23}^2 r_{21} e^{-4i\delta} + \dots \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} t_{12} &= 1 - r_{12} \\ t_{21} &= 1 - r_{21} \\ &= 1 + r_{12} \end{aligned}$$

$t_{12} t_{21} = 1 - r_{12}^2$ であることを考慮すると

$$\begin{aligned} r &= r_{12} + t_{12} t_{21} r_{23} e^{-2i\delta} - t_{12} t_{21} r_{23}^2 r_{12} e^{-4i\delta} + \dots \\ &= \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\delta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\delta}} \quad (6.4) \end{aligned}$$

ここで δ は光が膜内を光が横切るときの光の位相のずれであり、次式で表わされる。

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \varphi_2 \quad (6.5)$$

エネルギー反射率 R は次式で表わされる。

$$R = r r^* = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\delta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\delta} \quad (6.6)$$

この実験においては次の仮定が満たされる ($\theta = 76^\circ$, $n_1 = 1.0$, $n_2 = 2.50$, $n_3 = 1.45$ とする)

$$1 \gg 2r_{12}r_{23} > r_{12}^2 r_{23}^2, \quad r_{12}^2 + r_{23}^2 \approx 2r_{12}r_{23}$$

よって

$$R \approx r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\delta \\ \approx 2r_{12}r_{23} (1 + \cos 2\delta)$$

と近似でき、 n_2 の変化に対し正弦波関数となる。この場合周期は次式のようになり、膜厚と屈折角に依存することがわかる。

$$n_2 = \frac{m\lambda}{2d \cos \varphi_2} \quad (m \text{ は自然数})$$

(6.6) 式とこの実験の場合について数値計算したのが Fig 6.2 である。波長 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $n_1 = 1.0$, $n_3 = 1.456$ (熔融石英) として入射角 φ_1 をパラメータとして R の薄膜屈折率依存性を示している。またバルクの場合の結果も図に示してある。薄膜内での多重干渉効果によりバルクに比べ R の変化率が大きいことが明らかである。

これらの結果より、この手法はバルクの場合よりも薄膜に應用すると非常

に大きな反射強度の変化が得られること、また膜厚、入射角、薄膜と基板の屈折率を適切に選択することにより任意の反射型変調器として使用できることが理解できる。

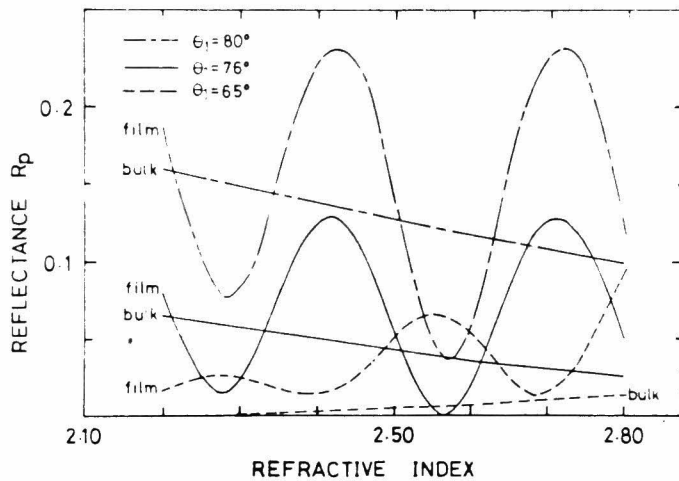


Fig. 6.2 反射強度(R_p)の屈折率依存性の計算値

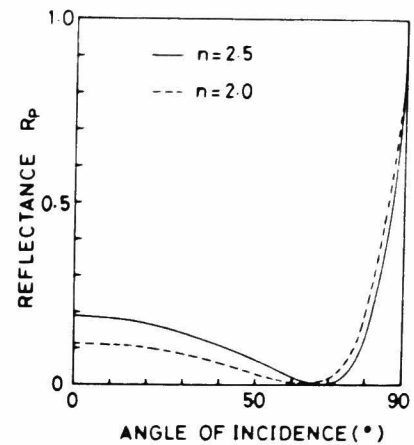


Fig. 6.3 ブリュースター角の屈折率依存性

6.3 電気光学効果の測定

6.3.1 測定方法

水平偏光した光を試料表面に入射させ、その反射光を検出する。試料がバルクであればよく知られているようにブリュースター角で反射強度は零となる。⁵¹⁾ その場合 Fig. 6.3 に示してあるように入射角を一定に保ち、試料の屈折率が変化すると反射強度は変化することになる。この測定方法と薄膜の場合に適用するのである。Fig. 6.4 に測定系を示しているように、He-Neレーザの 6328 \AA の光を試料に入射させその反射光の水平成分を検光子を通して光電子増倍管で検出する。試料表面には電極が付けてあり、直流電圧が印加される。検出された信号はロックインアンプを通してレコーダに記録される。

6.3.2. 結果

PLZT薄膜はターゲット組成 $8/65/35$ に 3 wt. \% の PbO を化学量論組成よりも過剰に添加しているものより作製した。その膜の電気的性質は誘電率

が約500(室温)であり $\tan \delta$ は6%, ヒステリシスループは Fig. 6.5 に示す。残留分極 $4.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。石英基板上的PLZTは薄膜にクラックが入るので、これをさける目的で SnO_2 を石英基板上に蒸着し、酸素欠陥の少ない状態にして絶縁性のよいもの(面抵抗で数 $\text{M}\Omega$ 以上)を作った。膜厚が約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄膜上に電極間隔 1.2mm のプレナー電極として Au を蒸着している。このような試料を用いて測定した結果を Fig. 6.6 に示す。電界を印加していないときの反射強度を100%にしている。Fig. 6.6の(a), (b)はそれぞれ入射角が 70° , 75° である。(a)では $12.5 \text{ kV}/\text{cm}$ の電界で約33%の減少, (b)では $15 \text{ kV}/\text{cm}$ で約20%の増加が見られた。この反射強度の特性はヒステリシスを示し、変化分も速い成分と遅い成分(数秒以上)が観測された。

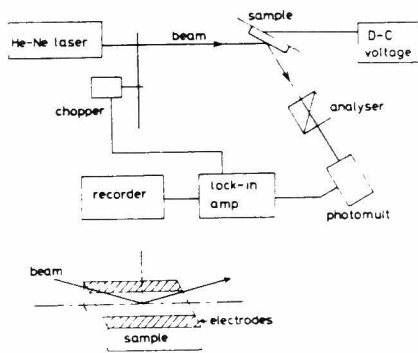


Fig. 6.4 反射強度の測定装置

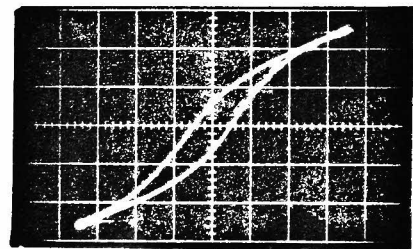


Fig. 6.5 ヒステリシスループ
(ターゲット組成 8/65/35)
H: $74 \text{ kV}/\text{cm}/\text{div}$.
V: $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$.

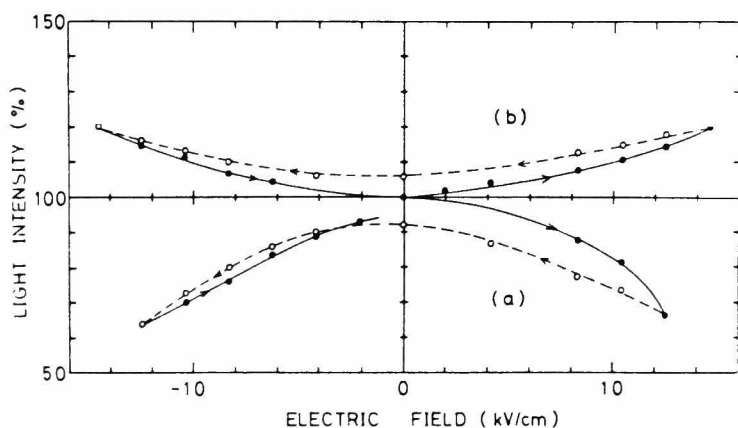


Fig. 6.6 反射強度の電界依存性
(a) 入射角 70°
(b) 入射角 75°
印加電界 $0 \text{ kV}/\text{cm}$ のときの反射強度 (R_p) を100%とする。

6.4 考察

反射光の強度が印加電界に依存して変化することから、 γ スパッタリング法によって作製した膜が電気光学効果を示すことが明らかになった。反射強度の変化の違い成分は印加電界によって再配列する分極によるものと思われる。

電気的な性質から判断してこの組成はターゲット組成の 8/65/35 の付近にあると思われる。この組成領域では複屈折は Fig 1.2 に示すようなメモリー領域であり、一次と二次の電気光学効果が存在しているように考えられる。メモリー領域では印加電界に対して、ヒステリシスは存在するものの複屈折は Fig. 1.2 に示すように左右対称であり、そのため Fig 6.6 の結果も電界に対して左右対称になると考えられる。

入射角度の違いにより、電界の印加とともに増加と減少の違いが見られるのは次のように考えられる。実験に用いた薄膜の諸定数と構造は Table 6.1,

Table 6.1

Air	$n_1 = 1.0$	
PLZT	$n_2 = 2.1$	$d_2 = 3.0 \mu\text{m}$
SnO ₂	$n_3 = 1.9$	$d_3 = 0.2 \mu\text{m}$
Fused quartz	$n_4 = 1.45$	
Wavelength	$\lambda = 6328 \text{ \AA}$	

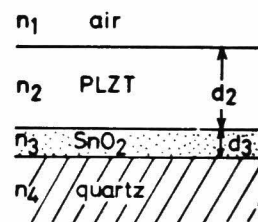


Fig. 6.7

Fig 6.7 に示している。PLZT 薄膜の屈折率はエリフソメトリー法により求めた値である。今の場合、石英基板上に SnO₂ 膜があるが、入射角が 70° ぐらいで石英基板上の SnO₂ 膜からの反射強度 $R = 0.0108$ は石英基板からの反射強度 $R = 0.0106$ とあまり変りはないので石英基板上に PLZT 膜があると見なせる。それで Table 6.1 の定数を用いて反射強度を計算すると Fig. 6.8 のようになるが、入射角 θ が 70° と 75° では反射強度の変化が逆になることから、薄膜の屈折率を 2.08* と仮定する。屈折率の変化分 Δn は式 (6.9) (* 実際は Fig 6.8 と同じ関係を満たすより大きな値である可能性もある)

から明らかたように電界の印加とともに減少する。このことを考慮すると Fig. 6.8 の結果の増減を理解できる。

一次の電気光学効果を考えるとき正方晶系 4mm の結晶系について、屈折率の電界による変化分 Δn は次のように求められる。

正方晶系 4mm の電気光学定数 f_{ij} のテンソルは

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{13} \\ 0 & 0 & f_{33} \\ 0 & f_{51} & 0 \\ f_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

である。⁷³⁾ これから屈折率テンソルは

$$\begin{aligned} (x^2 + y^2) \left(\frac{1}{n_1^2} + f_{13} E_3 \right) + z^2 \left(\frac{1}{n_3^2} + f_{33} E_3 \right) + 2yz f_{51} E_2 \\ + 2xz f_{51} E_1 = 1 \end{aligned} \quad (6.8)$$

で表わされる。⁷⁴⁾

電界 E_3 をかけた場合の屈折率の値は、式 (6.8) より

$$\begin{cases} n_1' = n_1 - \frac{1}{2} f_{13} n_1^3 E_3 \\ n_3' = n_3 - \frac{1}{2} f_{33} n_3^3 E_3 \end{cases} \quad (6.9)$$

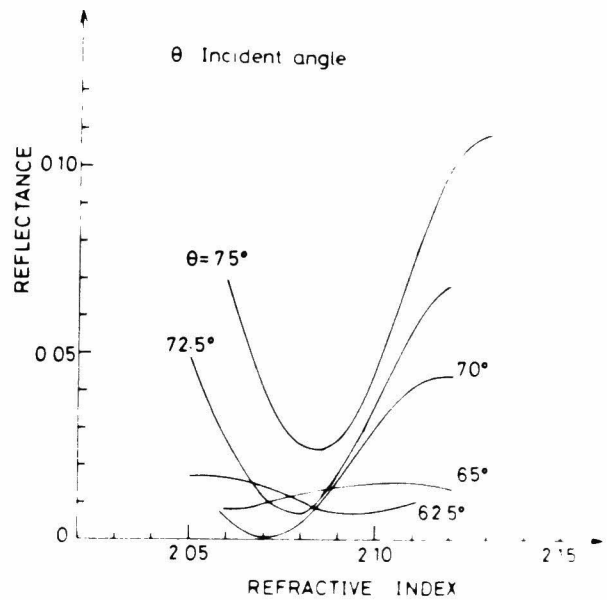


Fig. 6.8 反射強度 (R_p) の屈折率依存性の計算値

と表わされる。すなわち分極軸方向に印加された電界によって屈折率の変化分 Δn は次式のように表わされる。

$$\Delta n = -\frac{1}{2} f n^3 E \quad (6.10)$$

PLZT の f は $600 \times 10^{-10} \text{ cm/V}$,⁶⁾ $n = 2.5$ として E は 10 kV/cm とすると

$$\Delta n = 6 \times 10^{-3} \quad (6.11)$$

となる。薄膜の反射強度の変化の割合と Fig 6.8 と比較し、セラミックスでの値 $\Delta n = 6 \times 10^{-3}$ (10 kV/cm 印加時) を用いて、薄膜の電気光学係数を推定するとセラミックスの場合の値の半分以下になる。

このような実験から電気光学係数を推定する場合に薄膜の膜厚と屈折率と正確に求める必要があり、また SnO_2 のような膜もないことが好ましい。それゆえこの場合、薄膜の電気光学効果についての定性的な説明段階であり、定量的な解析は次の段階の実験が必要であると思われる。

6.5 まとめ

1. 薄膜 (数 μm) での電気光学効果の測定法を確立し、これにより PLZT 膜が電気光学効果を示すことを明らかにした。
2. この測定法は薄膜の利点を利用したもので、バルクに比べ感度がよくなり、これを利用することにより反射型の変調器としても使用できる。
3. 入射角が 70° で 12.5 kV/cm の電界で約 33% の減少が見られた。変化は速い成分と遅い成分の 2 つの成分がある。

第 7 章 光導波路としての性質

7.1 はじめに

レーザーが発明されてコヒーレントな光が得られるようになってから、この光のもつ長所 (①周波数が純粹②広帯域③指向性が良い) を通信に利用しようとする試みが続けられてきた。そして光源、光の伝送路、変調、復調器などの研究が精力的に行なわれ、それぞれの素子の性能向上のための努力が続けられている状況である。また従来から存在する材料以外の新しい材料開発も性能向上のためには必要な要素である。光変調器として今日最もよく研究されている材料は LiNbO_3 や $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$ ⁷⁵⁻⁸⁹⁾ である。また ZnO ⁹⁰⁻⁹⁴⁾ などもよく研究されている材料である。その他 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ⁹⁵⁾, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ⁹⁶⁾, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ⁹⁷⁾ などを初めとして種々の材料がその可能性を検討されている。

このような材料を用いて光変調を行なう場合、変調の良さを表わすパラメータとして位相変化を π だけ与える半波長電圧 (V_π) や変調駆動電力 ($U_\pi = \epsilon \cdot V_\pi^2$) があげられ、これらは物質固有の量である。それを Table 7.1 に示すが、⁹⁸⁾ PLZT は半波長電圧が LiNbO_3 の $\frac{1}{40}$ 、駆動電力は約 1 桁小さく、低電圧、

Table 7.1 各種類電気光学材料の特性⁹⁸⁾

PROPERTIES OF ELECTRO-OPTIC MATERIALS			
Material	V_π (V)	ϵ	U_π (J/m)
KH_2PO_4 (KDP)	19000	21	6.7×10^{-2}
LiNbO_3	2940	28	1.9×10^{-3}
LiTaO_3	2840	44	2.8×10^{-3}
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN)	1500	51	1.1×10^{-3}
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	48 (x=0.75)	3400	7.8×10^{-5}
	580 (x=0.50)	4500	1.5×10^{-3}
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2100	62	1.8×10^{-3}
PLZT	70	3350	1.8×10^{-4}

低電力駆動の変調素子が期待される材料である。第3章に述べたようにサファイアやSrTiO₃上にPLZT単結晶を容易にエピタキシャル成長させることが可能となったので、光導波型の変調素子の可能性を検討するため光導波の実験を行ないPLZTエピタキシャル膜の評価を試みた。

7.2 光導波路

光を導波路に閉じ込め導波させるためには、導波路内での光の全反射を必要とする。そのため導波路となる膜の屈折率は他の媒質の屈折率よりも大きくななくてはならない。PLZT薄膜の屈折率は第5章でも述べたように約2.5であり、基板として用いているサファイアやSrTiO₃の屈折率はそれぞれ1.766と2.378とPLZT膜の値よりも小さいので光を導波させることが可能である。光を導波させる方法には次の3種類がある。^{99,100)} ①直接結合法、②プリズム結合法、③グレーティング結合法、ここでは②のプリズム結合法を用いて光を導波させた。導波路についてはTien^{49,50,101,103)}や他の著者^{100,102)}にちにより説明されているがその要点を述べる。

Fig. 7.1のように屈折率 n_1 をもつ導波路において光が上下の界面で全反射するとき、位相変化はそれぞれ $-2\phi_{12}$ 、 $-2\phi_{10}$ である。また膜内を横切る間に $k n_1 d \cos\theta_1$ の位相の変化が生じる。ここで k は入射光の真空中での波数であり、 d は膜厚である。そうすると屈折率 n_1 の膜内に存在できる光の定在波は、光が膜内を一往復する間の位相の変化が $2m\pi$ ($m=0, 1, 2, \dots$)であるときだけである。 m はモードを表わす次数であり、この次数によって全反射角 θ_1 は離散的な値をとる。光が膜内を伝搬する導波モードの方程式は次式で与えられる。⁵⁰⁾

$$2k n_1 d \cos\theta_1 - 2\phi_{10} - 2\phi_{12} = 2m\pi \quad (7.1)$$

ここでTEモードに対して

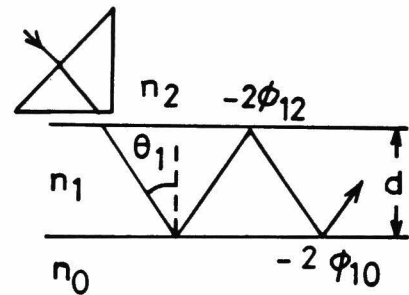


Fig. 7.1 導波路.

$$\tan \phi_{10} = \frac{(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2)^{\frac{1}{2}}}{n_1 \cos \theta_1} \quad (7.2)$$

$$\tan \phi_{12} = \frac{(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{\frac{1}{2}}}{n_1 \cos \theta_1} \quad (7.3)$$

TMモードに対して

$$\tan \phi_{10} = \frac{n_1^2 (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2)^{\frac{1}{2}}}{n_0^2 n_1 \cos \theta_1} \quad (7.4)$$

$$\tan \phi_{12} = \frac{n_1^2 (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{\frac{1}{2}}}{n_2^2 n_1 \cos \theta_1} \quad (7.5)$$

薄膜へ光を導波させるためにプリズムを用いているが、(7.1)式を満足するような光線の波数ベクトルの x 成分とプリズムの底面に入射する光の波数ベクトルの x 成分が等しくなければならぬ。したがってプリズム底面への入射角 θ_3 も離散的な値をとる。

$$n_1 \sin \theta_1 = n_3 \sin \theta_3 = \beta/k \quad (7.6)$$

ここで β は(7.1)式を満足する光線の伝搬定数、 n_3 はプリズムの屈折率である。この式を用いて(7.2)(7.3)式を変換すると

$$\tan \phi_{12} = \frac{\left\{ \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 - n_2^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (7.7)$$

$$\tan \phi_{10} = \frac{\left\{ \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 - n_0^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (7.8)$$

又(7.1)式は

$$2kd \left\{ n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - 2\phi_{10} - 2\phi_{12} = 2m\pi \quad (7.9)$$

となる。ここで次の諸定数を代入して m をパラメータとして d の $\frac{\beta}{k}$ に対するグラフを求めると Fig. 7.2 のようになる。

$$\begin{cases} n_2 = 1.0 & (\text{空気}) \\ n_1 = 2.5 & (\text{PLZT膜}) \\ n_0 = 1.768 & (\text{サファイア基板}) \\ k = 2\pi/\lambda & (\lambda = 6328 \text{ \AA}) \end{cases}$$

(7.9) 式を満足する入射角を 2 つ以上の m に対して求めると、膜厚 d と屈折率 n_1 が求まる。

7.3 光導波の実験

7.3.1 導波方法

ルチルプリズム ($n_e = 2.872$) を用いて、Fig. 7.3 に示したようにプリズムを置く。空気の間隙は通常真空での波長の半分以下であり、⁵⁰⁾ ホコリなどでその間隔は保たれている。プリズムと導波路との結合場所はプリズムの 90° 角のところであり、光のビームが角度 θ で入射しプリズムの底面で全反射する。この全反射に伴ってプリズム底面から下側に指数関数的に電磁波が減衰し、この波の一部が間隙を通り導波路へ達する。そして導波路によって決まるモードとなり光は伝搬していく。このようにプリズム結合により光を導波するためには次の条件を

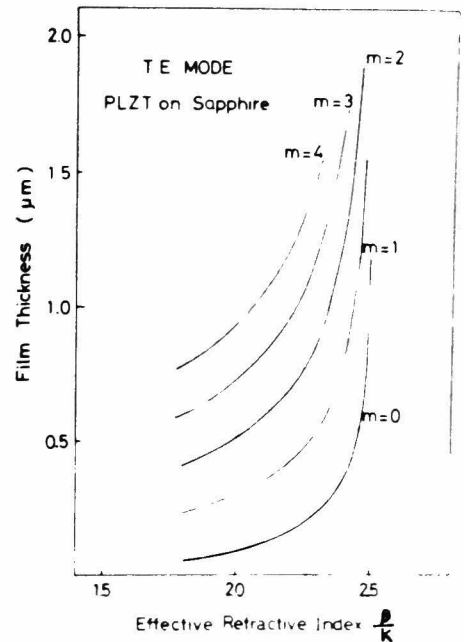


Fig. 7.2 実効屈折率 ($\frac{\beta}{k}$) と膜厚
 $\begin{cases} \text{PLZT } (n=2.5) \\ \text{サファイア } (n=1.768) \end{cases}$

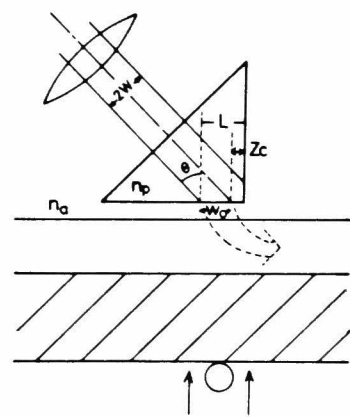


Fig. 7.3

満足しなければならない。¹⁰⁰⁾

$$\theta > \theta_c = \sin^{-1}(n_a/n_p)$$

$$\sin \theta = \beta_{sw} = k n_f \sin \theta,$$

この条件よりプリズムの屈折率 n_p は導波路の屈折率 n_f よりも大きいことが必要である。 k は真空中での光の伝搬定数である。また光を効率よく導波させるためには次の条件が必要である。¹⁰⁰⁾

$$\kappa L = \frac{\pi}{2}$$

$$L = 2W \sec \theta$$

$2W$ は光ビームの中であり、 κ はプリズムと導波路との結合係数である。このような条件を満たすように間隙を調節すればよい。また光ビームがレーザ光のような Gaussian ビームであれば次のような状態で光ビームをプリズムの底面に入射するのがよく、理論的に 80.1% の効率が得られる。¹⁰⁰⁾

$$\frac{x_0}{W_0} = 0.733$$

実験的には 38% の効率が得られているようである。⁹⁹⁾ また最近では結合点でのギャップをテーパ状にして 90% 以上の結合効率が得られたという報告もある。¹⁰⁴⁾

実際に光を導波させる角度は、まず第 5 章で述べた m -lines の方法から求めて、光を入射させた。

7.3.2 結果

PLZT 薄膜の表面は非常に平坦であり、スパッタしたままで非常に容易に光をプリズムと結合させることができる。導波した例を Fig. 7.4 に示す。(a) は PLZT 薄膜内の欠陥と思われるものにより導波しているビームがその点



a film | prism



b film | prism

(膜内の欠陥で導波光が
減衰しているのが見られる)

Fig. 7.4 PLZT薄膜(サファイヤ基板)
への光導波写真

で著しく減衰をしているのがわかる。これら光の導波する入射角は m -lines から求めた角度とよい一致を示していた。

7.4 減衰測定

PLZT膜に導波された光の減衰特性を調べるため、Fig. 7.5に示したような装置を用いている。光ファイバーの一端を導波路の近くに置き、他の端を光電子増倍管に接続して、導波路表面から散乱してきた光の強度を検出している。この方法は、⁷⁶⁾ 光の散乱が導波路全体にわたって均一であることを仮定しているが、他の方法に比較して簡便である。測定した結果を Fig. 7.6 に示すが、これは TE_3 のモードのもので、減衰が 10dB/cm であった。この膜はサファイヤ(0001)基板上に作製したもので膜厚が $10\mu\text{m}$ のものである。

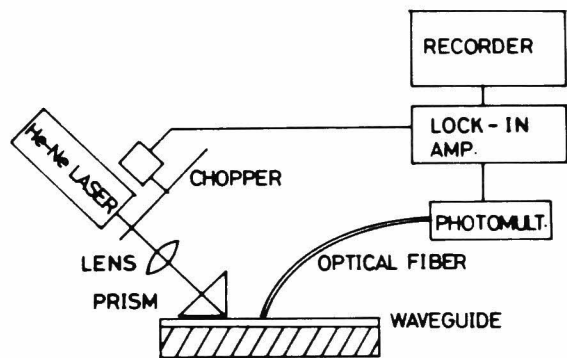


Fig. 7.5 減衰測定装置

7.5 考察

エピタキシャル成長したPLZT薄膜を用いれば光導波が可能になったことが明らかになった。このことは m -lines から求まる入射角と同じ角度で光導波が見られること、また膜に生じている欠陥の部分から光が散乱していることから理解される。

減衰測定から得られた値は TE_3 の入射角で励起したものであるが、 m -lines の測定から (Fig. 5.4 参照) わかるように他のモードも同時に励起されている可能性が強く、多モードの減衰特性と考えられる。この原因として光学的に十分に均質な膜がまだ得られていないのか、あるいは入射ビームの問題 (入射波が完全な平面波であること、単一モードを励起するために必要なビーム径であること¹⁰⁵⁾) などが考えられる。従来から報告されている γ -f スパッタリング法を用いて作製された $LiNbO_3$ などの²⁶⁻²⁸⁾ 光導波路の特性 (~ 9 dB) と比較して、得られた減衰特性はあまり大きな違いはないと言える。変調器として要求される性質は光学的に良質であることと特性が良いことである。PLZT膜をこの観点から見ると、6.1節でも述べたように電気光学効果が大きく低電圧、低電力駆動が可能なのは従来の材料に比較して非常に魅力のあるところである。また光学的品質 (減衰特性, optical damage) については現段階では何とも言えないが、これらの点については今後の研究によっている。

7.6 まとめ

1. PLZT薄膜をサファイア基板上で作製した試料を用いて光を導波できることが確認できた。しかし他のモードも同時に励起されている可能性が強い。
2. 減衰特性は TE_3 のモードにおいて測定し、 10 dB/cm となったが、これ

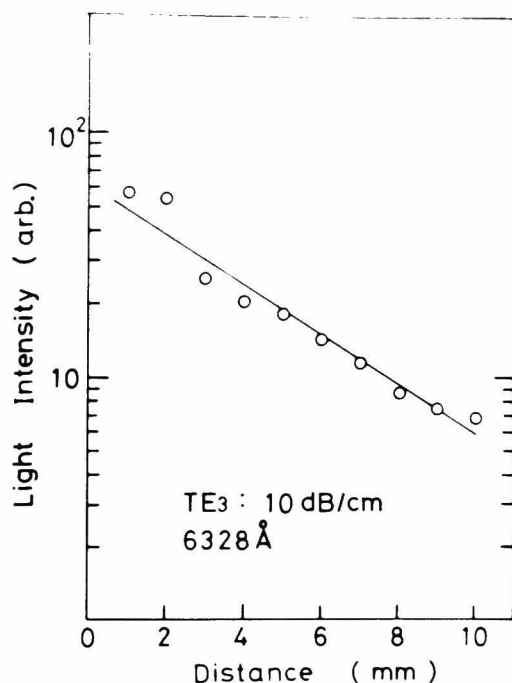


Fig. 7.6 サファイア基板上のPLZT薄膜の減衰特性

は多モードの減衰特性であることを考慮すると、他の材料のスパッタリング膜のものと同程度である。

第 8 章 結 論

1. 炉スパッタリング法を用いて、PLZT薄膜を再現性良く作製する方法及び条件を確立することができた。パラメータとして基板温度、基板の種類、PbOの添加量、成長速度、雰囲気ガス比が考えられる。そのなかで基板温度が重要であり、温度の違いにより得られる膜の結晶構造は(石英基板の場合)約550°C以上でPLZT、約500°C以下でパイロフロア型、500~550°CでPLZTとパイロフロア型の共存する膜が得られる。この温度は基板により少し異なってくる。成長速度は基板温度が約600°Cの場合、約50Å/min必要である。
2. PLZT膜はアモルファス基板上では(110)の配向性を示し、基板温度上昇と共に配向の度合が強くなる。また粒径も大きくなる。成長速度はAr/O₂比増加に伴ない大きくなり、結晶性や配向性が良くなる。
3. 基板にサファイアやSrTiO₃の単結晶を用い、適切な基板温度でPLZT単結晶のヘテロエピタキシャル成長が可能なることを見出した。方位関係は次のとおりである。

PLZT(110) // サファイア(0001)	約620°C
PLZT(111) // サファイア(0001)	700°C以上
PLZT(100) // SrTiO ₃ (100)	700°C以上で得られるが 下限温度未定

サファイア(01 $\bar{1}$ 2)基板では基板温度が750°Cで、(01 $\bar{1}$ 2)面と平行なPLZTの低指数面の存在しない単結晶が成長する。

4. 基板温度を上げるほど結晶性が良くなるのが、X線回折、SEM、反射電子線回折から明らかになった。基板温度が750°Cで菊池バンドが明瞭に見られる単結晶が得られた。
5. サファイア基板上のPLZT膜をAuger電子分光分析を用いて分析した結果ターゲット組成に近い組成の膜が、深さ方向にはほぼ均一な組成で成長しているのが確認できた。表面層(~200Å)ではPbが他のところに比べ過剰であった。

6. PLZT膜の電氣的性質 (ϵ , $\tan\delta$ の温度依存性, ヒステリシスループ) から強誘電性を示す薄膜が得られていることがわかった。室温で $\epsilon=1009$, $\tan\delta$ が 1% のものが得られ, 残留分極が $4.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 抗電界が $7\text{kV}/\text{cm}$ (8/65/35) であった。これらの値がバルクに比較して異なるのは, ϵ の小さい表面層を考慮することで説明できる。
7. ターゲット組成を変えることにより, 種々の電氣的性質を示す PLZT 膜が得られることがわかった。La の減少と共に Curie 点は高温側へ移動し, ヒステリシスループはスリムループ (9/65/35) から残留分極の大きなループ (8/65/35) になるのが確認できる。これらのことから PLZT 膜がターゲット組成と大きくずれていないことが推察される。
8. 表面の平坦で透明な PLZT 膜が得られ, m lines の測定から屈折率が $2.50 \sim 2.52$ (基板温度 700°C 以上) と決定された。屈折率は作製条件によって変化することも明らかになり, 基板温度の増加と共に大きくなった。これらは結晶性 (結晶の密度, 電子構造, 欠陥) により説明できる。
9. 6328\AA の屈折率を基準にし, 精度良く分散特性を求めることができた。この分散特性は Single term Sellmeier relation によく一致し, PLZT 膜の分散パラメータが求まった。これらの値 ($S_0=0.82$, $\epsilon_0=5.2\text{eV}$, $\epsilon_0/S_0=6.35$) は単結晶の SrTiO_3 や BaTiO_3 に近い値であり, Pb の強い影響は見られなかった。
10. 吸収係数は 2.7eV 以下では非常に小さく, 350nm で $4.5 \times 10^4\text{cm}^{-1}$ であった。透過率に影響を及ぼす原因として, 過剰 PbO, 酸素欠陥, 散乱, 不純物の混入などが考えられる。
11. 薄膜 (数 μm) での電気光学効果の測定法を確立し, これにより PLZT 薄膜が電気光学効果を示すことを明らかにすることができた。この方法は薄膜の利点を利用したものでありバルクに比較して感度が良い。
12. サファイア基板上の PLZT 膜を用いて光導波させるのが可能であることを示した。

参 考 文 献

- 1) 織田 善次郎, エレクトロニクス 昭和48年10月号, P. 1283.
- 2) R.T.C.Tsui, Phys.Rev. 168 (1968) 107.
- 3) 細川 直吉, 真空 14 (1971) 211.
- 4) F.W.Martin, Phys.Chem.Glasses 6 (1965) 143.
- 5) E.Aleshin and R.Roy, J.Amer.Ceram.Soc. 45 (1962) 18.
- 6) G.H.Haertling and C.E.Land, J.Amer.Ceram.Soc. 54 (1971) 1.
- 7) Y.Matsuo and H.Sasaki, J.Amer.Ceram.Soc. 48 (1965) 289.
- 8) W.D.Westwood, J.Vac.Sci.Technol. 15 (1978) 1.
- 9) D.Chen and N.Marzwell, "An Investigation of PLZT for Integrated Optics" NTIS (1975).
- 10) S.Fushimi and T.Ikeda, J.Phys.Soc.Japan 20 (1965) 2007.
- 11) K.Tsuzuki, K.Sakata, and M.Wada, Japan.J.Appl.Phys. 8 (1969) 816.
- 12) 池田 拓郎, 固体物理 11 (1976) 265.
- 13) Y.Higuma, K.Tanaka, T.Nakagawa, T.Kariya, and Y.Hamakawa, Japan.J.Appl.Phys. 16 (1977) 1707.
- 14) M.Ishida, S.Tsuji, K.Kimura, H.Matsunami, and T.Tanaka, J.Crystal Growth 45 (1978) 393.
- 15) 工藤 惠栄, '分光学的性質を主とした基礎物性図表' 共立出版社 (1972).
- 16) G.H.Haertling, J.Amer.Ceram.Soc. 54 (1971) 303.
- 17) E.T.Keve and K.L.Bye, J.Appl.Phys. 46 (1975) 810.
- 18) ASTM cards.
- 19) J.A.Noland, Phys.Rev. 94 (1954) 724.
- 20) M.I.Cohen and R.F.Blunt, Phys.Rev. 168 (1968) 929.
- 21) E.K.Muller, B.J.Nicholson and G.L'E.Turner, J, Electrochem.Soc. 110 (1963) 969.
- 22) 越川 考範, 第6回電子材料解析技術講座 (1977) P. 37.
- 23) F.Pons, J.LE Hericy and J.P.Langeron, Surface Science 51 (1975) 336.
- 24) A.Okada, J.Appl.Phys. 49 (1978) 4495.
- 25) J.F.Scott, Rev.Modern Phys. 46 (1974) 83.
- 26) C.E.Land, P.D.Thacher, and G.H.Haertling, Appl.Solid State Science 14 (1974) 137.
- 27) 田中 哲郎, 通研委託研究報告 (1975)
- 28) P.W.Forsberg Jr, Phys.Rev. 93 (1954) 686.
- 29) For example, A.F.Devonshire, Phil.Mag. 42 (1951) 1065.
- 30) E.Fatuzzo and W.J.Merz, J.Appl.Phys. 32 (1961) 1685.
- 31) O.G.Vendic and I.G.Mironenko, Ferroelectrics 9 (1975) 45.

- 32) W.Kaenzig, Phys.Rev. 98 (1955) 549.
- 33) S.Roberts, Phys.Rev. 71 (1947) 890.
- 34) P.Coufova and H.Arend, Czech.J.Phys.B 12 (1962) 309.
- 35) J.R.Slack and J.C.Burfoot, J.Phys.C 4 (1971) 898.
- 36) Yu.Ya.Tomashpol'skii and M.A.Sevost'yanov, Sov.Phys.Solid State 14 (1973) 2319.
- 37) W.J.Merz, J.Appl.Phys. 27 (1956) 938.
- 38) A.H.Kahn and A.J.Leyendeker, Phys.Rev. 135 (1964) A1321.
- 39) M.Cardona, Phys.Rev. 140 (1965) A651.
- 40) M.I.Cohen and R.F.Blunt, Phys.Rev. 168 (1968) 929.
- 41) M.Capizzi and A.Frova, Phys.Rev.Lett. 25 (1970) 1298.
- 42) R.C.Casella and S.P.Keller, Phys.Rev. 116 (1959) 1469.
- 43) S.H.Wemple, M.Didomenico, Jr. and I.Camlibel, J.Phys.Chem.Solids 29 (1968) 1797.
- 44) S.H.Wemple, Phys.Rev.B 2 (1970) 2679.
- 45) M.Didomenico, Jr., and S.H.Wemple, Phys.Rev. 166 (1968) 565.
- 46) A.R.Johnston, J.Appl.Phys. 42 (1971) 3501.
- 47) S.H.Wemple, Phys.Rev. 137 (1965) A1575.
- 48) 例之び, 神山, 菅田 他 編, 薄膜工学ハンドブック (オーム社, 1964年) p.Ⅱ-277.
- 49) P.K.Tien, R.Ulrich, and R.J.Martin, Appl.Phys.Lett. 14 (1969) 291.
- 50) P.K.Tien, Appl.Opt. 10 (1971) 2395.
- 51) For example, T.S.Moss, G.J.Burrell, and B.Ellis, Semiconductor Opto-Electronics (Butterworth, 1973) p.15.
- 52) M.Didomenico, Jr. and S.H.Wemple, J.Appl.Phys. 40 (1969) 720.
- 53) For example, O.S.Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films (Dover Publication, 1954).
- 54) P.D.Thacher, Appl.Opt. 16 (1977) 3210.
- 55) M.Wohleck, V.Marrello, and A.Onton, J.Appl.Phys. 48 (1977) 1748.
- 56) 田中 克彦, 学位論文, 大阪大学 (1977).
- 57) B.W.Faughnan and Z.J.Kiss, Phys.Rev.Lett. 21 (1968) 1331.
- 58) B.W.Faughnan and Z.J.Kiss, IEEE J.QE-5 (1969) 17.
- 59) Ch.Gahwiller, SolidState Commun. 5 (1967) 65.
- 60) F.Urbach, Phys.Rev. 92 (1953) 1324.
- 61) S.H.Wemple and M.Didomenico, Jr., Phys.Rev.B 3 (1971) 1338.
- 62) W.L.Bond, J.Appl.Phys. 36 (1965) 1674.
- 63) G.D.Boyd, W.L.Bond, H.L.Carter, Jr., J.Appl.Phys. 38 (1967) 1947.
- 64) S.H.Wemple and M.Didomenico, Jr., Phys.Rev.Lett. 23 (1969) 1156.
- 65) P.D.Thacher, J.Appl.Phys. 41 (1970) 4790.
- 66) P.D.Thacher, Appl.Opt. 16 (1977) 3210.

- 67) C.J.Kirkby, *Ferroelectrics* 7 (1974) 157.
- 68) S.Singh, J.P.Pemeika, and J.R.Potopowicz, *Appl.Phys.Lett.* 20 (1972) 135.
- 69) F.Kojima, J.Kuwata, and S.Nomura, *Proc.1st Meeting on Ferroelectric Mat. and their Applications in Kyoto* (1977) p.155.
- 70) G.Burns and B.A.Scott, *Solid State Commun.* 13 (1973) 423.
- 71) J.A.Zvirgzd, *Phys.Status Solidi A* 32 (1975) K181.
- 72) T.Hasegawa and H.Sato, *IEEE SAF*, New York, 1971 (unpublished)
- 73) 例之ぼ, 田中哲郎, *固体電子工学* (電気書院, 1970) p. 345.
- 74) 例之ぼ, 川辺和夫, *強誘電体* (共立出版, 1971) p. 108.
- 75) S.Fukunishi, A.Kawano, N.Uchida, and Noda, *Proc.6th Internal.Vacuum Congr.* (1974) p.749.
- 76) S.Takada, M.Ohnishi, H.Hayakawa, and N.Mikoshiha, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974)490.
- 77) R.H.Deitch, E.J.West, T.G.Giallorenzi, and J.F.Weller, *Appl.Opt.* 13 (1974) 712.
- 78) A.Okada, *Ferroelectrics* 14 (1976) 739.
- 79) S.Miyazawa, *Appl.Phys.Lett.* 23 (1973) 198.
- 80) S.Miyazawa, K.Sugii, and N.Uchida, *J.Appl.Phys.* 46 (1975) 2223.
- 81) P.K.Tien, S.Riva-Sanseverino, and R.J.Martin, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974) 503.
- 82) A.A.Ballman and H.Brown, *J.Crystal Growth* 30 (1975) 37.
- 83) S.Kondo, S.Miyazawa, S.Fushimi, and K.Sugii, *Appl.Phys.Lett.* 26 (1975) 489.
- 84) S.Miyazawa, S.Fushimi, and S.Kondo, *Appl.Phys.Lett.* 26 (1975) 8.
- 85) A.A.Ballman and H.Brown, *J.Crystal Growth* 29 (1975) 289.
- 86) S.Fushimi and K.Sugii, *J.Appl.Phys.* 13 (1974) 1895.
- 87) I.P.Kaminov and J.R.Carruthers, *Appl.Phys.Lett.* 22 (1973) 326.
- 88) L.M.Reiber, D.B.Ostrowsky, J.Y.Robic, and N.Papuchon, *Proc.6th Internal. Vacuum Congr.* (1974) 697.
- 89) J.M.Hammer and W.Phillips, *Appl.Phys.Lett.* 24 (1974) 545.
- 89') R.V.Schmidt and I.P.Kaminov, *Appl.Phys.Lett.* 25 (1974) 458.
- 90) J.M.Hammer, D.J.Channin, M.T.Duffy, and J.P.Wittke, *Appl.Phys.Lett.* 21 (1972) 358.
- 91) J.M.Hammer, D.J.Channin, and T.T.Duffy, *Appl.Phys.Lett.* 23 (1973) 176.
- 92) N.Chubachi, J.Kushibiki, H.Sasaki, and Y.Kikuchi, *Proc.5th Conf.Solid State Devices in Tokyo* (1973) 199.
- 93) S.Ohnishi, Y.Hirokawa, T.Shiosaki and A.Kawabata, *Japan.J.Appl.Phys.* 17 (1978) 773.
- 94) T.Shiosaki, S.Ohnishi, Y.Hirokawa, and A.Kawabata, *Appl.Phys.Lett.* 33 (1978) 406.
- 95) A.Ishitani and M.Kimura, *Appl.Phys.Lett.* 29 (1976) 289.
- 96) A.A.Ballman, H.Brown, P.K.Tien, and R.J.Martin, *J.Crystal Growth* 20 (1973) 251.

- 97) W.J.Takei,N.P.Formigoni,and M.H.Francombe, Appl.Phys.Lett. 15 (1969) 256.
- 98) 大野留治, エレクトロニクス 9 月号 (1978) 9.
- 99) 広瀬,多田,古屋,末松,岡本,大越,石田,河村, 応用物理 41 (1975) 51.
- 100) T.Tamir, Integrated Optics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York,1975)
p.84.
- 101) P.K.Tien and R.Ulrich, J.Opt.Soc.Am. 60 (1970) 1325.
- 102) R.Ulrich, J.Opt.Soc.Am. 60 (1970) 1337.
- 103) P.K.Tien, Rev.Modern Phys. 49 (1977) 361.
- 104) D.Sarid,P.J.Cressman,and R.L.Holman, Appl.Phys.Lett. 33 (1978) 514.
- 105) 広川 雄二, 修士論文, 京都大学 (1978).
- 106) T.R.Sliker and J.M.Jost, J.Opt.Soc.Am. 56 (1966) 130.

謝 辞

本研究は京都大学工学研究科博士課程において行なわれたものである。終始御指導、御鞭撻を賜わった京都大学工学部 田中哲郎教授、松波弘之助教授に謹んで感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、京都大学工学部 更家淳司助手には有益な討論・助言をいただき、西野茂弘技官には反射電子線回折をはじめとして、また鈴木彰助手には Auger 電子分光分析をはじめとして常に多くの御援助を受けました。ここに深く感謝いたします。

さらに田中研究室 鈴木実氏には本研究の方向づけをしていただき、研究を始めるにあたり有益でありました。また辻伸二氏、大石護氏、本村勝高氏には実験を進めるにあたり、御協力、御援助を得ました。その他田中研究室の皆様には何かにつけて御協力を得ました。ここに厚く感謝いたします。

村田製作所 村田充弘課長にはターゲット用材料を提供していただき御討論を受けました。RCA 基礎研究所 岡田明氏の御好意によりプリズムを借用いたしました。また広川雄二氏をはじめとする川端研究室の皆様には光導波実験を進めるにあたり御協力を得ました。深く謝意を表します。

なお本研究は昭和 52 年度、53 年度、文部省科学研究費補助会（一般研究 B、特定研究）、また赤井録音録画技術研究助成会の援助を受けたことを付記しておく。

本研究に関する発表

1. Preparation of PLZT thin films by rf sputtering,
H.Matsunami, M.Suzuki, M.Ishida, and T.Tanaka,
Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1163.
2. Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by rf sputtering,
M.Ishida, H.Matsunami, and T.Tanaka,
J. Appl. Phys. 48 (1977) 951.
3. Electro-optic effects of PLZT thin films,
M.Ishida, H.Matsunami, and T.Tanaka,
Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 433.
4. PLZT and PZT thin films by rf sputtering,
M.Ishida, S.Tsuji, H.Matsunami, and T.Tanaka,
Proc. 1st Meeting on ferroelectric Mat. and their Applications in
Kyoto, 1977, p.31.
5. Epitaxial growth of ferroelectric PLZT $[(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3]$ thin films,
M.Ishida, S.Tsuji, K.Kimura, H.Matsunami, and T.Tanaka,
J. Crystal Growth 45 (1978) 393.
6. Preparation of ferroelectric PLZT thin films,
H.Matsunami, M.Ishida, and T.Tanaka,
J. Electron. Mat. 7 (1978) 229.
7. RFスパッタリングによる PLZT 薄膜の作成,
石田 誠・松波弘之・田中哲郎
真空 20 (1977) 60.
8. 電気光学材料 PLZT 薄膜の作製とその特性
石田 誠・木村勝高・松波弘之・田中哲郎
電子通信学会 光・量子エレクトロニクス研究会資料 OQE 78-75 (1978-10) 47.

1. RFスパッタリングによる PLZT 薄膜の作成
石田 鈴木・松波・田中 応用物理学会 1975年 11月
2. RFスパッタリングによる PLZT 薄膜の作成(Ⅱ)
石田 辻 松波・田中 応用物理学会 1976年 3月
3. RFスパッタリングによる PLZT 薄膜の特性
石田・松波・田中 応用物理学会 1976年 10月
4. RFスパッタリングによる PLZT 薄膜の製作
石田 松波・田中 日本学術振興会 薄膜131委員会 第80回 研究会資料 P.5.
1976年 7月.

5. RFスパッタリング法による強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 薄膜の成長と性質
辻 石田・松波・田中 応用物理学会 1977年3月
6. PLZT薄膜の電気光学特性
石田 松波 田中 応用物理学会 1977年3月
7. PLZT薄膜の characterization
石田 木村 松波 田中 応用物理学会 1978年3月
8. PLZT薄膜のエピタキシャル成長
石田 松波 田中 応用物理学会 1978年11月
9. PLZT薄膜のエピタキシャル成長
石田・木村 松波・田中 日本結晶成長学会 1978年11月

付 録

分散理論

屈折率の分散特性を説明するために古典的な分散理論を用いて出発し、そして Sellmeier dispersion formula を導く。

絶縁体の光学定数の波長依存性を良く説明する古典的分散理論は、固体を電磁波により強性振動させられる減衰調和振動子の集合体と考える。この振動子を束縛電子と考えると印加電界—入射電磁波の電界—の影響で束縛電子が平行状態から変化するとき分極が生じる。単位体積の中に N 個の質量 m 、電荷 $-e$ の束縛電子があり、復元力がこの電子の変位 x に比例するとし、減衰力は速度 dx/dt に比例するとする。この dx/dt の項は電磁波の放出（量子論的には自然放出）によるエネルギー損失に伴うものである。復元力を $m\omega_0^2 x$ 、減衰力を $m\gamma dx/dt$ とおく。 ω_0 、 γ は角周波数で、 ω_0 は固有振動数と呼ばれ、 γ は減衰係数と呼ばれる。これらから次の電子の運動方程式が得られる。

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -e E_x e^{i\omega t} \quad (1)$$

ここで $E_x e^{i\omega t}$ は印加電界である。この方程式の解は次式で与えられる複素振幅と $e^{i\omega t}$ をかけたものになる。

$$x_0 = \frac{-e E_x / m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2)$$

比誘電率 ϵ をもつ誘電体が電界中におかれたとき、誘電体の電束密度 D と電界 E と誘電分極 P の間には次の関係が成立する。

$$D = \epsilon \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P \quad (3)$$

ϵ_0 は真空の誘電率である。電荷 Ne が距離 S だけ変化したときの分極は

$$P = NeS \quad (4)$$

で与えられる。今一次元の場合を考えると、(1) (2) (3) 式から

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + P_x / \varepsilon_0 E_x \\ &= 1 - Ne\chi_0 / \varepsilon_0 E_x \\ &= 1 + \frac{Ne^2 / m \varepsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega g} \end{aligned} \quad (5)$$

比誘電率 ε は複素屈折率 $n^* = n - ik$ の平方に等しいから、次式が得られる。

$$n^2 - k^2 - 1 = \left(\frac{Ne^2}{m \varepsilon_0} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2} \quad (6)$$

$$2nk = \left(\frac{Ne^2}{m \varepsilon_0} \right) \frac{\omega g}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2} \quad (7)$$

n は屈折率で k は消衰係数である。これらの式が光学定数の分散を示す式である。 $Ne^2 / m \varepsilon_0 \omega_0^2$ は無次元量であり、振動子と電磁波の相互作用の強さの目安を与えるものである。 $Ne^2 / m \varepsilon_0 \omega_0^2 = 1/4$, $g = \omega_0 / 20$ の場合の n と k の曲線を Fig. 1 に示す。

量子力学的な分散理論では電界と吸収原子間の相互作用は、光学遷移に相当する共鳴周波数をもつ振動子の線形結合で表わされる。その場合、それぞれの光学遷移に対する振動子の寄与は振動子強度 (oscillator strength) f_i で決定される。そこで (6) と (7) 式は許容されるすべての遷移の和として書きかえられる。

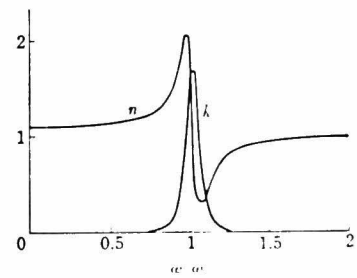


Fig. 1 分散曲線 (n) と吸収曲線 (k)

$$\left(\frac{Ne^2}{m \varepsilon_0 \omega_0^2} = \frac{1}{4}, g = \frac{\omega_0}{20} \right)$$

$$n^2 - k^2 - 1 = \sum_i \left(\frac{Ne^2 f_i}{m \varepsilon_0} \right) \frac{(\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_i^2} \quad (8)$$

$$n^2 k = \sum_i \left(\frac{Ne^2}{m \epsilon_0} \right) \frac{\omega g_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_i^2} \quad (9)$$

入射光の振動数が固有振動数より離れている場合は, (6) (8) 式の分母の g の項は省略でき, また $k=0$ とみなせるので (8) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} n^2 - 1 &= \sum_i \left(\frac{Ne^2 f_i}{m \epsilon_0} \right) \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2} \\ &= \sum_i \left(\frac{Ne^2 f_i}{m \epsilon_0} \right) \frac{\lambda_i^2}{4 \pi c^2} \left(\frac{1}{1 - \lambda_i^2 / \lambda^2} \right) \\ &= \sum_i \frac{S_i \lambda_i^2}{1 - (\lambda_i / \lambda)^2} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで S_i は強度因子 (strength factor), $\lambda_i = 2\pi c / \omega_i$ (c は光速) である。この (10) 式が Sellmeier dispersion formula として知られている式である。またこの式は次のようにも書き表わされる。

$$n^2 - 1 = a + \sum_i \frac{b_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (11)$$

この式の曲線を Fig. 2 に示す。

長波長側での良い近似として, もっとも低いエネルギーの振動子が n にもっとも強く影響を与え, そして他のすべての振動子は $S_i \lambda_i^2 / (1 + \lambda_i^2 / \lambda^2)$ で置き換えられるとすると (11) Single term Sellmeier relation が得られる。

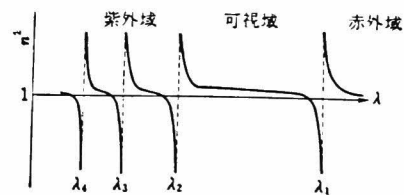


Fig. 2. 分散曲線

$$n^2(\lambda) - 1 = S_0 \lambda_0^2 / [1 - (\lambda_0 / \lambda)^2] \quad (12)$$

ここで λ_0 は平均振動子位置 (average oscillator position), S_0 は平均振動子強度 (average oscillator strength) である。これらは (10) 式で決められるある特定の振動子と一般に異なってくる。

多くの物質では通常紫外域に数個の尖峰吸収をもち、それらの項が他に比べて著しく大きい寄与をするため、可視部の分散に対しては紫外吸収からの項だけを考慮すればよく、さらに簡単のため、そのうちもっとも著しい項(たいてい最長波長 λ_i) だけを考慮して近似することもできる。

