

# Sol-Gel 法により合成した (PbLa)(ZrTi)O<sub>3</sub> 強誘電体薄膜の光学特性

越前正洋\*・増田陽一郎\*\*

## Optics Property of (PbLa)(ZrTi)O<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Film by Sol-Gel Method

Masahiro ECHIZEN\* and Yoichiro MASUDA\*\*

### Abstract

We studied the optics property of a ferroelectric thin film. Ferroelectric thin films of (PbLa)(ZrTi)O<sub>3</sub> (PLZT) were prepared by chemical solution deposition (CSD) method. The PLZT thin film is multi layer structure and has the extinction and refractive index. We measured the wave length dependence of reflectance spectrum and compared the Sellmeier model and the Tauc-Lorenz model to the experimental data. As a result, the maximum value of refractive index of a PLZT thin film is 4.1 (wave length: 280 nm). The Sellmeier model is the simple model and the value obtained from the Sellmeier model is not fitting to measured value in short wave length region, because the Sellmeier model disregards absorbing photon by band gap of PLZT thin film. Therefore, in short wave length region the Tauc-Lorenz model is effective.

**Key words:** PLZT 薄膜, 多層薄膜, Tauc-Lorenz の分散, Sellmeier の分散

### 1. 研究背景

Haertling<sup>1)</sup>らによる (PbLa)(ZrTi)O<sub>3</sub> (PLZT) 透明セラミックスの開発は、それまで単結晶でしか得られていなかった優れた光学特性を多結晶セラミックスで実現した点で新しい知見をもたらした。Sol-Gel 法, スパッタリング法, パルスレーザーデポジション (PLD) 法などに代表される薄膜作製技術の向上に伴い PLZT 薄膜のさらなる光学応用が期待される。近年, 光学応用として分極反転デバイス<sup>2)</sup>, 村田製作所によるセラミックスレンズ<sup>3)</sup>, 梨本<sup>4)</sup>による光導波路などの研究が行なわれている。

強誘電体を不揮発性メモリーとして応用する研究は広く行なわれている。しかし, 分極疲労, インプリントなどメモリーの信頼性に関わる問題があり, それらの問題は未だ解決されていない。このような, 分極反転を繰り返し行なうことによって生じる問題を解消するために, 増田<sup>5)</sup>や安達<sup>6)</sup>による焦電性を利用したデータ読み取り方式が提案されている。しかし, 焦電性を利用する読み取り方式ではデータの読み取り時間が非常に遅いという欠点を持つ。

これらの問題を基にして, 本研究は強誘電体 PLZT を薄膜光メモリーへ応用する可能性について材料の観点から検討した。

PLZT 薄膜は Sol-Gel 法により合成した。PLZT 薄膜は Pt 下部電極を含めると多層膜構造である。

PLZT 薄膜の反射率-波長依存性を測定した。PLZT 薄膜の反射率は波長分散している。これは PLZT 薄膜界面および Pt 下部電極において多重反射し, 反射波が多重干渉しているためと考えられる。

PLZT 薄膜の反射率分散を Tauc-Lorenz の分散式に代入し, 屈折率-波長依存性を算出した。

PLZT 薄膜の結晶構造は酸素八面体であり, その屈折率-波長分散は Sellmeier の分散式で与えられる。PLZT 薄膜の屈折率-波長分散を Tauc-Lorenz の分散式および Sellmeier の分散式からそれぞれ算出し比較した。

また, Sellmeier の分散式から得られた PLZT 薄膜の平均発振強度および平均発振波長を PLZT セラミックストで定性的に比較した。

PLZT 薄膜の波長分散を高速フーリエ変換 (FFT) 処理し, 光学膜厚を算出した。

以上の結果を基にして, PLZT 薄膜の光メモリー材料への応用可能性を検討した。

### 2. 試料作成

PLZT 薄膜は Sol-Gel 法により合成した。Pt(111)-TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) の基板上を洗浄 (メチルエーテル/75°C/5 min) し, PbTiO<sub>3</sub> 前駆体溶液 (三菱マテリアル社製: 115/100) をスピコートで 3,000 rpm/30 s で塗布した後, ホットプレート (HP) で熱分解 (300°C/3 min) を行ないシード層とした。その後, PLZT 前駆体溶液 (三菱マテリアル社製: 120/5/60/40) を 3,000 rpm/30 s の条件で塗布し, HP で乾燥 (100°C/5 min), 熱分解 (300°C/3 min) を行なった。結晶化は R.T.A を用いて焼成条件 (700°C/2 min/O<sub>2</sub> 雰囲気中/1 kgf/cm<sup>2</sup>) で行なった。この

平成 18 年 1 月 6 日受理

\* 大学院工学研究科電気電子工学専攻

\*\* 電子知能システム学科・教授

工程を4回繰り返して、膜厚約300 nmのPLZT薄膜を合成した。

### 3. 実験方法および原理

図1に光学式薄膜計測システム Film Tek 3000 (SCI社)の模式図を示した。PLZT薄膜の反射率-波長依存性は FilmTek 3000 (SCI) を用いた。

サンプルステージに設置した PLZT 薄膜に対して、光源から照射されたビームスポットは垂直に入射する。実験系の光源は広帯域の波長を用いて測定を行なうために UV 帯域(250~800 nm)まで使用する。拡張されている。

多重反射率の測定は高精度の分光器を用いた。反射率の校正は Si 基板を基準とした。これは Si 基板が常に 40~50% の反射率を有するためである。

図2に PLZT 薄膜の多層薄膜で生じる多重反射現象の模式図を示した。PLZT 薄膜は波長程度の膜厚であり、Pt 下部電極においても測定光が反射すると考えられる。実験では入射光は垂直に入射しているが、図では便宜的に光を斜めに入射させて表している。入射光の一部が PLZT 薄膜界面で反射し、残りの一部は Pt 下部電極で全反射され、再度 PLZT 薄膜界面で反射されるために多重反射し、反射波は多重干渉した形で測定される。また、吸収端以下の波長領域においては、PLZT 薄膜内部で吸収が生じていると考えられ、反射率に影響を与えると考えられる。

PLZT 薄膜はバンドギャップ  $E_g$  を持ち、 $E_g$  以上のエネルギーを持つ波長領域において光を吸収する。吸収まで考慮した場合、屈折率は複素屈折率  $N^*$  式(1)で表される。

$$N^* = n + ik \quad (1)$$

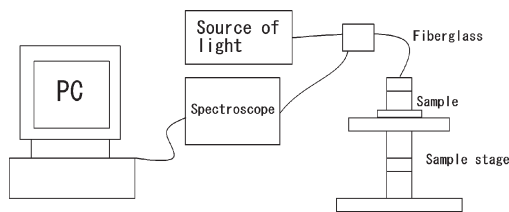


図1 Film Tek3000の模式図

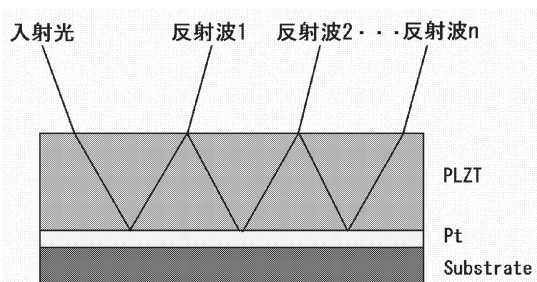


図2 PLZT 薄膜の多重薄膜で生じる多重反射現象の模式図

ここで、 $n$  は物質の実効的な屈折率、 $k$  は消衰係数である。消衰係数  $k$  は吸収係数  $\alpha$  と式(2)の関係がある。

$$\alpha = \left( \frac{4\pi}{\lambda_0} \right) k \quad (2)$$

PLZT 薄膜の反射率-波長依存性のデータを Tauc-Lorentz の分散式を用いてフィッティングし、屈折率と消衰係数を算出した。Tauc-Lorentz の分散式は光の分散式の一つであり、吸収端のバンドギャップに着目し、エネルギーをパラメータとして分散関係を記述したものである。式(1)に Tauc-Lorentz の分散式を示す。

$$\epsilon_2(E) = \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2 (E_{center})_j v (E - E_g)^2}{[E^2 (E_{center})_j^2 + v^2 E^2] \cdot E} \cdot \frac{1}{E} \quad E > E_g$$

$$= 0 \quad E \leq E_g \quad (3)$$

PLZT 薄膜の結晶構造は酸素八面体となっている。酸素八面体構造を有する強誘電体の屈折率-波長分散は、酸素の 2P 軌道と遷移金属からなる B サイトの二つの  $d$  軌道 ( $d_e, d_r$ ) 間の電子遷移に基づく 2 振動子モデルにより近似し解析されている。

図3に M. DiDomenico<sup>7)</sup> や S.H. Wemple により提案された酸素八面体構造を有する強誘電体のバンド構造<sup>8)</sup>を示した。このモデルから、B サイトの  $2d$  電子軌道が波長  $\lambda_e, \lambda_r$  の点で発振強度  $S_e$  および  $S_r$  の二つの  $d_e$  と  $d_r$  の準位に分離することにより、屈折率-波長分散関係を示すと考えられる。

2 振動子モデルの屈折-波長分散は Sellmeier の分散式により解析されている。そこで Sellmeier の分散式(4)を用いてカーブフィッティングを行ない、平均発振強度および平均発振波長を算出した。

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_e \lambda_e^2}{1 - \lambda_e^2 / \lambda^2} - \frac{S_r \lambda_r^2}{1 - \lambda_r^2 / \lambda^2} = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \lambda_0^2 / \lambda^2} \quad (4)$$

ここで  $S_0, \lambda_0$  はそれぞれ平均発振強度および平均発振波長である。式(4)は光の吸収を考慮していない。

また、本実験系は多重反射率の波長依存性を高速フーリエ変換 (FFT) し、光学膜厚  $NT$  を算出する。光学膜厚は屈折率  $n$  と膜厚  $t$  に式(5)により定義されており、光学膜厚から膜厚を推定することができる。

$$NT = n \times t \quad (5)$$

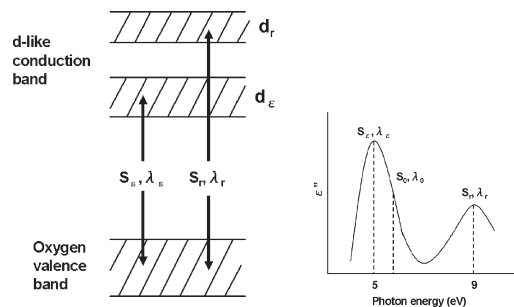


図3 酸素八面体のバンド構造の模式図

#### 4. 実験結果

図4に (a) PLZT 薄膜の結晶構造, および (b) 表面モロロジーを示した。合成した PLZT 薄膜の結晶構造は XRD (RIGAKU-RAD3C) により測定した。PLZT 薄膜の表面モロロジーは AFM (SPI3800N/SPA400, Seiko Instruments) によって観察した。PLZT 薄膜の結晶配向性は PLZT(111) 優先配向の膜であり, 平均面粗さは 4 nm, 最大高低差は 12 nm, 粒径は 50-80 nm である。

図5に PLZT 薄膜の反射率-波長依存性 (測定値・フィッティング値) を示した。観測した PLZT 薄膜の反射率は波長分散している。反射率は波長が 330 nm 付近

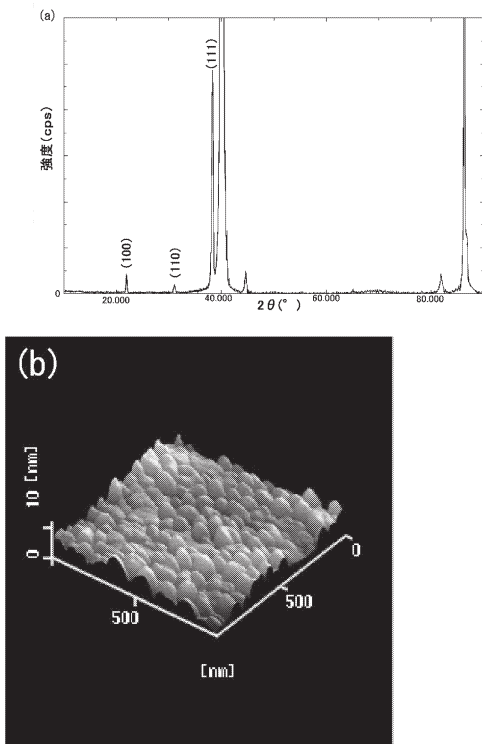


図4 (a) PLZT 薄膜の結晶構造, (b) 表面モロロジー

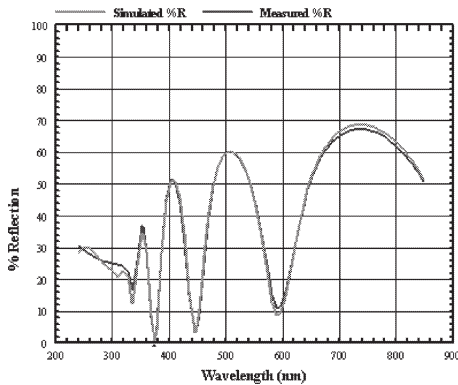


図5 多重反射率の波長依存性 (測定値・フィッティング値)

まで極大と極小を繰り返している。反射率に極大と極小が生じる原因は図2で述べた多層薄膜モデルによる多重反射による多重干渉で解釈できると考えられる。

PLZT 薄膜を多層薄膜として解析するために, 各層の屈折率-波長依存性について述べる。

図6に TiO<sub>2</sub> の屈折率と吸収係数の波長依存性を示した。屈折率の最大値は波長 330 (nm) で 4.4 という高い値を示す。屈折率は長波長領域に近づくにつれて 2.6 程度の値に収斂していく傾向を示している。吸収係数は TiO<sub>2</sub> のバンドギャップを反映して, 波長が 420 (nm) 以上の波長領域で 0 となる。このときのバンドギャップエネルギー  $E_g$  をアインシュタイン-ド・プロイの式 (6) から求めた。

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

TiO<sub>2</sub> の  $E_g$  は 2.95 (eV) である。一般的に TiO<sub>2</sub> のバンドギャップエネルギーは 3~3.2 (eV) 程度であるから, 吸収係数のバンドギャップエネルギーは妥当な値を示していると考えられる。

図7に Pt 下部電極の屈折率と吸収係数の波長依存性を示した。Pt 下部電極層では波長が長くなるに従って, 屈折率および消衰係数が増加する傾向にある。例えば, 波長 300 (nm) の場合屈折率は 1.4 であり, 波長 800 (nm) の時は 2.8 であるから, 屈折率は 2 倍程度違う値をとる。

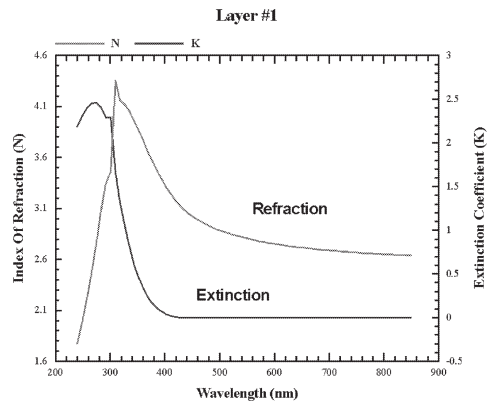


図6 TiO<sub>2</sub> の屈折率および吸収係数

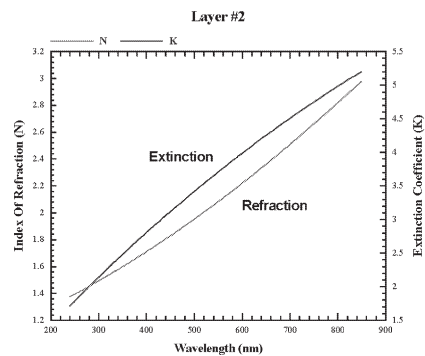


図7 Pt の屈折率および吸収係数

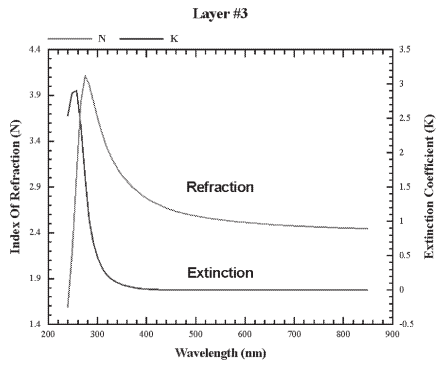


図8 PLZT 薄膜層の屈折率，吸収係数

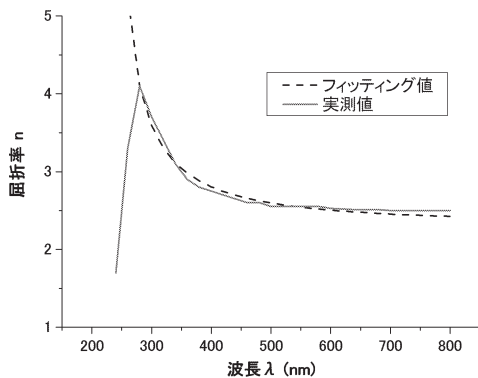


図9 PLZT 薄膜の波長分散の比較

一般的に金属は表面の自由電子が振動して反射を起こすため、反射率が非常に高く、透過光はほとんど観測されない<sup>9)</sup>。

図8にPLZT薄膜の屈折率および吸収係数の波長依存性を示した。屈折率の最大値は波長280 (nm) で4.1という高い値を示した。屈折率は波長の増加にともない2.5程度に収斂する傾向を示している。吸収係数の最大値は3.9であり、そのときの波長は250 (nm) である。PLZT薄膜の屈折率は遷移金属BサイトのTiのバンドギャップによって支配的であることを示唆している。

図9に屈折率の測定値とSellmeierの分散式のカーブフィッティングを比較したものを示した。屈折率の測定値はTauc-Lorenzのモデルにより複素誘電率から算出され、フィッティング値はSellmeierのモデルにより屈折率から算出した。

Sellmeierモデルのフィッティングに用いたパラメータは平均発振強度  $S_0$  が  $79 \times 10^{-6} \text{ nm}^2$ 、平均発振波長  $\lambda_0$  が237.3 nmである。フィッティングは波長が300 nm程度までは精度良く行なわれているが、それ以下の波長領域では逸脱している。この原因はSellmeierの分散式に示されているようにバンドギャップによる光の影響を考慮していないためであると考えられる。

参考のため、フィッティングの各パラメータをC.J. Kirkby<sup>10)</sup>によって実験的に求められたPLZTセラミッ

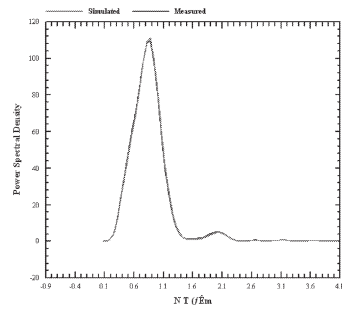


図10 PLZT 薄膜素子の光学膜厚

クス(5/65/35)のデータ、 $S_0=100 \times 10^{-6} \text{ (nm}^2)$ 、 $\lambda_0=220 \text{ (nm)}$ と比較した。平均発振強度は0.79倍、平均発振波長は17 (nm)の差が生じていることが示された。

この原因は、XRD解析で示されたとおりPLZT薄膜が(111)方向にエピタキシャル成長し、かつSi基板から大きな応力を受けていることが原因であると考えられる。

強誘電体光メモリーを駆動するレーザーとして可視光レーザーを用いるとする。このとき可視光レーザーの波長領域は380-700 nmである。この波長領域においてPLZT薄膜の屈折率は2.5-3.0の範囲で変動があり、光メモリーを設計する際に屈折率-波長依存性の影響を考慮しなければならないと考えられる。

図10にPLZT薄膜の光学膜厚NTを示した。パワースペクトル密度は光学膜厚が0.9付近で急峻なピークを示している。この原因は観測された反射波が一つの周波数成分によって支配されていることを示している。反射率は等間隔の位相を持っていることから、オシレーションの周波数成分が一つの大きな周波数によって支配されていることがわかる。よって、PLZT薄膜は基板上に比較的単一の層で形成されていることが示唆される。

## 5. 結 論

PLZT薄膜の反射率-波長依存性を測定し、反射率の分散関係を観測した。Tauc-Lorenzの分散式を用いて、PLZT薄膜の屈折率-波長依存性を算出した。PLZT薄膜の屈折率は可視光領域において分散している。

Sellmeierの分散式を用いてPLZT薄膜の屈折率-波長依存性についてフィッティングを行ない、平均発振強度および平均発振波長を推定した。その結果、PLZT薄膜の平均発振強度および平均発振波長はPLZTセラミックスで報告されているパラメータより、エネルギーが低下していることが示された。

また、PLZT薄膜の反射率-波長依存性をFFT処理し、光学膜厚を求めた。PLZT薄膜の光学膜厚は単一のピーク強度を持っていることが示された。したがって、Sol-Gel法により複数回の結晶化焼成を行なった場合でも光学的に単一の層が形成されることが示された。

以上の結果から、Sol-Gel 法により合成した PLZT 薄膜の光学特性は PLZT セラミックスの光学特性と等しい傾向を示し、光メモリー材料としての応用可能性を示すことが出来たと考えられる。

**謝辞：**実験方法やデータ解析について貴重な議論を頂きました東北大学金属材料研究所後藤孝教授，増本博助教授およびヤーマン株式会社高島啓氏，山崎常光氏の各位に心から感謝申し上げます，謝辞とさせていただきます。

#### 参考文献

- 1) C.E. Land, P.D. Thacher, G.H. Haertling : Electrooptic Ceramics
- 2) 宮澤信太郎, 栗村 直 : 分極反転デバイスの基礎と応用 (2005) オプトロニクス
- 3) 株式会社村田製作所, 平成 14 年度 半期報告書
- 4) K. Nashimoto, Nozomi Photonics Co., Ltd (2003)
- 5) 増田陽一郎 : 強誘電体透明セラミックスによる画像記録に関する研究 半導体レーザーを用いたデジタル的記録に関する①考察 : 赤井録音録画研究助成中間報告 (1982)
- 6) マテリアルインテグレーション (1997) 酸化物強誘電体特集号
- 7) M. DiDomenico and S.H. Wemple : J. Appl. Phys., 40 (1969) p. 720.
- 8) 川辺和夫 : 強誘電体 (共立出版)
- 9) 応用物理学会編/山口一郎 : 応用光学 (オーム社), (1998)
- 10) C.J. Kirkby : Ferroelectrics vol. 7 (1974) p. 157.