強誘電体エピタキシャル薄膜の成長と
その電気光学特性に関する研究

名古屋大学大学院

工学研究科博士課程（後期課程）

エネルギー理工学専攻

近藤　真矢

2020 年 1 月

目次

第 1 章　序論 1
1.1　研究の背景と課題 1
1.1.1　従来型 EO デバイスへ向けた課題 1
1.1.2　次世代型 EO デバイスへ向けた課題 6
1.2　本研究の概要と研究の目的 7
1.3　本論文の構成 9
参考文献 11
第 2 章　強誘電体(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響 14
2.1　緒言 14
2.2　現象論モデルを用いた歪みが電気光学効果に及ぼす影響の理論予測 15
2.2.1　屈折率楕円体と EO テンソル 15
2.2.2　歪みを有する強誘電体薄膜に関する EO 効果のモデル化 16
2.2.3　計算条件 18
2.2.4　ランダウ理論による熱力学ポテンシャルを用いたパラメータの算出 20
2.2.5　計算結果 23
2.3　歪みが電気光学効果に及ぼす影響の実験的検証 27
2.3.1　実験方法 27
2.3.2　電界変調型エリプソメトリー 28
2.3.3　BST (x = 0.5)　薄膜の構造及び誘電特性の歪み依存性 30
2.3.4　BST (x = 0.5)　薄膜の EO 特性の歪み依存性 33
2.4　結論 36
参考文献 37
第 3 章　強誘電体 Pb(Zr, Ti)O_3 薄膜の強弾性ドメインが電気光学効果に及ぼす影響 40
3.1　緒言 40
3.2　実験方法 43
3.3　実験結果 44
3.3.1　PZT 薄膜の構造及び電気特性 44
3.3.2　配向の異なる PZT 薄膜の静的な EO 特性 45
3.3.2　配向の異なる PZT 薄膜の動的な EO 特性 47
3.4　結論 50
参考文献 51
第 4 章　MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製I：第一原子層制御による

エピタキシャルバッファー層の導入と(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の成長 52
4.1 緒言 52
4.2 MgO 基板上ペロブスカイト型酸化物薄膜の第一原子層制御 53
4.3 実験方法 55
4.4 実験結果 56
4.4.1 $SrTiO_3/TiO_2$ バッファー層導入が BST 薄膜の成長に与える影響 56
4.4.2 $SrTiO_3/TiO_2$ バッファー層導入が BST 薄膜の歪みに与える影響 62
4.4.3 $SrTiO_3/TiO_2$ バッファー層導入が BST 薄膜の誘電特性に与える影響 64
4.4.4 $SrTiO_3/TiO_2$ バッファー層導入が BST 薄膜の電気光学特性に与える影響 66
4.5 結論 67
参考文献 68
第 5 章 MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製II：
2 段階成膜法による Pb(Zr, Ti)O_3 基薄膜の島状成長の抑制 70
5.1 緒言 70
5.2 実験方法 72
5.2.1 2 段階成膜法 72
5.2.2 実験方法 73
5.3 実験結果 75
5.3.1 1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の構造 75
5.3.2 1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の歪み及び表面粗さ 81
5.3.3 1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の電気特性及び光学特性 83
5.4 結論 85
参考文献 86
第 6 章 結論 88
6.1 本研究手法の有効性の検証 88
6.2 結論 91
6.3 今後の課題及び展望 93
参考文献 95
謝辞 97
研究業績 98

第 1 章　序論

本章では、電気光学 (EO) 効果と EO デバイスについて説明し、現状の EO デバイスの課題とその応用に向けた薄膜における EO 効果の解決すべき点を挙げ、本研究の概要と目的について示す。その後、本論文の構成を概観する。

1.1　研究の背景と課題

1.1.1　従来型 EO デバイスへ向けた課題

近年、情報通信ネットワークが急速に増大・発展する中で、電子デバイスの小型化や集積化が急速に進んでいる。一方で、光変調器や光スイッチなどの光デバイスは依然~cm サイズレベルである。これは光回路の集積化への課題のひとつであり、光インターコネクションへの進展の障壁でもある[1]。ここで、このような光デバイスには電界の印加前後で材料の屈折率が変化する EO 効果が用いられる。EO 効果は、式(1-1)で表されるような電界に比例する効果 (Pockels 効果) と式(1-2)で表されるような電界の 2 乗に比例する効果 (Kerr 効果) が存在する[2]-[3]。

$$\Delta(1/n^2)_{ij} = \sum_{k=x}^{z} r_{ijk} E_k \quad (1\text{-}1)$$

$$\Delta(1/n^2)_{ij} = \sum_{k=x}^{z} R_{ijkl} E_k E_l \quad (1\text{-}2)$$

ここで、nを屈折率、E_mを m 方向の印加電界であり、r_{ijk}は一次電気光学係数 (Pockels 係数)、R_{ijkl}は二次の電気光学係数 (Kerr 係数) と呼ばれ、EO 効果の大きさを表す指標となる。Pockels 効果は中心対称性を待たない材料でのみ発現し、Kerr 効果は全ての材料で発現しうる[i]。また、一般に低電界領域 (<~10 kV/cm)では Pockels 効果が支配的となり、以後特に断りがない限り本論文では電気光学効果とは 1 次の EO 効果である Pockels 効果の意味で使う。

EO 効果を利用すると、光の変調が可能で、マッハ・ツェンダー構造などを用いて[5], [6]、電界の on/off による光スイッチとしても利用することができる。このような EO デバイスにはこれまで $LiNbO_3$ などの強誘電体バルク単結晶が用いられてきたが[7]、デバイスの省エネルギー化や小型化、電子デバイスとの接合や光集積回路への応用の観点で利点があり、強誘電体薄膜への移行が期待されている[5], [6], [8]-[16]。

デバイスの省エネルギー化や小型化に関しては、Fig. 1.1 のような EO デバイス構造を考えたとき、デバイスの性能指数として実効的な EO 係数は式(1.3)の形で表すことができる[14]。

$$r_{\mathrm{eff}}(\lambda) = \frac{\lambda g}{n(\lambda)^3 L V_\pi(\lambda)\Gamma(\lambda)\delta} \quad (1\text{-}3)$$

ここで、λは光の波長、$V_\pi(\lambda)$は半波長電圧、gは電極間隔、Lは電極の長さ、$n(\lambda)$は屈折率、$\Gamma(\lambda)$は光と電界の多重因子、δは SiO_2 相による補正因子である。この式から、$r_{\mathrm{eff}}(\lambda)$が大きくなるほど電極長さ、すなわちデバイスサイズを小さくするか、もしくは電圧を小さくできる。また、$r_{\mathrm{eff}}(\lambda)$は電界の逆数に比例するので、上部・下部電極構造においては薄膜を用いることでバルクに比べて大きな電界をかけることができ、必要な変調距離が短くて済み、従来のデバイスに比べて小型化を実現できる。

電子デバイスとの接合や光集積回路への応用に関しては、薄膜を用いることで、もし強誘電体薄膜を Si などの半導体基板上にエピタキシャル成長させることができれば、半導体基板上に様々な機能のデバイスを一体に組み込み (モノシリック化)、電気光学集積回路を構成することが可能であり、電子回路と光回路の接合の問題を解決するとともに、将来的には電気回路から光回路への移行も期待される[6], [9]-[13], [15]-[16]。

[i] 歪みによって中心対称性を崩すことで、Pockels 効果が発現することが Si で報告されている[4]。

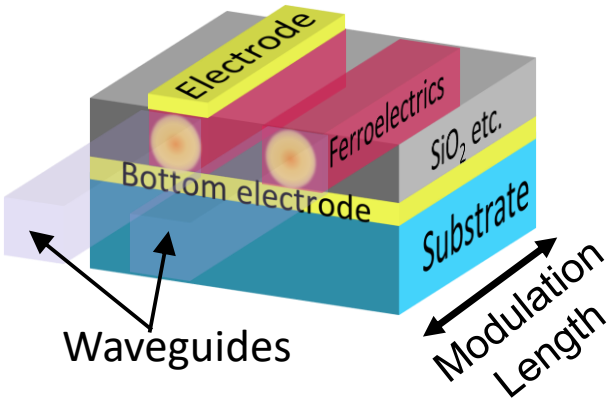

Fig. 1.1. Schematic device structure of EO waveguide modulator.

一方で、強誘電体薄膜の EO デバイスへの応用には以下の点で課題がある。

(1)表面粗さや結晶性、均一性の面で高品質のエピタキシャル単結晶薄膜の作製
(2)基板拘束の影響が存在する
(3)バルクと異なる EO 特性、一般にバルクよりも小さな EO 係数を示す

(1)については、光学応用に適した Si や MgO 基板では多くの強誘電体材料と格子定数や結晶構造が大きく異なるため、エピタキシャル成長を維持しながら、光学応用に耐えられる平滑で結晶性が高く、均一な薄膜を作製することは容易でない。Fig.1.2 に Wessels らによって報告された表面粗さに対する導波路の光損失の計算結果を示す[17]。膜厚が薄くなると、表面粗さの大きさの影響が顕著に大きくなることが報告されている。低膜厚領域で 1 dB/cm 以下の光損失を達成するためには、1 nm 以下の表面粗さが望ましいと考えられる。

(2)については、薄膜では必然的に基板からの拘束を受けるために、薄膜面内方向の変位が抑制され、例えば圧電定数がバルクよりも小さくなることが知られている[18]-[19]。EO 効果は第 2 章で示すように内因的な EO 効果だけでなく、逆圧電応答が関係する光弾性効果の寄与が存在するため、基板拘束の影響を無視することはできない[20]。また、臨界膜厚を大きく超える膜厚でない場合、基板と薄膜の格子ミスマッチや熱膨張係数の差によって薄膜には歪みが残留する[21]-[29]。この歪みが誘電率や自発分極などの強誘電体の諸物性に与える影響が極めて大きいことが知られており、近年では歪みを意図的に制御して、誘電特性や圧電特性などを変化させる研究も盛んに行われており、ストレインエンジニアリングという分野を形成している[26]-[29]。また、屈折率自体は歪みによって大きく変化することが報告されている[25], [30]-[33]。そのため、誘電特性と密接に関係する EO 効果についても歪みによって大きな影響を受けると考えられているが、歪みと EO 効果の関係はこれまでほとんど明らかにされ

ていなかった。近年、Fredrickson ら、Hamze ら、Paillard らによってそれぞれ独立に $BaTiO_3$ (BTO)、$SrTiO_3$ (STO)、$PbTiO_3$ (PTO) 薄膜について、第一原理計算を用いて歪みが EO 特性に及ぼす影響を報告している[34]-[36]。彼らの報告によると、ストレインエンジニアリングによってソフトモードフォノンのソフト化が起こり、EO 特性が向上できることを予測している。

(3)については、これまで様々な材料で薄膜の EO 特性が報告されているが、多くの場合バルクの EO 係数よりも小さい値が報告されており、その顕著な例が $LiNbO_3$ で、多くの場合バルクに比べて 1/10 以下となることが報告されている[37]。EO 係数が小さいと、式(1-3)に示したようにデバイス要求を満たすことが困難となる。この EO 係数の低下は薄膜の成膜プロセスや微構造の影響を受けることが報告されているが[38]、EO 特性が誘電特性と密接に関係していることを考えると、多くの場合本質的には薄膜がバルクに比べて散漫な相転移を示すことが原因であろう。また、(2)の基板拘束の影響も大きいと考えられている。そこで、代表的なバルク材料の EO 係数を Table 1.1 に示した。また、膜厚 1 μm 以下のエピタキシャル薄膜の EO 係数については第 6 章の Fig. 6.1-6.2 に本研究の実験結果と合わせて示した。

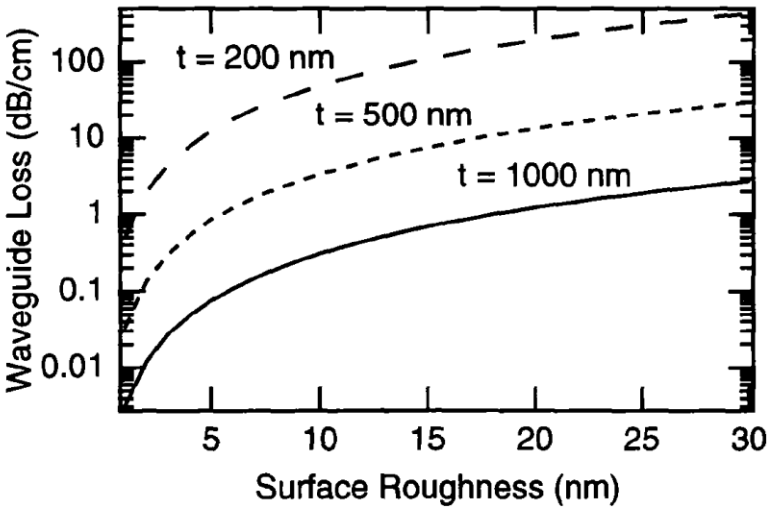

Fig. 1.2. Waveguide loss dependence on the surface roughness of $KNbO_3$ films of various thickness deposited on $MgAl_2O_4$ substrates calculated by Wessels et al[17].

Table 1.1. Linear electro-optic coefficients in matrix notation, Curie temperature T_c, and refractive index n for typical bulk materials at room temperature and λ = 633 nm. (T) and (S) express constant stress and constant strain, respectively. In addition, (Cal.) denotes calculated values by F. Wang[41]. SBN = $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ and PLZT = $(Pb_xLa_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ ($100x/100y/1-100y$). The data are extracted from Ref. [3], [39]-[44].

Material	Sym	T_C (K)	r_{13}	r_{33}	$r_{41(2)}$	$r_{5(1)2}$	r_{63}	r_c	n
KH_2PO_4 (KDP)	$\bar{4}2m$	123			$^{(T)}8.6$	r_{41}	$^{(T)}-10.5$ $^{(S)}8.8$		$n_1 = 1.51$ $n_3 = 1.47$
KD_2PO_4 (KD^*P)	$\bar{4}2m$	222			$^{(T)}8.8$	r_{41}	$^{(T)}26.4$ $^{(S)}24$		$n_1 = 1.51$ $n_3 = 1.47$
KH_2AsO_4 (KDA)	$\bar{4}2m$	97			$^{(T)}12.5$	r_{41}	$^{(T)}10.9$		$n_1 = 1.57$ $n_3 = 1.52$
$KH_4H_2PO_4$ (ADP)	$\bar{4}2m$	148			$^{(T)}24.5$	r_{41}	$^{(T)}-8.5$ $^{(S)}5.5$		$n_1 = 1.53$ $n_3 = 1.48$
$BaTiO_3$	4mm	395	$^{(T)}8$ $^{(S)}10.2$	$^{(T)}105$ $^{(S)}40.6$	r_{51}	$^{(T)}1300$ $^{(S)}730$		$^{(T)}108$, $128_{(Cal.)}$ $^{(S)}23$	$n_1 = 2.41$ $n_3 = 2.36$
$PbTiO_3$	4mm	765	$^{(S)}13.8$	$^{(S)}8.8_{(Cal.)}$, 5.9					$n_1 = 2.67$ $n_3 = 2.66$
$KTa_{0.62}Nb_{0.38}O_3$ (KTN)	4mm	~330	$^{(T)}-40$	$^{(T)}400$	r_{51}	$^{(T)}50$		$5300_{(Cal.)}$, 1120	$n_1 = 2.32$ $n_3 = 2.28$
SBN (x = 0.75)	4mm	~330	$^{(T)}67$	$^{(T)}1340$		$^{(T)}42$		$^{(S)}790_{(Cal.)}$, 1090	$n_1 = 2.31$ $n_3 = 2.30$
SBN (x = 0.5)	4mm	~400	$^{(S)}180\pm30$ (x = 0.46)	$^{(S)}35\pm3$ (x = 0.46)				$^{(S)}180_{(Cal.)}$, 205	$n_1 = 2.31$ $n_3 = 2.27$
SBN (x = 0.3)	4mm	~570	$^{(T)}113$	$^{(T)}-266$	$^{(S)}66$				2.32
$K_3Li_2Nb_5O_{15}$	4mm	693	$^{(T)}8.9$	$^{(T)}72_{(Cal.)}$, 78					$n_1 = 2.28$ $n_3 = 2.16$
$LiNbO_3$	3m	1470	$^{(T)}10$ $^{(S)}8.6$	$^{(T)}29_{(Cal.)}$, 32.2 $^{(S)}30.8$	r_{51}	$^{(T)}32$ $^{(S)}28$		$^{(T)}21$, $^{(S)}19$	$n_1 = 2.29$ $n_3 = 2.20$
$LiTaO_3$	3m	890	$^{(T)}8.4$ $^{(S)}7$	$^{(T)}30.5$ $^{(S)}30.3$	r_{51}	$^{(S)}20$		$^{(T)}28$, $^{(S)}22$	$n_1 = 2.18$ $n_3 = 2.18$
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	mm2	833	$^{(T)}15$, $^{(S)}7$	$^{(T)}34_{(Cal.)}$, 48 $^{(S)}23_{(Cal.)}$, 24.3	$^{(T)}92$ $^{(S)}75$	$^{(T)}90$ $^{(S)}88$		$^{(S)}34$	$n_1 = 2.32$ $n_3 = 2.21$
$KNbO_3$	mm2	476	$^{(T)}28$ $^{(S)}10$	$^{(T)}84_{(Cal.)}$, 64	$^{(T)}380$ $^{(S)}270$	$^{(T)}105$ $^{(S)}23$			$n_1 = 2.28$ $n_2 = 2.32$ $n_3 = 2.17$
PLZT (12/40/60)		~420						$^{(T)}150_{(Cal.)}$, 109	2.45
PLZT (8/65/35)		~400						$^{(T)}1100_{(Cal.)}$, 612	2.45

1.1.2　次世代型 EO デバイスへ向けた課題

これまでの説明は従来の光の波長と同程度かそれ以上の膜厚を対象とした従来型の EO デバイスの説明であった。それに対して、近年デバイス側の構造を工夫し、金属・誘電体界面でプラズモンの伝搬を利用する新たな EO デバイスが提案され、デバイスの小型化や省エネルギー化を達成する手法として注目を集めている[12], [45]-[49]。Menssner らや Abel らによって Si 基板上の BTO 薄膜を使って、膜厚 100 nm 以下でプラズモンモードの導波路特性が報告されており、cm サイズのデバイスを μm サイズまで小型化することが期待される[12], [45]-[46]。Fig. 1.3 に Abel らによる試作デバイスの例を示しているが、プラズモニックデバイスでは通常の光学デバイスに比べて小さい。このプラズモンを用いた EO デバイスは、無機材料よりもポリマーを使った研究が先行していたが、安定性などの観点では無機強誘電体が望ましい。

一方で、プラズモンを用いた EO デバイスは、非常に狭い領域に光を閉じ込める必要があるため、従来型の EO デバイスに比べて金属電極による損失が大きくなりやすく、欠陥や粒界、表面粗さが光の損失源として重大な問題となる。そのため、変調部を非常に短くする必要があり、変調部に用いる薄膜は大きな EO 係数を有することが望ましい。よって、プラズモニック EO デバイスに用いる強誘電体薄膜は、通常の EO デバイスで用いられる膜厚よりも薄い領域で均一で高い結晶性を持ち、表面粗さの小さなエピタキシャル薄膜が要求される。すなわち、歪みがデバイス特性に敏感に作用する可能性があり、歪みが EO 特性に与える影響を明らかにする必要がある。

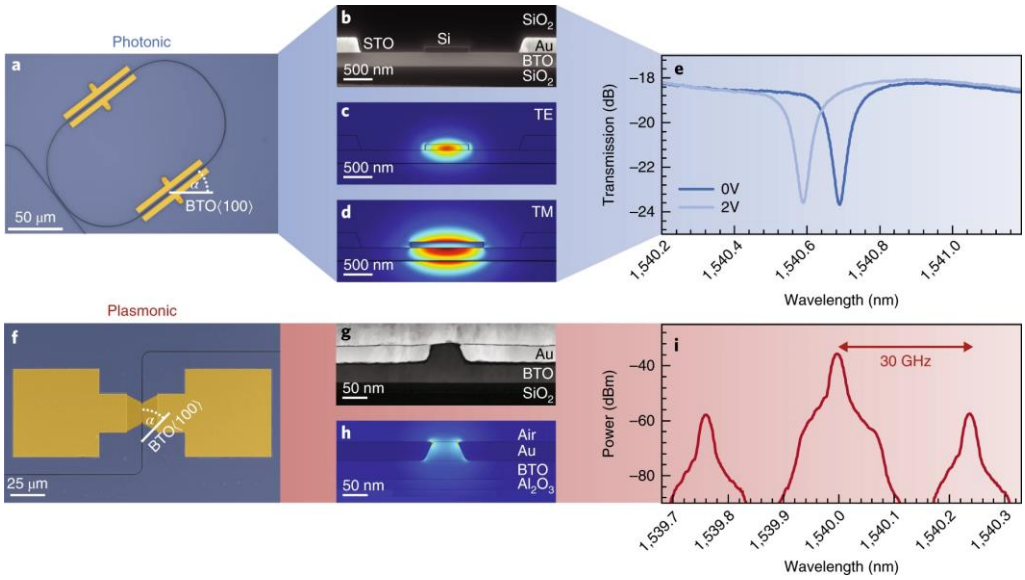

Fig. 1.3. Photonic:(a)~(e) and plasmonic:(f)~(i) EO devices by Abel et al[46].

1.2　本研究の概要と研究の目的

1.1.1 節で示した課題に対して、本研究では課題(1)に対して次の(A)を、課題(2)及び(3)に対しては次の(B)と(C)を提案した。

(A)エピタキシャル成長技術の開発

研究対象の基板には、MgO を選択した。以下に MgO 基板の特徴を述べる。

MgO は比較的安価で、屈折率が小さいこと (n = 1.71 @ λ = 1595.2 nm) [50]やマイクロ周波数表領域で光の伝搬損失が少ないことから ($\varepsilon_r \approx 10$、$\tan\delta \approx 5\times10^{-6}$ @ 10.48 GHz) [51]、チューナブル素子や光学導波路の応用に適した候補基板の一つである。実際に、MgO を用いた EO 特性や EO デバイスの研究は複数報告されているが[14], [52]、MgO 基板上でエピタキシャル薄膜を得るためには、一般に高い酸素分圧を必要とする[53]-[54]。また、薄膜の強誘電体材料や電極材料と格子ミスマッチが大きく、結晶構造も異なるため、表面粗さが大きくなりやすく、平滑で高品質な薄膜を作製することは困難である。

(A)の研究対象の薄膜材料には、$(Ba, Sr)TiO_3$ (BST)と$(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ (PLZT) を選択した。以下に BST と PLZT の特徴を述べる。

BST

BST は、これまで高速動作のチューナブル素子材料として多くの研究がなされてきた材料であるが、単結晶合成や透明セラミックスの作製が困難なことから[55]-[56]、EO デバイス材料としては注目されてこなかった。一方で、薄膜においては Pb 系材料に比べるとエピタキシャル成長が容易で、リラクサー型強誘電体の PLZT とは異なり変位型強誘電体であることから、高速性が要求される EO デバイスに適用できる可能性がある。しかし、MgO 基板上においては一般に高い成膜温度を必要とし、平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を実現するのは容易ではない[57]。

PLZT

PLZT は高い EO 係数を示すことから、バルク・薄膜ともに多数の研究が存在し、EO デバイスとしての応用が期待されている[5], [44], [58]-[59]。しかし、第 5 章で詳しく説明するように Pb 系強誘電体は島状成長しやすく、平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を実現するのは一般に困難である[60]-[61]。そこで、この島状成長を抑制する手法を開発する必要がある。

MgO 上で(A-1)BST と(A-2)PLZT の平滑かつ高い結晶性のエピタキシャル薄膜を実現するためにそれぞれの材料に対して以下の手法を提案した。

(A-1) 第一原子層制御：(第 4 章)

ペロブスカイト構造の薄膜と MgO の界面エネルギーの観点から、薄膜の初期成長面を制御することで平滑な薄膜を作製する。

(A-1) 2 段階成膜法：(第 5 章)

歪みの緩和過程で島状成長して、表面粗さが増大することを予想し、低温で歪みの緩和層を挿入し、その後高温でエピタキシャル成膜を行うことで平滑な薄膜を作製する。

以上 2 つの手法により MgO 基板上でエピタキシャル成長技術を確立することが、本研究の 1 つ目の目的である。なお薄膜の作製はパルスレーザー堆積 (PLD) 法で行った[62]。PLD 法は物理的気相堆積法の一種で、高エネルギーレーザーをパルス状に打ち出し、固体ターゲット表面に高密度に照射することでターゲットを瞬間的に蒸発させる成膜法である。PLD 法の特徴としては、パルスで発振されるため原子層の膜厚制御がしやすいことや紫外線のエネルギーを使っているためターゲットを構成する材料の蒸気圧に左右されにくいこと、ターゲットと膜の組成ずれが少ないことなどが挙げられる。ただし、ターゲットの種類や成膜圧力によってはターゲットから飛来するドロップレットと呼ばれる数 μm 以上の粒子が付着することや成膜面積が小さいため量産化や大面積化には適していないなどの欠点が存在する。

(B)歪みが EO 効果に及ぼす影響の検証：(第 2 章)

本研究では、歪みが EO 効果に及ぼす影響を明らかにするために、研究対象の薄膜材料には、計算や成膜の容易さからシングルドメインの BST を選択し、以下の 2 つの実験を行った。

(B-1)歪みが EO 効果に与える影響の理論予測: (第 2 章 2 節)

基板拘束された薄膜において光学周波数における誘電率と分極の関係から、内因的 EO 効果と光弾性効果の寄与を考慮した現象論モデルを構築して、歪みが EO 特性に与える影響を調べる。

(B-2)歪みが EO 効果に与える影響の実験検証: (第 2 章 3 節)

膜厚を変化させることで、歪みの異なる BST 薄膜を作製する。次に歪みの異なる BST 薄膜の EO 効果を測定し、(B-1)の結果と比較を行う。

(C) 強弾性ドメインが EO 効果に及ぼす影響の検証：(第 5 章)

本実験を行う目的は、(B)の実験がシングルドメイン構造の薄膜に関するものであったが、歪みによってはマルチドメイン（強弾性ドメイン）構造が安定化するからである。研究対象の薄膜材料には、ドメイン構造について先行研究の豊富な $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)を選択し、等価なドメインのみで構成される(001)配向 PZT 薄膜と等価でないドメインを有する(111)配向 PZT 薄膜の EO 特性の比較を行った。印加する電界の大きさを変化させることで、ドメインスイッチングが EO 効果に及ぼす影響を調べる。

以上の(B)、(C)より、本研究の 2 つ目の目的は歪みやドメインが EO 効果に及ぼす影響を明らかにすることである。

1.3　本論文の構成

以上の 1.2 節の説明から、本研究の概要を Fig. 1.4 に示した。本論文は全 6 章から構成されている。第 1 章において、強誘電体薄膜の EO デバイスへの応用する際の課題について述べ、その解決策としてまず基礎研究として STO 基板上において「歪みやドメインが EO 効果に及ぼす影響を明らかにすること」と応用研究として MgO 基板上において「薄膜の成膜技術を開発すること」を本研究の目的とした。

第 2 章においては、*c* ドメイン(001)配向のエピタキシャル BST 薄膜を例として、シングルドメインにおいて歪みが EO 特性に与える影響の理論予測と実験検証について述べた。

第 3 章においては、歪み制御の考えをさらに発展させ、PZT 薄膜を例として歪みによって安定化したマルチドメイン (強弾性ドメイン）が EO 特性に与える影響を調べ、強弾性ドメインのドメインスイッチングにより EO 特性が向上できることを述べた。

第 4 章においては、第一原子層制御した STO/TiO_2 バッファー層の導入を提案し、MgO 上 BST 薄膜の成長や特性にどのような影響を与えるかを述べた。

第 5 章においては、MgO 上の PLZT 薄膜の島状成長を抑制するために 2 段階成膜法を提案し、通常の 1 段階成膜に比べて薄膜の結晶性や表面状態がどのように変化するかを述べた。

第 6 章においては、本研究手法の有効性の検証を行い、結論及び今後の課題について総括した。

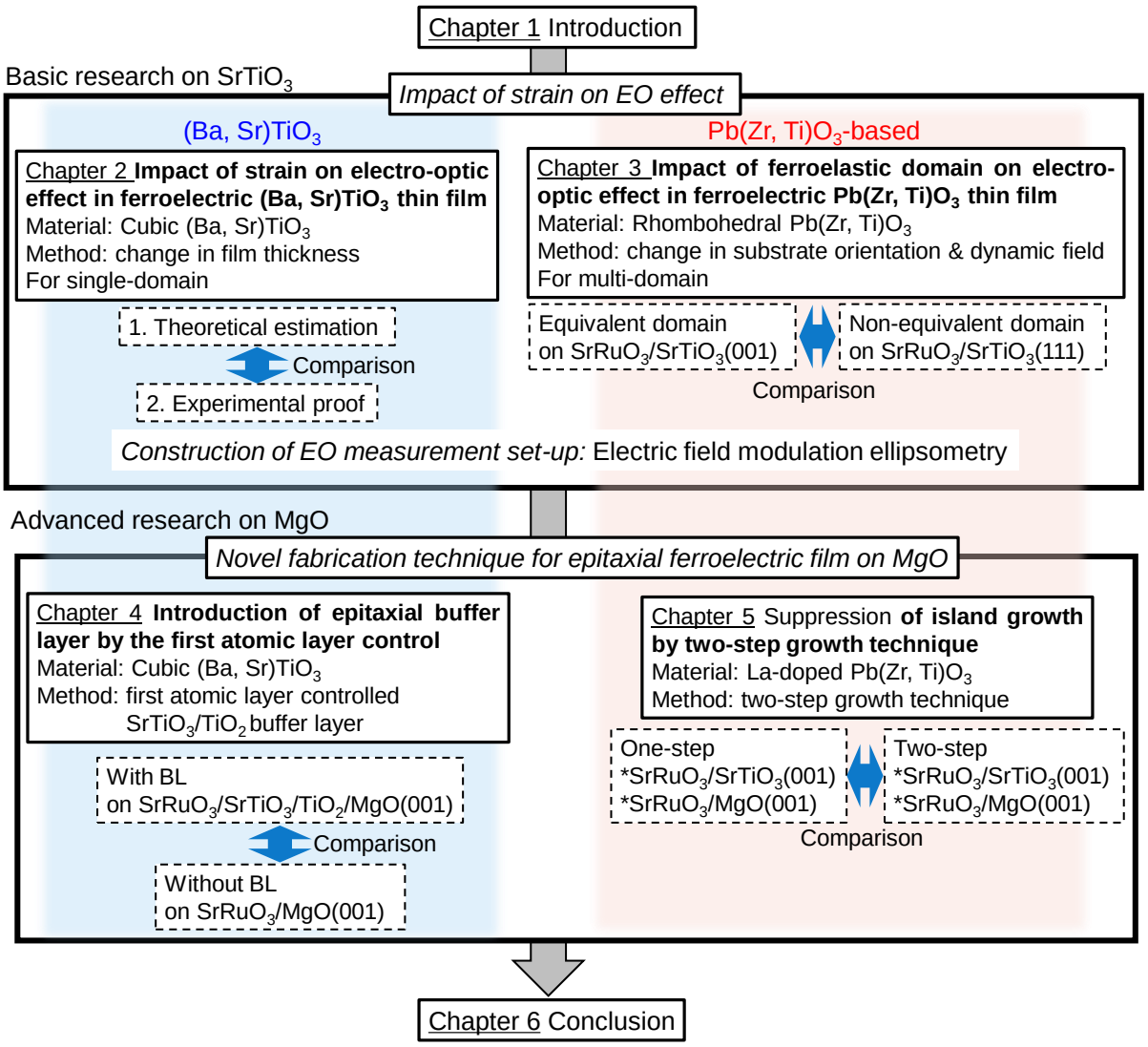

Fig. 1.4. Thesis overview.

参考文献

[1] C. Sun, M. T. Wade, Y. Lee, J. S. Orcutt, L. Alloatti, M. S. Georgas, A. S. Waterman, J. M. Shainline, R. R. Avizienis, S. Lin, B. R. Moss, R. Kumar, F. Pavanello, A. H. Atabaki, H. M. Cook, A. J. Ou, J. C. Leu, Y.-H. Chen, K. Asanović, R. J. Ram, M. A. Popović, and V. M. Stojanović, *Nature* **528**, 534 (2015).

[2] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, pp. 235-259 (Clarendon, Oxford, 1957).

[3] S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr., Electrooptical and nonlinear optical properties of crystals, *Appled solid state science, advances in materials and device research* Vol. 4, Ed. by R. Wolfe, pp. 264-381 (Academic, New York, 1972).

[4] R. S. Jacobsen, K. N. Andersen, P. I. Borel, J. Fage-Pedersen, L. H. Frandsen, O. Hansen, M. Kristensen, A. V. Lavrinenko, G. Moulin, H. Ou, C. Peucheret, B. Zsigri, and A. Bjarklev, *Nature* **441**, 199 (2006).

[5] S. Masuda, A. Seki, K. Shiota, H. Hara, and Y. Masuda, *J. Appl. Phys.* **109**, 124108 (2011).

[6] C. Xiong, W. H. P. Pernice, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, C. H. Ahn, and H. X. Tang, *Nano Lett.* **14**, 1419 (2014).

[7] A. S. Andrushchak, O. V. Yurkevych, O. A. Buryy, V. S. Andrushchak, R. S. Kolodiy, I. M. Solskii, D. Całus, and A. Rusek, *Opt. Mater.* **45**, 42 (2015).

[8] W. H. P. Pernice, C. Xiong, F. J. Walker, and H. X. Tang, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **26**, 1344 (2014).

[9] F. Eltes, D. Caimi, F. Fallegger, M. Sousa, E. O'Connor, M. D. Rossell, B. Offrein, J. Fompeyrine, and S. Abel, *ACS Photon.* **3**, 1698 (2016).

[10] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, D. Caimi, L. Czornomaz, M. Stuckelberger, M. Sousa, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, *J. Light. Technol.* **34**, 1688 (2016).

[11] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, *Nat. Commun.* **4**, 1671 (2013).

[12] A. Messner, F. Eltes, P. Ma, S. Abel, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, J. Forpeyrine, J. Leuthold, *Proceedings of 2017 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC)*, Los Angeles, United States, 19-23 March 2017.

[13] F. Eltes, C. Mai, D. Caimi, M. Kroh, Y. Popoff, G. Winzer, D. Petousi, S. Lischke, J.E. Ortmann, L. Czornomaz, L. Zimmermann, J. Fompeyrine, and S. Abel, *J. Light. Technol.* **37**, 1456 (2019).

[14] P. Tang, A. L. Meier, and D. J. Towner, B. W. Wessels, *Opt. Lett.* **30**, 254 (2005).

[15] C. Wang, M. Zhang, B. Stern, M. Lipson, and M. Lončar, *Opt. Exp.* **26**, 1547 (2018).

[16] K. Alexander, J. P. George, J. Verbist, K. Neyts, B. Kuyken, D. Van Thourhout, and J. Beeckman, *Nat. Commun.* **9**, 3444 (2018).

[17] B. W. Wessels, M. J. Nystrom, J. Chen, D. Studebaker, and T. J. Marks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **401**, 211 (1996).

[18] T. Yamada, J. Yasumoto, D. Ito, O. Sakata, Y. Imai, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo,

M. Yoshino, and T. Nagasaki, *J. Appl. Phys.* **118**, 72012 (2015).

[19] R. N. Torah, S. P. Beeby, and N. M. White, *J. Phys. D Appl. Phys.* **37**, 1074 (2004).

[20] P. Bernaconi, M. Zgonik, and P. Günter, *J. Appl. Phys.* **78**, 2651 (1995).

[21] A. I. Khan, P. Yu, M. Trassin, M. J. Lee, L. You, and S. Salahuddin, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 22903 (2014).

[22] P.-E. Janolin, *J. Mater. Sci.* **44**, 5025 (2009).

[23] R. Dittmann, R. Plonka, E. Vasco, N. A. Pertsev, J. Q. He, C. L. Jia, S. Hoffmann-Eifert, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5011 (2003).

[24] G. Catalan, B. Noheda, J. Mcaneney, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg, *Phys. Rev. B* **72**, (2005).

[25] D. Y. Lei, S. Kéna-Cohen, B. Zou, P. K. Petrov, Y. Sonnefraud, J. Breeze, S. A. Maier, and N. M. Alford, *Opt. Exp.* **20**, 4419 (2012).

[26] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury,W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L.Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom, *Nature* **430**, 758 (2004).

[27] C. L. Canedy, H. Li, S. P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A. L. Roytburd, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000).

[28] H. Li, A. L. Roytburd, S. P. Alpay, T. D. Tran, L. Salamanca-Riba, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).

[29] T. Yamada, K. F. Astafiev, V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, P. Muralt, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 142904 (2005).

[30] A. Dejneka, D. Chvostova, O. Pacherova, T. Kocourek, M. Jelinek, and M. Tyunina, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 31111 (2018).

[31] L. Chen, Y. Yang, Z. Gui, D. Sando, M. Bibes, X.K. Meng, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **115**, (2015).

[32] D. Sando, Y. Yang, E. Bousquet, C. Carrétéro, V. Garcia, S. Fusil, D. Dolfi, A. Barthélémy, P. Ghosez, L. Bellaiche, and M. Bibes, *Nat. Commun.* **7**, 10718 (2016).

[33] N. D. Foster, B. I. Edmondson, J. G. Ekerdt, D. J. Smith, and M. C. Downer, *AIP Adv.* **9**, 25312 (2019).

[34] K. D. Fredrickson, V. V. Vogler-Neuling, K. J. Kormondy, D. Caimi, F. Eltes, M. Sousa, J. Fompeyrine, S. Abel, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **98**, 075136 (2018).

[35] A. K. Hamze and A. A. Demkov, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 115202 (2018).

[36] C. Paillard, S. Prokhorenko, and L. Bellaiche, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1 (2019).

[37] E. H. Turner, F. R. Nash, and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* **41**, 5278 (1970).

[38] K. J. Kormondy, Y. Popoff, M. Sousa, F. Eltes, D. Caimi, M. D. Rossell, M. Fiebig, P. Hoffmann, C. Marchiori, M. Reinke, M. Trassin, A. A. Demkov, J. Fompeyrine, and S. Abel, *Nanotechnology* **28**, 075706 (2017).

[39] *Handbook of laser science and technology, Optical materials: Part 2* Vol. IV, Ed. by M. J. Weber, pp. 258-262 (CRC, Boca Raton, 1986).

[40] I. P. Kaminow and E. H. Turner, *Appl. Opt.* **5**, 1612 (1966).

[41] F. Wang, *Phys. Rev. B* **59**, 9733 (1999).

[42] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlesser, P. Günter, M.H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, and X. Wu, *Phys. Rev. B* **50**, 5941 (1994).

[43] A. A. Ballman and H. Brown, *J. Cryst. Growth* **1**, 311 (1967).

[44] G. H. Hartling and C. E. Land, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 1 (1971).

[45] A. Messner, F. Eltes, P. Ma, S. Abel, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, J. Fompeyrine, and J. Leuthold, *J. Light. Technol.* **37**, 281 (2019).

[46] S. Abel, F. Eltes, J. E. Ortmann, A. Messner, P. Castera, T. Wagner, D. Urbonas, A. Rosa, A.M. Gutierrez, D. Tulli, P. Ma, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, L. Czornomaz, A.A. Demkov, J. Leuthold, P. Sanchis, and J. Fompeyrine, *Nat. Mater.* **18**, 42 (2019)

[47] A. Melikyan, L. Alloatti, A. Muslija, D. Hillerkuss, P. C. Schindler, J. Li, R. Palmer, D. Korn, S. Muehlbrandt, D. Van Thourhout, B. Chen, R. Dinu, M. Sommer, C. Koos, M. Kohl, W. Freude, and J. Leuthold, *Nature Photon.* **8**, 229 (2014).

[48] C. Haffner, W. Heni, Y. Fedoryshyn, J. Niegemann, A. Melikyan, D. L. Elder, B. Baeuerle, Y. Salamin, A. Josten, U. Koch, C. Hoessbacher, F. Ducry, L. Juchli, A. Emboras, D. Hillerkuss, M. Kohl, L. R. Dalton, C. Hafner, and J. Leuthold, *Nature Photon.* **9**, 525 (2015).

[49] C. Haffner, D. Chelladurai, Y. Fedoryshyn, A. Josten, B. Baeuerle, W. Heni, T. Watanabe, T. Cui, B. Cheng, S. Saha, D. L. Elder, L. R. Dalton, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, N. Kinsey, and J. Leuthold, *Nature* **556**, 483 (2018).

[50] R. E. Stephens and I. H. Malitson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 249 (1952).

[51] J. Mazierska, D. Ledenyov, M. V Jacob and J. Krupka, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 1 (2004).

[52] B. W. Wessels, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 659 (2007).

[53] R. Thielsch, K. Kaemmer, B. Holzapfel, L. Schultz, *Thin Solid Films* **301**, 203 (1997).

[54] L. J. Sinnamon, J. McAneney, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 736 (2003).

[55] Y. J. Wu, N. Wang, S. Y. Wu, and X. M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** 1343 (2011).

[56] D. Rytz, B. A. Wechsler, K. W. Kirby, and C. C. Nelson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 622 (1985).

[57] A. L. Campbell, R. R. Biggers, G. Subramanyam, G. Kozlowski, R. A. Kleismit, H. N. Zate, S. C. Hopkins, B. A. Glowacki, B. D. Riehl, and T. L. Peterson, *Nanotechnology* **19**, 485704 (2008).

[58] K. Sato, M. Ishii, K. Kurihara, and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251927 (2005).

[59] S. Masuda, A. Seki, and Y. Masuda, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 72901 (2010).

[60] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, and S. Leppävuori, *J. Appl. Phys.* **84**, 6800 (1998).

[61] N. Scarisoreanu, F. Craciun, G. Dinescu, P. Verardi, and M. Dinescu, *Thin Solid Films* **453-454**, 399 (2004).

[62] P. R. Willmott and J. R. Huber, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 315 (2000).

第 2 章
強誘電体(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響

本章では、前章で取り上げた BST 薄膜を例に将来のデバイス開発を見据えて、薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響を実験及び理論の両面で調べた。そして、現象論モデルによる理論計算と実験結果の比較を行った。

2.1　緒言

第一章で述べたように、近年の新規のデバイス構造の提案やデバイス作製技術の発展に伴い、歪みが残留する膜厚領域での EO 特性の理解が重要になってきている[1]-[7]。さらに、近年 Fredrickson ら、Hamze ら、Paillard らによってそれぞれ BTO、STO、PTO 薄膜について、第一原理計算を用いて歪みが EO 特性に及ぼす影響を報告している[8]-[10]。彼らの報告によると、ストレインエンジニアリングによってソフトモードフォノンのソフト化が起こり、EO 特性が向上できることを予測している。また、Wang らは基板の種類によって EO 特性が変化することを報告しているが[11]、系統的な実験により歪みが EO 効果に及ぼす影響を調べた研究は報告されていない。そこで、本研究では歪みが EO 効果に及ぼす影響を明らかにするために、(1)現象論モデルによる理論的なアプローチと(2)実験的な実証を行った。対象材料としては、計算・実験の取り扱いやすさから BST を選択した。

次に本章の構成と内容について説明する。(1)については、Qiu らや Liu らによる同様の手法による先行研究が存在するが[12]-[14]、本研究では実験結果と比較するために、次節で説明する内因的 EO 効果だけでなく、新たに光弾性効果の寄与を考慮し、より広範囲の温度と歪み領域で計算を行った。(2)については、歪みを変化させた BST 薄膜を PLD 法で作製し、本実験で構築した電界変調型エリプソメトリー装置を用いて、その EO 特性を実験的に評価し、(1)の結果を踏まえて考察を行った。

2.2 現象論モデルを用いた歪みが電気光学効果に及ぼす影響の理論予測

2.2.1 屈折率楕円体と EO テンソル

まず、EO 効果の理解のために、屈折率楕円体という概念について説明する[15]。屈折率は Fig. 2.1 に示すような屈折率楕円体を用いて考えることができる。逆誘電率[ii]を用いた式(2.1)が楕円体の式であり、多くの非磁性材料では透磁率を 1 とすることができるので、楕円体と各軸との切片がその方向の屈折率に相当する。

$$\varepsilon_{ij}{}^{-1}x_i x_j = 1 \qquad (2\text{-}1)$$

光が媒質中 (ここでは結晶を考える) 伝わるとき、結晶の異方性によって光の伝わり方は変化する。立方晶系のように中心対称性を持つ場合は、光学的な異方性がないので、屈折率楕円体は球として表される。一方で、正方晶系、三方晶系、六方晶系のような結晶系は一軸結晶と呼ばれ、光軸の方向に平行に切った断面は楕円、垂直な方向は円となり、楕円の短軸方向の屈折率を常光屈折率、楕円の長軸方向の屈折率を異常光屈折率と呼ぶ。そして、斜方晶系、単斜晶系、三斜晶系のような 2 軸結晶では、どの面を切っても断面は楕円となる。

このように、結晶が異方性を持っている場合には、光の進行方向に垂直に切った断面の中心からの距離がその方向の屈折率になり、等価でない屈折率の成分を持つ。そして、テンソル量である誘電率からテンソル量でない屈折率を導くとき、誘電率の非対角項がないとき、純粋に対角項のそれぞれの項が主軸の 3 方向の屈折率に対応する ($\varepsilon_{ij} = n_i{}^2$ $(i = 1\sim3)$) 。一方で、非対角項が存在する場合は対角化を行い、主軸の変換をしなければならない。今回の計算では、分極軸が一方向のみに存在し、非対角項が存在しない結晶系である。

次に、電界を印加したときに屈折率がどのように変化するかを屈折率楕円体を用いて考える。Fig. 2.1 の(a)は、z 軸に光学軸を持つ 1 軸結晶に光が y 軸方向から入射する場合を考えているが、この場合光の 2 つの振動モード（x 軸方向を TE モード、z 軸方向を TM モードとする）は、TE モードが常光、TM モードが異常光となる。この結晶に z 軸方向に電場が加わり、楕円体が x 軸方向と z 軸方向に伸びるとする。この楕円体の変化量がその方向の屈折率変化量であり、すなわち EO 効果に相当する。そのため、光の入射方向や電場の印加方向で EO 効果の振る舞いは異なる。このように、EO 効果をモデル化するためには、テンソル量の取り扱いが重要となる。

[ii] ここでいう誘電率とは、光学周波数における誘電率のことであり、他の章の THz 以下の周波数の電界に対する誘電率とは異なる物理量である。

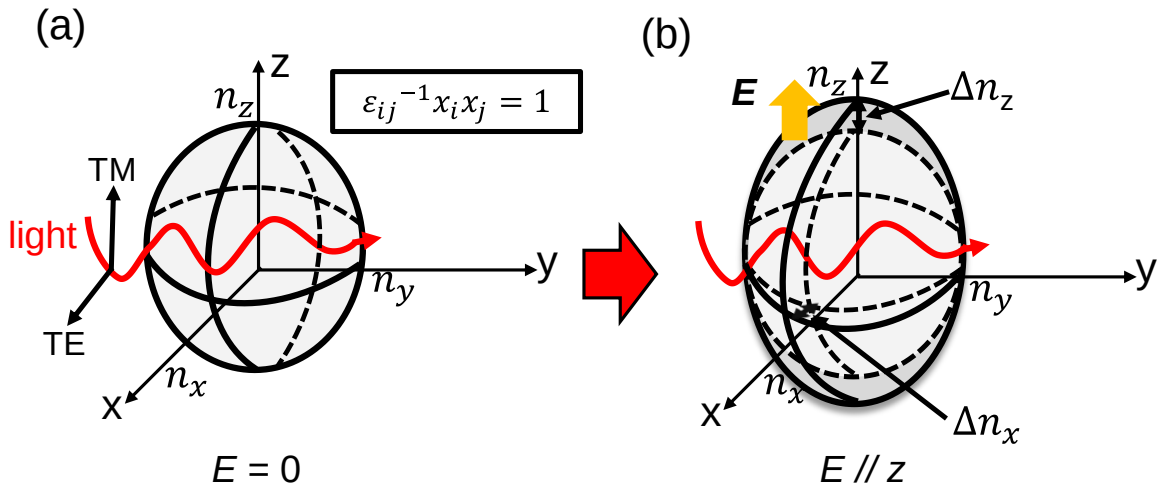

Fig. 2.1. Change in optical indicatrix (a) before and (b) after an electric field application. The optical axis is in the *z*-axis direction where polarization exists. A light passes through the medium from the *y*-axis and the electric field is applied parallel to the-*z* axis.

2.2.2　歪みを有する強誘電体薄膜に関する EO 効果のモデル化

まず、歪みを有する強誘電体薄膜の屈折率が、分極や歪みによってどのように表現できるかを述べる。立方晶の常誘電体相において逆誘電率は、分極の 2 次関数として表現できる。DiDomenico らは 1 次の EO 効果 (Pockels 効果) が自発分極でバイアスされた 2 次の効果として表すことができることを示し[16]-[17]、その後 Bernaconi らは分極それ自体の変化 (内因的効果) だけでなく、機械的な変型の効果 (光弾性効果) も含めて EO 特性の温度依存性や波長依存性を予想した[18]。そこで、立方晶における光学周波数の逆誘電率は、アインシュタインの縮約記法[iii]で分極と歪みを用いて式(2-2)のように表現できる。

$$\varepsilon_{ij}{}^{-1} = \delta_{ij}\varepsilon_{\mathrm{C}}{}^{-1} + g^{\mathrm{S}}_{ijkl}P_kP_l + p^{\mathrm{P}}_{ijkl}u_{kl} \quad (2\text{-}2)$$

ここで、δ_{ij}、ε_{C}、g^{S}_{ijkl}、p^{P}_{ijkl}はそれぞれ、クロネッカーのデルタ($i=j$ のとき、$\delta_{ij}=1$、$i\neq j$ の

[iii] 各添え字について和をとることを意味する。
例えば、 $\varepsilon_{11}{}^{-1}$については、$\varepsilon_{\mathrm{C}}{}^{-1} + \sum_{k,l=1}^{3} g^{\mathrm{S}}_{11kl}P_kP_l + \sum_{k,l=1}^{3} p^{\mathrm{P}}_{11kl}u_{kl}$となる。

とき、δ_{ij} =0)、立方晶の誘電率、歪み一定における 2 次の分極光学テンソル、分極一定における光弾性係数である。また、P_iと u_{kl} は材料の分極と歪みである。また、係数 g^{S}_{ijkl}、p^{P}_{ijkl} は温度に対してほぼ一定で、多くのペロブスカイト構造の強誘電体でほとんど同じ値をとることが知られている[16]-[17]。

この物質に電界が印加されたとすると、逆誘電率は式(2-3)のように変化する。

$$\varepsilon_{ij}{}^{-1}(E_m) = \varepsilon_{ij}{}^{-1}(0) + \Delta\varepsilon_{ij}{}^{-1} \quad (2\text{-}3)$$

ここで、 $\varepsilon_{ij}{}^{-1}(0)$および$\Delta\varepsilon_{ij}{}^{-1}$はそれぞれ電界印加前の逆誘電率、電界印加前後の逆誘電率の変化量を表す。

自発分極を有する強誘電体膜の $\varepsilon_{ij}{}^{-1}(0)$は、式(2-2)より、式(2-4)の形で記述できる。

$$\varepsilon_{ij}(0)^{-1} = \delta_{ij}\varepsilon_{\mathrm{C}}{}^{-1} + g^{\mathrm{S}}_{ijkl}P_{\mathrm{S},k}P_{\mathrm{S},l} + p^{\mathrm{P}}_{ijkl}u_{0,kl} \quad (2\text{-}4)$$

ここで、$P_{\mathrm{S},i}$は自発分極、$u_{0,kl}$は自発分極と基板との格子ミスマッチによって誘起される格子変形を表す。

電界による分極と歪みの変化を線形近似すると、全分極および全歪みがそれぞれ式(2-5)、式(2-6)であることから、式(2-3)の中の$\Delta\varepsilon_{ij}{}^{-1}$は、式(2-7)の形で記述できる。

$$P_i = P_{\mathrm{S},i} + \chi_{lm}E_m \quad (2\text{-}5)$$

$$u_{kl} = u_{0,kl} + d_{mkl}E_m \quad (2\text{-}6)$$

ここで、χ_{lm}は電気感受率、d_{mkl}は圧電係数である。

$$\Delta\varepsilon_{ij}{}^{-1} = (2g^{\mathrm{S}}_{ijkl}P_{\mathrm{S},k}\chi_{lm} + p^{P}_{ijkl}d_{mkl})E_m \quad (2\text{-}7)$$

式(2-7)中の括弧内が一次の EO 係数r_{ijm}に相当し、第一項が内因的 EO 効果、第二項が逆圧電応答による光弾性効果を表す。

2.2.3　計算条件

本研究では、c ドメイン相と自発分極が消失した常誘電相にある(001)配向のエピタキシャル BST 薄膜を考え、また電界E_3は自発分極$P_{S,3}$に平行な方向を考える。このとき、ε_{ij}は対角項のみを有し、電界によってε_{ij}の対角性が変化しない。すなわち、屈折率楕円体の回転は起きない。この系の模式図を Fig. 2.2 に示した。BST の組成については、BST (x = 1.0)、BST (x = 0.7)、BST (x = 0.3)の 3 種類を取り扱った。

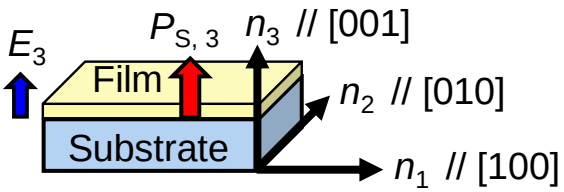

Fig. 2.2. Schematic image of the system considered in this calculation. A (001)-epitaxial and single c-domain BST thin film is grown on a thick cubic substrate. n_i denotes the refractive indices. An electric field E_3 is applied parallel to the direction of spontaneous polarization $P_{S,3}$.

このとき、逆誘電率は式(2-4)から、式(2-8)、式(2-9)となる。

$$\varepsilon_{11}(0)^{-1} = \varepsilon_{C}{}^{-1} + g^{S}_{1133}P_{S,3}P_{S,3} + (p^{P}_{1111} + p^{P}_{1122})u_{0,11} + p^{P}_{1133}u_{0,33} \qquad (2\text{-}8)$$

$$\varepsilon_{33}(0)^{-1} = \varepsilon_{C}{}^{-1} + g^{S}_{3333}P_{S,3}P_{S,3} + 2p^{P}_{3311}u_{0,11} + p^{P}_{3333}u_{0,33} \qquad (2\text{-}9)$$

同様に逆誘電率の変化量は式(2-7)から、式(2-10)、式(2-11)となる。

$$\Delta\varepsilon_{11}{}^{-1} = \Delta\varepsilon_{22}{}^{-1} = \left(2g^{S}_{1133}P_{S,3}\chi_{33} + p^{P}_{1133}d_{333}\right)E_3 \qquad (2\text{-}10)$$

$$\Delta\varepsilon_{33}{}^{-1} = \left(2g^{S}_{3333}P_{S,3}\chi_{33} + p^{P}_{3333}d_{333}\right)E_3 \qquad (2\text{-}11)$$

また、電界E_3印加時の主屈折率は、屈折率の定義から以下のように表される。

$$n_1(E_3) = n_2(E_3) = \frac{1}{\sqrt{{\varepsilon_{11}}^{-1}(0) + \Delta{\varepsilon_{11}}^{-1}}}$$

$$\cong \frac{1}{\sqrt{{\varepsilon_{11}}^{-1}(0)}}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta{\varepsilon_{11}}^{-1}}{{\varepsilon_{11}}^{-1}(0)}\right) \quad (2\text{-}12)$$

$$n_3(E_3) = \frac{1}{\sqrt{{\varepsilon_{33}}^{-1}(0) + \Delta{\varepsilon_{33}}^{-1}}}$$

$$\cong \frac{1}{\sqrt{{\varepsilon_{33}}^{-1}(0)}}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta{\varepsilon_{33}}^{-1}}{{\varepsilon_{33}}^{-1}(0)}\right) \quad (2\text{-}13)$$

よって、電界E_3による主屈折率の変化量は、式(2-14)及び式(2-15)の形で記述できる。

$$\Delta n_1 = \Delta n_2 = -\frac{1}{2}\varepsilon_{11}(0)^{\frac{3}{2}}\Delta{\varepsilon_{11}}^{-1} = -\frac{1}{2}n_1(0)^3 r_{113}E_3 \quad (2\text{-}14)$$

$$\Delta n_3 = -\frac{1}{2}\varepsilon_{33}(0)^{\frac{3}{2}}\Delta{\varepsilon_{33}}^{-1} = -\frac{1}{2}n_3(0)^3 r_{333}E_3 \quad (2\text{-}15)$$

ここで、r_{113}及びr_{333}は 1 次の EO 係数である。これら 2 式に式(2-8)から式(2-11)を用いることで、電界印加による屈折率変化を算出することができる。

式(2-7)で示したように、1 次の EO 係数は内因的な EO 効果と逆圧電応答による光弾性効果の寄与に分けられる。後者は圧電定数d_{333}の関数であるが、基板からのクランピングの影響を考慮すると、薄膜は基板面外方向のみに変形することができる。すなわち、圧電定数d_{333}は、圧電定数d_{311}と弾性コンプライアンスs_{1111}とs_{1122}を用いて式(2-16)のd^{f}_{333}として修正される[19]。

$$d^{\mathrm{f}}_{333} = d_{333} - 2\frac{s_{1122}}{s_{1111}+s_{1122}}d_{311} \quad (2\text{-}16)$$

よって、1 次の電気光学係数r_{113}及びr_{333}は、式(2-17)及び式(2-18)の形で記述される。

$$r_{113} = r_{223} = 2g^{\mathrm{S}}_{1133}P_{\mathrm{S},3}\chi_{33} + p^{P}_{1133}d^{\mathrm{f}}_{333} \quad (2\text{-}17)$$

$$r_{333} = 2g^{\mathrm{S}}_{3333}P_{\mathrm{S},3}\chi_{33} + p^{P}_{3333}d^{\mathrm{f}}_{333} \quad (2\text{-}18)$$

2.2.4　ランダウ理論による熱力学ポテンシャルを用いたパラメータの算出

2.2.3 節から異なる歪みと温度で式(2-17)及び式(2-18)の電気光学係数r_{113}及びr_{333}を計算するのに必要なパラメータは、自発分極$P_{S,3}$、電気感受率χ_{33}、圧電定数d_{333}、d_{311}である。これらパラメータの計算には、Landau-Ginsburg-Devonshire (LGD) 理論（ランダウ理論）による熱力学ポテンシャルを用いた。計算対象の c ドメイン BST 薄膜においては、このポテンシャル$\bar{G}$は分極P_3と 2 軸の歪みu_mを用いて式(2-19)の形で記述できる[20]-[26]。

$$\bar{G} = \alpha_3{}^* P_3{}^2 + \alpha_{33}{}^* P_3{}^4 + \alpha_{111} P_3{}^6 + \frac{u_m{}^2}{s_{11}+s_{12}} \quad (2\text{-}19)$$

ここで、αは誘電スティフネスを表し、$\alpha_3{}^* = \alpha_1 - \frac{2Q_{12}u_m}{s_{11}+s_{12}}$、 $\alpha_{33}{}^* = \alpha_{11} + \frac{Q_{12}{}^2}{s_{11}+s_{12}}$のように弾性係数で補正された値を持つ。また、$\alpha_1 = \frac{T-T_0}{2\varepsilon_0 C}$であり、キュリー・ワイス則を表す。ここで、$T$は温度、$T_0$は材料の相転移温度、$\varepsilon_0$は真空の誘電率、$C$はキュリー・ワイス定数である。

計算に使用した係数を Table 2.1 に示す。BST の係数は報告例がないため、単結晶 BTO と STO の値を補間して求めた。これらの係数を用いて各温度、歪みで式(2-19)を計算することで上記のパラメータを計算することができる。Fig. 2.3 に Kvasov と Tagantsev によるランダウ理論に基づいて第一原理計算を使って計算された BTO 薄膜の温度-歪み状態図を示す[27]。この計算では「シングルドメイン」という単一のドメインのみを仮定した計算を行っており、また高次の電気機械係数を含めると、Fig. 2.2-(b)のように斜線部の境界が変わることを報告している。一方で、Fig. 2.4 に Koukhar らによる「マルチドメイン」という複数のドメインをとれる、すなわちドメイン壁の存在を許す条件で行った計算結果を示す[28]。また、「シングルドメイン」と「マルチドメイン」の違いを Fig. 2.5 に示す。マルチドメインを仮定すると、c ドメイン以外ではシングルドメインをとりえない[28]-[29]。また、一般的に光学応用においては光の散乱の影響を避けるためにシングルドメインであることが望ましく、今回計算対象の(001)配向の BST 薄膜では圧縮歪み状態でのみシングルドメインが実現できる。

よって今回の計算では、c ドメイン領域での EO 応答を調べることが目的のため、シングルドメインを仮定し、高次の電気機械係数を含めずに計算を行った。そのため、c ドメインと r ドメインもしくは ca_1/ca_2…ドメインの境界が変わる可能性があるが、全体の計算結果の傾向が変わることはない。

Table 2.1. Coefficients for BST thin films used in the calculation in SI units (temperature, T, in K). The values for $x = 0.5$ and 0.7 were interpolated by using the values reported for BTO and STO except for a_1.

	BST ($x = 1.0$)	BST ($x = 0.7$)	BST ($x = 0.5$)
a_1 (10^5 m^2 N/C^2) [31]	4.69(T–381)	4.86(T–310)	5.31(T–250)
a_{11} (10^6 m^6 N/C^4) [20], [22]	3.60(T–175)	2.52T+69	1.80T+535
a_{12} (10^8 m^6 N/C^4) [20], [22]	4.90	7.54	9.30
a_{111} (10^9 m^{10} N/C^6) [20], [22]	6.60	4.62	3.30
s_{11} (10^{-12} m^2/N) [20], [23]	8.30	5.92	4.33
s_{12} (10^{-12} m^2/N) [20], [23]	–2.70	–1.92	–1.37
s_{44} (10^{-12} m^2/N) [20], [23]	9.24	6.70	5.01
Q_{11} (m^4/C^2) [23], [32]	0.11	0.092	0.080
Q_{12} (m^4/C^2) [23], [32]	–0.045	–0.035	–0.029
Q_{44} (m^4/C^2) [23], [32]	0.029	0.026	0.024
g^S_{1111} (m^4/C^2) [18], [33]	0.150	0.149	0.148
g^S_{1133} (m^4/C^2) [18], [33]	0.0380	0.0381	0.0382
p^P_{1111} [18], [34]	0.370	0.304	0.260
p^P_{1133} [18], [34]	0.110	0.106	0.103
ε_C [35]	5.760	5.731	5.712

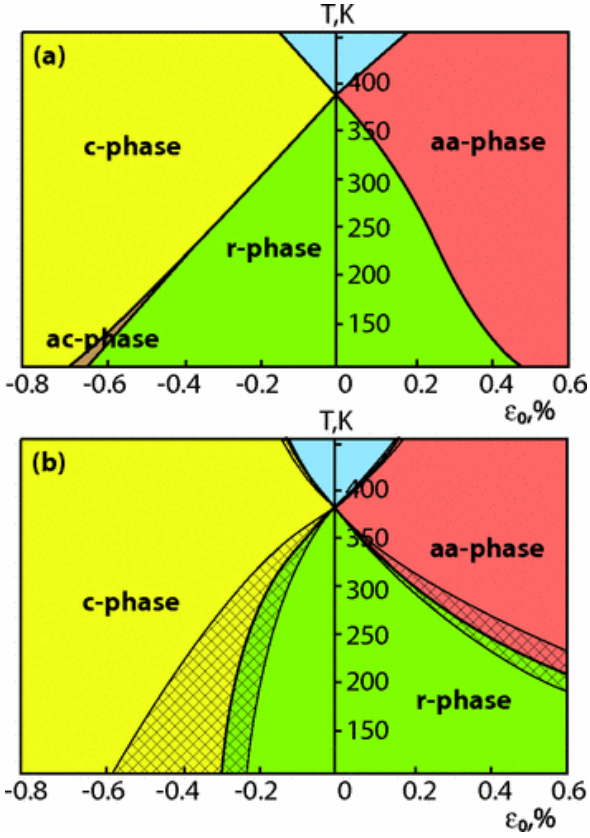

Fig. 2.3. Temperature–misfit strain phase diagrams of a single-domain (001)-oriented $BaTiO_3$ (a) originally reported by Pertsev et al. and (b) developed by Kvasov et al. taking into account high-order electromechanical couplings[27].

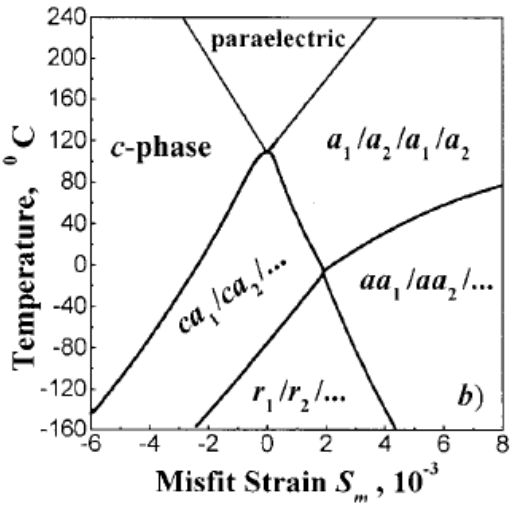

Fig. 2.4. Temperature-misfit strain phase diagrams of a multi domain (001)-oriented $BaTiO_3$ by Koukhar et al. [28].

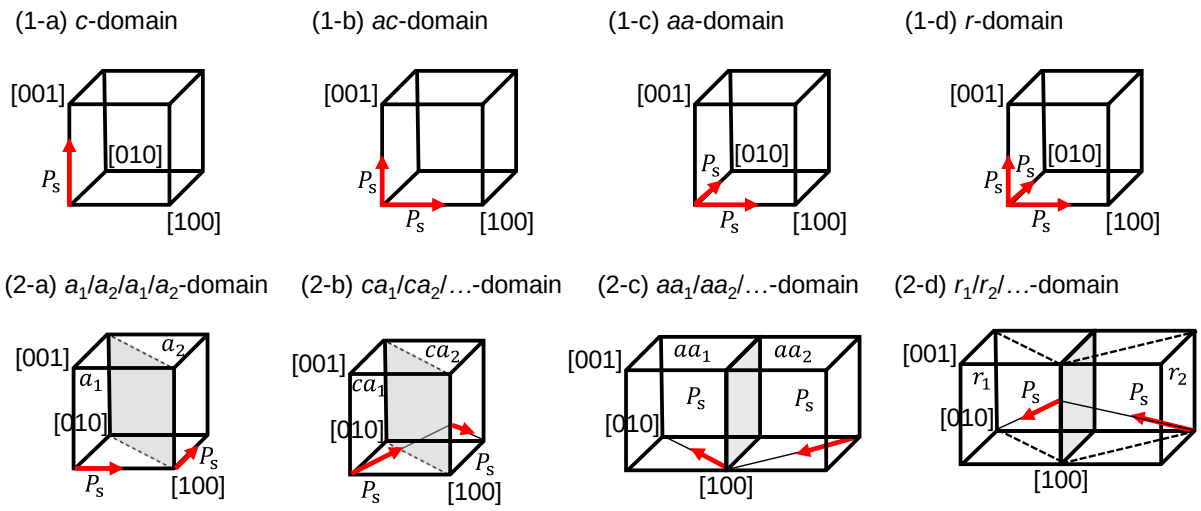

Fig. 2.5. Domain structures in (1) a single domain state and (2) a multi domain state corresponding to Fig. 2.3 and Fig. 2.4. Allows in the figure denote the direction of spontaneous polarization and areas highlighted in gray show the domain boundary[25], [28].

2.2.5 計算結果

Fig. 2.6 に c ドメイン BST (x = 0.5, 0.7, 1.0) 薄膜の 300 K における面外方向の自発分極$P_{S,3}$、電気感受率χ_{33}、実効的な圧電定数d^{f}_{333}を示す。これまでの先行研究で常誘電・強誘電相転移温度は式(2.20)のように圧縮歪みの増加に伴い増大することが報告されている[20]-[21], [25]-[26]。

$$\Delta T_0 \equiv T_0^* - T_0 = 4\varepsilon_0 C \frac{Q_{1122}}{s_{1111}+s_{1122}} u_m \quad (2\text{-}20)$$

まず、x = 1.0 の BTO においては、歪みによらず相転移温度が室温より大きく高温側にあるため、$P_{S,3}$、電気感受率χ_{33}、実効的な圧電定数d^{f}_{333}歪み依存性は小さい。一方で、x=0.7 及び 0.5 のときは、歪み 0 付近もしくはわずかな圧縮歪みによって相転移温度が室温付近に存在するため、自発分極$P_{S,3}$、電気感受率χ_{33}、実効的な圧電定数d^{f}_{333}は歪み依存性が大きく、ある歪みにおいて 300 K で電気感受率χ_{33}及び実効的な圧電定数d^{f}_{333}は発散する。

次に Fig. 2.7 に各組成の BST 薄膜に対する面外方向の 1 次の電気光学係数r_{333}の温度-歪みマップを示す。式(2-18)及び Fig. 2.6 から予想されるように、歪みによって変化した常誘電・

強誘電相転移温度付近で最大の電気光学係数r_{333}を示した。この傾向は最近報告された BTO、STO、PTO 薄膜に関する第一原理計算の結果と一致する[8]-[10]。ここで注目すべき点は、EO 効果の大きさは歪みによらずおおよそ温度と常誘電・強誘電相転移温度の差分で決まることである。一方で、c ドメインと r ドメイン構造の境界では、電気感受率χ_{33}、実効的な圧電定数d^{f}_{333}が発散しないため常誘電・強誘電相転移温度付近ほど大きく増加しない。

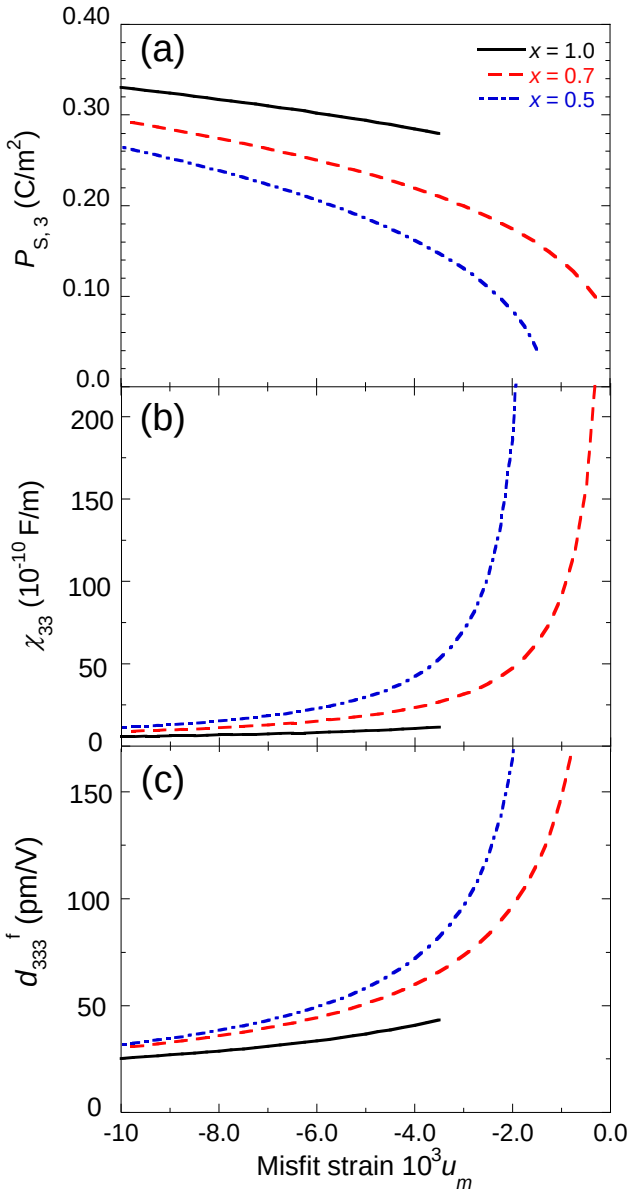

Fig. 2.6. (a) Out-of-plane spontaneous polarization, $P_{S,3}$, (b) electric susceptibility, χ_{33}, and (c) effective piezoelectric constant, d^{f}_{333} at 300 K as a function of compressive misfit strain, u_m, for *c*-domain BST (x = 0.5, 0.7, and 1.0) thin films.

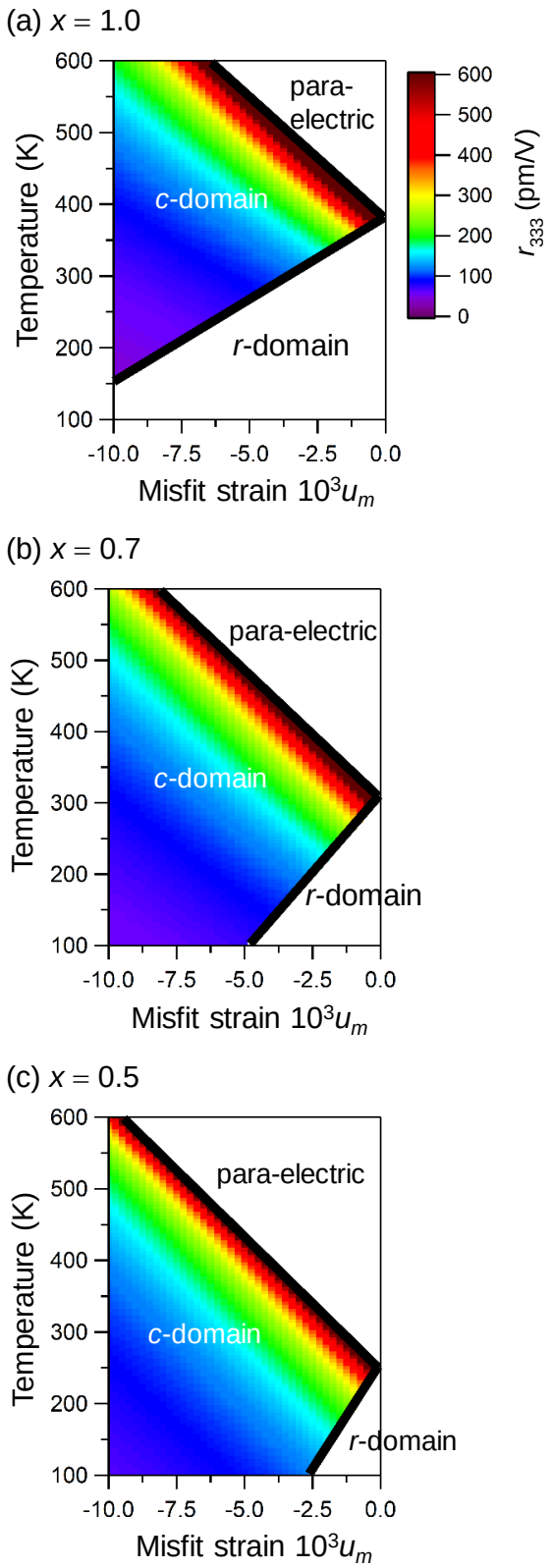

Fig. 2.7. Temperature–strain map of the linear EO coefficient, r_{333}, for *c*-domain BST (x = 1.0 (a), 0.7 (b), and 0.5 (c)) thin films.

次に、1 次の電気光学係数r_{333}における内因的 EO 効果と光弾性効果の寄与を見るために、Fig. 2.8 に各組成の BST 薄膜について 300 K における歪みに対するr_{333}の変化を各寄与に分けて示した。光弾性効果の寄与は全体としては小さいが、Fig. 2.8-(a)の $x = 1.0$ の BTO においては内因的 EO 効果の大きさが小さくなるため、光弾性効果の寄与は相対的に顕著となる。Table 2.2 に各組成の光弾性効果の寄与をバルクの BTO[36]-[37]、第一原理計算による STO の結果と合わせて示す[9]。c ドメイン BST 薄膜の光弾性効果の寄与は、第一原理計算による STO 薄膜で予想された値と同程度となった。一方で、歪みのないバルクの値と比べると、基板拘束によって圧電定数が低下するため、大幅に小さい値をとることが分かった。以上のことから、薄膜においては基板拘束の影響により光弾性効果の低下は避けられないが、EO 係数を最大化するためには無視できないことが明らかとなった。

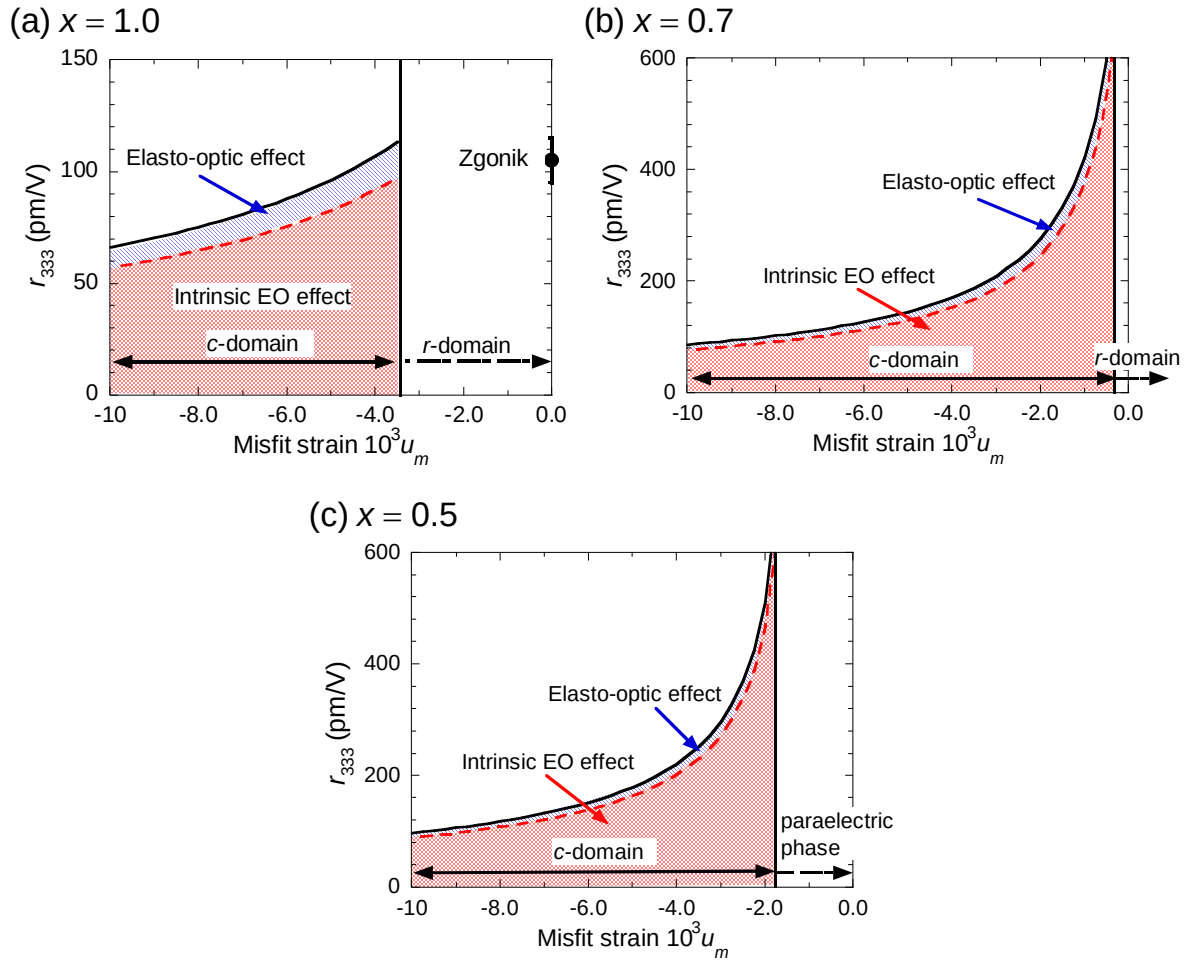

Fig. 2.8. The linear EO coefficient, r_{333}, as a function of misfit strain at 300 K for BST (x = 1.0 (a), 0.7 (b), and 0.5 (c)) thin films. The solid circle in (a) shows experimental data for a bulk single crystal taken from Ref. [36]. The contributions of intrinsic EO and elasto-optic effects are indicated as meshed and hatched areas, respectively.

Table 2.2. Contribution of the elasto-optic effect to the linear EO coefficient, r_{333}, for BST thin films. The values measured for predicted for STO thin films by first-principles calculations[9] and unclamped BTO bulk single crystals[36]-[37] are also listed in parentheses.

Composition x	Contribution of elasto-optic effect to r_{333}
1.0	0.141 (0.613 [36], 0.787 [37][a])
0.7	0.106
0.5	0.0846
0	(0.076, 0.122) [9]

[a] Value is for the contribution to r_c.

2.3 歪みが電気光学効果に及ぼす影響の実験的検証

2.3.1 実験方法

薄膜作製

BST 薄膜及び下部電極の $SrRuO_3$ (SRO) は、STO(001)単結晶基板上に PLD 法により作製した。ただし、BST の組成は相転移温度と格子定数を考慮して $x = 0.5$ を選択した。成膜に用いたターゲットは、BST については、市販の BTO 粉末と STO 粉末 (ともに堺化学) を Ba/Sr 比が $x = 0.5$ の化学両論組成になるように混合・プレスした後、1400ºC で 4 時間焼成したものを用い、SRO は市販のセラミックスターゲットを用いた。 また、SRO の膜厚は光が透過するように 20 nm とし、その上に歪みを変化させるために BST の膜厚を 50 nm、100 nm、250 nm、300 nm と変化させた 4 種類の試料を作製した。各層の成膜条件を Table 2.3 に示す。また、上部電極は電子ビーム蒸着法で光が透過するように膜厚 10 nm、直径 100 μm 及び 200 μm の円形 Pt 電極を各膜厚の BST/SRO/STO(001)上に作製した。

解析・評価

薄膜の結晶構造や配向性の評価には、Cu-Kα_1 線の 4 軸の X 線回折装置 (Burker、D8 DISCOVER) を用いた。XRD の測定には膜の構造や配向性を調べる $2\theta/\omega$ 測定、膜の結晶性（配向度）を調べるロッキングカーブ (ω スキャン) 測定、面内の配向関係を調べる ϕ スキャ

ン測定、歪みを調べる逆格子空間マップ (RSM) 測定を用いた。

薄膜の表面状態の評価には、反射高速電子線回折 (RHEED) (ULVAC) を用いた。強誘電特性の評価には、LCR メーター (Keysight、E4980A)、強誘電テスタ (Tokyo Corporation、FCE-1) を用いた。EO 特性の評価は 2.3.2 節で説明する電界変調型エリプソメトリー装置を構築し、行った。また、特に断りがない限り、以後の章でも同じ測定については同様の装置を用いた。

Table 2.3. Deposition conditions for films on STO(001)

Laser	KrF excimer laser (λ = 248 nm)	
Target	SRO tablet	Sintered BST (x = 0.5)
Substrate temperature (°C)	700	700
Oxygen pressure (mTorr)	200	10
Laser energy (mJ)	59.4	59.4
Repetation rate (Hz)	10	7
Target-Substrate distance (mm)	37	45
Film tchickness (nm)	20	50 ~ 300

2.3.2　電界変調型エリプソメトリー

Fig. 2.9 に本実験で構築した透過型の電界変調型エリプソメトリー装置の概略図を示す。この手法は、Teng と Man[38]、Schidkraut[39]によって独立に反射光学配置で配向ポリマーの EO 効果を測定する手法として開発され[40]-[42]、その後、強誘電体薄膜の EO 効果の研究にも用いられてきた[43]-[49]。本節では、この手法による EO 効果の評価方法について説明する。

本実験の EO 効果の測定方法は以下の通りである。

(1) 直線偏光した光の入射

偏光子とレンズを用いて、直線偏光した光を試料に入射させる。ここで、光の偏光角 ϕ は $\lambda/2$ 波長板を用いて変化させることができるが、今回の測定では EO 効果によって変調される強度 (以後､変調強度と呼ぶ) を最大化させるために $\phi = 45^{\circ}$ に固定して行った[40]。

(2) 試料の加熱とサンプル角の調整

試料はペルチェ素子を用いた加熱ヒーターに Al 板を通して接しており、75 ºC 程度まで加熱しながら測定することができる。また、c ドメイン BST 薄膜からの応答 (複屈折) を

得るために、回転ステージによって光の入射角 θ を変えることができるが、今回の測定では $\theta = 45^{\circ}$ に固定して行った。

(3) ロックインアンプを用いた EO 効果による光強度変化の検出

試料を通過した光はレンズで再び集光した後、$\lambda/4$ 波長板及び検光子を通過し、検出器に入射する。この光の強度 (以後、絶対強度と呼ぶ) をオシロスコープで観察する。ここで、薄膜の複屈折によって、直線偏光は楕円偏光に変化するので、$\lambda/4$ 波長板の回転角を調整して直線偏光に戻す。次に、試料に AC 電界を印加することで、EO 効果によって偏光状態が変化し、検光子通過後の光の強度がわずかに変化する。この EO 効果による光強度の変化、すなわち変調強度を、電界の周波数に同期した変化としてロックインアンプを用いて検出する。

(4) 検光子角と DC 電界の調整

試料に AC 電界を印加した状態で検光子の角度を変化させ、変調強度が最大となる角度に固定する。その固定した検光子角度で DC 電界をバイポーラで印加すると、電界の増加に伴い変調強度が飽和し、分極反転によってロックインアンプの位相が反転する。この測定から AC 電界によって 180º の分極反転が起こらず、完全なシングルドメインとなるように各薄膜に適切な印加 DC 電界を決定する。

今回の測定では、各試料に 30~50 kV/cm の DC 電界をオフセット電界として印加しながら、周波数 1 KHz、振幅 0.3 V の正弦波をファンクション・ジェネレータで印加して測定を行った。

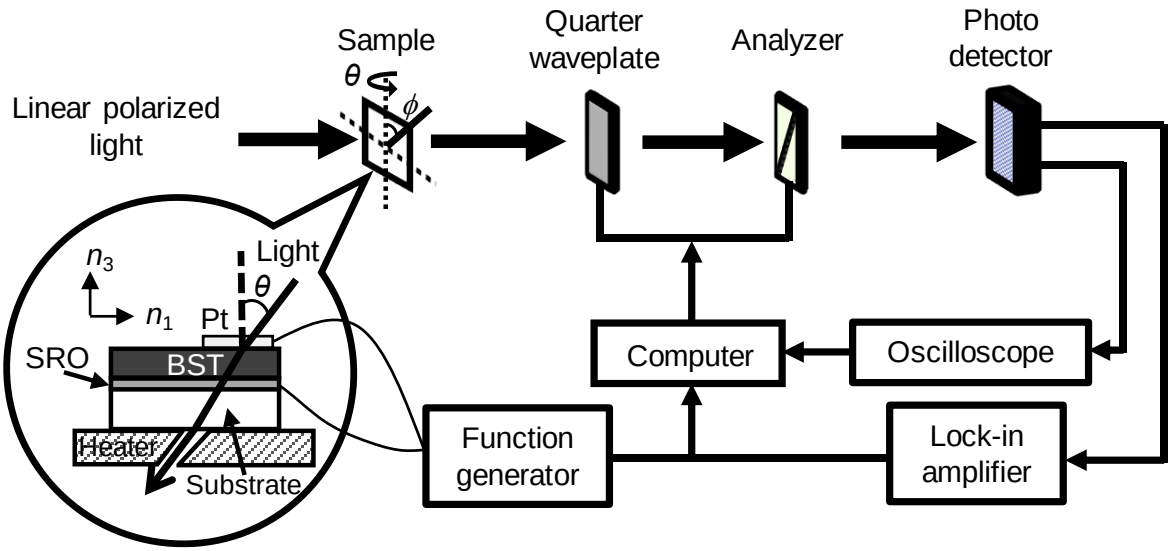

Fig. 2.9. Schematic of the ellipsometric EO measurement set-up.

2.3.3　BST (x = 0.5) 薄膜の構造及び誘電特性の歪み依存性

Fig. 2.10 に各膜厚の BST 薄膜の XRD 2θ/ω 測定結果を示す。すべての膜厚で異相・異配向がなく、{001}に配向していることが分かった。また、膜厚の増加に伴い、BST のピークが高角側にシフトしていることも確認できる。SRO については回折強度が小さいため、膜厚 50 nm でのみ見えている。次に、この BST 薄膜の歪み量を評価するために、Fig. 2.11 に室温における BST 203 周りの XRD RSM の測定結果を示す。膜厚 50 nm では面内の格子定数は基板と一致しており、薄膜は基板に完全に拘束されている。膜厚の増加に伴い、BST のピーク位置は歪みが緩和したことで、歪み 0 を表す立方晶のラインに近づいている。さらに、膜厚 300 nm では歪みの緩和はさらに進行し、立方晶のラインにほぼ接近しており、室温付近に相転移温度があることを示唆している。また、すべての膜厚で室温では基板からの圧縮歪みによって c ドメインになっている。また、Fig. 2.12 に示す各膜厚の BST 薄膜の RHEED 像から、膜厚によらず同様のストリークパターンが得られており、すべての膜で平滑な表面が形成されている。

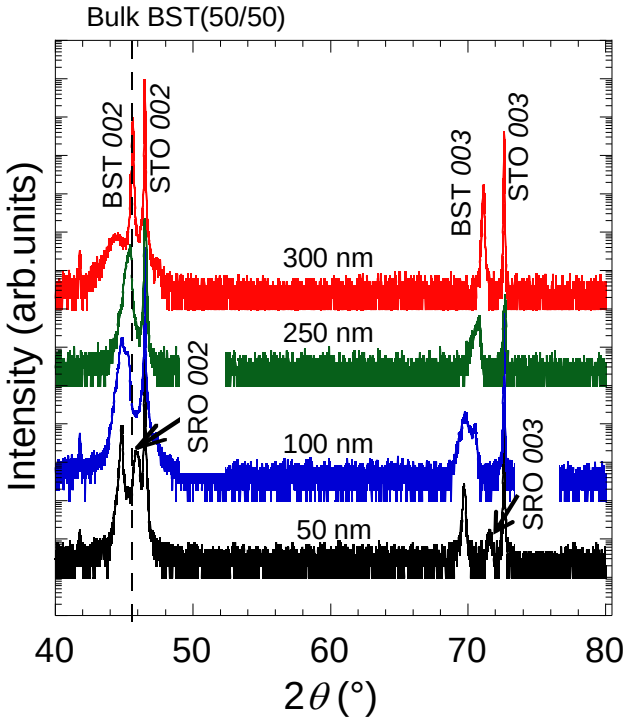

Fig. 2.10. XRD 2θ/ω patterns for BST thin films on SRO/STO(001) substrates with different film thicknesses: 50, 100, 250 and 300 nm. The pseudo-cubic Miller index is used for SRO.

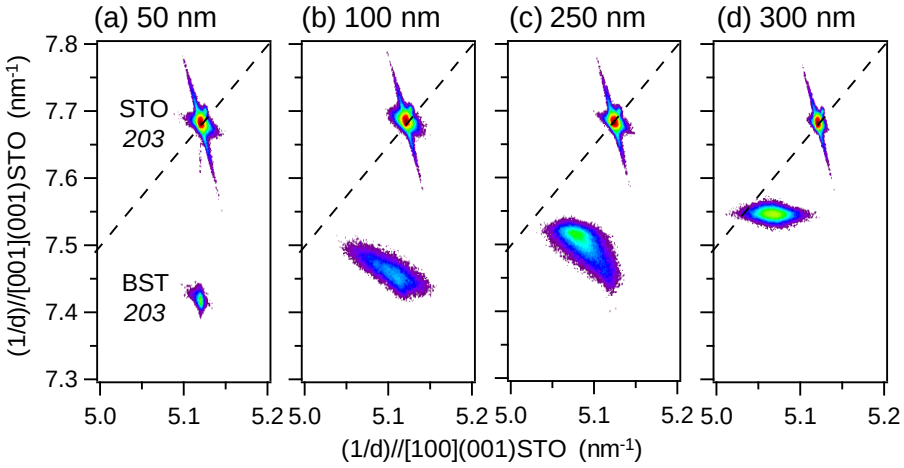

Fig. 2.11. XRD reciprocal space maps at room temperature around BST 203 for BST thin films on SRO/STO(001) substrates with different film thicknesses: 50, 100, 250 and 300 nm. The dashed lines correspond to the cubic lattices.

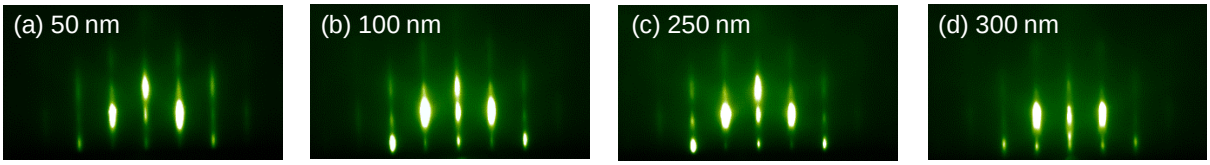

Fig. 2.12. RHEED patterns of BST films deposited on SRO/STO(001) with different film thicknesses: 50, 100, 250 and 300 nm along the STO[100] azimuth.

次に、Fig. 2.13(a)に異なる歪みを有する BST 薄膜の 1 kHz における誘電率の温度依存性の結果を示す。膜厚 50 nm 以外は誘電率が最大となる温度を相転移温度T_0^*とし、誘電率測定の温度範囲外にT_0^*のある膜厚 50 nm の BST 膜については XRD による格子定数の温度依存性からT_0^*を算出した。図中には歪みのないバルクの相転移温度 (T_0 ＝250 K) を実線で示した[31]。式(2-20)に示したように、BST 薄膜の相転移温度T_0^*は、圧縮歪みによって相転移温度は高温側にシフトすることが予想される[25]-[26], [50]。実際に、すべての膜厚でT_0^*はT_0よりも高温側にシフトしており、膜厚の減少、すなわち歪みの増加に伴い単調に増加している。また、T_0^*は Fig. 2.13(b)に示した理論直線上でおおよそ一致していることが確認できる。各膜厚の BST 薄膜の格子定数と歪み、相転移温度を Table 2.4 にまとめた。

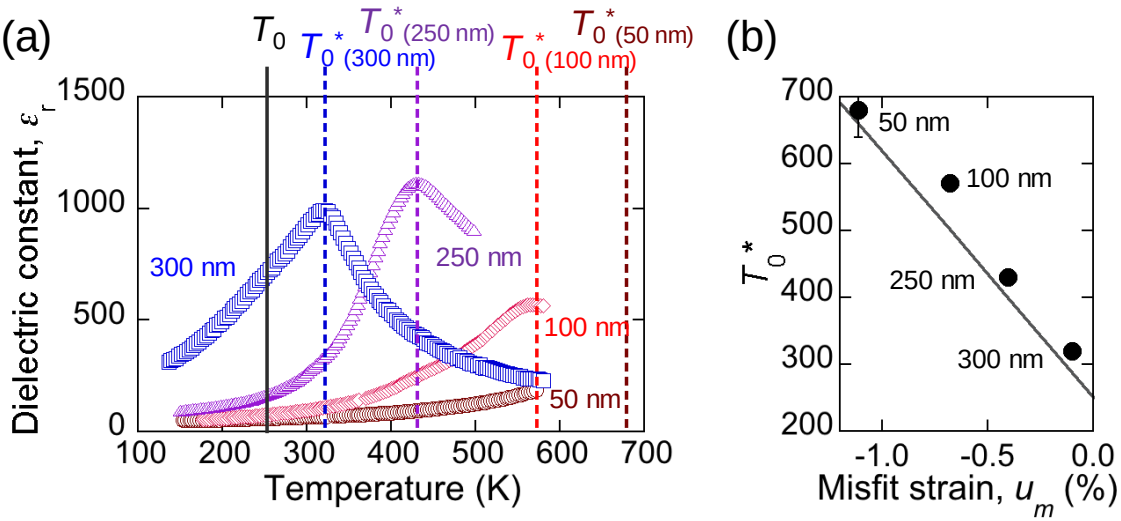

Fig. 2.13. (a) Temperature dependence of dielectric constant, ε_r, for the BST films measured at 1 kHz. The paraelectric-to-ferroelectric phase transition temperature for bulk, $T_0 (= 250\ \mathrm{K})$, and that for the films, T_0^*, are shown by solid and dashed lines, respectively. (b) Strain dependence of T_0^* of the films. Solid line is for the theoretical prediction.

Table 2.4. In-plane and out-of-plane lattice parameters, misfit strain u_m, and phase transition temperature, T_0^*, for the BST films with different thicknesses.

Film thickness (nm)	In-plane lattice parameter (Å)	Out-of-plane lattice parameter (Å)	u_m (%)	T_0^* (K)
50	3.906	4.044	-1.11 ± 0.03	680 ± 40
100	3.923	4.020	-0.68 ± 0.03	571 ± 10
250	3.934	3.992	-0.41 ± 0.03	430 ± 10
300	3.946	3.975	-0.10 ± 0.03	320 ± 10

2.3.4 BST (x = 0.5) 薄膜の EO 特性の歪み依存性

Fig. 2.14 に典型例として膜厚 100 nm と膜厚 300 nm の BST 薄膜について室温における変調強度の DC 電界依存性を示す。膜厚によらず DC 電界の掃引によって 180º の位相の変化が起きており、分極反転が起きていることが確認できる。一方で、膜厚 300 nm の BST については変調強度に 50 kV/cm 付近で「hump」と呼ばれる大きな丸みの部分が存在する。このような hump は圧電応答において電界誘起効果やドメインの再配向によって起こることが知られており[51]-[52]、EO 応答においても圧電応答と同様の変化を示すことが報告されている[53]。また、2.3.3 節で示したように、膜厚 300 nm の BST は相転移温度が室温付近にあるために、室温では強誘電性を失いかけており、バタフライカーブの交差する点から急峻に変調強度が増加している。すなわち、AC 電界によって容易に 180º の分極反転が起こる。さらに、この DC 電界の依存性は 2 次のカー効果もしくは電界誘起の効果、すなわち誘電率のチューナビリティーに起因する。前者については DC 電界の増加に比例して変調強度は増加すると予想されるが、実験的にはむしろ変調強度は下がっている。よって、この変調強度の変化は後者の影響が寄与していると考えられ、EO 係数の評価に電界誘起の効果が無視できない可能性がある。(a)、(b)の結果を比べると、より薄い膜厚 100 nm で幅の広いヒステリシスが観測されており、歪みによって相転移温度が高いことと膜厚の減少に伴い抗電界が上昇することが関係していると考えられる[54]。

次に、各 BST 薄膜の EO 係数の評価を行った。EO 係数の各テンソル成分r_{113}とr_{333}は今回の測定では個別に測定することはできず、式(2-21)で表されるような 2 つの主屈折率$n_1\left(=\sqrt{\varepsilon_{11}(0)}\right)$と$n_3\left(=\sqrt{\varepsilon_{33}(0)}\right)$の屈折率差による実効的な EO 係数$r_c$である[37]。

$$r_c = r_{333} - (n_1/n_3)^3 r_{113} \quad (2\text{-}21)$$

そこで、前節の理論モデルの結果を BST (x = 0.5) 薄膜についてr_cとしてプロットしたものを Fig. 2.15 に示す。r_{113}及びr_{333}の変化の傾向が同じため、r_cもr_{333}と同様に歪みによって変化した相転移温度に向かって EO 係数が増大する。ただし、この理論モデルでは DC 電界の効果を含めていないが、膜厚 250 nm 以下では相転移温度は EO 測定の温度よりも十分に高温にあり、DC 電界の効果が無視できるため、実験との比較は可能である。

実験におけるr_cは、各 BST 薄膜の絶対強度と変調強度を測定し、$n \equiv n_1 \approx n_3 = 2.2$と仮定し[11]、式(2-22)を用いて算出した[40]-[44]。

$$r_c = \frac{\lambda I_{\mathrm{AC}}}{\pi n^2 V I_{\mathrm{DC}}} \cdot \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}{\sin^2\theta} \quad (2\text{-}22)$$

ここで、λは光の波長、I_{AC}は変調強度、I_{DC}は絶対強度の平均値、Vは印加電圧、θは光の入射角である。

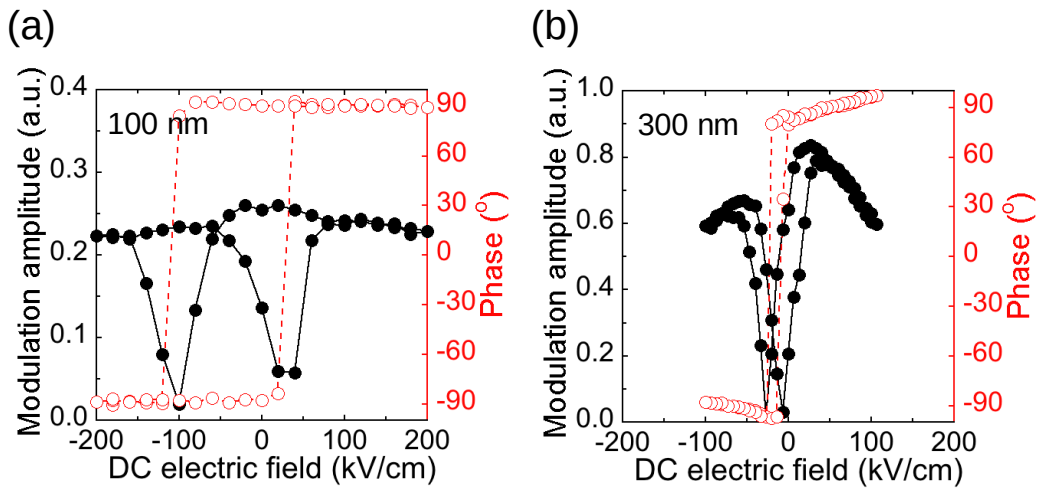

Fig. 2.14. DC electric field dependence of the modulation amplitude for the 100-nm-thick BST (a) and 300-nm-thick BST (b) films at room temperature.

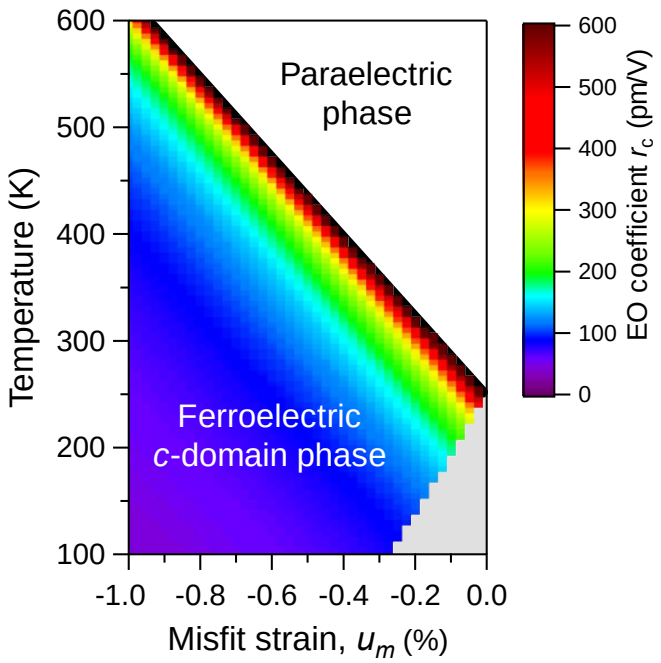

Fig. 2.15. Effective EO coefficient, r_c, as a function of temperature and misfit strain estimated for a *c*-domain $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ thin film.

Fig. 2.16(a)に異なる歪みを有する BST 薄膜について EO 係数r_cの温度依存性を示す。大きな圧縮歪み状態にある膜厚 50 nm 及び 100 nm ($u_\mathrm{m} = -1.11\%$と-0.68%) では、r_cは温度の増加に対してほとんど変化が無いか、わずかに増加している。膜厚 250 nm ($u_\mathrm{m} = -0.41\%$) では、より大きなr_cを示し、温度の増加に対して顕著に増加している。一方で、歪みがほとんど緩和した膜厚 300 nm ($u_\mathrm{m} = -0.10\%$) では、r_cは室温付近でほとんど一定の値を示したのち、温度の増加に対して減少する傾向を示した。

この傾向を理解するために、Fig. 2.16(b)にr_cを$\Delta T = T - T_0^*$として測定温度と各膜の相転移温度の差としてプロットしたものを示す。図中には比較のため、Fig 2.15 の理論モデルの計算結果も合わせて示した。r_cは温度がT_0^*に近づくにつれて増加しており、基本的な傾向は理論予測の結果と一致している。一方で、r_cは理論モデルでは 1 次の EO 効果は常誘電相では存在しないはずであるが、実験結果はT_0^*を超えても減少はしているが、完全に消失はしていない。この傾向は歪みの膜中での無視できない分布によって急峻な相転移を示さないことによって説明できる[55]。この散漫な相転移によってT_0^*を超えても有限の分極が残り、1 次の EO 効果が観測されていると予想される。また、電界誘起の分極が大きくなるにつれて 2 次の EO 効果の寄与も無視できなくなる。このT_0^*以上での EO 応答はさらなる系統的な実験が必要である。

また、実験的に測定したr_cは常に理論予測の値よりも小さくなっている。この主な原因としては、サイズ効果に対する長距離の静電的な寄与、すなわち dead-layer 効果があげられる[56]。この効果は平行平板電極構造の強誘電体膜において、強誘電体層にかかる電界が強誘電体・電極界面の低誘電率層によって低下する現象として知られている[57]-[67]。実際に、dead-layer 効果が無視できる面内電極を用いた BST 薄膜においては、今回の実験結果よりも大きな EO 係数が報告されている[11], [44]。例えば、290 K において膜厚 300 nm の BST 薄膜の誘電率の実験値と理論値を比べると、それぞれ 868、1767 となり、その比は 1:2 となる。すなわち、実際に膜にかかる電界は半分となっていることが予想され、dead-layer 効果によって実験と理論のr_cの大きさの差異を合理的に説明することができる。ただし、dead-layer 効果の影響は膜厚によってキャパシタンスが異なり、歪みによって誘電率が変化するため、膜厚と歪みによって変化する。そのため、膜厚の異なる BST 薄膜では dead-layer 効果の影響がそれぞれの試料で異なるが、EO 測定の温度範囲で誘電率の温度依存測定からその影響を見積もると、実際に膜に印加される電界は 0.5~0.8 倍になっていることが予想できる。この膜厚による dead-layer 効果の影響の差異を考慮に入れても、Fig. 2.16(b)の全体のr_cの温度依存性の傾向が変わることはない。以上のr_cの温度依存性の結果から、歪みによって変化した相転移温度に向かって EO 係数は増大し、歪みによって EO 特性を向上できることが明らかになった。

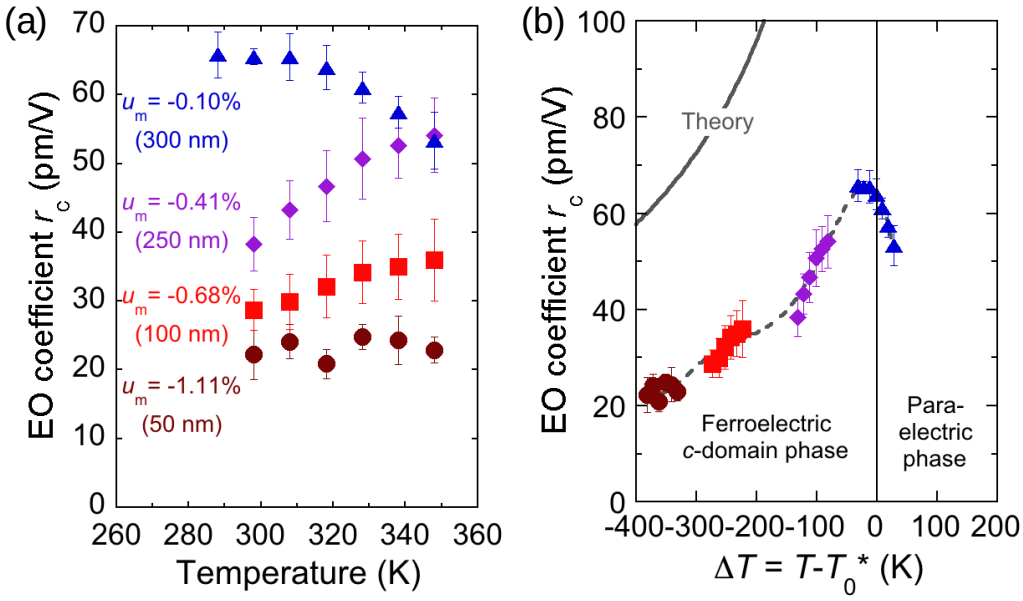

Fig. 2.16. (a) Temperature dependence of the effective EO coefficient, r_c, measured for the BST thin films with different magnitudes of misfit strain on SRO/STO(001) substrates. (b) r_c as a function of the difference in temperature from phase transition temperature, $\Delta T = T - T_0^*$. Theoretical values are indicated by solid lines.

2.4　結論

本章では、c ドメイン(001)配向のエピタキシャル BST 薄膜を例に歪みが EO 特性に与える影響について理論・実験の両面から調べた。初めに基板拘束された薄膜において光学周波数における誘電率と分極の関係から、内因的 EO 効果と光弾性効果の寄与を考慮した現象論モデルを構築した。そして、EO 係数r_{333}を広範囲の温度・歪みに対して計算した。その結果、EO 効果の大きさは、温度と歪みによって変化した常誘電・強誘電相転移温度の差分で決まることが明らかになった。また、基板拘束のある薄膜においては全 EO 効果に対して光弾性効果の寄与は小さいが、内因的 EO 効果の寄与が小さくなる時、その影響は顕著になることが分かった。本手法は第一原理計算が計算コスト的に難しい他の固溶体系にも適用することができる。

次に、SRO/STO(001)基板上で歪みを変化させた BST 薄膜を作製し、電界変調型エリプソメトリーを用いて歪みの異なる BST 薄膜の EO 効果を測定した。その結果、実験的にも圧縮歪み状態にある(001)配向 BST 薄膜の EO 係数が歪みによって変化した常誘電・強誘電相転移温度に向かって増大することが明らかになった。また、この傾向は理論予測とも定性的に一致した。以上のことから、歪みを制御するストレインエンジニアリングが誘電特性、強誘電特性や圧電特性だけでなく、EO 特性を制御する手法としても有用であることを示唆している。

参考文献

[1] A. Messner, F. Eltes, P. Ma, S. Abel, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, J. Forpeyrine, J. Leuthold, *Proceedings of 2017 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC)*, Los Angeles, United States, 19-23 March 2017.

[2] A. Messner, F. Eltes, P. Ma, S. Abel, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, J. Fompeyrine, and J. Leuthold, *J. Light. Technol.* **37**, 281 (2018).

[3] S. Abel, F. Eltes, J. E. Ortmann, A. Messner, P. Castera, T. Wagner, D. Urbonas, A. Rosa, A. M. Gutierrez, D. Tulli, P. Ma, B. Baeuerle, A. Josten, W. Heni, D. Caimi, L. Czornomaz, A. A. Demkov, J. Leuthold, P. Sanchis, and J. Fompeyrine, *Nat. Mater.* **18**, 42 (2019)

[4] A. Melikyan, L. Alloatti, A. Muslija, D. Hillerkuss, P. C. Schindler, J. Li, R. Palmer, D. Korn, S. Muehlbrandt, D. Van Thourhout, B. Chen, R. Dinu, M. Sommer, C. Koos, M. Kohl, W. Freude, and J. Leuthold, *Nature Photon.* **8**, 229 (2014).

[5] C. Haffner, W. Heni, Y. Fedoryshyn, J. Niegemann, A. Melikyan, D. L. Elder, B. Baeuerle, Y. Salamin, A. Josten, U. Koch, C. Hoessbacher, F. Ducry, L. Juchli, A. Emboras, D. Hillerkuss, M. Kohl, L. R. Dalton, C. Hafner, and J. Leuthold, *Nature Photon.* **9**, 525 (2015).

[6] C. Haffner, D. Chelladurai, Y. Fedoryshyn, A. Josten, B. Baeuerle, W. Heni, T. Watanabe, T. Cui, B. Cheng, S. Saha, D. L. Elder, L. R. Dalton, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, N. Kinsey, and J. Leuthold, *Nature* **556**, 483 (2018).

[7] F. Eltes, D. Caimi, F. Fallegger, M. Sousa, E. O'Connor, M. D. Rossell, B. Offrein, J. Fompeyrine, and S. Abel, *ACS Photon.* **3**, 1698 (2016).

[8] K. D. Fredrickson, V. V. Vogler-Neuling, K. J. Kormondy, D. Caimi, F. Eltes, M. Sousa, J. Fompeyrine, S. Abel, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **98**, 075136 (2018).

[9] A. K. Hamze and A. A. Demkov, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 115202 (2018).

[10] C. Paillard, S. Prokhorenko, and L. Bellaiche, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1 (2019).

[11] D. Y. Wang, J. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *J. Appl. Phys.* **101**, 043515 (2007).

[12] J. H. Qiu, J. N. Ding, N. Y. Yuan, X. Q. Wang, Y. Zhou, *Solid State Commun.* **151**, 1344 (2011).

[13] J. H. Qiu and Q. Jiang, *J. Appl. Phys.* **102**, 074101 (2007).

[14] P. F. Liu and Q. Jiang, *Phys. Lett. A* **352**, 451 (2006).

[15] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, pp. 235-259 (Clarendon, Oxford, 1957).

[16] S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr., Electrooptical and nonlinear optical properties of crystals, *Appled solid state science, advances in materials and device research* Vol. 4, Ed. by R. Wolfe, pp. 264-381 (Academic, New York, 1972).

[17] M. DiDomenico, Jr. and S. H. Wemple, *J. Appl. Phys.* **40**, 720 (1969).

[18] P. Bernaconi, M. Zgonik, and P. Günter, *J. Appl. Phys.* **78**, 2651 (1995).

[19] K. Lefki and G. J. M. Dormans, *J. Appl. Phys.* **76**, 1764 (1994).

[20] N. A. Pertstev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).

[21] N. A. Pertstev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, *Ferroelectrics* **223**, 79 (1999).

[22] A. K. Tagantsev, E. Courtens, and L. Arzel, *Phys. Rev. B* **64**, 224107 (2001).

[23] V. B. Shirokov, Yu. I. Yuzyuk, and V. V. Lemanov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **51**, 972 (2009) [*Phys. Solid State* **51**, 1025 (2009)].

[24] V. B. Shirokov, Yu. I. Yuzyuk, B. Dkhil, and V. V. Lemanov, *Phys. Rev. B* **79**, 144118 (2009).

[25] Z. -G. Ban and S. P. Alpay, *J. Appl. Phys.* **91**, 9288 (2002).

[26] Z. -G. Ban and S. P. Alpay, *J. Appl. Phys.* **93**, 504 (2003).

[27] A. Kvasov and A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* **87**, 184101 (2013).

[28] V. G. Koukhar, N. A. Pertsev, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 530 (2001).

[29] A. S. Everhardt, S. Matzen, N. Domingo, G. Catalan, and B. Noheda, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500214 (2016).

[30] Z. Gu, S. Pandya, A. Samanta, S. Liu, G. Xiao, C. J. G. Meyers, A. R. Damodaran, H. Barak, A. Dasgupta, S. Saremi, A. Polemi, L. Wu, A. A. Podpirka, A. Will-Cole, C. J. Hawley, P. K. Davies, R. A. York, I. Grinberg, L. W. Martin, and J. E. Spanier, *Nature* **560**, 622 (2018).

[31] A. D. Hilton and B. W. Ricketts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1321 (1996).

[32] T. Yamada, *J. Appl. Phys.* **43**, 328 (1972).

[33] Y. Fuji and T. Sakudo, *J. Appl. Phys.* **41**, 4118 (1970).

[34] J. Reintjes and M. B. Schulz, *J. Appl. Phys.* **39**, 5254 (1968).

[35] J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. Van Uitert, and S. H. Wemple, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 141 (1964).

[36] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlesser, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, and X. Wu, *Phys. Rev. B* **50**, 5941 (1994).

[37] I. P. Kaminow and E. H. Turner, *Appl. Opt.* **5**, 1612 (1966).

[38] C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1734 (1990).

[39] J. S. Schildkraut, *Appl. Opt.* **29**, 2839 (1990).

[40] S. H. Han and J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1131 (1997).

[41] Y. Levy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. -A. Chollet, G. Gadret, and F. Kajzar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. B* **4**, 1 (1993).

[42] C. B. Ma, D. Xu, Q. Ren, Z. H. Lv, H. L. Yang, F. Q. Meng, G. H. Zhang, S. Y. Guo, L. X. Sang, and Z. G. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 49 (2004).

[43] J.-F. Wang, H. Zhou, T. J. Marks, and G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 901 (1996).

[44] J. Li, F. Duewer, C. Gao, H. Chang, X.-D. Xiang, and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 769 (2000).

[45] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, *Nat. Commun.* **4**, 1671 (2013).

[46] L. Chen, Y. Zhang, Q. Guo, D. Zhang, X. Zhong, and J. Yuan., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112903 (2014).

[47] K. J. Kormondy, Y. Popoff, M. Sousa, F. Eltes, D. Caimi, M. D. Rossell, M. Fiebig, P. Hoffmann, C. Marchiori, M. Reinke, M. Trassin, A. A. Demkov, J. Fompeyrine, and S. Abel, *Nanotechnol.* **28**, 075706 (2017).

[48] M. Zhu, Z. Du, Q. Liu, B. Chen, S. H. Tsang, and E. H. T. Teo, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 233502 (2016).

[49] D. Sando, P. Hermet, J. Allibe, J. Bourderionnet, S. Fusil, C. Carrétéro, E. Jacquet, J.-C. Mage, D. Dolfi, A. Barthélémy, P. Ghosez, and M. Bibes, *Phys. Rev. B* **89**, 233502 (2014).

[50] T. Yamada, T. Kamo, H. Funakubo, D. Su, and T. Iijima, *J. Appl. Phys.* **109**, 091605 (2011).

[51] A. K. Tagantsev, P. Muralt, and J. Fousek, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **784**, 517 (2004).

[52] D.-Y. Chen and J. D. Phillips, *J. Electroceramics* **17**, 613 (2006).

[53] D.-Y. Chen and J. D. Phillips, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5867**, 58670B (2005).

[54] R. Xu, R. Gao, S. E. Reyes-Lillo, S. Saremi, Y. Dong, H. Lu, Z. Chen, X. Lu, Y. Qi, S.-L. Hsu, A. R. Damodaran, H. Zhou, J. B. Neaton, and L. W. Martin, *ACS Nano* **12**, 4736 (2018).

[55] G. Catalan, B. Noheda, J. Mcaneney, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg, *Phys. Rev. B* **72**, (2005).

[56] A. K. Tagantsev, Size effects in ferroelectric-containing structures, *Encyclopedia of materials: science and technology*, 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, 2011).

[57] R. Dittmann, R. Plonka, E. Vasco, N. A. Pertsev, J. Q. He, C. L. Jia, S. Hoffmann-Eifert, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5011 (2003).

[58] G. Catalan, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg, *J. Phys. Condens. Mater.* **16**, 2253 (2004).

[59] M. Stengel and N. A. Spaldin, *Nature* **443**, 679 (2006).

[60] N. A. Pertsev, R. Dittmann, R. Plonka, and R. Waser, *J. Appl. Phys.* **101**, 74102 (2007).

[61] L.W. Chang, M. Mcmillen, F. D. Morrison, J. F. Scott, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 132904 (2008).

[62] L.-W. Chang, M. Alexe, J. F. Scott, and J. M. Gregg, *Adv. Mater.* **21**, 4911 (2009).

[63] M. S. Majdoub, R. Maranganti, and P. Sharma, *Phys. Rev. B* **79**, 115412 (2009).

[64] M. Stengel, D. Vanderbilt, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **8**, 392 (2009).

[65] J. Wang, Y. Xia, L.-Q. Chen, and S.-Q. Shi, *J. Appl. Phys.* **110**, 114111 (2011).

[66] S. Tong, M. Narayanan, B. Ma, R. E. Koritala, S. Liu, U. B. Balachandran, and D. Shi, *Acta Mater.* **59**, 1309 (2011)

[67] Q. Yang, J. Cao, Y. Zhou, L. Sun, and X. Lou, *Acta Mater.* **112**, 216 (2016).

第 3 章
強誘電体 Pb(Zr, Ti)O_3 薄膜の強弾性ドメインが電気光学効果に及ぼす影響

本章では、前章のシングルドメイン BST 薄膜のストレインエンジニアリングの考えをさらに発展させ、マルチドメイン PZT 薄膜を対象に歪みによってドメイン構造を変化させ、強弾性ドメインが電気光学効果に及ぼす影響を調べる。

3.1　緒言

第 2 章では、(001)配向のシングルドメイン BST 薄膜の歪みが EO 特性に与える影響を調べ、歪みによって変化した相転移温度に向かって EO 効果が大きくなることが明らかになった。一方で、第 2 章の Fig. 2.3、Fig. 2.4 に示したように、強誘電体薄膜は多くの場合、歪みによってマルチドメイン（強弾性ドメイン）構造が安定化する[1]-[9]。強弾性ドメインとは、「無応力下において複数種のドメインを持ち、適当な外場によってそれらの状態間を遷移しうるもの」であり[10]、ドメイン壁が基板垂直方向に存在する 180º ドメインと区別して、非 180º ドメインとも呼ばれる。この強弾性ドメインは外場によって再配向し、大きな圧電効果をもたらすことが知られており（外因的圧電効果）、Fig. 3.1 に正方晶(001)配向 PZT 膜の *c* ドメイン分率に対する圧電定数の変化の先行研究結果を示したが[4]、ある条件においては外因的な圧電効果が内因的な圧電効果に匹敵、もしくは上回ることが報告せれている[4], [6]。また、近年 *a*/*c* ドメイン構造を有する(001)配向 PZT 薄膜において電界下 XRD 測定によって、90º ドメインのスイッチングが 40 ns 以下の応答速度で起こることが報告されている[7]。また、(111)配向 PZT 膜についても緩和速度の違いが報告されているものの、非 180º の強弾性ドメインのスイッチングが高速に起こることが報告されている[8]。よって、ドメインの再配向は、圧

電素子のみならず､高速な応答を要求されるEO素子の特性向上に利用できる可能性がある。ドメインスイッチングを利用する EO 素子においては、圧電応答による光弾性効果だけでなく、ドメイン間の屈折率差も利用できる可能性がある。Mishra らは BTO 薄膜、Babicheva らは$BiFeO_3$薄膜のドメインスイッチングによる屈折率の変化を利用した導波路特性をそれぞれ理論シュミレーションにより報告している[11], [12]。

マルチドメイン構造は光学応用を考えると、光の損失の観点で好ましくないと考えられてきたため、マルチドメイン構造の強弾性ドメインが EO 特性に及ぼす影響はほとんど明らかにされていない。しかし、デバイス構造の工夫やアプリケーションの種類によっては、デバイスの性能向上や制御の観点で強弾性ドメインを用いることは重要であると考えられている。実際に、Wessels のグループによって、マルチドメイン強誘電体薄膜の EO 特性に関する研究が報告されている。彼らのグループの Tang らによって、MgO 基板上の BTO 薄膜においてドメインスイッチングによって EO 係数が向上する可能性があること[13], [14]、Liu ら及び Li ら、また Hoerman らによってそれぞれ MgO 基板上の BTO 薄膜、$KNbO_3$ 薄膜に関して EO 応答が ns オーダーで起こることが報告されている[15]-[17]。

薄膜のドメイン構造とそのドメインを構成するドメインの割合は成膜条件や組成、歪みによって変化する[1]-[3]。Fig. 3.1(b)に Ehara らによって報告された基板の熱膨張係数の違いによる生じる熱膨張歪みに対する(001)配向と(111)配向の PZT 膜のドメイン割合の変化を示す[9]。基板の種類を変化させることでドメイン割合を制御することができる[1], [9]。ここで、正方晶組成では(100)ドメインと(001)ドメインの割合が、菱面体晶組成では(111)と(11$\bar{1}$)ドメインの割合がそれぞれ歪みによって変化する。

そこで、本章では第 2 章の歪み制御の考えをさらに発展させ、歪みによって安定化した強弾性ドメインが EO 特性に与える影響を調べる。対象の系としては、これまでドメインに関する先行研究が豊富な PZT を選択し、STO 基板上の菱面体晶相の(001)配向 PZT 薄膜と(111)配向 PZT 薄膜を作製する[1]-[9]。この系の予想される分極軸の方向とドメイン構造を Fig. 3.2 に示した。菱面体晶系の PZT では分極軸は{111}方向に存在するため、(001)基板上では、すべてのドメインの分極は基板垂直方向に同じ分極量を有しており、従ってそれらは基板垂直方向に等価なドメインであると言える。一方で、(111)基板上では分極軸が基板垂直方向に平行な(111)ドメインと基板垂直方向から傾斜した(11$\bar{1}$)ドメインがあり、等価でないドメインが共存する。よって、(111)基板上では基板垂直方向の電場によってドメインスイッチングが起き得る。すなわち、電場によってドメインを制御することができる。従って、本章では配向の異なるエピタキシャル PZT 薄膜を作製し、その EO 特性を比較することで、強弾性ドメインが EO 特性に与える影響を調べる。

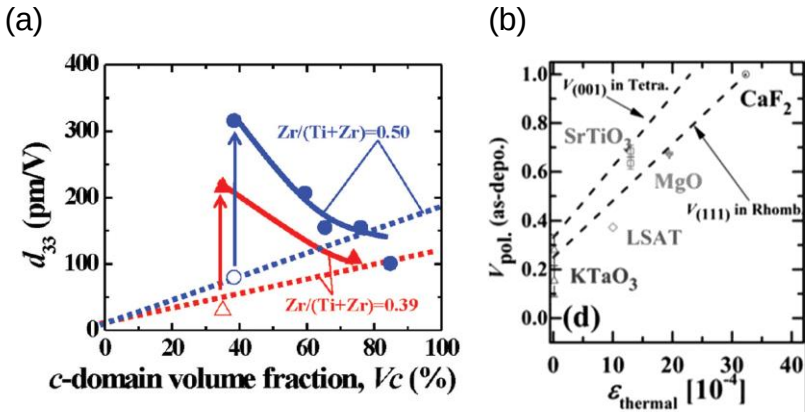

Fig. 3.1. (a) The volume fraction for *c*-domain V_c dependences of effective piezoelectric constant for the PZT films with Zr/(Ti + Zr) = 0.39 (triangles) and 0.50 (circles) by Nakajima et al [4]. (b) The volume fraction of domains with a polar-axis orientation, $V_{pol.}$(as-depo), of (11$\bar{1}$)/(111)-oriented rhombohedral Zr/(Ti + Zr) = 0.65 films (opened symbols) and of (100)/(001)-orientated tetragonal Zr/(Ti + Zr) = 0.35 films by Ehara et al [9].

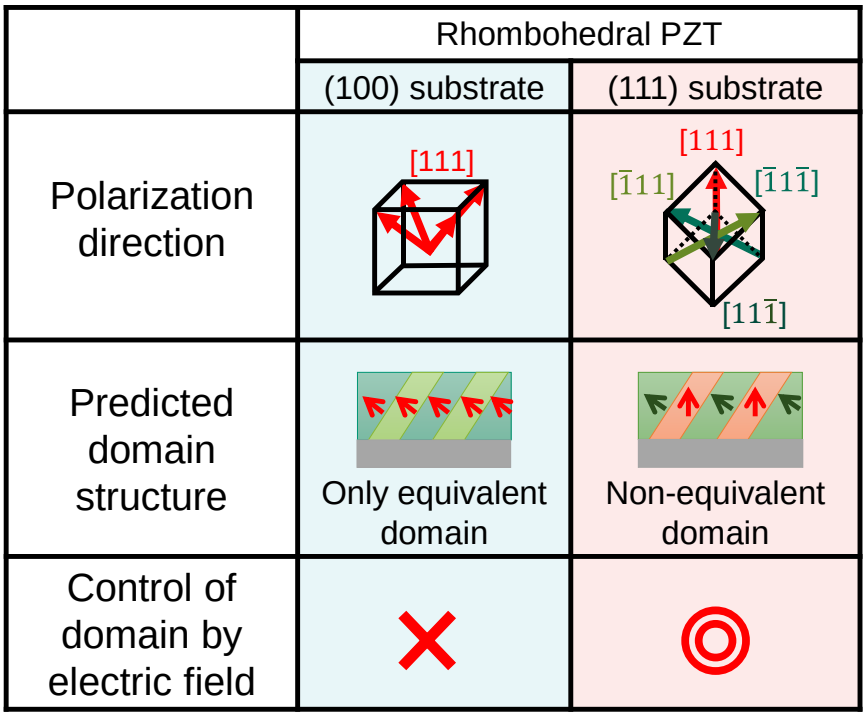

Fig. 3.2. The polarization direction, predicted domain structure, and possibility of domain control by external electric field for rhombohedral PZT films on (001) and (111)-orientated substrates.

3.2 実験方法

PZT 薄膜及び下部電極の SRO は、STO(001)及び STO(111)単結晶基板上に PLD 法により Table 3.1 の条件で作製した。ただし、PZT の組成は菱面体晶の $x = 0.7$ を選択し、PZT ターゲットは PbO を化学量論組成よりも 5 mol%過剰にして通常の焼結プロセスで作製されたものを用いた。また、上部電極は第 2 章と同様に作製した。

PZT 薄膜の評価及び解析は第 2 章と同様の装置、手法を用いたが、電界に対するドメイン構造の変化を圧電応答顕微鏡 (PFM) (Asylum Research、MFP-3D)を用いて調べた。また、電界に対するドメイン割合の変化を SPring-8 BL15 にて電界下 XRD 測定で評価した[18]。ドメイン割合は各ドメインのピークを対称型のピアソン・セブン関数でフィッテイングし、そのピーク面積から算出した。

配向の異なる PZT 薄膜の EO 特性を第 2 章同様に電界変調型エリプソメトリー装置を用いて調べた。今回の EO 測定では静的なドメインの影響を調べるために、周波数 1 KHz、振幅 1.2 V の AC 電界を印加しながら DC 電界を変化させる測定と、電界によって誘起されるドメイン壁の移動による動的なドメインの影響を調べるために AC 電界の振幅を変化させる測定を行った[19]-[20]。ただし、AC 電界によって分極の正負が反転しないように、周波数 1 KHz の AC 電界の半分の DC 電界を印加した。また、今回の測定では傾斜した分極成分による EO 特性を測定するために、光の入射角を STO(001)基板については 35.2º、STO(111)基板については 19.5º とした。

Table 3.1. Deposition conditions for films on STO(001) and STO(111).

Laser	KrF excimer laser (λ = 248 nm)	
Target	SRO tablet	Sintered PZT ($x = 0.7$)
Substrate	STO(001), STO(111)	
Substrate temperature (°C)	700	610
Oxygen pressure (mTorr)	200	200
Laser energy (mJ)	59.4	59.4
Repetation rate (Hz)	5	10
Target-Substrate distance (mm)	37	37
Film tchickness (nm)	20	660

3.3 実験結果

3.3.1 PZT 薄膜の構造及び電気特性

Fig. 3.3 に異なる基板上の PZT 薄膜の(a) STO *002* 及び(b) STO *222* 周りの XRD RSM の測定結果を示す。STO(001)基板上では予想通りに等価なドメインのみで構成されている。一方で、STO(111)基板上では基板垂直方向の *222* 及び基板垂直から傾斜した方向に分極軸がある $22\bar{2}$ のピークが現れており、等価でないドメインができている。*222* 及び $22\bar{2}$ のピークの強度比からドメイン割合を計算すると、およそ 89%が(111)ドメインと算出された。次に、Fig. 3.4 に 1 kHz における *P-E* ヒステリシスループ測定結果を示す。どちらの基板でも飽和した特性が得られたが、電界方向に分極軸が存在し、(111)ドメインを 89%有する(111)基板上の膜で優位に大きな残留分極が得られた。

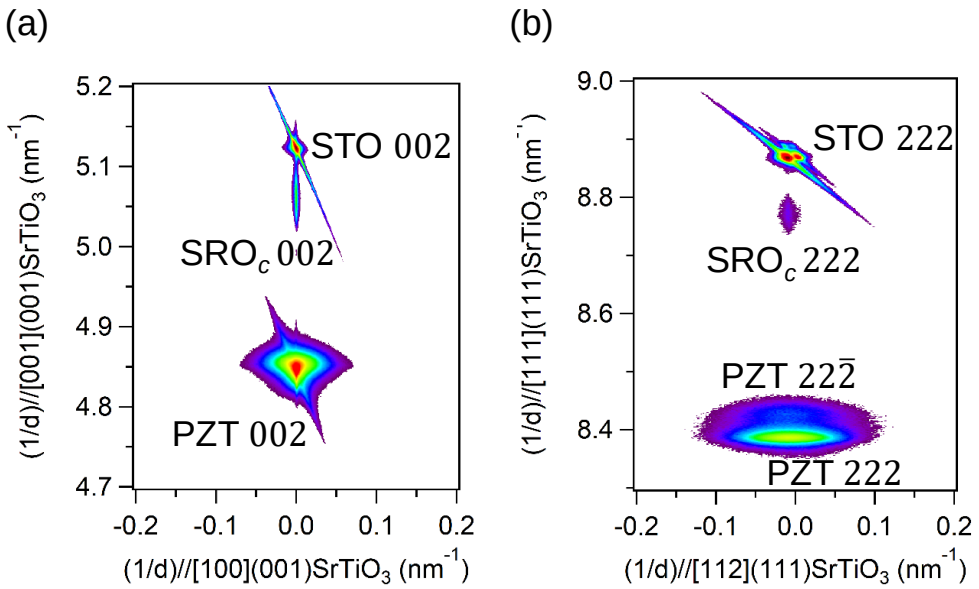

Fig. 3.3. XRD reciprocal space maps at room temperature for PZT thin films: (a) on SRO/STO(001) around STO *002* and (b) on SRO/STO (111) around STO*222*.

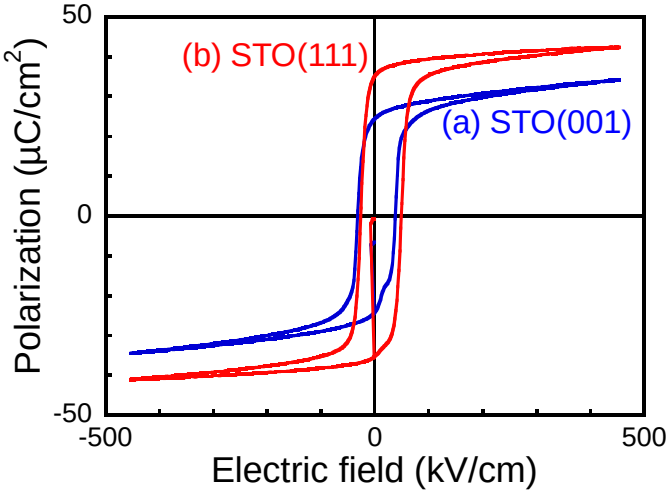

Fig. 3.4. *P–E* loops measured at 1 kHz for PZT films on (a) SRO/STO(001) and (b) SRO/STO(111).

3.3.2 配向の異なる PZT 薄膜の静的な EO 特性

Fig. 3.5 に DC 電界に対する変調強度の変化を示す。どちらの膜でも DC 電界の掃引によって 180º の位相の変化が起きており、分極反転が起きていることが確認できる。(001)基板ではシングルドメインと同様の振る舞いで、DC 電界に対して変調強度の変化はほとんど無い。一方、(111)基板では(001)基板と大きく異なり、抗電界付近と抗電界を過ぎた後にこれまで報告例のない特徴的な変化が観察された。この原因について PFM 及び XRD を用いて考察した。

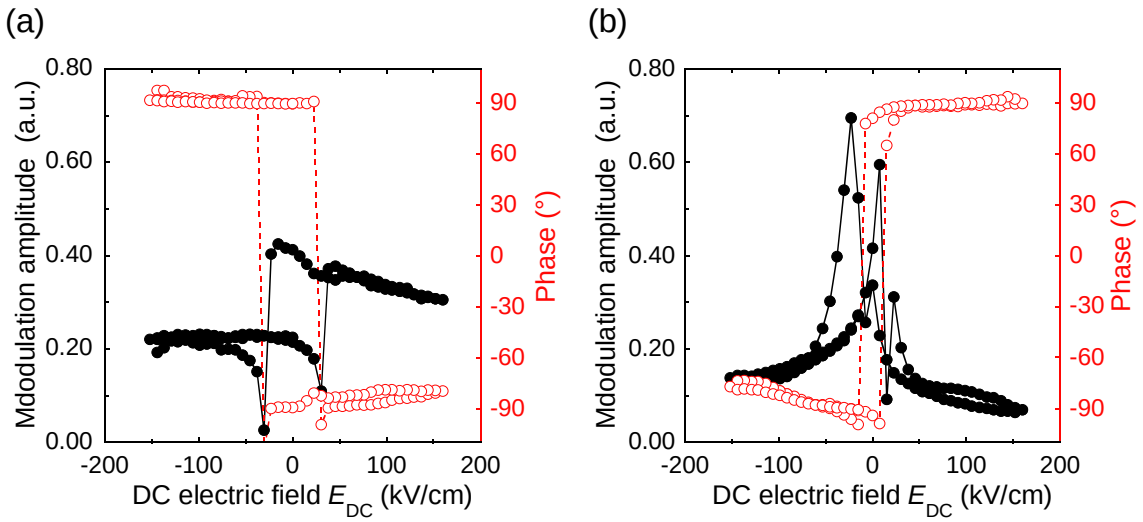

Fig. 3.5. DC electric field dependence of the modulation amplitude for the PZT thin films on (a) SRO/STO(001) and SRO/STO (111).

Fig.3.6 に STO(111)基板上の PZT 薄膜における AFM の(1)表面形状、PFM の Vertical モードの(2)圧電応答像、(3)位相像を示す。また、Fig.3.7 に DC 電界に対するドメイン割合の変化を示す。PFM の測定は測定範囲全体に負の方向の電界を印加して、完全にポーリングした後、正の方向に電界を順次印加していき、そのたびにマッピング測定を行った。(2)の圧電応答像から完全にポーリングした状態で強度が高く、中間の状態では強度が減少した。また、(3)の位相像から電界の変化に伴い分極が徐々に反転する様子が観測された。完全なシングルドメインであれば、ある電界において分極軸の方向は一斉に反転すると考えられているため、このような傾向は基板垂直方向に等価でない分極軸を有するドメインが共存するために起こるのであろう。この PFM と XRD の測定結果を基に Fig. 3.6(b)の変調強度の変化を考察する。まず、(1)負の大きな電界を印加すると、(a-3)の PFM の位相像から分極が同一方向に向くことが分かる。このとき(111)ドメインと(11$\bar{1}$)ドメインは混在しているが、(111)ドメイン割合がより多くなり、見かけ上変調強度が減少したと考えられる。次に、(2)正の電界を印加していくと、(111)ドメインから(11$\bar{1}$)ドメインへのドメインスイッチングが起き、変調強度の急峻な増加が起きたと考えられる。ドメイン割合としては 5%程度が変化したと予想される。(3)抗電界付近では、上向きの(11$\bar{1}$)と反転した(11$\bar{1}$)が混在しており、分極が相殺され強度が落ち込むと考えられる。(4)抗電界を過ぎた辺りでは、下向きの(11$\bar{1}$)が優勢になり、再び強度が増加する。(5)さらに大きな正の電界を印加していくと、再び(111)ドメインが多くなり、変調強度が減少したと考えられる。

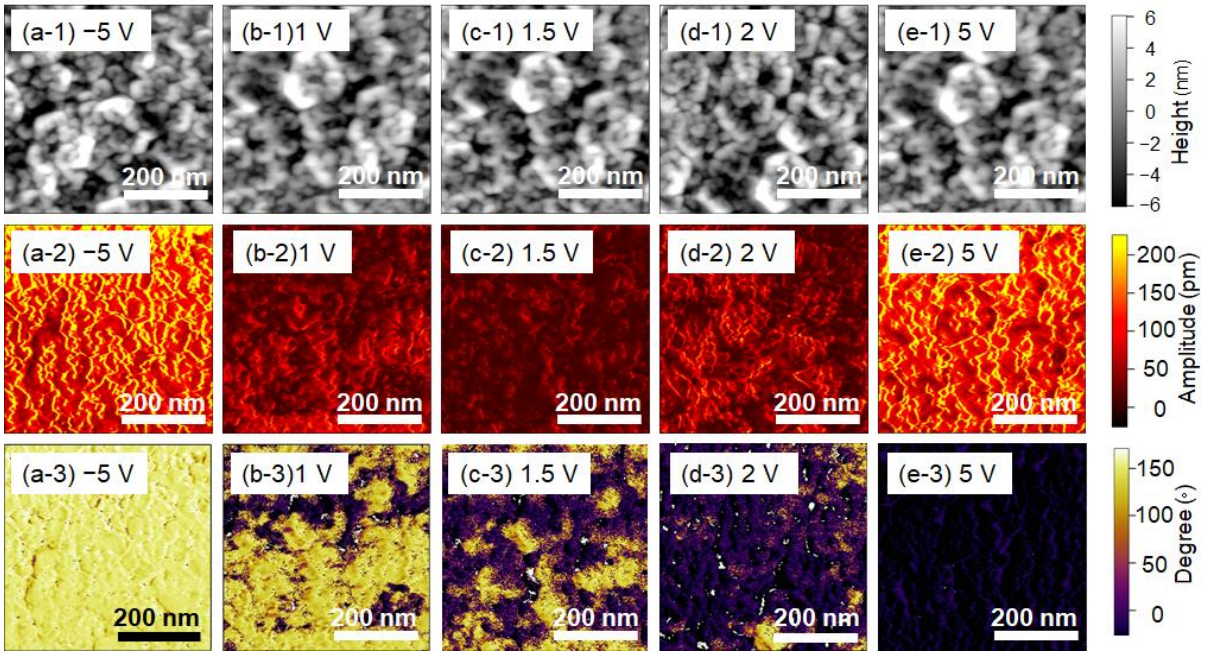

Fig. 3.6. (1) Topology, (2) PFM amplitude, and (3) PFM phase images (1 × 1 μm^2) for the PZT thin films on SRO/STO (111) after applied bias voltage: (a) −5 V, (b) 1 V, (c) 1.5 V, (d) 2 V, (e) 5 V.

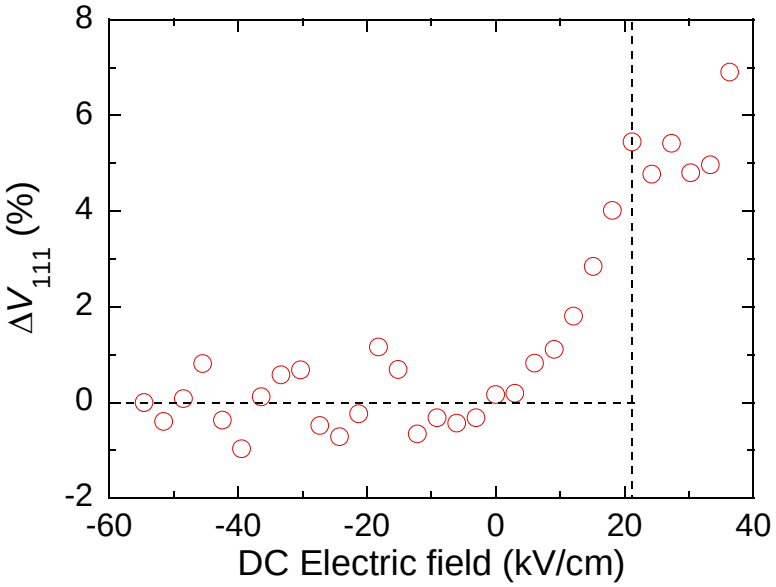

Fig. 3.7. ΔV_{111} as a function of DC electric field for the PZT thin films on SRO/STO (111). ΔV_{111} was estimated from the peak area of (111) and (11$\bar{1}$) domains and shown as the difference from the domain fraction at −54.5 kV/cm.

3.3.2 配向の異なる PZT 薄膜の動的な EO 特性

Fig.3.8 に STO(001)及び STO(111)基板上の PZT 薄膜について AC 電界の大きさに対する(a)変調強度と(b)EO 係数の変化を示す。ただし、上記のように AC 電界によって分極の正負が反転しないように、AC 電界の半分の DC 電界を印加した。従って、電界の最小値は常にゼロであり、最大電界は振幅の 2 倍の大きさである。本グラフの横軸は、実際に試料にかかる最大電界（すなわち振幅の 2 倍の大きさの電界）で示した。(001)配向膜の変調強度は、AC 電界の大きさに対して線形に変化する。第 3 章の式(3-22)を用いて、EO 係数を算出すると実効的な EO 係数は AC 電界に対してほとんど変化が無い。この結果は(001)配向膜が典型的なシングルドメインと同様の 1 次の EO 応答を示すことを表している。一方で、(111)配向膜の変調強度は AC 電界に対して大きく変化し、ある電界値でほとんど変化しない領域が存在する。EO 係数は電界の増加に伴い増加し、50 KV/cm 付近で最大値を示したのち、その後減少して、一定の値に落ち着く傾向が見られた。この(111)配向膜の AC 電界の大きさに対する EO 係数の変化は、各電界値で(11$\bar{1}$)ドメインから(111)ドメインへのドメインスイッチングの寄与が異なるためと考えられる。50 KV/cm 付近でドメインスイッチングの寄与が最大となることで EO 係数も最大となり、その後ドメインスイッチングの寄与が飽和することで EO 係数が一定となることが予測される。

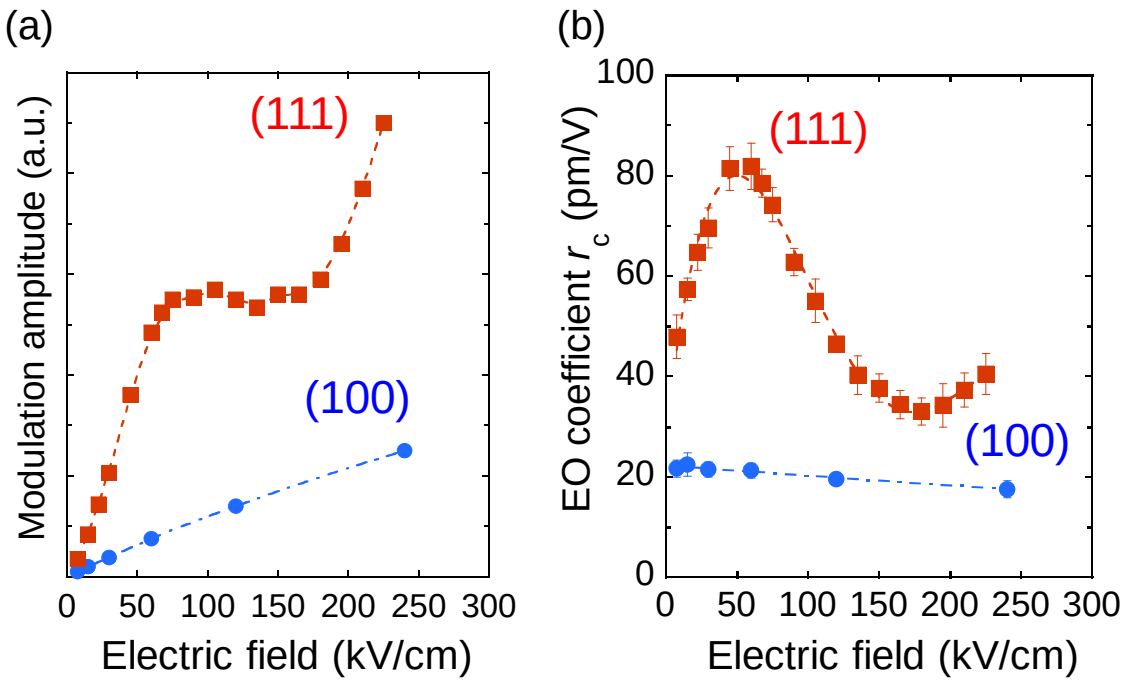

Fig. 3.8. (a) Modulation amplitude of light and (b) EO coefficient r_c respect to AC electric field applied to PZT thin films on SRO/STO(001) and SRO/STO (111). The lines in the figures are guided by eyes.

この EO 係数の結果を確かめるために、Fig. 3.9 に STO(001)及び STO(111)基板上の PZT 薄膜について 1 kHz で測定したユニポーラ *P-E* ヒステリシスループの結果と印加電界に対する分極の最大値の変化を示す。(001)配向膜では、ドメインスイッチングが起き得ないので、AC 電界の大きさによらず分極量は単調に増加する。一方で、(111)配向膜では、50 KV/cm 程度まで AC 電界の増加に伴い分極量が急激に増加し、50 KV/cm 付近で最大の分極量の変化を示したのち、一定の値に飽和する。この分極量の急激な増加は(11$\bar{1}$)ドメインから(111)ドメインへのドメインスイッチングによるものと考えられ、EO 係数の AC 電界の依存性の結果を支持するものである。ただし、分極量の変化は最大を示したのちに減少している。この原因としてはドメインスイッチングした分極の可逆性の大きさが印加電界によって異なることが考えられるが、別の測定と合わせてより詳細に調べる必要がある。

実際にドメイン割合が変化しているかを確かめるために、Fig. 3.10 に AC 電界に対する(111)ドメインの割合の変化を示す。Fig. 3.7 の DC の結果と同様に 5±2%程度が変化することが分かった。バルク $PbTiO_3$ の屈折率（$n_0 = 2.668$, $n_e = 2.659$）を各ドメインの屈折率と仮定し、今回の実験条件を考えると（$E = 13.6$ kV/cm、$\Delta V_{111} = 0.05 \pm 0.02$）、EO 係数の変化量は 35 ±14pm/V と見積もることができる。この値はおおよそ Fig. 3.8 のドメインスイッチングによる EO 係数の増加分に一致する。また、Fig. 3.4 の *P-E* ヒステリシスループ測定から自発分極P_sを 38 μC/cm^2 として、式(3-1)の残留分極値P_rを考えると、$\Delta V_{111} = 0.05 \pm 0.02$ の変化で分極値は 12.7±5.1 μC/cm^2

変化すると見積もることができる。この値はおおよそ Fig. 3.9 の分極値の値の変化に一致する。

$$P_r = P_s + 0.67 P_s V_{111} \quad (3\text{-}1)$$

このように、EO 係数については薄膜の評価方法の制約上およびバルクの屈折率が未知であることから、ドメイン割合の変化と EO 効果を定量的に比較することは困難であるが、PTO の屈折率を参考にすると、測定された EO 係数の変化量はドメイン割合の変化によってもたらされていると推測される。

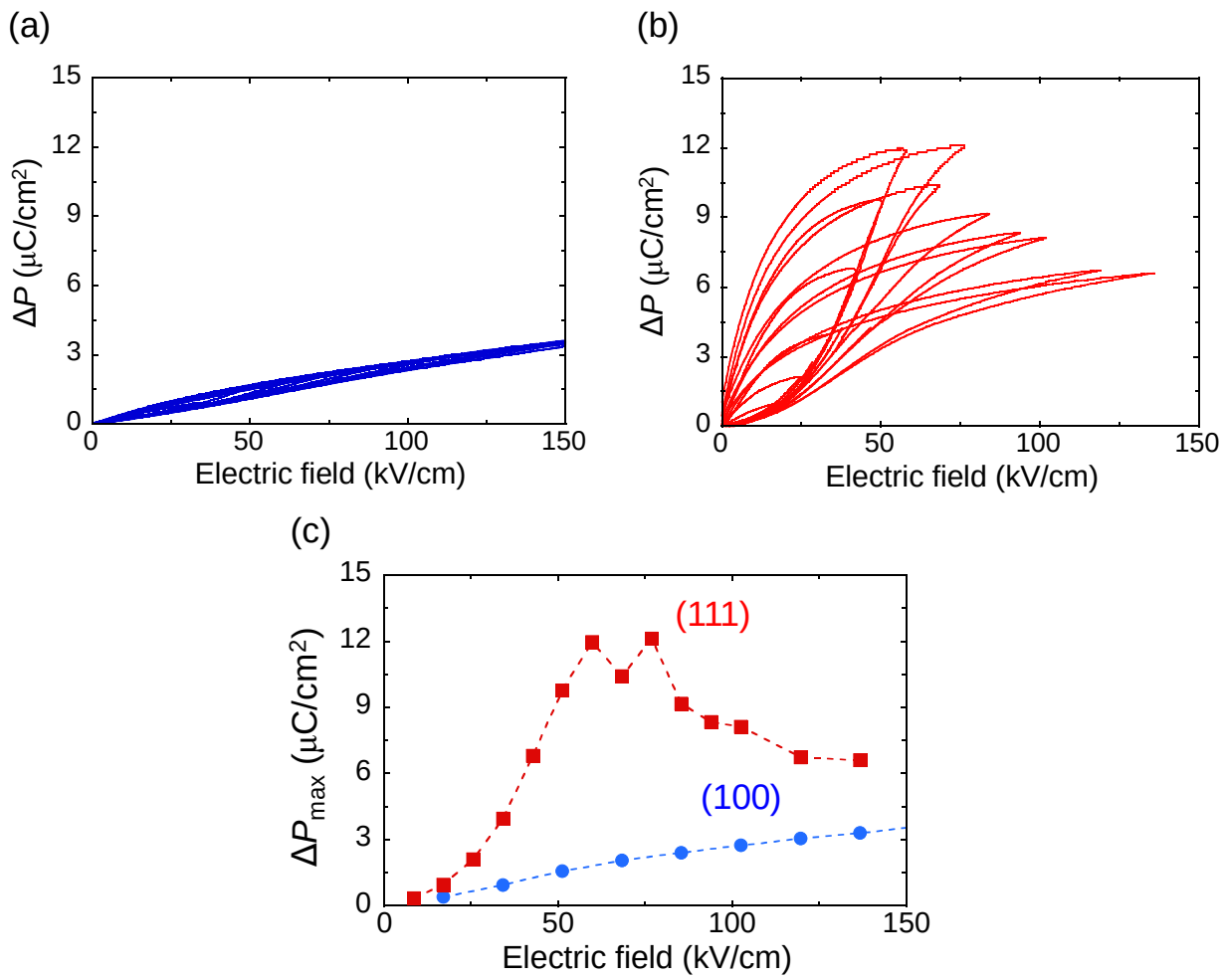

Fig. 3.9. The unipolar *P*–*E* loops measured at 1 kHz for PZT films on (a) SRO/STO(001) and (b) SRO/STO(111) and (c) the change in maximum polarization as a function of applied electric field.

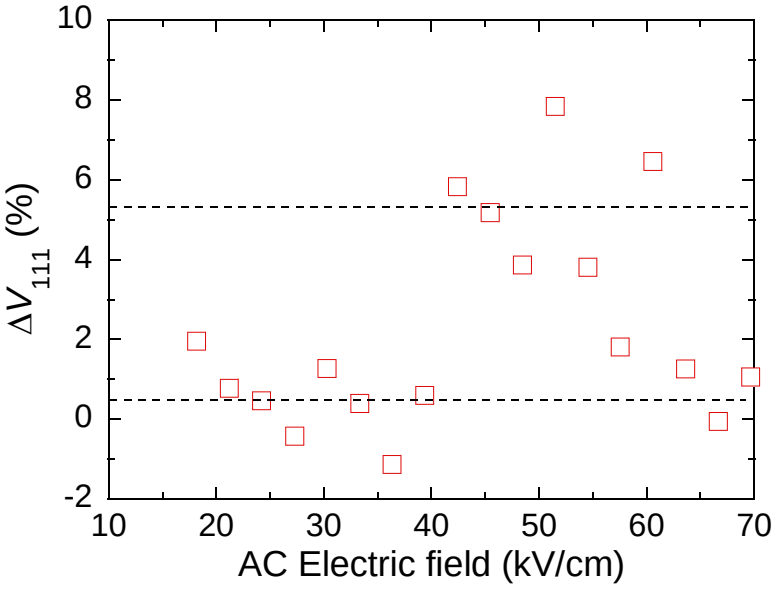

Fig. 3.10. ΔV_{111} as a function of AC electric field for the PZT thin films on SRO/STO(111). ΔV_{111} was estimated from the peak area of (111) and (11$\bar{1}$) domains before and after an electric field application.

3.4 結論

本章では、配向の異なる菱面体晶組成のエピタキシャル PZT 薄膜を STO(001)及び STO(111)基板上に作製し、その静的な EO 特性と動的な EO 特性を調べた。XRD RSM 測定から、STO(001)基板上では、PZT 薄膜は基板垂直方向に等価なドメインからなる構造を有し、STO(111)基板上では、PZT 薄膜は (111)ドメインと(11$\bar{1}$)ドメインの等価でない構造をとることが明らかになった。STO(001)基板上の EO 特性は、シングルドメインと同様に、DC 電界(静的な EO 特性) と AC 電界の変化 (動的な EO 特性) に対してほとんど一定の変化を示した。一方で、STO(111)基板上の EO 特性は、DC 電界の変化に対しては抗電界付近で変調強度が急増し、抗電界を過ぎると変調強度は減少に転じて、一定となるような変化を示した。この変調強度の変化は PFM 及び電界下の XRD 測定より、 (111)ドメイン及び(11$\bar{1}$)ドメインの割合及び正負の反転が電界によって変化することによって生じたと考えられる。また、AC 電界の変化に対しては、EO 係数が電界の増加に伴い増加し、50 KV/cm 付近で最大値を示したのちに減少し、ほとんど一定に飽和する傾向が見られた。分極量の変化及びドメイン割合の変化を考慮すると、この EO 係数の変化は動的なドメインスイッチングが起きることで膜全体の屈折率が動的に変化することで起きると推測される。以上の結果は、ドメインスイッチングを利用することことで EO 係数を増大させることが可能であり、強弾性ドメインのドメインスイッチングが誘電特性、強誘電特性や圧電特性だけでなく、EO 特性を制御する手法としても有用であることを示唆している。

参考文献

[1] S. Utsugi, T. Fujisawa, Y. Ehara, T. Yamada, S. Yasui, M.-T. Chentir, H. Morioka, T. Iijima, and H. Funakubo, *J. Ceram. Soc. Japan* **118**, 627 (2010).

[2] V. G. Kukhar, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, and R. Waser, *Phys. Rev. B* **73**, 214103 (2006).

[3] Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 212905 (2005).

[4] M. Nakajima, S. Okamoto, H. Nakaki, T. Yamada, and H. Funakubo, *J. Appl. Phys.* **109**, 91601 (2011).

[5] M. Nakajima, A. Wada, T. Yamada, Y. Ehara, T. Kobayashi, and H. Funakubo, *J. Appl. Phys.* **116**, 194102 (2014).

[6] S. Hiboux, P. Muralt, and T. Maeder, *J. Mater. Res.* **14**, 4307 (1999).

[7] Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, *Sci. Rep.* **7**, 9641 (2017).

[8] Y. Ehara, T. Shimizu, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, *Phys. Rev. B* **100**, 104116 (2019).

[9] Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, N. Oshima, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 212901 (2016).

[10] T. Kiguchi, A. Saiki, K. Shinozaki, K. Terayama, and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan* **104**, 529 (1996).

[11] M. Mishra, N. R. Das, A. Melloni, and F. Morichetti, *Opt. Commun.* **448**, 19 (2019).

[12] V. E. Babicheva, S. V. Zhukovsky, and A. V. Lavrinenko, *Opt. Express* **22**, 28890 (2014).

[13] P. Tang, D. J. Towner, A. L. Meier, and B.W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4615 (2004).

[14] P. Tang, A. L. Meier, and D. J. Towner, B. W. Wessels, *Opt. Lett.* **30**, 254 (2005).

[15] Z. Liu, A. L. Meier, and B. W. Wessels, *J. Appl. Phys.* **104**, 64115 (2008).

[16] J. Li, P. T. Lin, and B. W. Wessels, *J. Appl. Phys.* **106**, 54113 (2009).

[17] B. H. Hoerman, B. M. Nichols, and B. W. Wessels, *Phys. Rev. B* **65**, 224110 (2002).

[18] O. Seo, J. Kim, C. Song, Y. Katsuya, Y. Shimada, T. Yamada, and O. Sakata, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 93001 (2019).

[19] J. Glaum, T. Granzow, and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 104119 (2010).

[20] H. Uchida, D. Ichinose, T. Shiraishi, H. Shima, T. Kiguchi, A. Akama, K. Nishida, T. J. Konno, and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PF10 (2017).

第 4 章
MgO 上における
エピタキシャル薄膜の創製 I：
第一原子層制御による
エピタキシャルバッファー層の導入と
(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の成長

本章では、薄膜の初期成長面を制御する「第一原子層制御」というアプローチに着目した。第一原子層制御した STO/TiO_2 バッファー層上に下部電極として SRO、強誘電体層として BST を成長させることで、MgO 直上に BST/SRO を成長させた場合に比べて薄膜の平滑性や結晶性、また誘電特性がどのように変化するかを調べ、本手法の有用性を議論する。

4.1　緒言

本章ではこれまで高速動作のチューナブル素子材料として数多くの研究があり、薄膜合成という観点でも多くの知見がある変位型の強誘電体である $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) に着目した[1]-[17]。バルク BST は単結晶合成や透明セラミックスの作製が困難なことから[18]-[19]、BTO や STO の EO 係数の報告例がある一方で[20]-[24]、EO デバイス材料としてはこれまで注目されてこなかった。一方で、薄膜においては Pb 系材料に比べるとエピタキシャル成長が容易で、高速性が要求される EO デバイスに適用できる可能性があり、実際にこれまで EO 係数や EO デバイスの報告例がある[25]-[28]。ペロブスカイト材料を MgO 上で平滑に成膜する際の困難な点は、基板と薄膜の結晶構造が異なるという点にある。そこで、強誘電体層と同じ結晶構造を有するバッファー層を平滑かつ高い結晶性で作製することができれば、その上の下部電極や強誘電体層の平滑性や結晶性を向上させ、誘電特性や EO 特性の向上も期待できる。

そこで本章では、次節で説明する薄膜の初期成長面を制御する「第一原子層制御」というアプローチに着目し、PLD 法で MgO 基板上に第一原子層制御した STO/TiO_2 バッファー層上に下部電極として SRO、強誘電体層として BST を堆積させた。比較として、MgO 直上に BST/SRO を堆積させ、STO/TiO_2 バッファー層がある場合とない場合で薄膜の平滑性や結晶性、また誘電特性がどのように変化するかを調べ、本手法の有用性を評価する。

4.2　MgO 基板上ペロブスカイト型酸化物薄膜の第一原子層制御

Fig. 4.1 に示すように BST を始めとする ABO_3 型ペロブスカイト構造の強誘電体はユニットセルの四隅に 2 価の陽イオンと、面心に酸素イオンで構成される AO 面と、中心に 4 価の陽イオンと面心に酸素イオンで構成される BO_2 面が[001]方向に交互に積層される構造を有する。一方で、MgO は面心立方格子の岩塩構造をとる。基板上に異種物質を積層させるヘテロエピタキシャル成長では、イオンの結合距離や電荷の配置が薄膜の成長に大きな影響を与える。

「第一原子層制御」は、構成イオンの静電的な安定性の観点から薄膜/基板のマッチングを制御する手法として、McKee らが初めに分子線エピタキシー法で、提案したものである[29]。MgO 基板上で、BTO 薄膜を成長させる際、BTO の BaO 層から成長させる場合に比べて、TiO_2 層から成長させた場合に薄膜の結晶性が大きく向上することを示した。この手法はその後、PLD 法で T. Yamada らによって Al_2O_3 基板上の BST、CeO_2/YSZ/Si 上の STO、McMitchell や Tse らのグループによって MgO 基板上の STO などで用いられ、薄膜のエピタキシーに影響を与えることや、結晶性が大きく向上することが報告されている[30]-[35]。また、第一原理計算によるアプローチでも各層の安定性の議論もなされている[36]-[37]。

次に、第一原子層制御の概要について説明する。ABO_3 型ペロブスカイト構造の酸化物の AO 面もしくは BO_2 面を岩塩構造の MgO 上に積層させる場合の模式図を Fig. 4.2 に示す。(a)のように AO 面を MgO 上に重ねようとする場合、陰イオンである酸素イオン、もしくは陽イオンが同符号のイオンに重なることになり、電気的に不安定な状態となる。一方で、格子を 1/2 ずらし、45°回転させて重ねると、陽イオン・陰イオン同士が互いに重ならないので電気的には安定な状態に思えるが、AO 面の対角線と MgO の格子ミスマッチが非常に大きくなり、この構造は実現しないであろう。一方で、(b)のように BO_2 面を MgO 上に重ねる場合、陽イオン・陰イオンが全て互いに逆符号の電荷のイオン同士で重なり、AO 面を重ねる場合に比べてより MgO との界面エネルギーを下げることができる。よって、ABO_3 型ペロブスカイト構造の酸化物を BO_2 面から成長させることができれば、格子ミスマッチの大きな MgO 上でも界面エネルギーを下げ、結晶性の高い薄膜が作製できると考えられている。このように界面のエネルギー的な観点から薄膜成長の初期成長面を制御する技術が第一原子層制御である。

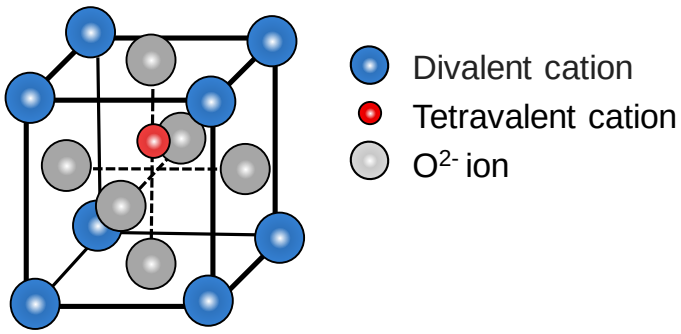

Fig. 4.1. Perovskite BST crystal structure.

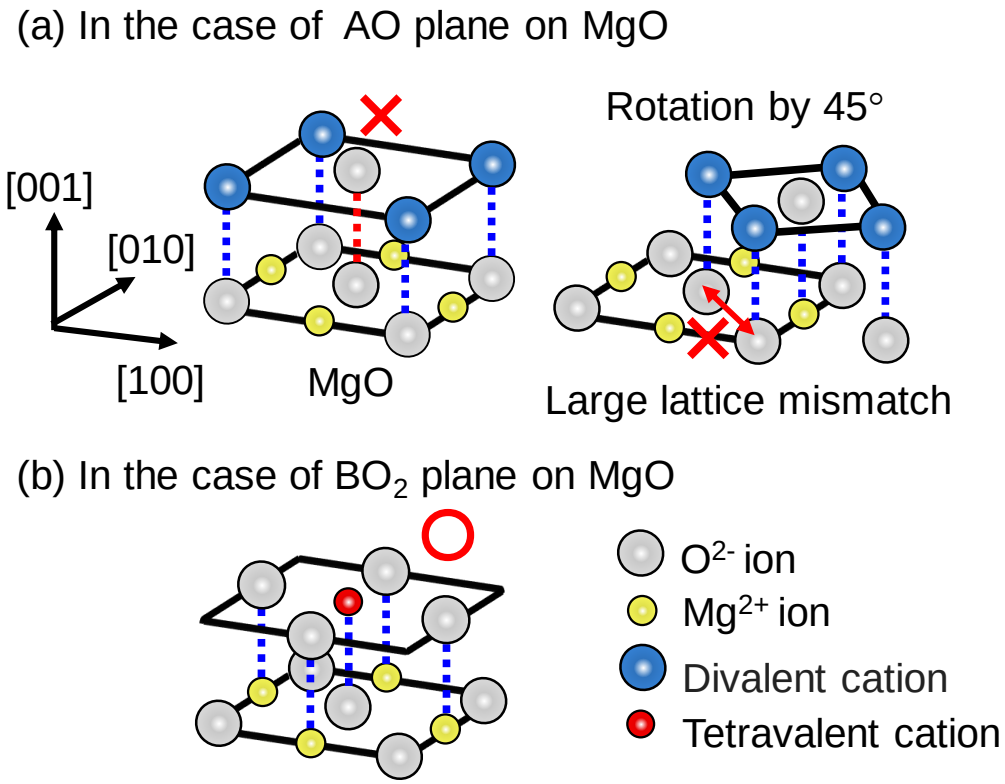

Fig. 4.2. Schematics illustration (a) in the case of the AO plane of ABO_3-type perovskite on MgO(001) surface with rock-salt structure and (b) in the case of the BO_2 plane on the MgO.

4.3 実験方法

PLD 法で各層の成膜を片面研磨の MgO(001)単結晶基板上で行い、Fig. 4.3 に示すバッファーを用いた構造と用いない 2 つの構造を作製し、両者の比較を行った。また、このバッファー層を以後 STO/TiO_2 バッファー層と呼ぶ。各層の作製条件を Table 4.1 に示す。なお、STO/TiO_2 バッファー層の導入以外で 2 つの構造の違いはなく、SRO 及び BST は同様の成膜条件で作製した。成膜に用いたターゲットは、BST については、市販の BTO 粉末と STO 粉末（ともに堺化学）を Ba/Sr 比が x = 0.7 の化学両論組成になるように混合・プレスした後、1400ºC で 4 時間焼成したものを用いた。SRO は市販のセラミックスターゲットを、STO 及び TiO_2 は市販の単結晶を用いた。TiO_2 は疑似的なペロブスカイト構造の第一層目としての役割を果たし、RHEED 観察から適切な成膜時間を決定した。ただし、EO 測定用の試料については両面研磨の MgO(001)単結晶基板を用いて再度 Table 4.1 の条件で作製した。実験系の改修に伴い、成膜速度を調整するために、レーザーの周波数を変更した。また、EO 測定において光を透過させるために電極の膜厚を薄くしている。

作製した薄膜の評価及び解析は第 2、3 章と同様の装置及び方法を用いたが、薄膜の微構造と表面状態の評価には、RHEED 及び原子間力顕微鏡 (AFM) (Asylum Research、MFP-3D)を用いた。EO 特性の評価には第 2、3 章と同様に電界変調型エリプソメトリー装置を用いた。

Table 4.1. Deposition conditions for films on MgO(001)

Laser	KrF excimer laser (λ = 248 nm)			
Target	TiO_2 single crystal	STO single crystal	SRO tablet	Sintered BST (x = 0.7)
Substrate temperature (°C)	600	750	700	700
Oxygen pressure (mTorr)	0.5	0.5	200	10
Laser energy (mJ)	59.4	59.4	59.4	59.4
Repetation rate (Hz)	2	7	10, 5 (EO)	7, 5 (EO)
Target-Substrate distance (mm)	45	45	37	45
Film tchickness (nm)	< 1	10	50, 20 (EO)	270, 300 (EO)

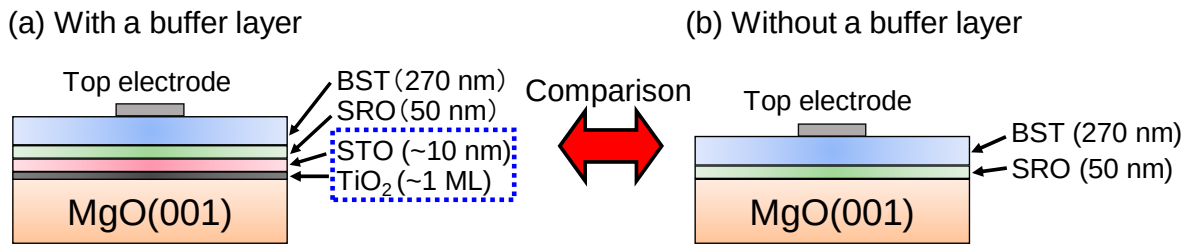

Fig. 4.3. Sample structures (a) with and (b) without a STO/TiO_2 buffer layer.

4.4　実験結果

4.4.1　$SrTiO_3$/TiO_2 バッファー層導入が BST 薄膜の成長に与える影響

Fig. 4.4 にバッファー層を用いた場合とバッファー層を用いない場合の BST 成膜前後での SRO 002、BST 002 周りの XRD 2θ/ω の測定結果を示す。どちらの BST 薄膜も異相・異配向がなく、{001}に配向していることが分かった。ただし、SRO、BST ともにバッファー層を用いた膜は、MgO 直上に成膜した膜に比べてより低角側にピークが現れた。この原因はバッファー層の有無で薄膜の成長様式が変化し、歪みの状態が変わったためであると考えた。そこで、この成長様式の違いを明らかにするために、各成膜段階で RHEED 像の観察を行った。

Fig. 4.5(a)-(c)にバッファー層を用いた場合の SRO 成膜前までの各成膜段階での RHEED パターンの変化を示す。(a)の成膜前の MgO からは明瞭なストリークパターンが見えており、平滑な表面である。(b)の 1 ML 成膜後の TiO_2 の成膜段階では、(a)の MgO と同様にストリークパターンを維持しており平滑な表面が形成されている[iv]。次に、(c)の STO の段階では、0, 1rod と 0, 2rod の位置にストリークが見え、MgO と STO[001]||MgO[001]の cube-on-cube のエピタキシャル関係で平滑に成長した。これは McMitchell らや Mckee らの先行研究の結果と同様である。また、*in-situ* の RHEED 観察から求めた STO の膜厚に対する面内の格子定数の変化を Fig.

[iv] McKee らによって、TiO_2 で終端した MgO 上では、0, 2rod のストリークだけでなく、MgO 表面の陽イオンサイトが秩序的に失われ、陽イオン距離が 2 倍になるため、0, 1rod の位置に弱いストリークが報告されている[29]。Fig. 3.6-(b)の研磨 MgO 基板を用いた RHEED 像からは、このストリークの識別は困難であるが、単結晶から劈開した MgO 基板を使い、同様の成膜時間で TiO_2 を堆積させた実験からは 0, 1rod の位置にストリークパターンを観察している。

4.5(d)に示した。先行研究と同様に STO は、1 nm 付近で臨界膜厚に達して、急激に歪みの緩和が起こり、成膜終了時の 10 nm の段階ではほとんどバルクの格子定数に緩和した[38]-[39]。

次に、Fig. 4.6 にバッファー層を用いた場合とバッファー層を用いない場合の SRO 及び BST の RHDDE パターンを示す。まず、バッファー層を用いず、MgO 直上で成長した膜については、(a-1)の SRO の段階では、わずかにぼやけたスポット状のパターンが見えており、結晶性が低く、3 次元的に島状成長している。同様に(a-2)の BST の段階でも、SRO と同じようなスポット状のパターンであり、下部電極である SRO の成長様式を引き継いで成長しており、表面粗さが大きく、結晶性の悪い膜であると予想される。このような MgO 上での BST 膜の 3 次元的な島状成長は、通常の PLD の成膜条件で報告されている[4], [6], [17]。

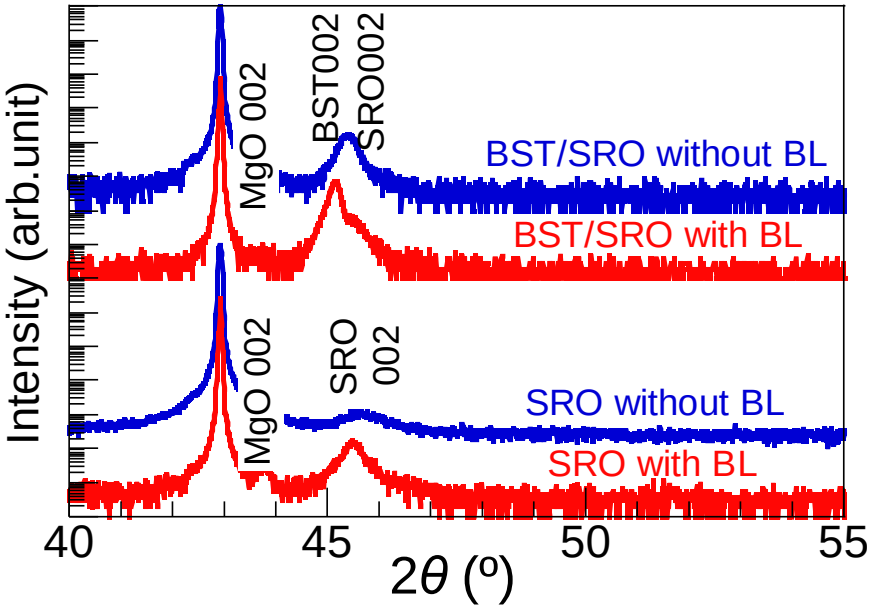

Fig. 4.4. XRD $2\theta/\omega$ patterns around BST 002 and SRO 002 for BST films deposited on a SRO electrode on MgO with and without a STO/TiO_2 buffer layer (BL). The patterns before BST deposition are also plotted. The pseudo-cubic Miller index is used for SRO.

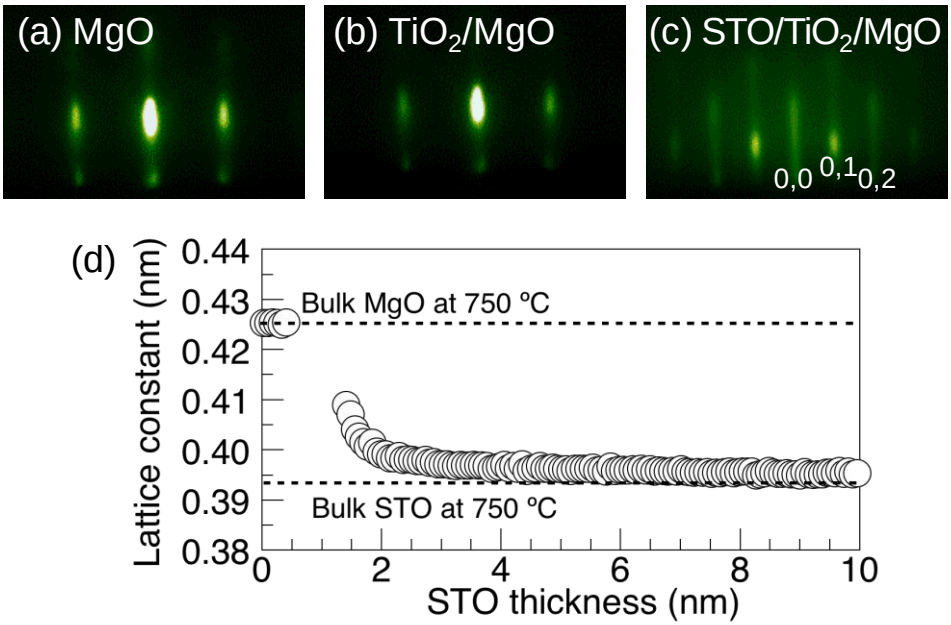

図 4.5. RHEED patterns of a STO/TiO_2 buffer layer on MgO along the MgO[100] azimuth: (a) initial MgO, (b) after deposition of 1 ML of TiO_2, and (c) after 10nm-thick STO deposition. (d) shows the change in the in-plane lattice constant of the growing STO surface estimated by *in situ* RHEED observation.

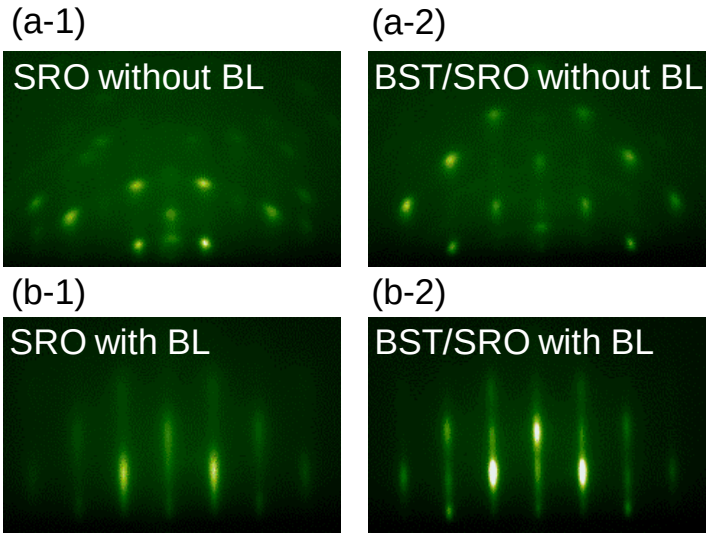

Fig. 4.6. RHEED patterns of SRO layers (1) and BST films (2) deposited on MgO along the MgO[100] azimuth: (a) without and (b) with a STO/TiO_2 buffer layer (BL).

一方で、バッファー層を用いた場合、Fig. 4.5-(c)の STO と同様のストリークパターンが(b-1)の SRO、(b-2)の BST でも観察され、典型的な単結晶 STO 基板と同様に STO/TiO_2 バッファー層の上でも BST/SRO 薄膜が平滑にエピタキシャル成長した[40]。

この STO/TiO_2 バッファー層導入の効果は、Fig. 4.7 の(a-1)STO を直接 MgO に堆積させたのち、(a-2)SRO を成膜した場合と(b)MgO 上で 1 ML TiO_2 を堆積させたのち、SRO を成膜した場合の RHEED 像を Fig. 4.6 の RHEED 像と比較すればより明らかとなる。Fig 4.7 のどちらの SRO の RHEED 像からもリング状の回折パターンが現れており、エピタキシャル成長していない。すなわち、今回の成膜条件では、STO は MgO 上で直接エピタキシャル成長しなかった。また、Rijnders らによって STO 基板の終端面の違いが SRO の成長に及ぼす影響が調べられており、TiO_2 で終端した STO 基板上でも自発的に SrO 面が最表面となるように成長することが報告されている[41]。PLD の成長では ABO_3 ペロブスカイトは AO 面、BO_2 面と順番に成長するわけではなく、1 ユニットセルでテラスを作って成長する。よって、STO は TiO_2 面を出し、SRO は SrO 面が最表面となるように成長する。すなわち、TiO_2 原子層の導入は同じ ABO_3 ペロブスカイト構造でも AO 面が最安定面の SRO の成長には有利に働かないことを示唆している。

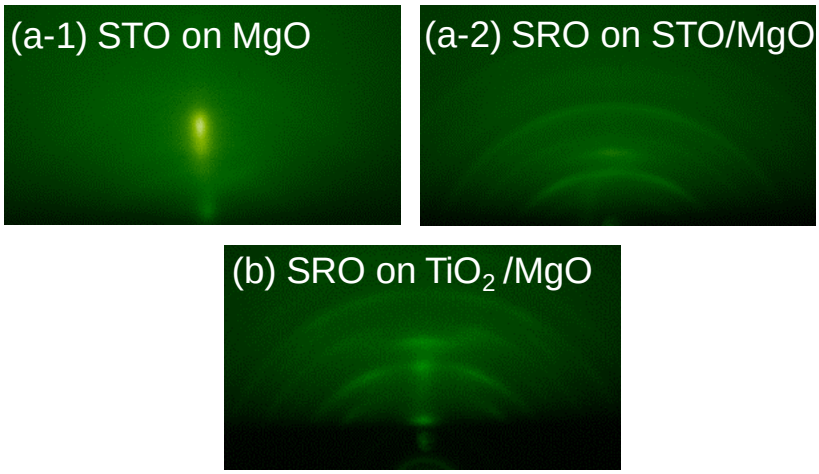

Fig. 4.7 RHEED patterns of (a-1) STO directly deposited on MgO, (a-2) a SRO layer deposited on STO/MgO and (b) a SRO layer deposited on 1 ML TiO_2/MgO along the MgO[100] azimuth.

次に、STO/TiO_2バッファー層導入による成長様式の違いをより定量的に明らかにするために、XRD と AFM の測定を行った。Fig. 4.8 に BST 002 における XRD ωスキャン測定の結果を示す。バッファー層を用いた BST とバッファー層を用いない BST の半値幅はそれぞれ、0.97°、2.77°となり、STO/TiO_2バッファー層を導入することで大幅に結晶性が向上した。

また、Fig. 4.9 にバッファー層を用いた場合と用いない場合の SRO と BST の AFM 像、また、Table 4.2 に各膜の 2 乗平均平方根 (RMS) 粗さの値を示す。SRO について見てみると、STO/TiO_2バッファー層を導入することにより、表面粗さが減少し、結晶粒の大きさも増大した。この傾向は BST でも同様であり、BST は SRO の表面状態を引き継いで成長して、表面粗さが減少したと考えられる。

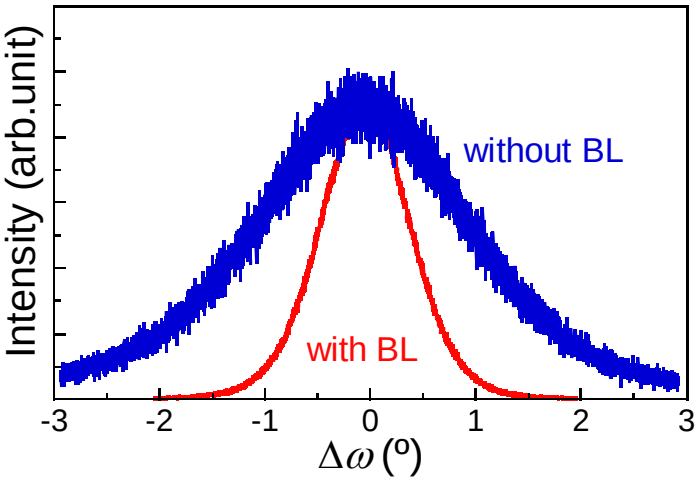

Fig. 4.8. XRD ω scans for BST 002 of BST films deposited on SRO/MgO with and without a STO/TiO_2 buffer layer (BL).

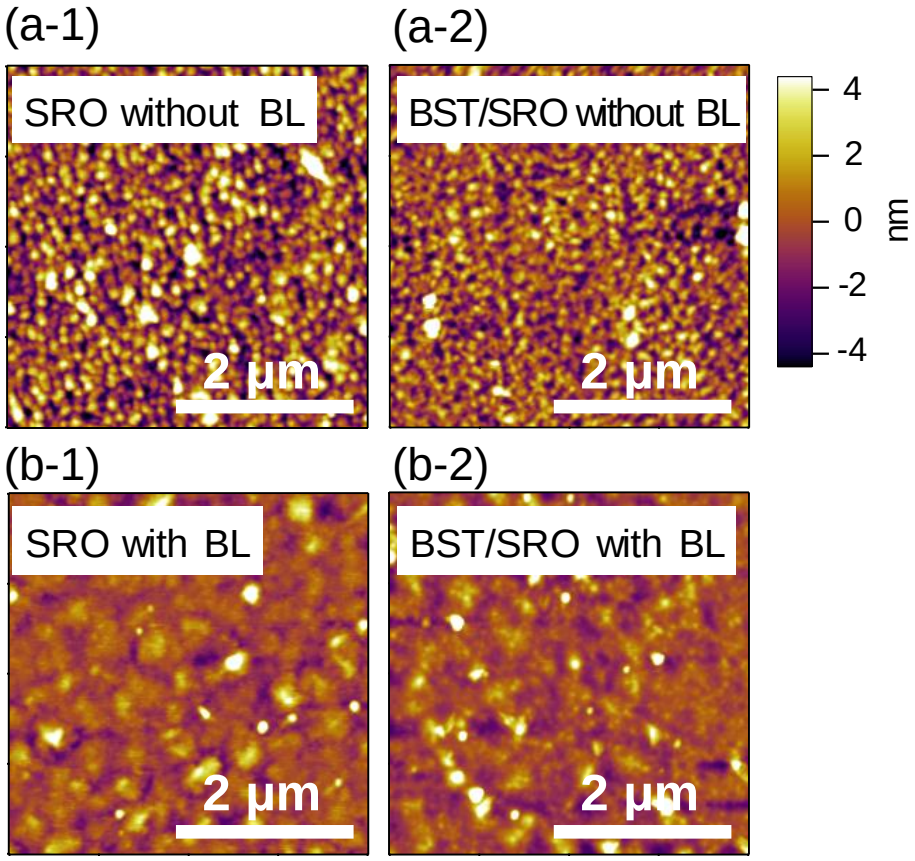

Fig. 4.9. AFM images (2 × 2 μm^2) for SRO layers (1) and BST films (2) deposited on MgO: (a) without and (b) with a STO/TiO_2 buffer layer (BL).

Table 4.2. RMS surface roughness values estimated from 2×2 μm^2 AFM scans (in nm) for SRO bottom electrode layers and the following BST films deposited on MgO with and without a STO/TiO_2 buffer layer (BL).

	SRO	BST
Without BL	2.18	1.87
With BL	1.11	1.39

4.4.2　$SrTiO_3/TiO_2$バッファー層導入が BST 薄膜の歪みに与える影響

次に、Fig. 4.10 に室温における BST 113 周りの XRD RSM 測定の結果を示す。(a)のバッファー層を用いない BST では、図中の立方晶に対応するライン上にピークの中心が有り、歪みはほとんど緩和している。一方で、(b)のバッファー層を用いた BST では、面内圧縮方向に 0.80%程度歪んでいることが明らかになった。MgO 基板とバッファー層の間には正に大きな格子ミスマッチが存在するため、引っ張り歪みが発生する可能性は容易に推測できるが、このような大きな圧縮歪みが働いていることは興味深い。この歪みの起源を調べるために XRD RSM の温度依存性を測定し、各温度での面内及び面外方向の格子定数の変化を調べた。Fig. 4.11 にその測定結果を示す。

まず、バッファー層を用いない場合の格子定数の変化を見てみると、成膜温度で格子ミスマッチが完全に緩和した位置から MgO の熱膨張係数を考慮して引いた直線に一致している。そのため、バッファー層無しの膜は、成膜温度で格子ミスマッチによる歪みは緩和していると考えられる。ただし、面内の格子定数は、今回の測定では得られる強度が非常に小さかったため室温の値のみを示している。

一方で、バッファー層を用いた場合の格子定数は基板との熱膨張係数差とポアソン比を考慮すると、明らかに成膜温度で面内と面外の格子定数がずれた位置から変化しており、成膜温度で歪みが緩和しておらず、SRO/STO との負の格子ミスマッチによる圧縮歪みを受けている。今回の膜厚領域では SRO/STO 上の BST 薄膜のミスフイット転移の入る臨界膜厚は超えているはずであるが[39]-[42]、成長様式の違いによって歪みの緩和速度が変化することが報告されている[40]。これは結晶性の高い薄膜では熱平衡状態に達せずに界面からの転移の導入が抑制されるからである[43]。よって、今回の場合も STO/TiO_2バッファー層による平滑な表面で BST は 2 次元的な成長モードをとり、歪みの緩和が抑制されていると考えられる。さらに、面外方向の格子定数も面内方向の格子定数とポアソン比から予測される直線上で変化している。また、200°C より低温での面外方向の格子定数の増加は、この温度付近で強誘電相転移し、自発分極の自歪みによって起きているのであろう。

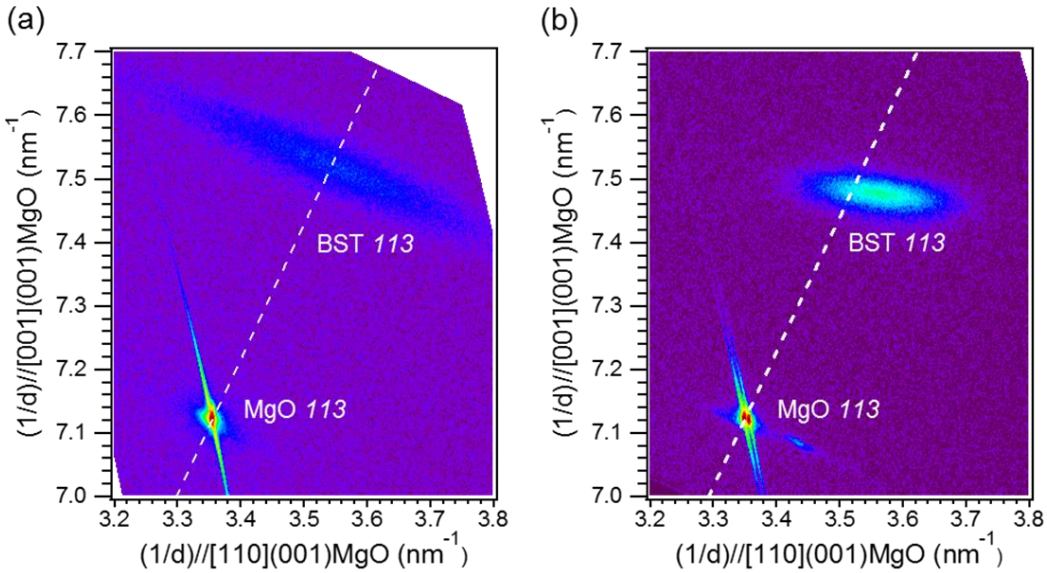

Fig. 4.10. XRD reciprocal space maps around BST 113 for the films (a) without and (b) with a STO/TiO_2 buffer layer (BL). Dashed lines correspond to cubic lattices.

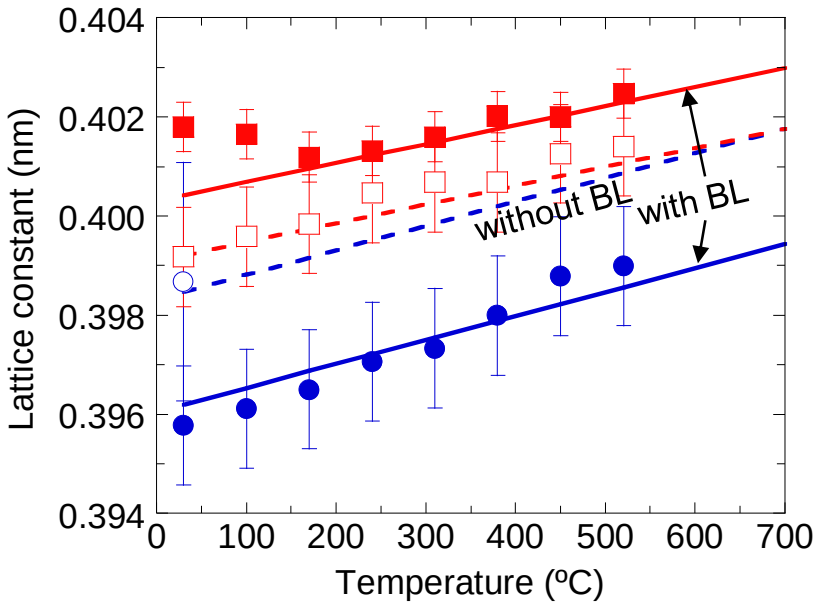

Fig. 4.11. Temperature dependence of in-plane (○, ●) and out-of-plane (□, ■) lattice constants for BST films without (○, □) and with (●, ■) a STO/TiO_2 buffer layer (BL). The slopes estimated on the basis of the assumption that the in-plane lattice constant follows the thermal expansion of the MgO substrate are also plotted by dashed and solid lines for the films without and with a BL, respectively.

4.4.3　$SrTiO_3/TiO_2$バッファー層導入が BST 薄膜の誘電特性に与える影響

次に、Fig. 4.12 に誘電率及び誘電損失の温度依存性の結果を示す。バッファー層を用いた場合と用いない場合の各 BST 膜の常誘電・強誘電相転移温度（T_0^*）は、誘電率が最大となる温度をT_0^*とすると、それぞれ 247°C、23°C となった。バルクの相転移温度 T_0 がおよそ 27°C であるので、バッファー層を用いない BST では歪みがほとんど緩和しているため、バルクの T_0 とほぼ等しくなっている[44]。一方で、 バッファー層を用いた BST では 200°C 以上バルクよりも相転移温度が上昇している。実際に、バッファー層を用いた BST 膜では室温で飽和した *P-E* ヒステリシスループが観測された。すなわち、T_0^*が増加したことにより、室温で強誘電相が安定化していることを示唆している。一方で、バッファー層を用いない BST 膜では測定温度の範囲では、結晶性の低さが原因と考えられるリーク電流の影響で飽和した *P-E* ヒステリシスループを観測することはできなかった。この圧縮歪みによる T_0 からの相転移温度の増加ΔT_0を式(2-20)で示したが、式(4-1)に再掲する[42]。

$$\Delta T_0 \equiv T_0^* - T_0 = 4\varepsilon_0 C \frac{Q_{1122}}{s_{1111}+s_{1122}} u_m \qquad (4\text{-}1)$$

ここで、ε_0, C, Q_{ijkl}, s_{ijkl}, u_mはそれぞれ真空の誘電率、キュリー・ワイス定数、電歪係数、弾性コンプライアンス、面内の歪み量を表す。Fig. 4.12 で示しているように、この理論式から予測される値と今回測定した実験値はおおよそ一致しており、この相転移温度の上昇は面内歪みによるものと言える。また、バッファー層の有無による誘電率の温度依存性のプロファイルを比べると、バッファー層を用いた BST 膜の方がT_0^*付近で非常に急峻な変化をしており、また誘電率の最大値もバッファー層を用いない場合に比べて非常に大きくなっている。ただし、周波数に対する誘電率の最大値が高周波側にシフトし、またその大きさも周波数に強く依存するリラクサー型強誘電体のような変化を示している。先行研究でも $DyScO_3$(110)や $NdGaO_3$(110)などの基板上で成長した大きな歪みを有する STO 薄膜が同様にこのような周波数依存性を示すことが報告されている[45]-[46]。

これまでの先行研究において、MgO 上で高品質なエピタキシャル薄膜の作製が報告されているが、多くの研究は面内の誘電特性を向上させることを目的としている[1]-[13]。一方で、面外方向、すなわち膜厚方向の誘電特性を向上させることは、特に以下の 2 つの理由で困難である[14]-[16]。1 つ目は、下部電極と膜との相互拡散の影響で高温成膜やアニールが困難なことである。2 つ目は、膜厚の減少に伴い基板界面の低誘電率層 (dead layer) の影響が大きくなり、面外方向の誘電率が減少する、いわゆるサイズ効果が存在することである[47]。これまでの先行研究で膜厚 300 nm 以下の MgO 上の BST の誘電率としては、面内方向で 6020[5]、面外方向で 600[15]が最大値として報告されており、面外方向の誘電率は面内方向に比べてお

およそ 1/10 程度になることが報告されている。よって、MgO 上の膜厚 300 nm 以下の BST 膜の面外方向の誘電率としては、これまでの報告例の中で最大の値が得られた。この誘電率の増加は、STO/TiO_2 バッファー層を導入したことで BST の結晶性が向上したためと考えられる。式(2-18)から EO 係数は誘電率に比例するため、相転移温度で 1000 を超える誘電率は EO 特性の向上に寄与すると期待できる。

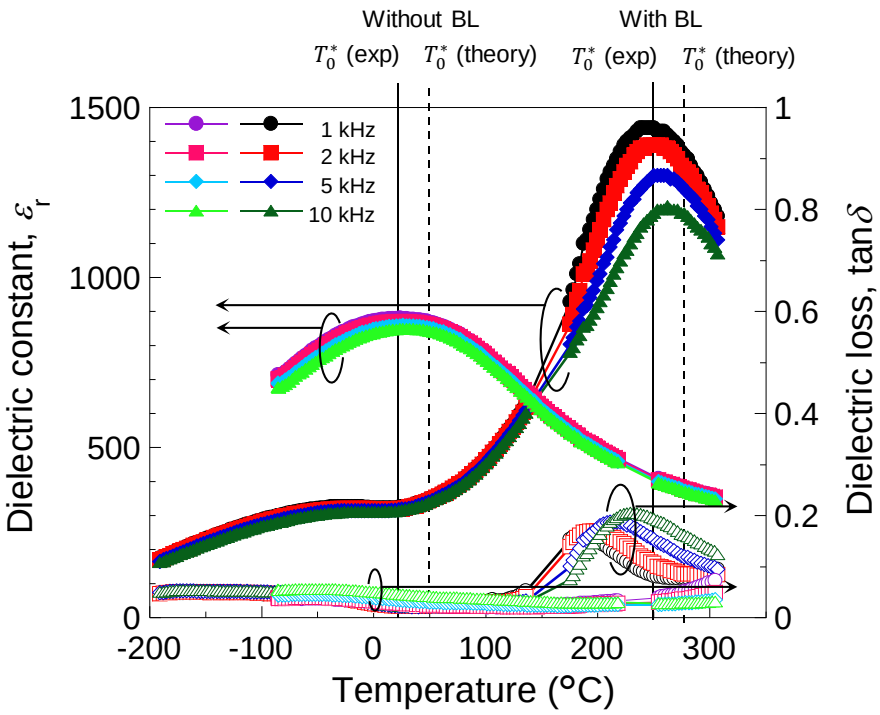

Fig. 4.12. Temperature dependences of dielectric constant ε_r and dielectric loss tanδ for the BST films with and without a STO/TiO_2 buffer layer (BL). The experimentally observed T_0^* values, at which ε_r peaked, are shown by solid lines. In addition, the theoretically predicted T_0^* values estimated from the measured strain are shown by dashed lines.

4.4.4　$SrTiO_3/TiO_2$ バッファー層導入が BST 薄膜の電気光学特性に与える影響

Fig 4.13 に室温における変調強度の DC 電界依存性を示す。バッファー層の有無によらず DC 電界の掃引によって 180º の位相の変化が起きており、分極反転が起きていることが確認できる。(a)のバッファー層を用いない BST については変調強度に 0 kV/cm 付近で第 2 章で説明した「hump」が存在する。4.4.3 節で示したように、バッファー層を用いない BST は相転移温度が室温付近にあるために、室温では強誘電性を失いかけており、バタフライカーブの交差する点から急峻に変調強度が増加している。さらに、DC 電界の増加に対して変調強度が減少しており、電界誘起の効果が無視できない可能性がある。一方で、(b)の 247°C に相転移温度を有するバッファー層を用いた BST は DC 電界の変化に対してほとんど変化が無い。これは第 2 章で議論したように、バッファー層を用いた BST は室温でも大きな歪みが残留しており、歪みによって相転移温度が高温側にシフトしていることが関係している。(a)、(b)の結果を比べると、変調強度は相転移温度が室温付近の(a)が(b)よりも大きく、ヒステリシスの幅はより相転移温度の高い(b)でより広い。しかし、両者の膜の相転移温度は大きく異なるため、第 2 章で示したように結晶性の向上が EO 特性に及ぼす影響は相転移温度付近の EO 応答を比較する必要がある。よって、薄膜の組成を制御することで目的の達成が期待できる。このように電気的にリークが大きく、*P-E* ヒステリシスループを測定することが困難な試料でも光学的にはヒステリシスループが測定できることは本光学測定手法の興味深い点である。

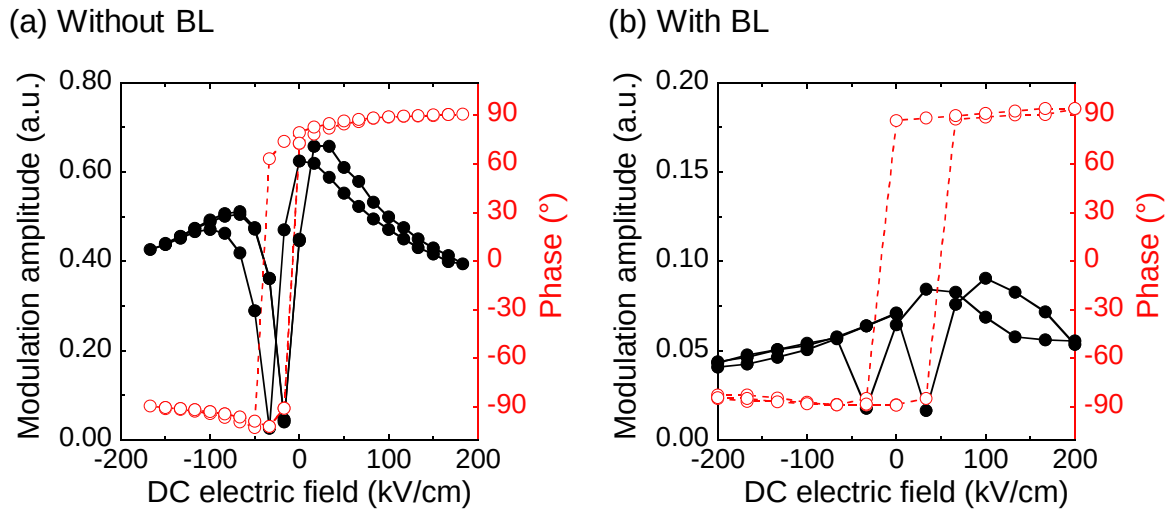

Fig. 4.13. DC electric field dependence of the modulation amplitude for BST films with and without a STO/TiO_2 buffer layer (BL) at room temperature.

4.5 結論

本章では、TiO_2、STO 単結晶ターゲットを用いて、MgO 上で意図的に STO の初期成長面を制御することで、結晶性が高く、平滑な STO/TiO_2 バッファー層を作製した。この STO/TiO_2 バッファー層を導入することで、ペロブスカイト構造の SRO 及び BST の 2 次元的なエピタキシャル成長が促進され、バッファー層を用いずに MgO 直上で作製した場合に比べて、高い結晶性かつ平滑な BST/SRO エピタキシャル薄膜を作製することができた。また、この STO/TiO_2 バッファー層を導入した BST 膜は SRO/STO 上で歪みの緩和が抑制されたことで、圧縮歪み状態にあり、相転移温度がバルクに比べて高温側に 200°C 以上シフトした。さらに、結晶性が向上したことで誘電率も 1000 以上の値を示し、大幅に増加した。

このように第一原子層制御した STO/TiO_2 バッファー層を導入したことで、MgO 上で高い結晶性でかつ平滑なエピタキシャル薄膜を作製した。STO/TiO_2 バッファー層を導入した BST 薄膜の RMS 表面粗さは 1.39 nm、RHEED 像からは 2 次元的な成長を示すストリークパターンを示し、原子層レベルで平滑である。この STO/TiO_2 バッファー層は PLZT をはじめ他の材料系でも適用が可能であり、また成膜条件をさらに最適化することでより高品質な薄膜を作製できる可能性がある。また、このアプローチは STO 以外のペロブスカイト構造の強誘電体や全く別の材料系にも応用できる可能性があり、次世代の EO デバイスへの応用が期待できる。

参考文献

[1] C. J. G. Meyers, C. R. Freeze, S. Stemmer, and R. A. York, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 112902 (2016).

[2] C. L. Chen, J. Shen, S. Y. Chen, G. P. Luo, C. W. Chu, F. A. Miranda, F. W. Van Keuls, J. C. Jiang, E. I. Meletis, and H. Y. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 652 (2001).

[3] A. Ghalem, M. Rammal, L. Huitema, A. Crunteanu, V. Madrangeas, P. Dutheil, F. D.-Bouchiat, P. Marchet, C. Champeaux, L. Trupina, L. Nedelcu, and M. G. Banciu, *IEEE Microwave Wireless Compon. Lett.* **26**, 504 (2016).

[4] R. Thielsch, K. Kaemmer, B. Holzapfel, L. Schultz, *Thin Solid Films* **301**, 203 (1997).

[5] C. M. Carlson, T. V. Rivkin, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. S. Ginley, A. B. Kozyrev, V. N. Oshadchy, and A. S. Pavlov, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1920 (2000).

[6] L. Z. Cao, Q. D. Meng, W. Y. Fu, S. F. Wang, M. Lei, B. L. Cheng, Y. L. Zhou, Z. H. Chen, *Physica B* **393**, 175 (2007).

[7] N. Navi, J. S. Horwitz, R. C. Y. Auyeung, S. B. Qadri, H.-D. Wu, *Thin Solid Films* **510**, 115 (2006).

[8] H. Wang, Y. Bian, B. Shen, and J. Zhai, *J. Electron. Mater.* **42**, 988 (2013).

[9] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. A* **70**, 313 (2000).

[10] W. Chang, C. M. Gilmore, W.-J. Kim, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, S. B. Qadri, D. B. Chirsey, and J. S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* **87**, 3044 (2000).

[11] H. Li, A. L. Roytburd, S. P. Alpay, T. D. Tran, L. S.-Riba, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).

[12] B. H. Park, E. J. Peterson, Q. X. Jia, J. Lee, X. Zeng, W. Si, and X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 533 (2001).

[13] L. M. B. Alldredge, W. Chang, S. W. Kirchoefer, and J. M. Pond, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 052904 (2009).

[14] L. J. Sinnamon, J. McAneney, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 736 (2003).

[15] L. J. Sinnamon, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 889 (2002).

[16] A. Lookman, R. M. Bowman, J. M. Gregg, J. Kut, S. Rios, M. Dawber, A. Ruediger, and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 555 (2004).

[17] T. Delage, C. Champeauxa, A. Catherinota, J. F. Seauxb, V. Madrangeasb, and D. Crosb, *Thin Solid Films* **453**, 279 (2004).

[18] Y. J. Wu, N. Wang, S. Y. Wu, and X. M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1343 (2011).

[19] D. Rytz, B. A. Wechsler, K. W. Kirby, and C. C. Nelson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 622 (1985).

[20] J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. Van Uitert, and S. H. Wemple, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 141 (1964).

[21] P. Bernaconi, M. Zgonik, and P. Günter, *J. Appl. Phys.* **78**, 2651 (1995).

[22] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlesser, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, and X. Wu, *Phys. Rev. B* **50**, 5941 (1994).

[23] I. P. Kaminow and E. H. Turner, *Appl. Opt.* **5**, 1612 (1966).

[24] Y. Fuji and T. Sakudo, *J. Appl. Phys.* **41**, 4118 (1970).

[25] D. Y. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Opt.* **45**, 1972 (2006).

[26] D. Y. Wang, J. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *J. Appl. Phys.* **101**, 043515 (2007).

[27] P. Tang, A. L. Meier, and D. J. Towner, B. W. Wessels, *Opt. Lett.* **30**, 254 (2005).

[28] D.-Y. Wang, K. P. Lor, K. K. Chung, H. P. Chan, K. S. Chiang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Thin Solid Films* **510**, 329 (2006).

[29] R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, and J. H. Harding, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2741 (1994).

[30] T. Yamada, P. Muralt, V. O. Sherman, C. S. Sandu, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142911 (2007).

[31] T. Yamada, *Jpn. J. Ceram. Soc.* **119**, 261 (2011).

[32] T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4815 (2003).

[33] S. R. C. McMitchell, Y. Y. Tse, H. Bouyanfif, T. J. Jackson, I. P. Jones, and M. J. Lancaster, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 174102 (2009).

[34] Y. Y. Tse, S. R. C. McMitchell, T. J. Jackson, I. P. Jones, and A. Genc, *J. Phys.: Conf. Series* **241**, 012040 (2010).

[35] Y. Y. Tse, S. R. C. McMitchell, T. J. Jackson, I. P. Jones, and A. Genc, *Thin Solid Films* **520**, 3440 (2012).

[36] H. Li, H. Zheng, L. S.-Riba, R. Ramesh, I. Naumov, and K. Rabe, *Appl Phys. Lett.* **81**, 4398 (2002).

[37] P. Cásek, S. B.-Russo, F. Finocchi, and C. Noguera, *Phys. Rev. B* **69**, 085411 (2004).

[38] L. S. -J. Peng, X. X. Xi, B. H. Moeckly, S. P. Alpay, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4592 (2003).

[39] A. Sharma, Z. -G. Ban, S. P. Alpay, J. V. Mantese, *J. Appl. Phys.* **95**, 3618 (2004).

[40] T. Yamada, T. Kamo, H. Funakubo, D. Su, and T. Iijima, *J. Appl. Phys.* **109**, 091605 (2011).

[41] G. Rijnders, D. H. A. Blank, J. Choi, and C.-B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 505 (2004).

[42] Z. -G. Ban and S. P. Alpay, *J. Appl. Phys.* **91**, 9288 (2002).

[43] Y. B. Chen, H. P. Sun, M. B. Katz, X. Q. Pan, K. J. Choi, H. W. Jang, and C. B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252906 (2007).

[44] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, and J. D. Baniecki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2129 (1999).

[45] M. D. Biegalski, Y. Jia, D. G. Schlom, S. T.-McKinstry, S. K. Streiffer, V. Sherman, R. Uecker, and P. Reiche, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192907 (2006).

[46] H. W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M. D. Biegalski, P. Maksymovych, C. W. Bark, C. T. Nelson, C. M. Folkman, S. H. Baek, N. Balke, C. M. Brooks, D. A. Tenne, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, S. V. Kalinin, V. Gopalan, and C. B. Eom, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 197601 (2010).

[47] A. K. Tagantsev, Size effects in ferroelectric-containing structures, *Encyclopedia of materials: science and technology*, 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, 2011).

第 5 章
MgO 上における
エピタキシャル薄膜の創製Ⅱ：
2 段階成膜法による Pb(Zr, Ti)O_3 基
薄膜の島状成長の抑制

本章では、低温バッファー層を用いる 2 段階成膜法によりリラクサー型の強誘電体である (Pb, La)(Zr, Ti)O_3 (PLZT) 薄膜を MgO(001)基板、また比較として STO(001)基板上に作製した。この 2 段階成膜法によって作製した PLZT 薄膜と、通常の 1 段階成膜法によって作製した PLZT 薄膜を結晶性や表面状態の観点などから比較し、2 段階成膜法が成長や特性にどのような影響を与えるかを考察し、その有用性を議論する。

5.1 緒言

以下では $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PLZT) の組成は、例えば x = 0.09、y = 0.65 である $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ を PLZT(9/65/35)などと表記する。第 1 章で述べたように、Pb 系の強誘電体材料は高い EO 係数を持つことから薄膜 EO デバイスとしての応用が期待されている[1]-[9]。しかし、PLZT や $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$x$$PbTiO_3$ (PMN-PT) などの代表的な Pb 系の強誘電体薄膜では、ヒロックと呼ばれる突起が形成されることや、3 次元的に島状成長が起きやすいため、表面粗さが大きくなり、光学応用の要求を満たす程度の高品質な薄膜を作製することは通常の物理気相成長では困難である[10]-[16]。Fig. 5.1(a)に Tyunina らによって PLD 法によって作製された PLZT(0/65/35)/$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO)/MgO(001) 薄膜[11]、Fig. 5.1(b)に

Scarisoreanu らによって PLD 法により作製された PLZT(9/65/35)/Ti/Si(001)薄膜の SEM 像をそれぞれ示す[12]。(a)については、膜全体に高密度に島が成長しており、所々に大きな島も見える。(b)についてもピラミッド状のグレインが高密度に島状成長している。また、Shinozaki らはスチールマスクを用いたダブルパルス励起 PLD 法[v]により Si 基板上の PMN-PT 薄膜において結晶性の高い緻密な膜を作製し、EO 係数の向上を報告しているが、依然島は残っており表面粗さは低減できていない[10]。よって、PLZT 薄膜において島状成長を抑制し、表面粗さを抑えるためには通常の 1 段階成膜法ではない新たな手法が必要である。

そこで、本研究ではこの問題を解決するために次節で説明する 2 段階成膜法を提案する。実用基板である MgO 基板上及び比較として PLZT と同じ結晶構造を有する STO 基板上に、通常の 1 段階成膜法と 2 段階成膜法で PLZT 薄膜を作製し、結晶性や表面粗さ等の観点から、本手法の有用性を検討する。

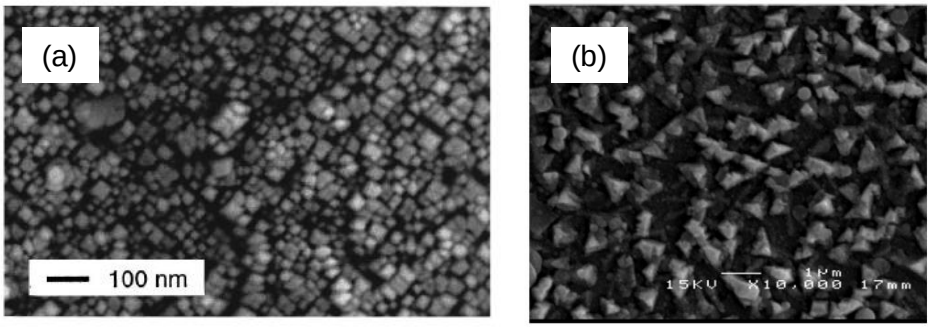

Fig. 5.1. SEM plane view images of (a) a PLZT(0/65/35) film grown on LSCO/MgO(001) by Tyunina et al. [11] and (b) a PLZT(9/65/35) film grown on Ti/Si(001) by Scarisoreanu et al[12]. Both films were fabricated by PLD.

[v] Nd;YAG レーザーとエキシマレーザーの 2 つのレーザー光源を用いる成膜法の意味で用いている。

5.2　実験方法

5.2.1　2 段階成膜法

Fig.5.2 に通常の 1 段階成膜法と本実験で用いた 2 段階成膜法における、成膜温度プロファイルと成長様式の模式図を示す。まず、薄膜の島状成長発生のメカニズムについて考察する。1 段階成膜法の PLZT 薄膜は、臨界膜厚までは 2 次元的なコヒーレント成長をし、基板と薄膜の格子定数や熱膨張係数のミスマッチによって発生する歪みを緩和するために、島状に成長し、その島のエッジもしくは島同士の結合過程で転移を形成することで歪みを緩和すると考えられている[17]-[18]。そのため、この歪みを薄膜成長初期過程において緩和させることができれば、薄膜はその後歪みを緩和させるために島状成長する必要が無い。よって、この問題を解決するために、GaAs などの半導体薄膜で実績があり、強誘電体膜にも応用例がある 2 段階成膜法に着目した[19]-[23]。この手法は、まず結晶化するかしないかの低温で結晶性の悪い転移を多量に含んだ初期層を数 nm 堆積させる。低温では核成長よりも核生成が促進され、膜厚が薄いためにこの初期層は基板全体で均一に覆われる。次に、1 段階成膜と同じエピタキシャル成長温度に上げ、しばらく保持する。この段階で結晶化が促進されるとともに、転移が基板・薄膜界面に閉じ込められ、歪みが完全に緩和する。この平滑かつ結晶性の高い初期層の上でさらに成膜を続けることで、島状成長を抑制し、表面粗さを低減できると考えた。

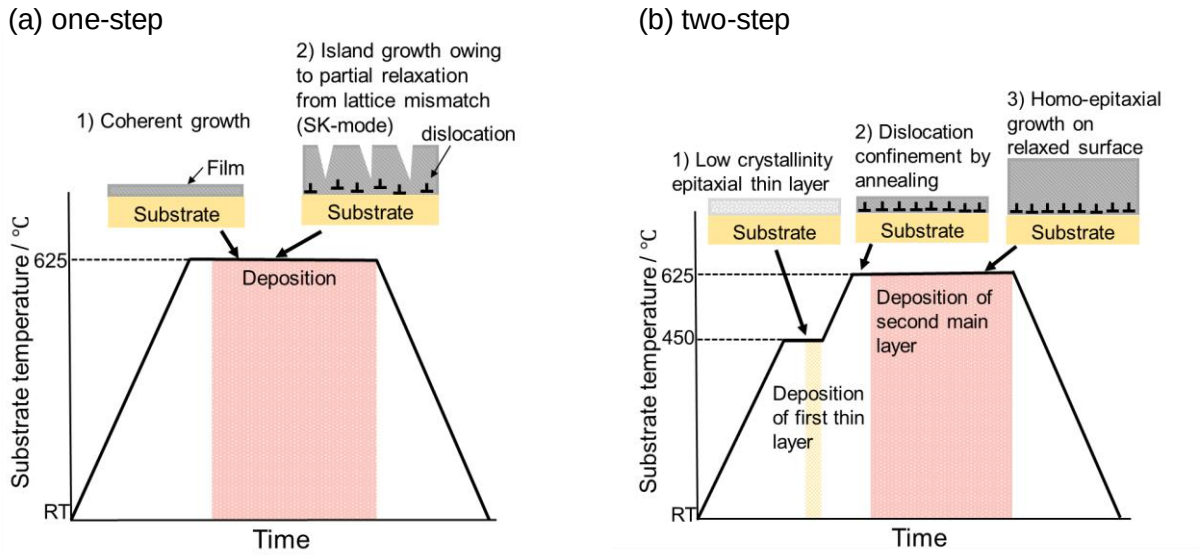

Fig. 5.2. Temperature profiles of (a) one- and (b) two-step-growth processes for PLZT films. Predicted growth behaviors for PLZT films are also schematically illustrated in the figure.

5.2.2　実験方法

PLZT ターゲットの作製

Fig. 5.3 に Hartling らによって報告された PLZT のバルクの状態図を示す[24]。立方晶、正方晶、菱面体晶の 3 相が接する相境界付近の組成で大きな EO 効果が発現することが報告されている。そこで、バルクで大きな EO 効果を示す PLZT(9/65/35)組成をターゲットの組成に選択した。PLZT ターゲットは、市販の PbO、TiO_2、ZrO_2、La_2O_3 粉末 (いずれもレアメタリック) を PbO 5 mol%過剰にして、目的の組成になるように混合した後、800 °C、1 時間の仮焼を行った。再度粉砕・混合を行い、スパークプラズマ焼結法で 900 °C、15 分間焼結して作製した。ここで、La_2O_3 については潮解性を持つため、1000 °C、2 時間の乾燥処理を行った直後に秤量を行った。

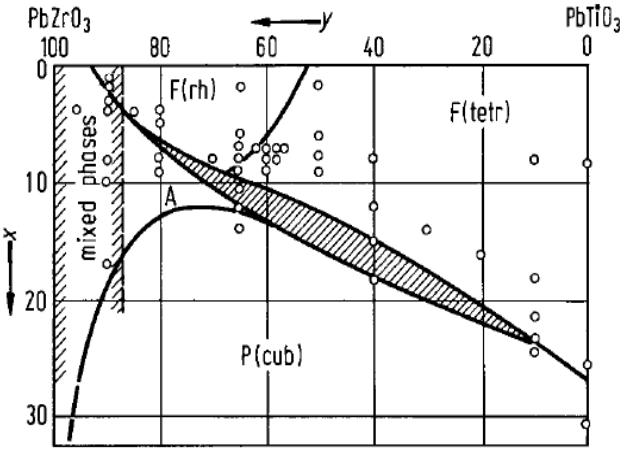

Fig. 5.3. Phase diagram of PLZT system by Hartling et al[24].

薄膜の作製

薄膜の作製は、PLD 法を用いて Table 5.1 の条件で単結晶 STO(001)及び単結晶 MgO(001)基板に下部電極として SRO を成膜した後、Fig. 5.2 の温度プロファイルで PLZT を成膜した。1 段階成膜では基板温度 625°C、酸素分圧 200 mTorr で成膜を行った。2 段階成膜は 1 段階目の低温を 450°C で 6 nm 成膜し、高温の 625℃に上げ、15 分程度保持した後、その温度で成膜を継続した。初期層の厚さは先行研究の結果を参考に歪みを効果的に緩和でき、表面粗さを抑えることを目的に決定した[23]。酸素分圧は全ての領域で 200 mTorr である。また、1 段階と 2 段階で全体の膜厚は同一である。そして、電子ビーム蒸着法により直径 100 μm、厚さ 50 nm の白金層を上部電極としてこれらの膜上に蒸着した。

Table 5.1. Deposition conditions for films on STO(001) and MgO(001).

Laser Substrate	KrF excimer laser (λ = 248 nm) STO(001), MgO(001)		
Target	SRO tablet	Sintered PLZT (9/65/35)	
		One-step	Two-step
Substrate temperature (°C)	700	625	1st: 450 2nd: 625
Oxygen pressure (mTorr)	200	200	200
Laser energy (mJ)	59.4	59.4	59.4
Repetation rate (Hz)	10	10	10
Target-Substrate distance (mm)	37	37	37
Film tchickness (nm)	60	170~190	1st: 6 Total: 170~190

解析・評価

薄膜の結晶構造や配向性、歪みの評価には、XRD、薄膜の微構造と表面状態の評価には、SEM、AFM、RHEED を用いた。強誘電特性の評価には、LCR メーター、強誘電テスタを用い、光学特性の評価は波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを使ったプリズムカプラ (Metricon Corporation、Model 2010) で行った。

5.3　実験結果

5.3.1　1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の構造

Fig. 5.4 と Fig. 5.5 にそれぞれ SRO/STO 上と SRO/MgO 上の 1 段階と 2 段階成長の PLZT 薄膜の XRD $2\theta/\omega$ 測定の結果を示す。どちらの基板についても 1 段階成長膜、2 段階成長膜ともに異相・異配向の無いペロブスカイト構造の{001}配向膜であり、両者のピーク位置に大きな違いは無かった。

次に、Fig. 5.6 に SRO/STO 上の 1 段階及び、2 段階成長 PLZT 膜の PLZT(110)及び STO(110)方向の XRD ϕ スキャン測定の結果を示す。どちらの膜についても基板の 4 回対称と同じ位置にピークが出ており、PLZT[100]||STO[100]の cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長していることが分かった。また、MgO 基板上についても PLZT[100]||MgO[100]の関係でエピタキシャル成長していることを確認した。

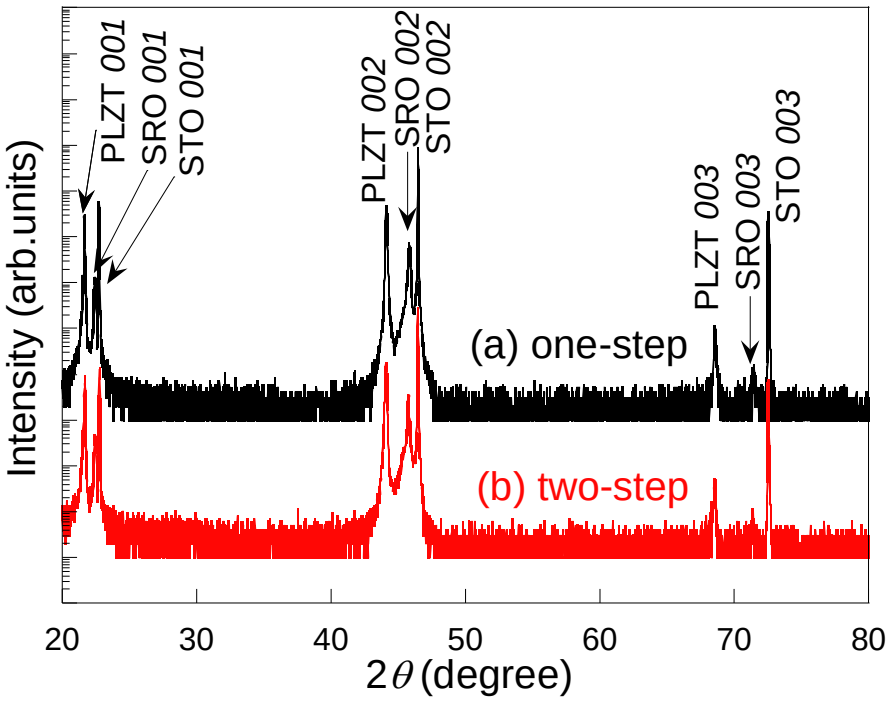

Fig. 5.4. XRD $2\theta/\omega$ patterns for PLZT films deposited on SRO/STO(001) by (a) one- and (b) two-step growth processes. The pseudocubic Miller index is used for PLZT and SRO.

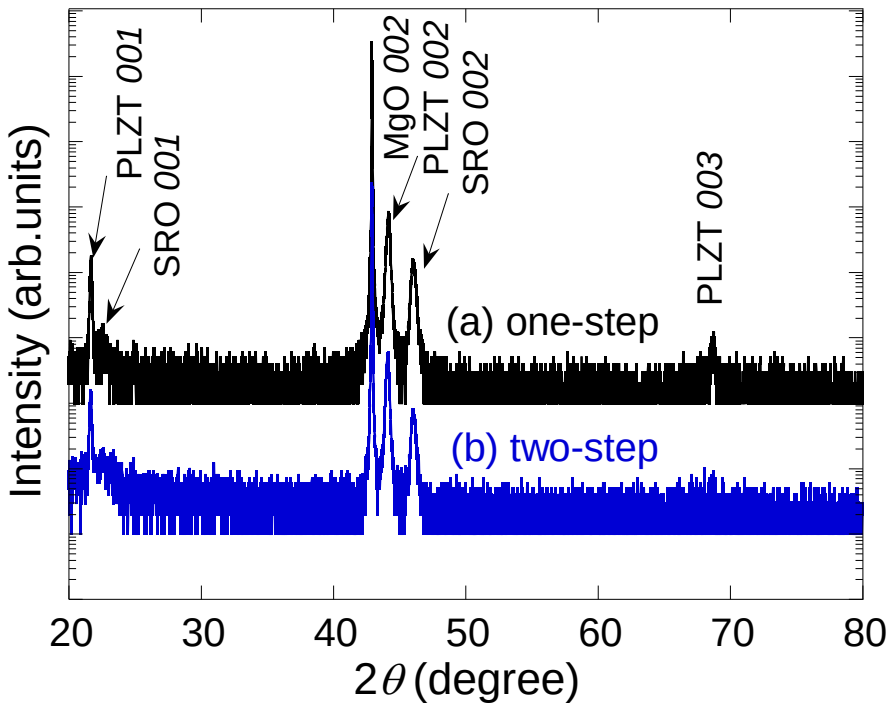

Fig. 5.5. XRD $2\theta/\omega$ patterns for PLZT films deposited on SRO/MgO(001) by (a) one- and (b) two-step growth processes. The pseudocubic Miller index is used for PLZT and SRO.

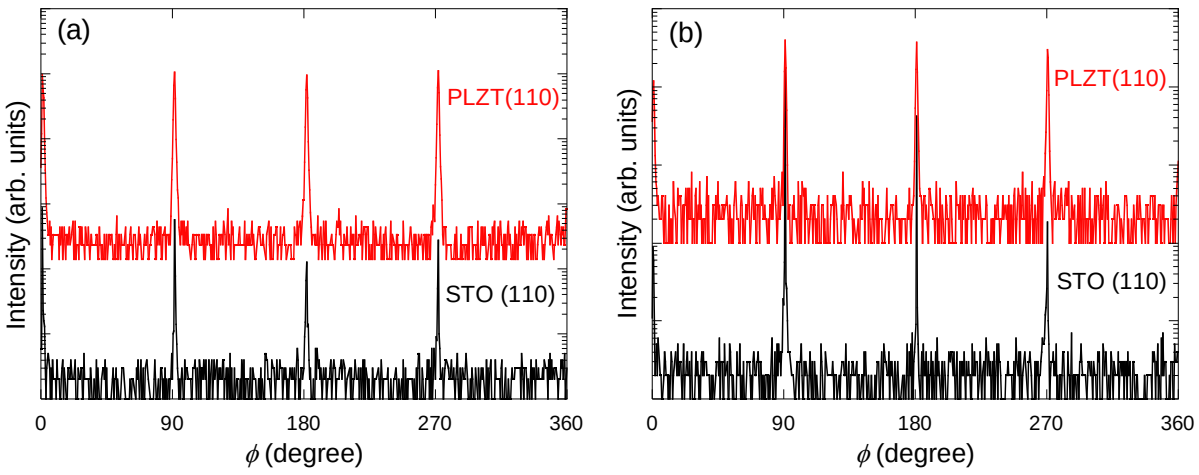

Fig. 5.6. XRD ϕ scans for PLZT (110) and STO (110) of PLZT films deposited on SRO/STO(001) by (a) one- and (b) two-step growth processes.

次に、薄膜の結晶性を確かめるために、Fig.5.7(a)に STO 基板上、Fig.5.7(b)に MgO 基板上の 1 段階及び、2 段階成長 PLZT 膜の XRD ω スキャン測定の結果を示す。また、各ピークの FWHM を Table 5.2 に示す。どちらの基板でも 1 段階と 2 段階で半値幅の違いはほとんど見られなかった。2 段階成膜でははじめに結晶性の低い低温バッファー層を用いるため、結晶性が低下する可能性があるが、今回の実験では結晶性は低下することなく、むしろわずかに向上しているようにも見える。これは高温アニールによって結晶性が回復し、平滑なエピタキシャル層ができるというシナリオを支持している。STO 基板上については、0.03~0.04 と過去の報告例と比較しても非常に小さな値で、高い結晶性の PLZT 膜が形成されていることが分かった[25]。一方、MgO 基板上については、0.95~1.01 と STO 基板上と比べて 1 桁以上大きな値となった。この原因としては、基板の種類により PLZT 薄膜との格子定数や熱膨張係数のミスマッチの大きさが異なることが挙げられるが、MgO よりも STO の方がこれらのミスマッチは大きいので考えにくい[26]。Table 5.2 から、PLZT の半値幅は SRO の半値幅に等しく、SRO 成膜の段階で結晶性は低下している。SRO は PLZT と同様なペロブスカイト構造であるので、同じペロブスカイト構造の STO 基板とは格子ミスマッチも小さく、非常にマッチングが良い。一方で、MgO は岩塩構造であるため、この上にペロブスカイト構造の SRO を積層しようとすると、配置の違いによる化学的なミスマッチが起こり、SRO の不整合性は大きくなる。このように基板と薄膜で結晶構造が異なると、薄膜のエピタキシャル成長や高い結晶性を維持することは困難となる。

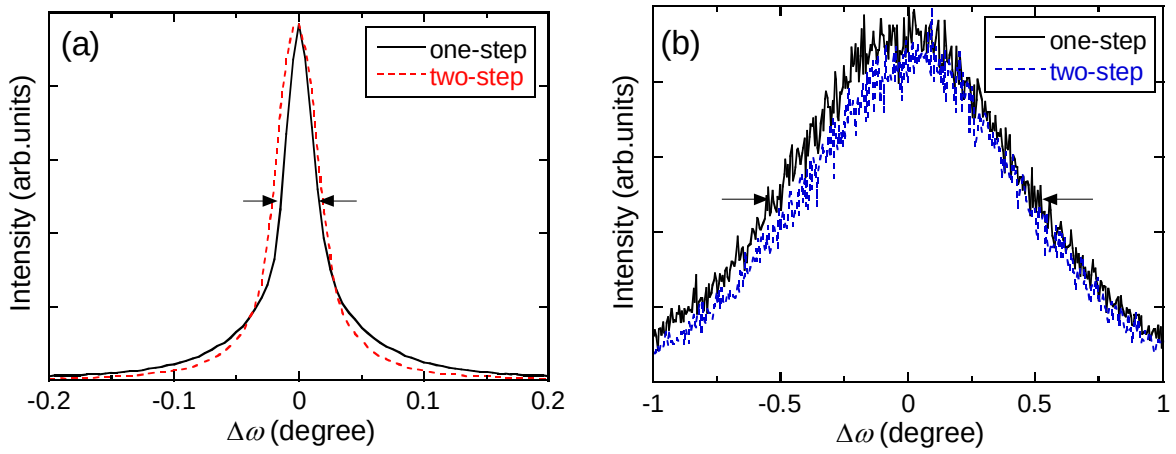

Fig. 5.7. XRD ω scans for PLZT (002) of PLZT films deposited on (a)SRO/STO and (b)SRO/MgO by one- and two-step growth processes.

Table 5.2. FWHM of rocking curves for PLZT films deposited on SRO/STO(001) and SRO/MgO(001) by one- and two-step growth processes. The values for PLZT(002), SRO(002), STO(002), and MgO(002) are listed.

FWHM (º)	STO substrate		MgO substrate	
	One-step growth	Two-step growth	One-step growth	Two-step growth
Substrate	0.02	0.02	0.02	0.01
SRO	0.04	0.04	0.89	0.92
PLZT	0.04	0.03	1.01	0.95

次に、1 段階成長と 2 段階成長における膜の成長過程を明らかにするために、Fig. 5.8 に STO 基板、Fig. 5.9 に MgO 基板上の膜について、STO[110]及び MgO[110]方向からの RHEED 像を示す。まず、Fig. 5.8 の STO 基板の結果を説明する。(a)の PLZT 成膜前の SRO の段階では明瞭な同心円上の反射スポットが見えており、原子層レベルで平滑な表面である。(b)の 1 段階成長の PLZT 膜では、等間隔のスポットパターンが見えており、XRD の測定結果同様にエピタキシャル成長していることが確認できる。また、透過回折によるスポットパターンであることから、凹凸のある表面形状であると考えられる。(c)は 2 段階成長膜の各段階の RHEED 像であり、(c-1)の低温における 1 段階目の成膜後では、ややぼやけたストリーク状のスポットが見えており、比較的平滑なエピタキシャル層が形成されていると考えられる。次の(c-2)の高温に昇温後、ややスポットが明瞭になっており、この段階で結晶化が促進されたと考えられる。(c-3)の 2 段階目の成膜後の状態では 1 段階成膜のものと同様にエピタキシャル成長を示唆するスポットパターンであり、RHEED 観察の範囲では局所的に凹凸のある表面形状になっていると考えられる。

次に、Fig. 5.9 の MgO 基板では、(a)の 1 段階成長膜の RHEED パターンは STO と同様なスポットパターンであり、MgO 基板でも XRD の測定結果同様にエピタキシャル成長していることが確認できる。一方で、(b-1), (b-2)の初期層の回折パターンは STO と大きく異なり、リング状のパターンが見えかけており、STO 上よりも結晶性が悪く、乱れた構造となっていることが予想される。しかし、2 段階目の成膜後は 1 段階成長膜と同様のパターンが得られており、初期層の結晶性の低さは、2 段階目成膜後には回復していることが明らかになった。また、昇温前後での初期層の AFM 測定から昇温前に凹凸のあった表面が昇温後のアニールによって表面拡散が進行し、平滑となっていることが分かった。この平滑な初期層の上で成長することで PLZT の島状成長が抑制できると考えられる。

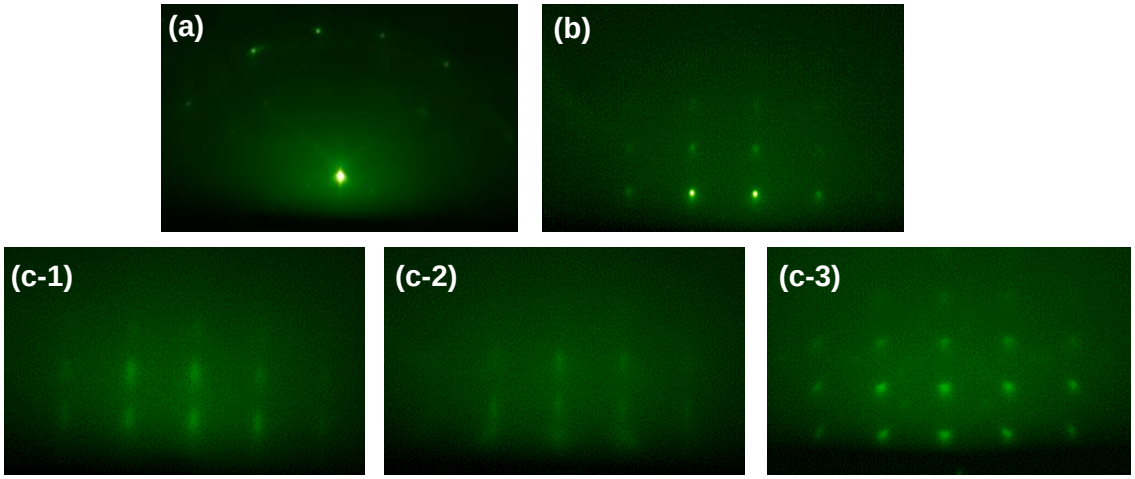

Fig. 5.8. RHEED images of PLZT films on SRO/STO(001) along the STO[110] azimuth; (a) 60- nm-thick SRO bottom electrode layer on STO before PLZT deposition, (b) one- and (c) two-step grown PLZT films. (c-1) and (c-2) show patterns of the first 6-nm-thick layer deposited at 450 °C, before and after heating to 625 °C, respectively. (c-3) shows a pattern from the film after depositing the second homo-epitaxial layer at 625 °C.

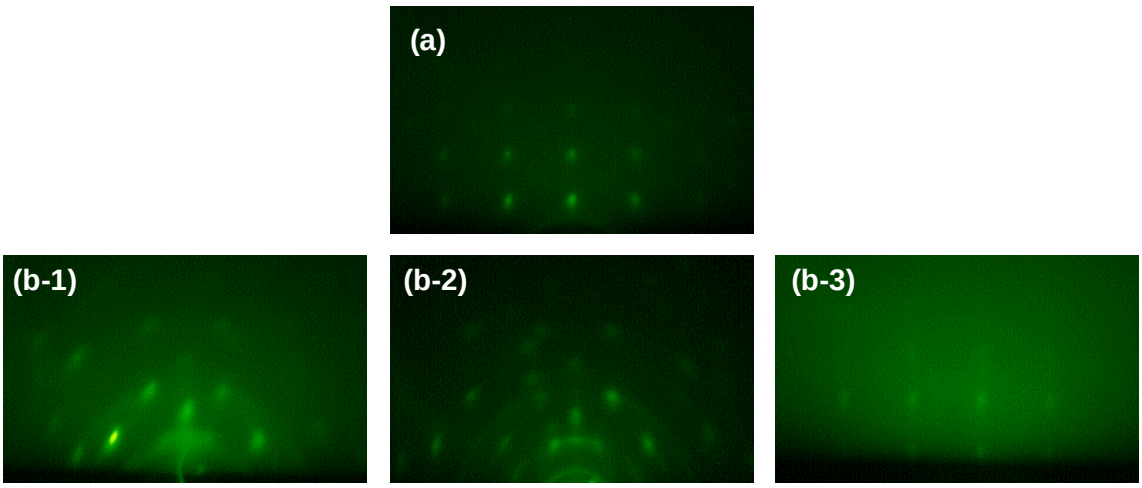

Fig. 5.9. RHEED images of PLZT films on SRO/MgO(001) along the MgO[110] azimuth; (a) one- and (b) two-step grown PLZT films. (b-1) and (b-2) show patterns of the first 6-nm-thick layer deposited at 450 °C, before and after heating to 625 °C, respectively. (b-3) shows a pattern from the film after depositing the second homo-epitaxial layer at 625 °C.

次に、表面の微構造を見るために、Fig. 5.10 に 1 段階と 2 段階成長膜の SEM 像を示す。(a)が STO 基板上、(b)が MgO 基板上を表す。(a-1)の STO 基板上の 1 段階成長膜は、基板の同一方向に沿って 100 nm 前後の大きさの立方体状の島が高密度に形成されている。このような島形状は Fig. 5.1 に示した先行研究でも報告されている[11]。一方で、(a-2)の 2 段階成長膜の方はこの範囲で見える島は形成されておらず、平滑な表面になっている。ただし、Fig. 5.8(c-3)のスポット状の RHEED 像から、この膜は原子層レベルでは平滑ではない。

次に、MgO 基板上の結果は、(b-1)の 1 段階成長膜は STO 基板上と同様に島状に成長している。ただし、STO 基板上と MgO 基板上では島の並んでいる方向が異なっているように見える。これは、基板種によって安定なファセット面が異なることなどが考えられるが、詳しい原因は分かっていない。また、(b-2)の 2 段階成長膜は、1 段階成長膜に比べて島の大きさが小さくなり、ランダムな方向を向いているが、STO 基板上とは異なり MgO 基板上では 2 段階成膜法を用いても島状成長は完全に抑制できなかった。これはロッキングカーブ測定結果で述べたように、膜と基板の格子定数や結晶構造が異なることによる SRO の結晶性の低さが原因であろう。この結果から、2 段階成膜法は STO 基板上の島状成長の抑制において極めて有効な方法であるが、MgO 基板上では完全な島状成長の抑制は困難なことが分かった。今後、成膜温度や初期層の厚みなどをより最適化することで MgO 上でもほぼ完全な島状成長の抑制が可能かを検討する必要がある。

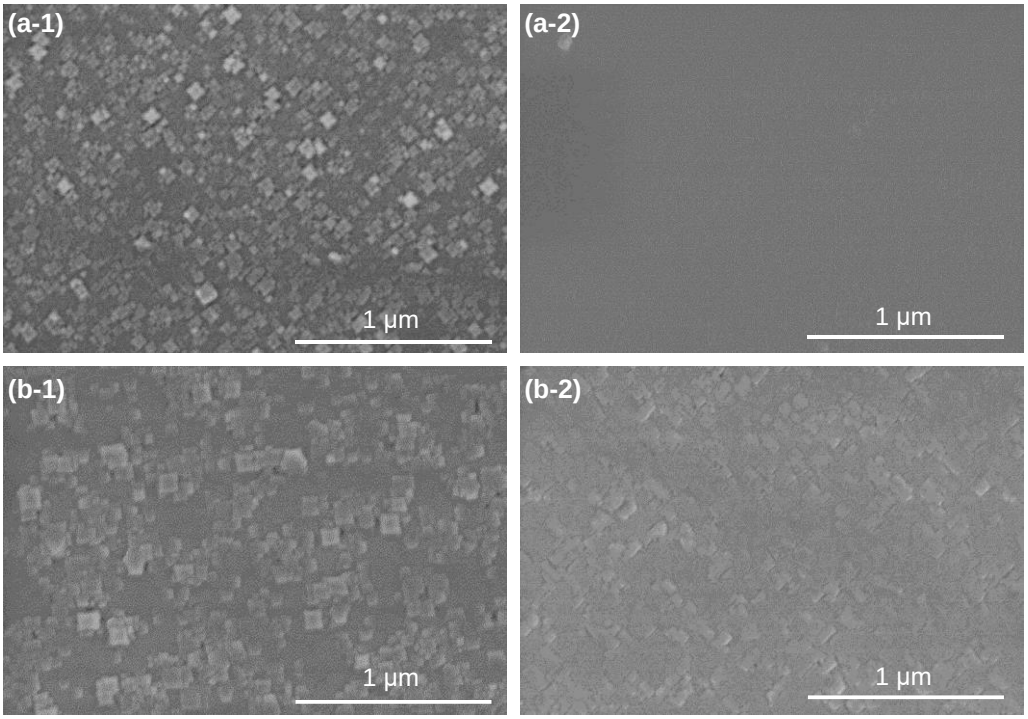

Fig. 5.10. SEM plane view images of PLZT films grown on SRO/STO(001) by one- (a-1) and two-step growth processes (a-2) and on SRO/MgO(001) films by one- (b-1) and two-step growth processes (b-2).

以上の XRD、RHEED、SEM の結果は、2 段階成膜の成長プロセスの仮説を支持するものである。低温で成膜された結晶性の低い初期層は高温に昇温後、基板と薄膜の界面に転移を閉じ込める。この初期層は平滑な表面を保ちつつ、基板と薄膜の格子ミスマッチによって発生する歪みを完全に緩和すると考えられる。さらに、この初期層上で薄膜の成長が継続することで、平滑な表面が形成される。ただし、MgO 基板上の場合、初期層の段階で結晶性が低くなっており、2 段階成膜法でも完全には島状成長を抑制できていない。一方で、1 段階成長膜の場合は、歪みの緩和速度が遅いため、臨界膜厚以上では Stranski-Krastanov 成長が支配的となり、3 次元的に島状に成長する。

5.3.2　1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の歪み及び表面粗さ

Fig. 5.11 に(a)STO 基板上、(b)MgO 基板上の 1 段階と 2 段階成長膜の XRD RSM を示す。また、Table 5.3 にそれぞれの PLZT 薄膜の格子定数の測定結果を示す。全ての膜でほぼ完全に歪みは緩和しており、緩和速度が異なる成膜法によって歪みの差異は観測されなかった。

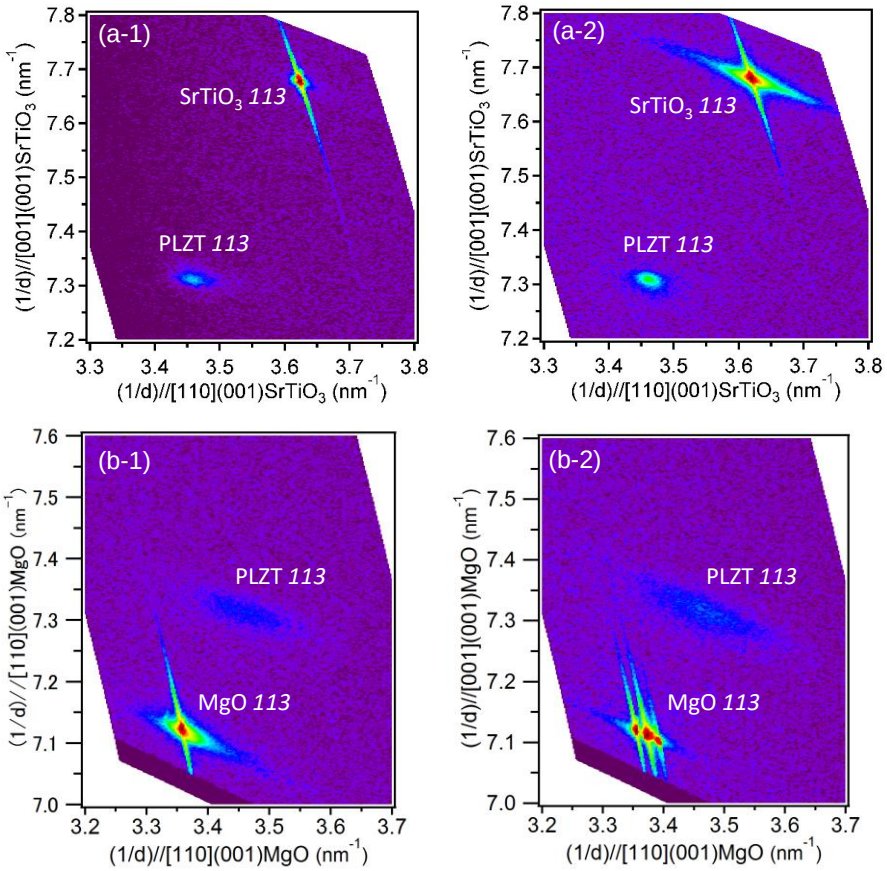

Fig. 5.11. XRD reciprocal space map for PLZT films deposited on (a) SRO/STO(001) and (b) SRO/MgO(001) by (1) one- and (2) two-step growth processes. Both films are fully relaxed from the lattice mismatch.

次に、2 段階成膜法による PLZT 薄膜の島状成長の抑制の効果を定量的に評価するために AFM によって表面粗さを評価した。Fig. 5.12 に各 PLZT 膜の 2×2 μm^2 の範囲で測定した AFM 像を示す。Fig. 5.10 の SEM 像と対応した表面形状になっている。Table 5.4 にこれらの薄膜の RMS 粗さの値を示す。どちらの基板でも 1 段階から 2 段階にすることで RMS 粗さの値は大きく減少した。特に、STO 基板上の膜については、RMS 粗さとして 0.36 nm と Nordeseth らが報告した RF マグネトロンスパッタで SRO/STO 上に作成した 150 nm の PLZT 膜の 0.9 nm と比較しても小さな値である[25]。Wessels らは導波路特性において、200 nm の厚さの膜に 2 nm の表面粗さがあると 2 dB/cm の伝搬損失があると報告しており、本実験で得られた粗さであれば、光導波路においてより少ない損失で光の伝搬を行える可能性がある[27]。しかし、目的の MgO 基板においては、2 段階成膜法を用いても RSM 粗さは 3.74 nm と大きく、大きな伝搬損失が生じることが予想される。

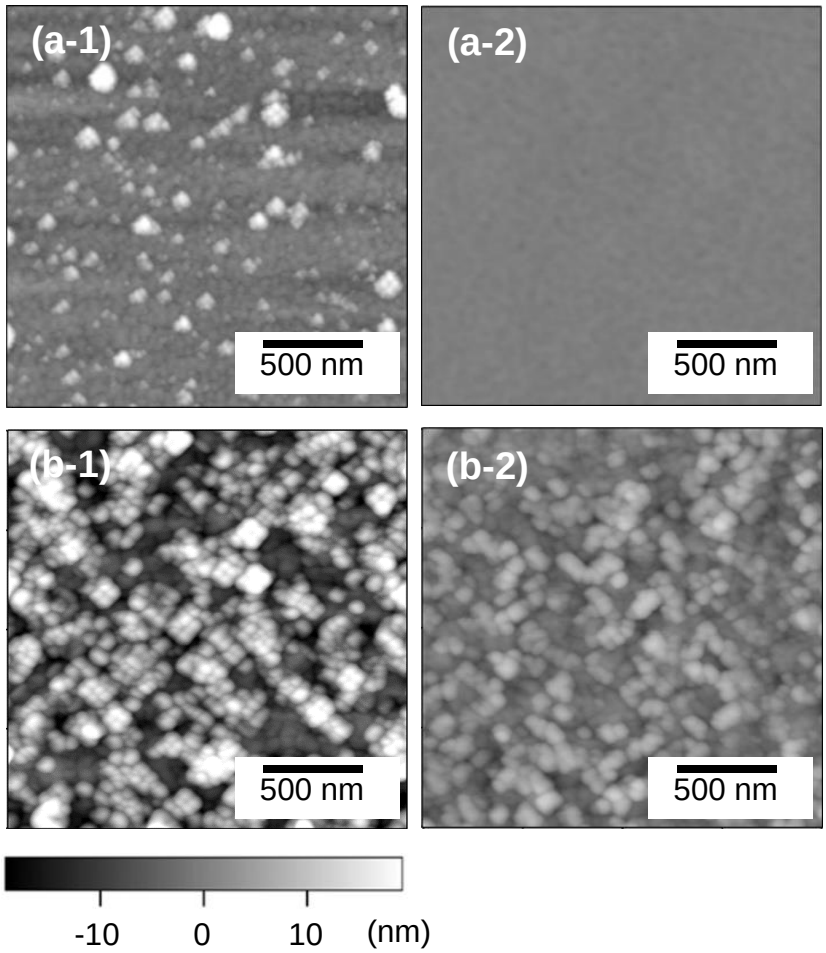

Fig. 5.12. AFM images (2 × 2 μm^2) for PLZT films grown on SRO/STO(001) by one- (a-1) and two-step growth processes (a-2) and on SRO/MgO(001) by one- (b-1) and two-step growth processes (b-2).

Table 5.3. Lattice parameters for PLZT films deposited on SRO/STO(001) and SRO/MgO(001) by one- and two-step growth processes. The values for in-plane and out-of-plane directions are listed.

Lattice parameter (Å)	STO substrate		MgO substrate	
	One-step growth	Two-step growth	One-step growth	Two-step growth
In-plane	4.087	4.084	4.089	4.092
Out-of-plane	4.104	4.105	4.104	4.104

Table 5.4. RMS surface roughness estimated from 2×2-μm^2 AFM scans of PLZT films deposited on SRO/STO(001) and SRO/MgO (001) by one- and two-step growth processes.

RMS surface roughness (nm)	One-step growth	Two-step growth
PLZT on SRO/STO	4.02	0.36
PLZT on SRO/MgO	9.46	3.74

5.3.3　1 段階及び 2 段階成膜法で作製した PLZT 薄膜の電気特性及び光学特性

次に、SRO/STO 上及び SRO/MgO 上の PLZT 薄膜の 10 kHz で測定した *P-E* ヒステリシスループ測定の結果を Fig. 5.13 に示す。全ての膜で細長いヒステリシスループとなっており、この組成の PLZT で典型的なリラクサー型の強誘電体の特性を表している[9], [28]。基板種の違いによって自発分極 (P_r) や抗電界 (E_c) の大きな違いは見られないが、どちらの基板上でも 2 段階成長膜の方が P_r がわずかに大きくなった。一般に強誘電体薄膜では歪みや結晶性が誘電特性に影響を及ぼすこと知られている[29]-[33]。XRD RSM の結果からどの膜も歪みはほぼ完全に緩和しており、また結晶性も変化が無いことから、これらの影響は考えにくいが、2 段階成膜によって歪みの急速な緩和が起こり、緻密で均一な膜が得られたことが関係している可能性がある。

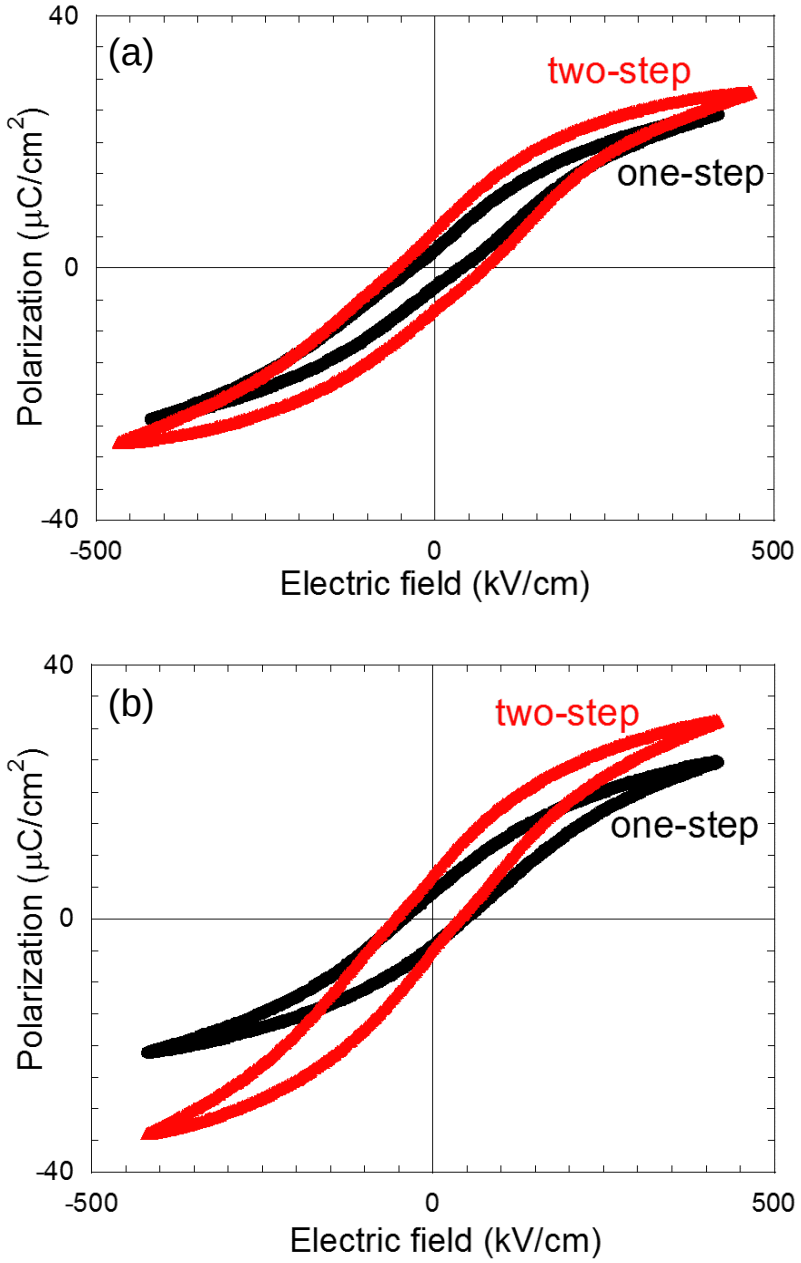

Fig. 5.13. *P–E* loops measured at 10 kHz for PLZT films on (a) SRO/STO(001) and (b) SRO/MgO(001) fabricated by one- and two-step growth processes.

最後に、プリズムカプラを用いて測定した 2 段階成長膜の屈折率の測定結果を Table 5.5 にバルクの PLZT の文献値と合わせて示す。どちらの膜でもバルクと同等の屈折率が得られ、光学的にバルクと同等の薄膜を作製することができた。

Table 5.5. Refractive indices *n* of PLZT films deposited on SRO/STO and SRO/MgO by two-step growth processes and reported values for bulk PLZTs.

Material	*n*	Ref.
Film on STO	2.50	
Film on MgO	2.41	
Bulk PLZT(10/65/35)	2.49	[34]
Bulk PLZT(9/65/35)	2.46	[35]

5.4　結論

本章では、MgO(001)基板上で PLZT 薄膜の島状成長を抑制するために、「低温で極薄い初期層を挿入し、その後高温のエピタキシャル温度で成膜を行う」2 段階の成膜法の有用性について検討した。基板の違いによる影響も明らかにするために、MgO(001)に加えて STO(001)基板上にも成膜を行い、それぞれについて 1 段階と 2 段階の成長膜の比較を行った。その結果、2 段階成膜法により、エピタキシーや結晶性を低下させることなく、島状成長を抑制し、平滑な表面を形成できることが明らかになった。MgO 基板上においては、その上の膜と SRO の結晶性が低いために、完全に PLZT の島状成長を抑制することはできず、RMS 粗さの値は 9.46 nm から 3.74 nm への減少にと留まった。一方で、STO 基板上においては 4.02 nm から 0.36 nm へと減少し、ほぼ完全に島状成長を抑制することができた。また、自発分極の値はどちらの基板でも 2 段階成長膜の方がわずかに大きくなり、屈折率はバルクと同等の値が得られた。このように、2 段階成膜法は光導波路のような EO デバイスに応用するために有用な方法であるが、より実用基板である MgO において光学応用の要求を満たすためにはさらに別のアプローチを開発する必要があることが明らかになった。

参考文献

[1] D. Dimos, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25**, 273 (1995).

[2] M. Nakada, T. Shimizu, H. Miyazaki, H. Tsuda, J. Akedo, and K. Ohashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KA06 (2009).

[3] S. Masuda, A. Seki, K. Shiota, H. Hara, and Y. Masuda, *J. Appl. Phys.* **109**, 124108 (2011).

[4] G. Teowee, J. M. Boulton, and D. R. Uhlmann, *Integr. Ferroelectr.* **20**, 39 (1998).

[5] K. Sato, M. Ishii, K. Kurihara, and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251927 (2005).

[6] D. H. Reitze, E. Haton, R. Ramesh, S. Etemad, D. E. Leaird, T. Sands, Z. Karim, and A. R. Tanguay, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 596 (1993).

[7] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).

[8] K. Nashimoto, S. Nakamura, T. Morikawa, H. Moriyama, M. Watanabe, and E. Osakabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5641 (1999).

[9] H. Shima, H. Naganuma, and S. Okamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7279 (2006).

[10] K. Shinozaki, S. Hayashi, N. Wakiya, T. Kiguchi, J. Tanaka, N. Ishizawa, K. Sato, M. Kondo, and K. Kurihara, *IEEE Trans. Ultrason., Ferr., Freq. Contr.* **55**, 1023 (2008).

[11] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, and S. Leppävuori, *J. Appl. Phys.* **84**, 6800 (1998).

[12] N. Scarisoreanu, F. Craciun, G. Dinescu, P. Verardi, and M. Dinescu, *Thin Solid Films* **453-454**, 399 (2004).

[13] M. Okuyama, T. Usuki, Y. Hamakawa, and T. Nakagawa, *Appl. Phys.* **21**, 339 (1980).

[14] A.Z. Simões, A.H.M. González, M.A. Zaghete, J.A. Varela, and B.D. Stojanovic, *Thin Solid Films* **384**, 132 (2001).

[15] M. Gaidi, A. Amassian, M. Chaker, M. Kulishov, and L. Martinu, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 347 (2004).

[16] S. Tong, M. Narayanan, B. Ma, R. E. Koritala, S. Liu, U. B. Balachandran, D. Shi, *Acta Mater.* **59**, 1309 (2011).

[17] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler, and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3032 (1991).

[18] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110 (1990).

[19] W.Y. Uen and T. Nishinaga, *J. Cryst. Growth* **128**, 521 (1993).

[20] A. Sakai, K. Sugimoto, T. Yamamoto, M. Okada, H. Ikeda, and Y. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3398 (2001).

[21] Y. B. Bolkhovityanov, A. S. Deryabin, A. K. Gutakovskii, M. A. Revenko, and L. V. Sokolov, *Appl. Phys. Lett.* **84,** 4599 (2004).

[22] T. Yamada, K. F. Astafiev, V. O. Sherman, A. K, Tagantsev, D. Su, P. Muralt, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **98**, 054105 (2005).

[23] T. Yamada, K. F. Astafiev, V. O. Sherman, A. K, Tagantsev, P. Muralt, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 142904 (2005).

[24] G. H. Hartling and C. E. Land, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 1 (1971).

[25] Ø. Nordeseth, T. Tybell, and J. K. Grepstad, *J. Vac. Sci. Technol.* **27**, 548 (2009).
[26] M. Okuyama, T. Usuki, and Y. Hamakawa, *Appl. Phys.* **21**, 339 (1980).
[27] B. W. Wessels, M. J. Nystrom, J. Chen, D. Studebaker, and T. J. Marks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **401**, 211 (1996).
[28] Y. Honda, S. Yokoyama, H. Funakubo, and K. Saito, *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 161 (2005).
[29] T. Yamada, P. Muralt, V. O. Sherman, C. S. Sandu, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142911 (2007).
[30] H. Li, A. L. Roytburd, S. P. Alpay, T. D. Tran, L. S.-Riba, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).
[31] T. Yamada, *Jpn. J. Ceram. Soc.* **119**, 261 (2011).
[32] C. L. Canedy, H. Li, S. P. Alpay, L. S.-Riba, A. L. Roytburd, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000).
[33] K. Fukamachi, N. Sakamoto, T. Ohno, D. Fu, N. Wakiya, T. Matsuda, and H. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09NA03 (2011).
[34] P. D. Thacher, *Appl. Opt.* **16**, 3210 (1977).
[35] J. Yi, X. Zhang, M. Shen, S. Jiang, J. Xia, *Appl. Phys. A* **120**, 835 (2015).

第 6 章
結論

本章では、本研究で開発した歪み制御とドメインスイッチングの有効性を先行研究の結果と比較し、検証する。また、本論文の総括と課題、今後の展望について述べる。

6.1 本研究手法の有効性の検証

Fig. 6.1 に本研究の BST 薄膜の EO 係数を膜厚 1 μm 以下のエピタキシャル薄膜の先行研究結果と合わせて膜厚に対してプロットしたものを示す。本結果は以下の点で重要である。

・低膜厚領域 (200 nm 以下) では、これまでの先行研究結果と遜色ない特性が得られた。
・歪みを制御することで、既存の EO 材料である $LiNbO_3$ を上回る特性を発現できる。
・多くの実験結果がサイズ効果の影響が少ない面内電極構造であるが、dead layer の影響を低減することができれば、それらを超す特性を発現できる。
・BST の EO 係数を超える材料はバルクで大きな EO 係数を有する SBN 系や PLZT 系材料が存在するが、前者は光学応用レベルの高品質薄膜の作製が[20]-[22]、後者は歪みの制御が困難であり、低膜厚領域での応用には適さないと考えられる。
　また、BST は組成によって歪みや相転移温度を制御することができ[23]-[24]、図中の矢印のようにより低膜厚領域での特性発現が可能であると考えられる。

次に、Fig.6.2 に本研究の(111)配向 PZT 薄膜の EO 係数の最大値と最小値を Fig. 6.1 と同様の先行研究結果と合わせて示す。本結果は以下の点で重要である。

・ドメインスイッチングを利用することで、バルク $LiNbO_3$ と同等の EO 係数をバルク $BaTiO_3$ と同等のレベルまで向上させることができる。

・歪みが変化しなければ膜厚を低減させることができる。実際、膜厚 200 nm の PZT においてドメインスイッチングによる圧電定数の向上が報告されている[25]-[29]。
・MPB 付近では EO 係数が向上することが報告されており、PZT の組成を制御することでより大きな EO 係数の発現が期待できる。

以上のように、歪みやドメインを制御することで、EO 特性を向上できることが明らかとなった。本研究で提案したシングルドメイン構造の歪み制御とマルチドメイン構造の強弾性ドメインのドメインスイッチングは次世代の EO デバイスに重要な低膜厚領域において EO 特性を向上させる有効な手段である。

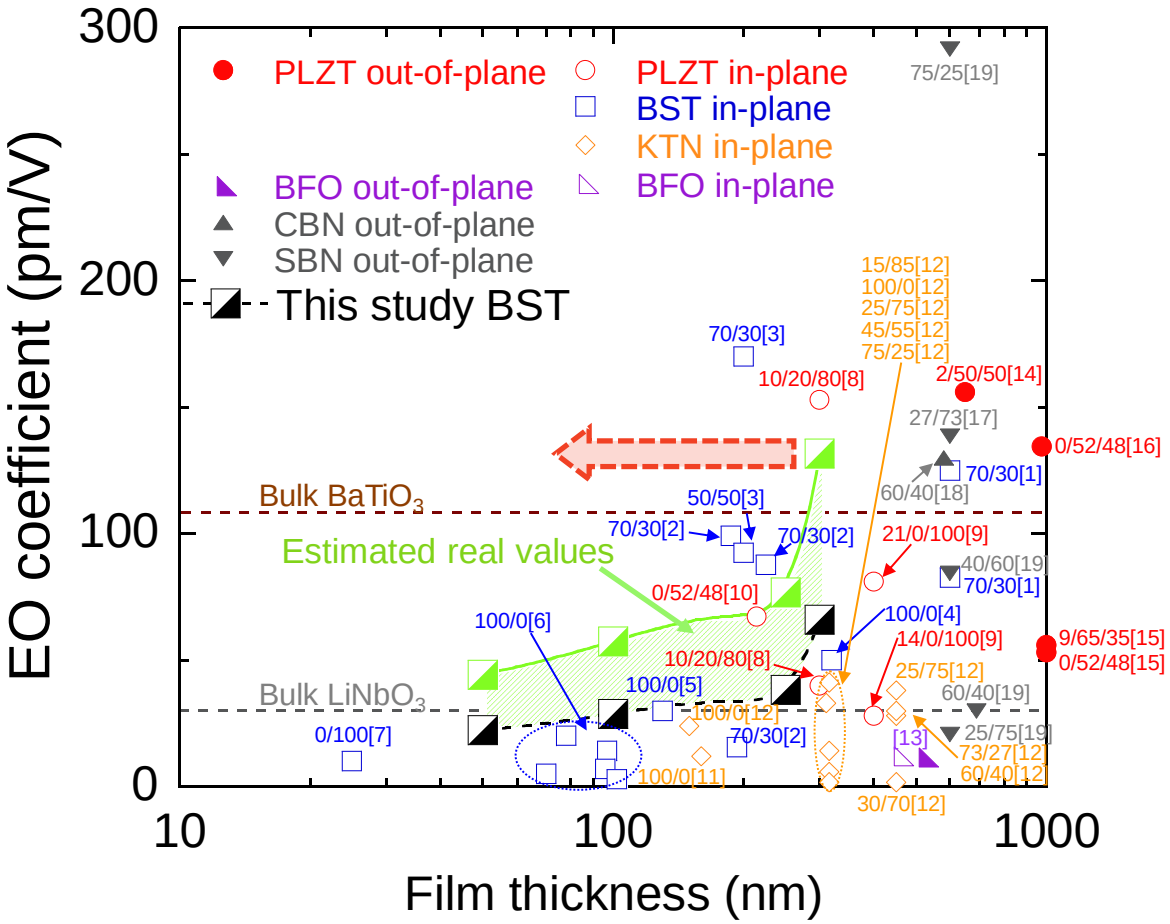

Fig. 6.1. EO coefficients at λ = 633 nm dependence on film thickness for BST(50/50) films on SRO/STO(001) in addition to the previous reported data for less than 1 μm thick epitaxial thin films[1]-[19]. The EO coefficients in Ref. [4]-[6], [13] were measured at λ = 1550 nm. The estimated real values in the figure show the EO coefficients for BST films taken into account the effect of dead layer. The red arrow indicates the ability to improve EO property in thin film regions.

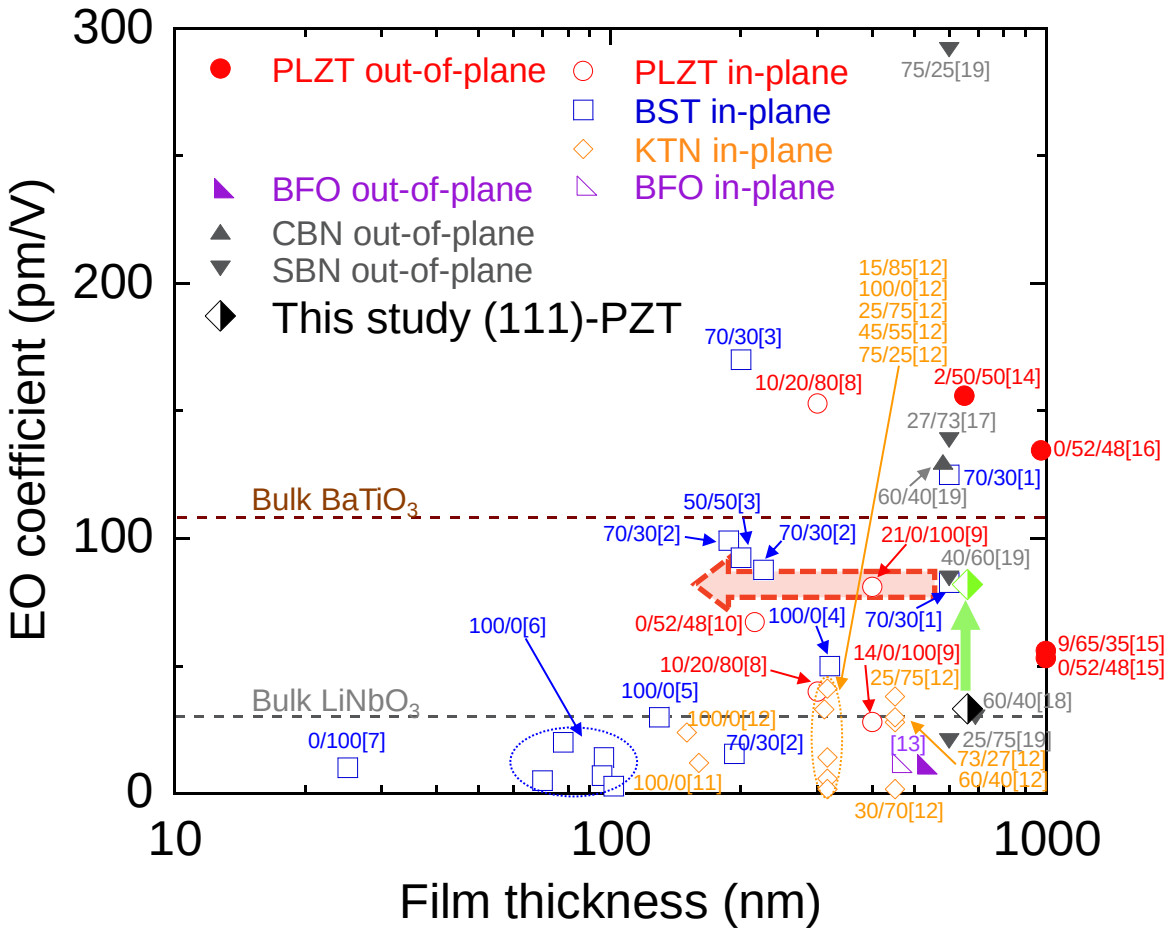

Fig. 6.2. EO coefficients at λ = 633 nm dependence on film thickness for a PZT(70/30) film on SRO/STO(111) in addition to the previous reported data for less than 1 μm thick epitaxial thin films[1]-[19]. The EO coefficients in Ref. [4]-[6], [13] were measured at λ = 1550 nm. For the measured PZT film, the maximum and minimum EO coefficients when an AC electric field was changed are shown. The red arrow indicates the ability to improve EO property in thin film regions.

6.2 結論

第 1 章で述べたように、近年の情報通信システムの発展に伴い、EO デバイスの大幅な小型化と省エネルギー化が求められており、強誘電体薄膜を用いた新規のデバイス構造が期待されている。このようなデバイスを実現するためには、(1)表面粗さや結晶性などの観点でより高品質な薄膜を作製する必要がある。また、(2)薄膜の EO 特性は多くの場合バルクとは異なることが報告されている。そこで本研究では、(1)の課題に対しては、MgO 基板上強誘電体薄膜の「エピタキシャル成長技術の開発」を行い、また(2)の課題に対しては、「歪みが EO 効果に及ぼす影響」に着目し、新たな EO 特性の制御手法の検討を行った。以下、研究結果の詳細を示す。

強誘電体(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響 (第 2 章) ;

強誘電体薄膜のエピタキシャル成長は、平坦でかつ高い結晶性の膜を実現する上で有用であるが、基板と膜の熱膨張係数差、それに加え格子定数のミスマッチにより、薄膜に歪みをもたらす。そこで、強誘電体薄膜の歪みが EO 特性に与える影響を明らかにするために、c ドメイン(001)配向のエピタキシャル BST 薄膜を例として、歪みが EO 特性に与える影響の理論予測と実験検証を行った。

まず、基板拘束された薄膜において光学周波数における誘電率と分極の関係から、内因的 EO 効果と光弾性効果の寄与を考慮した現象論モデルを構築し、広範囲の温度・歪みに対して EO 係数r_{333}を計算した。その結果、EO 効果の大きさは、温度と歪みによって変化した常誘電・強誘電相転移温度の差分で決まることが明らかになった。また、基板拘束のある薄膜においても EO 効果を最大化させるためには、光弾性効果の寄与も無視できないことが分かった。本手法は第一原理計算がコスト的に難しい他の固溶体系にも適用することができ、今後のさらなる発展が期待できる。

この理論予測を実験的に検証するために、SRO/STO(001)基板上で歪みを変化させた BST 薄膜を作製し、歪みの異なる BST 薄膜の EO 効果を測定した。その結果、(001)配向 BST 薄膜の EO 係数が、歪みによって変化した常誘電・強誘電相転移温度に向かって増大することが明らかになった。以上のことから、強誘電体薄膜の歪み制御、すなわちストレインエンジニアリングが、薄膜の EO 特性を制御する手法として有用であることを示した。

強誘電体 Pb(Zr, Ti)O_3 薄膜の強弾性ドメインが電気光学効果に及ぼす影響 (第 3 章) ;

第 2 章の結果はシングルドメイン構造の薄膜に関するものであったが、歪みによってマルチドメイン（強弾性ドメイン）構造が安定化する場合もある。そこで、第 2 章の歪み制御の考えをさらに発展させ、歪みによって安定化した強弾性ドメインが EO 特性に与える

影響を調べた。対象材料としては、ドメイン構造について先行研究の豊富な PZT を選択し、基板垂直方向の分極成分が等価なドメインを有する(001)配向 PZT 薄膜と等価でないドメインを有する(111)配向 PZT 薄膜を作製し、その EO 特性を調べた。その結果、(111)配向 PZT 膜においては、(001)配向 PZT 膜とは異なり、印加する電界の大きさによって EO 応答が大きく異なり、動的なドメイン割合の変化が起こる電界で最大の EO 効果を示した。これは電場によるドメイン構造の変化に伴い、膜全体の屈折率が動的に変化したことを示唆しており、新たな EO 効果の制御手法として期待できる。

MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製Ⅰ：第一原子層制御によるエピタキシャルバッファー層の導入と(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の成長 (第 4 章)；

MgO 基板上に平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を作製する手法として、第一原子層制御した STO/TiO_2 バッファー層の導入を提案した。MgO 上に TiO_2 を 1 ML 程度蒸着することで、STO の初期成長面を制御し、結晶性が高く、平滑な STO/TiO_2 バッファー層を作製した。この STO/TiO_2 バッファー層上に、ペロブスカイト構造を有する下部電極 SRO 及び強誘電体層(Ba, Sr)TiO_3 (BST) の 2 次元的なエピタキシャル成長が可能であることから、バッファー層を用いずに MgO 直上で作製した場合に比べて、高い結晶性かつ原子層レベルで平滑な BST/SRO エピタキシャル薄膜の作製に成功した。また、結晶性が向上したことで誘電率は 1000 以上の値を示した。この STO/TiO_2 バッファー層は他の強誘電体材料組成にも適用することができることから、本成長技術は様々な EO デバイスに適用できる可能性がある。

MgO 上におけるエピタキシャル薄膜の創製Ⅱ：2 段階成膜法による Pb(Zr, Ti)O_3 基薄膜の島状成長の抑制 (第 5 章)；

薄膜 EO デバイスへの応用が期待されている La ドープ PZT (PLZT) の島状成長を抑制し、平滑で結晶性の高いエピタキシャル薄膜を実現するために、低温で極薄い緩和層を挿入し、その後、高温でエピタキシャル成膜を行う 2 段階成膜法を提案した。MgO(001)単結晶基板および比較として $SrTiO_3$ (STO)(001)基板上に、1 段階と 2 段階で PLZT 薄膜を成長させた。2 段階成膜によるエピタキシーや結晶性の低下は観測されず、かつ通常の 1 段階成膜に比べて島状成長が抑制され、平滑な表面を形成できることが明らかになった。ただし、STO 基板では 0.36 nm まで減少した表面粗さは、MgO 基板上においては膜と基板の結晶構造が異なるために 3.74 nm までしか減少せず、完全な島状成長の抑制には至らなかった。このように、2 段階成膜法は EO デバイスに応用するために有用な方法であるが、実用基板である MgO において光学応用の要求を満たすためにはさらに別のアプローチを開発する必要があることが示された。

以上の研究により、MgO 基板上で平滑かつ高い結晶性の強誘電体薄膜の作製技術を確立し、強誘電体薄膜の歪みやドメインが EO 特性に与える影響を明らかにした。本研究で確立した

「第一原子層制御によるエピタキシャルバッファー層の導入」と「2 段階成膜法」は他の強誘電体材料組成にも適用することができ、光学応用だけで無く、他の目的にも応用することが可能である。また、強誘電体薄膜の「歪みやドメイン」によって次世代の EO デバイスで重要な低膜厚領域で EO 特性を制御・向上可能なことが明らかになったことで、薄膜 EO デバイスの開発がさらに進展することが期待できる。

6.3 今後の課題及び展望

今後の課題としては、以下のような点が挙げられる。

高品質な薄膜を作製することに関しては、本論文で提案した 2 段階成膜法と第一原子層制御というアプローチを用いても結晶性、表面粗さの観点でさらに改善の余地がある。一つのアプローチとしては、2 段階成膜法と第一原子層制御を同時に用いることであり、個別の成膜条件についても再検討する必要がある。また、本研究では MgO 基板上かつ上部下部電極構造での成膜技術の開発という点に着目したが、今後のデバイス応用を考えると、より高品質な薄膜の作製が困難な Si をはじめとする半導体基板上で本研究の目的を達成する必要があり、さらなる成膜技術の開発が求められる。Si 基板上に直接強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることは、Si との格子定数及び熱膨張係数のミスマッチ、SiO_2 相の形成、強誘電体層との反応性などの観点で非常に困難であり、これまで MgO/Si[30]-[31], CeO_2/YSZ/Si[32]-[34], STO/Si[5], [35]-[36], TiN/Si[37]-[38]などのバッファー層を用いたエピタキシャル薄膜の報告がなされている。特に問題となるのが (1)成長初期時及び(2)堆積中および堆積後の高温の酸素雰囲気下の SiO_2 層の形成である。(1)の問題を解決するためには成膜温度や酸素分圧を下げることなどが挙げられる。(2)については、(1)よりも避けることが困難な問題である。結晶性の観点では酸化物基板に劣るが、高品質バッファー層を作製することで Si 基板上への強誘電体薄膜の応用が期待できる。

また本研究では、強誘電体薄膜の歪みを制御することで EO 特性が向上できることを示したが、EO 係数の絶対値は理論予測の結果よりも小さく、バルクに匹敵する EO 係数は得られなかった。このことは上部下部電極構造で顕著に現れる強誘電体薄膜のサイズ効果が、EO 係数を低減させたことを示唆している。この解決に対する 1 つのアプローチとしては、サイズ効果の抑制に有効な酸化物電極の利用を、下部電極だけでなく上部電極にも適用することがあげられる[39]。また、より低い誘電率で大きな EO 係数を示す強誘電体材料の探索もサイズ効果の影響の低減に有効であろう。強弾性ドメインが EO 効果に及ぼす影響については、強弾性ドメインのドメインスイッチングにより EO 特性が向上できることが明らかになったが、その詳細なメカニズムまでは調べることができなかった。具体的には、ドメインスイッチングにより膜全体の屈折率が変化したことのみで向上したのか、それに加えて動的な分極軸の

動きが EO 係数を上げたのかなどを今後確かめる必要がある。また、光学応用を考えると、EO 効果に対するドメインスイッチングの応答速度についても調べる必要がある。本研究では(111)配向のドメインスイッチングを扱ったが、ドメイン間の変化の点では(001)配向の 90º ドメインスイッチングの方がより大きな変化を起こせる可能性があり、今後調べる必要がある。

材料学的な観点では、本研究で扱った典型的なペロブスカイト構造の強誘電体ではなく、EO 応用に適した新たな材料系について調べる必要がある。一つの候補としては、$BiFeO_3$ (BFO) をはじめとする磁性を有するマルチフェロイック材料などが考えられる[40]-[42]。誘電応答や圧電応答では特性が劣るとしても、EO 特性においては屈折率の変化が重要なので、電子密度や電子状態を大きく変化させることができるマルチフェロイック材料は未知の特性を秘めており、有望な候補である。また、BFO 系は強弾性ドメインの制御という観点でも利点がある[42]。BFO 以外では $BaZrO_3$[43]や$(Hf, Zr)O_3$[44]などが室温で菱面体晶系をとる可能性があり、本研究で調べた PZT と同様に(111)配向でドメインスイッチングを利用できる可能性がある。計算科学なども活用し、新規の材料を開拓していく必要がある。

最後に、EO 効果に関する研究は 19 世紀の終わりに始まり、1 世紀以上が経過した[45]。強誘電体薄膜の EO 特性に関しては、類似の強誘電特性や圧電特性と比べるとまだまだ研究が不十分であり、強誘電体薄膜の EO 特性固有の現象を見つけ、ブレークスルーを起こす必要がある。一方で、この分野の発展の余地はまだ大いにあり、今後のさらなる研究が期待される。

参考文献

[1] D. Y. Wang, J. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *J. Appl. Phys.* **101**, 43515 (2007).

[2] D. Y. Wang, S. Li, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 61905 (2010).

[3] J. Li, F. Duewer, C. Gao, H. Chang, X.-D. Xiang, and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 769 (2000).

[4] D. M. Gill, C. W. Conrad, G. Ford, B. W. Wessels, and S. T. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1783 (1997).

[5] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, *Nat. Commun.* **4**, 1671 (2013).

[6] K. J. Kormondy, Y. Popoff, M. Sousa, F. Eltes, D. Caimi, M. D. Rossell, M. Fiebig, P. Hoffmann, C. Marchiori, M. Reinke, M. Trassin, A. A. Demkov, J. Fompeyrine, and S. Abel, *Nanotechnol.* **28**, 75706 (2017).

[7] H. Ma, J. Levy, M. D. Biegalski, S. Trolier-Mckinstry, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **105**, 14102 (2009).

[8] D. H. Reitze, E. Haton, R. Ramesh, S. Etemad, D. E. Leaird, T. Sands, Z. Karim, and A. R. Tanguay, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 596 (1993).

[9] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).

[10] L. Chen, Y. Zhang, Q. Guo, D. Zhang, X. Zhong, and J. Yuan, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112903 (2014).

[11] B. H. Hoerman, B. M. Nichols, M. J. Nystrom, and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2707 (1999).

[12] B. H. Hoerman, B. M. Nichols, and B. W. Wessels, *Opt. Commun.* **219**, 377 (2003).

[13] D. Sando, P. Hermet, J. Allibe, J. Bourderionnet, S. Fusil, C. Carrétéro, E. Jacquet, J.-C. Mage, D. Dolfi, A. Barthélémy, P. Ghosez, and M. Bibes, *Phys. Rev. B* **89**, (2014).

[14] H. Shima, T. Iijima, T. Nakajima, and S. Okamura, *Jpn. J. Ceram. Soc.* **118**, 636 (2010).

[15] K. Nashimoto, S. Nakamura, T. Morikawa, H. Moriyama, M. Watanabe, and E. Osakabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5641 (1999).

[16] T. D. Kang, B. Xiao, V. Avrutin, Ü. Özgür, H. Morkoç, J. W. Park, H. S. Lee, H. Lee, X. Wang, and D. J. Smith, *J. Appl. Phys.* **104**, 93103 (2008).

[17] R. Helsten, L. Razzari, M. Ferrera, P. F. Ndione, M. Gaidi, C. Durand, M. Chaker, and R. Morandotti, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 261101 (2007).

[18] M. Cuniot-Ponsard, J. M. Desvignes, A. Bellemain, and F. Bridou, *J. Appl. Phys.* **109**, 14107 (2011).

[19] J. Koo, C. Lee, J. H. Jang, K. No, and B.-S. Bae, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2671 (2000).

[20] C. M. Rouleau, G. E. Jellison, and D. B. Beach, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2990 (2003).

[21] A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **100**, 104110 (2006).

[22] T.-Y. Yum, C.-L. Mak, and K.-H. Wong, *Appl. Surface Science* **252**, 4829 (2006).

[23] L. A. Shebanov, V. Ya. Fritsberg, M. Zh. Freimane, *Fiz. Tverd. Tela* **23**, 657 (1981); *Sov. Phys. Solid State* **23**, 373 (1981).

[24] G. A. Smolenskii, K. I. Rozgachev, *Zh. Tekh. Fiz.* **24**, 1751 (1954).

[25] M. Nakajima, S. Okamoto, H. Nakaki, T. Yamada, and H. Funakubo, *J. Appl. Phys.* **109**, 91601 (2011).

[26] M. Nakajima, A. Wada, T. Yamada, Y. Ehara, T. Kobayashi, and H. Funakubo, *J. Appl. Phys.* **116**, 194102 (2014).

[27] Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, *Sci. Rep.* **7**, 9641 (2017).

[28] Y. Ehara, T. Shimizu, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, *Phys. Rev. B* **100**, 104116 (2019).

[29] Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, N. Oshima, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 212901 (2016).

[30] D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2294 (1991).

[31] M. Ning, Y. Y. Mi, C. K. Ong, P. C. Lim, and S. J. Wang, *J. Phys. D Appl. Phys.* **40**, 3678 (2007).

[32] O. Nakagawara, M. Kobayashi, Y. Yoshino, Y. Katayama, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Appl. Phys.* **78**, 7226 (1995).

[33] T. Hirai, K. Teramoto, H. Koike, K. Nagashima, and Y. Tarui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5253 (1997).

[34] T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4815 (2003).

[35] Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. M. Finder, R. Droopad, K. W. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, and V. S. Kaushik, *J. Vac. Sci. Technol., B* **18**, 2139 (2000).

[36] M. Spreitzer, R. Egoavil, J. Verbeeck, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, *J. Mater. Chem. C* **1**, 5216 (2013).

[37] N. Shu, A. Kumar, M. R. Alam, H. L. Chan, and Q. You, *Appl. Surf. Sci.* **109-110**, 366 (1997).

[38] T. L. Chen, X. M. Li, W. D. Yu, and X. Zhang, *Appl. Phys. A* **81**, 657 (2005).

[39] R. Dittmann, R. Plonka, E. Vasco, N. A. Pertsev, J. Q. He, C. L. Jia, S. Hoffmann-Eifert, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5011 (2003).

[40] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).

[41] J. Wang, *Science* **299**, 1719 (2003).

[42] N. Balke, S. Choudhury, S. Jesse, M. Huijben, Y. H. Chu, A. P. Baddorf, L. Q. Chen, R. Ramesh, and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 868 (2009).

[43] R. C. Kell and N. J. Hellicar, *Acustica* **6**, 235 (1956).

[44] Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, A. S. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil, and B. Noheda, *Nat. Mater.* **17**, 1095 (2018).

[45] P. Günter, *Ferroelectrics* **74**, 305 (1987).

謝辞

本研究を遂行するにあたりご教授いただきました名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻の山田智明准教授に深く感謝いたします。未熟な私を最後まで温かく見守って頂き、研究全般に渡り基礎からご指導頂くとともに、将来のキャリアを見据えた様々な配慮をしていただきました。また、東京工業大学物質理工学院の舟窪浩教授、同エネルギー理工学専攻の尾上順教授、長崎正雅教授、柚原淳司准教授には本論文の審査において、副査として多数の貴重なご意見を賜り、深く感謝いたします。同エネルギー理工学専攻の池永英司准教授、同中谷真人准教授には、学位審査委員として有益なご意見を賜り、深く感謝申し上げます。長崎正雅教授、柚原淳司准教授、同エネルギー理工学専攻の吉野正人助教には日頃の報告会でのご指導をはじめとして、様々なサポートをして頂きました。心から感謝申し上げます。

東京工業大学理工学研究科の篠崎和夫教授、同塩田忠助教授 (現 : 岡山大学自然科学研究科准教授)、静岡大学工学部電子物質科学科の脇谷尚樹教授、同電子工学研究所の鈴木久男教授、ETH Zurich Electromagnetic Fields 研究所の Juerg Leuthold 教授、同 Ping Ma 博士、ミラノ工科大学 Electronics, Information and Bioengineering 専攻の Mario Martinelli 教授、同 Pierpaolo Boffi 准教授、同 Paolo Martelli 助教授には「CMOS 技術と機能性強誘電体薄膜を用いた新規フォトニックデバイスの開発 (FF-Photon) 」プロジェクトをきっかけとして、光学測定や薄膜作製に関して貴重なご助言を頂きました。

EPFL セラミックス研究所の Nava Setter 教授、Alexander K. Tagantsev 教授 (現 : EPFL Materials Science 研究所、Ioffe Physical-Technical Institute) には EPFL にご招待いただき、Tagantsev 教授の下で EO 効果の理論モデルに関して丁寧なご指導を頂きました。貴重な機会を頂き、深く感謝いたします。Victoria 大学ウェリントン Engineering and Computer Science 学部の James W. Quilty 博士には EO 測定に関して有益なご意見を頂きました。

研究室の先輩およびメンバーには、本研究においてたくさんのご協力や貴重なご助言をいただきました。伊藤大介氏 (現 : 村田製作所 (株)) 、海老原洋平氏 (現 : パナソニック (株)) には研究全般に渡りご指導頂きました。松尾翔吾氏 (現 : イビデン (株))、川野充季氏 (現 : デンソー (株))、宋俊東氏、岡本一輝氏、太田悠登氏、井口雄介氏には同じ研究グループとして多くの面でご協力頂きました。また研究生活を理解し支えてくれた両親に心から感謝します。また、ここで言及しきれなかった全ての皆様のご理解とご協力により研究を遂行し、本論文を完成させることができました。ここに心より御礼申し上げます。

令和 2 年 1 月

近藤　真矢

研究業績

公刊論文

1. S. Kondo, T. Yamada, M. Yoshino, T. Shiota, K. Shinozaki, and T. Nagasaki, "Significant Suppression of Island Growth in Epitaxial (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 Thin Films by Two-step Growth Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **124**, 1127-1131 (2016).
2. S. Kondo, T. Yamada, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Strong Impact of $SrTiO_3/TiO_2$ Buffer Layer on Epitaxial Growth and Dielectric Response of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ Thin Films on MgO," *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0902B1-1-5 (2018).
3. S. Kondo, T. Yamada, A. Tagantsev, N. Setter, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Theoretical Estimation of the Linear Electro-optic Effect in Compressively Strained *c*-domain (Ba, Sr)TiO_3 Thin Films using a Phenomenological Thermodynamic Model," *J. Ceram. Soc. Jpn*. **127**, 348-352 (2019).
4. S. Kondo, T. Yamada, A. K. Tagantsev, P. Ma, J. Leuthold, P. Martelli, P. Boffi, M. Martinelli, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Large Impact of Strain on the Electro-optic Effect in (Ba, Sr)TiO_3 Thin Films: Experiment and Theoretical Comparison," *Appl. Phys. Lett.* **115**, 092901-1-5 (2019).

学会発表

国内会議発表

1. 近藤真矢, 山田智明, 吉野正人, 長崎正雅, “2 段階成膜法によるエピタキシャル(Pb,La)(Zr,Ti)O_3 薄膜の異常粒成長の抑制”, *日本セラミック協会 2016 年年会*, 2016 年 3 月 14 日～16 日, 早稲田大学, 1P047.
2. 近藤 真矢, 山田 智明, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, 吉野 正人, 長崎 正雅, “強誘電体薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響に対する現象論的モデル”, *平成 28 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会*, 2016 年 12 月 10 日, 名城大学, B9.
3. 近藤 真矢, 山田 智明, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, 吉野 正人, 長崎 正雅, “*c* ドメイン(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響 (1)”, *第 78 回応用物理学会秋季学術講演会*, 2017 年 9 月 5-8 日, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 8a-A504-7.
4. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “電界変調型エリプソメトリーを用いた $SrTiO_3$ 単結晶基板上エピタキシャル(001)配向(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の電気光学効果の評価”, *日本セラミックス協会 2018 年年会*, 2018 年 3 月 15-17 日, 東北大学, 2E05.
5. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “*c* ドメイン(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の歪みが電気光学効果に及ぼす影響 (2)”, *第 79 回応用物理学会秋季学術講演会*, 2018 年 9 月 18-21 日, 名古屋国際会議場, 19p-133-13.
6. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “基板拘束が *c* ドメイン(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の電気光学効果に及ぼす影響”, *日本セラミックス協会第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会*, 2018 年 11 月 15-16 日, ユニオンビル (富士通労働会館), 1B05.
7. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “$SrTiO_3/TiO_2$ エピタキシャルバッファー層の導入が MgO 基板上(Ba, Sr)TiO_3 薄膜の電気・光学特性に与える影響”, *第 66 回応用物理学会春季学術講演会*, 2019 年 3 月 9-12 日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 11p-W351-11.
8. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “エピタキシャル Pb(Zr, Ti)O_3 薄膜の配向及び晶系が電気光学特性に与える影響”, *強誘電体応用会議 FMA-36*, 2019 年 5 月 29 日-6 月 1 日, ホテルコープイン京都, 04-T-25.
9. 近藤 真矢, 山田 智明, 吉野 正人, 長崎 正雅, “エピタキシャル強誘電体薄膜における歪みとドメイン構造が電気光学特性に与える影響”, *第 39 回電子材料研究討論会*, 2019 年 11 月 28 日-11 月 29 日, ウインク愛知, 1A03.

国際会議発表

1. Shinya Kondo, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, and Tomoaki Yamada, *"*Modeling of Electro-optics Including Strain Effects in Ferroelectric Thin Films*," EPFL-LC Ferroelectrics Workshop 2015*, (Dec. 13-15, 2015, Leysin, Switzerland).
2. Shinya Kondo, Tomoaki Yamada, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, Masahito Yoshino, and Takanori Nagasaki, *"*Theoretical Investigation of Influence of Strain on Electro-optic Effect in Ferroelectric Thin Films*," The 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017)*, 29-W-18po, (May 28-31, 2017, Nagoya, Japan).
3. Shinya Kondo, Tomoaki Yamada, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, Masahito Yoshino, and Takanori Nagasaki, "Influence of Strain on Electro-optic Effect in *c*-domain (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films**,"** *The 18th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials*, F15, (Nov. 6-8, 2017, Santa Fe, USA).
4. Shinya Kondo, Tomoaki Yamada, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, Masahito Yoshino, and Takanori Nagasaki, **"**Experimental Study of Effect of Strain on Electro-Optic Effect in Epitaxial (Ba, Sr)TiO_3 Thin Films**,"** *The 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference*, 28pm-P089A, (May 27-Jun. 1, 2018, Hiroshima, Japan).
5. Shinya Kondo, Tomoaki Yamada, Masahito Yoshino, and Takanori Nagasaki, **"**Temperature and Strain Dependences of Electro-optic Effect in *c*-domain (Ba, Sr)TiO_3 Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition**,"** T*he 10th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA10)*, PO-11, (Sep. 20-23, 2018, Inuyama, Japan).
6. Shinya Kondo, Tomoaki Yamada, Masahito Yoshino, and Takanori Nagasaki, **"**AC Field Dependence of Electro-optic Property in Epitaxial Pb(Zr, Ti)O_3 Thin Films**,"** *The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13)*, 30-A1-S07-31, (Oct. 27-Nov. 1, 2019, Okinawa, Japan).

受賞

- **Presentation award** of The 38th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan held at Kawasaki, Japan for the presentation (2018).
- **Poster award** of The 10th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA10) held at Inuyama, Japan for the poster (2018).
- **Young presentation award** of The 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017) held at Nagoya, Japan for the poster (2017).