

ラマン分光法による酸化物結晶の構造及び欠陥の評価に関する研究

防衛大学校理工学研究科後期課程

電子情報工学系専攻 情報通信工学教育研究分野

福島 浩晃

平成29年3月

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)	3
1.2.1 酸化物強誘電体.....	3
1.2.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 概要	3
1.2.3 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の結晶構造	5
1.2.4 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の晶系と配向.....	7
1.3 酸化亜鉛 (ZnO).....	9
1.3.1 ZnO の概要.....	9
1.3.2 ZnO の結晶構造.....	10
1.3.3 ZnO の欠陥構造.....	11
1.4 チタン酸バリウム (BaTiO_3).....	14
1.4.1 BaTiO_3 の概要	14
1.4.2 BaTiO_3 の結晶構造	14
1.4.3 BaTiO_3 の欠陥構造	17
1.5 本研究の目的.....	19
1.6 本論文の構成	19
第2章 実験装置及び測定原理.....	21
2.1 ラマン分光法.....	21
2.1.1 ラマン分光法の概要	21
2.1.2 ラマン分光装置.....	27
2.2 X線回折 (X-ray Diffraction : XRD).....	29
2.2.1 測定原理	29

2.2.2 X線回折装置	31
2.3 重量分析	31
2.3.1 分析天秤装置(Analytical balance).....	31
2.3.2 熱重量分析装置(Thermal gravimetric and differential thermal analysis:TG-DTA)	31
2.4 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)	32
2.5 高速熱処理装置(Rapid Thermal Annealing : RTA)	33
第3章 角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃)の構造 評価.....	34
3.1 緒言.....	34
3.2 角度分解偏光ラマン分光法.....	34
3.3 測定装置及び測定条件.....	35
3.4 評価対象.....	36
3.5 (001)配向正方晶 Pb(Zr _{0.48} Ti _{0.52})O ₃ エピタキシャル膜の評価	37
3.5.1 試料.....	37
3.5.2 ラマン分光測定.....	38
3.5.3 ラマン散乱強度の計算値.....	43
3.6 (001)/(100)配向正方晶 Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ エピタキシャル膜の評価	45
3.6.1 試料.....	45
3.6.2 ラマン分光測定.....	46
3.6.3 (100)配向の影響の考察.....	49
3.7 {001}配向菱面体晶 Pb(Zr _{0.598} Ti _{0.402})O ₃ エピタキシャル膜の評価.....	52
3.7.1 試料.....	52
3.7.2 ラマン分光測定.....	52
3.7.3 ラマン散乱強度の計算値.....	55
3.8 {111}配向正方晶 Pb(Zr _{0.39} Ti _{0.61})O ₃ エピタキシャル膜の評価.....	57

3.8.1	試料.....	57
3.8.2	ラマン分光測定.....	58
3.8.3	ラマン散乱強度の計算値.....	60
3.9	(111)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価.....	62
3.9.1	試料.....	62
3.9.2	ラマン分光測定.....	62
3.9.3	ラマン散乱強度の計算値.....	65
3.10	(111/11 $\bar{1}$)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価.....	68
3.10.1	試料.....	68
3.10.2	ラマン分光測定.....	68
3.10.3	(11 $\bar{1}$)配向の影響の考察.....	72
3.11	スパッタリング法で作製した $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の評価.....	75
3.11.1	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ スパッタリング膜.....	75
3.11.2	ラマン分光測定.....	76
3.12	まとめ.....	79
第4章	顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛 (ZnO) 中の酸素欠陥評価.....	80
4.1	本章の内容.....	80
4.2	ZnO のラマンスペクトル.....	80
4.3	ZnO 単結晶中の酸素欠陥評価.....	86
4.3.1	試料.....	86
4.3.2	還元熱処理温度の設定.....	88
4.3.3	還元熱処理.....	89
4.3.4	分析天秤による重量分析.....	90
4.3.5	顕微ラマン分光法による ZnO 単結晶中の酸素欠陥評価.....	91
4.4	ZnO 粉末中の酸素欠陥評価.....	94

4.4.1	試料	94
4.4.2	還元熱処理温度の設定	94
4.4.3	還元熱処理	96
4.4.4	熱重量分析による評価	96
4.4.5	顕微ラマン分光法による ZnO 粉末中の酸素欠陥評価	99
4.5	単結晶と粉末	101
4.6	まとめ	102
第5章	共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 中の酸素欠陥評価	103
5.1	緒言	103
5.2	BaTiO_3 のラマン測定	103
5.2.1	ラマンスペクトル	103
5.2.2	共鳴ラマン分光法	104
5.3	BaTiO_3 単結晶中の酸素欠陥評価	105
5.3.1	試料	105
5.3.2	還元熱処理	106
5.3.3	分析天秤による重量分析	106
5.3.4	熱処理前の BaTiO_3 単結晶の偏光ラマンスペクトル	107
5.3.5	励起波長を変えて測定したラマンスペクトル	109
5.3.6	共鳴ラマン分光法による BaTiO_3 単結晶中の酸素欠陥評価	111
5.4	BaTiO_3 粉末中の酸素欠陥評価	113
5.4.1	試料	113
5.4.2	還元熱処理	114
5.4.3	XRD 測定	115
5.4.4	熱重量分析による評価	116
5.4.5	顕微ラマン分光法による BaTiO_3 粉末中の酸素欠陥評価	117

5.5 単結晶と粉末	120
5.6 まとめ	121
第6章 総括.....	122
6.1 本研究の総括	122
6.1.1 角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) の 構造評価.....	122
6.1.2 顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛 (ZnO) 中の酸素欠陥評価	123
6.1.3 共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 中の酸素欠陥評価	123
6.2 今後の展望	124
謝 辞	125
参考文献.....	126
研究業績.....	136

第1章 序論

1.1 研究背景

近年、スマートフォンに代表される電子機器の小型化・高性能化が進み、我々の生活を便利にしている。電子機器の技術的進歩は、それを構成要素とするソフトウェア・ハードウェアの発展により支えられている。ハードウェアについてみると、ムーアの法則で示される大規模集積回路(Large-Scale Integration: LSI) に代表される各素子の小型化、高集積化が進んでいるが、それに加えて、高性能化、低コスト化、高信頼化も目覚ましいものがある。例えば、現在のスマートフォンで 600~700 個使われている積層セラミックコンデンサ(Multi-Layered Ceramic Capacitor: MLCC)は、キャパシタンスの大容量化が図られていて、この 30 年間で同じ容量で体積が 200 分の 1 になっている。微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems: MEMS)に代表されるデバイスの小型化、高集積化では、身近な例としてインクジェットプリンターに使用されるヘッドが挙げられる。インクジェットプリンターのヘッドは現在、数 μm ~数十 μm オーダーの加工により作製されている。

電子デバイスの小型化、高集積化、高性能化、低コスト化、高信頼化の要求に応えるために、電子デバイスの作製プロセスの改善及び、電子デバイスで使用されている導体、半導体、絶縁体(誘電体)といった電子材料そのものの特性(物性)向上のための研究が精力的に行われている。また、材料の形状も従来のバルク形状から、小型化・集積化を容易にできる薄膜形状に変化している。薄膜作製法は、物理気相堆積(Physical Vapor Deposition: PVD)法に分類される蒸着法、スパッタ法、レーザーアブレーション法と、化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition: CVD)法に分類される有機金属気相成長(Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)法、化学溶液堆積(Cheical Solution Deposition: CSD)法に分類されるゾル-ゲル法や有機金属分解(Metal Organic Decomposition: MOD)法などがあり、それぞれ長所・短所があり、用途により使い分けられて、研究が続けられているが、製膜においての問題点として、同一組成の膜でも個々の特性は製膜装置に大きく依存することから[1]、物質において統一的な製膜法の明示は難しいといった課題がある。

薄膜に限らず、電子材料の結晶構造はデバイスの特性に影響を与える大きな要因であり、デバイスの特性に影響を与える電子材料の結晶学的な問題点として、晶系や結晶配向、結晶性、格子欠陥等がある。そのため、電子材料の特性向上のためには、配向制御と結晶性の向上や不純物・欠陥の低減[2, 3] などの材料の高品質化が必要とされる。誘電体において結晶配向は誘電率や圧電定数に大きく影響を与えるため、高い誘電率や圧電定数等の有用な電

気的特性を得るためには、デバイス作製において結晶性を高めることや配向を制御することが重要である。薄膜においては、単結晶基板上的エピタキシャル成長や製膜後のアニール処理等、結晶性を高めるための手法が取られている。また、配向制御はバルクには困難であったが、薄膜では、配向膜[4-10]や、基板の拘束力を利用した配向制御が行われている。

また、デバイス材料の欠陥構造は電子デバイスの信頼性を低下させる要因になる。そのため、電子材料開発において、結晶配向や欠陥の評価をすることは、材料の特性を理解しデバイスの特性を最適化するために不可欠である。近年、デバイスの薄膜化・小型化により、バルクでは無視できた結晶の不完全性が特性に影響を与えるようになってきた。例えば、積層セラミックスコンデンサでは、小型化及び大容量化のため、電極の間隔は 1 μm 以下になっている。そのため、従来のようなデバイス全体の評価ではなく、デバイスに加工された材料そのものを評価することが必要となっている。さらなるデバイスの小型化・高集積化に対応した、高空間分解能、非破壊・非接触での評価方法でないと、これらがデバイス特性にどのように影響しているかを知ることができない。

結晶の晶系や配向を評価する手法として、X線回折法(X-ray diffraction: XRD)や電子線回折法(electron diffraction: ED)がある。しかしX線回折法は空間分解能が低く、特定の微細領域のみを測定できない。また、格子定数が近いと回折スペクトルが重なるため、判別が難しい。電子線回折法は電子線を用いるため真空下での測定が求められる。さらに、電子線により試料にダメージを与えてしまう。欠陥評価として熱刺激電流測定法 (thermally stimulated current: TSC)があるが、素子全体の評価であるため、特定箇所の欠陥量の評価ができない。また、欠陥の種類の特特定が出来ないといった課題がある。

以上の背景のもと本研究では、配向及び欠陥の評価方法としてラマン分光法に着目した。ラマン分光法は結晶の対称性や局所的な変化に敏感で、構造評価手法として高いポテンシャルを持っており、ラマンスペクトルを解析することで、組成、配向、結晶構造、結晶の完全性(欠陥)など、多くの情報が得られる。ラマン分光法はプローブとしてレーザーを用いる非破壊、非接触の評価方法であり、空気中での測定が可能、サンプルの前処理が不要、無電極測定が可能、測定時間が短いなど簡便に測定出来るという利点がある。また、顕微ラマン分光法を用いることで $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の微細領域の測定・評価が可能(高空間分解能)といった利点もある。ラマン分光法は化学の分野では化学構造、結合の分析に広く用いられていた。固体物理の分野においても一部の結晶構造の分析に用いられてきた[11]。その一方で、ラマンスペクトルは様々な要素に影響を受けるためスペクトルの解析が難しく、単純な光学配置では限られた情報しか得られず、測定に工夫や技術が必要といった課題があり、製品の検査等の工業的用途

途にはラマン分光法は殆ど用いられていない。ラマン分光法の詳細は第2章で述べる。

評価材料として、酸化物に着目した。酸化物はデバイス材料として、導体、半導体、絶縁体の幅広い用途で使用されている。また、新しい機能を有した酸化物デバイス材料の開発が盛んに行なわれている。酸化物の中で、次世代の電子デバイス材料として今後多く利用されると考えられるチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を評価対象として選んだ。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は結晶の晶系と配向の評価が課題となっている。光デバイスに用いられる ZnO 、電気・電子デバイスに用いられる BaTiO_3 は酸化物における欠陥構造の一つである酸素欠陥の評価が課題となっている。各材料の詳細は以下に述べる。

1.2 チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)

1.2.1 酸化物強誘電体

強誘電体は誘電性、焦電性、圧電性、強誘電性を有する材料である。結晶の表面に応力を加えると結晶の表面に正負の電荷を生じる現象(正の圧電効果)および電場を印加することで歪みが発生する現象(負の圧電効果)を示す物質を圧電体と呼ぶ。圧電体は誘電体において結晶構造が対称中心を持たず、イオンが変位して分極を生じるものである。これらの圧電体の中で、永久双極子を有し、配向分極を生じるものを焦電体と呼ぶ。更にこれら焦電体において、永久双極子が外部電界により反転させることが可能な物質を強誘電体と呼ぶ。従って、これらの関係より、強誘電体は、焦電性、圧電性、誘電性を示す。

強誘電体は、その誘電性、焦電性、圧電性、強誘電性を利用して様々なデバイスに利用されている。誘電応答を利用した積層セラミックスコンデンサ、非線形光学結晶、焦電効果を利用した赤外センサーや正温度係数(Positive Temperature Coefficient: PTC)素子、圧電応答を利用したアクチュエータなどさまざまな用途に利用されている[12]。

また、強誘電体はデバイスの応用として重要なだけでなく、構造相転移などに関する物理的な観点からも広く研究されている。特に、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ に代表されるペロブスカイト型酸化物は、その結晶構造の単純さ、工業的な応用の広さから強誘電体の主要物質として研究されてきた。

1.2.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 概要

本研究で配向評価の対象として選んだ $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ について述べる。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、1952年に Sawaguchi らによりはじめて報告された、電子デバイスで使用されている代表的な鉛系酸化物強誘電体である。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、相転移温度(キュリー温度) T_c が約 240°C の

ジルコン酸鉛(PbZrO_3)と約 490°C のチタン酸鉛(PbTiO_3)の固溶体である。室温では PbZrO_3 は反強誘電体、 PbTiO_3 は強誘電体である。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、ペロブスカイト構造をとるが、ペロブスカイト型強誘電体は固溶体を形成することにより、結晶構造の対称性が大きく変化し、相転移温度、誘電特性、圧電特性などの物性が大きく変化する。特に、正方晶と菱面体晶の境界であるモルフォトロピック相境界(Morphotropic Phase Boundary: MPB) 組成である $\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$ の組成は、誘電性や圧電定数が極めて大きくなる[12]ことが、1955年に米国の Jaffe らによって発見された[13]。モルフォトロピック相境界近傍では、誘電率、圧電定数、電気結合係数共に高く、デバイスの機能向上のため、今、注目されている[14, 15]。特に、圧電体においてはモルフォトロピック相境界を利用することで大きな圧電性を発見してきた。しかし、高い電気的特性を持つモルフォトロピック相境界付近の結晶構造は、正方晶・菱面体晶混合を持つこともあり、良くわかっていないのが現状である。また、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の電気的特性の向上のために、 Pb を La や Dy に置換した $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Dy}_x)(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [16]や、他の成分を添加した変性 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ あるいはリラクサ系の材料にすることにより物性の向上も図られている。例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ に Nb を添加すると、リラクサになり圧電定数が高くなることが知られている[17]。

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、上記に示すようにその優れた誘電性・強誘電性・圧電性のため圧電センサーを始めとする各種センサー、不揮発性メモリー、アクチュエータなど多くのデバイスに使用されている[11, 18-23]。特に、圧電性においては ZnO などの従来の圧電材料に比べて高い圧電定数を有することから、圧電材料として数多く使用され、基礎から応用まで幅広い研究が行われてきた。また、1つのチップ上にセンサー、IC 等、様々な部品が組み込まれ、小型化、多機能化のキーデバイスとして期待されている MEMS をはじめ、さまざまなデバイスへの応用が期待されている。

現在では鉛が環境へ悪影響を及ぼすことからヨーロッパを中心に鉛の使用が規制(RoHS 指令)されている。そのため、チタン酸バリウム(BaTiO_3)やニオブ酸カリウム(KNbO_3)に代表される非鉛系強誘電体が研究されている。しかしながら $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は非鉛系強誘電体に比べ高い圧電性を持ち、他に代替えできる材料がないため、RoHS 指令の適応除外となっており、引き続き使用されている。また、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ はモルフォトロピック相境界近傍で約 370°C という高い相転移温度を有し、他の強誘電体である BaTiO_3 の相転移温度(約 135°C)と比較して非常に高い。そのため、 BaTiO_3 に比べて大きな電気的特性と圧電特性を高温まで利用できる利点がある。現在も、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は更なる小型化特性向上のため薄膜作製プロセスの改善をはじめとした技術開発が行われている。また、複合ペロブスカイト化合物(リラクサー材料)や

添加物の影響についても、研究が行われている。

1.2.3 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の結晶構造

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、ペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造を持つ。図 1.1 に $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 正方晶の結晶構造を示す。酸素イオン (O^{2-}) が面心において酸素八面体を作り、正方晶の頂点に位置する A サイトに鉛イオン (Pb^{2+})、酸素八面体の中心である B サイトにジルコンイオン (Zr^{4+}) 及びチタンイオン (Ti^{4+}) が位置する。

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の結晶構造は、組成及び温度により変化する。図 1.2 に相図を示す[24, 25]。室温では $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比率(x)が 52 mol% 以下で正方晶 (空間群: $P4mm$ (C_{4v})) を、52 mol% ~ 94 mol% で菱面体晶 (空間群: $R3m$ (C_{3v}))、94 mol% 以上で斜方晶 (空間群: $Pbam$ (D_{2h}^4)) をとる。菱面体晶は、低温で Zr/Ti 八面体が傾斜することにより、空間群 $R3c$ (C_{3v}^6) に構造相転移する[26, 27]。正方晶と菱面体晶の相境界は、モルフォトロピック相境界と呼ばれ、高い誘電率と圧電定数を持ちデバイス応用の観点から注目されている。相転移温度以上では立方晶相 (空間群: $Pm3m$ (O_h)) を有する[14, 15, 25, 28, 29]。相転移温度以上の立方晶相では自発分極を持たず、常誘電相 (無極性相) となる。相転移温度以下では自発分極を持ち、強誘電相をとる。相転移温度以下では自発歪みが発生し c 軸方向に伸び a 軸方向に縮むと共に、正イオンと負イオンが結晶格子に対して変位することで、電気双極子モーメントが発生し、自発分極が生じる。外部電場が加わると、各イオンの変位により、歪みが生じると共に分極も変化する。変位方向に電気的な自発分極を生じるので強誘電性が発現する。正方晶では自発分極は $[001]$ 方向、菱面体晶では $[111]$ 方向に生じる。図 1.3 に $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の組成による $[001]$ 及び $[111]$ 方向の比誘電率を示す[23]。MPB 近傍では、比誘電率や圧電定数、機械結合係数などの物理定数は最大値を示す。

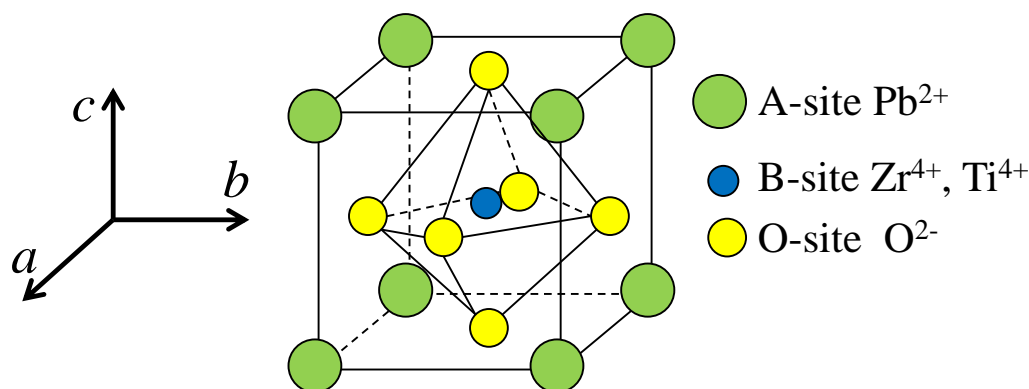


図1.1 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の結晶構造の模式図

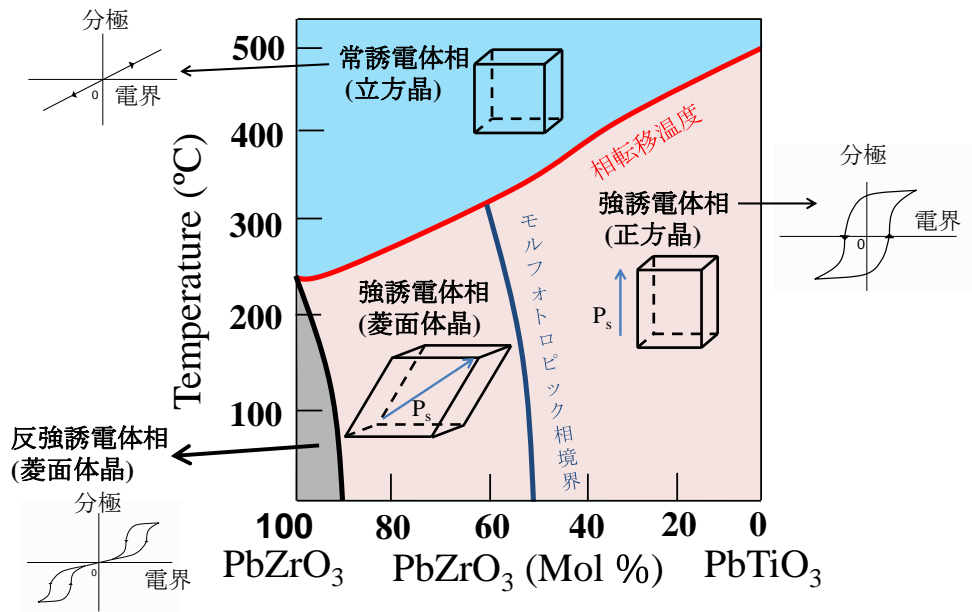


図1.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の相図[24, 25]

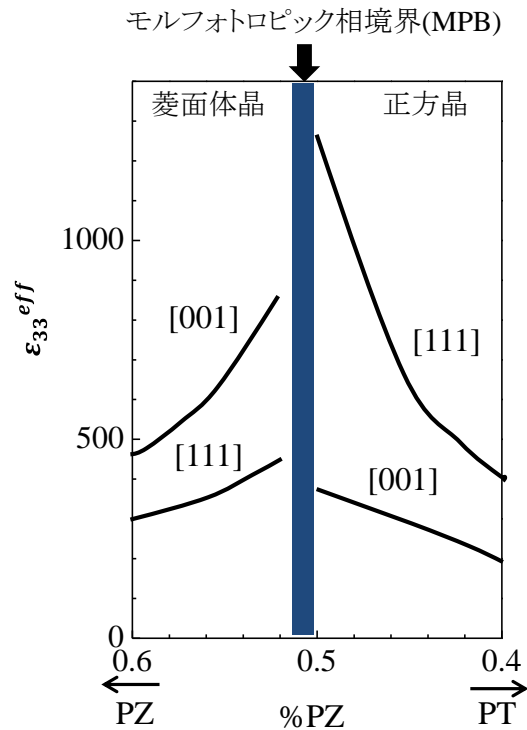


図1.3 室温における $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の誘電率の組成依存性[23]

1.2.4 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の晶系と配向

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の単結晶の作製において、モルフォトロピック相境界組成近傍では高温からの冷却時に PbZrO_3 と PbTiO_3 に近い組成の単結晶に分離してしまう。このため相境界付近の組成を得ることは困難であり、モルフォトロピック相境界組成近傍の単結晶の作製は困難とされている[30]。そのためデバイスでは $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の多結晶及び薄膜が用いられている。

従来、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ では原料を押し固め、 1000°C 以上の高温で焼成したセラミックスを用いてきた。セラミックスは各結晶粒がランダムな方位を向いている多結晶(バルク形状)である。多結晶は各結晶粒がランダムな方位を向いているため、全体では特性が打ち消し合ってしまう欠点がある。特性を向上させるためには、多結晶を作製した後、各結晶粒を分極軸方向に配向させるための polling 処理が必要となる。

近年、デバイスの小型化や特性向上のため薄膜形状が用いられているが、薄膜においては、基板の影響からバルクのような後処理による配向制御が難しい。そのため、薄膜成長を用いることで配向を制御することが求められる。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の薄膜作製手法としては、スパッタリング法[16, 17, 31, 32]、パルスレーザデポジション(Pulsed Laser Deposition: PLD)法、CSD法[33]などが用いられている。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ を基板上に堆積させる際に分極軸方向(正方晶においては c 軸方向)に配向させることが可能であり、さらに面内方向(a, b 軸方向)の軸を揃えた膜(エピタキシャル膜)の作製も可能である。強誘電体は、誘電率や圧電定数などの物性と、結晶構造の間には強い相関がある。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ では室温では組成により菱面体晶と正方晶をとるが、正方晶・菱面体晶においては物性が異方性を持ち、配向方向により物理定数が異なる。単結晶基板上に作製した強誘電体膜においては、基板と強誘電体膜との格子定数の差や、熱膨張係数の差に起因する応力の影響で、結晶構造を制御し電気的特性の向上が図られている。例えば、正方晶においては、 c 軸配向((001)配向)で高い比誘電率、圧電定数を示すので、 c 軸配向を得るための薄膜成長の研究がなされている。ドメイン構造はバルクにおいては制御が難しいが、薄膜においては基板の拘束力を利用することでドメインを制御できる[4]。

単結晶と同等な結晶性を持つ膜を用いることで、バルクと同等の特性が得られることが期待されるが、結晶の構造及び配向の制御が非常に難しい。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の組成は、結晶構造と配向及び電気的特性に大きく影響を及ぼすが、同じ組成でも作製条件により、結晶性や配向が変わり、それに伴い電気的特性が変化する。また、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜では、膜形成が相転移温度以上で行われるために、その後の降温過程で常誘電相から強誘電相への相転移が生じ

る。相転移の際には、格子定数や単位格子体積が大きく変化するので[34-36]、残留応力の発生や複雑なドメイン構造が形成される[37]。特に、エピタキシャル成長させる場合には、常誘電相と強誘電相では結晶構造や格子定数が異なるので、製膜時の相転移の有無が特性に及ぼす影響についてはわかっていない。さらに、デバイスを作製した際、プロセスやデバイス形状などの影響により、材料そのものの解析結果が直接デバイスの特性と一対一対応がとれない可能性もある。

デバイスの特性をより向上させるためには、材料の電気的特性を正確に制御する必要がある。電気的特性は、材料の粒径、膜厚、組成、配向、残留応力、界面の表面状態等、多くのパラメータの影響を受けるため、電気的特性の制御には各パラメータと電気的特性との関係を把握する必要がある[38]。Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃を含む強誘電体においては、自発分極や誘電率、圧電性などの物性と結晶構造が密接に関わっている。また、電場だけでなく応力などにも影響を受ける。そのため、強誘電体デバイスの特性をより向上させるためには、材料の結晶構造(晶系・配向)を正確に評価することが求められている。

この観点から現在、電気的、光学的、電子的などの様々な方面からの構造解析が行われているが、Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃における正方晶と菱面体晶の構造の違いが非常に小さいことが構造解析の問題となっている。正方晶 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃において格子定数は、 $a = b = 0.40172 \text{ nm}$, $c = 0.41391 \text{ nm}$ で、軸の長さの比は $c/a = 1.03$ と a 軸と c 軸はほぼ同じ長さとなる。菱面体晶 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃は $a = b = c = 0.40700 \text{ nm}$ と正方晶とほぼ同じ値を取り、結晶軸の角度は $\alpha = 89.65^\circ$ と 90° に近い値となっている。

X線をを用いた結晶構造の評価手法としてX線回折法があるが、 2θ - ω 測定では、{001}配向と{111}配向の判別はできるが、正方晶と菱面体晶の格子定数が近いため、回折パターンが重なり合うため、解析が難しい。 2θ - ω 測定のX線回折パターンのピークは、正方晶 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃は(002): 43.718° , (200): 45.092° 、菱面体晶 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃は(020): 44.487° である。xyz軸方向の結晶軸が揃った結晶においては、晶系の判別はX線回折の逆格子空間測定より可能であるが、面内配向がランダムな一軸配向においては晶系の判別は難しい。また、X線回折法は高い精度の構造評価が可能であるが、空間分解能が $10 \mu\text{m}$ 程度と比較的低く、特定箇所を高空間分解能で判別するのが難しいといった課題がある。

電子線を用いた評価方法として、電子線回折がある。電子線回折は制限視野電子回折(selected area electron diffraction: SAED)を用いることで 100 nm ~数 μm の領域、極微電子回折法(Nano Beam electron Diffraction: NBD)を用いることでナノオーダーの領域の結晶構造情報を得ることができ、X線回折よりも微細領域の測定が可能である。しかし、X線回折と同

様に配向の判別は可能であるが[20, 32]、晶系の判別は難しい。また、短所として測定においては電子線が透過する厚みへの加工が必要な破壊検査であり、測定は高真空下で行わなければいけないことが挙げられる。

$\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ における高空間分解能での晶系・配向評価は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) [39]をはじめ材料レベルでの解析評価はできているがデバイス形状での評価が難しい。

本研究では、ラマン分光法を用いて $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の結晶の晶系及び配向を評価した。詳細は第3章に示す。

1.3 酸化亜鉛 (ZnO)

1.3.1 ZnO の概要

ZnO は白色の粉末状材料で毒性がなく、安価で資源量が豊富なことから、紫外線をカットする白色顔料、ゴムの加硫促進助剤、塗料、印刷インキ、医薬品、歯科材料など我々の身の回りで広く普及している。また、電子デバイス材料としても使用されている。

六方晶ウルツ鉱構造の ZnO は、逆格子空間の Γ 点においてワイドバンドギャップ (約 3.37 eV) を持つ直接遷移型の半導体であり(図 1.4)、バンドギャップに相当する 320~390 nm の紫外光を吸収するという性質を持っている[40, 41]。また、優れた圧電性を持っている。ZnO はその優れた光学・電気的特性を有することから、積層チップバリスタや、弾性表面波 (Surface Acoustic Wave: SAW) 等の電子デバイス材料として幅広く使用されている[40-46]。また、透明である特性からインジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide: ITO) の代替材料として透明導電膜としても用いられている。インジウムスズ酸化物は優れた特性を持っているが、インジウム (In) は希少金属で高価といった課題がある。それに対し、ZnO は埋蔵量が多く資源として豊富であるため、安価な材料としても注目されている。

近年、ZnO は約 3.37 eV のバンドギャップを持つことから、現在主流となっている窒化ガリウム (GaN) 系発光ダイオードに代わる、青色から紫外域の発光ダイオードの光電子デバイス用材料としても注目されている。室温での束縛エネルギーは GaN の約 30 meV に対して、ZnO は 2 倍の約 60 meV [40, 41] であることから、高効率の光電子デバイス用材料、または、その基板材料として期待されている[47-49]。

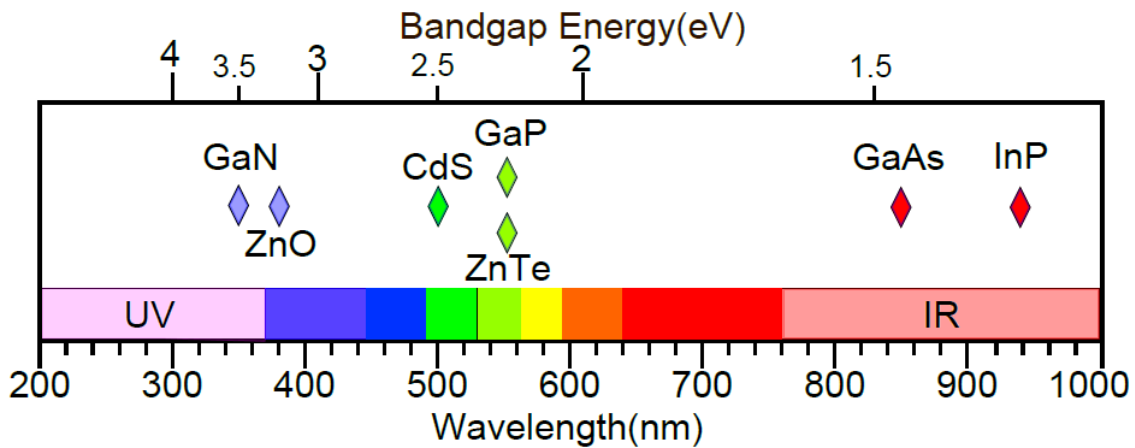


図1.4 半導体のバンドギャップ

1.3.2 ZnO の結晶構造

ZnO は、亜鉛原子 Zn が電子を 2 個失って亜鉛イオン Zn^{2+} となり、酸素原子 O が電子 2 個受け取って酸化物イオン O^{2-} となって、イオン結合してできるイオン結晶であり、亜鉛と酸素がそれぞれ隣り合う構造を持つ。ZnO がとりうる結晶構造は、ウルツ鉱構造(wurtzite structure)、閃亜鉛構造(zinc blende structure)、食塩型構造(rocksalt structure)であり、この中で熱力学的に安定な相はウルツ鉱構造である。閃亜鉛構造は、立方晶系基板上での成長によってのみ安定化することができ、食塩型構造は比較的高い圧力で得ることができる。

ウルツ鉱構造は六方晶系に属するウルツ鉱型構造の結晶である。六方晶ウルツ鉱構造とは、化学式の M と X (M: 陽イオンの原子, X: 陰イオンの原子) それぞれの原子が交互に積み重なり、互いが互いの周りに 4 個ずつ配位した 4 配位の構造である (図 1.5)。ZnO ウルツ鉱構造は六方最密構造の単位格子を持ち、空間群 ($P6_3mc (C_{6v}^4)$) に属する[50]。

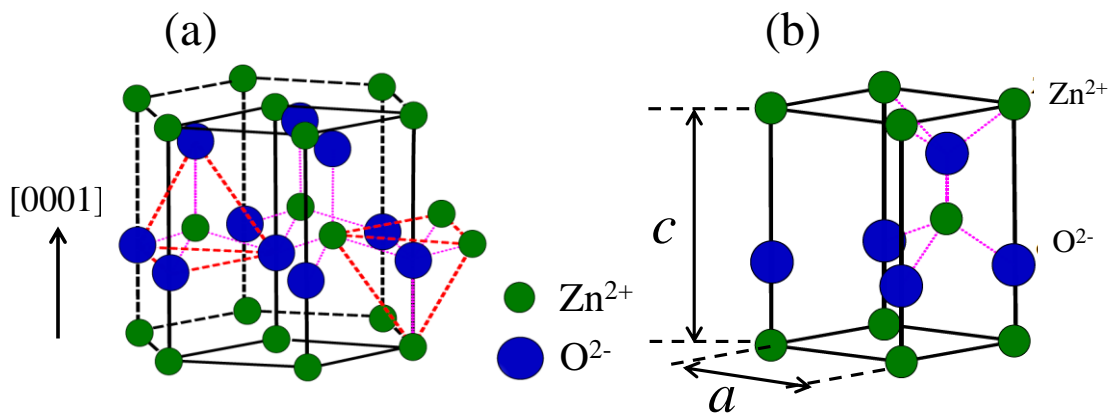


図1.5 ウルツ鉱構造ZnOの模式図 ((a)結晶構造, (b)単位格子)

1.3.3 ZnO の欠陥構造

欠陥構造は材料特性に影響を与えるため、欠陥が特性にどのような影響を与えるかを知ることが、その物質を理解するために、また、デバイスの特性向上、信頼性向上の観点からも重要である。デバイス作製において、材料に欠陥が生じているかを調べることも同様に重要である。ZnO は非常に汎用性の高い物質であるため、ZnO においても欠陥に関する報告がなされてきた。ZnO のバルク、薄膜、ナノ粒子中の欠陥は、今日においても大きな研究課題である。そのため、欠陥構造が材料特性へどのような影響を与えるか、第一原理計算[51]、光吸収測定[52]、フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定[53]等、多くの研究がなされてきた。また、欠陥が安定的に存在する温度等、欠陥そのものの特性についても調べられてきた[49, 54, 55]。

ZnO は一般的に不定比化合物すなわち Zn と O の組成比が 1 対 1 になりにくい化合物とされている。その原因は、ZnO 中の酸素が抜けやすいからである。酸素はその高い蒸気圧の為、結晶作製過程や高温下において抜けやすく、酸素不足に起因する結晶欠陥の存在が ZnO の特性に大きく影響を及ぼしている。

ZnO は強い *n* 型の伝導性を示し電気伝導制御が難しく、安定的に *p* 型の伝導性を得ることが難しいことが知られている[43, 54, 56, 57]。そのため、青色・紫外領域の発光素子として期待されているが、実用的な発光デバイスは実現していない。*p* 型の伝導性を得ることが難しい原因として、ZnO 中の格子間亜鉛または酸素欠損となる欠陥がドナーとして働くためと考えられている。しかし、酸素欠陥は *n* 型の伝導性に関係しない[43]との報告や、結晶間に侵入した水素がドナーとして働く[54]との報告もある。さらに、欠陥とドナー密度の関係も相関関係がある[53, 58]との報告もあるが不明瞭である。これらのことから、酸素欠陥と *n* 型の伝導性の関係については未だ結論が出ていない[51, 59-61]。

そのため、酸化亜鉛中の欠陥量を測定することが求められている。酸化亜鉛中の欠陥には、酸素欠陥、亜鉛欠陥、格子間酸素、格子間亜鉛、アンチサイトが挙げられるが[59, 62, 63]、このうちドナーの原因となる欠陥として、酸素欠陥と格子間亜鉛がある。特に、ZnO 中の酸素欠陥は、酸素の高い蒸気圧のため、結晶成長やデバイス作製中に簡単に発生してしまう欠陥として知られている[61]。しかし、酸素イオンは軽元素のため、酸素欠陥そのものの定量的な測定が難しく、酸素欠陥そのものの定量評価は殆ど報告されていない。

ZnO の欠陥を評価した既報の研究として、フォトルミネッセンス法[62, 64-67]、電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance: ESR) (電子常磁性共鳴(Electron paramagnetic resonance:

EPR) [68]、X 線回折[69]等、ZnO における欠陥に関する構造的、電氣的な研究[70, 63, 71, 72]が報告されている。

光をプローブとして用いた欠陥評価方法として、フォトルミネッセンス法がある。フォトルミネッセンス法は半導体における物質が光を吸収し再放出するプロセスを測定する。ルミネッセンスとは物質にあるエネルギーを与えて励起した状態から、発光という形でエネルギーを放出することを言い、励起するエネルギーが光の場合、それをフォトルミネッセンスという。半導体結晶におけるフォトルミネッセンスは、バンドギャップエネルギーより大きい光子エネルギーの光を照射することで励起された電子・正孔が、再結合するときに光を放出する。その放出する光はバンドギャップエネルギー近傍のエネルギーであるので、フォトルミネッセンススペクトル測定を行うことにより、バンド構造やバンドギャップの大きさとともに、結晶中に存在する不純物や格子欠陥の有無とその電子状態などが評価できる。ZnO では、可視領域において欠陥が原因と考えられる様々なスペクトルが報告されている[62, 65-67, 73]。ZnO のフォトルミネッセンスには、バンド端近傍の紫外発光と深紫外発光 (380 nm: 3.26 eV)の発光があり、480~520 nm (2.38 ~2.53 eV)に欠陥構造に関係する発光が報告されている[64]。例えば、2.42 eV (510 nm)の PL ピークと電荷は、電荷数が-1 の酸素欠陥によるものといわれている[53, 58]。表 1.1 に酸素欠陥に由来するフォトルミネッセンスの発光を示す。フォトルミネッセンスは、レーザー光を測定対象に照射して、励起された光を観測するので、表面処理や電極といったサンプルの前処理を必要としない非破壊・非接触の測定方法である。

表 1.1 酸素欠陥に由来するフォトルミネッセンス発光

nm (eV)	参考文献
447 nm (2.77 eV)	[73]
486 nm (2.55 eV)	[71]
490 nm (2.53 eV)	[54]
507 nm (2.44 eV)	[74]
510 nm (2.42 eV)	[53] [58]

ZnO 中の酸素の組成を分析する方法として、X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)がある[69]。X 線光電子分光法は、光電子分光の 1 種であり、サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、物質のごく表面(最表面～数ナノメートル)の元素分布(サンプルの構成元素とその電子状態)を分析することができる。X

線光電子分光法の利点として、水素とヘリウム以外のほぼあらゆる元素の種類、およびその電子状態がわかる(例えば、Fe(II) と Fe(III) が区別できる)。しかし、精度は有効数字が一桁ほどであり高くなく、微量の酸素欠陥量を評価することは難しい。また、絶縁体ではチャージアップが起こるので再現性が悪い、X線によって試料がダメージを受けるため正確に状態を反映しないことがある、高真空中での測定であるのでサンプル形状に制限があるといった課題もある。

電子スピン共鳴法(電子常磁性共鳴法)は、不対電子が磁場中に置かれた時に生じる準位間の遷移を観測する分光法で、電子スピン共鳴のスペクトル強度、 g 値、線幅、超微細構造などから、不対電子を有する欠陥や化学種の量、構造、運動性、反応に関する情報が得られる。電子スピン共鳴は、常磁性体のみ測定可能である。ZnO に対する電子スピン共鳴において一価の酸素欠陥による電子スピン共鳴のスペクトルが観測されている[53, 54, 58, 60, 68]。しかし、一価の酸素欠陥 V_{O}^{\cdot} は常磁性であるのに対して、二価の酸素欠陥 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ は反磁性であるので電子スピン共鳴のスペクトルを測定することはできない。また、電子スピン共鳴は素子全体の測定であり、空間分解能が無い。さらに、光学的分光法に比べると高濃度のサンプルが必要とされる。また、試料ホルダーに試料を入れる必要があるため、試料の形状によっては加工が必要となる。

また、カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL)[63]、X線回折法[69]、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)[69]を用いた ZnO の欠陥評価も行われている。

これらの研究がなされてきたが、素子全体の欠陥量を評価する測定であったり、空間分解能があまり高くないといった課題があり、未だ ZnO 中の酸素欠陥評価を簡便に、高空間分解能で行うことは出来ていない。それ故、高い空間分解能で高い感度で微量の酸素欠陥量を評価する新しい手法が求められている。ラマン分光法は、非破壊・非接触、高空間分解能、結晶の対称性や局所的な変化に敏感であるといった利点がある。そのため、ラマン分光法は PbTiO₃ 薄膜[75-77] や BaTiO₃ セラミックス[78, 79] の酸素欠陥の評価に使われた。本研究では、ラマン分光法を用いて ZnO の酸素欠陥を評価した。詳細は第4章に示す。

1.4 チタン酸バリウム (BaTiO₃)

1.4.1 BaTiO₃の概要

強誘電体材料としてはPb(Zr_xTi_{1-x})O₃が広く利用されているが、近年では、環境への懸念から鉛を構成元素とする材料に対する制限が厳しくなりつつある。そのため、Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃の鉛系強誘電体に代わる非鉛系強誘電体のBi系やNb系材料やBaTiO₃が精力的に研究されている。BaTiO₃は、1940年初期にロッシェル塩、リン酸カリウム系統に次いで発見された強誘電体であり、また、最初に発見されたペロブスカイト構造の強誘電体でもある。BaTiO₃は室温において1000以上の大きな誘電率を示し、結晶構造の単純さから、古くから研究され広く応用されてきた。

BaTiO₃の誘電特性・圧電特性は、その化学量論性、微細構造、固溶体のペロブスカイト構造のAサイトやBサイトに置換された添加物などによって影響を受ける。BaTiO₃は強誘電相転移温度が130°Cと比較的低く、さらに逐次相転移を示すことから誘電特性の温度安定性が乏しいが、PbイオンやCaイオンなどの添加物によって改良することができる。PbイオンやCaイオンなどを添加されたBaTiO₃は広い温度範囲において正方晶が安定に存在できるようになり、広く用いられている。

BaTiO₃は、室温で高い誘電率、良好な圧電性を示すことから、積層セラミックスコンデンサ、正特性(Positive Temperature Coefficient: PTC)サーミスタなど幅広く使用されている。積層セラミックスコンデンサは小型、大容量、低い等価直列抵抗(ESR)、低い等価直列インダクタンス(ESL)、無極性等、優れた特性等を有し、スマートフォンに代表される小型電子機器にとって必要不可欠なデバイスである[80-85]。

1.4.2 BaTiO₃の結晶構造

BaTiO₃はABX₃型のペロブスカイト構造を持ち、Aサイトのバリウムイオン(Ba²⁺)が単位格子の各頂点に、Bサイトのチタンイオン(Ti⁴⁺)が中心に、酸素イオン(O²⁻)はそれぞれの格子面の中央に位置し、チタンイオンが酸素イオンに囲まれるように酸素イオンを各頂点とした酸素八面体で囲まれている(図1.6)。室温では、立方晶のペロブスカイト型構造を取り、c軸長がa軸長に比べて約1.01%長い。また、Ti⁴⁺イオンはc軸方向にずれている。BaTiO₃の室温での強誘電性の起源は、このBサイトイオンであるTi⁴⁺イオンと酸素イオンの相対変位により生じる分極に起因している。

BaTiO₃は同じペロブスカイト系強誘電体酸化物のPb(Zr_xTi_{1-x})O₃と異なり、逐次的に相転移を起こす。高温では立方晶(空間群:Pm3m)をとり、温度が下がるに従い133°Cで正方晶(空

間群: $P4mm$)、 5°C で斜方晶(空間群: $Amm2$)、 -80°C で菱面体晶(空間群: $R3m$)に相転移する(図 1.7)[86]。立方晶相では自発分極を持たず、常誘電相(無極性相)となる。それ以外は強誘電相を示し自発分極を持つ。自発分極の向きは菱面体晶では $[111]$ 方向、斜方晶では $[011]$ 方向、正方晶では $[001]$ 方向を向く。

自発分極 P_s は温度上昇に従って減少し、相転移温度において消失する。一方、誘電率 ϵ は相転移温度 T_c 近傍で発散傾向を示す。また、逆誘電率 $1/\epsilon$ は、常誘電相において広い温度範囲に渡り、温度と線形関係があることが知られており、キュリー・ワイス則と呼ばれている。

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.1)$$

ここで、 C はキュリー・ワイス定数、 T_0 はキュリー・ワイス温度である。 T_0 は相転移温度 T_c より少し小さい温度である。自発分極 P_s と自発歪み x_s の間には、

$$x_s = QP_s^2 \quad (1.2)$$

の関係がある。自発歪み x_s は温度に対して線形的に減少することが知られている。図 1.8 に、自発分極と誘電率の温度依存性を示す[87]。

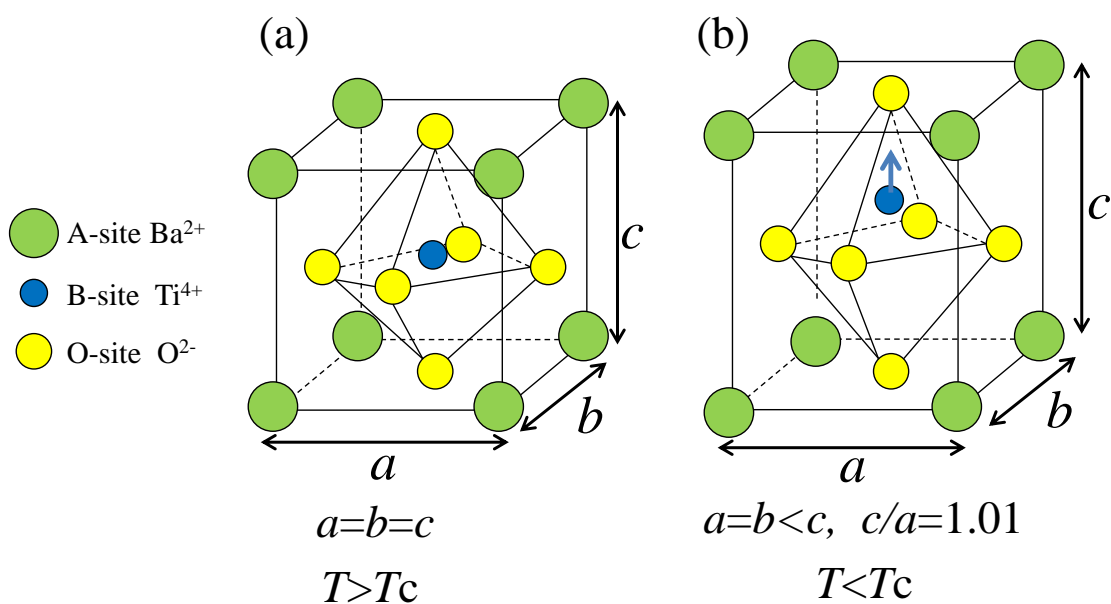


図1.6 BaTiO₃結晶構造((a) 立方晶、(b)正方晶)

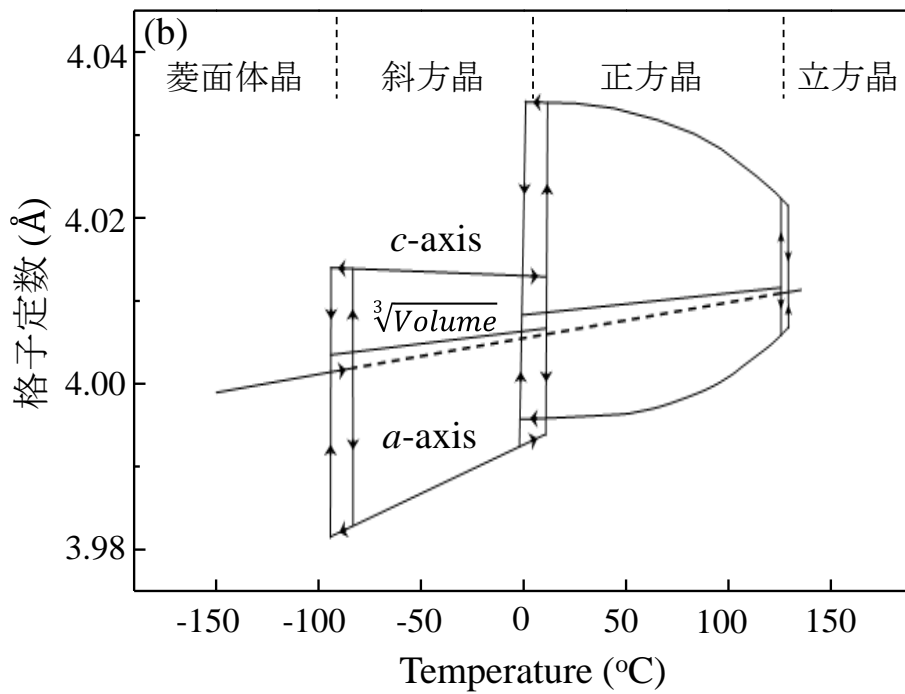
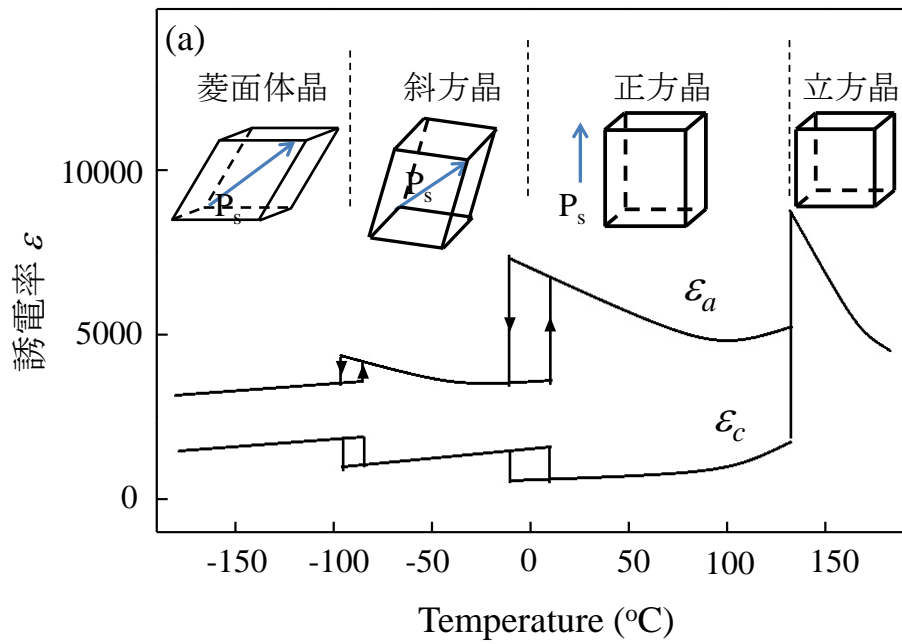


図 1.7 BaTiO₃ の(a)格子定数及び、(b)誘電率の温度依存性[86]

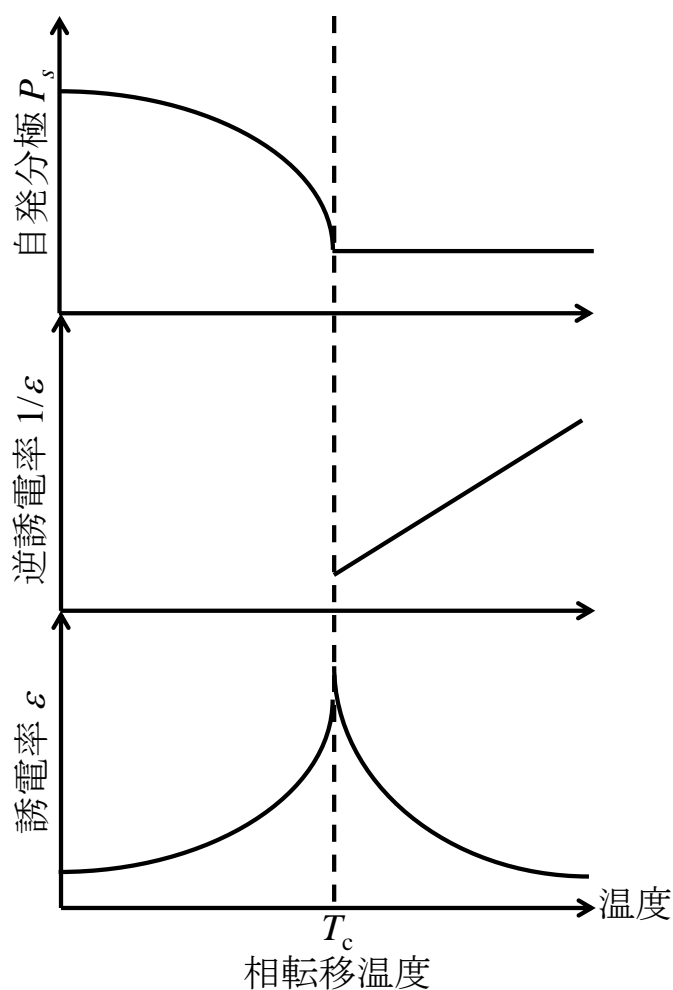


図1.8 強誘電体の自発分極と誘電率の温度依存性

1.4.3 BaTiO₃の欠陥構造

BaTiO₃ が使用されている積層セラミックスコンデンサの電極は、従来高価なパラジウム(Pd)系が使用されていたが、現在ではコストの関係から非常に安価な卑金属であるニッケル(Ni)が使用されている[88]。しかし、Ni 電極は焼成過程で非常に酸化しやすいという欠点があるため[89]、製造工程で還元雰囲気下又は低酸素分圧下において 1000~1300°C の高温で焼成する必要がある。この時、焼成工程において誘電体材料の BaTiO₃ 中に酸素欠陥が生じてしまう。積層セラミックスコンデンサを長時間使用すると電極間に印加された外部電界によって、誘電体材料中の BaTiO₃ 中に一様に存在する酸素欠陥は、正の電荷を有しているため徐々にカソード側に移動する。そしてカソード側に局在化した酸素欠陥は、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗を低下させ、最終的には絶縁破壊を引き起こすと考えられている[90-92]。このように、

チタン酸バリウム中の酸素欠陥は素子の信頼性及び寿命を低下させる要因となることが知られており、チタン酸バリウム中の酸素欠陥量を評価することは、素子の信頼性及び寿命を向上させることに繋がる。この電気伝導体の中で移動する電子と金属原子の間で運動量の交換が行われるために、イオンが徐々に移動することにより材の形状に欠損が生じる現象(エレクトロマイグレーション)は、積層セラミックコンデンサが微細化するにつれて、その影響が無視できなくなりつつある。

現在、積層セラミックコンデンサ中の酸素欠陥を測定するために、熱刺激電流測定法(thermally stimulated current: TSC)、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)を用いた手法等が考案されている。

熱刺激電流法は、試料に電界を加えることにより試料内部に分極や電荷トラップを発生させ、昇温過程での脱分極電流、分極電流、自発分極電流を測定する手法であり、酸素空孔のエレクトロマイグレーションを調べるための最も有効な方法の1つと考えられている[93, 94]。熱刺激電流法は、チタン酸バリウムだけでなく、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の欠陥密度の評価にも用いられている[39]。熱刺激電流法は、配向した電気双極子および移動したイオン、および物質中のキャリアトラップのような電荷の存在を決定することを可能にするが、これらの電荷と自発分極との相互作用が強く、この方法を強誘電体に直接適用することは困難である。そのため、自発分極の影響を避けるためには、 BaTiO_3 のキュリー温度(130°C)以上で熱刺激電流測定を行う必要がある[95]。熱刺激電流測定から欠陥密度を算出することが出来る。熱刺激電流測定は当初、誘電体中の電荷現象や半導体のトラップ準位の測定に使用されたが、最近では高分子の分子運動や緩和過程の解析手段としても使用されている。熱刺激電流法は、帯電・誘電・絶縁などの電気的特性も測定可能である。また、紫外から赤外領域、レーザー光などの照射システムを付加することにより、光励起後の脱トラップ電流を測定する事も可能である。分子運動を測定する方法としては、示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry: DSC)があるが、熱的に微小な挙動や力学的損失が小さい場合には、測定が困難となり、熱刺激電流測定による検出が有効となる。しかしながら、熱刺激電流法より求めた欠陥密度は、サンプル全体に存在する欠陥の平均値であり、空間分解能はない。また、再結合によるキャリアの消失も考慮されていない。さらに、酸素欠陥以外の欠陥も測定しており欠陥が何であるか分からない、といった課題がある。

電子エネルギー損失分光法[90, 96]は、電子が薄片試料を透過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や電子構造を分析する手法である。エネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS)に比べて

軽元素の感度が良く、エネルギー分解能が高いといった特徴がある。また、透過電子顕微鏡法(Transmission Electron Microscopy: TEM)に付属した電子エネルギー損失分光装置は空間分解能が高く、必要としない周辺情報を検出してしまうことが少ない。さらに、元素によっては化学状態分析が可能である。しかしながら、薄膜形状への微細加工が必要な破壊検査となり、デバイス形状のままの測定ができない。

酸素欠陥に対し簡便、高感度、高空間分解能で酸素欠陥を定量的に測定できる手法が求められている。そのため本研究では、簡便、高感度、高空間分解能、非破壊・非接触で測定できるラマン分光法を用いて BaTiO₃ の酸素欠陥を定量的に評価した。詳細は第5章に示す。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、既往の構造評価の問題点を克服すべく、ラマン分光法を用いてデバイス材料の構造評価を高空間分解能、非破壊・非接触で行う技術を確立することを目的とした。具体的には、論文の中の第3章から第5章の表題に示すように、Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ の結晶系と配向、ZnO 及び BaTiO₃ 中の酸素欠陥を、ラマン分光法を用いて評価する技術を確立した。

1.6 本論文の構成

本論文の構成を図1.9に示す。また、本論文の構成及び各章の要旨を以下に記述する。

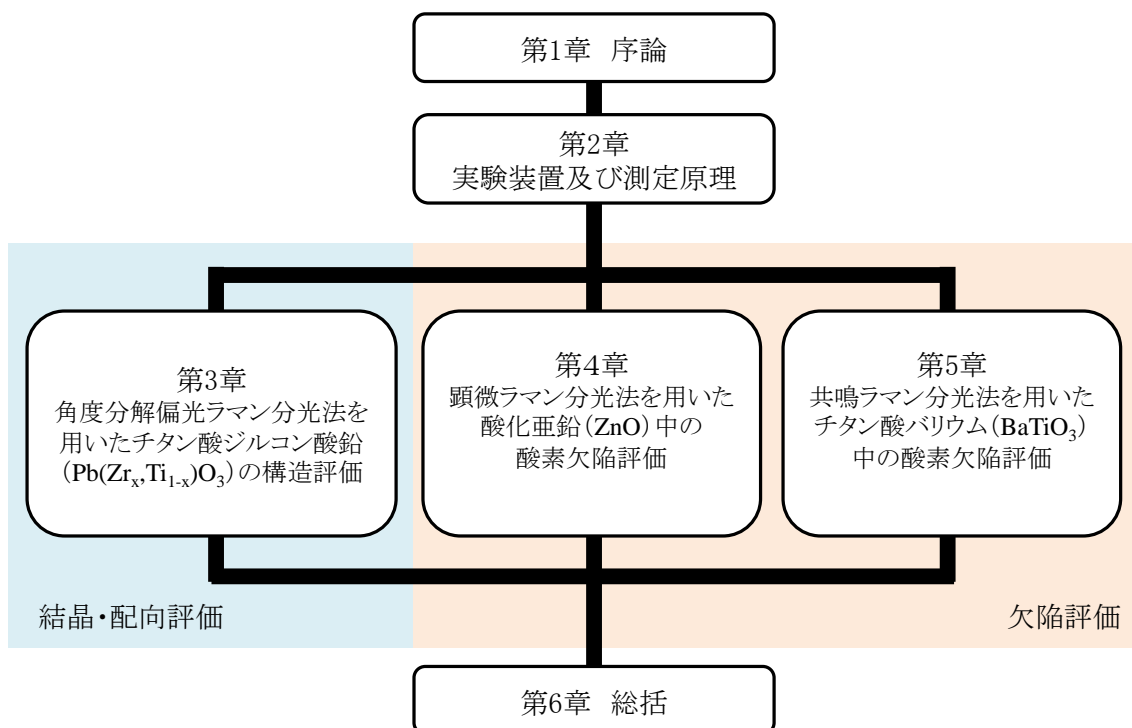


図1.9 論文の構成

第1章「序論」

研究の背景および現状について述べ、本研究の目的を示す。また、評価方法ならびに評価対象について簡潔に述べる。

第2章「実験装置及び測定原理」

測定に用いた評価装置の原理及び評価装置について述べる。

第3章「角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) の構造評価」

ラマンスペクトルの偏光角度依存性について解説した後、本研究で使用した膜について述べる。次に、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の配向と晶系の判別を目標として、配向と晶系の異なる $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ のラマン散乱強度の入射・散乱光の偏光角度依存性の結果を示す。

第4章「顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛 (ZnO) 中の酸素欠陥評価」

ZnO のラマンスペクトルについて解説した後、酸素欠陥の導入方法及びその結果について示す。酸素欠陥を導入した ZnO 単結晶及び粉末における酸素イオンに由来する振動モードのラマンピークの変化と酸素欠陥量との相関を示す。

第5章「共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 中の酸素欠陥評価」

BaTiO_3 のラマンスペクトルと共鳴ラマン分光法について解説した後、酸素欠陥の導入方法及びその結果について示す。酸素欠陥を導入した BaTiO_3 単結晶及び粉末における酸素欠陥に由来して新たに出現するラマンスペクトル強度と酸素欠陥量との相関を示す。この時、共鳴効果を用いて酸素欠陥に関するラマンスペクトルを増大させ、通常では測定が難しい少量のスペクトル変化を測定した。

第6章「総括」

第3章から第5章で得られた結果より、本研究全体の総括を行う。

第2章 実験装置及び測定原理

2.1 ラマン分光法

2.1.1 ラマン分光法の概要

(a) ラマン分光法の原理[97]

ラマン分光法は、光を物質に照射した際に生じるラマン散乱光を検出して、物質の構造を評価する手法である。振動数 ω_i の光が入射すると、振動数 ω_i の光(弾性散乱)の他に固体内素励起の振動数 ω_q だけ変化した光($\omega_i \pm \omega_q$)が散乱(非弾性散乱)される。この散乱をラマン散乱と呼ぶ(図 2.1)。固体内素励起として格子振動(フォノン)を考えると、散乱光の中には、入射光(励起光)と同じ波長の光のほか、フォノンエネルギー分に相当する波長だけ励起光からずれた成分が含まれている。ラマン散乱光を観察することにより、散乱光の波数シフトが観測でき、結晶中のフォノンの振動数を知ることが出来る。散乱光には3種類あり、励起光から低波数側($\omega_i - \omega_q$)の散乱光をストークスラマン散乱(Storks Raman Scattering)、高波数側($\omega_i + \omega_q$)の散乱光をアンチストークスラマン散乱(Anti-Storks Raman Scattering)、励起光と同じ波長(ω_i)の散乱光をレイリー散乱光(Rayleigh Scattering)と呼ぶ。ストークスラマン散乱の方がアンチストークス散乱より強度が強いため、通常、ラマン分光法では、低波数側の散乱光(ストークス散乱)を測定する。

格子振動によるラマン散乱は、格子振動により分極率が時間的に変化することにより生じる。つまり、格子振動により分極率が変化する振動がラマン活性となる(図 2.2)。このことから、ラマン散乱は、分極テンソルによって決まる。この分極テンソルは対称性を群論的に調べることでより決定できる。分極率テンソル成分のうち0でない成分がラマン散乱光を発生させる。分極テンソルは、結晶の対称性に従うため、ラマン散乱光の測定によって結晶の評価を行うことが出来る。

格子振動(フォノン)によるラマン散乱を考える。基準モード振動数 ω_q で原子が振動しているとする。この時、格子振動のないときの分極率を α_0 とし、 α_1 を定数とすると、分極率 α をこの振動について展開して1次の項までとると

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \omega_q t \quad (2.1)$$

と表わされる変調を受ける。右辺第1項は分極率 α の平均値、第2項は揺らぎの部分になる。外部から電場 $E = E_i \cos \omega_i t$ の光が入射すると、双極子モーメント $P = \alpha E$ より、

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_i \cos \omega_i t + \alpha_1 E_i \cos \omega_i t \cos \omega_q t \\ &= \alpha_0 E_i \cos \omega_i t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_i \cos(\omega_i - \omega_q)t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_i \cos(\omega_i + \omega_q)t \end{aligned} \quad (2.2)$$

の双極子モーメントが分子内に誘起される。この時間的に変化する双極子により光が散乱される。これがラマン散乱光である。第1項は振動数 ω_i のレイリー散乱、第2項は振動数 $\omega_i - \omega_q$ のストークス散乱、第3項は振動数 $\omega_i + \omega_q$ のアンチストークス散乱を表している。

結晶においては構成要素が周期性をもっている所以他们の各々から2次放射波を、位相を考慮して加え合わせる必要がある。各要素が角周波数 ω_q で周期運動をしており、 n 番目の要素の運動の位相が $k_q r_n$ で表わされるとすると、 n 番目の分極率の式は、

$$\alpha_n = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_q t - k_q r_n) \quad (2.3)$$

したがって、双極子モーメント P は、式(2.2)に比べて位相の項が付け加わった以下の式になる。

$$P_n = \alpha_0 E_i \cos(\omega_i t - k_i r_n) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_i \cos((\omega_i - \omega_q)t - (k_i - k_q)r_n) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_i \cos((\omega_i + \omega_q)t - (k_i + k_q)r_n) \quad (2.4)$$

各要素の P_n が観測位置 R に作る電場方向成分 E_{sn} は、ストークス散乱に限れば、

$$E_{sn} = E_{s0} \cos(\omega_s t - (k_i - k_q)r_n - k_s(R - r_n)) \quad (2.5)$$

全ての要素からの寄与の総和は

$$E_s = E_{s0} \sum_n \cos(\omega_s t - (k_i - k_s - k_q)r_n - k_s R) \quad (2.6)$$

十分に多くの要素についての求和に対して式(2.6)が値をもつための必要十分条件は、 $(k_i - k_s - k_q)r_n = 0$ 、つまり $k_s = k_i - k_q$ (アンチストークス散乱の場合： $k_s = k_i + k_q$)となる。

分極ベクトル $P = (P_x, P_y, P_z)$ は、分極率テンソル $\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$ 、入射光の電気ベク

トルを $E_i = (E_{ix}, E_{iy}, E_{iz})$ とすると

$$P = \alpha E_i \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで分極率 α を変調する要因を格子振動のみとする。

基準座標 Q_σ とする。 σ は branch(縦波、横波等)である。分極率テンソルの成分は、

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_\sigma \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} Q_\sigma + \sum_{\sigma\sigma'} \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma \partial Q_{\sigma'}} Q_\sigma Q_{\sigma'} + \dots \quad (2.8)$$

のように、展開される。第1項はエネルギーの変化のない($\omega = \omega_i$)0次散乱(レイリー散乱: Rayleigh)であり、 α_{ij}^0 は平衡状態での分極率テンソルでラマン散乱には寄与しない。第2項は励起光に1個のフォノンが加減された1次ラマン散乱(1st Order Raman)、第2項は2個のフォノ

ンが関与したために生じた2次ラマン散乱(2nd Order Raman)を示している。

分極率テンソルと比例するテンソル成分を持つラマンテンソルを用いると、1次ラマン散乱のみ考えると(1次)ラマンテンソルは、

$$R_{ij}(\sigma) = \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \quad (2.9)$$

が 0 でない成分だけ残る。つまり、ラマンテンソルをゼロにしない Q_σ で表わされる振動モードのみラマン散乱を引き起こす。これをラマン活性という。振動モード Q_σ がラマン活性かどうかは、ラマンテンソル $R_{ij}(\sigma)$ をゼロにするかしないかで決まり、これは Q_σ の対称性を考えればよい。結晶において、基準振動モードの対称性がある分極率成分の対称性と同じ時、その基準振動モードによるラマン散乱が起こる。つまり、その結晶の属する点群において、分極率の成分と基準振動モードが、同じ既約表現の基底となるときに、その基準モードは、その分極に変調を与える。

$Q_\sigma(t) = u_0(\sigma)e^{\pm i\omega_q(\sigma)t}$ のように書けるとき、

$$u_j = \alpha_{ij}^0 E_{ij} e^{-i\omega_i t} + R_{ij}(\sigma) u_0(\sigma) E_{ij} e^{-i(\omega_i \pm \omega_q(\sigma))t} + 2\text{次以上の効果} \quad (2.10)$$

第1項はレイリー散乱($\omega = \omega_i$)、第2項は1次ラマン散乱($\omega = \omega_i \pm \omega_q(\sigma)$)である。

1次ラマンテンソルは、1次ラマン散乱の関係式 $\omega_s = \omega_i \pm \omega_q$ 、運動量保存則 $k_s = k_i \pm k_q$ (図 2.3) (右辺において、負の符号はストークス散乱に対応し、正の符号はアンチストークス散乱に対応する) 及び、結晶の対称性から求まる。これをラマン選択則と呼ぶ。ラマンテンソル成分は結晶の対称性を群論的に調べればわかり、Loudon により 32 の結晶群に対して、その既約表現に属するすべてのラマン活性なモードのラマンテンソルが求められている[98]。六方晶 wruzite 構造のラマンテンソルを以下に示す。

表 2.1 六方晶 wruzite 構造のラマンテンソル[98]

System	Class	Raman tensors				
Hexagonal	6mm	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & & \\ & c & \\ & & -c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c & & \\ & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & & \\ & -d & \\ & & \end{bmatrix}$
	C_{6v}	$A_1(z)$	$E_1(y)$	$E_1(-x)$	E_2	E_2

分極ベクトル P による放射光の電気ベクトル E_s は

$$E_s \propto R \times \frac{R \times \frac{d^2 P}{dt^2}}{R^3} \quad (2.11)$$

の関係がある。これから、 E_s は d^2P/dt^2 と観測位置 R で作る面内において、双極子から観測点へのベクトル R に垂直であることを示している。したがって、入射光と散乱光の偏光ベクトルを選択することで、分極率テンソルの各成分を分離することが出来る。例えば、 xyz の結晶軸をもつ結晶で、 z 軸方向で観測される散乱光は、分極の振動方向が z 軸に垂直な成分

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_{ix} + \alpha_{xy}E_{iy} + \alpha_{xz}E_{iz} \\ P_y &= \alpha_{yx}E_{ix} + \alpha_{yy}E_{iy} + \alpha_{yz}E_{iz} \end{aligned} \quad (2.12)$$

のみが関係する。分極率テンソルの成分であるが、 x 軸方向に入射光と散乱光の両方が偏光しているときは、 α_{xx} が関係する。

一般には、ラマン散乱強度 I は分極率テンソルと比例するテンソル成分を持つラマンテンソル R を用いて

$$I \propto |E_i \cdot R \cdot E_s|^2 \quad (2.13)$$

と表わされる。ここから、ラマン散乱が生じる条件は、 $(E_i \cdot R \cdot E_s) \neq 0$ であることが分かる。

ラマンスペクトルを測定する際の表記として、入射光の偏光 E_i 、散乱光の偏光 E_s 、入射光の進行方向を示す波数ベクトル k_i 、入射光の進行方向を示す波数ベクトル k_s とすると、

$$k_i(E_i, E_s)k_s \quad (2.14)$$

が用いられる。

分極 P 、比誘電率 ϵ 、分極率 α 、電気感受率 χ の間には、

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E = \alpha E = \chi\epsilon_0 E \quad (2.15)$$

の関係があるので、分極率を用いることと同じであるが、ここで固体の誘電率 ϵ からラマン強度を導く。誘電率 $\epsilon(\omega, u)$ はフォノンの振幅 u_1, u_2, \dots を用いて

$$\epsilon(\omega, u) = \epsilon(\omega) + \sum_i \frac{\partial \epsilon}{\partial u_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial u_i \partial u_j} u_i u_j + \dots \quad (2.16)$$

のように、展開できる。散乱強度 I は1次ラマン散乱の場合

$$I \propto \omega_i^4 \left| \frac{d\epsilon}{du} \right|^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.17)$$

で与えられる。 ω_i はレーザー光の角周波数、 u はフォノンの振幅である。これはフォノンにより変調された誘電率によりラマン散乱が生じることを示している。つまり、ラマン散乱強度は、格子振動に伴う原子の変位によって電子状態がどれだけ変化を受けるかにより、決まることを示している。

(b) ラマン分光法の量子論的解釈

電気双極子輻射(dipole radiation)として、 $\omega_i \pm \omega_q$ の光が観測されるが、これは量子論的に

は光と物質がエネルギーを交換することに相当する。散乱前後でエネルギーと運動量の保存が成り立つことから、式(2.18)が成り立つ。

$$\begin{aligned} \hbar\omega_s &= \hbar\omega_i - \hbar\omega_q \rightarrow \text{ストークス散乱: フォノン生成} \\ \hbar\omega_s &= \hbar\omega_i + \hbar\omega_q \rightarrow \text{アンチストークス散乱: フォノン消滅} \end{aligned} \quad (2.18)$$

ストークス散乱では、光が格子振動に変わり、フォノンが1個増加する。一方、アンチストークス散乱では、格子振動が光に変わり、フォノンが1個減る(図2.4)。従って、ストークス散乱の方がアンチストークス散乱より、強度が大きい。

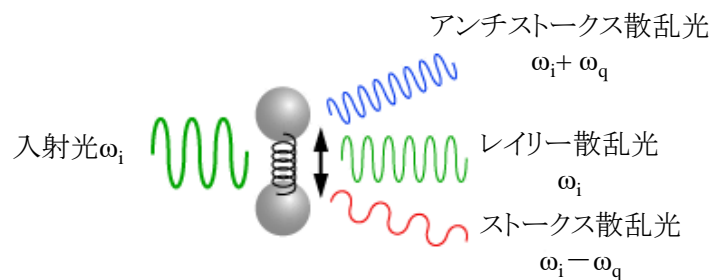


図 2.1 ラマン散乱の模式図

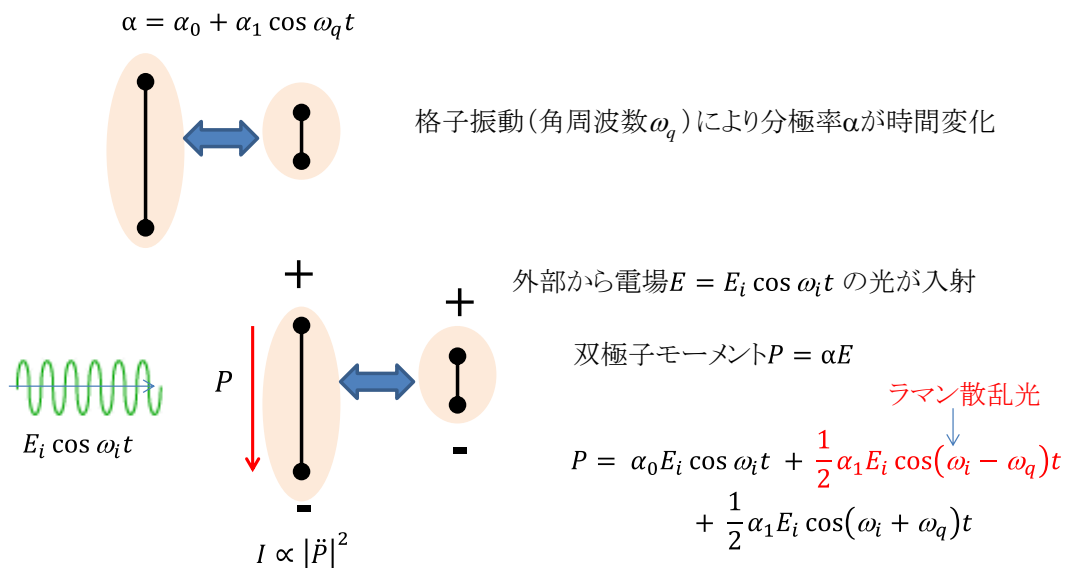


図 2.2 ラマン散乱の原理

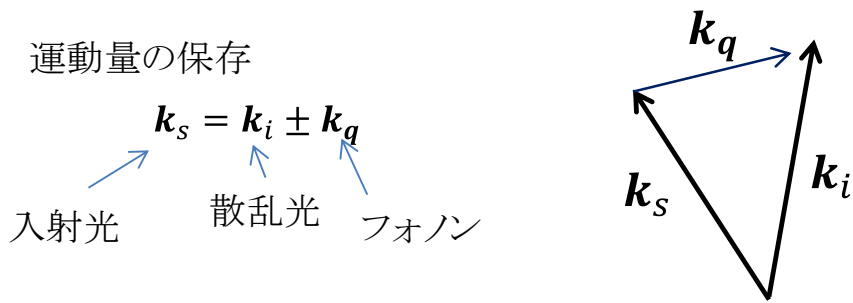


図 2.3 運動量保存則

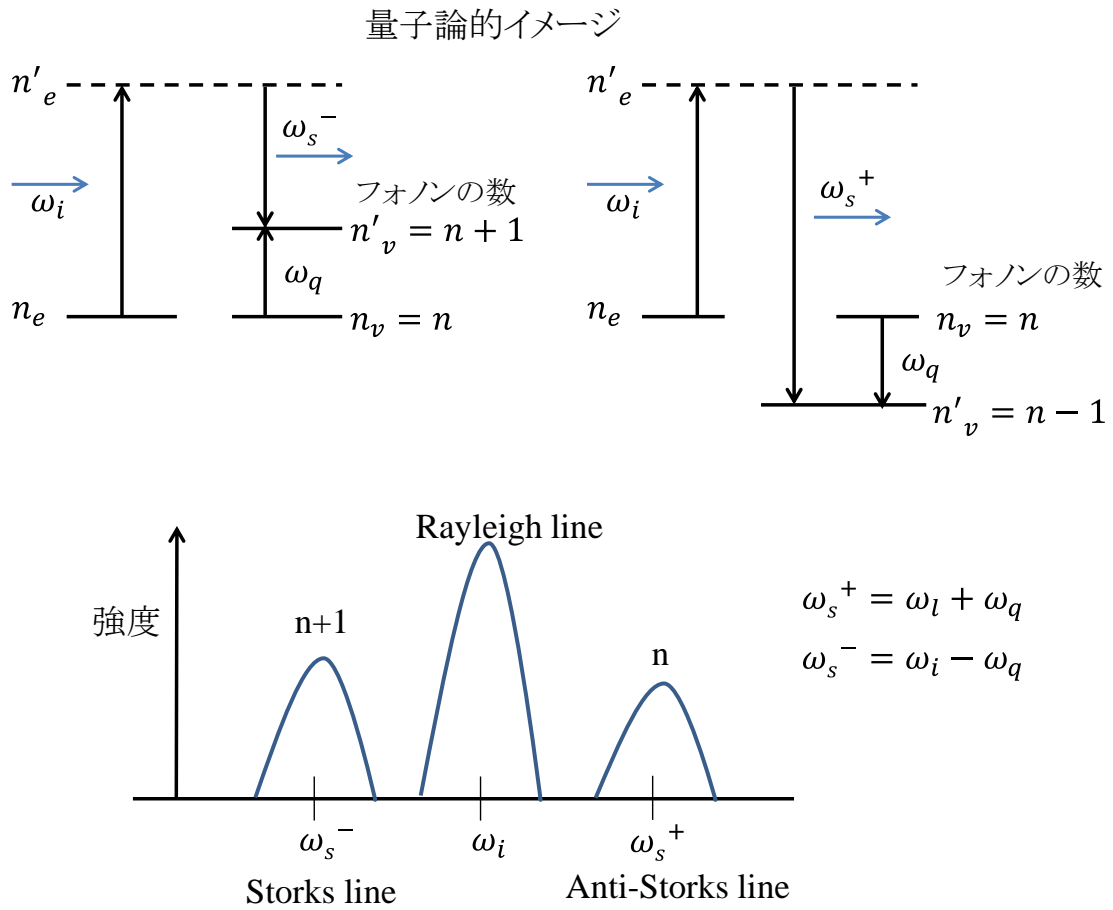


図 2.4 ラマン散乱の量子論的解釈

2.1.2 ラマン分光装置

本研究では2台のラマン分光装置 (Renishaw: in Via Reflex, Photon Design: PDPX) を使用し、用途により使い分けた。「第3章 角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) の構造評価」で使用した Renishaw in Via Reflex (図 2.5) は、 $\lambda/2$ 波長板を使用して入射光の偏光角度を変えられる。Renishaw in Via Reflex は高感度なシングル分光器を持ち、また、CCD カメラが空冷式で CCD を冷却する液体窒素が不要で簡便に測定できる。「第4章 顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛 (ZnO) の酸素欠陥評価」及び「第5章 共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) の酸素欠陥評価」ではラマンスペクトルの微小な変化を測定するため、焦点距離が長く、波数分解能が高い Photon Design NFR-800-NSD (図 2.6) を使用した。Photon Design: PDPX は差分散トリプルモノクロ分光器を有し、迷光を除去して低波数まで低バックグラウンドで測定できる。

図 2.7 にラマン分光装置 Photon Design NFR-800-NSD の模式図を示す。ラマン分光装置は大きく分けて、試料に入射する励起光を発生させるレーザー光源、試料に励起光を入射させる測定部、ラマン散乱光を分光する分光器、分光した散乱光を検出する CCD 検出器の4つの部分から構成されている。光源は単一波長であり、安定な短波長であることが求められる。本装置では半導体レーザーと比較して波長が安定なガスレーザーである Ar^+/Kr^+ 混合ガスレーザー (BeamLok 2060, Spectra-Physics 製) を用いている。分光器に導入されたレーザー光は、励起光波長以外に微弱な光が含まれている。光がバンドパスフィルタを通過することで、このノイズは除去される。バンドパスフィルタを通過した励起光は、測定部において顕微鏡の光学系に導入されて集光された後、試料に照射される。試料から散乱された散乱光は、分光器内のグレーティングにより分光される。本装置ではシングル分光器を使用した測定と、トリプル分光器を使用した測定が可能である。シングル分光器では、散乱光はノッチフィルターで約 50 cm^{-1} 以下の波数 (0 cm^{-1} : レイリー光) が取り除かれた後、グレーティングで分光されて CCD デテクタに到達する。トリプル分光器では3個のグレーティングを使用して励起光を取り除き、さらに分光する。ノッチフィルターを使用しないのでレイリー光に近い低波数 (4 cm^{-1}) の測定が可能である。CCD デテクタで光を検出して波数毎の光の強度を計測する。Photon Design NFR-800-NSD は大型でグレーティングから CCD 焦点面までの焦点距離が 640 mm と長いいため、波数分解能が高い。励起波長 514.5 nm 、グレーティング 2400 本/mm において、波数分解能は約 0.24 cm^{-1} である。



図 2.5 ラマン分光装置 Renishaw: in Via Reflex

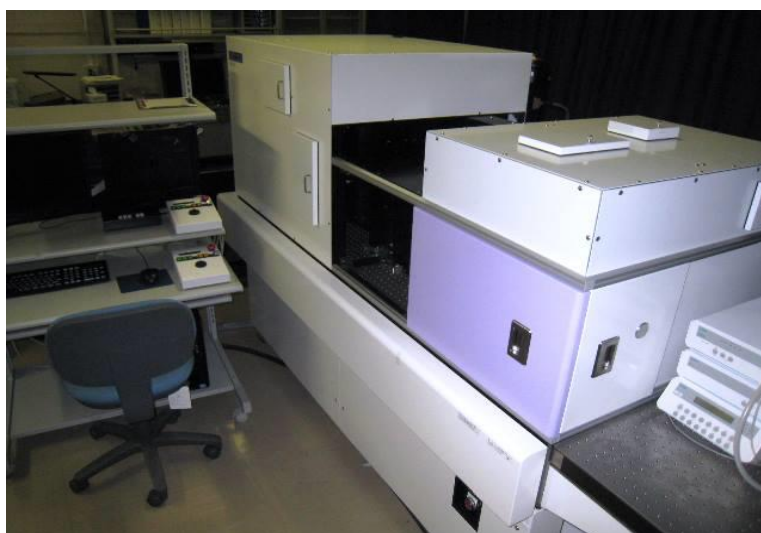


図 2.6 ラマン分光装置 Photon Design NFR-800-NSD

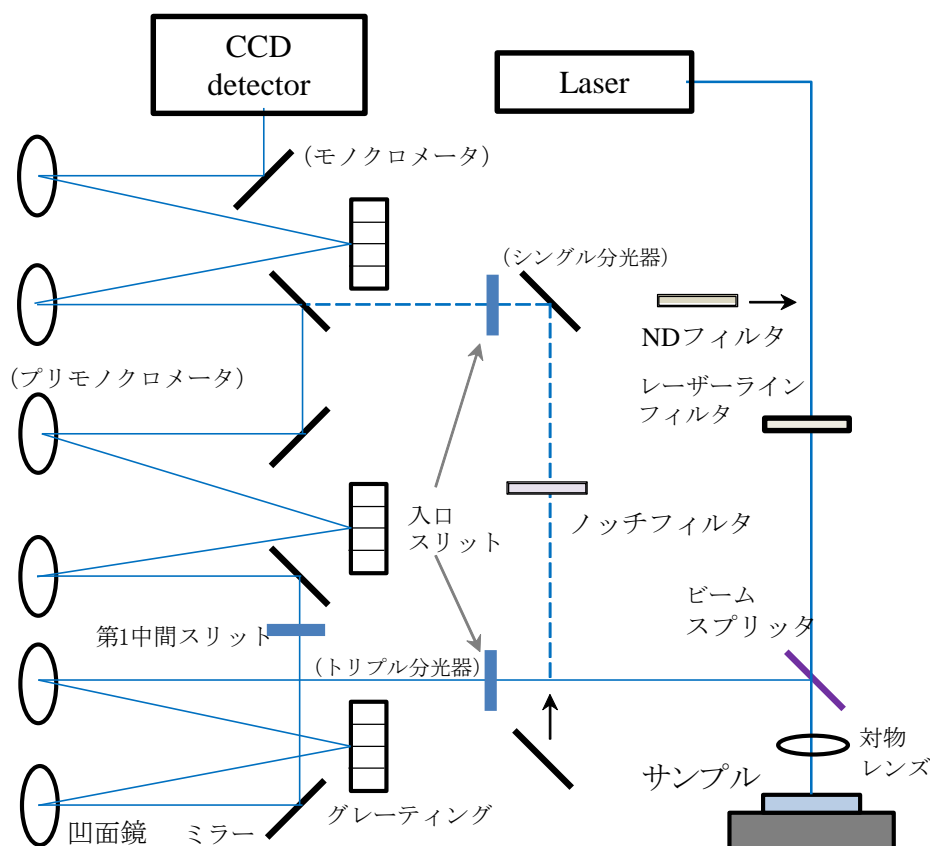


図 2.7 ラマン分光装置 Photon Design NFR-800-NSD の模式図

2.2 X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD)

2.2.1 測定原理

X 線回折法は、スリットにより平行にした X 線を試料に入射し、試料からの X 線の反射を観測して回折条件を満たした角度位置を求め、結晶の面方位を測定する方法である。

試料からの X 線の回折現象は、ブラッグの回折条件を満足する限られた角度に非常に強い回折光が現れる。図 2.8 (a)に示すように、原子が平行に並んでいる格子面の間隔を d (Å)、入射角と反射角 θ とすると、光路差 $2d \sin\theta$ が波長の正数倍 $n\lambda$ のとき、隣接する原子網面からの散乱波の位相が揃い回折現象を生じて強度が認められる。一方この条件から外れた方向に散乱された X 線は位相が揃わないため消滅する。ブラッグの回折条件式は、X 線の波長を λ とすると、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.19)$$

で表わされる。

X 線の波長 λ が定まっていれば、強い回折は結晶の格子間隔 d で決められた特定の方向のみに起こる。格子間隔 d が長くなると、ブラッグの回折条件より、回折ピークシフトの θ が小さく

なる。結晶の規則性は物質特有であり、X 線を測定対象となる物質に入射させることで、その物質に特有な回折線が得られる。回折線の詳細な解析から、その物質の結晶構造を調べることができる。X 線回折法において用いられる代表的な測定方法について以下に示す。測定における稼働軸を図 2.8 (b)に示す。

• 2θ - ω スキャン

試料表面に対し X 線の入射角度(ω)と反射角度(2θ)を等しく保ちながら(つまり $\omega = \theta$ を保ちながら)掃引する。 2θ - ω スキャンでは試料表面に垂直な方向の格子間隔の情報を得ることができ、試料の面方位を決めることができる。試料が特定の格子面に配向している配向膜では、特定の回折しか得られない。このため面内方向の情報は得ることが出来ない。

•極点図形

2θ - ω 測定の入射角 ω と反射角 2θ を固定し、 φ と ψ を変化させながら測定を行う。エピタキシャル膜においては面内配向の評価ができる。しかしながら、面内配向がランダム(一軸配向)の場合は、面内は無秩序であるので配向の評価ができない。

•逆格子マッピング(XRD-RSM)

面垂直方向からの傾き角 ψ を掃引しながら 2θ - ω を測定することで、試料の逆格子像を得る測定方法である。結晶の対称性、面内の格子定数、配向、ドメイン構造に関する情報を得ることができる。

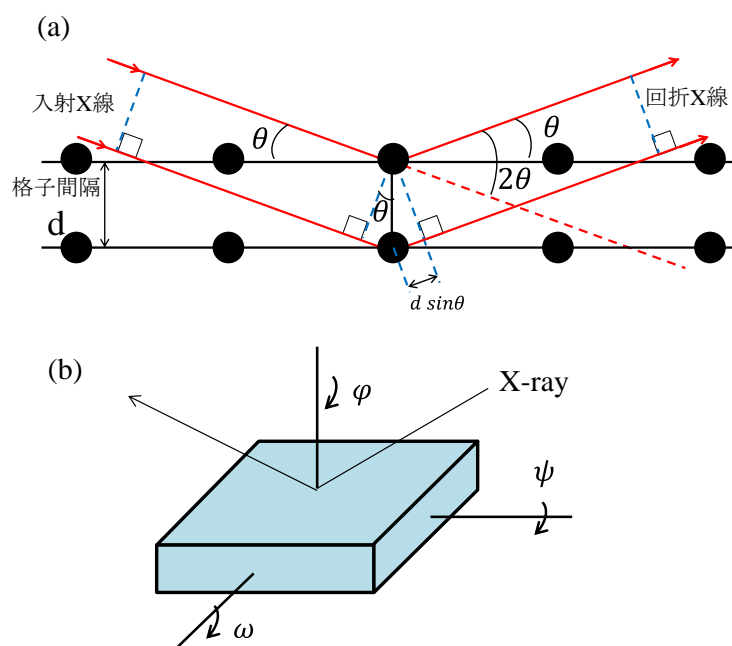


図 2.8 (a) フラッグの X 線回折条件、(b) X 線回折における稼働軸

2.2.2 X線回折装置

X線回折装置は、単結晶と薄膜においてはX'pert MRD (PANalytical 製、図 2.9 (a))、粉末試料においてはMiniFlex300 (Rigaku 製、図 2.9 (b))を使用した。それぞれの装置のX線の波長を表 2.2 に示す。

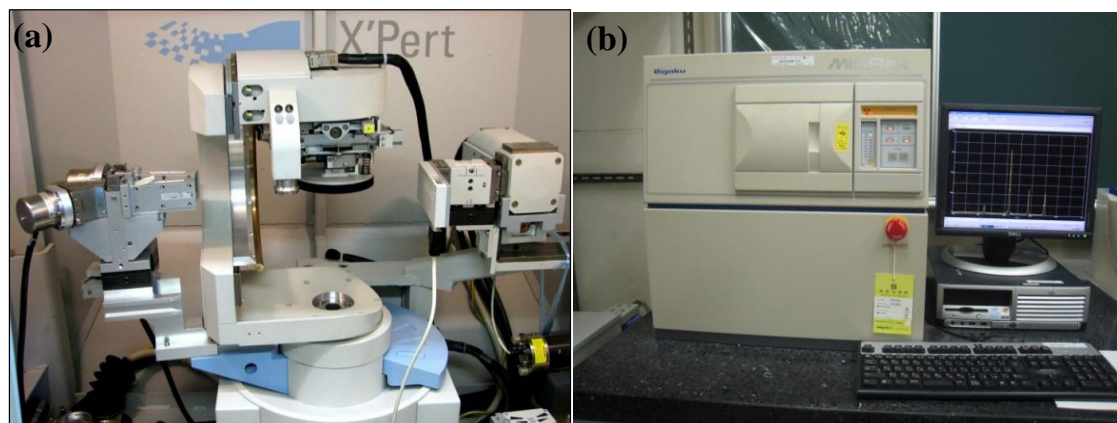


図 2.9 X線回折装置 (a) X'pert MRD, (b) MiniFlex300

表 2.2 X線回折装置で使用されているX線の波長

装置	X線の波長(Å)	比率
X'pert MRD	$K\alpha_1 = 1.54056$ $K\alpha_2 = 1.54439$	$K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0.5$
MiniFlex300	$K\alpha_1 = 1.54059$	

2.3 重量分析

2.3.1 分析天秤装置 (Analytical balance)

ZnO 及び BaTiO₃ 単結晶の質量測定には分析天秤 IUW-200D (図 2.10 (a))を用いた。この分析天秤の精度は、最小表示が 0.01 mg、直線性が ±0.1 mg、標準偏差が 0.02 mg である。

2.3.2 熱重量分析装置 (Thermal gravimetric and differential thermal analysis: TG-DTA)

ZnO 及び BaTiO₃ 粉末の熱重量分析には A BRUKER WS003 (図 2.10 (b))の熱重量示唆熱分析装置を用いた。この装置は、加熱しながら酸化、熱分解、脱水などの質量変化を測定でき、微量の粉末の微小重量変化も高精度で検出可能である。測定分解能は 0.1 μg である。

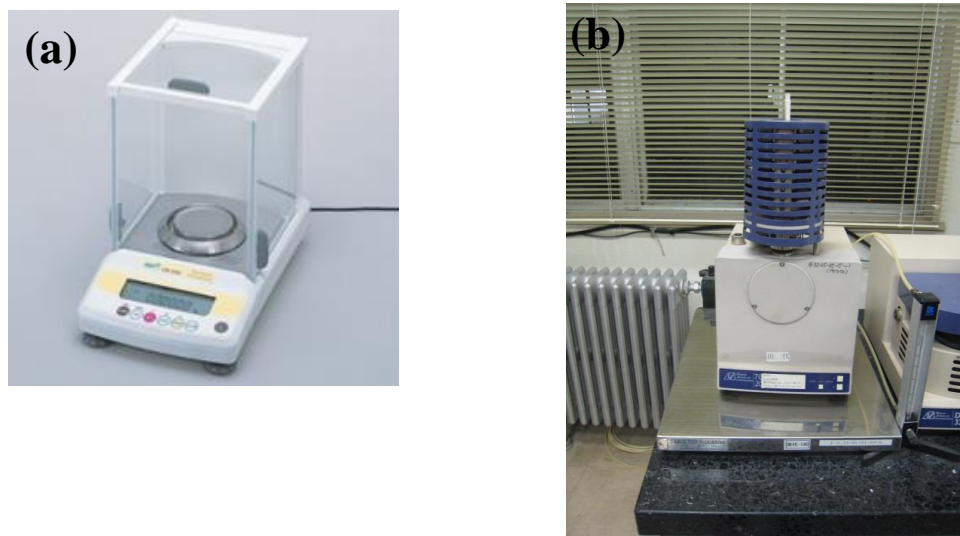


図 2.10 重量分析装置 (a) 分析天秤 IUW-200D, (b) 熱重量分析装置 ABRUKER WS003

2.4 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)

走査型電子顕微鏡は加速した電子を物質に照射して、物質から発生する2次電子を検出して試料表面の形状を測定する。数万倍の倍率が可能である。

装置は電子線を発生する電子銃、試料に電子線を絞って照射するための電磁石、試料上を走査するための走査コイル、試料から飛び出した電子の検出器、走査位置と検出した電子から像を投影する部分からなる。電子線は、原子との相互作用が大きいため、電子線の通過経路で余分な散乱を起こさないように、試料を含め電子銃から検出器までは真空中に置かれる。測定には、日立ハイテクノロジーズ製 SU6600(図 2.11)を使用した。



図 2.11 走査型電子顕微鏡 SU6600

2.5 高速熱処理装置(Rapid Thermal Annealing : RTA)

ZnO 及び BaTiO₃ に酸素欠陥を導入するための還元熱処理に、高速熱処理装置 (MILA-5000、ULVAC 社製、図 2.12)を使用した。雰囲気ガスを流しながら 990°C までの熱処理が可能である。



図 2.12 高速熱処理装置 MILA-5000

第3章 角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛

($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)の構造評価

3.1 緒言

$\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は物理的性質に異方性があるが、物理的性質の異方性は格子振動(フォノン)の方向と関連している。したがって、格子振動の方向は $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ デバイスの応用にとって重要である[99-105]。しかしながら、同じ組成でも作製条件により結晶性や配向が変わり、それに伴い電気特性が変化する[1, 106, 107]。

ラマン分光法は格子振動を理解する方法であり、物質の対称性、応力、および配向方向を含む局所構造の評価に用いられてきた。ラマン散乱は物質固有のラマン分極率(テンソル)に起因し、ラマンテンソルは、結晶の振動モードおよび対称性によって決定される。そのため、ラマンスペクトルは結晶の対称性の変化に敏感である[107-111]。

分子は格子振動により分極率が変化する。光を物質に照射すると格子振動による分極の変調に由来する散乱光が得られる。これをラマン散乱光と呼んでいる。ラマン散乱光は、格子振動によって分極が誘起される方向に偏光成分を有することから、ラマン散乱強度は、ラマンテンソルと入射・散乱光の電場ベクトル(偏光の方向)により変化する。これはラマン選択則と呼ばれている。ラマン散乱光を解析することで、このラマン選択則に基づいて格子振動の対称性を特定し、結晶の方位や対称性についての情報を得ることが出来る。加えて、ラマンスペクトルは格子振動の振動数に関係することから、ラマンスペクトルの波数や線幅、相対強度などを指標として物質の同定・評価が可能である。また、格子振動に関する情報が得られる、格子振動により誘起される分極の方位の情報を得られる。

さらに、ラマン選択則に基づいて結晶の対称性を特定し、ラマンスペクトルの波数から物質を評価するだけでなく、ラマンスペクトルの偏光方向依存性により、物質の異方性を評価することも可能である。

3.2 角度分解偏光ラマン分光法

ラマン散乱強度 I は式(2.13)で示したラマン選択則で表わされる[112-117]。本章では e_i, e_s を小文字で記載する。

$$I \propto |e_i R e_s|^2. \quad (3.1)$$

ラマンテンソル R は、結晶の対称性と振動モードにより決まる。 e_i, e_s はそれぞれ入射光、散乱光の電場ベクトル(偏光の方向)である。このことから、入射・散乱方向及び偏光方向による

ラマン散乱強度の変化から、結晶の方位や対称性についての情報が得られる。つまり、結晶系と配向が異なればラマンスペクトルの応答が異なることが想定される。

偏光方向を変えながらラマンスペクトルを測定するには、試料を固定して波長板を用いて偏光方向を光学的に回転させるか、偏光方向を固定して試料を機械的に回転させる必要がある。測定の定量性の観点から、測定点は同一であることが望ましい。試料を機械的に回転させながら同一点を測定するためには、厳密にレーザーの焦点を中心として試料を回転させることが必要であるが、高度な機械的制御が求められる。それに対して、波長板を用いて偏光方向を光学的に回転させる方法は、垂直にレーザーを入射させれば、理論的には波長板の回転によってレーザーの焦点位置がずれることがない。そのため、サンプルを回転させる場合に比べて、簡便に同一箇所を測定できる。このことから、微小領域の評価においては、偏光方向を光学的に回転させる方が、利点が多い。また、電界を印加した測定においても、試料を固定して偏光方向を光学的に回転させる方が容易である。そのため、本研究では、試料を固定して偏光方向を光学的に回転させて測定する方法を使用した。

3.3 測定装置及び測定条件

図 3.1 に測定配置図及び、測定系の xyz 座標を示す。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜基板は測定系の xy 平面に平行、測定系の z 軸方向は $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜基板に垂直にとった。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜の断面を測定したので、励起レーザー光の入射及び散乱の進行方向は y 軸に平行、偏光の向きは xz 平面内となる。

Ar^+/Kr^+ レーザーから出力された励起光から、偏光板で x 軸方向の偏光成分を取り出した後、 $\lambda/2$ 波長板を用いて偏光方向を回転させた。散乱光は偏光板を用いて特定方向の偏光成分を取り出した。入射光の偏光角度 θ は、 x 軸と偏光方向の角度とした。 x 軸に平行なとき $\theta = 0^\circ$ 、 z 軸に平行なとき $\theta = 90^\circ$ とした。測定は $\theta = 0^\circ \sim 180^\circ$ の範囲で測定した。散乱光の偏光方向 (e_s) は、 x 軸方向 [$e_s = (100)$] 及び z 軸方向 [$e_s = (001)$] の 2 種類測定した。

ラマン測定は、マイクロラマンシステム(Renishaw in Via Reflex)を用いて、 $50 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲、後方散乱配置、室温で行った。励起波長は 514.5 nm を用い、サンプル表面のレーザー強度は約 5 mW であった。レーザー光は倍率 100 倍、開口数 (numerical aperture: NA) = 0.90 の対物レンズを用いて集光した。サンプル表面のレーザースポット径は計算上、約 $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ になる。

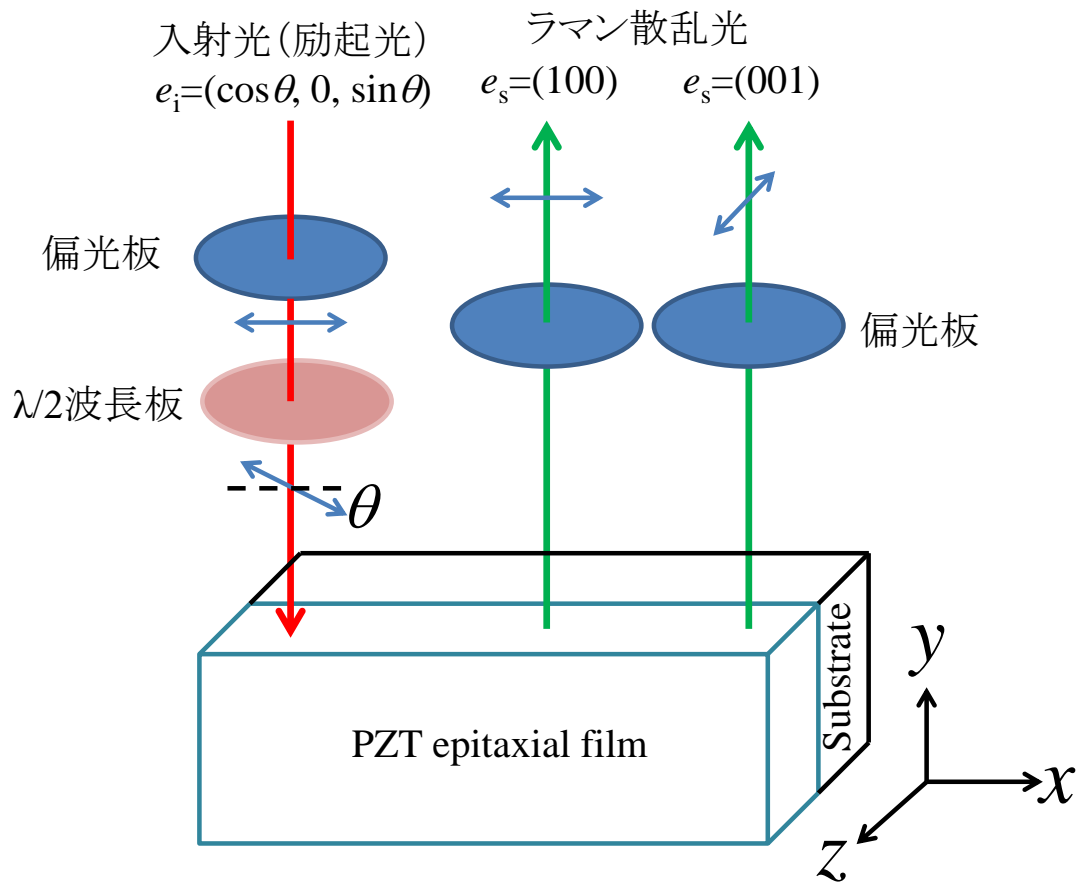


図 3.1 ラマン偏光測定 of 散乱配置及び、測定系の xyz 座標

3.4 評価対象

$\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は組成・温度により晶系が変わり電気特性が変化する。室温では組成により菱面体晶と正方晶を取る。また、正方晶・菱面体晶においては、物性が異方性をもっているため、電気特性は結晶方位(配向)に強く依存する。この菱面体晶相と正方晶の境界のモルフォトロピック相境界(MPB)近傍は、高い圧電定数や電気機械結合係数、誘電率等の高い電気的特性を持つ。MPB 近傍は両相混合である。しかしながら、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は正方晶と菱面体晶の構造の違いが非常に小さいため、MPB 近傍における晶系の判別が難しく、構造解析にとって問題となっている。このため、晶系・配向が実際に、どうなっているかを評価することが求められている。MPB を理解するには、まず、正方晶と菱面体晶を理解することが重要となる。

MPB の晶系及び配向の判別に用いるため、また、角度分解ラマン分光法を用いた晶系及び配向の評価が正しいこと確認するために、{001}配向及び{111}配向の正方晶と菱面体晶のラマン散乱強度の角度依存性を調べた。さらに、ラマンテンソルからラマン散乱強度の偏光

角度依存性の理論値を計算して測定値と比較した。さらに、{001}配向の正方晶と{111}配向の菱面体晶においては、それぞれ(100)/(001)配向(*a/c* ドメイン)、(111)/(11 $\bar{1}$)配向がラマン散乱強度の角度依存に与える影響を計算した。

測定に用いた試料を表 3.1 に示す。Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ は単結晶の作製が難しいので、試料に MOCVD 法で作製したエピタキシャル膜を用いた。それぞれの結果は、3.5 項～3.10 項で述べる。さらに、本解析手法を用いて、スパッタ法で作製した面内配向がランダムな Pb(Zr_{0.505}Ti_{0.495})O₃ 膜の晶系の判別を行った。

表 3.1 測定に使用したエピタキシャル膜

配向	晶系	組成	基板	項
{001}	正方晶	Pb(Zr _{0.48} Ti _{0.52})O ₃	SrRuO ₃ // LiNbO ₃ // CaF ₂ (100)	3.5 項
		Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃	SrRuO ₃ // SrTiO ₃	3.6 項
	菱面体晶	Pb(Zr _{0.598} Ti _{0.402})O ₃	SrRuO ₃ // SrTiO ₃	3.7 項
{111}	正方晶	Pb(Zr _{0.39} Ti _{0.61})O ₃	SrRuO ₃ // SrTiO ₃	3.8 項
	菱面体晶	Pb(Zr _{0.73} Ti _{0.27})O ₃	SrRuO ₃ // LiNbO ₃ // CaF ₂ (100)	3.9 項
		Pb(Zr _{0.58} Ti _{0.42})O ₃	SrRuO ₃ // SrTiO ₃	3.10 項

3.5 (001)配向正方晶 Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ エピタキシャル膜の評価

3.5.1 試料

SrRuO₃ // LiNbO₃ // CaF₂(100)基板上に MOCVD 法で作製された Zr 比率 48 mol% の Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 570 nm である。

X 線回折パターンを図 3.2 に示す。基板によるピーク以外は、ペロブスカイト相以外のピークは認められず、ペロブスカイト単相を持つ Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ であることが分かる。また、Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (00*l*)の回折ピークしか存在せず、結晶方位は、(001)(*c* 軸)方向に完全に配向していることが分かる。X 線回折パターンより求めた格子定数は、0.41467 nm となり、同じ組成のバルクにおける格子定数と一致した。これよりこのエピタキシャル膜は基板からの拘束力が完全に緩和しているといえ、単結晶と同等と見なせる。

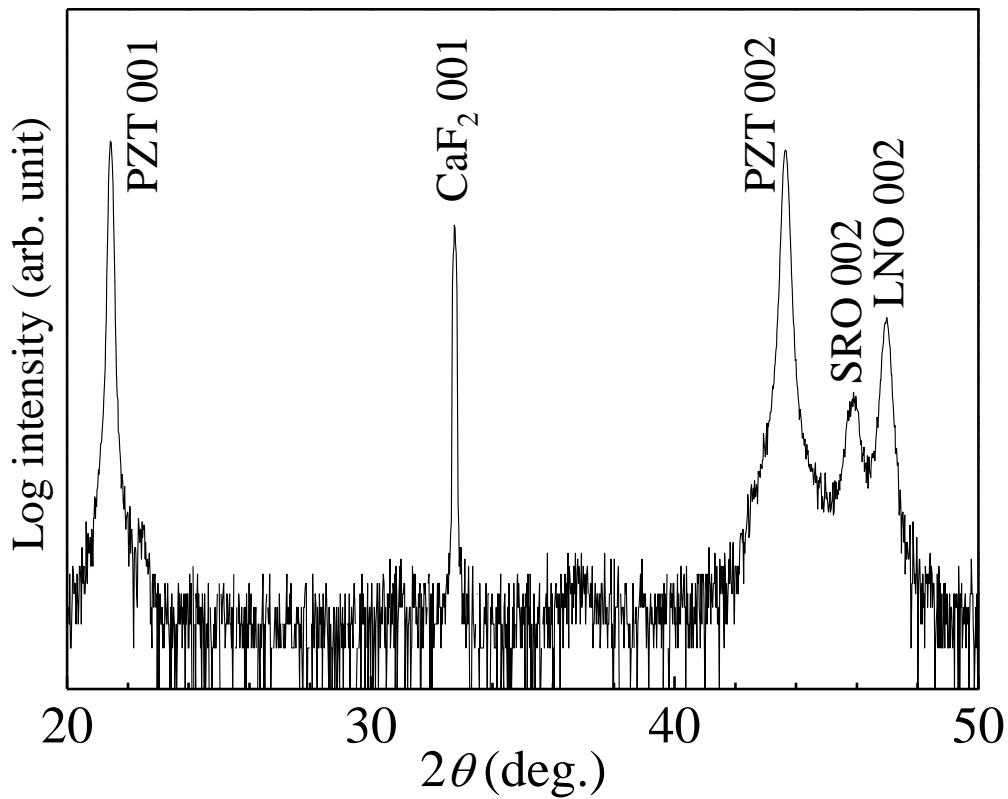


図 3.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の XRD パターン

3.5.2 ラマン分光測定

室温において、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は Zr 比率 $0 < x < 0.53$ で正方晶をとる。正方晶の $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は、空間群 $P4mm(C_{4v})$ に属するので[118, 119]、群論の計算より結晶の基準振動モードは、縮退しているモードも区別すると 15 個ある。それらを既約表現で表わすと、

$$\Gamma = 4A_1 + B_1 + 5E \quad (3.2)$$

このうち、ラマン活性となりうる光学モード(Optical mode) Γ_{optical} 及び、ラマン不活性である音響モード(Acoustic mode) Γ_{acoustic} は、

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{optical}} &= 3A_1 + B_1 + 4E, \\ \Gamma_{\text{acoustic}} &= A_1 + E \end{aligned} \quad (3.3)$$

で表わされる[14, 25, 119]。音響モードでは、隣り合う原子は同時に動く。これに対して光学モードでは、隣り合う原子は逆の方向に振動するので、電磁波とカップリングして赤外光を吸収する。これが、光学モードの名前の由来である。音響フォノンはラマン不活性であり、ラマン活

性に成りうるのは光学フォノンである。この振動モードの場合、光学モードは全てラマン活性になる。つまり、ラマン活性なモードは、

$$3A_1 + B_1 + 4E \quad (3.4)$$

となる。 A, B, E は Mulliken 記号で、一次元既約表現は A, B 、2次元既約表現は E で表している。つまり、 E モードは 2 重縮退している。 A は主軸の回転に対して対象の場合、 B は主軸の回転に対して反対の場合用いられる。図 3.3 にラマン活性な振動モードに対する結晶内での原子の振動パターンを示す。 A_1 モード、 B_1 モードは z 軸(c 軸)に沿った振動、 E モードは xy 平面内での振動である。各モードには横振動する成分 (Transverse Optical Mode: TO モード) と縦振動する成分 (Longitudinal Optical Mode: LO モード) があり、通常 LO モードの方が TO モードに比べ高い振動数を持つ。

A_1 モード、 B_1 モード、 E モードのラマンテンソル R_{A_1} , R_{B_1} , R_E は式(3.5)で表わされる[98, 120]。 E モードのラマンテンソルの添え字 x, y は分極の生じる向きを表している。

$$R_{A_1} = \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}, \quad R_{B_1} = \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{bmatrix},$$

$$R_{E(x)} = \begin{bmatrix} & e \\ e & \end{bmatrix}, \quad R_{E(y)} = \begin{bmatrix} & \\ & e \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

ラマン散乱強度 I は、式(3.1)で表わされる。これより、無偏光でラマンスペクトルを測定すると、 A_1 , B_1 , E モード全てが観測される。偏光測定を行うとラマン選択則により、入射光の偏光方向と散乱光の偏光方向が平行 [$y(xx)\bar{y}$] の時、 A_1 および B_1 モードが観測され、 E モードは観測されない。一方、入射光の偏光方向と散乱光の偏光方向が垂直 [$y(xz)\bar{y}$] の時は、 A_1 および B_1 モードは観測されず、 E モードのみ観測される。

図 3.4 に偏光なし [$y(un, un)\bar{y}$, Porto notation]、偏光方向が平行 [$y(xx)\bar{y}$]、偏光方向が垂直 [$y(xz)\bar{y}$] の条件で断面方向から測定した(001)配向の正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ のラマンスペクトルを示す。結晶の c 軸方向を測定系の z 座標と平行とした。偏光測定における測定系の xyz 座標と結晶軸の関係を図 3.5 (a)に示す。偏光なし [$y(un, un)\bar{y}$] の測定において、典型的な $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 正方晶のラマンスペクトル[18, 109, 118, 121, 122]が測定され、パイロクロア相等のスペクトルは確認されないことから、このエピタキシャル膜は異相が無いといえる。 A_1 、 B_1 、 E モードはそれぞれ $A_1(1\text{TO}):140 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(2\text{TO}):340 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(3\text{TO}):615 \text{ cm}^{-1}$, $B_1:280 \text{ cm}^{-1}$, $E(1\text{TO}):50 \text{ cm}^{-1}$, $E(2\text{TO}):200 \text{ cm}^{-1}$, $E(3\text{TO}):559 \text{ cm}^{-1}$ に確認される。偏光方向が平行 [$y(xx)\bar{y}$] の時、 A_1 および B_1 モードが観測され、 E モードは観測されない。一方、偏光方向が垂直

[$y(xz)\bar{y}$]の時は、 A_1 および B_1 モードは観測されず、 E モードのみ観測され、ラマン選択則に従うスペクトルが観測された[105]。これは、測定点における単結晶と同等な構造から予想される単一の c ドメイン状態のラマン選択規則に従う。これより、このエピタキシャル膜は c ドメイン優先的配向であることが示唆される。従って、(001)配向の正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の理想的な偏光ラマンスペクトルは、このエピタキシャル $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜を用いて測定することができるといえる。

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。回転角は 10° 刻みで測定した。図 3.5 (b)に測定系と結晶軸の関係を示す。図 3.6 に、(001)正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.6 (a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向($e_s=(100)$)、図 3.6 (b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向($e_s=(001)$)である。入射光の偏光方向を変化させるとスペクトルの強度が変化するのが分かる。各フォノンモードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルで曲線適合して、各フォノンモードのスペクトルを分離した。図 3.7 に、入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.7 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.7 (c), (d)に示す。 $A_1(1\text{TO})$ モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り (図 3.7 (a))、余弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極小値、 $\theta = 90^\circ$ で極大値を取り(図 3.7 (c))、正弦曲線となる。 $E(2\text{TO})$ モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極小値、 $\theta = 90^\circ$ で極大値を取り (図 3.7 (b))、正弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り (図 3.7 (d))、余弦曲線となる。

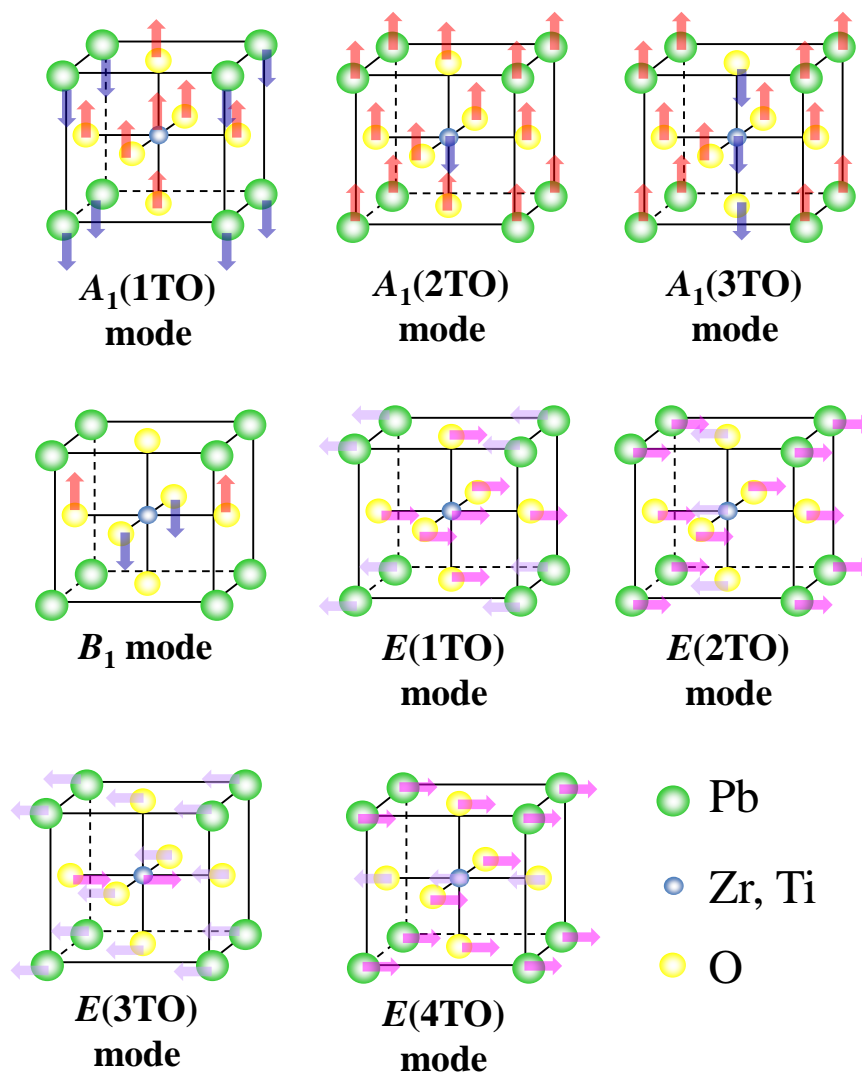


図 3.3 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 正方晶の振動モード[123]

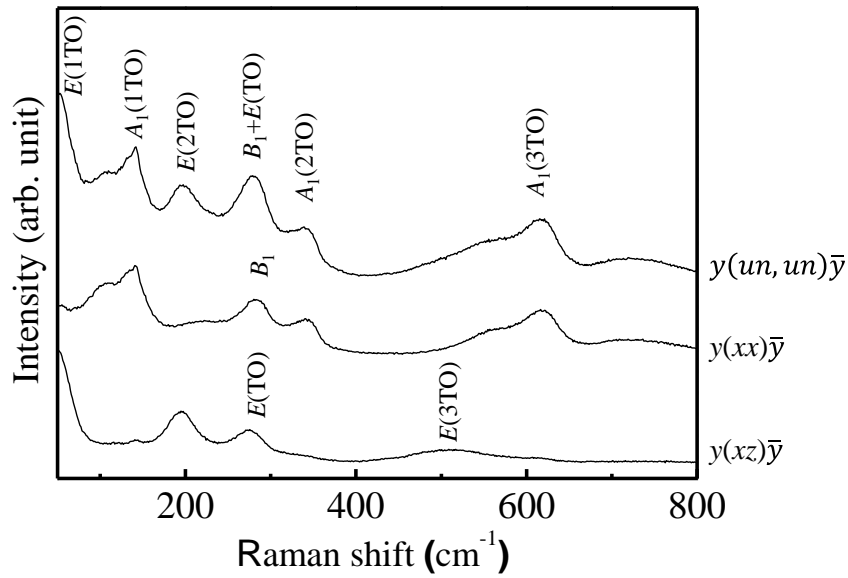


図 3.4 (001)配向 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ の断面方向のラマンスペクトル
 偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$

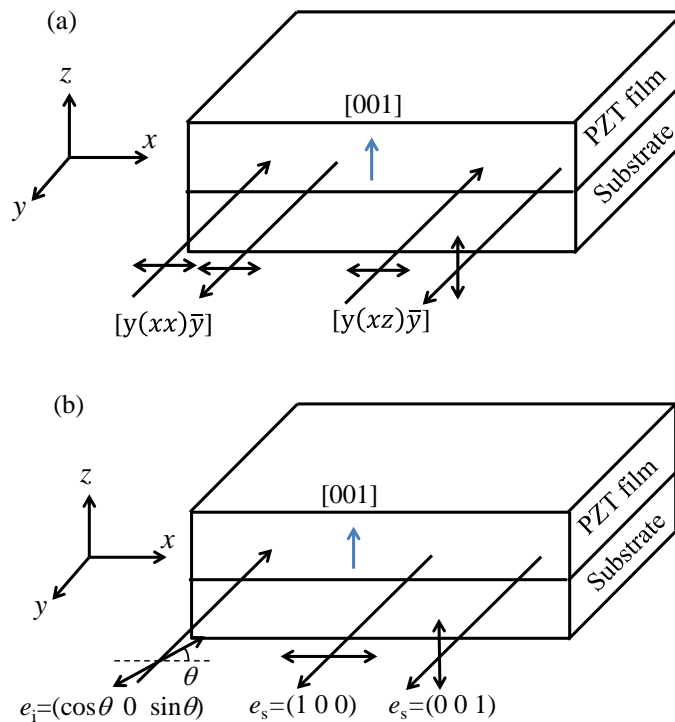


図 3.5 偏光測定における測定系の xyz 座標と結晶軸及び、入射・散乱光の関係
 (a) 偏光ラマン測定、(b) 角度分解偏光ラマン測定

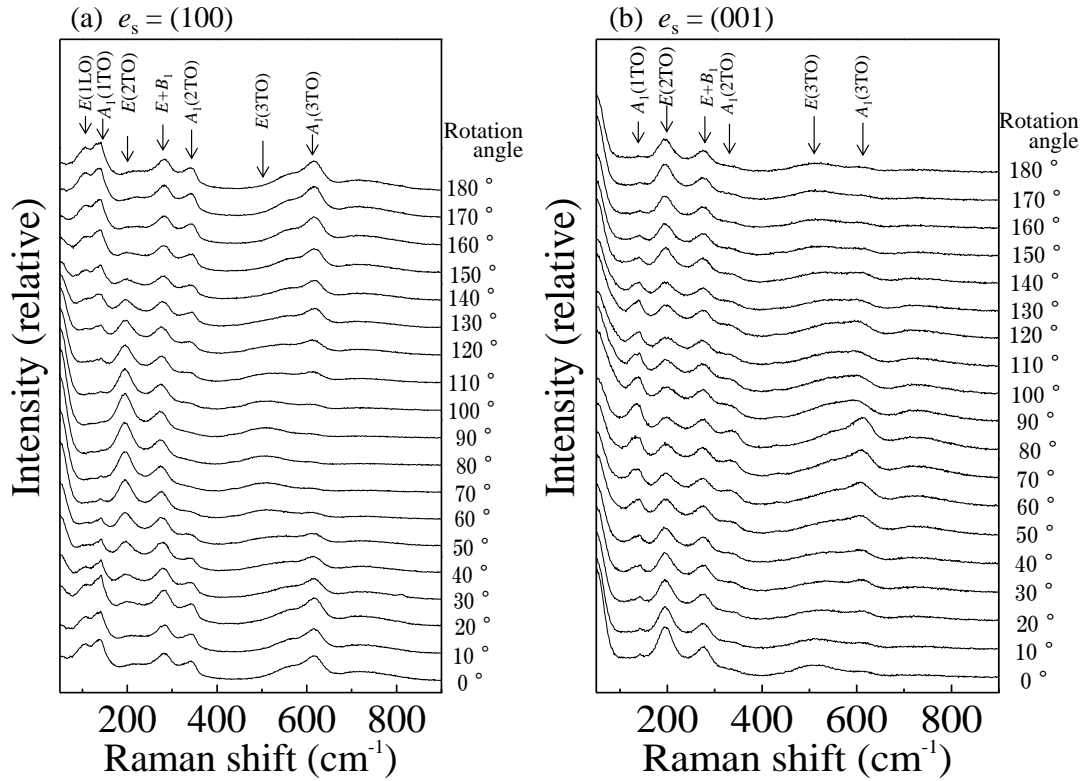


図 3.6 (001) 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトル
(a) 散乱光 $e_s=(100)$ 、(b) 散乱光 $e_s=(001)$

3.5.3 ラマン散乱強度の計算値

(001) 配向正方晶におけるラマン散乱強度の理論値を計算した。入射光及び散乱光の偏光方向 e_i, e_s は xyz 座標で、式(3.6)～(3.8)で表わされる。 θ は、図 3.1, 3.5 で示した x 軸を基準とした入射光の偏光方向の回転角度である。角度は x 軸に平行の時 $\theta = 0^\circ$ 、 x 軸に垂直 (z 軸に平行) の時 $\theta = 90^\circ$ とする。

$$e_i = [\cos \theta \quad 0 \quad \sin \theta]. \quad (3.6)$$

散乱光の偏光方向が x 軸方向の時

$$e_s = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

散乱光の偏光方向が z 軸方向の時

$$e_s = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

式(3.1)および式(3.5)～(3.8)より、 A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値 I_{A_1} ,

I_E はそれぞれ式(3.9)~(3.14)で表わされる。

e_s が x 軸に平行 ($e_s=(100)$) の時

$$I_{A_1}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) R_{A_1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |a \cos \theta|^2. \quad (3.9)$$

$$I_{E(x)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{E(x)} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) R_{E(x)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |e \sin \theta|^2. \quad (3.10)$$

$$I_{E(y)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = 0. \quad (3.11)$$

e_s が z 軸に平行 ($e_s=(001)$) の時、

$$I_{A_1}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) R_{A_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |b \sin \theta|^2. \quad (3.12)$$

$$I_{E(x)}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{E(x)} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) R_{E(x)} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |e \cos \theta|^2. \quad (3.13)$$

$$I_{E(y)}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = 0. \quad (3.14)$$

ラマン散乱強度の理論値は、散乱光の偏光ベクトル e_s が x 軸に平行 ($e_s=(100)$) の時、入射光の偏光角度 θ に対して A_1 モードは余弦曲線の2乗、 E モードは正弦曲線の2乗となる。散乱光の偏光ベクトル e_s が z 軸に平行 ($e_s=(001)$) の時、入射光の偏光角度 θ に対して A_1 モードは正弦曲線の2乗、 E モードは余弦曲線の2乗となる。図 3.7 に式(3.9), (3.10), (3.12), (3.13)から計算した理論値の曲線を重ねて表示する。ラマンテンソルの係数 a, b, e は、 $a : b = 1 : 0.7$, e :任意とした。測定結果は、式(3.9), (3.10), (3.12), (3.13)から計算した理論値と一致していることが分かる。

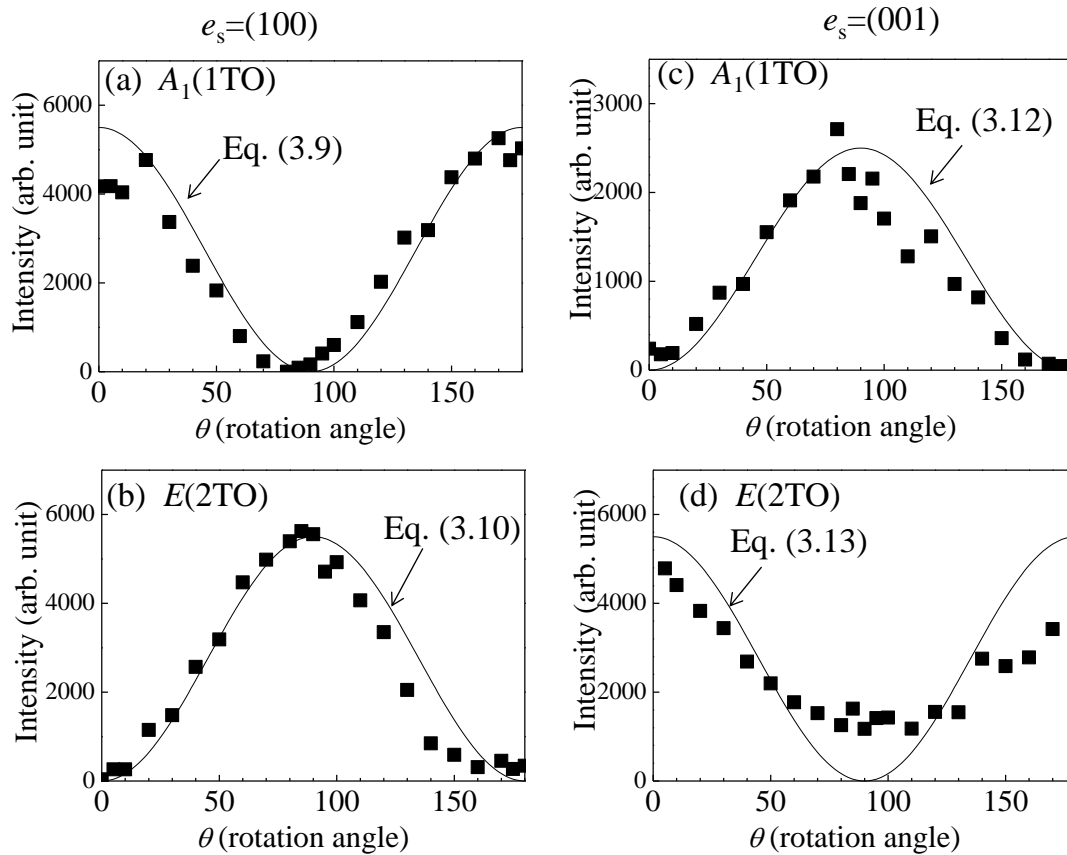


図 3.7 入射光の偏光角度に対する(001)正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ の $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度: (a) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、実線は式 (3.9), (3.10), (3.12), (3.13)より求めた理論値

3.6 (001)/(100)配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価

3.6.1 試料

$\text{SrRuO}_3 // \text{SrTiO}_3$ 基板の上に MOCVD 法により作製された、Zr 比率 20 mol% の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 1500 nm である。

Zr 比率 20 mol% の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ の組成では、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の $(h00)$ と基板 SrTiO_3 の $(h00)$ の XRD の $2\theta-\omega$ のピークが重なるため、X 線回折の逆格子マッピング(RSM)を測定した(図 3.8)。逆格子マッピングより(001)/(100)配向であることが確認できた。また、(400)面と(004)面それぞれが STO 基板の(004)方向から2つのピークに分かれていることから、軸が基板垂直方向から傾いているのが分かる。X 線回折より求めた格子定数は $a = 0.3950 \text{ nm}$, $c = 0.4151 \text{ nm}$, $c/a = 1.050$ である。X 線回折より求めた格子定数の値は同じ組成のバルクにおける値と一

致しており、このエピタキシャル膜は基板からの拘束力が完全に緩和しており、単結晶と同等と見なせると考えられる。

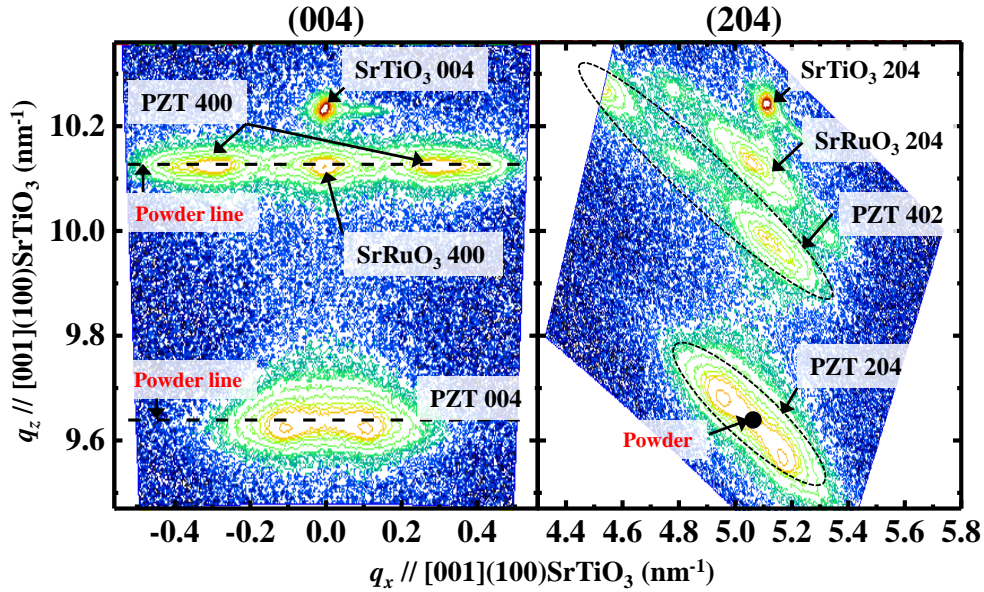


図 3.8 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ エピタキシャル膜の逆格子マッピング

3.6.2 ラマン分光測定

偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が垂直 $[y(xz)\bar{y}]$ の条件で断面方向から測定した(001)/(100)配向の正方晶Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃のラマンスペクトルを示す(図 3.9)。偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ の測定において、典型的なPb(Zr_xTi_{1-x})O₃正方晶のラマンスペクトルが測定された。同じ正方晶のPb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃と比較して組成がPbTiO₃に近いことから、各モードのスペクトルが重ならず、きれいに分離されている。Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃と同様に、異相が確認されていないことから、このエピタキシャル膜は異相が無く、結晶性が良いといえる。A₁、B₁、EモードはそれぞれA₁(1TO): 143 cm⁻¹, A₁(2TO): 352 cm⁻¹, A₁(3TO): 634 cm⁻¹, B₁: 283 cm⁻¹, E(1TO): 70 cm⁻¹, E(2TO): 204 cm⁻¹, E(3TO): 508 cm⁻¹に確認される。偏光 $[y(xx)\bar{y}]$ 、 $[y(xz)\bar{y}]$ をとると、ラマン選択則に沿ってスペクトルが分離されているのが分かる。

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。回転角は20°刻みで測定した。図 3.10 に、(001)/(100)正方晶Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.10 (a)は、散乱光の偏光方向がx軸方向($e_s=(100)$)、図 3.10 (b)は、散乱光の偏光方向がz軸方向($e_s=(001)$)である。入射光の偏光方向を変化させる

とスペクトルの強度が変化することが分かる。各フォノンモードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルを曲線適合して、各フォノンモードのスペクトルを分離した。曲線適合例を図 3.10 (c)に示す。

図 3.11 に、入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.11 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.11 (c), (d)に示す。 $A_1(1TO)$ モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り (図 3.11 (a))、余弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極小値、 $\theta = 90^\circ$ で極大値を取り (図 3.11 (c))、正弦曲線となる。 $E(2TO)$ モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極小値、 $\theta = 90^\circ$ で極大値を取り (図 3.11 (b))、正弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り (図 3.11 (d))、余弦曲線となる。3.5 項の(001)単配向の正方晶 $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ と同様の結果がえられた。 $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ と同様に式(3.9), (3.10), (3.12), (3.13)から計算した理論値を重ねて表示する。

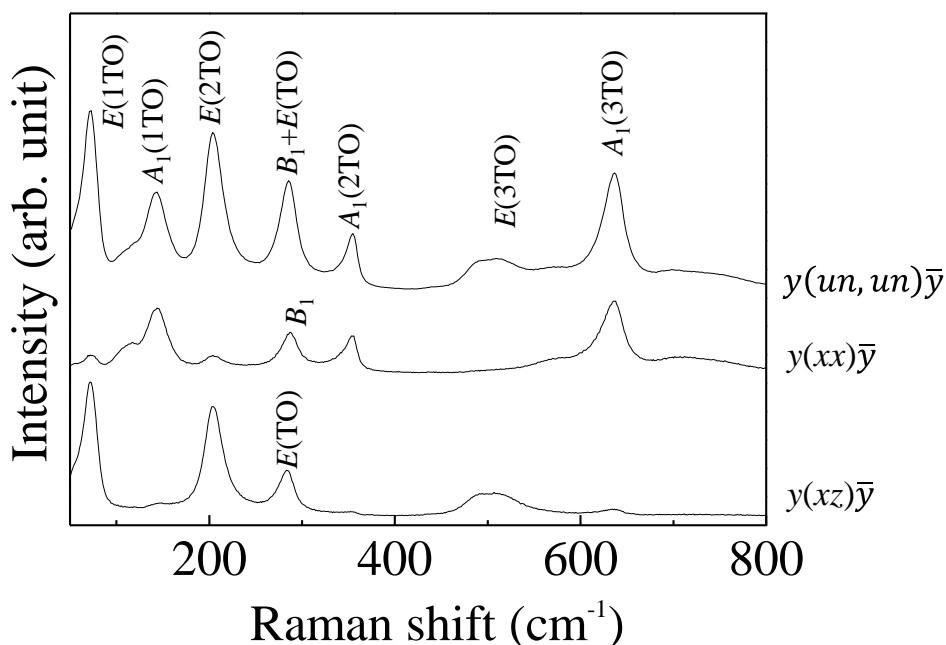


図 3.9 (001)/(100)配向の正方晶 $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ の断面方向のラマンスペクトル
偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$

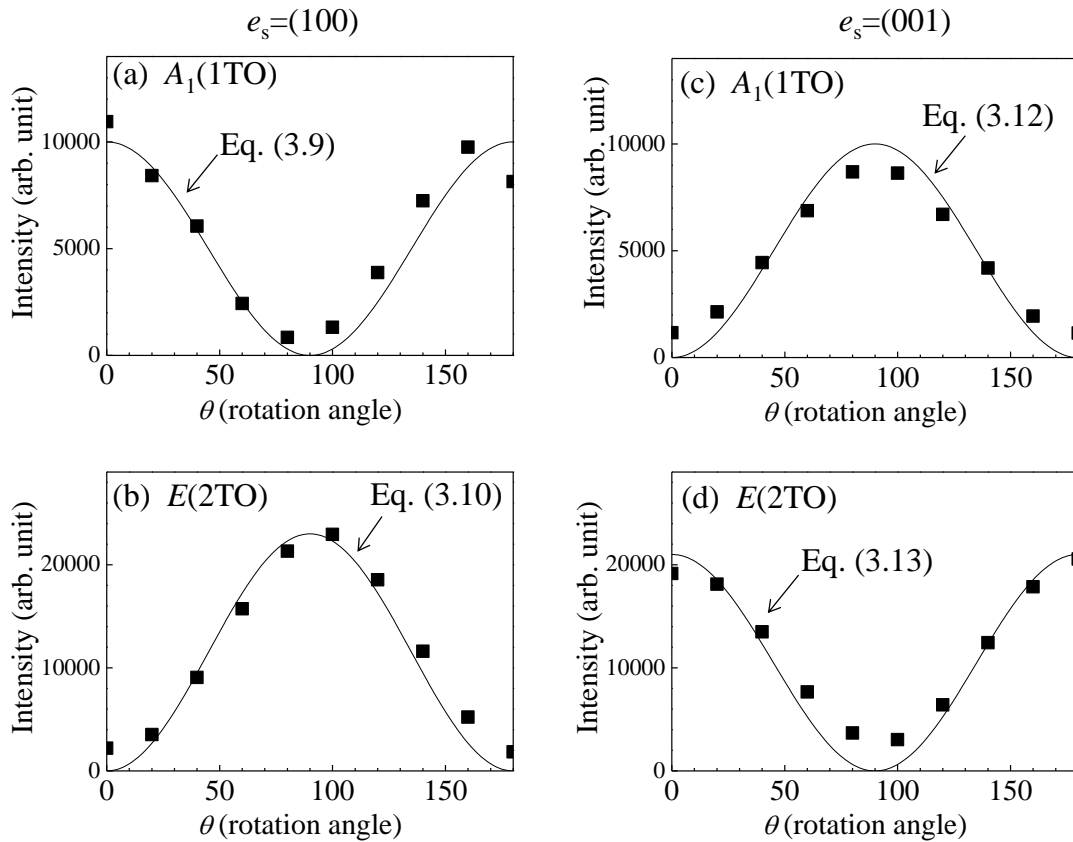


図 3.11 入射光の偏光角度に対する(001)/(100)配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ の $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度:(a) $A_1(1\text{TO})$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2\text{TO})$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1\text{TO})$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2\text{TO})$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、実線は式(3.9), (3.10), (3.12), (3.13)より求めた理論値

3.6.3 (100)配向の影響の考察

XRD 測定の結果より、この膜は(001)単配向ではなく(001)/(100)配向である。そのため、(100)配向がラマンスペクトルに及ぼす影響を考慮する必要がある。そこで、(001)配向(c ドメイン)と(100)配向(a ドメイン)の体積分率を考慮してラマン散乱強度を計算した。結晶の c 軸が x, y, z 軸と平行なドメインの体積分率をそれぞれ $V_{100a}, V_{100b}, V_{001}$ とする(図 3.12)。この時の散乱強度を以下の式に示す。ここで、 $I_{100a}, I_{100b}, I_{001}$ はそれぞれ結晶の c 軸が x, y, z 軸と平行な場合の $A_1(\text{TO})$ モード、 $E(\text{TO})$ モードのラマン散乱強度とする。

散乱光の偏光方向 e_s が x 軸に平行($e_s=(100)$)の時

$$\begin{aligned}
 I_{A_1}^{\parallel}(\theta) &= V_{001} \times I_{001} + V_{100a} \times I_{100a} + V_{100b} \times I_{100b} \\
 &\propto V_{001} \times |a \cos \theta|^2 + V_{100a} \times |b \cos \theta|^2 + V_{100b} \times 0 \\
 &= (V_{001} \times a^2 + V_{100a} \times b^2) \cos^2 \theta
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned}
 I_{E(x)}^{\parallel}(\theta) &= V_{001} \times I_{001} + V_{100a} \times I_{100a} + V_{100b} \times I_{100b} \\
 &\propto V_{001} \times |e \sin \theta|^2 + V_{100a} \times |e \sin \theta|^2 + V_{100b} \times 0 \\
 &= (V_{001} + V_{100a}) e^2 \sin^2 \theta
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

散乱光の偏光方向 e_s が z 軸に平行($e_s=(001)$)の時

$$\begin{aligned}
 I_{A_1}^{\perp}(\theta) &= V_{001} \times I_{001} + V_{100a} \times I_{100a} + V_{100b} \times I_{100b} \\
 &\propto V_{001} \times |b \sin \theta|^2 + V_{100a} \times |a \sin \theta|^2 + V_{100b} \times 0 \\
 &= (V_{001} \times b^2 + V_{100a} \times a^2) \sin^2 \theta
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\begin{aligned}
 I_{E(x)}^{\perp}(\theta) &= V_{001} \times I_{001} + V_{100a} \times I_{100a} + V_{100b} \times I_{100b} \\
 &\propto V_{001} \times |e \cos \theta|^2 + V_{100a} \times |e \cos \theta|^2 + V_{100b} \times 0 \\
 &= (V_{001} + V_{100a}) e^2 \cos^2 \theta
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

これより a/c ドメインの体積分率 V_{100a} , V_{100b} , V_{001} に関わらず、ラマン散乱強度の偏光角度依存性、入射光の偏光方向 θ に対して、形状が正弦曲線、余弦曲線の形状を取り、入射光の偏光方向 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ で極大値、極小値を取ることが分かる。

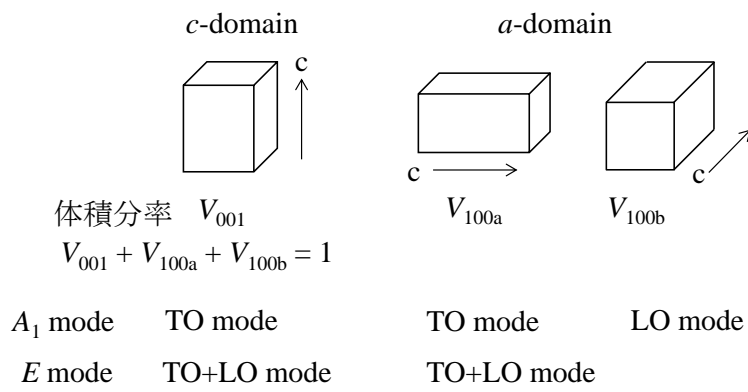
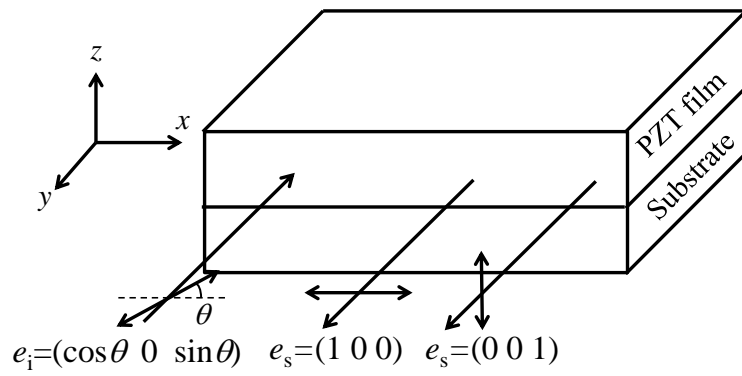


図 3.12 a/c ドメインの配置及びラマン活性なモード

3.7 {001}配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価

3.7.1 試料

SrRuO_3 // SrTiO_3 基板上に MOCVD 法により作製された、Zr 比率 0.598 mol% の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 2000 nm である。X 線回折の逆格子マッピングの結果を図 3.13 に示す。X 線回折より{001}配向であることが確認できる。

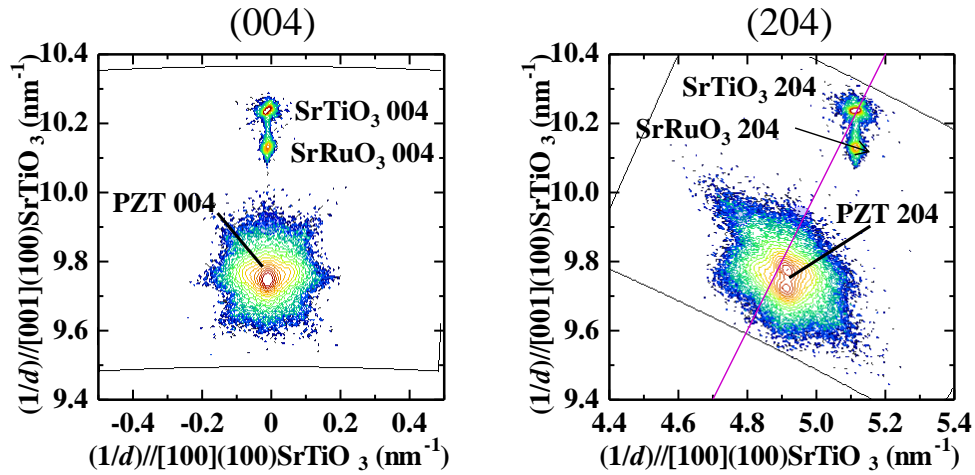


図 3.13 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の逆格子マッピング

3.7.2 ラマン分光測定

室温において、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ は $0.53 < x$ で菱面体晶をとり、 $0.53 < x < 0.94$ で強誘電性、 $0.94 < x$ で反強誘電性を持つ。強誘電性を持つ $0.53 < x < 0.94$ において、 $0.53 < x < 0.63$ の組成では $R3m$ 、 $0.63 < x < 0.94$ の組成では $R3c$ の空間群に属する。組成から菱面体晶の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ は、空間群 $R3m$ に属する[124]。群論の計算より、 $R3m$ における逆格子空間の Γ 点における格子振動モードは、

$$\Gamma = 4A_1 + 5E + A_2 \quad (3.19)$$

光学モード Γ_{opt} 及び音響モード Γ_{acoustic} はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{opt}} &= 3A_1 + 4E + A_2, \\ \Gamma_{\text{acoustic}} &= A_1 + E \end{aligned} \quad (3.20)$$

で表わされる。光学モード Γ_{opt} の中で A_1 、 E モードはラマン活性、 A_2 モードはラマン不活性なので、ラマン活性となる振動モードは、

$$3A_1 + 4E \quad (3.21)$$

となる[25, 121, 125]。A₁モード、Eモードのラマンテンソルは式(3.22)で表わされる[98]。

$$R_{A_1} = \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}, R_{E(-x)} = \begin{bmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{bmatrix}, R_{E(y)} = \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{bmatrix}. \quad (3.22)$$

偏光なし[y(un, un) \bar{y}]、入射光と散乱光の偏光方向が平行[y(xx) \bar{y}]、入射光と散乱光の偏光方向が垂直[y(xz) \bar{y}]の条件で断面方向から測定した{001}配向の菱面体晶 Pb(Zr_{0.598}Ti_{0.402})O₃のラマンスペクトルを示す(図 3.14)。偏光なし[y(un, un) \bar{y}]の測定において、典型的な Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃菱面体晶のラマンスペクトルが測定された[124, 25, 121]。A₁、Eモードはそれぞれ A₁(1TO):140 cm⁻¹, A₁(2TO):320 cm⁻¹, A₁(3TO):570 cm⁻¹, E(2TO):204 cm⁻¹, E(3TO):270 cm⁻¹に確認される。偏光測定[y(xx) \bar{y}]、[y(xz) \bar{y}]をとると、A₁(TO)モードは偏光配置[y(xx) \bar{y}]の時に観測される。E(TO)モードは偏光配置[y(xx) \bar{y}]及び[y(xz) \bar{y}]の両方で観測され、ラマン選択則に沿ってスペクトルが分離されている。

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。回転角は 20°刻みで測定した。図 3.15 に、{001}配向の菱面体晶 Pb(Zr_{0.598}Ti_{0.402})O₃の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.15 (a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向(e_s=(100))、図 3.15 (b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向(e_s=(001))である。入射光の偏光方向を変化させるとスペクトルの強度が変化する。各フォノンモードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルを曲線適合して、各フォノンモードのスペクトルを分離した。

図 3.16 に、入射光の偏光角度 θ に対する、A₁(1TO)と E(2TO)のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.16 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.16(c), (d)に示す。A₁(1TO)モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り(図 3.16 (a))、余弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極小値、 $\theta = 90^\circ$ で極大値を取り(図 3.16(c))、正弦曲線となる。E(2TO)モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向及び z 軸方向の時、 $\theta = 0^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値を取り(図 3.16 (b), (d))、余弦曲線となる。3.5 項及び 3.6 項で示した{001}配向の正方晶 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃比較して、散乱光の偏光方向が x 軸方向の場合、E(2TO)モードの入射光の偏光角度 θ に対して位相が反転している。

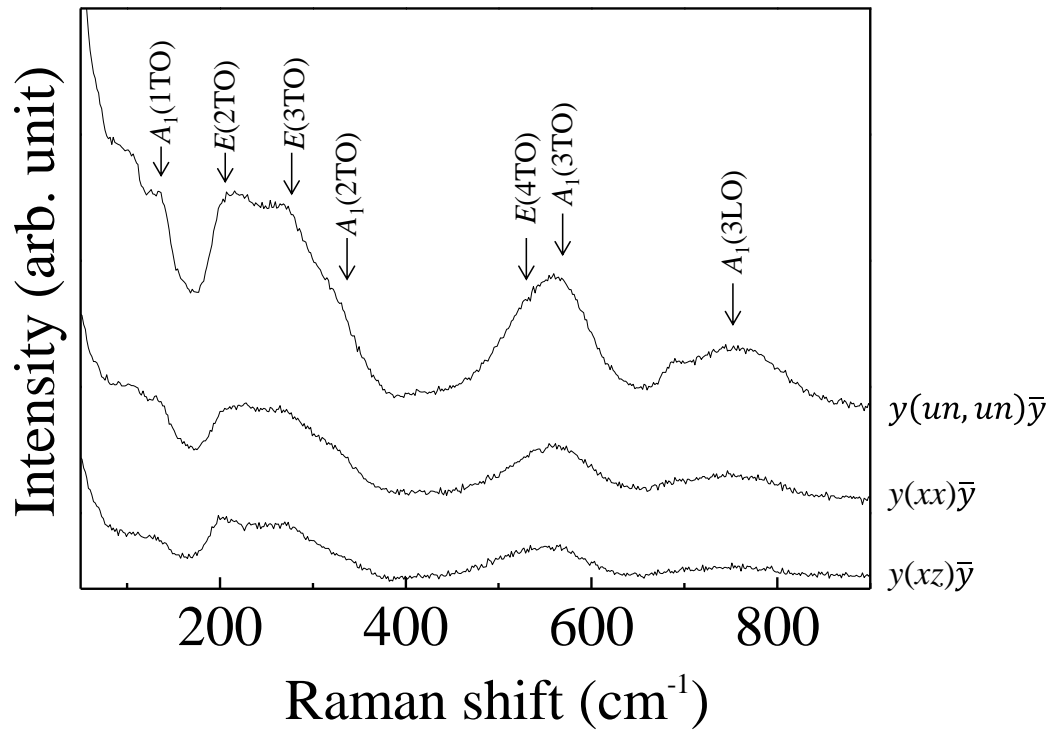


図 3.14 {001}配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ のラマンスペクトル

偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$

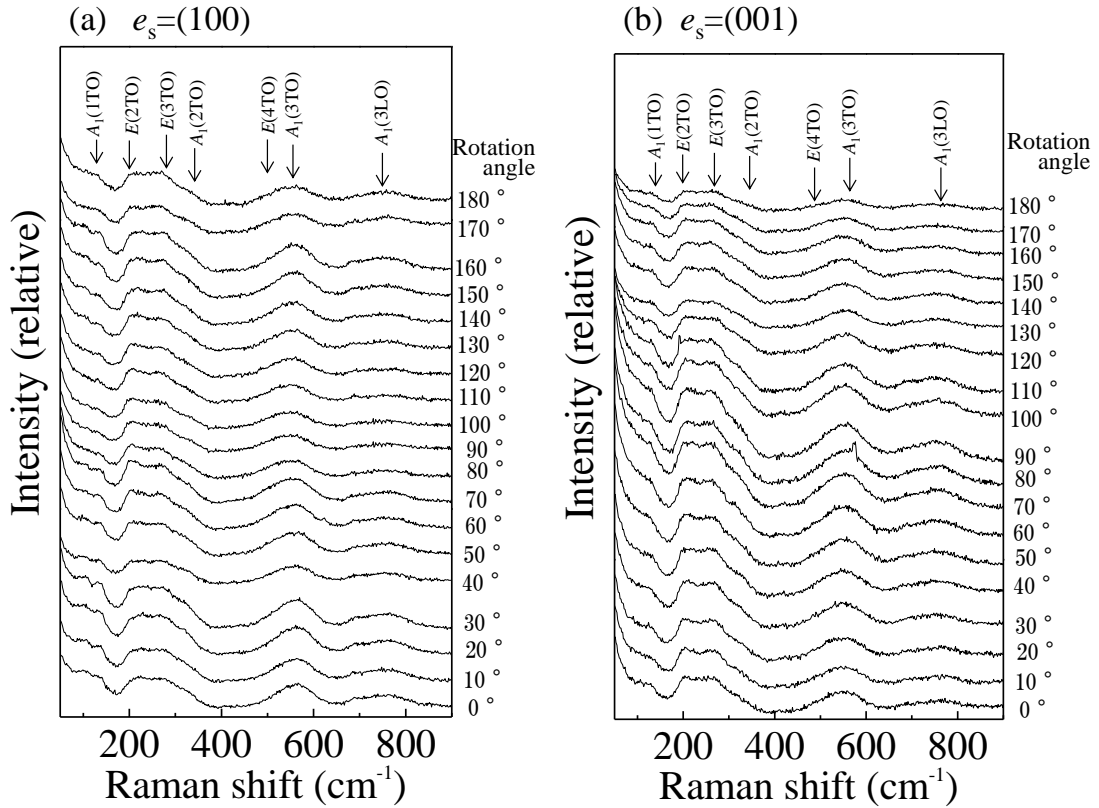


図 3.15 {001}配向 菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させた
ラマンスペクトル:(a) 散乱光 $e_s=(100)$ 、(b) 散乱光 $e_s=(001)$

3.7.3 ラマン散乱強度の計算値

同じ{001}配向でも正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ と菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ではラマン散乱強度の偏光角度依存性が異なることが、測定から確認できた。そこで、菱面体晶においても正方晶と同様に、ラマン散乱強度の理論値を計算した。入射光及び散乱光の偏光方向 e_i, e_s は式(3.6), (3.7), (3.8)で表わされる。式(3.1), (3.22)より、 A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値 I_{A_1}, I_E はそれぞれ式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)で表わされる。

e_s が x 軸に平行 ($e_s=(100)$) の時

$$I_{A_1}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{A_1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |a \cos\theta|^2. \quad (3.23)$$

$$I_{E(-x)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{E(x)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |-d \sin\theta|^2. \quad (3.24)$$

$$I_{E(y)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{Ey} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |c \cos\theta|^2. \quad (3.25)$$

$$I_E^{\parallel}(\theta) = I_{E(-x)}^{\parallel}(\theta) + I_{E(y)}^{\parallel}(\theta) \propto |-d \sin\theta|^2 + |c \cos\theta|^2. \quad (3.26)$$

e_s が z 軸に平行($e_s=(001)$)の時、

$$I_{A_1}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{A_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |b \sin\theta|^2. \quad (3.27)$$

$$I_{E(-x)}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{E(x)} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |-d \cos\theta|^2. \quad (3.28)$$

$$I_{E(y)}^{\perp}(\theta) \propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 \left| (\cos\theta \ 0 \ \sin\theta) R_{Ey} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0. \quad (3.29)$$

$$I_E^{\perp}(\theta) = I_{E(-x)}^{\perp}(\theta) + I_{E(y)}^{\perp}(\theta) \propto |-d \cos\theta|^2 + 0. \quad (3.30)$$

ラマン散乱強度の理論値は、散乱光の偏光ベクトル e_s が x 軸に平行($e_s=(100)$)の時、入射光の偏光角度 θ に対して A_1 モードは余弦曲線の2乗(式(3.23))、 E モードは正弦曲線の2乗と余弦曲線の2乗の和(式(3.26))となる。散乱光の偏光ベクトル e_s が z 軸に平行($e_s=(001)$)の時、入射光の偏光角度 θ に対して A_1 モードは余弦曲線の2乗(式(3.27))、 E モードは余弦曲線の2乗(式(3.30))となる。図3.16に式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)から計算した理論値の曲線を重ねて表示する。ラマンテンソルの係数 a, b, c, d は、 $a : b = 1 : 1$, $c : d = 1 : 0.5$ とした。測定結果は、式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)から計算した理論値と一致していることが分かる。

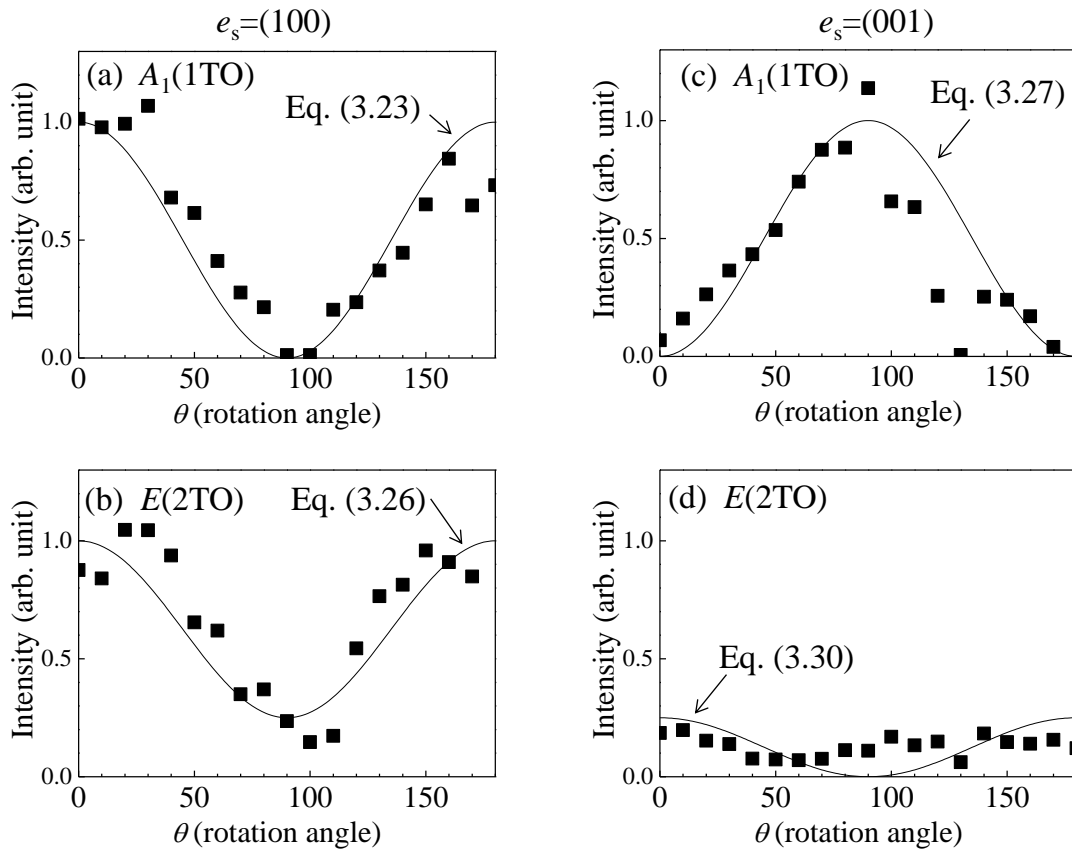


図 3.16 (001)配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.598}\text{Ti}_{0.402})\text{O}_3$ の入射光の偏光角度対する、 $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度の測定値:(a) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、実線は式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)より求めた理論値

3.8 {111}配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価

3.8.1 試料

$\text{SrRuO}_3 // \text{Pt} // \text{CaF}_2(111)$ 基板上に作製された、Zr 比率 39 mol%の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 1300 nm である。X 線回折の逆格子スペクトルを図 3.17 に示す。{111}配向であることが分かる。XRD の結果より求めた、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の格子定数は $a = 0.4025 \text{ nm}$, $c = 0.4139 \text{ nm}$ であった。

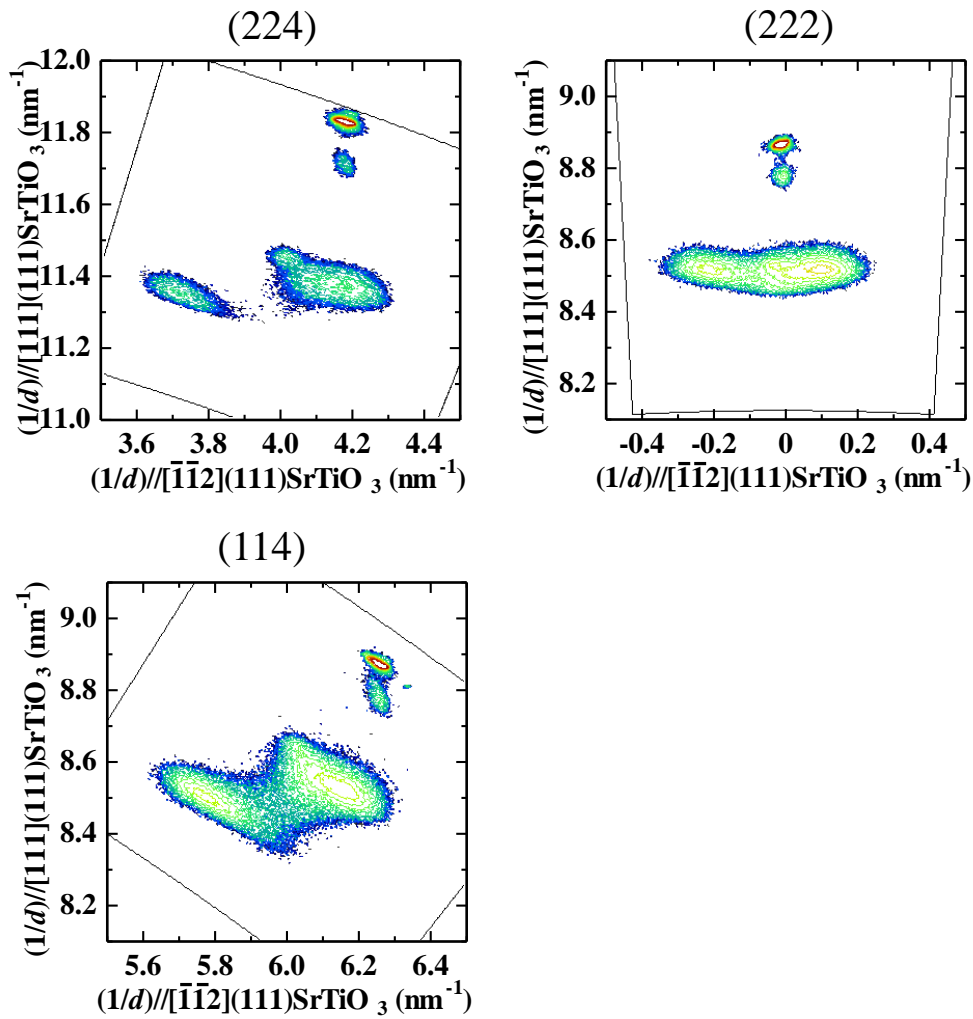


図 3.17 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の逆格子マッピング

3.8.2 ラマン分光測定

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。図 3.18 に結晶軸と測定配置を示す。結晶の $[111]$ 軸方向が、測定系の z 軸と平行となる。3.5.2 項の式 (3.4) で示したように、正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ のラマン活性モードは $3A_1 + B_1 + 4E$ となる。図 3.19 に、 $\{111\}$ 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.19 (a) は、散乱光の偏光方向が x 軸方向 ($e_s=(100)$)、図 3.19 (b) は、散乱光の偏光方向が z 軸方向 ($e_s=(001)$) である。入射光の偏光方向を変化に伴い、各振動モードのスペクトル強度が変化する。

各振動モードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルを曲線適合して、各振動モードのスペクトルを分離した。図 3.20 に、入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.20 (a), (b) に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.20 (c), (d) に示す。余弦曲線または、正弦曲線となるが、極大値と極小値が $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ から、それぞれ 15° 程度ずれている。これは、配向が (111) 方向、つまり測定系の z 軸方向と結晶の $[111]$ 方向が平行であり、結晶の a 軸と c 軸が測定系の xyz 軸からずれていることに由来する。

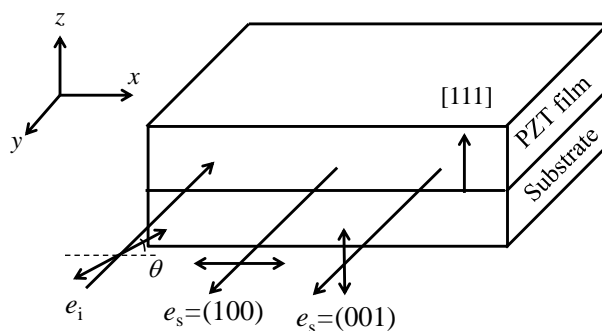


図 3.18 測定系と結晶軸の関係

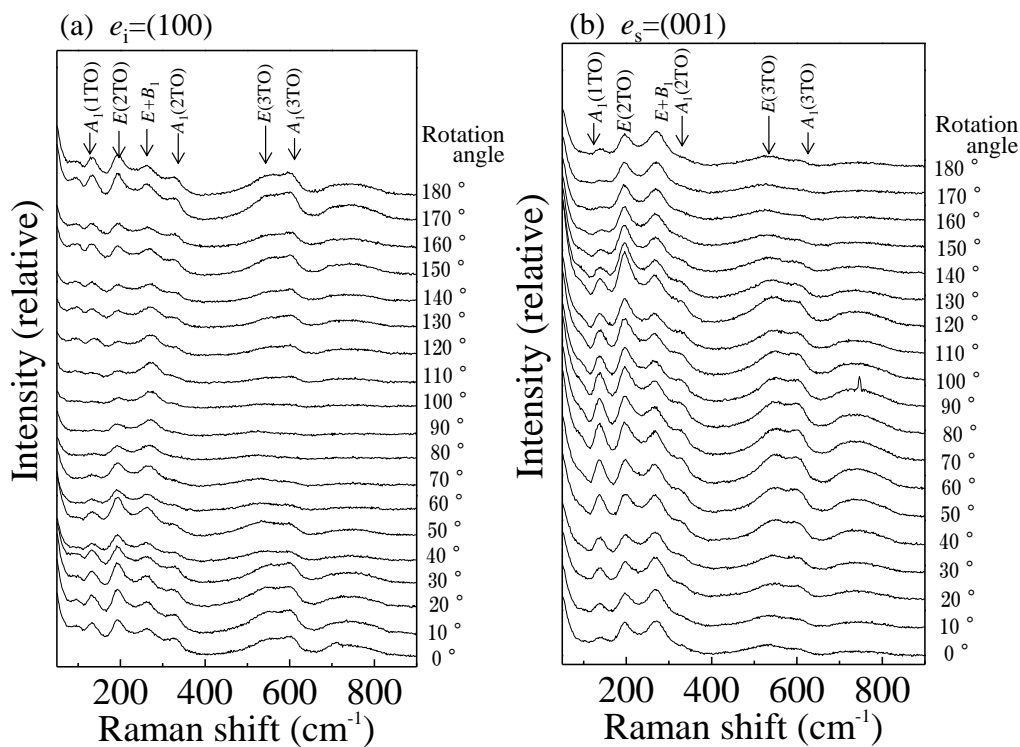


図 3.19 $\{111\}$ 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトル
(a) 散乱光 $e_s=(100)$, (b) 散乱光 $e_s=(001)$

3.8.3 ラマン散乱強度の計算値

ラマンテンソルからラマン散乱強度の理論値をラマンテンソルより計算した。正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ は空間群 $P4mm$ (C_{4v}) に属するので、 A_1 モード、 E モードのラマンテンソルは式(3.5)で表わされる[98]。(111)配向なので、結晶の(111)軸方向が測定系の z 軸に平行である。そのため、ラマンテンソルの[111]軸方向を測定系の z 軸方向と一致させるため、オイラーの回転行列 T を用いてラマンテンソルを回転させた。

$$T = \begin{bmatrix} \cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi & \sin \varphi \cos \theta \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \varphi \cos \theta \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi & -\sin \varphi \cos \theta \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \cos \varphi \sin \theta & \sin \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

回転角を $\varphi = 45^\circ$, $\theta = 54.7^\circ$, $\psi = 0^\circ$ とすると、結晶の[111]方向が測定系の z 軸に平行になる。 T を計算すると、

$$T = \begin{bmatrix} 0.4086 & 0.4086 & -0.8161 \\ -0.7071 & 0.7071 & 0 \\ 0.5771 & 0.5771 & 0.5779 \end{bmatrix}. \quad (3.32)$$

になる。回転後のラマンテンソル R_{111} は

$$R_{111} = TRT^{-1}. \quad (3.33)$$

になる。ここで、 T^{-1} は T の逆行列である。これよりラマンテンソル回転後のラマン散乱強度は次式で表わされる。

$$I \propto |e_i R_{111} e_s|^2 = |e_i (TRT^{-1}) e_s|^2. \quad (3.34)$$

入射光及び散乱光の偏光方向 e_i , e_s は xyz 座標で、式(3.6)~(3.8)で表わされる。

結晶の配向方向を考慮すると、 A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の角度依存性は式(3.34)より、それぞれ式(3.35), (3.38), (3.39), (3.42)で表わされる。

e_s が x 軸に平行 ($e_s=(100)$) の時

$$\begin{aligned} I_{A_1}^{\parallel}(\theta) &\propto |e_i (TR_{A_1} T^{-1}) e_s|^2 \\ &= |(0.334a + 0.666b)\cos\theta + (0.472a - 0.472b)\sin\theta|^2. \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$I_{E(x)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i (TR_{E(x)} T^{-1}) e_s|^2 = |-0.667e \cos\theta - 0.236e \sin\theta|^2. \quad (3.36)$$

$$I_{E(y)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i (TR_{E(y)} T^{-1}) e_s|^2 = |-0.667e \cos\theta - 0.236e \sin\theta|^2, \quad (3.37)$$

$$I_E^{\parallel}(\theta) = I_{E(x)}^{\parallel}(\theta) + I_{E(y)}^{\parallel}(\theta). \quad (3.38)$$

e_s が z 軸に平行 ($e_s=(001)$) の時

$$I_{A_1}^{\perp}(\theta) \propto |e_i (TR_{A_1} T^{-1}) e_s|^2$$

$$= |(0.472a - 0.472b) \cos \theta + (0.666a + 0.334b) \sin \theta|^2. \quad (3.39)$$

$$I_{E(x)}^\perp(\theta) \propto |e_i(TR_{E(x)}T^{-1})e_s|^2 = |-0.236e \cos \theta + 0.667e \sin \theta|^2. \quad (3.40)$$

$$I_{E(y)}^\perp(\theta) \propto |e_i(TR_{E(y)}T^{-1})e_s|^2 = |-0.236e \cos \theta + 0.667e \sin \theta|^2. \quad (3.41)$$

$$I_E^\perp(\theta) = I_{E(-x)}^\perp(\theta) + I_{E(y)}^\perp(\theta). \quad (3.42)$$

計算した A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値を、ラマン測定より求めた $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度(図 3.20 (a)~(d))に重ねて表示する。ラマンテンソルの係数 a, b, e は、 $a : b = 1 : 0.6$, e は任意とした。ラマン散乱強度の理論値と測定値が一致している。

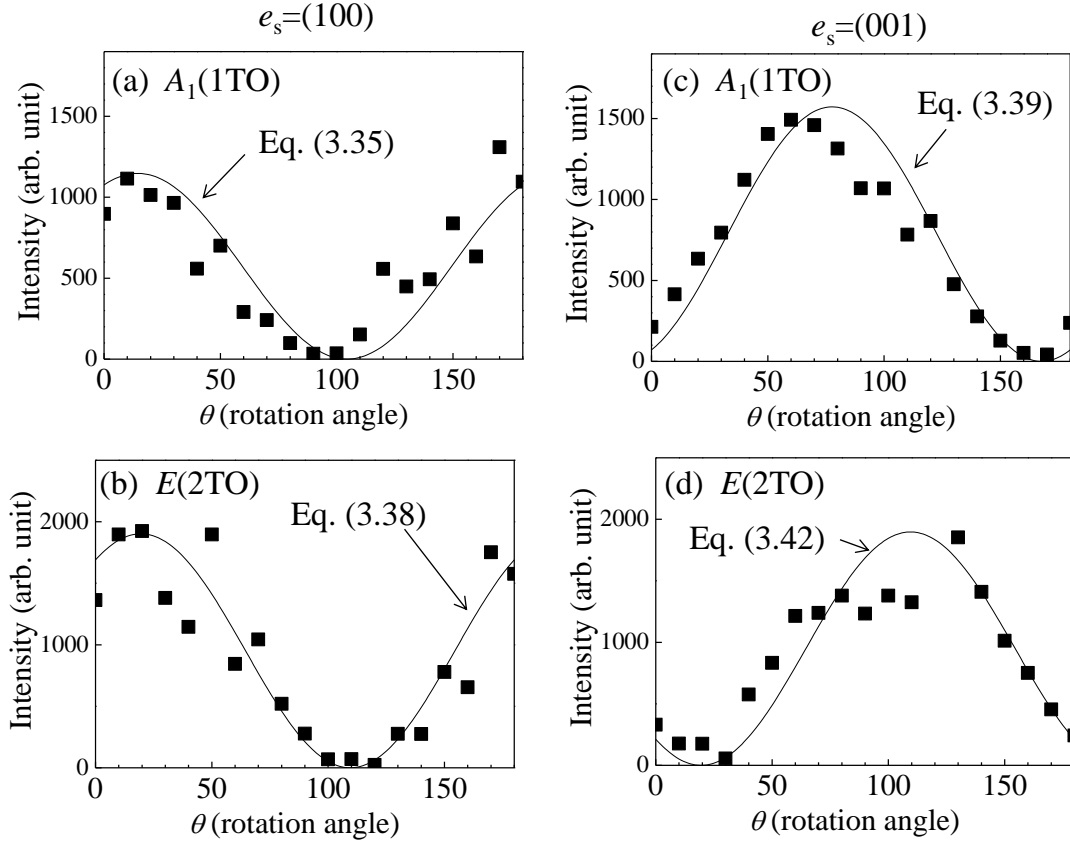


図 3.20 $\{111\}$ 正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.39}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_3$ の入射光の偏光角度対する、 $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度の測定値: (a) $A_1(1TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$, (b) $E(2TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$, (c) $A_1(1TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$, (d) $E(2TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$, 実線は式(3.35), (3.38), (3.39), (3.42)より求めた理論値

3.9 (111)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の評価

3.9.1 試料

$\text{SrRuO}_3 // \text{Pt} // \text{CaF}_2(111)$ 基板上に作製された、Zr 比率 73mol%の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 370 nm である。X 線回折の 2θ - ω スペクトルを図 3.21 に示す。基板のピークを除くと、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の(111)のピークが見られ、このエピタキシャル膜は(111)方向に配向していることが分かる。また、(111)の他に弱い(110)のピークが見えることから、多結晶が混ざっていると考えられる。

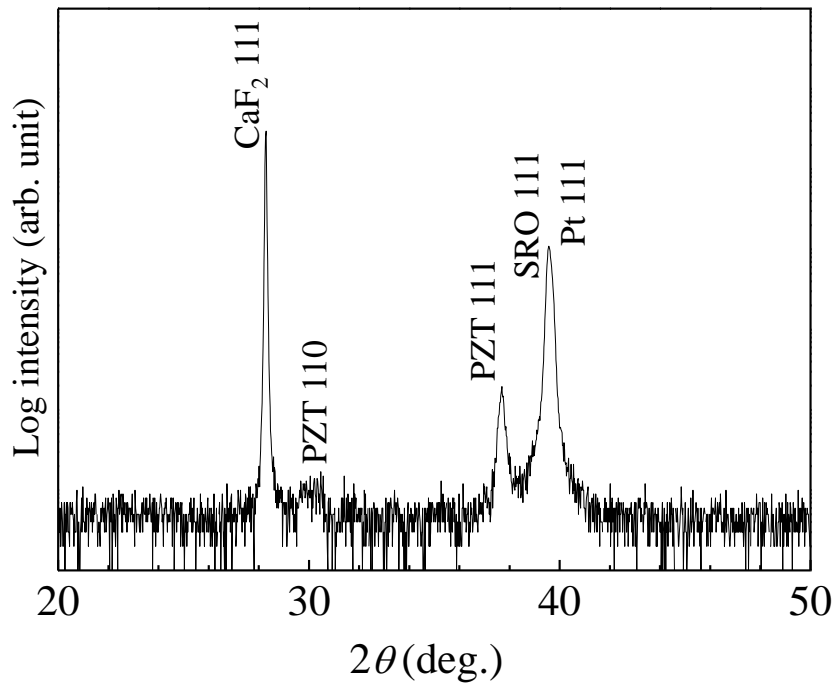


図 3.21 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の XRD パターン

3.9.2 ラマン分光測定

菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ は、空間群 $R3c$ (C_{3v}^6)に属する[25, 124]ので、群論の計算より光学モードは、逆格子空間の Γ 点における格子振動モードは、

$$\Gamma = 5A_1 + 10E + 5A_2 \quad (3.43)$$

光学モード Γ_{opt} 及び音響モード Γ_{acoustic} はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{opt}} &= 4A_1 + 9E + 5A_2, \\ \Gamma_{\text{acoustic}} &= A_1 + E \end{aligned} \quad (3.44)$$

で表わされる。光学モード Γ_{opt} の中で A_1 、 E モードはラマン活性、 A_2 モードはラマン不活性なので、ラマン活性となる振動モードは、

$$4A_1 + 9E \quad (3.45)$$

となる[25, 121, 125]。

(111)/(110)配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_3)$ を基板断面方向からラマン測定した。測定系の座標と結晶軸の関係は図 3.18 に示すように、結晶の[111]方向が測定系の z 軸と平行であり、入射光と散乱光の進行方向は y 軸方向である。断面方向から測定した偏光ラマンスペクトルを示す(図 3.22)。偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が垂直 $[y(xz)\bar{y}]$ の条件で測定した。偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ の測定において、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 菱面体晶のラマンスペクトル[124]が観測された。 $A_1(\text{TO})$ モードは、 137 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 570 cm^{-1} に確認される。 $E(\text{TO})$ モードは、 205 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 270 cm^{-1} , 530 cm^{-1} に確認される。光学配置 $[y(xx)\bar{y}]$ と $[y(xz)\bar{y}]$ を比較すると、 A_1 、 E モード共に、入射光と散乱光の偏光方向が垂直の配置 $[y(xz)\bar{y}]$ でラマン散乱強度が弱くなっている。

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。図 3.23 に、(111)/(110)菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.23 (a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向($e_s=(100)$)、図 3.23 (b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向($e_s=(001)$)である。入射光の偏光方向を変化させるとスペクトルの強度が変化するのが分かる。各フォノンモードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルを曲線適合して、各フォノンモードのスペクトルを分離した。図 3.24 に、入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.24 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.24 (c), (d)に示す。 $A_1(1\text{TO})$ モードのラマン散乱強度は、散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、 $\theta=0^\circ$ で極大値、 $\theta=90^\circ$ で極小値を取り(図 3.24 (a))、余弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta=0^\circ$ で極小値、 $\theta=90^\circ$ で極大値を取り(図 3.24 (c))、正弦曲線となる。 $E(2\text{TO})$ モードのラマン散乱強度は、 A_1 モードや(001)配向正方晶の E モードと異なり、極大値・極小値が $\theta=0^\circ$ と 90° からずれる。これは、配向の向きが(111)方向を向いている、つまり測定系の z 軸方向と結晶の(111)方向が平行なことに由来する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時、約 $\theta=10^\circ$ で極大値、約 $\theta=100^\circ$ で極小値を取り(図 3.24 (b))、余弦曲線となる。散乱光の偏光方向が z 軸方向の時、 $\theta=0^\circ$ で極小値、 $\theta=90^\circ$ で極大値を取り(図 3.24 (d))、正弦曲線となる。{001}配向の正方晶と比較して、 A_1 モードは角度依存性が同じであるが、 E モードは位相が約 90° ずれており、(111)菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ では、 A_1 モードと E モードの入射光の偏光角

依存性がほぼ、同じ位相になっている。

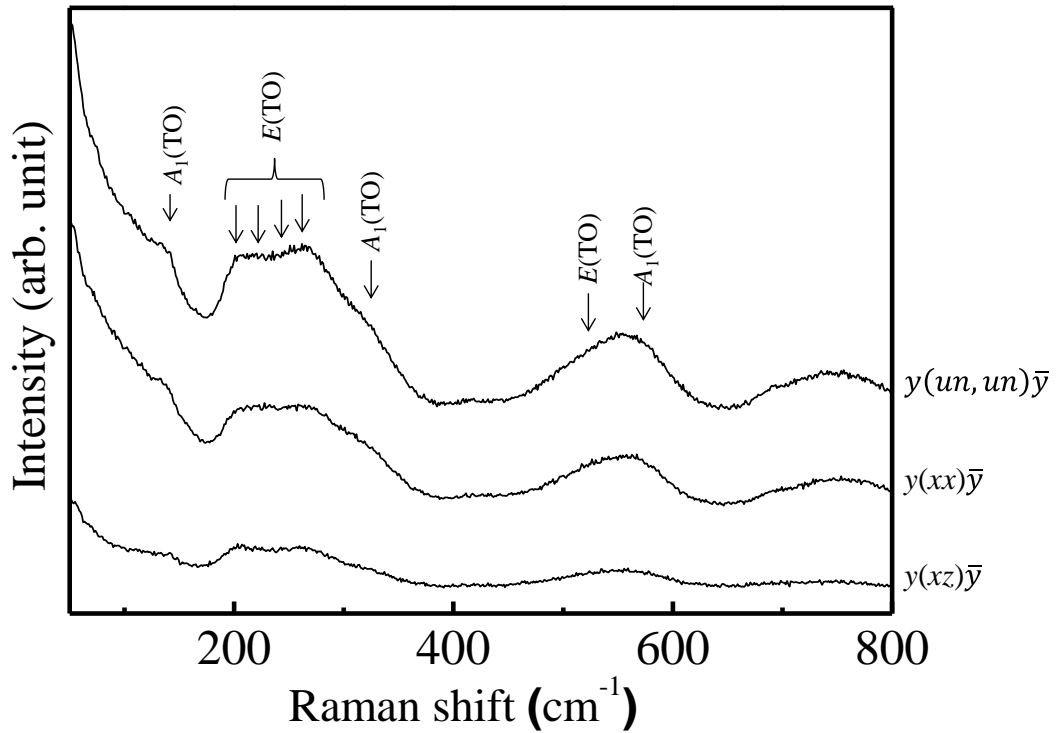


図 3.22 (111)/(110)配向 菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ の断面方向のラマンスペクトル
偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$

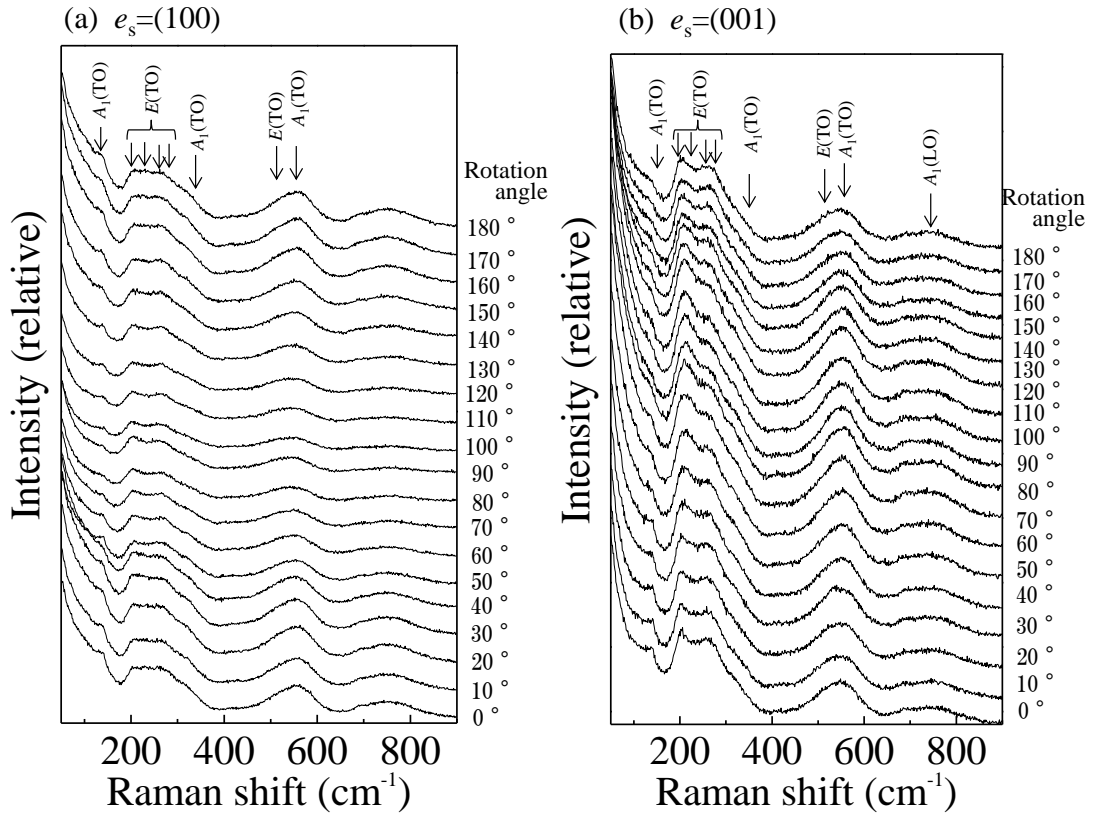


図 3.23 (111)/(110)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトル:(a) 散乱光 $e_s=(100)$ 、(b) 散乱光 $e_s=(001)$

3.9.3 ラマン散乱強度の計算値

次に、ラマンテンソルからラマン散乱強度の理論値を計算する。菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.72}\text{Ti}_{0.28})\text{O}_3$ は空間群 $R3c(C_{3v}^6)$ に属するので、 A_1 モード、 E モードのラマンテンソルは式(3.22)で表わされる [98]。(111)配向なので、結晶の $[111]$ 方向が測定系の z 軸に平行である。3.8 項と同様に、ラマンテンソル (結晶) の $[111]$ 方向を測定系の z 軸方向と一致させるため、オイラーの回転行列 T を用いてラマンテンソルを回転させる (式(3.31)~(3.34))。

入射光及び散乱光の偏光方向 e_i, e_s は xyz 座標で、式(3.6)~(3.8)で表わされる。結晶の配向方向を考慮すると、 A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の角度依存性はそれぞれ式 (3.46), (3.49), (3.50), (3.53) で表わされる。

e_s が x 軸に平行 ($e_s=(100)$) の時

$$\begin{aligned}
 I_{A_1}^{\parallel}(\theta) &\propto |e_i(TR_{A_1}T^{-1})e_s|^2 \\
 &= |(0.334a + 0.666b)\cos\theta + (0.472a - 0.472b)\sin\theta|^2.
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

$$I_{E(-x)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i(TR_{E(-x)}T^{-1})e_s|^2$$

$$= |(-0.333c + 0.667d) \cos \theta + (-0.471c + 0.236d) \sin \theta|^2. \quad (3.47)$$

$$I_{E(y)}^{\parallel}(\theta) \propto |e_i(TR_{E(y)}T^{-1})e_s|^2 = |-0.667d \cos \theta - 0.236d \sin \theta|^2, \quad (3.48)$$

$$I_E^{\parallel}(\theta) = I_{E(-x)}^{\parallel}(\theta) + I_{E(y)}^{\parallel}(\theta). \quad (3.49)$$

e_s が z 軸に平行($e_s=(001)$)の時

$$I_{A_1}^{\perp}(\theta) \propto |e_i(TR_{A_1}T^{-1})e_s|^2$$

$$= |(0.472a - 0.472b) \cos \theta + (0.666a + 0.334b) \sin \theta|^2. \quad (3.50)$$

$$I_{E(-x)}^{\perp}(\theta) \propto |e_i(TR_{E(-x)}T^{-1})e_s|^2$$

$$= |(-0.471c + 0.236d) \cos \theta + (-0.667c - 0.667d) \sin \theta|^2. \quad (3.51)$$

$$I_{E(y)}^{\perp} \propto |e_i(TR_{E(y)}T^{-1})e_s|^2 = |(0.471c - 0.236d) \cos \theta + 0.667d \sin \theta|^2. \quad (3.52)$$

$$I_E^{\perp}(\theta) = I_{E(-x)}^{\perp}(\theta) + I_{E(y)}^{\perp}(\theta). \quad (3.53)$$

e_s が x 軸に平行($e_s=(100)$)の時において、 A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度は、それぞれ、式(3.46), (3.49)から計算できる。計算した A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値をラマン測定より求めた $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度(図 3.24 (a), (d))に重ねて表示する。ラマンテンソルの係数は実測値に合うように、 $a : b = 0.9 : 1$, $c : d = 0.3 : 1$ とした。

e_s が x 軸に垂直($e_s=(001)$)の場合も同様に、式(3.50), (3.53)から計算した A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値をラマン測定より求めた $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度(図 3.24 (b), (d))に重ねて表示する。{001}配向の正方晶 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ 膜の場合と同様に、{111}配向菱面体 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ 膜の実験ラマン強度は理論値と一致する。 $A_1(1TO)$ モードでは、{001}配向の正方晶と{111}配向の菱面体晶の両方の膜は、入射光の偏光に対して同様の回転角依存性を有し、一方 $E(2TO)$ モードでは、{001}配向の正方晶 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ 膜の回転角依存性は、{111}配向菱面体晶の膜と比べて約 90° 位相がずれている。

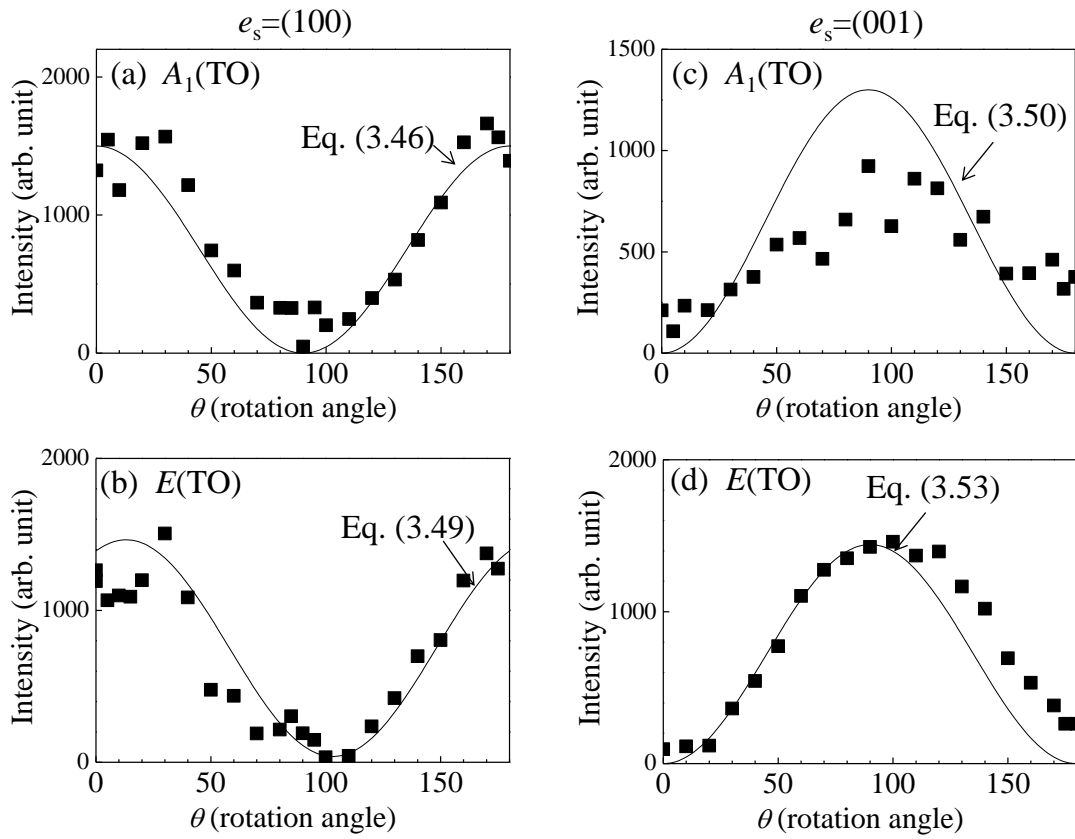


図 3.24 入射光の偏光角度に対する(111)/(110)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ の $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度の測定値。(a) $A_1(1TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 。実線は式. (3.46), (3.49), (3.50), (3.53)より求めた理論値

3.10 (111)/(11 $\bar{1}$)配向菱面体晶 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ エピタキシャル膜の評価

3.10.1 試料

SrRuO₃ // SrTiO₃ 基板上に作製された、Zr 比率 58 mol% の Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ エピタキシャル膜を用いた。膜厚は 1750 nm である。X 線回折の逆格子マッピングの結果を図 3.25 に示す。(111)/(11 $\bar{1}$)配向({111}配向)菱面体晶であることが確認できた。

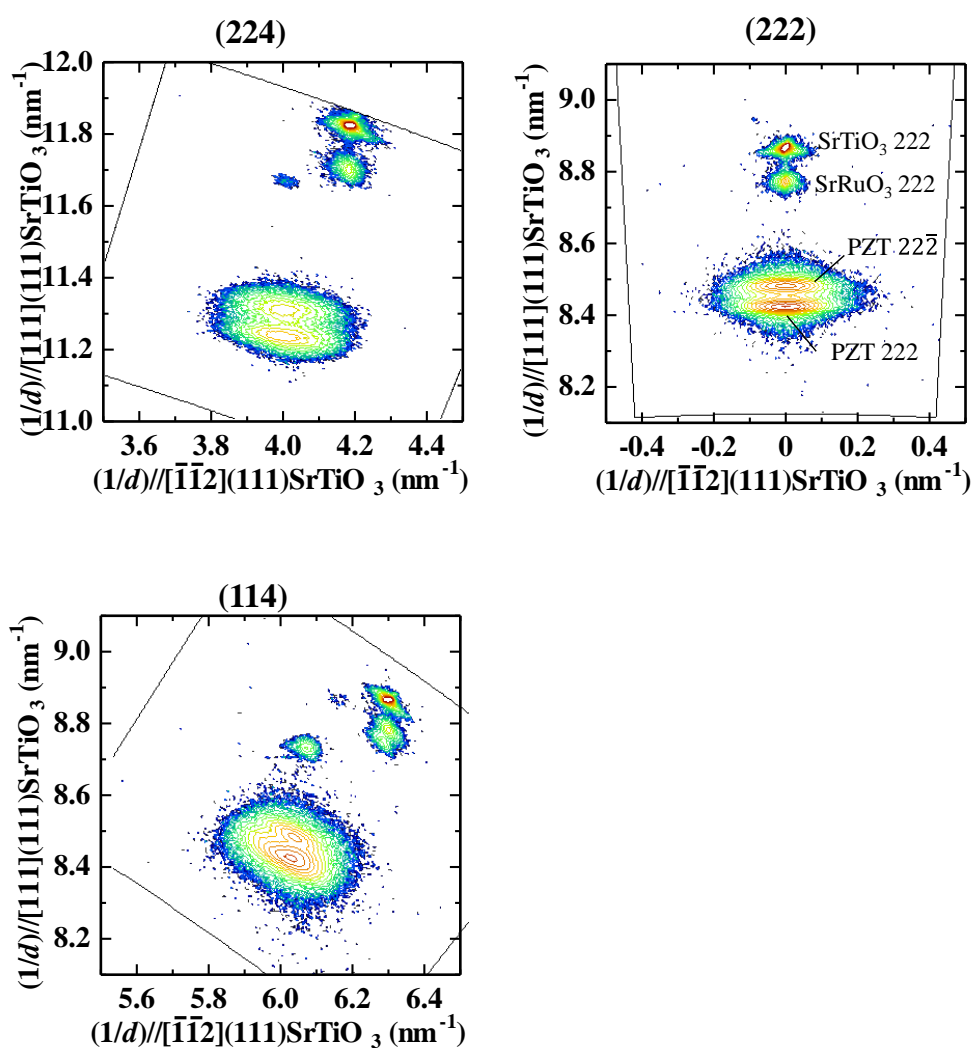


図 3.25 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ エピタキシャル膜の逆格子マッピング

3.10.2 ラマン分光測定

Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ はその組成から、空間群 $R3m$ (C_{3v}) に属する [124] のでラマン活性となる振動モードは、式(3.21)で示したように、 $3A_1 + 4E$ となる[25, 121, 125]。ラマンテンソルは式

(3.22)で表わされる。基板断面方向から測定した{111}配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3)$ の偏光ラマンスペクトルを示す(図 3.26)。偏光なし $[\mathbf{y}(un, un)\bar{\mathbf{y}}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が平行 $[\mathbf{y}(xx)\bar{\mathbf{y}}]$ 、入射光と散乱光の偏光方向が垂直 $[\mathbf{y}(xz)\bar{\mathbf{y}}]$ の条件で測定した。 A_1 、 E モードはそれぞれ $A_1(1\text{TO}):140 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(2\text{TO}):320 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(3\text{TO}):570 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(3\text{LO}):750 \text{ cm}^{-1}$, $E(2\text{TO}):205 \text{ cm}^{-1}$, $E(3\text{TO}):280 \text{ cm}^{-1}$, $E(4\text{TO}):530 \text{ cm}^{-1}$ に確認される。 A_1 、 E モードは偏光方向が平行の配置 $[\mathbf{y}(xx)\bar{\mathbf{y}}]$ で観測された。一方、偏光方向が垂直の配置 $[\mathbf{y}(xz)\bar{\mathbf{y}}]$ では殆ど観測されない。

入射光の偏光方向を回転させて、ラマンスペクトルの偏光角度依存性を調べた。図 3.27 に、(111)/(11 $\bar{1}$)菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.27 (a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向($e_s=(100)$)、図 3.27 (b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向($e_s=(001)$)である。入射光の偏光方向を変化させるとスペクトルの強度が変化するのが分かる。各フォノンモードのスペクトル強度を求めるため、全体のスペクトルを曲線適合して、各フォノンモードのスペクトルを分離した (図 3.27 (c))。

図 3.28 に、入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.28 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.28 (c), (d)に示す。式(3.46), (3.49), (3.50), (3.53)から計算した A_1 モード、 E モードの理論値を重ねて表示する。ラマンテンソルの係数 a, b, c, d は、 $a : b = 1 : 0.9$, $c : d = 0.4 : 1$ とした。 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27})\text{O}_3$ 菱面体晶と同じ結果が得られた。

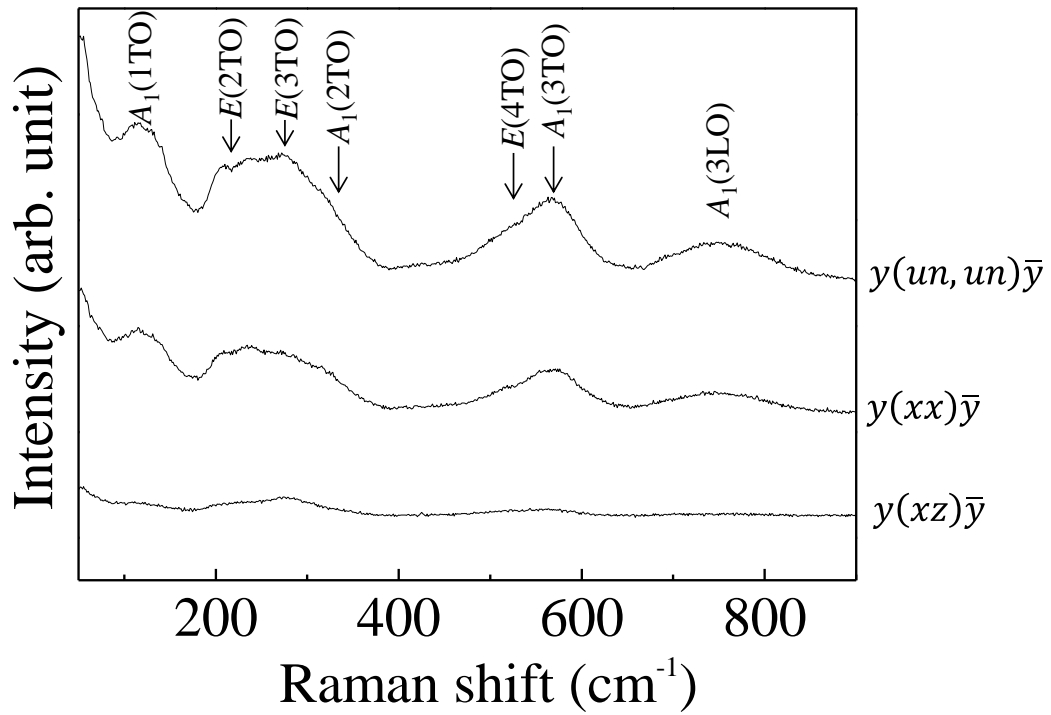


図 3.26 (111)/(11 $\bar{1}$)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ の断面方向のラマンスペクトル
 偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$

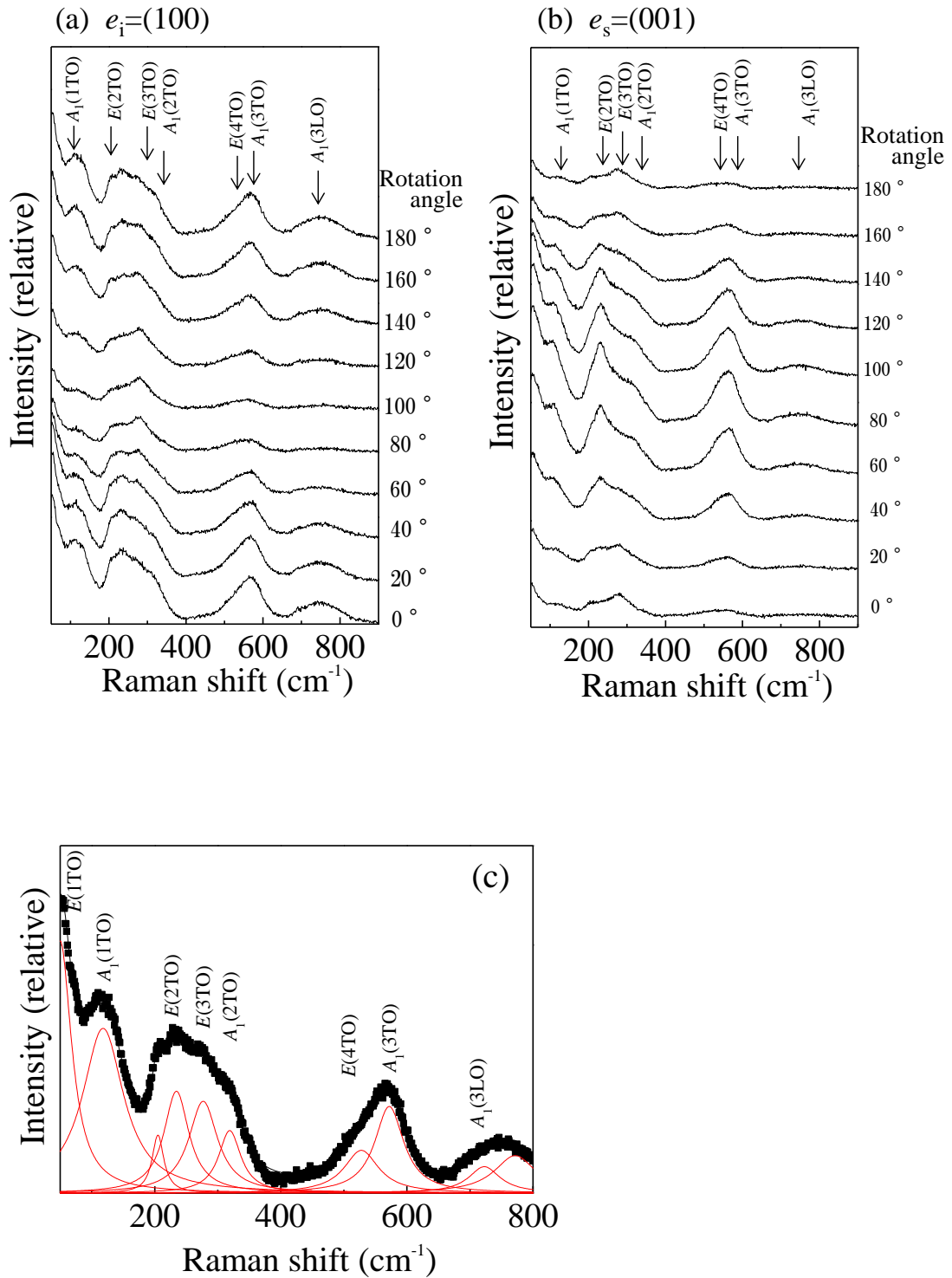


図 3.27 (111)/(11 $\bar{1}$)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトル:(a) 散乱光 $e_s=(100)$ 、(b) 散乱光 $e_s=(001)$ 、(c) 曲線適合して分離した各振動モードのスペクトル

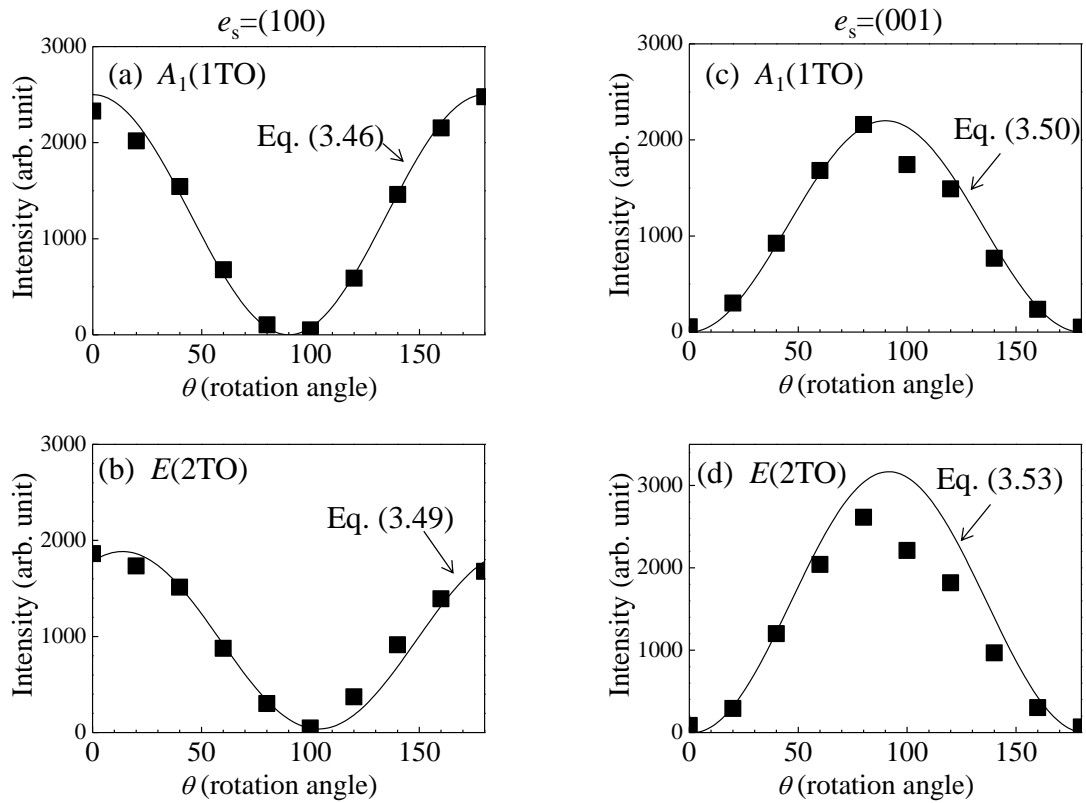
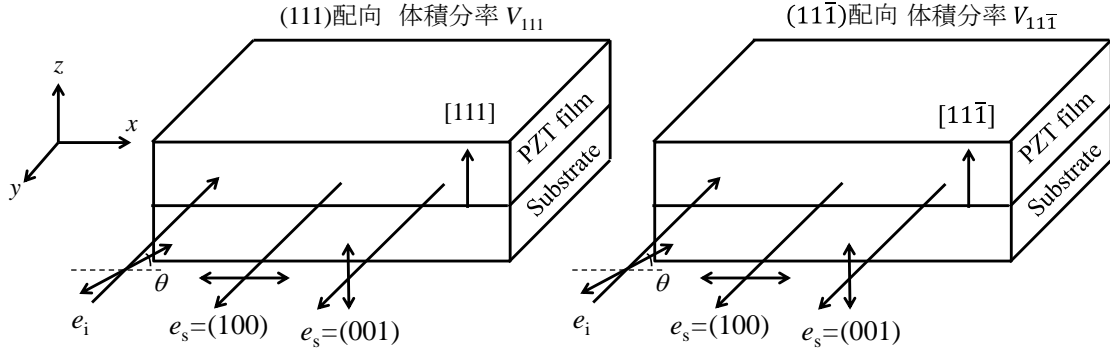


図 3.28 入射光の偏光角度に対する $(111)/(11\bar{1})$ 配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ の $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度。(a) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2\text{TO})$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 。実線は式(3.46), (3.49), (3.50), (3.53)より求めた理論値

3.10.3 $(11\bar{1})$ 配向の影響の考察

XRD 測定の結果から、この膜は $(111)/(11\bar{1})$ 配向であることが分かっている。そのため、 $(11\bar{1})$ 配向がラマン散乱強度に与える影響を考慮する必要がある。そこで体積分率を考慮してラマン散乱強度を計算した。 (111) 配向と $(11\bar{1})$ 配向の体積分率をそれぞれ V_{111} , $V_{11\bar{1}} (= 1 - V_{111})$ とする(図 3.29)。ここで、 I_{111} , $I_{11\bar{1}}$ はそれぞれ (111) 配向と $(11\bar{1})$ 配向の場合のラマン散乱強度とする。



$$I = V_{111} \times I_{111} + V_{11\bar{1}} \times I_{11\bar{1}}$$

図 3.29 結晶軸と入射光・散乱光の位置関係

散乱光の偏光方向 e_s が x 軸に平行($e_s=(100)$)の時

$A_1(\text{TO})$ モード

$$I_{A_1(111)} \propto |(0.334a + 0.666b) \cos \theta + (0.472a - 0.472b) \sin \theta|^2,$$

$$I_{A_1(11\bar{1})} \propto |(0.667a + 0.333b) \cos \theta + (0.333a - 0.333b) \sin \theta|^2,$$

$$I_{A_1}^{\parallel}(\theta) = V_{111} \times I_{A_1(111)} + (1 - V_{111}) \times I_{A_1(11\bar{1})}. \quad (3.54)$$

$E(\text{TO})$ モード

$$I_{E(-x)(111)} \propto |(-0.333c + 0.667d) \cos \theta + (-0.471c + 0.236d) \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(y)(111)} \propto |-0.667d \cos \theta - 0.236d \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(-x)(11\bar{1})} \propto |(-0.577c + 0.471d) \cos \theta + (-0.577c + 0.236d) \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(y)(11\bar{1})} \propto |(-0.333c - 0.817d) \cos \theta + (0.333c + 0.408d) \sin \theta|^2,$$

$$\begin{aligned} I &= V_{111} \times I_{111} = (1 - V_{111}) \times I_{11\bar{1}} \\ &= V_{111} \times \{I_{E(-x)(111)} + I_{E(y)(111)}\} + (1 - V_{111}) \times \{I_{E(-x)(11\bar{1})} + I_{E(y)(11\bar{1})}\} \end{aligned} \quad (3.55)$$

散乱光の偏光方向 e_s が z 軸に平行($e_s=(001)$)の時

$A_1(\text{TO})$ モード

$$I_{A_1(111)} \propto |(0.472a - 0.472b) \cos \theta + (0.666a + 0.334b) \sin \theta|^2,$$

$$I_{A_1(11\bar{1})} \propto |(0.333a - 0.333b) \cos \theta + (0.667a + 0.333b) \sin \theta|^2,$$

$$I_{A_1}^{\parallel}(\theta) = V_{111} \times I_{A_1(111)} + (1 - V_{111}) \times I_{A_1(11\bar{1})}. \quad (3.56)$$

$E(\text{TO})$ モード

$$I_{E(-x)(111)} \propto |(-0.471c + 0.236d) \cos \theta + (-0.667c - 0.667d) \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(y)(111)} \propto |(0.471c - 0.236d) \cos \theta + 0.667d \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(-x)(11\bar{1})} \propto |(-0.577c + 0.236d) \cos \theta + (-0.943d) \sin \theta|^2,$$

$$I_{E(y)(11\bar{1})} \propto |(0.333c + 0.408d) \cos \theta + 0.667c \sin \theta|^2,$$

$$\begin{aligned} I &= V_{111} \times I_{111} = (1 - V_{111}) \times I_{11\bar{1}} \\ &= V_{111} \times \{I_{E(-x)(111)} + I_{E(y)(111)}\} + (1 - V_{111}) \times \{I_{E(-x)(11\bar{1})} + I_{E(y)(11\bar{1})}\}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

(111)配向と(11 $\bar{1}$)配向の体積分率により、ラマン散乱強度の位相が変化する。ラマンテンソルの係数 a, b, c, d が、 $a : b = 0.5 : 1, c : d = 0.5 : 1$ におけるラマン散乱強度の入射光の偏光角度依存を、式(3.54)～(3.57)を用いて計算した結果を図 3.30 に示す。(111)配向の割合は100%, 90%, 70%で計算した。 A_1 モードは(111)配向と(11 $\bar{1}$)配向の体積分率により位相は変化しないが、 E モードは(111)配向と(11 $\bar{1}$)配向の体積分率により極大値・極小値を取る θ の値が変化する。

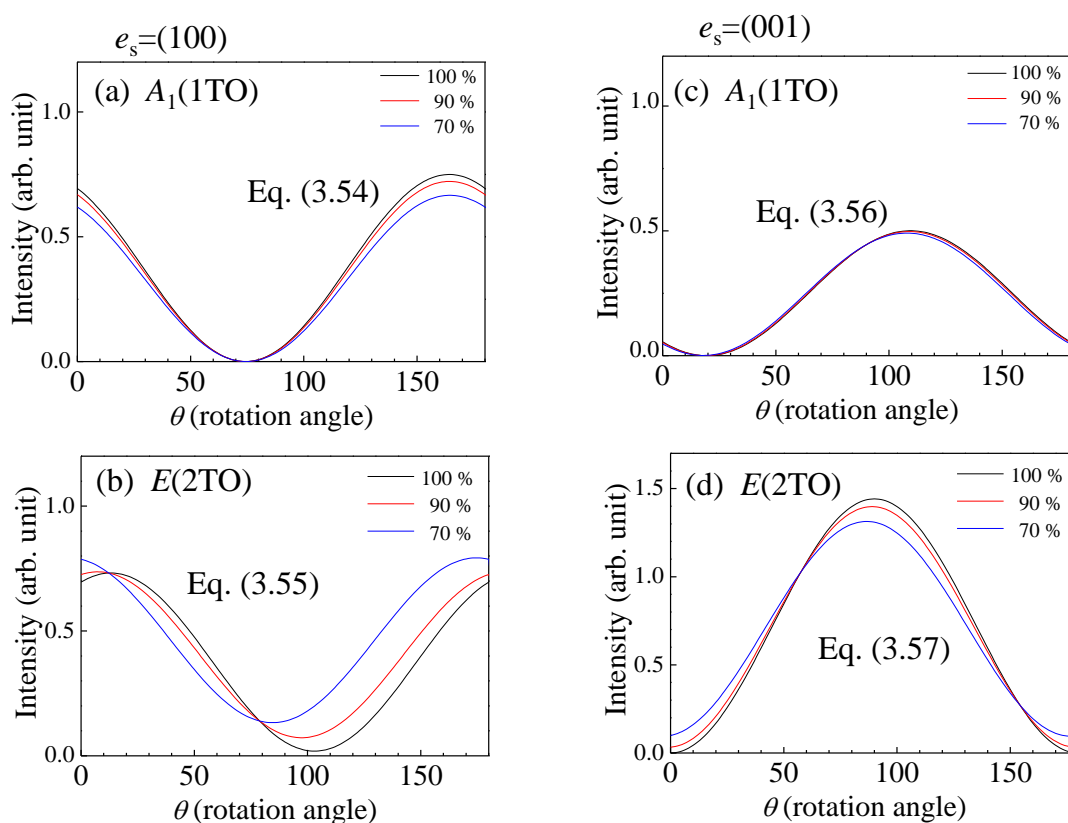


図 3.30 入射光の偏光角度に対する(111)/{(111)配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ における (111)配向の割合における $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度の理論値。(a) $A_1(1TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2TO)$ モード,散乱光偏光 $e_s=(001)$ 。実線は式(3.54), (3.55), (3.56), (3.57)より求めた理論値

3.11 スパッタリング法で作製した $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の評価

3.11.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ スパッタリング膜

MEMS をはじめとする多くのデバイスに用いる $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜はスパッタリング法により作製されている。しかしながら、スパッタリング法により作製された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜は製膜中に電界及びスパッタリングダメージ等により単位単胞が大きくなったり、格子が歪んだりして晶系の判別が X 線回折では非常に難しい。そこで、角度分解偏光ラマン分光法を用いて、X 線回折法で判別が出来ないスパッタリング法で作製した $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の晶系の判別を行った。測定対象は、MPB 近傍である Zr 比率 50.5 mol% の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ 膜で、Pt // Si 基板上にスパッタ法で作製された。この膜は基板に垂直な軸方向のみ揃っている一軸配向である。2 θ - ω 測定の X 線回折パターンを図 3.32 に示す。これより、{001}配向であることが分かる。しかし、晶系は 2 θ - ω 測定のスペクトルからだけでは確定出来ない。また、この $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜は一軸配向であるので xyz 軸方向の結晶軸が揃っているエピタキシャル膜と異なり、逆格子マッピングから晶系の判別が難しい。

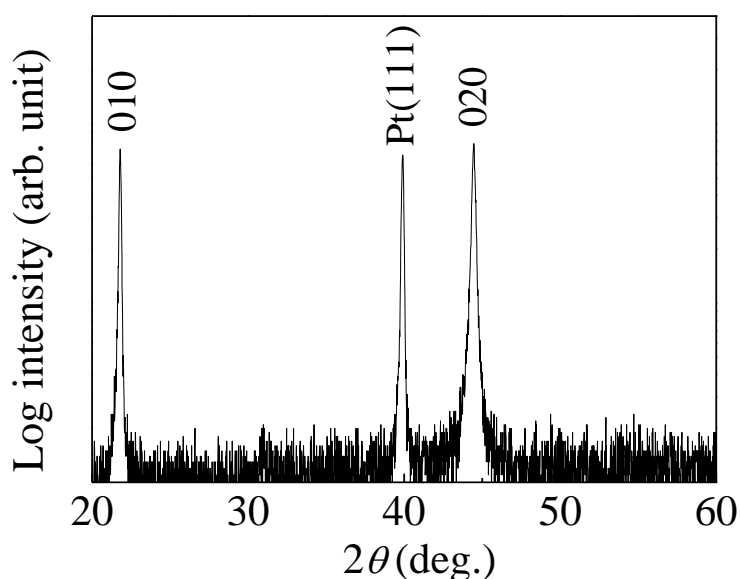


図 3.32 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ スパッタリング膜の XRD パターン

3.11.2 ラマン分光測定

図 3.33 に、{001}配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.492})\text{O}_3$ の断面方向のラマンスペクトルを示す。偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ の時 $A_1(1\text{TO})$ モード、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$ 入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.33(a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向($e_s=(100)$)、図 3.34(b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向($e_s=(001)$)である。図 3.34 に入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトルを示す。図 3.34 (a)は、散乱光の偏光方向が x 軸方向($e_s=(100)$)、図 3.34 (b)は、散乱光の偏光方向が z 軸方向($e_s=(001)$)である。図 3.35 に図 3.34 のラマンスペクトルより求めた入射光の偏光角度 θ に対する、 $A_1(1\text{TO})$ と $E(2\text{TO})$ のラマン散乱強度の値を表示する。散乱光の偏光方向が x 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.35 (a), (b)に、散乱光の偏光方向が z 軸方向の時のラマン散乱強度を図 3.35 (c), (d)に示す。 E モードの角度特性が(001)配向の正方晶と異なる。ラマンテンソルより計算した(001)配向菱面体晶の A_1 モード及び E モードのラマン散乱強度の理論値はそれぞれ式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)で表わされる。図 3.35 のラマン散乱強度の実測値に式(3.23), (3.26), (3.27), (3.30)から計算したラマン散乱強度の理論値を重ねて表示する。係数は a, b は任意、 $c : d = 1 : 0.3$ とした。入射偏光 $e_s=(100)$ において、 $E(2\text{TO})$ モードは $\theta = 0, 180^\circ$ で極大値、 $\theta = 90^\circ$ で極小値をとり、 $A_1(1\text{TO})$ モードと同じ位相となった。このことから、この試料は、{001}配向の菱面体晶であると判別した。

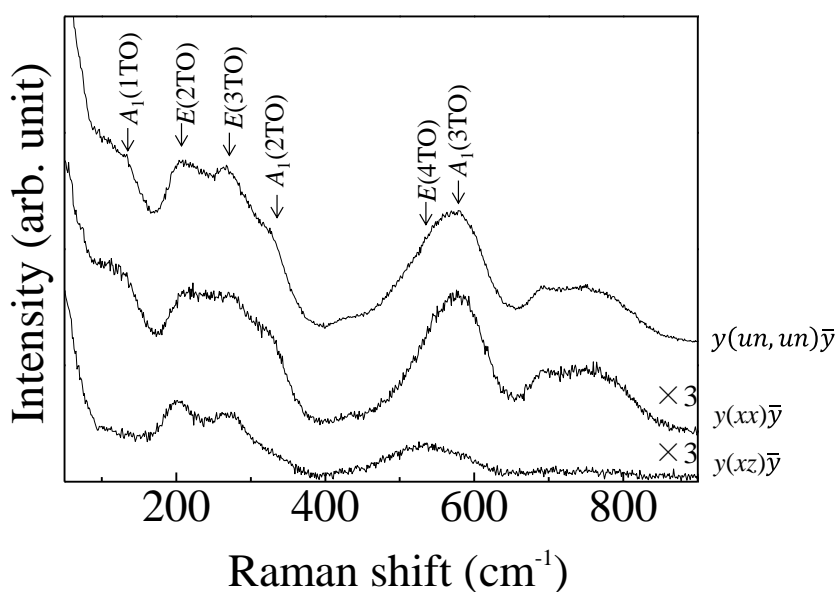


図 3.33 {001}配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ の断面方向のラマンスペクトル
(偏光なし $[y(un, un)\bar{y}]$ 、偏光配置平行 $[y(xx)\bar{y}]$ 、偏光配置垂直 $[y(xz)\bar{y}]$)

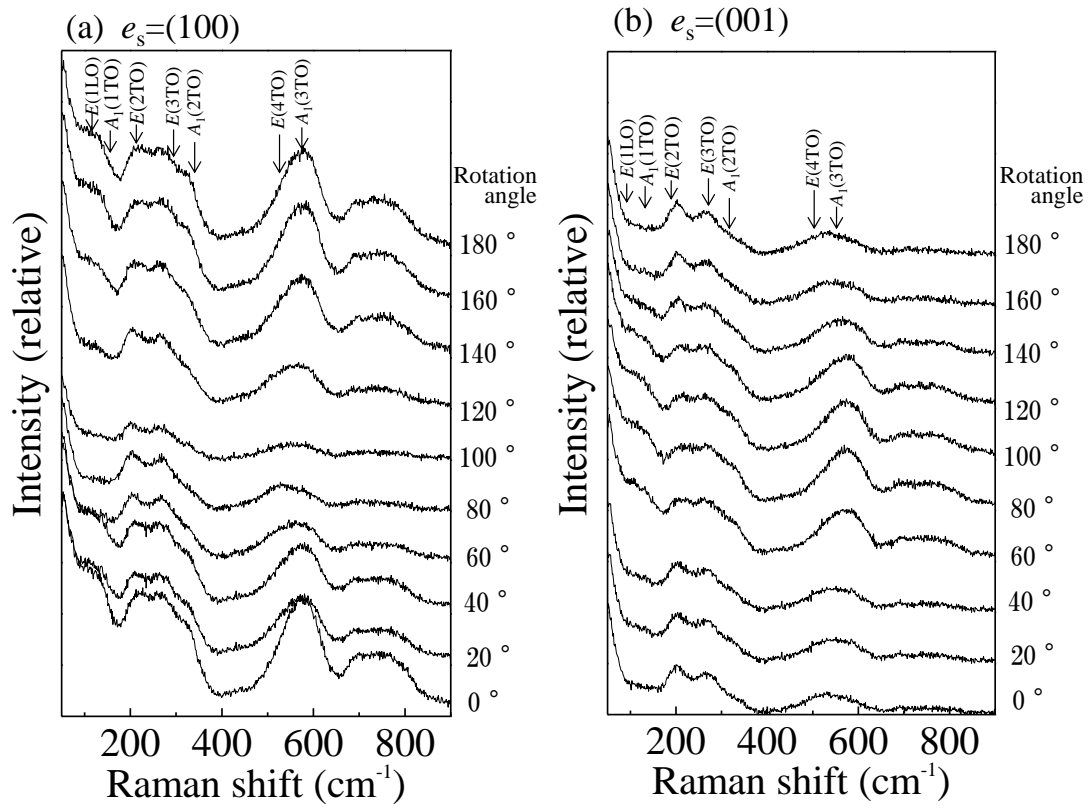


図 3.34 $\{001\}$ 配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ の入射光の偏光方向を変化させたラマンスペクトル
 (a) 散乱光 $e_s=(100)$, (b) 散乱光 $e_s=(001)$

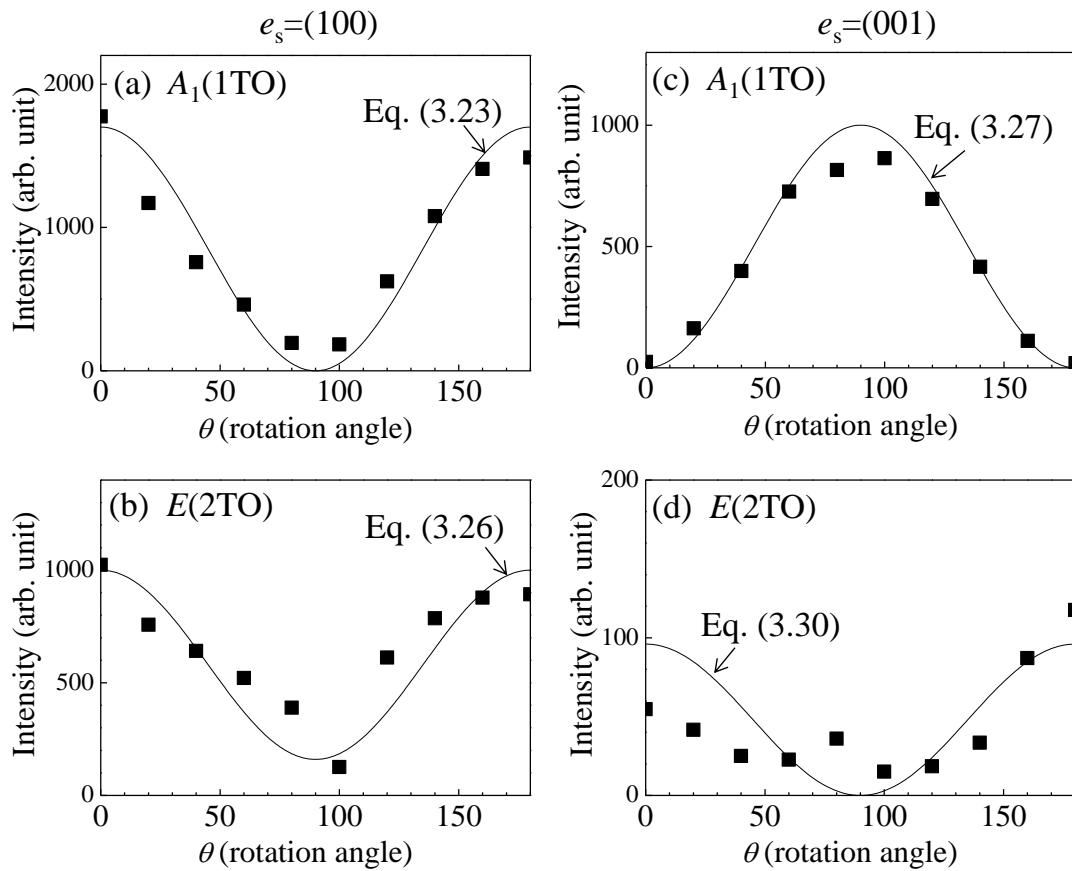


図 3.35 入射光の偏光角度に対する{001}配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ の $A_1(1TO)$ と $E(2TO)$ のラマン散乱強度。(a) $A_1(1TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(b) $E(2TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(100)$ 、(c) $A_1(1TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$ 、(d) $E(2TO)$ モード, 散乱光偏光 $e_s=(001)$

3.12 まとめ

標準サンプルとして{001}配向の正方晶および{111}配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ エピタキシャル膜の入射光の偏光角度を変えた時のラマンスペクトルを測定し、{001}配向の正方晶と{111}配向の菱面体晶におけるラマン散乱強度の偏光角度依存性を明らかにした。{001}配向の正方晶においては、 E モードラマン散乱強度の角度依存性は、 A_1 モードラマン散乱強度の角度依存性から 90° 位相がずれている。対照的に{111}配向菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ エピタキシャル膜では、 A_1 モードと E モードのラマン散乱強度は、偏光角に対して同じ位相で変化する。{001}配向の正方晶と{111}配向の菱面体晶では格子振動に異方性があることをラマンスペクトルから確認した。また、ラマンテンソルより計算した入射光の偏光角度に対するラマン散乱強度の変化の理論と一致した。{001}配向の正方晶および{111}配向の菱面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ においてラマン強度の角度依存性が異なることを確認した。

実デバイスで用いられる $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.505}\text{Ti}_{0.495})\text{O}_3$ 膜の配向と晶系の評価を行った。XRD 測定と角度分解ラマン分光測定の結果から菱面体晶と判定できた。{001}配向において、ラマン分光法を用いた晶系の評価技術が確立できた。

この評価手法を XRD で晶系の判別が難しい一軸配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の正方晶と菱面体晶の境界(MPB)における晶系評価に利用することで晶系の判別ができ、デバイス材料や作製プロセスの最適化につながると考えられる。

第4章 顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛(ZnO)中の酸素欠陥評価

4.1 本章の内容

第1章で述べたように、本章では、顕微ラマン分光法を用いて酸化亜鉛(ZnO)中の酸素欠陥の評価を行った。酸素欠陥の評価のために、異なる量の酸素欠陥を持つ ZnO を何種類か用意する必要があるが、ZnO に還元熱処理を行って、ZnO 中に幾つかの異なる量の酸素欠陥を導入した。ZnO をラマン分光測定し、酸素に関係する振動モードである $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの変化を測定し、酸素欠陥量と振動モード $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの相関を調べた。

4.2項で ZnO の欠陥に関する既報の研究について述べる。4.3項で本研究の基礎的事項になる六方最密ウルツ鉱構造 ZnO の各振動モードとラマンスペクトルの関係について述べる。本研究ではサンプルの形状として単結晶と粉末を用いて酸素欠陥の評価を行ったので、単結晶に関しては 4.4 項、粉末に関しては 4.5 項述べる。4.6 項で単結晶と粉末の相関、4.7 章でまとめを述べる。

4.2 ZnO のラマンスペクトル

1.1.3.2項で示したように、六方最密ウルツ鉱構造の ZnO は空間群 $P6_3mc$ (C_{6v}^4) に属し、亜鉛と酸素はそれぞれ隣り合う構造を持つ。群論を用いた基準振動の解析から、六方晶ウルツ鉱構造の格子振動(フォノン)の分枝(ブランチ)は、ブリルアンゾーンの中心(Γ 点)において以下の既約表現で表わされる[126]。

$$\Gamma = 2A_1 + 2E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (4.1)$$

このうち光学フォノンは式(4.2)、音響フォノンは式(4.3)で表わされる。

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + E_1 \quad (4.3)$$

ZnO の光学フォノン内、 B_1 モードはラマン不活性である。 A_1 モードと E_1 モードはラマン活性かつ赤外活性である。 E_2 モードはラマン活性かつ赤外不活性である[127]。振動モードを図 4.1 に示す[128]。2つの E_2 モードのうちの低波数側の振動モード($E_2(\text{low})$)は主に亜鉛イオンの振動に関係しており、高波数側の振動モード($E_2(\text{high})$)が酸素イオンに関係している[129]。各振動モードのラマンテンソルを以下に示す[127]。

$$A_1(z) = \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}, \quad E_1(-x) = \begin{bmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{bmatrix} & & \\ & & c \\ & c & \end{bmatrix},$$

$$E_2 = \begin{bmatrix} & d \\ d & \end{bmatrix}, \quad E_2 = \begin{bmatrix} d & \\ & -d \end{bmatrix}. \quad (4.4)$$

入射光と散乱光の偏光成分が平行な場合、 a_{zz} 要素の散乱面では A_1 モードのみラマン活性となり、 a_{xx} 及び a_{yy} 要素の散乱面では A_1 モードと E_2 モードがラマン活性となる。入射光と散乱光の偏光成分が垂直な場合、 a_{xy} , a_{yx} 要素の散乱面では E_2 モードが、 a_{xz} , a_{zx} , a_{yz} , a_{zy} 要素の散乱面では E_1 モードがラマン活性となる。

ラマン散乱強度 I はラマン選択則より計算できる。様々な散乱配置において測定されるラマン散乱強度を以下に示す。結晶の c 軸を測定系の z 軸、結晶の a 軸を測定系の x 軸と一致させた。

$z(un, un)_z$ の配置では、 A_1, E_2 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$\begin{aligned} I_{A_1} &\propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (1 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |2a|^2, \\ I_{E(-x)} &\propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (1 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\ I_{E(y)} &\propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (1 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & & \\ & c & \\ & & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\ I_{E_2} &\propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (1 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (1 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} -d & & \\ & -d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \\ &= |2d|^2 + 0 = |2d|^2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

$x(un, un)_x$ の配置では、 A_1, E_1, E_2 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$\begin{aligned} I_{A_1} &\propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 1) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |a + b|^2, \\ I_{E(-x)} &\propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 1) \begin{bmatrix} & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\ I_{E(y)} &\propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 1) \begin{bmatrix} & & \\ & c & \\ & & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |2c|^2, \\ I_{E_2} &\propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 1) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 1) \begin{bmatrix} -d & & \\ & -d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 \\ &= |d|^2 + |d|^2 = 2|d|^2. \end{aligned} \quad (4.6)$$

$x(y)y$ の配置では、 A_1, E_2 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$\begin{aligned}
I_{A_1} &\propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |a|^2, \\
I_{E(-x)} &\propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & -c \\ -c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E(y)} &\propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & c \\ c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E_2} &\propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} -d & -d \\ & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \\
&= |d|^2. \tag{4.7}
\end{aligned}$$

$x(zz)x$ の配置では、 A_1 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$\begin{aligned}
I_{A_1} &\propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |b|^2, \\
I_{E(-x)} &\propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} & -c \\ -c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E(y)} &\propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} & c \\ c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E_2} &\propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} -d & -d \\ & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 \\
&= 0. \tag{4.8}
\end{aligned}$$

$x(yz)x$ の配置では、 E_1 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$\begin{aligned}
I_{A_1} &\propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E(-x)} &\propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & -c \\ -c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0, \\
I_{E(y)} &\propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & c \\ c & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |c|^2,
\end{aligned}$$

$$I_{E_2} \propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & & \\ -d & & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = 0. \quad (4.9)$$

$x(z)y$ の配置では、 E_1 モードのラマンスペクトルが得られる。

$$I_{A_1} \propto |e_i R_{A_1} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0,$$

$$I_{E(-x)} \propto |e_i R_{E(-x)} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0,$$

$$I_{E(y)} \propto |e_i R_{E(y)} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} & & \\ & c & \\ & & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |c|^2,$$

$$I_{E_2} \propto |e_i R_{E_2} e_s|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0 \ 1 \ 0) \begin{bmatrix} & & \\ -d & & \\ & & \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0. \quad (4.10)$$

入射・散乱光の方向が結晶の c 軸方向及び a 軸方向の場合のラマンスペクトルをそれぞれ 図 4.2 (a), (b) に示す。入射・散乱光の方向が結晶の a 軸方向の場合は偏光測定を行った。測定系の z 軸を結晶の c 軸と平行、測定系の x 軸を結晶の a 軸と平行とした (図 4.2 (c))。ZnO の各振動モードの波数の文献値を表 4.1 に示す [61]。図 4.2 (a), (b) における各振動モードと一致している。

図 4.2(a) に示す c 軸方向からの偏光なしの入射・散乱においては、 $E_2(\text{low})$ モードと $E_2(\text{high})$ モードの強いラマンスペクトルと、 $A_1(\text{TO})$ モードの弱いラマンスペクトルが観測される。2nd order は MP (Multi Phonon) と呼ばれ、ZnO 特有の振動である。図 4.2(b) に示す a 軸方向からの偏光なしの入射・散乱光によるラマンスペクトルは、 c 軸方向からの偏光なしの入射・散乱によるラマンスペクトルと異なり、 $A_1(\text{TO})$ モードと $E_1(\text{TO})$ モードが強く観測され、 $E_2(\text{low})$ モードと $E_2(\text{high})$ モードは相対的に弱くなる。また、偏光を取るとスペクトルの形状が変化する。偏光配置 $x(zz)x$ の時、 E_2 モードのラマンスペクトルは観測されなくなる。この測定結果は、式 (4.5) ~ (4.10) の計算結果と一致しており、単結晶の結晶性のよいことが分かる。粉末においては、結晶の軸方向がランダムなのでラマンスペクトルを選択的に測定することは出来ない。

表 4.1 wurtzite 型 ZnO の振動モードの周波数[61]

振動モード	文献値 (cm ⁻¹)
A ₁ (TO)	380
E ₁ (TO)	409
E ₂ (low)	101
E ₂ (high)	438

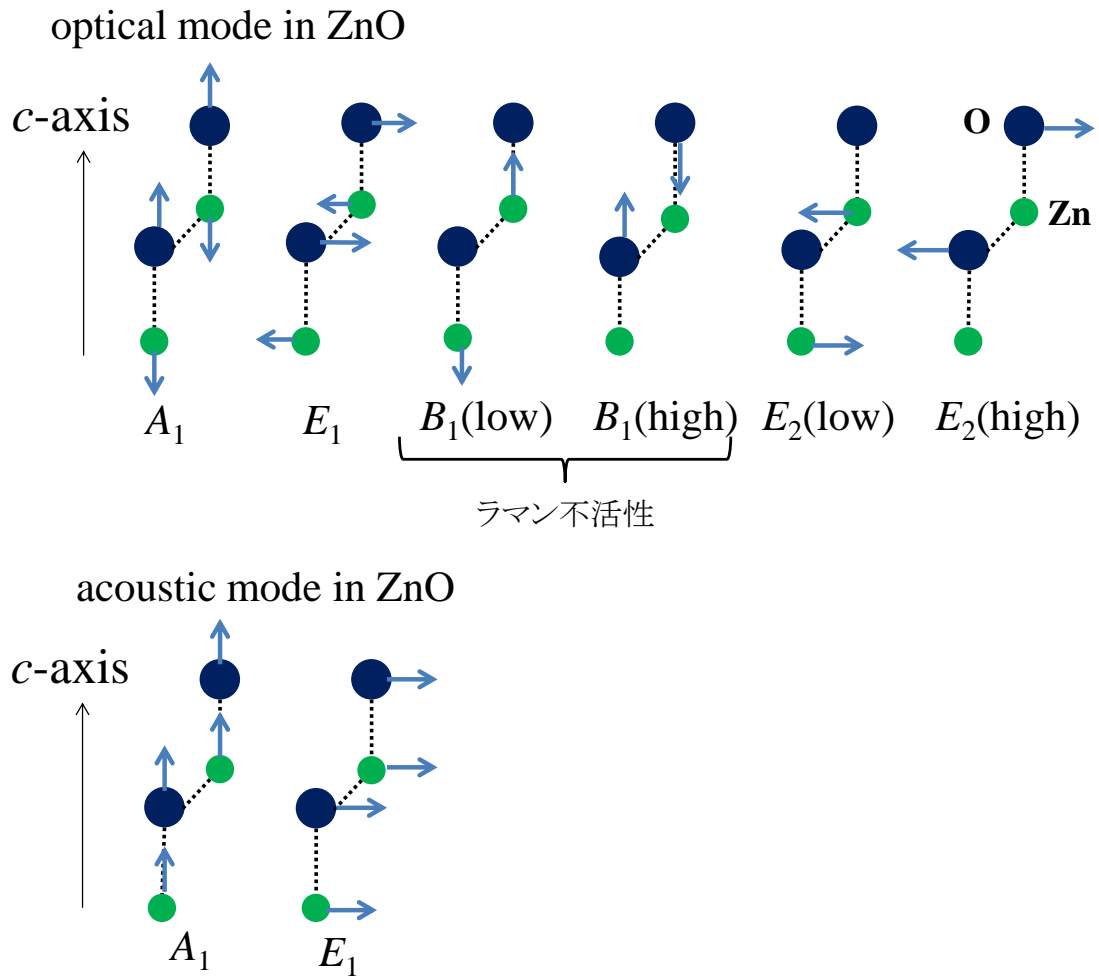


図 4.1 ZnO の格子振動モード

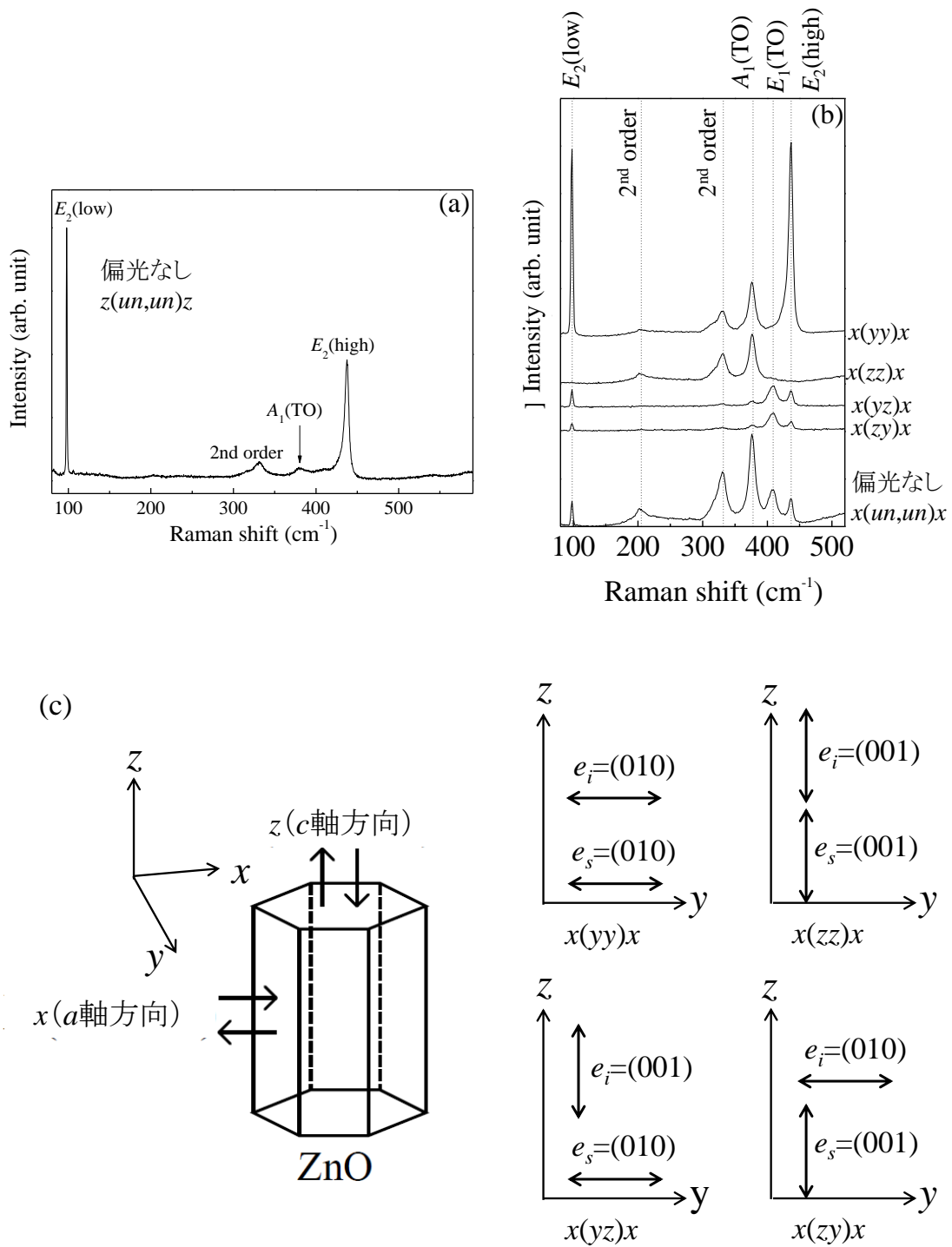


図 4.2 (a) ZnO 単結晶のラマンスペクトル、入射・散乱方向:c 軸に平行方向
 (b) ZnO 単結晶のラマンスペクトル、入射・散乱方向:c 軸に垂直方向
 (c) 測定配置及び偏光方向

4.3 ZnO 単結晶中の酸素欠陥評価

4.3.1 試料

実験には東京電波製の(0001)配向 ZnO 単結晶(図 4.3)を使用した。単結晶の仕様を表 4.2 に示す。1枚の単結晶基板から複数の実験を行なう為、この単結晶基板を4等分に切断して使用した。

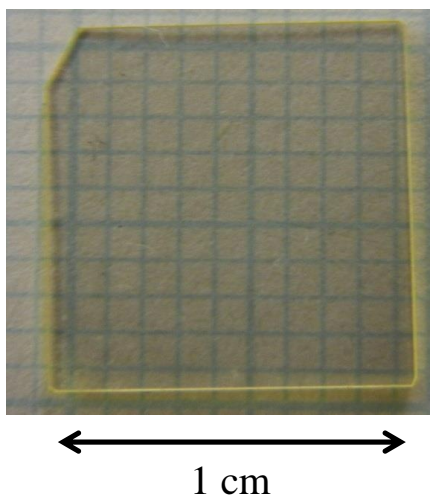


図 4.3 (0001)配向 ZnO 単結晶(東京電波製)

表 4.2 実験に用いた ZnO 単結晶

項目	仕様	
面方位	c板 (0001), +c領域	
サイズ / A, B, C	A. 10 mm, B. 10 mm (共に±0.3 mm)	
OF 及び IF / D, E, F, G	D. 2 mm, E. 1mm (共に± 0.3 mm)	
厚み / T	T. 500 μm (± 10 %)	
角度	<i>m</i> 軸方向 / 0.0 ± 0.2°, <i>a</i> 軸方向 / 0.0 ± 0.2°	
表面仕上げ	両面ミラー	
表面粗さ	RMS < 0.5 nm	AFM 測定
不純物ドーピング	無し	
抵抗率	50 ~ 3000 Ω cm	Hall 測定, 渦電流測定他、(常温)
キャリア濃度	1E + 14 ~ 16 cm ⁻³	Hall 測定 (常温)
移動度	100 ~ 200 cm ² /Vs	Hall 測定 (常温)
導電性	<i>n</i> 型	Hall 測定 (常温)
結晶性 (XRD)	FWHM (0002) < 25 arcsec, FWHM (10-11) < 20 arcsec	
透過率	> 75 % (450 ~ 850 nm)	
不純物濃度	Li < 1E + 18, Al < 1E + 16, Fe < 1E + 15 atoms/cc	SIMS
平坦度	TTV < 10 μm, SORI < 25 μm	
純度	> 99.998 %	
成長方法	水熱合成法	

4.3.2 還元熱処理温度の設定

ZnO 中に酸素欠陥を導入するため、高速熱処理装置(RTA)を用いて、ZnO 試料を水素雰囲気中(Ar:H₂ = 96:4)で還元熱処理し、ZnO 中の酸素を除去した。水素混合ガスの流量は 100 sccm/min とした。



酸素欠陥の評価のためには、還元熱処理で亜鉛欠陥が生じないことが求められる。還元熱処理温度が高いと酸素だけでなく亜鉛も抜けてしまうため、還元熱処理温度は酸素が抜けて亜鉛が抜けない温度に設定する必要がある。還元熱処理温度を決定するため、熱処理温度を変えながら還元熱処理を行い、酸素欠陥が生じる温度を調べた。

単結晶では、還元熱処理温度 500~800°C、処理時間 30 min. 及び 500~600°C、処理時間 60 min. で還元熱処理をおこなった。熱処理前後の質量変化を電子天秤で測定して求めた質量減少量から酸素欠陥量を計算した。

図 4.4 に、単結晶の還元熱処理後の質量減少量から求めた酸素欠陥量を示す。還元熱処理温度が 500°C では処理時間 30 min., 60 min. で質量変化が無かった。600°C では処理時間 30 min. では質量変化が測定出来なかったが、処理時間 60 min. では質量変化が生じた。700°C, 800°C では処理時間 30 min. で質量変化が生じたが、800°C では質量変化から計算した酸素欠陥量が 10 % 以上になってしまう。800°C では亜鉛も抜けている可能性が大きい。亜鉛欠陥を成るべく生じさせないため、出来るだけ低い温度で還元熱処理を行なうのが望ましい。このことから、単結晶では還元熱処理温度を 600°C に設定した。ZnO においては還元熱処理温度 400 °C 以上で酸素欠陥が生じるとの報告があり[49, 54]、本測定はこれと整合がとれている。

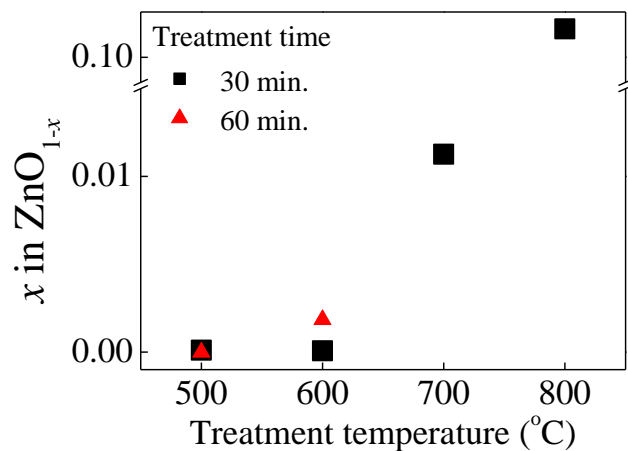


図 4.4 還元熱処理温度による ZnO 単結晶中の酸素欠陥量の変化
 黒色:還元処理時間 30 min., 赤色:還元処理時間 60 min.

4.3.3 還元熱処理

ZnO 単結晶中に酸素欠陥を導入するため、RTA 炉を用いて、ZnO 単結晶を水素雰囲気中で還元熱処理し、ZnO 中の酸素を除去した。熱処理時間を変えることで、酸素欠陥量を変化させた。粉末は還元熱処理温度 600°C、処理時間 30~240 min.の条件で還元熱処理を行った。図 4.5 に還元熱処理前後の ZnO 単結晶の光学写真を示す。還元熱処理前は表面が平らで透明であった単結晶が、還元熱処理時間の増加と共に表面が荒くなり、色が白っぽくなる。

さらに詳しく表面の状態を確認するため、SEM で還元熱処理前後の ZnO 単結晶の表面状態を確認した。図 4.6 に倍率 5000 倍で測定した SEM 画像を示す。熱処理前は平らであり、還元処理を行なうと表面に欠陥によると思われる六角形の穴が、熱処理時間の増加と共に増加するのが確認できる。

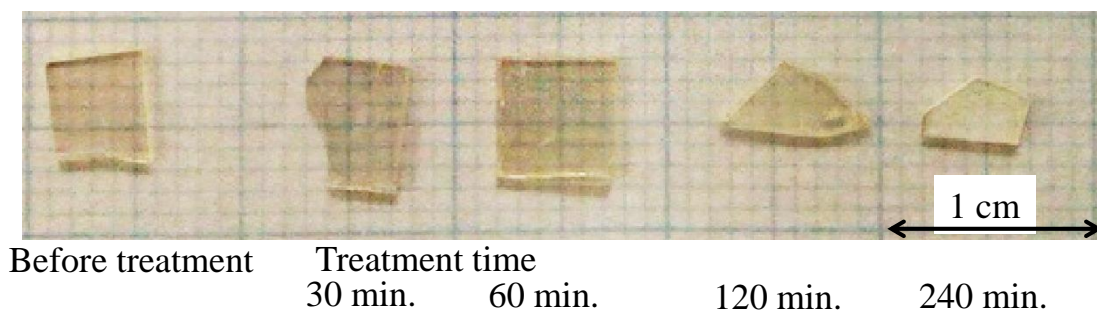


図 4.5 還元熱処理前後の ZnO 単結晶の光学写真
 還元処理時間 30min., 60min., 120min., 240min.

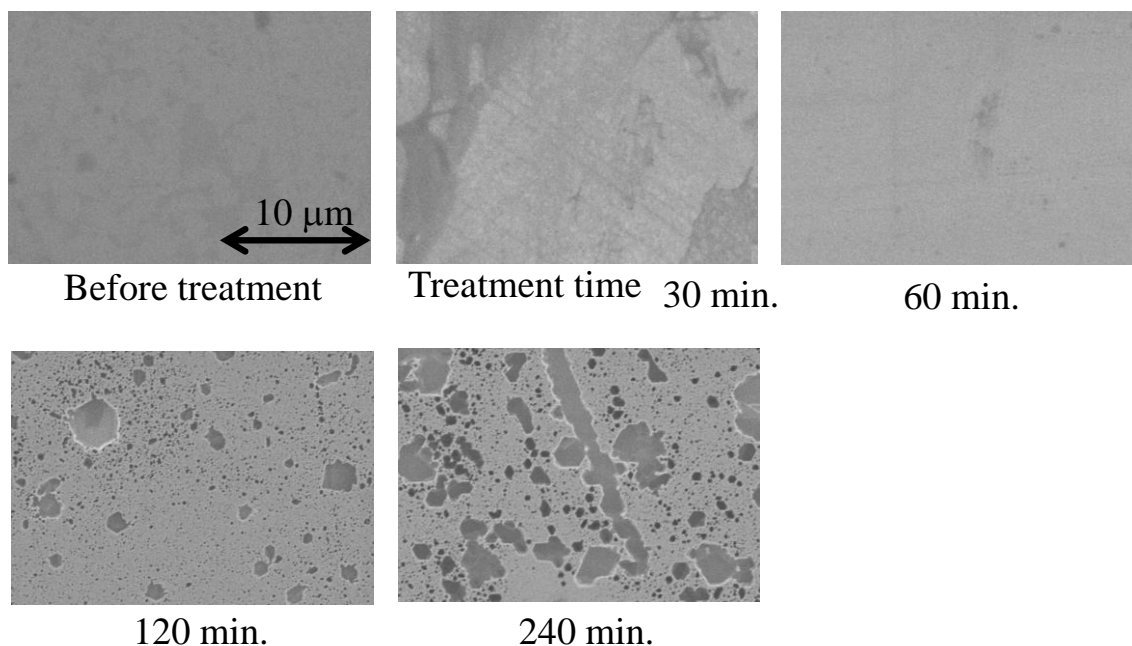


図 4.6 還元熱処理前後の ZnO 単結晶の SEM 画像

還元処理時間 30min., 60min., 120min., 240min.

4.3.4 分析天秤による重量分析

ラマンスペクトルの変化と酸素欠陥量の相関を調べるには、還元処理により ZnO 単結晶中に導入された酸素欠陥量を見積もる必要がある。還元熱処理により酸素が抜けて質量が減少するため、熱処理後の質量減少量を酸素欠陥量とした。熱処理前後の質量変化は、分析天秤を用いて測定した。測定は各試料共に 10 回行い、その平均値を求めた。図 4.7 に求めた酸素欠陥量と還元熱処理の関係を示す。還元熱処理時間の増加と共に、酸素欠陥量が増加している。

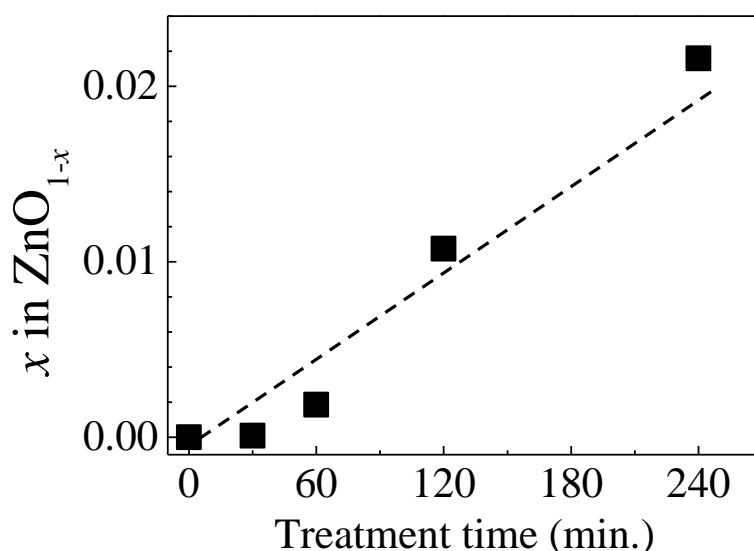


図 4.7 還元熱処理時間と ZnO 単結晶中の酸素欠陥量の関係

4.3.5 顕微ラマン分光法による ZnO 単結晶中の酸素欠陥評価

顕微ラマン分光装置(Photon Design, NFR-800-NSD)を用いて、還元処理前後の ZnO 単結晶ラマンスペクトルを測定した。励起波長 514.5 nm、装置のグレーティングは 2400 本/mm、対物レンズの倍率 100 倍、測定時間 30 s の条件で測定した。この測定条件での波数分解能は 0.24 cm^{-1} 、計算で求めた試料表面におけるレーザーのスポット径は $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 、測定した試料表面におけるレーザー強度は 5 mW であった。

単結晶は、表面近傍においてより酸素が抜けていると思われる。測定は単結晶断面方向 (x 軸方向、結晶の c 軸に対して垂直方向)より単結晶表面部分を後方散乱配置で測定した。測定的光学配置を図 4.8 に示す。ZnO 単結晶の c 軸と、測定系の z 軸は平行である。入射光の偏光方向は y 軸方向、散乱光の偏光は取っていない。この場合、散乱配置は $x(y,un)x$ で表わされる。

還元熱処理前後の ZnO 単結晶のラマンスペクトルを測定すると典型的な ZnO のラマンスペクトルが確認された(図 4.9 (a)) [130]。 99 cm^{-1} 付近に $E_2(\text{low})$ モード、 438 cm^{-1} 付近に $E_2(\text{high})$ モードの強いラマンスペクトルが出現する。一方、 330 cm^{-1} と 380 cm^{-1} 付近の弱いラマンピークはセカンドオーダーと $A_1(\text{TO})$ モードである[131]。熱処理によりスペクトルの形状は変化しない。 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの拡大図を示す(図 4.9 (b))。 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトル

ルは還元処理時間の増加と共に、低波数側にシフト、強度は減少する。一方、 $E_2(\text{low})$ モードは殆ど変化していない。これは、酸素欠陥のみ ZnO 中に作られて、亜鉛欠陥は作られていないことを示唆している。 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの波数及び強度を求めため、図 4.9 (b)の $E_2(\text{high})$ モードのスペクトルを曲線適合した。還元処理時間に対する $E_2(\text{high})$ モードの波数と強度を示す(図 4.9 (c), (d))。還元処理時間の増加と共に、波数が低波数側にシフトしている。また、強度が減少した。この時、亜鉛イオンに由来する振動モードである $E_2(\text{low})$ モードの波数と強度の変化は見られなかった。これは、亜鉛イオンは還元熱処理で殆ど抜けていないことを示しているといえる。

図 4.10 に、4.3.6 項で見積もった酸素欠陥量を使い、酸素欠陥量に対する $E_2(\text{high})$ モードの波数と強度を示す。酸素欠陥量の増加と共に、波数が低波数側にシフトしている。また、強度が減少することが確認できた。

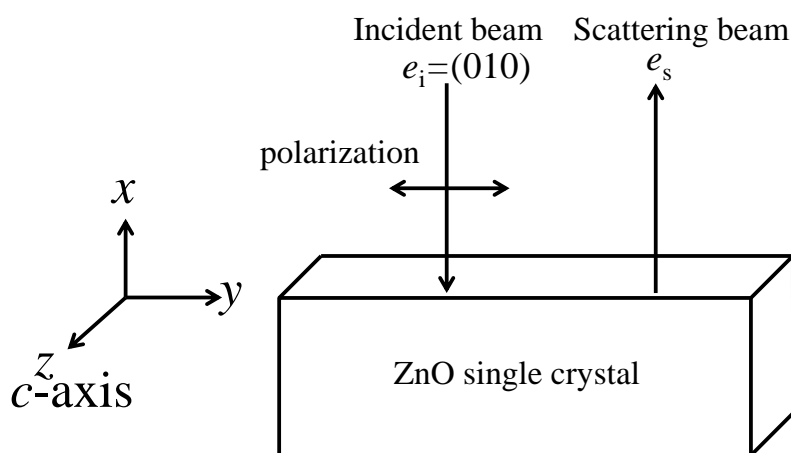


図 4.8 ラマン測定的光学配置

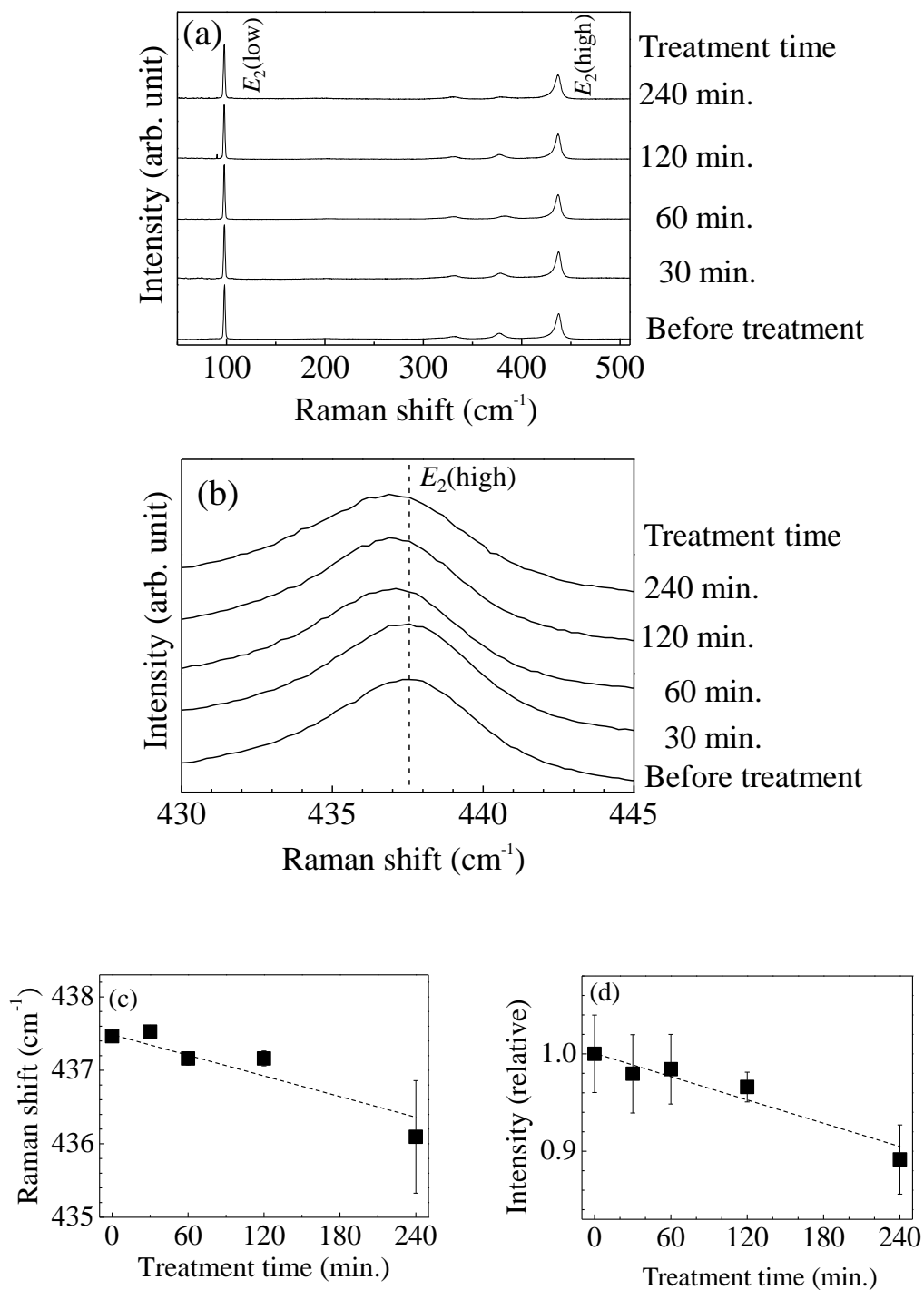


図 4.9 (a) 還元熱処理前後の ZnO 単結晶のラマンスペクトル (還元処理時間 30 min., 60 min., 120 min., 240 min.)、(b) $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの拡大図、還元処理時間に対する $E_2(\text{high})$ モードの(c) 周波数及び (d) ラマン散乱強度

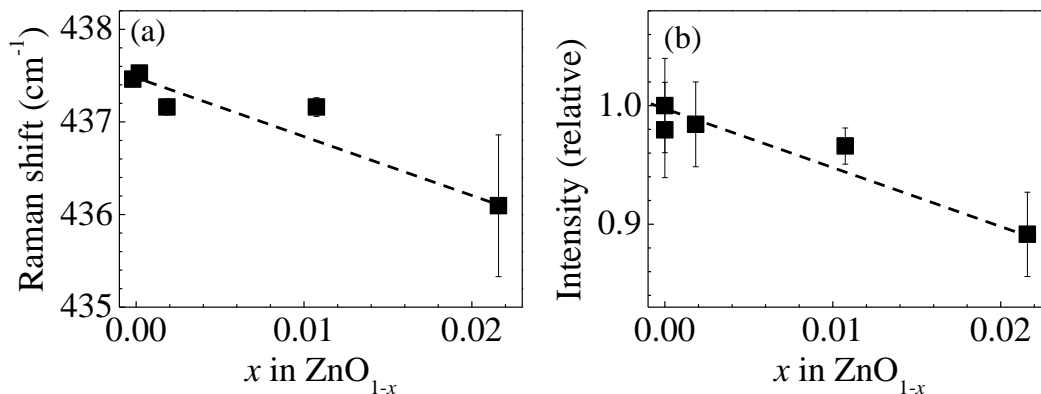


図 4.10 ZnO 単結晶における (a) $E_2(\text{high})$ モードの周波数及び、(b) ラマン散乱強度と酸素欠陥量との相関

4.4 ZnO 粉末中の酸素欠陥評価

4.4.1 試料

サンプルは購入した粉末(純度:99.999 %、KOCH Chemical LTD.)を用いた。4.4.5.3 項で XRD 測定の結果(図 4.15(a))を示しているが、XRD 測定からは不純物は確認出来なかった。

4.4.2 還元熱処理温度の設定

単結晶と同様に、還元熱処理温度が高いと酸素だけでなく亜鉛も抜けてしまうため、還元処理温度は酸素が抜けて亜鉛が抜けない温度に設定する必要がある。そのため、還元処理温度を決めるため、熱処理温度を変えながら還元熱処理を行い、酸素欠陥が生じる温度を調べた。粉末形状の場合、単結晶と異なり粉末が飛散してしまうことから、熱処理前後の質量変化を分析天秤で正確に測定することが難しい。そこで、Zn イオンの振動モードである $E_2(\text{low})$ モードの熱処理によるラマンスペクトルの変化に着目した。

粉末では、還元熱処理温度 300~600°C、処理時間 30 min. で還元熱処理をおこなった。還元処理した ZnO 粉末はラマンスペクトルで評価した。図 4.11 (a)に、還元した ZnO のラマンスペクトルを示す。単結晶と同様に、特徴的な ZnO のラマンスペクトルが観測され、還元熱処理で異相は確認されない。

ラマンピークを曲線適合して求めた $E_2(\text{low})$ モードと $E_2(\text{high})$ モードのラマンシフトをそれぞれ、図 4.11 (b) に示す。 $E_2(\text{high})$ モードは、還元熱処理温度 300°C では殆ど変化が見られず、400°C 以上で低波数側にシフトする。 $E_2(\text{high})$ モードは主に酸素イオンの振動に由来した振動モードなので、還元熱処理温度 400°C 以上で酸素が抜けると想定される。一方、 $E_2(\text{low})$ モー

ドは、還元熱処理温度 400°C までは殆ど周波数に変化が見られず、600°C で低波数側にシフトし始める。このことから、還元熱処理温度 600°C では亜鉛が抜けている可能性がある。この結果より、粉末では還元熱処理温度を酸素が抜けて、亜鉛が抜けないと想定される 400°C に設定した。単結晶より還元処理温度が低いのは、表面積が大きく還元熱処理の影響を受けやすいためと考えられる。

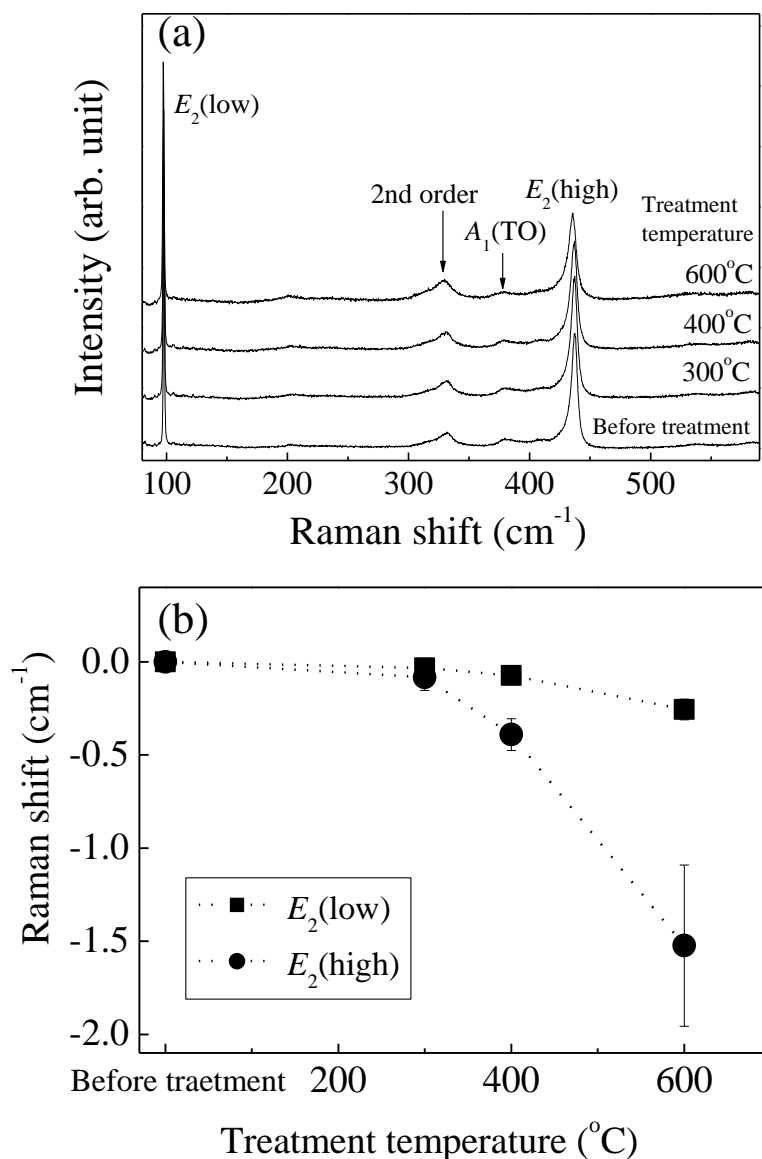


図 4.11 (a) 還元熱処理前及び 300, 400, 600°C で 30 min.間還元熱処理した ZnO 粉末のラマンスペクトル、(b) $E_2(\text{low})$ モードと $E_2(\text{high})$ モードの熱処理温度による周波数(ラマンシフト)の変化

4.4.3 還元熱処理

ZnO 粉末中に酸素欠陥を導入するため、還元熱処理し ZnO 中の酸素を除去した。熱処理時間を変えることで、酸素欠陥量を変化させた。還元熱処理温度 400°C、処理時間 30~90 min.の条件で還元熱処理を行った。

図 4.12 に還元熱処理前後の ZnO 粉末の光学写真を示す。還元処理前は白色であるが、還元熱処理を行うと黒っぽく着色した。還元処理後、色が黒く変化するのにはバンドギャップが狭くなり可視領域の光を吸収するためと考えられる。



図 4.12 還元熱処理前及び、還元熱処理 400°C、処理時間 30~90 min.で還元熱処理した ZnO 粉末の光学写真

4.4.4 熱重量分析による評価

(a) 熱重量分析測定

$E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの変化と酸素欠陥量の相関をとるため、還元処理により生じた酸素欠陥量を定量的に見積もる必要がある。単結晶では分析天秤を用いて、還元熱処理前後の質量変化を測定したが、粉末では試料の質量測定や還元熱処理中に粉末が飛散してしまうため、正確な測定が困難である。そこで、還元熱処理して酸素欠陥が生じた ZnO 粉末を、質量変化を測定しながら再酸化した。還元処理した ZnO 粉末を大気中で再酸化すると、還元熱処理により生じた酸素欠陥に酸素が戻る。このため、再酸化による質量増加量を測定することで、酸素欠陥量が見積もれる。



再酸化しながらの質量測定は、熱重量分析装置(BRUKER WS003 system)を用いた。還元処理した ZnO 粉末を、空气中で室温から 600°C まで熱処理(再酸化)しながら、質量増加量を測定した。昇温速度は 10°C/min.とした。

図 4.13 に、熱重量測定より見積もった酸素欠陥量を示す。還元処理時間の増加と共に酸

素欠陥量が増加していた。また、再酸化において酸素が埋め戻されるのを確認するため、還元熱処理前、還元熱処理後、再酸化後の ZnO 粉末の外観、格子定数、ラマンスペクトルの変化を調べた。

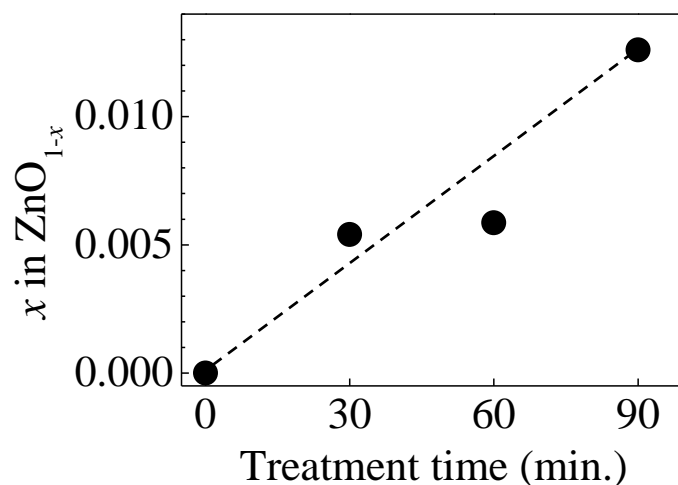


図 4.13 再酸化により求めた ZnO 粉末中に生じた酸素欠陥量と各熱処理時間の関係

(b) 再酸化による試料の色の変化

図 4.14 に、(a)還元処理前、400°C、(b)90 min.で還元熱処理、(c)大気中で再酸化処理した ZnO 粉末の写真を示す。還元熱処理前は白色、還元処理を行なうと少し黒くなる。しかしながら、再酸化を行うと白色に戻る。これは、還元処理により作られた ZnO 中の酸素欠陥が、再酸化で無くなるためと考えられる。

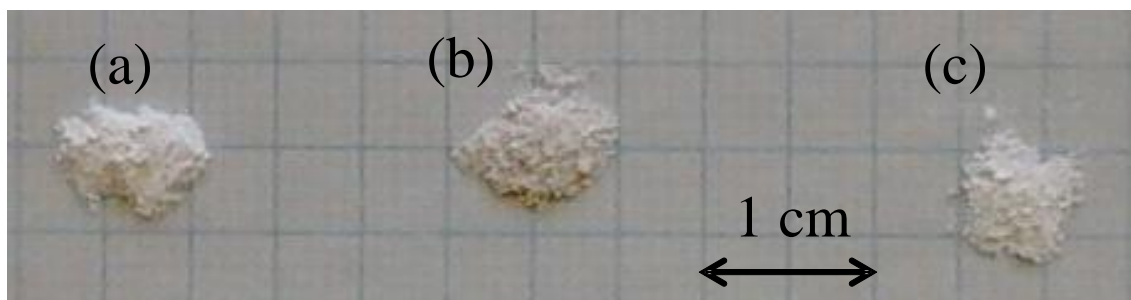


図 4.14 ZnO 粉末の光学写真 ((a) 還元熱処理前、(b) 水素雰囲気中で 400°C、90 分間還元熱処理、(c) 空気中で再酸化)

(c) XRD 測定

図 4.15(a), (b), (c) に、還元処理前、水素雰囲気中で 400°C、90min.還元熱処理、大気中で

再酸化処理した ZnO 粉末の XRD パターンを示す。図中の各面方位の 2θ の値を示す点線は ZnO の PDF データベース”JCPDS 36-1451”の値を用いた。XRD より求めた格子定数を図 4.15 (d) に示す。

還元処理を行なうと c 軸方向の格子定数が伸びる。これは、酸素が抜けて格子間の結合力が弱くなるためと考えられる。再酸化すると格子定数が還元前の値に戻る。これにより、還元処理により作られた ZnO 中の酸素欠陥が、再酸化で埋め戻されることが確認できた。

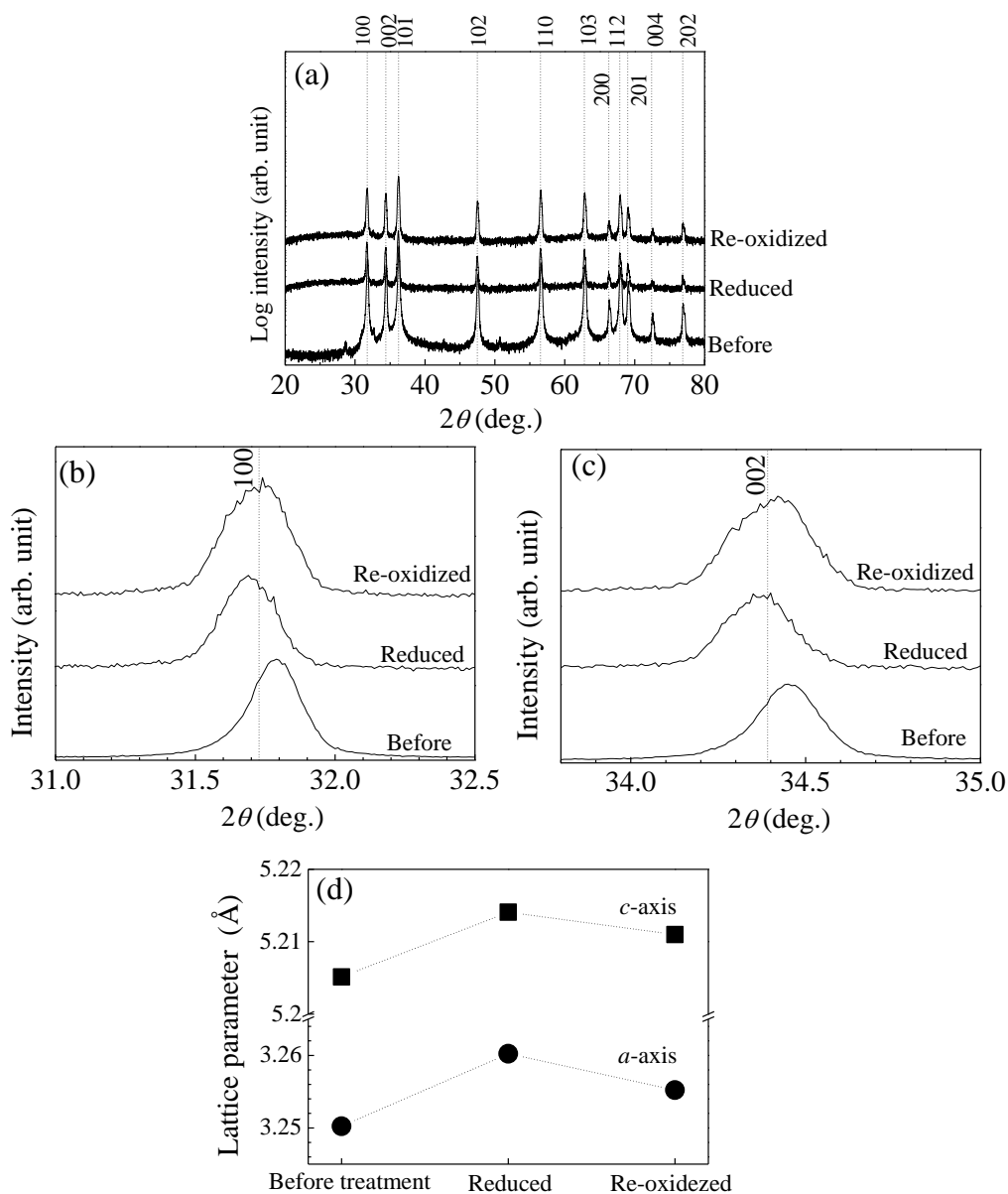


図 4.15 還元熱処理前、還元熱処理、再酸化した ZnO 粉末の XRD スペクトル((a), (b), (c)) 及び、(d)XRD より求めた a 軸と c 軸の格子定数

(d) 顕微ラマン分光法による ZnO 粉末中の酸素欠陥評価

図 4.16(a) に、還元処理前、水素雰囲気中で 400°C, 90min.還元熱処理、大気中で再酸化処理した ZnO 粉末の $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルを示す。図 4.16(b),(c)に、 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルを曲線適合して求めた、 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの波数及び強度を示す。還元熱処理を行なうと $E_2(\text{high})$ モードが低波数側にシフトし、強度が減少する。しかしながら、還元熱処理した ZnO 粉末を再酸化すると $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの波数及び強度が還元前の値に戻る。これは、還元処理により作られた ZnO 中の酸素欠陥が、再酸化で埋め戻されることを示している。

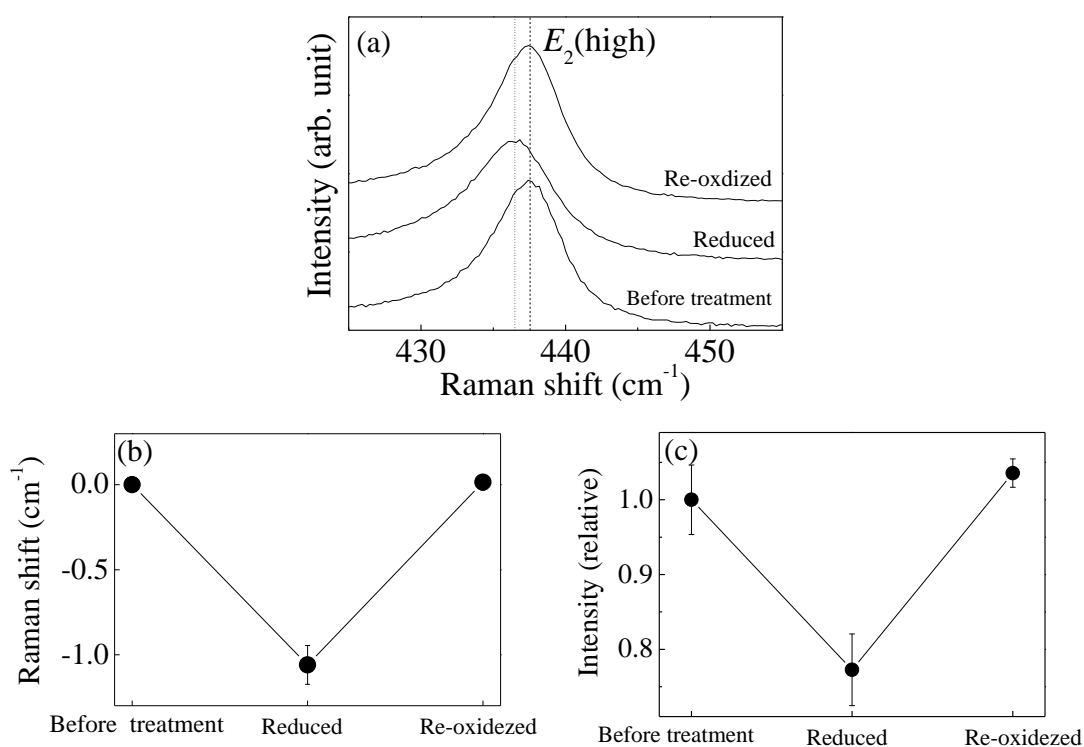


図 4.16 還元熱処理前、還元熱処理 (還元熱処理時間 90 分、処理温度 400°C)、再酸化した ZnO 粉末の $E_2(\text{high})$ モードの(a)ラマンスペクトル、(b)周波数、(c)ラマン散乱強度

4.4.5 顕微ラマン分光法による ZnO 粉末中の酸素欠陥評価

顕微ラマン分光装置(Photon Design, NFR-800-NSD)を用いて、還元処理前後の ZnO 粉末のラマンスペクトルを測定した。励起波長 488 nm、装置のグレーティングは 2400 本/mm、対物レンズの倍率 40 倍、測定時間 100 s の条件で測定した。この測定条件での波数分解能は 0.28 cm^{-1} 、計算から求めた試料表面におけるレーザーのスポット径は約 2 μm 、実測した試料表面

におけるレーザー強度は 5 mW であった。

図 4.17 (a) に、還元処理前後のラマンスペクトルを示す。単結晶と同様に、還元処理前後でスペクトルの形状は変化せず、熱処理による異相は確認されなかった。図 4.17 (b) に、 $E_2(\text{high})$ モードのスペクトルを示す。還元処理時間の増加と共に、低波数側にシフトしている。 $E_2(\text{high})$ モードのスペクトルを曲線適合して、 $E_2(\text{high})$ モードの波数と強度を求めた。図 4.17 (c), (d) に還元処理時間に対する $E_2(\text{high})$ モードの波数と強度を示す。処理時間の増加と共に低波数側にシフトして強度が減少する。単結晶と同様に、この時、亜鉛イオンに由来する振動モードである $E_2(\text{low})$ モードの波数と強度の変化は殆ど見られなかった。これは、粉末においても亜鉛イオンは還元熱処理で殆ど抜けていないことを示しているといえる。

4.4.4(a)項で求めた酸素欠陥量を用いて、酸素欠陥量に対する $E_2(\text{high})$ モードの波数(図 4.18(a))及び強度(図 4.18(b))を示す。単結晶と同様に、酸素欠陥量の増加と共に、波数が低波数側にシフトし、強度が減少している。

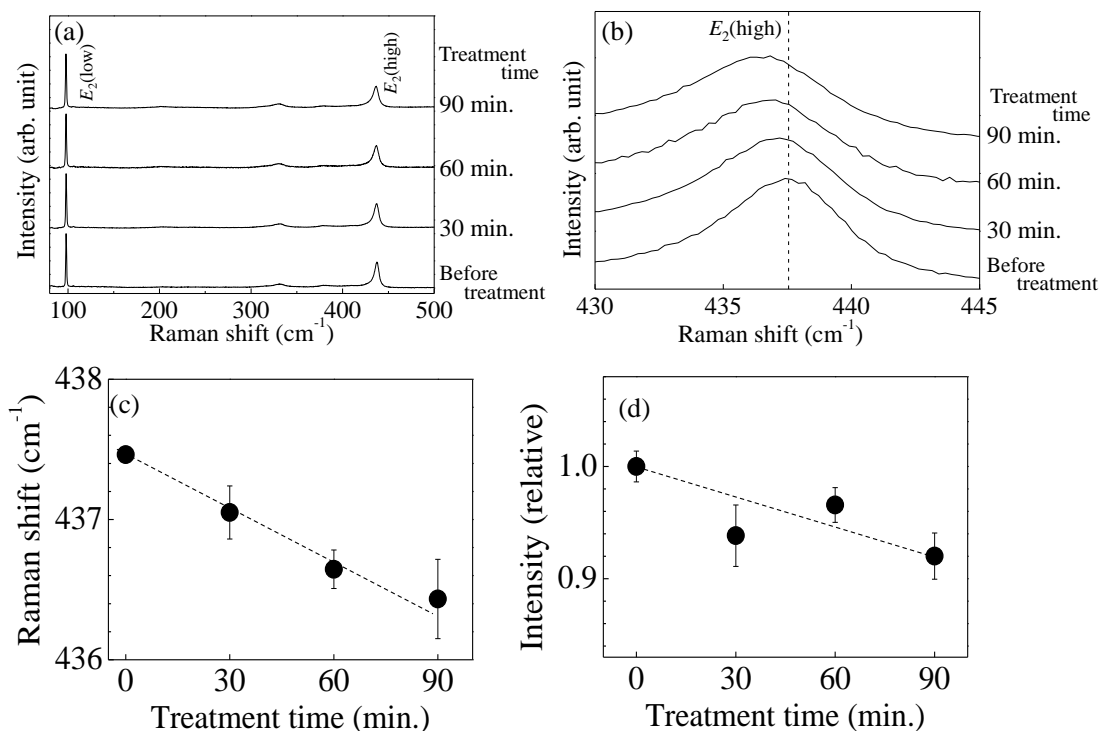


図 4.17 (a) 還元熱処理前後の ZnO 粉末のラマンスペクトル(還元処理時間 30 min., 60 min., 90 min.)、(b) $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの拡大図、還元処理時間に対する $E_2(\text{high})$ モードの(c)周波数及び (d)ラマン散乱強度

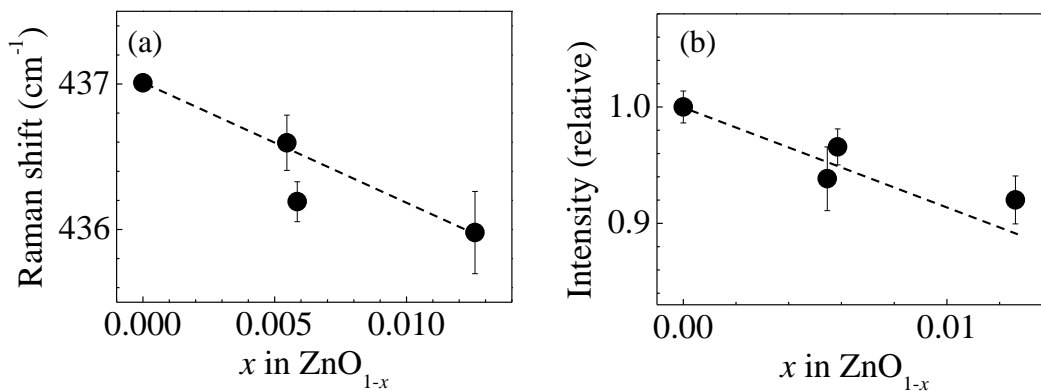


図 4.18 ZnO 粉末における(a) $E_2(\text{high})$ モードの周波数及び、(b) ラマン散乱強度と酸素欠陥量との相関

4.5 単結晶と粉末

単結晶と粉末の相関を確認するため、4.3 項、4.4 項で求めた ZnO 単結晶及び粉末の酸素欠陥量と $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの周波数と強度の関係を同じグラフにプロットする(図 4.19 (a),(b))。単結晶と粉末で相関が取れている。酸素欠陥量の増加と共に、波数が線形に低波数側にシフトしている。 $E_2(\text{high})$ モードの波数シフトは、ZnO 中の酸素欠陥の評価に使えると言える。

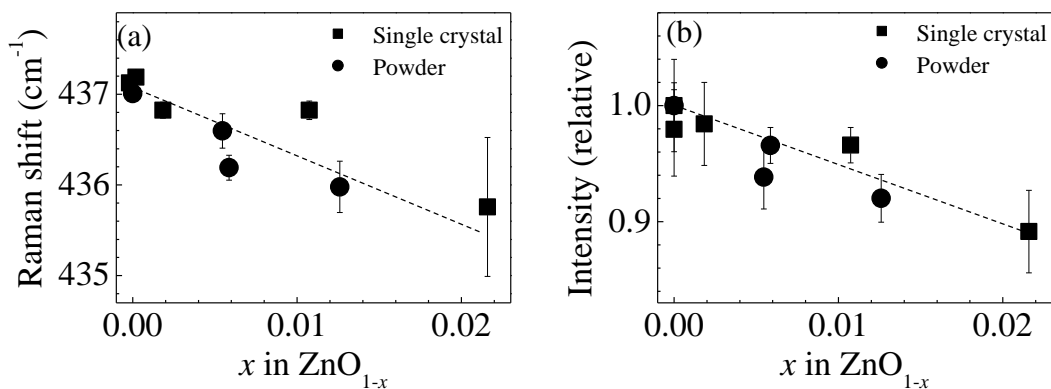


図 4.19 (a) $E_2(\text{high})$ モードの周波数及び (b) ラマン散乱強度と酸素欠陥量との相関

4.6 まとめ

単結晶では還元熱処理温度 600°C、粉末では 400°C で、水素雰囲気中で ZnO を還元熱処理することで、酸素欠陥を導入した。質量変化から酸素欠陥量を見積もり、還元熱処理時間の増加に比例して酸素欠陥量が増加することを確認した。

還元熱処理した ZnO 粉末の再酸化を行うと、粉末の色、XRD より求めた格子定数、 $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの波数が還元処理前の値に戻ることが確認できた。これは、還元処理により生じた酸素欠陥が再酸化により、酸素で埋め戻されることを示している。

酸素イオンの振動に関係している $E_2(\text{high})$ モードをラマン散乱で測定すると、ZnO 中の酸素欠陥の増加と共に、線形に低波数側にシフトし、強度が減少することを確認した。このことから、ラマンスペクトルは、ZnO 中の酸素欠陥量の指標となる。本研究の目的である、ラマン分光法を用いて ZnO 単結晶及び粉末中の酸素欠陥量の評価技術を確立することが出来た。

ラマン分光法を用いた ZnO 中の酸素欠陥評価により、今まで難しかった、ZnO 中の酸素欠陥量の定量評価が非破壊・非接触、高空間分解能で可能となり、青色発光ダイオード等の ZnO デバイスにおいて、酸素欠陥が及ぼす特性への影響に対する知見が得られると考えられる。

第5章 共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 中の酸素欠陥評価

5.1 緒言

第1章で示したように、 BaTiO_3 中の酸素欠陥は MLCC の絶縁破壊の原因と考えられているが、デバイス中の酸素欠陥の評価方法は確立されていない。また、デバイス中の酸素欠陥がどのように分布しているか、デバイスの使用と共にどのように変化するかを調べるのが求められる。

本研究ではデバイス特性に影響を与える BaTiO_3 中の酸素欠陥量を、共鳴ラマン分光法を用いて評価することを目的とした。 BaTiO_3 中に酸素欠陥 (V_O) が生じると、酸素に由来する格子振動モード (B_1 モード) の分散が起き、酸素に由来する振動モード (B_1 モード) の近傍に、新たな振動モードの出現が第一原理計算から予想されている。本論文ではこの振動モードを additional モードと呼ぶことにする。酸素欠陥により新たに出現した振動モード (additional モード) を測定し、酸素欠陥量と additional モードのラマンスペクトルの相関を調べた。

5.2 BaTiO_3 のラマン測定

5.2.1 ラマンスペクトル

1.1.4 項で示したように、 BaTiO_3 は ABO_3 型のペロブスカイト構造を有し、室温では正方晶 (空間群: $P4mm$) の結晶構造となる。群論を用いた基準振動の解析から、空間群 $P4mm$ の光学フォノン Γ_{opt} は式(5.1)で表わされる[132, 133]。

$$\Gamma_{\text{opt}} = 3A_1 + B_1 + 4E \quad (5.1)$$

これらの格子振動モードはラマン活性となる。振動モードを図 5.1 に示す[123, 134]。8 個の振動モードの内 B_1 モードは酸素イオンのみに関係している振動モードである。

各ラマン活性モードのラマンテンソルを式(5.2)に示す。

$$A_1(z) = \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}, \quad B_1 = \begin{bmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{bmatrix},$$
$$E(x) = \begin{bmatrix} & e \\ & \\ e & \end{bmatrix}, \quad E(y) = \begin{bmatrix} & & \\ & & \\ & e & \end{bmatrix}. \quad (5.2)$$

ラマン選択則から、 A_1 モードは xx 偏光、 yy 偏光、 zz 偏光で活性、 B_1 モードは xx 偏光、 yy 偏

光でラマン活性となる。一方、 E モードは xz 偏光 (xz 偏光)、 zy 偏光 (yz 偏光) でラマン活性となる。つまり、 A_1 モードと B_1 モードは入射光と散乱光の偏光方向が水平の場合、ラマン活性となり、 E モードは入射光と散乱光の偏光方向が垂直の場合、ラマン活性となる。

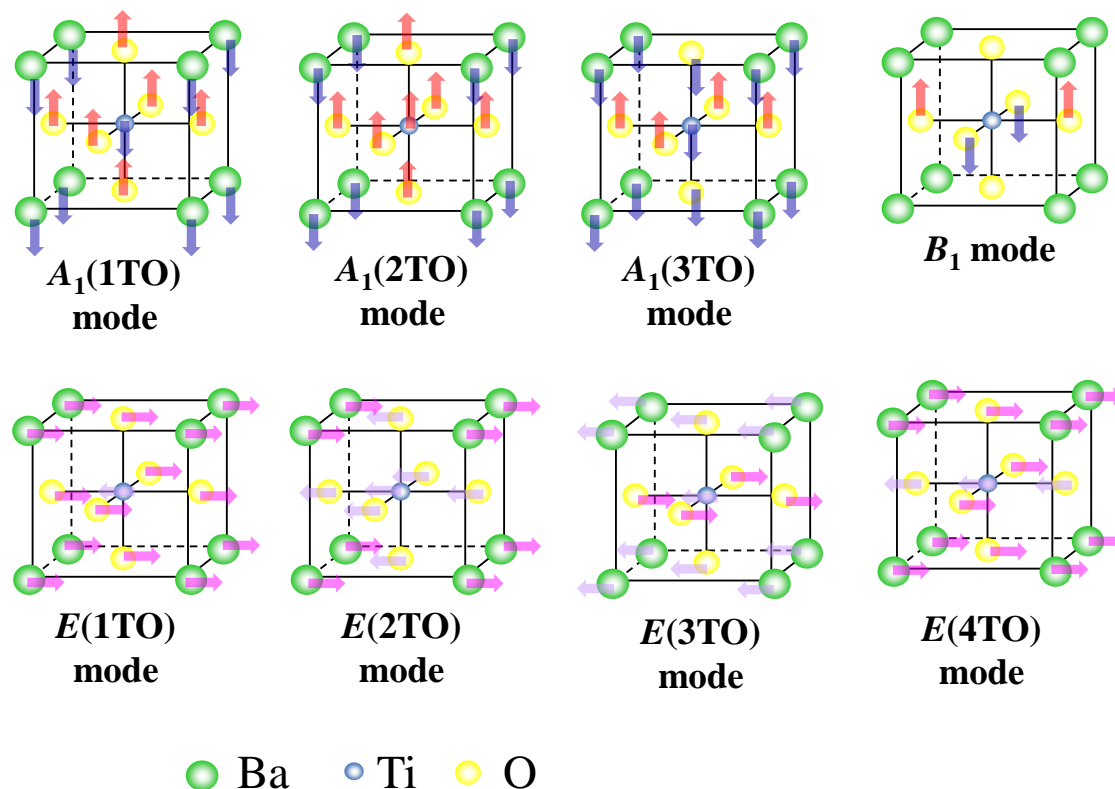


図 5.1 BaTiO₃ の格子振動モード[123]

5.2.2 共鳴ラマン分光法

ラマン分光法は、BaTiO₃ セラミックス[78, 79]や同じ ABO₃ 型のペロブスカイト構造を持つ PbTiO₃ 薄膜[75-77]の酸素欠陥の評価に使われた。しかし、既往のラマン分光法を用いた酸素欠陥評価では酸素欠陥によるラマンスペクトルの変化が小さいため、酸素欠陥の存在の確認はできるが酸素欠陥の量的評価が困難であるといった問題点があった。その解決方法として、共鳴効果に着目した。図 5.2 にラマン散乱の量子的ダイアグラムを示す。また、量子的に求めたラマン散乱の式である Kramers-Heisenberg-Dirac の分散式を式(5.3)に示す。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \sum_{e \neq m, n} \left\{ \frac{\langle m | D_{\sigma} | e \rangle \langle m | D_{\rho} | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_i) - i\Gamma_e} + \frac{\langle m | D_{\rho} | e \rangle \langle m | D_{\sigma} | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_i) - i\Gamma_e} \right\} \quad (5.3)$$

物質に入射する励起光の波長が電子的エネルギー準位と一致したとき、式(5.3)分母が小さくなりゼロに近づくため、その強度が非常に大きくなる。これを共鳴効果と呼ぶ。共鳴ラマン分光法とは、この共鳴効果を利用してラマン散乱光の強度を増大させた手法である。

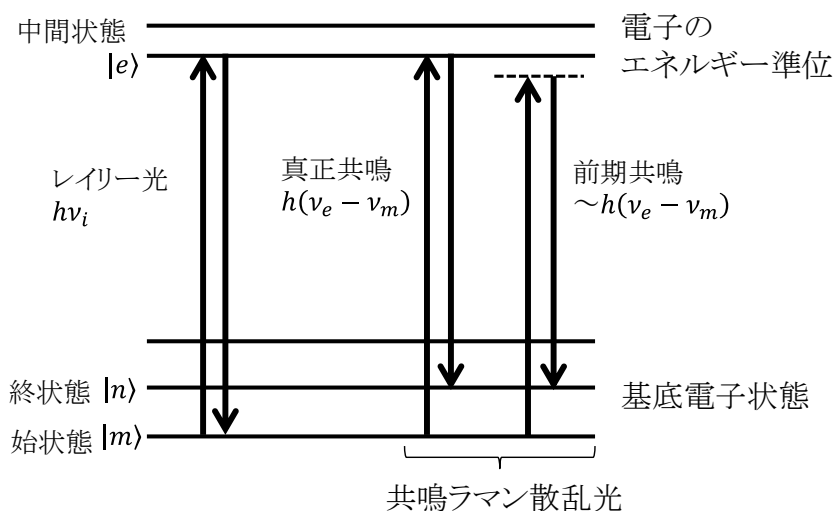


図 5.2 共鳴ラマン散乱の量子的ダイアグラム

5.3 BaTiO₃ 単結晶中の酸素欠陥評価

5.3.1 試料

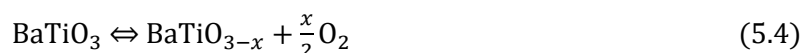
試料は(001)優先配向の BaTiO₃ 単結晶 (MTI Corporation 製) を用いた。単結晶仕様を表 5.1 に示す。

表 5.1 実験に用いた BaTiO₃ 単結晶

Crystal Structure	Tetragonal (4m): 9°C < T < 130.5°C		
Growth Method	Top Seeded Solution Growth		
Melting point	1600°C		
Density	6.02 g/cm ³		
Dielectric constants	$\epsilon_a = 3700, \epsilon_c = 135$ (unclamped) $\epsilon_a = 2400, \epsilon_c = 60$ (clamped)		
Index of Refraction	515 nm	633 nm	800 nm
	n_o	2.4160	2.3681
	n_e	2.3630	2.3235
Transmission wavelength	0.45 ~ 6.30 μm		
Electro Optic Coefficients	$r_{13}^T = 11.7 \pm 1.9$ pm/V $r_{33}^T = 112 \pm 10$ pm/V $r_{42}^T = 1920 \pm 180$ pm/V		
Reflectivity of SPPC (at 0 deg. cut)	50 – 70 % (max: 77 %) for $\lambda = 515$ nm 50 – 80 % (max: 86.8 %) for $\lambda = 633$ nm		

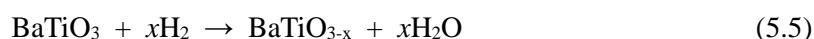
5.3.2 還元熱処理

BaTiO₃ は共有結合性を持つがイオン結合性の方が強く[135]、酸素欠陥が生成される過程は、以下の式で表わされる。



酸素欠陥が導入されると、キャリアである電子が比較的自由に動ける状態になるため、絶縁対抗が低くなることが分かっている[136]。

BaTiO₃ 中に酸素欠陥を導入するため、4.4.2 項の ZnO と同様に RTA 炉を用いて BaTiO₃ 単結晶を水素雰囲気中(N:H₂ = 95:5)で還元熱処理し、BaTiO₃ 中の酸素を除去した。水素混合ガスの流量は 100 sccm/min とした。



還元処理時間は 120 min 固定、熱処理温度を 700~900°C に設定した。熱処理温度を変えることで、酸素欠陥量を変化させた。

図 5.3 に還元熱処理前後の BaTiO₃ 単結晶の光学写真を示す。還元熱処理前は透明であったが、還元熱処理を行うと黒く変色する。この着色は、還元による可視光の短波長付近で吸光度が増加するためである[137]。

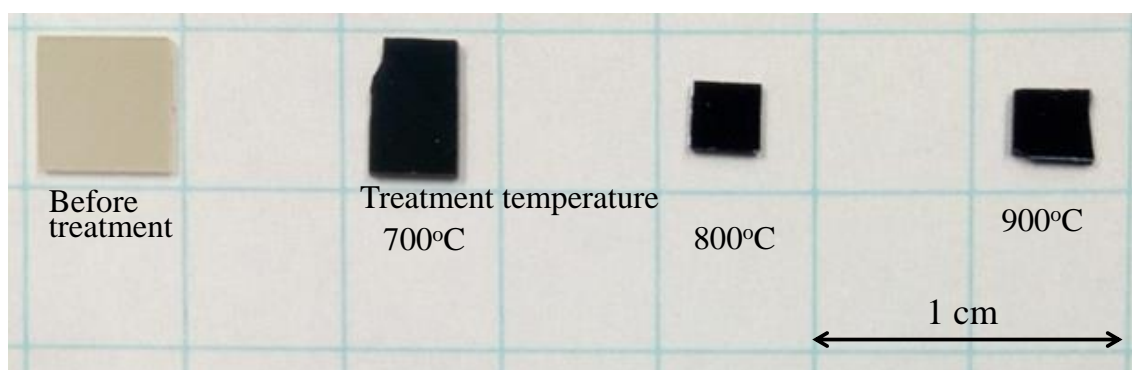


図 5.3 還元熱処理前後の BaTiO₃ 単結晶の光学写真

5.3.3 分析天秤による重量分析

4.3 項の ZnO 単結晶と同様の手法で、還元熱処理による BaTiO₃ 単結晶の酸素欠陥量を求めた。測定は各試料共に 10 回行い、その平均値を求めた。分析天秤を用いて熱処理前後の質量変化を測定し、質量減少量を酸素欠陥量とした。図 5.4 に求めた酸素欠陥量と還元熱処理の関係を示す。還元熱処理時間の増加と共に、酸素欠陥量が増加している。

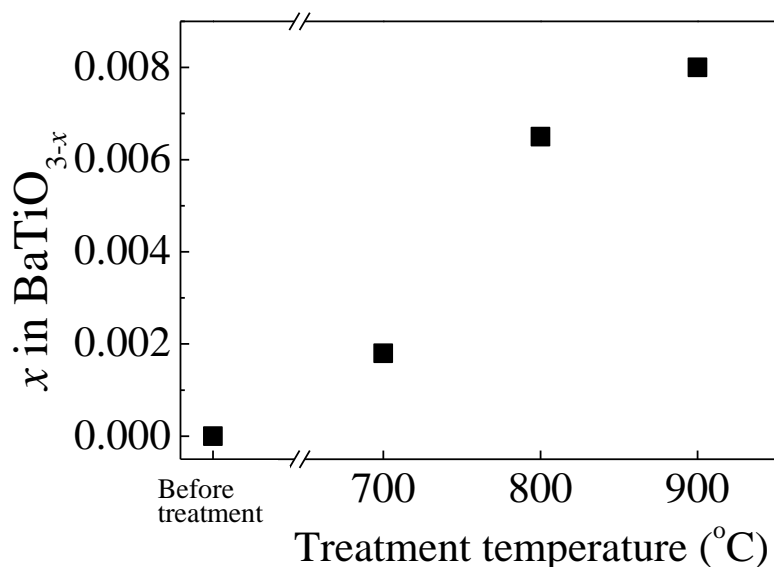


図 5.4 BaTiO₃ 単結晶における酸素欠陥量と還元熱処理温度の関係

5.3.4 熱処理前の BaTiO₃ 単結晶の偏光ラマンスペクトル

顕微ラマン分光装置(Photon Design, NFR-800-NSD)を用いて、熱処理前の BaTiO₃ 単結晶の偏光ラマンスペクトルを 70~620 cm⁻¹ の測定範囲で測定した。測定条件は、励起波長 514.5 nm、グレーティング 2400 本/mm、対物レンズ倍率 100 倍の条件で測定した。この測定条件での波数分解能は 0.24 cm⁻¹、計算で求めた試料表面におけるレーザーのスポット径は約 1 μm、測定した試料表面におけるレーザー強度は 5 mW であった。

測定配置を図 5.5 に示す。結晶の(001)方向が測定系の z 軸と平行である。BaTiO₃ 単結晶に垂直に励起光を入射・散乱させた、後方散乱配置で測定した。偏光なし[z(un,un)z]、入射光と散乱光の偏光方向が平行[z(xx)z]、入射光と散乱光の偏光方向が垂直[z(xy)z]のラマンスペクトルを測定した(図 5.6)。典型的な正方晶 BaTiO₃ のラマンスペクトルが確認された[13]。BaTiO₃ のこれらのスペクトル特徴および観察されたフォノン周波数は、以前に報告されたものとよく一致する。偏光を取らないとき、A₁、B₁、E モードが測定される。偏光配置が z(xx)z の時 A₁ モードと B₁ モードが測定され、E モードは測定されない。偏光配置が z(xy)z の時 E モードのみが測定される。これはスペクトルが 5.2 項で示したラマン選択規則に従って明確に分離されていることを示している。

ここで最も重要なことは、偏光なしのとき、305 cm⁻¹ 付近のスペクトルは、B₁ モードと E(3TO)

モードの2つのスペクトルが重なっているが、偏光測定をすると、 B_1 モードと $E(3TO)$ モードを分離できる。これにより、 $E(3TO)$ モードと B_1 モードのピーク位置を正確に求めることができる。配置 $[z(xx)z]$ において $A_1(1TO)$ 、 $A_1(2TO)$ 、 B_1 、 $A_1(3TO)$ モードのラマンピークは、それぞれ約 145, 260, 305, 510 cm^{-1} で観測される。配置 $[z(xy)z]$ において、 $E(2TO)$ 、 $E(3TO)$ 、および $E(4TO)$ モードのラマンピークは、それぞれ 180, 307 および 485 cm^{-1} に観測される。

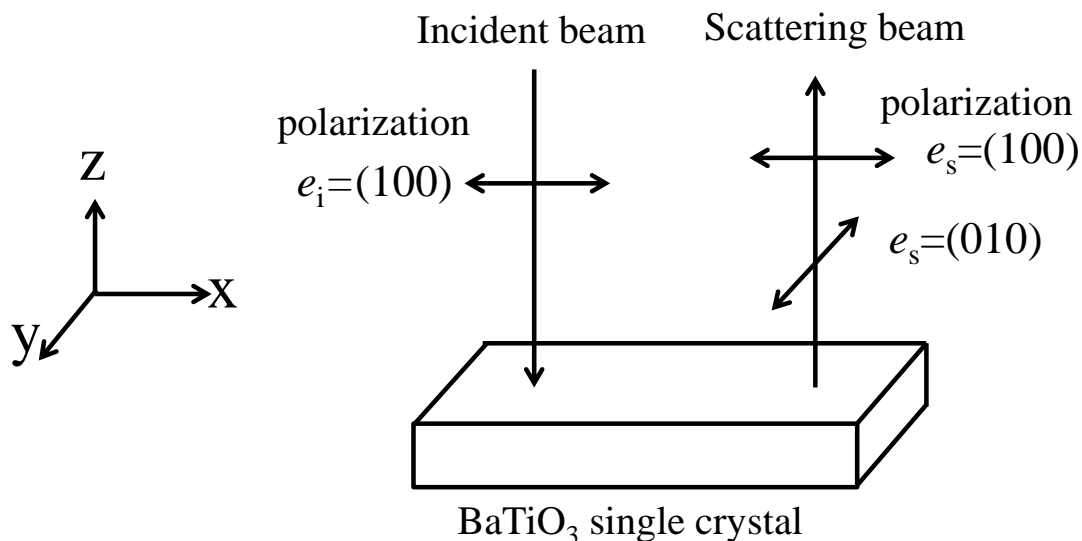


図 5.5 BaTiO₃ 単結晶ラマン測定的光学配置

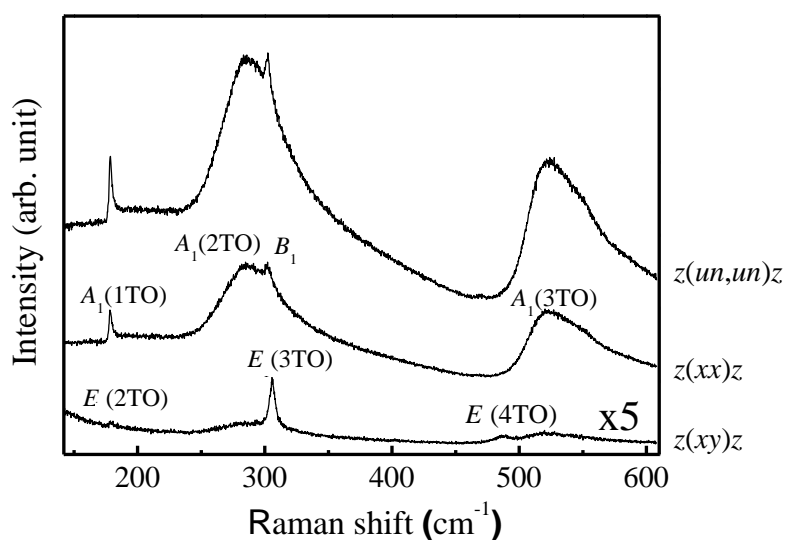


図 5.6 BaTiO₃ 単結晶の偏光ラマンスペクトル

5.3.5 励起波長を変えて測定したラマンスペクトル

800°Cで還元熱処理したBaTiO₃単結晶のラマンスペクトルを、励起波長488.0, 514.5, 568.2, 647.1 nm、偏光配置[z(xx)z]で測定した(図5.7(a))。励起波長によりスペクトルの大きな変化はみられない。酸素イオンの振動のみからなるB₁フォノンモードに対応するラマンピークは図5.6で示したように305 cm⁻¹付近に発生するが、還元熱処理前のBaTiO₃に比べて、若干低波数側にシフトしていた。第一原理計算では、BaTiO₃に酸素欠陥を導入したフォノン分散が複雑になり、B₁フォノンモードの低波数側に酸素欠陥に由来するadditionalモードが出現すると予想されている。305 cm⁻¹付近のラマンピークの低波数側へのシフトは、B₁フォノンモードの低波数側に現れたためと考えられる。この305 cm⁻¹付近に発生するラマンスペクトルは励起波長568.2 nmにおいて、他の励起波長に比べて低波数側にシフトしていた。

additionalモードとB₁フォノンモードは、重なっているため、ラマンスペクトルを曲線適合して分離した(図5.7(b))。この時、additionalモードの波数を302 cm⁻¹にとると良いフィッティングが得られた。図5.7(c)に励起波長によるadditionalモードのラマン散乱強度を示す。additionalモードのラマン散乱強度は、励起波長568.2 nmの時、最大となる。

BaTiO₃の酸素欠陥のエネルギー準位はフォトルミネッセンス(PL)測定から、2.23 eV (557 nm)[138], 2.2 eV (563.6 nm)[139]と見積もられている。5.2項に示すように、この酸素欠陥のバンドと一致する波長の光を入射すると、共鳴効果により、その電子遷移に共役する振動のラマン散乱光が著しく増大する。これを真正共鳴ラマン散乱と呼ぶ。酸素欠陥のエネルギー準位と比べ励起エネルギー2.18 eV (568.2 nm)は近い値を取るが、波長でいえばやや長波長側の励起光となる。この長波長側の励起光によるラマン散乱を前期共鳴ラマン散乱と呼ぶ。この前期共鳴条件でもある程度の共鳴効果が得られ、ラマン散乱光の増大が見られる。

以上から、励起波長568.2 nmにおいてadditionalモードのラマン散乱強度が増大した理由は、酸素欠陥に由来するadditionalモードが、励起光(波長568.2 nm)と共鳴を起こしたためと考えられる。

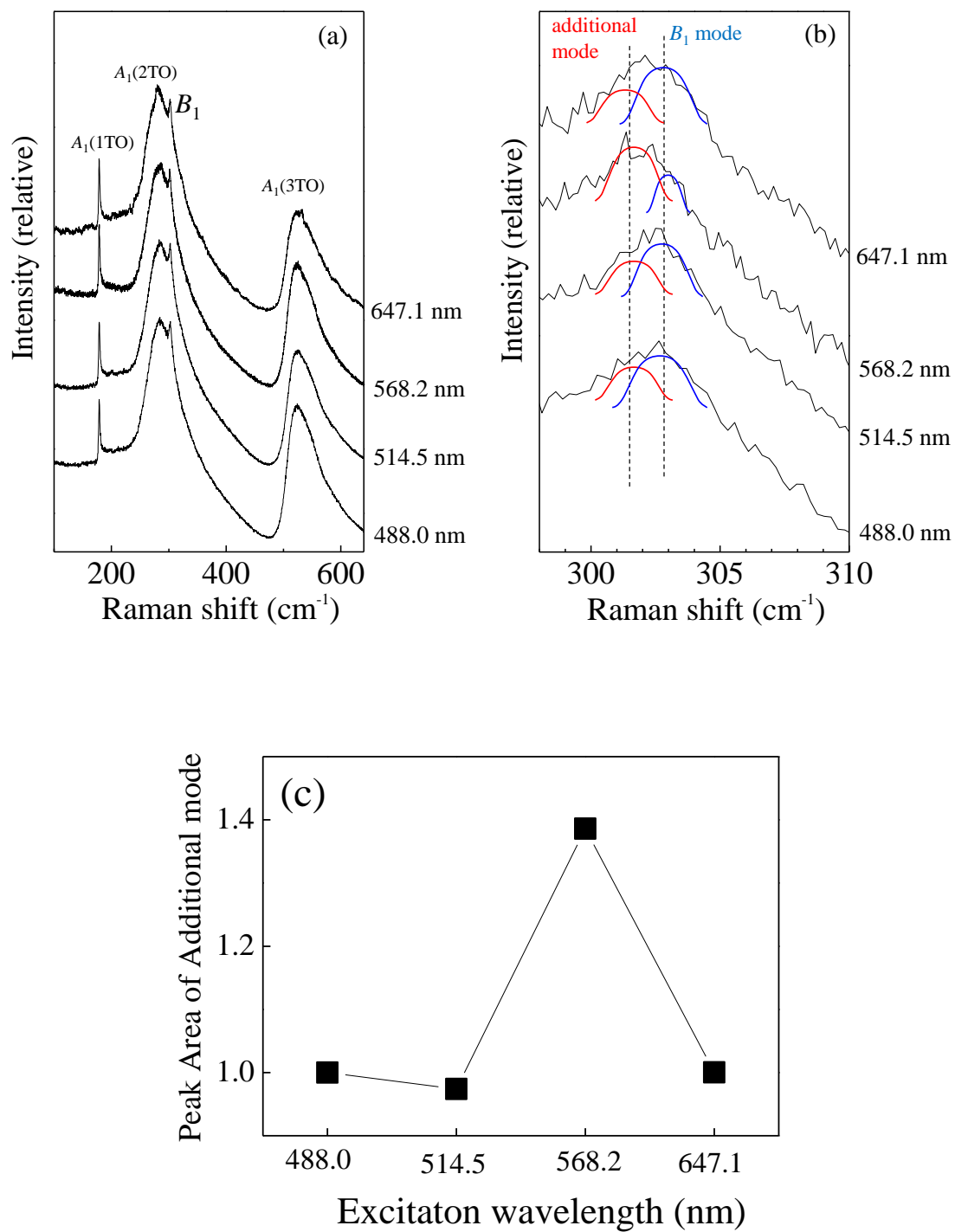


図 5.7 励起波長を変えた BaTiO₃ 単結晶の偏光ラマンスペクトル、(a) ラマンスペクトル全体、(b) 305 cm⁻¹ 付近のラマンスペクトル、(c) 各還元熱処理温度における additional モードのラマン散乱強度

5.3.6 共鳴ラマン分光法による BaTiO₃ 単結晶中の酸素欠陥評価

共鳴効果が得られ、酸素欠陥に由来する additional モードが増強されると考えられる励起波長 568.2 nm で還元処理前後の BaTiO₃ 単結晶の偏光ラマンスペクトルを測定した(図 5.8 (a))。偏光配置は B_1 モードのスペクトルを選択的に取得できる $[z(xx)z]$ とした。図 5.8 (b) に示すように、305 cm^{-1} 付近のラマンピークは、還元熱処理温度の上昇と共に低波数側にシフトする。この原因は、酸素欠陥により B_1 モードより低い波数に additional モードが生じ、 B_1 モードが減少するためと考えられる。この 305 cm^{-1} 付近のラマンピークを曲線適合して additional モードと B_1 モードに分離した。図 5.8 (b) 中の赤線が additional モードのラマンスペクトル、青線が B_1 モードのラマンスペクトルである。還元熱処理温度の上昇と共に additional モードのラマン散乱強度が増加する一方、 B_1 モードは酸素イオンの振動のみに関係しているためラマン散乱強度は減少する。ラマンスペクトルを曲線適合して求めた additional モードのラマン散乱強度と還元熱処理温度の関係を図 5.8 (c) に示す。

さらに、5.3.3 項(図 5.4)で見積もった還元処理した BaTiO₃ 中の酸素欠陥量と、図 5.8 (c) で求めた additional モードのラマン散乱強度の相関を図 5.9 に示す。酸素欠陥量と additional モードのラマン散乱強度が比例関係にあることが分かる。これにより、additional モードは BaTiO₃ 中の酸素欠陥量の指標として利用できることが分かる。また、BaTiO₃ 中の酸素欠陥量は微量であるが、今回、共鳴ラマン分光法を用いて additional モードの変化を測定できた。

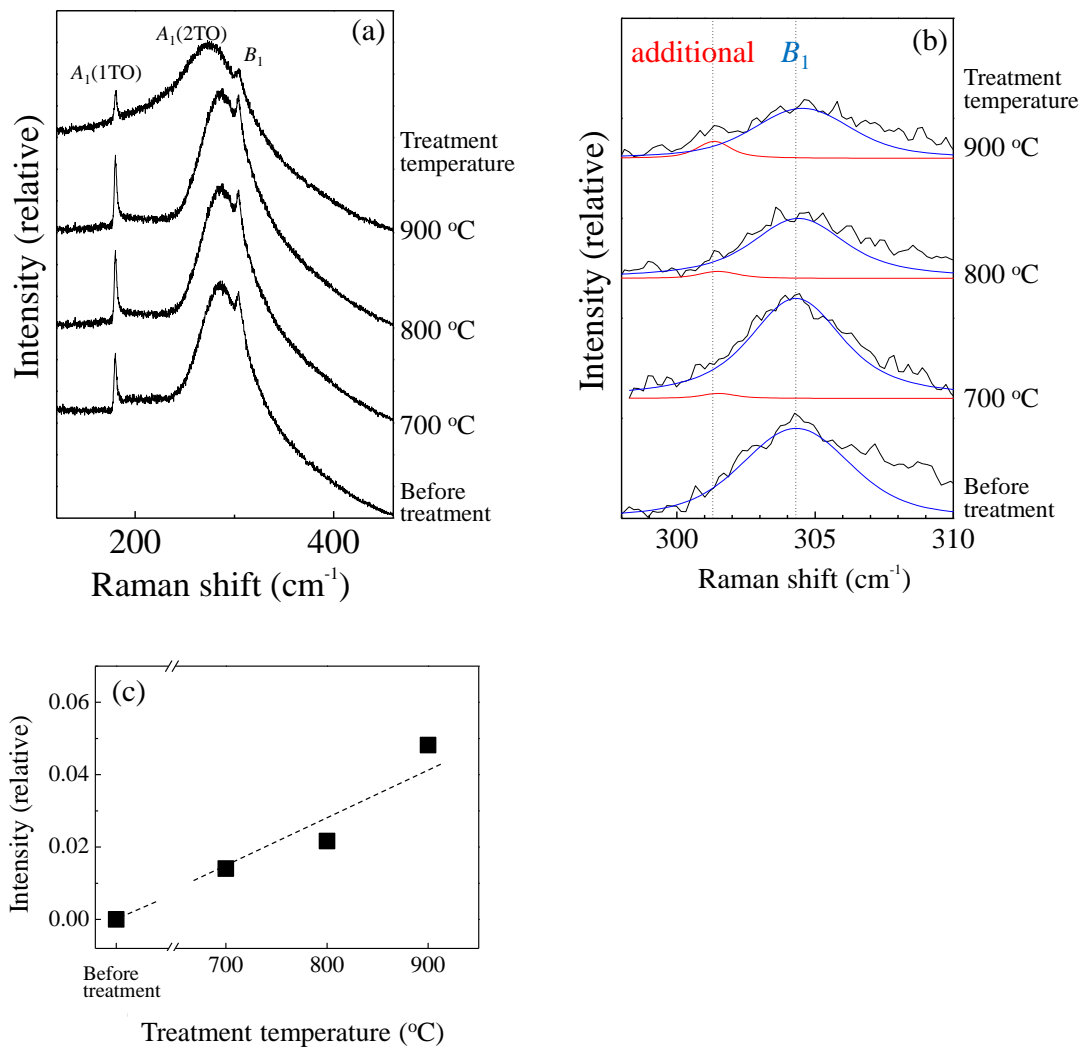


図 5.8 BaTiO₃ 単結晶の $z(xx)z$ 偏光、共鳴ラマンスペクトル、(a) ラマンスペクトル全体、(b) 305 cm⁻¹ 付近のラマンスペクトル、(c) 各還元熱処理温度における additional モードのラマン散乱強度

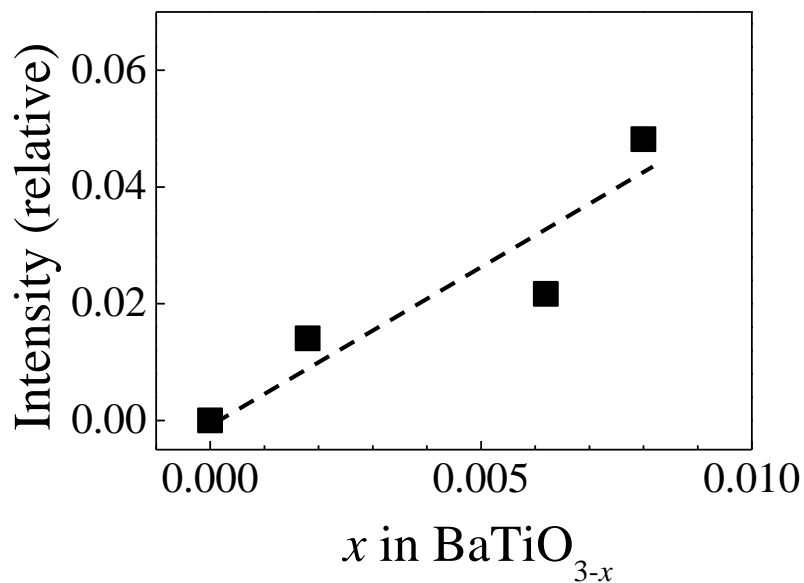


図 5.9 BaTiO₃ 単結晶における酸素欠陥量と additional モードのラマン散乱強度の関係

5.4 BaTiO₃ 粉末中の酸素欠陥評価

5.4.1 試料

試料は粉末(純度:Ba/Ti = 1.001、堺化学製)を用いた。この粉末を XRD で調べたところ、炭酸塩(BaCO₃)が含まれていた。炭酸塩(BaCO₃)を除去するため、還元熱処理の前に、RTA 炉を用いて、大気雰囲気中で、1200°C、120 min.熱処理した[140]。XRD 測定から熱処理後、BaCO₃ が除去されているのが確認された(図 5.10(a))。また、熱処理後 002/200 面が分離し、結晶性が良くなっていることが確認された(図 5.10(b))。

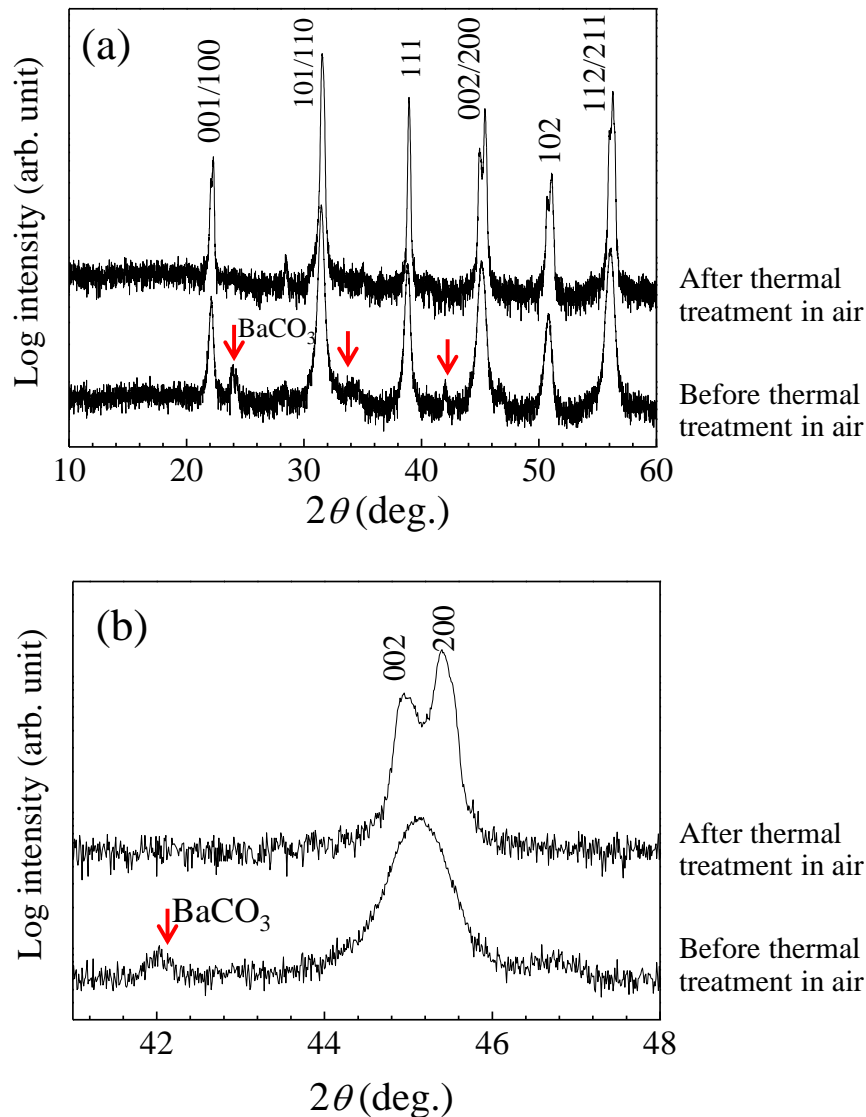


図 5.10 BaTiO_3 粉末の BaCO_3 除去前後の XRD スペクトル、(a) スペクトルの全体図、(b) 45° 付近の拡大図、赤い矢印は BaCO_3 の XRD スペクトル

5.4.2 還元熱処理

BaTiO_3 粉末中に酸素欠陥を導入するため、 BaTiO_3 単結晶と同様に RTA 炉を用いて水素雰囲気中 ($\text{N}:\text{H}_2 = 95:5$ 、流量: 100 sccm/min) で還元熱処理を行い、 BaTiO_3 中の酸素を除去した。熱処理温度を変えることで、酸素欠陥量を変化させた。白金容器の中に粉末を入れ、還元熱処理温度 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 、処理時間 120 min. の条件で還元熱処理を行った。

図 5.11 に還元熱処理前後の BaTiO_3 粉末の光学写真を示す。還元処理前は白色であるが、還元熱処理を行うと青黒く着色した。

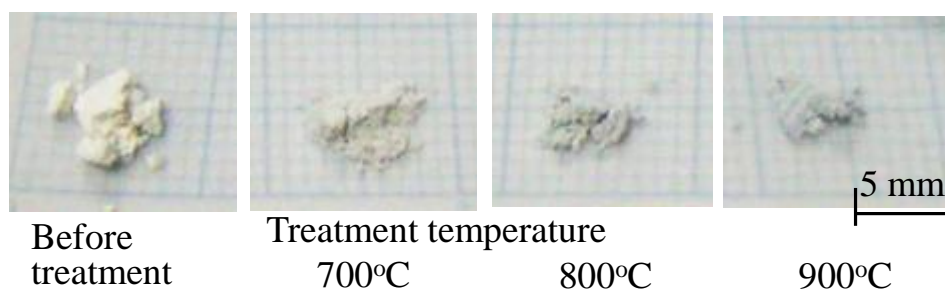


図 5.11 BaTiO_3 粉末の還元熱処理前後の光学写真

5.4.3 XRD 測定

図 5.12 に還元熱処理前後の BaTiO_3 粉末の XRD スペクトルを示す。還元処理前後でスペクトルの形状は大きく変化せず、熱処理による異相は確認されなかった。また、格子定数の変化も見られなかった。

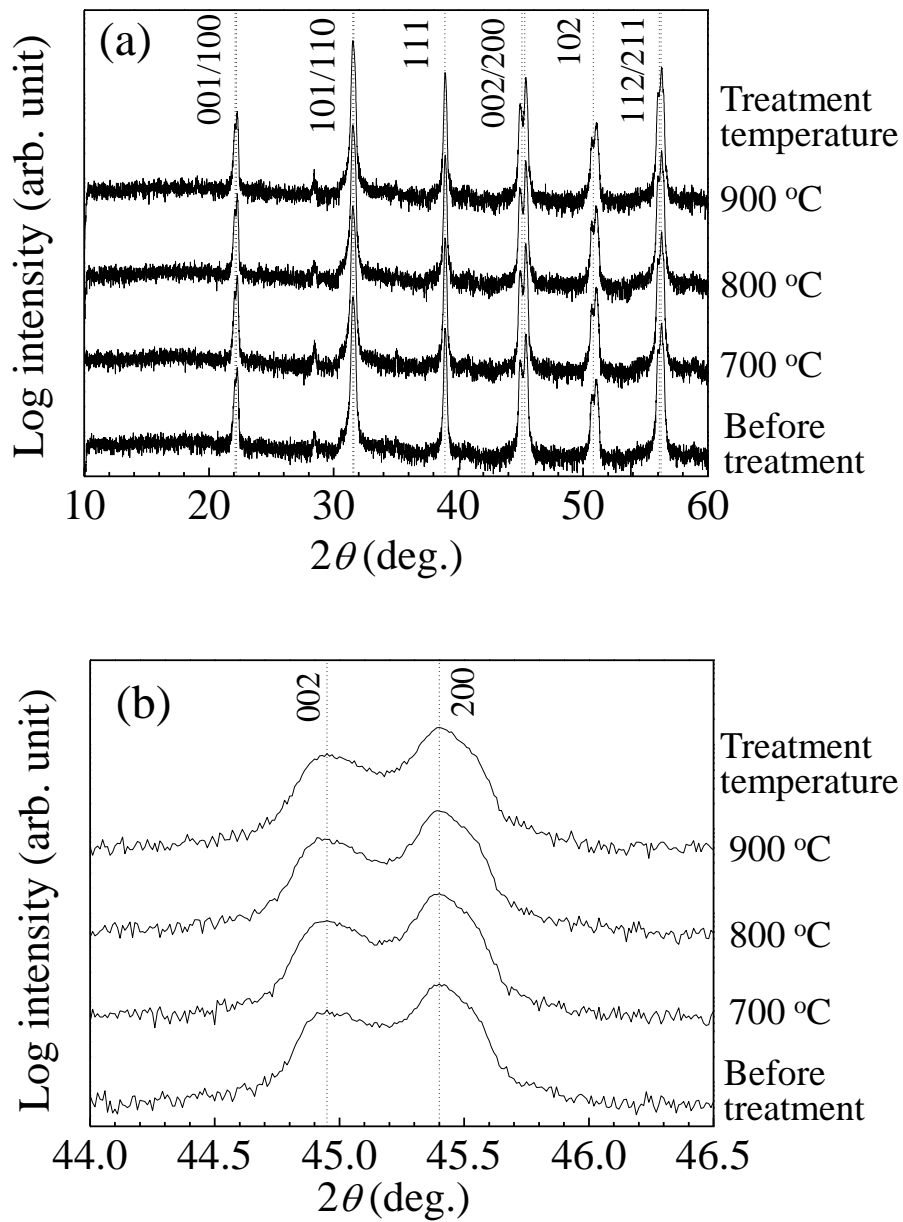


図 5.12 BaTiO₃ 粉末の XRD スペクトル、(a) スペクトルの全体図、(b) 45° 付近の拡大図

5.4.4 熱重量分析による評価

ZnO 粉末と同様に、還元熱処理により BaTiO₃ 粉末中に生じた酸素欠陥量を、再酸化による質量増加量から見積もった。還元処理した BaTiO₃ 粉末を大気中で再酸化すると、還元熱処理により生じた酸素欠陥に酸素が戻る。



熱重量分析装置(BRUKER WS003 system)を用いて、還元処理した BaTiO₃ 粉末を空气中で室温から 1200°C まで熱処理(再酸化)しながら、質量増加量を測定した。昇温速度は 10°C/min.とした。

図 5.13 に、熱重量測定より見積もった酸素欠陥量を示す。還元処理時間の増加と共に酸素欠陥量が増加していた。同じ処理温度でも、単結晶に比べ酸素欠陥量が大きいのは ZnO の場合と同様に、粉末の方が単結晶より表面積が大きく還元され易いためと考えられる。

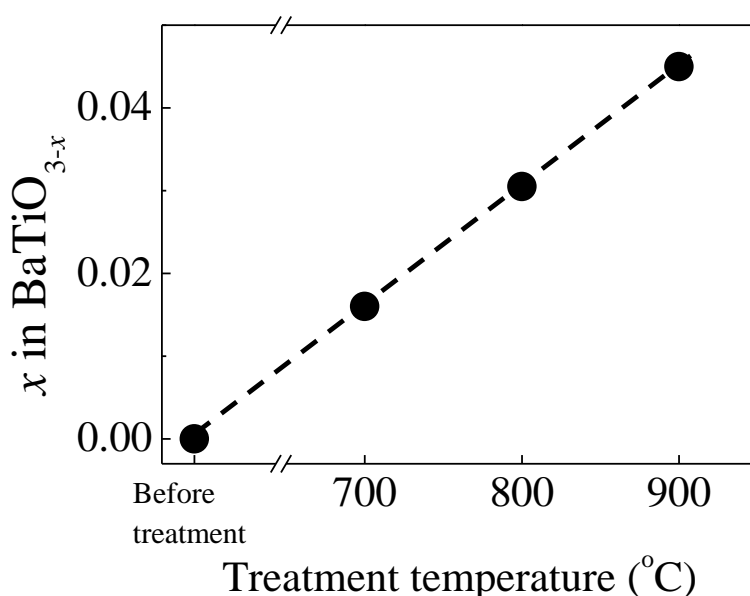


図 5.13 粉末における酸素欠陥量と還元熱処理温度の関係

5.4.5 顕微ラマン分光法による BaTiO₃ 粉末中の酸素欠陥評価

単結晶と同様に、顕微ラマン分光装置 (Photon Design, NFR-800-NSD) を用いて、還元処理前後の BaTiO₃ 粉末のラマンスペクトルを共鳴効果が得られる励起波長 568 nm で測定した。粉末は偏光が取れないので無偏光、分光器のグレーティングは 1800 本/mm、対物レンズの倍率 40 倍、測定時間 100 s の条件で測定した。この測定条件での波数分解能は 0.3 cm⁻¹、計算から求めた試料表面におけるレーザーのスポット径は約 2 μm である。

図 5.14(a) に、還元処理前後のラマンスペクトルを示す。単結晶と同様に、還元処理前後でスペクトルの形状は大きく変化せず、熱処理による異相は確認されなかった。無偏光測定であ

るので、 A_1 , B_1 , E モードが観測される。 $A_1(2TO)$, $B_1+E(3TO)$, $A_1(3TO)$ モードはそれぞれ 206, 305, 510 cm^{-1} に観測される。無偏光測定であるので、305 cm^{-1} 付近のスペクトルには B_1 モードだけでなく $E(3TO)$ モードも含まれている。単結晶の xy 偏光測定から分かるとおり、 E モードは強度が小さいので $E(2TO)$, $E(4TO)$ モードのラマンスペクトルは明確に確認出来なかった。

305 cm^{-1} 付近のラマンピーク(図 5.14(b))は、還元熱処理温度の上昇と共に低波数側にシフトする。この原因は、単結晶と同様に B_1 モードより低い波数に additional モードが生じ、 B_1 モードが減少するためである。この 305 cm^{-1} 付近のラマンピークを曲線適合して additional モードと $B_1+E(3TO)$ モードに分離した。図 5.14(b)中の赤線が additional モードのラマンスペクトル、青線が $B_1+E(3TO)$ モードのラマンスペクトルである。曲線適合して求めた additional モードのラマン散乱強度と還元熱処理温度の関係を図 5.14(c)に示す。

さらに、図 5.13 で熱重量分析から見積もった還元処理した BaTiO_3 粉末中の酸素欠陥量と、additional モードのラマン散乱強度の相関を図 5.15 に示す。酸素欠陥量と additional モードのラマン散乱強度が比例関係にあることが分かる。これにより、additional モードは BaTiO_3 粉末中の酸素欠陥量の指標として利用できることが分かる。

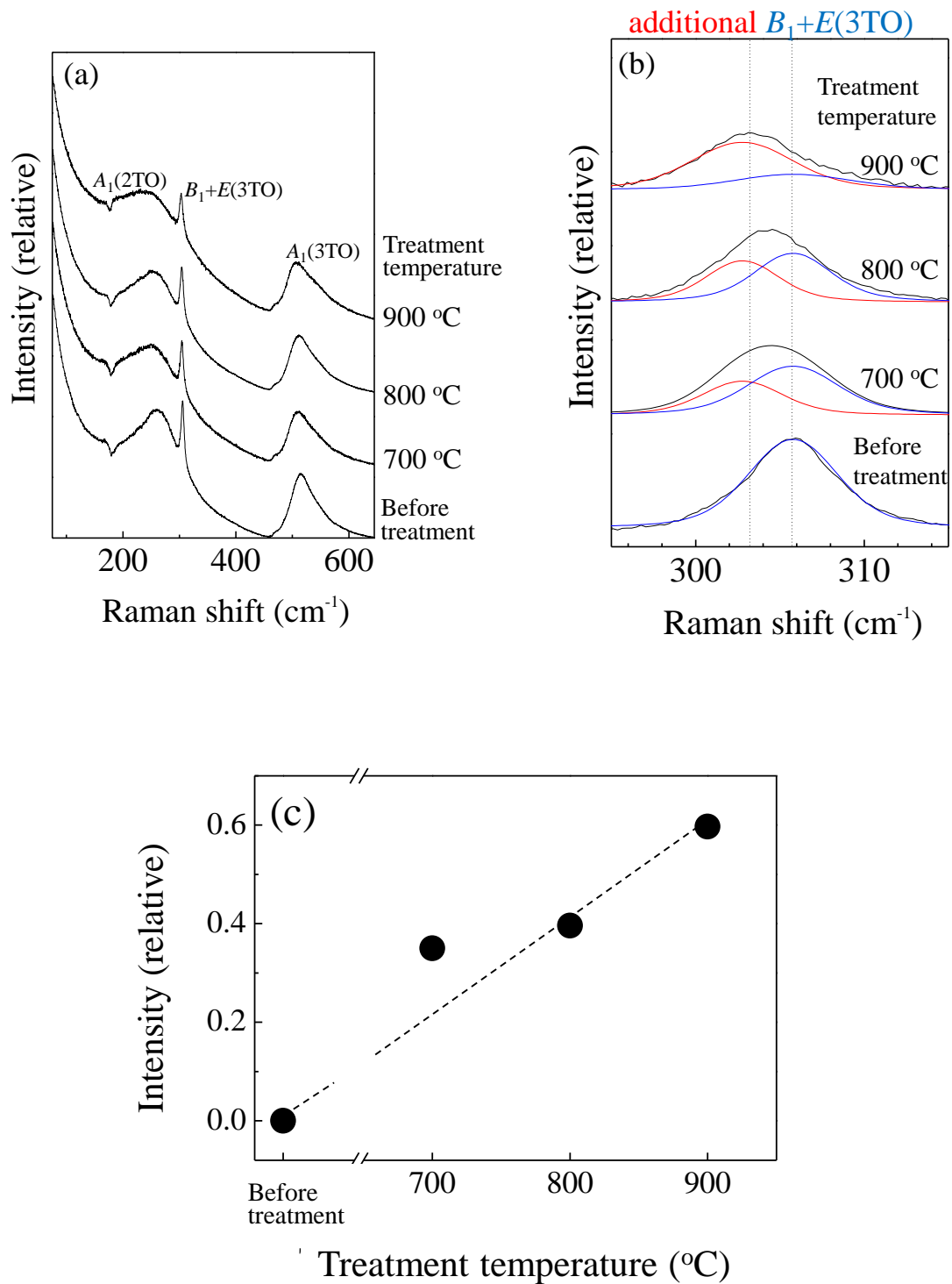


図 5.14 BaTiO₃粉末の共鳴ラマンスペクトル、(a) ラマンスペクトル全体、(b) 305 cm⁻¹付近のラマンスペクトル、(c) 各還元熱処理温度における additional モードのラマン散乱強度

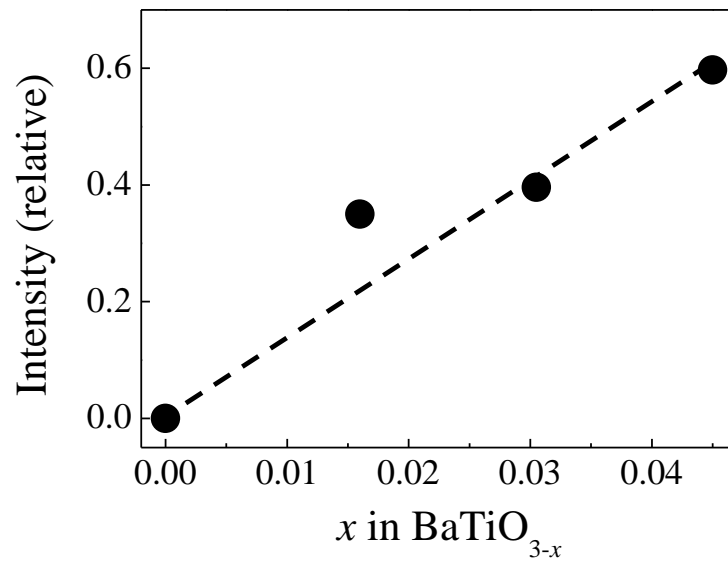


図 5.15 BaTiO₃ 粉末における酸素欠陥量と additional モードのラマン散乱強度の関係

5.5 単結晶と粉末

5.3 項、5.4 項で求めた、BaTiO₃ 単結晶及び粉末の酸素欠陥量に対する additional モードのラマン散乱強度の関係を同じグラフにプロットする(図 5.16)。酸素欠陥量の増加に比例して、additional モードのラマン散乱強度が増加している。グラフ上の単結晶と粉末のデータが同一直線上に載り、単結晶と粉末で相関が取れているといえる。

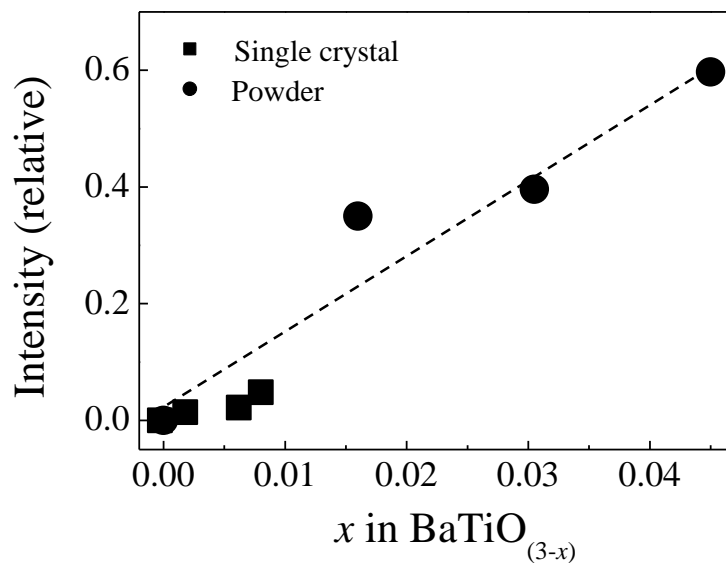


図 5.16 BaTiO₃における酸素欠陥量と additional モードのラマン散乱強度の関係

5.6 まとめ

単結晶では還元熱処理温度 700, 800, 900°C で、120 分間、水素雰囲気中で BaTiO₃ を還元熱処理することで、酸素欠陥を導入した。質量変化から酸素欠陥量を見積もり、還元熱処理温度の増加に比例して酸素欠陥量が増加することを確認した。

BaTiO₃ 中に酸素欠陥が生じると、酸素欠陥起因する振動モード (additional モード) が出現するのを確認した。共鳴効果を用いて additional モードのラマンスペクトルを増強することで、微小なスペクトルの変化を測定することに成功した。更に、酸素欠陥量を質量変化から定量的に見積もり、additional モードと BaTiO₃ 内の酸素欠陥量に相関があることを確認した。この結果より、酸素欠陥に関係する additional モードの強度の変化量が、酸素欠陥量の指標となる。ラマン分光測定により、BaTiO₃ を用いた電子デバイス (MLCC 等) における酸素欠陥の分布の評価に適応可能であると考えられる。

第6章 総括

6.1 本研究の総括

本研究は、ラマン分光法を用いた酸化物結晶の構造及び欠陥の評価を新たに提案することを目的として行われた。以下に、本研究の具体的な3つの研究に対する結論を述べる。

6.1.1 角度分解偏光ラマン分光法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) の構造評価

第3章において、ラマン分光法を用いて $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の晶系と配向を評価するために、結晶の晶系と配向の違いによる分極の向きの違いに着目した。晶系と配向方向が異なれば、ラマン選択則よりラマン散乱強度が異なることが計算上、予想される。そこで、入射光の偏光角度 θ を回転させて、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の各振動モードのラマン散乱強度の変化を評価した。

{001}配向では正方晶と菱面体晶共に入射光の偏光角度 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ で各振動モードのラマン散乱強度が極大値、極小値を取るのに対して、{111}配向では正方晶と菱面体晶共に各振動モードのラマン散乱強度が極大値、極小値を取る θ の値が $0^\circ, 90^\circ$ からずれる。これは、各結晶軸、つまり各格子振動の向きが測定系の xyz 座標と平行でないことに由来する。

{001}配向において正方晶と菱面体晶を比較すると、正方晶は A_1 モードと E モードのラマン散乱強度が入射光の偏光角度 θ に対して位相が反転する。それに対して菱面体晶では、散乱光の偏光方向を x 軸にとると、 A_1 モードと E モードのラマン散乱強度が入射光の偏光角度 θ に対して同位相となる。このことから XRD で {001}配向と確認出来れば、角度分解ラマン分光法より正方晶と菱面体晶の判別が可能である。{111}配向において正方晶と菱面体晶を比較すると、入射光の偏光角度 θ に対する各振動モードのラマン散乱強度の変化は、正方晶と菱面体晶で同じ変化を示した。このことから、{111}配向においては、入射光の偏光角度を回転させる手法では区別が難しく今後の課題である。

ラマン散乱強度の測定値は、ラマン選択則より計算したラマン散乱強度の理論値とほぼ一致し整合が取れていた。

実際の膜は単配向ではなく他の配向が含まれていることが多いので、優先配向以外の配向がラマンスペクトルに与える影響を考慮する必要がある。そこで、(001)優先配向の正方晶における(100)配向の影響と、(111)優先配向の菱面体晶における(11 $\bar{1}$)配向の影響を考察した。(001)/(100)配向の正方晶において、(100)配向による入射光の偏光角度 θ に対するラマン散乱強度の変化の違いは見られなかった。これは(001)配向(c ドメイン)、(100)配向(a ドメイン)共

に、入射光の偏光角度 θ に対して同じ角度依存性を示すためである。つまり、{001}配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ においては a/c ドメインは、偏光角度 θ に対するラマン散乱強度の変化の仕方に影響を与えない。

(111)/(11 $\bar{1}$)配向の菱面体晶において、(11 $\bar{1}$)配向は A_1 モードには影響を与えない。一方、 E モードは(11 $\bar{1}$)配向の割合の変化に従い、極大・極小値をとる入射光の偏光角度 θ の値が変化することが判明した。これは(111)配向と(11 $\bar{1}$)配向における測定系の xyz 座標における分極の向きの違いに由来する。

6.1.2 顕微ラマン分光法を用いた酸化亜鉛 (ZnO) 中の酸素欠陥評価

第4章において、酸素イオンの振動モードに着目し、単結晶及び粉末の ZnO 中の酸素欠陥量を評価した。

還元熱処理を行い ZnO 中に酸素欠陥を導入し(ZnO_{1-x})、酸素欠陥量の測定を行うことで、単結晶に $x=0\sim 0.022$ 、粉末に $x=0\sim 0.012$ の酸素欠陥が導入できたことを確認した。この時、酸素イオンに由来する振動モード($E_2(\text{high})$)のラマンスペクトルは酸素欠陥量に比例して最大 1 cm^{-1} 低波数側にシフト、強度は 10 %減少するのが確認された。これは、酸素欠陥に起因する格子振動の変化に因るものと考えられ、酸素欠陥量と酸素イオンに由来する $E_2(\text{high})$ モードのラマンスペクトルの周波数と強度相関を明らかにすることができた。得られた相関から、 $E_2(\text{high})$ モードを測定することで ZnO 中の酸素欠陥量を見積もることができると考える。

6.1.3 共鳴ラマン分光法を用いたチタン酸バリウム (BaTiO_3) 中の酸素欠陥評価

第5章において、酸素の欠陥準位に着目し、単結晶及び粉末の BaTiO_3 中の酸素欠陥量を評価した。

還元熱処理を行い BaTiO_3 中に酸素欠陥を導入し(BaTiO_{3-x})、酸素欠陥量の測定を行うことで、単結晶に $x = 0\sim 0.008$ 、粉末に $x = 0\sim 0.04$ の酸素欠陥が導入できたことを確認した。共鳴条件である励起レーザー波長 568.2 nm において BaTiO_3 中の酸素欠陥に起因するフォノンモード(additional mode)の増大を確認した。このラマンモードの強度は酸素欠陥量の増加に比例することが確認でき、酸素欠陥量と酸素欠陥に起因するモードの相関を明らかにすることができた。得られた相関から、additional mode を測定することで BaTiO_3 中の酸素欠陥量を見積もることができると考える。

6.2 今後の展望

$\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の構造評価においては、 $\{111\}$ 配向の晶系の判別が課題として残り、 $\{111\}$ 配向の晶系の判別手法の確立が望まれる。一方、 $\{001\}$ 配向の晶系の判別が可能となり、XRD では難しい MPB 近傍の晶系の判別が可能となると考えられる。

ZnO の酸素欠陥の定量評価は余り行われていないが、ラマン分光法を用いて可能となり、ラマン分光法の非破壊・非接触、高空間分解能といった利点を生かして、発光ダイオードやバリスタといったデバイスへの応用が可能であると考えられる。

BaTiO_3 においては、MLCC への応用を考えると、現時点で得られた additional mode の強度では酸素欠陥量をマッピングできるほど十分であるとは言えない。本研究で得られた additional mode の強度は前期共鳴によるものと考えられ、真正共鳴点においては additional mode の著しい強度の上昇があると予想される。このため、今後の可変波長の励起光によるラマン測定を行い、真正共鳴点での測定が望まれる。

謝辞

本論文を執筆するにあたり防衛大学校通信工学科 西田謙教授には、本研究全般にわたって3年間指導して頂きました。深く感謝の意を表します。

防衛大学校通信工学科の島宏美講師には、投稿論文執筆にあたり、数多くのご指摘、ご助言をして頂きました。深く御礼申し上げます。

東京工業大学、舟窪浩教授にはサンプルを提供して頂きました。また、投稿論文執筆や学会発表にあたり、多くのご指摘、ご助言を頂きました。深く感謝致します。

上智大学の内田寛准教授には、熱重量分析測定に関する指導のみならず、研究に関しての多くの助言を頂きました。深く感謝するとともに、お礼申し上げます。

防衛大学校機能材料工学科、田代新二郎教授には BaTiO_3 粉末の提供をして頂きました。石井啓介教授には熱重量分析測定及び粉末用 X 線回折装置をお貸しして頂きました。小澤 真一郎講師には電子天秤をお貸しして頂きました。ここにお礼申し上げます。

一般財団法人ファインセラミックスセンターの森分博紀氏には第一原理計算に関するご助言を頂きました。お礼申し上げます。

又、お忙しい中、ご指導を下された防衛大学校通信工学科の先生方にも深く感謝の意を表します。

西田研究室の院生であった神津知己さん、松岡将史さん、金鎮雄さん、岡廣隆さん、OB の西出正道さんには測定機材の使い方全般を教わりました。心より感謝致します。

最後になりましたが、博士課程三年間の単身赴任生活を支えてくれた家族に心より感謝致します。

2017年3月

参考文献

1. K. G. Brooks, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. A. Bursill and N. Setter, "Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates", *J. Mater. Res.* **9**, 2540 (1994).
2. M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa, and H. Niu, "Effects of the Purity of Metalorganic Sources on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 411 (1999).
3. M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa, and H. Niu, "Effects of the Purity of Ti Source Precursor on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by MOCVD", *J. Korean Phys. Soc.* **35**, S1529 (1999).
4. Y. Minemura, K. Nagasaka, T. Kiguchi, T. J. Konno, H. Funakubo, and H. Uchida, "Fabrication and evaluation of one-axis oriented lead zirconate titanate films using metal-oxide nanosheet interface layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**.9S1, 09KA04 (2013).
5. T. Shibata, H. Takano, Y. Ebina, D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Akatsuka, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, and T. Sasaki, "Versatile van der Waals epitaxy-like growth of crystal films using two-dimensional nanosheets as a seed layer: orientation tuning of SrTiO₃ films along three important axes on glass substrates", *J. Mater. Chem. C* **2**, 441 (2014).
6. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, "Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates", *Solid State Ionics* **151**, 177 (2002).
7. M. Osada, and T. Sasaki, "Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks", *Adv. Mater.* **24**, 210 (2012).
8. T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure, and T. Sasaki, "One-Nanometer-Thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets Promotes Oriented Growth of Oxide Crystal Films", *Adv. Mater.* **20**, 231 (2008).
9. M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, and T. Sasaki, "Robust high- κ response in molecularly thin perovskite nanosheets", *ACS. Nano.* **4**, 5225 (2010).
10. K. Kikuta, K. Noda, S. Okumura, T. Yamaguchi, S. Hirano, "Orientation control of perovskite thin films on glass substrates by the application of a seed layer prepared from oxide nanosheets", *J. Sol-Gel. Sci. Techn.* **42**, 381 (2007).
11. Sun-Hwa Lee, Hyun M. Jang, Hyun H. Sung, and Hyunjung Yi. "Polarized Raman scattering of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films in the tetragonal-phase field" *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2439 (2002).
12. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada,

- and S. Streiffer, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications", *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
13. E. Sawaguchi, "Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **8**, 615 (1953).
 14. E. Buixaderas, M. Berta, L. Kozielski, and I. Gregora, "Raman spectroscopy of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary", *Phase Transitions*. **84**, 528 (2011).
 15. C.E. Land, P. Thatcher, and G.H. Haertling, "Electrooptic ceramics, in *Advances in Materials and Device Research*", R. Wolfe, Academic Press, New York, 137–233 (1974).
 16. H. Adachi, T. Kawaguchi, K. Setsune, K. Ohji, and K. Wasa, "Electro-optic effects of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by rf planar magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.* **42**, 867 (1983).
 17. T. Fujii, Y. Hishinuma, T. Mita, T. Arakawa, "Preparation of Nb doped PZT film by RF sputtering", *Solid State Communications* **149**, 1799 (2009).
 18. M. Nakajima, T. Fujisawa, K. Nishida, T. Yamamoto, M. Osada, H. Naganuma, S. Okamura, H. Funakubo, "Polarized Raman study for epitaxial PZT thick film with the mixture orientation of (100)/(001)", *Key Engineering Materials*, **421**, 99 (2010).
 19. R. Sano, J. Inoue, K. Kanda, T. Fujita, and K. Maenaka, "Fabrication of multilayer $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin film by sputtering deposition for MEMS actuator applications", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10ND03 (2015).
 20. Y. Tsujiura, S. Kawabe, F. Kurokawa, H. Hida, and I. Kanno, "Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients $e_{31,f}$ of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films between direct and converse piezoelectric effects", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NA04 (2015).
 21. S.S.N. Bharadwaja1, S.B. Krupanidhi, "Study of La-modified antiferroelectric PbZrO_3 thin films", *Thin Solid Films* **423**, 8896 (2003).
 22. A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli", *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3213 (2005).
 23. X. H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, "Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2421 (1998).
 24. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S. E. Park, "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution" *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
 25. J. Frantti, V. Lantto, and J. Lappalainen, "Symmetry consideration of Raman modes in Nd-doped lead zirconate titanate thin films for structure characterization" *J. Appl. Phys.* **79**, 1065 (1996).
 26. 岡研吾, 東正樹, and 森茂生. "BiCo_{1-x}Fe_xO₃ の分極回転現象" *日本結晶学会誌* **55.5**,

- 278 (2013).
27. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, New York 148 (1971).
 28. J. Frantti, V. Lantto, "Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary", *Phys. Rev. B* **56**, 221 (1997).
 29. H. Zhang, A. Uusimäki, S. Leppävuori, P. Karjalainen, "Phase transition revealed by Raman spectroscopy in screen-printed lead zirconate titanate thick films", *J. Appl. Phys.* **76**, 4294 (1994).
 30. C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr and Jun Amano. "Single-crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties", *J. Appl. Phys.* **81**, 2349 (1997).
 31. I. Kanno, H. Kotera, T. Matsunaga, T. Kamada, and R. Takayama, "Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.* **93**, 4091 (2003).
 32. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, "Ferroelectric $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).
 33. N. Ledermann, P. Murali, J. Baborowski, M. Forster, and J. P. Pellaux, "Piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin film cantilever and bridge acoustic sensors for miniaturized photoacoustic gas detectors", *J. Micromech. Microeng.* **14**, 1650 (2004).
 34. G. Shirane and S. Hoshino, "On the Phase Transition in Lead Titanate", *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 265 (1951).
 35. G. A. Rossetti, J. P. Cline, and A. Navrotsky, "Phase Transition Energetics and Thermodynamic Properties of Ferroelectric PbTiO_3 ", *J. Mater. Res.* **13**, 3197 (1998).
 36. G. Shirane and K. Suzuki, "Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 33 (1952).
 37. J. S. Speck, A. C. Daykin, A. Seifert, A. E. Romanov, and W. Pompe, "Domain Configurations Due to Multiple Misfit Relaxation Mechanisms in Epitaxial Ferroelectric Thin Films. III. Interfacial Defects and Domain Microrientations", *J. Appl. Phys.* **78**, 1696 (1995).
 38. 坂下幸雄, 瀬川秀夫, 富永浩二, 岡田勝, "MOCVD 法による PZT 薄膜の作製および電気的特性", *資源と素材* **108**, 885 (1992).
 39. 野坂隆, 増田陽一郎, "分極疲労特性に及ぼす Pt/PZT/Pt 薄膜の界面効果", *電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌)* **126**, 821 (2006).
 40. Z. Wang, F. Wang, L. Wang, Y. Jia, and Q. Sun, "First-principles study of negative thermal

- expansion in zinc oxide”, *J. Appl. Phys.* **114**, 063508 (2013).
41. J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, W. Liu, F. Qin, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, “Raman and photoluminescence of ZnO films deposited on Si (111) using low-pressure”, *J. Vac. Sci. Technol. A*. **21**, 979 (2003).
 42. R. Zamirin, A. Kaushal, A. Rebelo, and J. M. F. Ferreira, “Er doped ZnO nanoplates: Synthesis, optical and dielectric properties”, *Ceram. Int.* **40**, 1635 (2014).
 43. C. G. V. Walle, “Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
 44. A. J. Flewitt, J. K. Luo, Y. Q. Fu, L. Garcia-Gancedo, X. Y. Du, J. R. Lu, X. B. Zhao, E. Iborra, M. Ramos, and W. I. Milne, “ZnO based SAW and FBAR devices for bio-sensing applications”, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics* **222**, 209 (2015).
 45. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
 46. Y. Kim, S. Kang, “Effect of particle size on photoluminescence emission intensity in ZnO”, *Acta Materialia* **59**, 3024 (2011).
 47. J. B. Wang, H. M. Zhong, Z. F. Li, and W. Lu, “Raman study of N⁺-implanted ZnO”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101913 (2006).
 48. E. V. Lavrov, J. Weber, and F. Bornert, “Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared adsorption spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **66**, 165205 (2002).
 49. L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, “Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO”, *Phys. Rev. B* **71**, 125210 (2005).
 50. R. Cuscó, E. A. Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M. J. Callahan, “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO”, *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).
 51. F. Oba, M. Choi, A. Togo and I. Tanaka, “Point defects in ZnO: an approach from first principles”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034302 (2011).
 52. F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, “Nature of Native Defects in ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 085502 (2007).
 53. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, *Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
 54. M. D. McClusky, and S. J. Jokela, “Defect in ZnO”, *J. Appl. Phys* **106** 071101 (2009).
 55. P. Erhart and K. Albe, “Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 201918 (2006).
 56. A. Al-Kahlout, *Thin Solid Films* **520**, 1814 (2012).
 57. Anderson Janotti, and Chris G. Van de Walle, “Oxygen vacancies in ZnO”, *Appl. Phys. Lett* **87** (2005) 122102.
 58. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys.*

- Lett. **68**, 403 (1996).
59. S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B **63**, 075205 (2001).
 60. L. A. Kappers, O. R. Gilliam, S. M. Evans, L. E. Halliburton, N. C. Giles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms **266**, 2953 (2008).
 61. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
 62. A. Ghosh, and R. N. P. Choudhary, "Microstructural aspects for defect emission and E2high phonon mode of ZnO thin films", J. Appl. Phys. **105**, 124906-1-6 (2009).
 63. Z. Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, "Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam", Phys Rev B **71**, 115213 (2005).
 64. P. Wu, Q. Li, X. Zou, W. Cheng, D. Zhang, C. Zhao, L. Chi, and T. Xiao, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in In₂O₃, SnO₂ and ZnO metal oxide nanostructures", 8th China international Nanoscience and Technology Symposium (CINSTS09), J. Phys: Conference Series. **188**, 012054 (2009).
 65. F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, "Oxygen vacancies in ZnO", J. Physica B. **340–342**, 201 (2003).
 66. M. Yan, D. G. Tong, Y. S. Ren, Y. T. Peng, Y. H. Jun, Y. X. Tian, Z. B. Jun, L. D. Li, "Effect of VI_II Ratio on Structure and Optoelectrical Properties of Zinc Oxide Thin Films Deposited by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", Chin. Phys. Lett. **20**, 1155 (2003).
 67. Guotong Du, Yan Ma, Yuantao Zhang, and Tianpeng Yang, "Preparation of intrinsic and N-doped *p*-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett **87**, 213103 (2005).
 68. W.E. Carlos, E.R. Glaser, and D.C. Look, "Magnetic resonance studies of ZnO", Physica B **308–310**, 976 (2001).
 69. B. H. Soni, M. P. Deshpande, S. V. Bhatt, S. H. Chaki, and V. Sathe, "X-RAY DIFFRACTION, X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, AND RAMAN SPECTROSCOPY OF UNDOPED AND Mn-DOPED ZnO NANOPARTICLES PREPARED BY MICROWAVE IRRADIATION", J. Appl. Spectroscopy **79**, 901 (2013).
 70. N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, and M. Grundmann, "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films", J. Appl. Phys. **93**, 126 (2003).
 71. I. Tanaka, F. Oba, K. Tatsumi, M. Kunisu, M. Nakano, and H. Adachi, "Theoretical

- Formation Energy of Oxygen-Vacancies in Oxides”, *Materials Transactions* **43**, 1426 (2002).
72. L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, “Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5 MeV electron irradiation in situ at 4.2 K”, *Phys. Rev. B* **72**, 035203 (2005).
 73. Y. Kim, S. Kang, “Investigation of photoluminescence mechanisms of ZnO through experimental and first-principles calculation methods”, *Acta Materialia* **59**, 126 (2011).
 74. Y.Q. Chen, J. Jiang, Z.Y. He, Y. Su, D. Cai, L. Chen, “Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs” *Materials Letters* **59**, 3280 (2005).
 75. K. Nishida, M. Osada, J. Sakai, N. Ito, T. Katoda, R. Ikariyama, H. Funakubo, H. Moriwake, and T. Yamamoto, “Oxygen vacancies in PbTiO₃ thin films probed by resonant Raman spectroscopy”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 598 (2013).
 76. K. Nishida, M. Osada, H. Moriwake, J. Sakai, N. Ito, M. Nishide, H. Oka, M. Matsuoka, R. Ikariyama, H. Funakubo, T. Katoda, and T. Yamamoto, “Investigation of PbTiO₃ thin films with reduced and re-oxidized treatment using Raman spectroscopy”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 859 (2013).
 77. K. Nishida, M. Osada, H. Takeuchi, Y. Ishimoto, J. Sakai, N. Ito, R. Ikariyama, T. Kamo, T. Fujisawa, H. Funakubo, T. Katoda, and T. Yamamoto, “Raman Spectroscopy Study of Oxygen Vacancies in PbTiO₃ Thin Films Generated Heat-Treated in Hydrogen Atmosphere”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7510 (2008).
 78. K. Nishida, H. Kishi, M. Osada, H. Funakubo, M. Nishide, H. Takeuchi, T. Katoda, and T. Yamamoto, “Raman Spectroscopy Evaluation of Oxygen Vacancy Migration by Electrical Field in Multilayer Ceramic Capacitors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KF11 (2009).
 79. K. Nishida, H. Kishi, H. Funakubo, H. Takeuchi, T. Katoda, and T. Yamamoto, “Evaluation of Residual Strain and Oxygen Vacancy in Multilayer Ceramic Capacitor Using Laser Raman Spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7005 (2007).
 80. S. Mustofa, T. Araki, T. Furusawa, M. Nishida, and T. Hino, “The PLD of BaTiO₃ target produced by SPS and its electrical properties for MLCC application”, *Mater. Sci. Eng. B.* **103**, 128 (2003).
 81. C. C. Lin, W. C. J. Wei, C. Y. Su, and C. H. Hsueh, “Oxidation of Ni electrode in BaTiO₃ based multilayer ceramic capacitor (MLCC)”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **485**, 653 (2009).
 82. M.E.Lines, A.M.Glass, *Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford, 1977.
 83. Y. He, “Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics”, *Thermochimica acta* **419**, 135 (2004).

84. M. H. Francombe, "Ferroelectric films and their device applications", *Thin Solid Films*. **13**, 413 (1972).
85. B. Bihari, J. Kumar, G. T. Stauf, P. C. Van Buskrik, and C. S. Hwang, "Investigation of barium titanate thin films on MgO substrates by second-harmonic generation", *J. Appl. Phys.* **76**, 1169 (1994).
86. Gerald Burns, and F. H. Dacol. "Lattice modes in ferroelectric perovskites. III. Soft modes in BaTi O₃", *Phys. Rev. B* **18**, 5750 (1978).
87. 内野研二, 石井孝明, 「強誘電体デバイス」, 森北出版株式会社 (2005).
88. J. M. Herbert, "High-Permittivity Ceramics Sintered in Hydrogen", *Transactions of British Ceramic Society*, **62**, 645 (1963).
89. H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1 (2003).
90. G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D. E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R. A. Hill, J. J. Beeson, and D. J. Skamser, "Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part II—insulation resistance degradation under applied dc bias", *J. Appl. Phys.* **96**, 7500 (2004).
91. H. Chazono and H. Kishi, "DC-electrical degradation of the BT-based material for multilayer ceramic capacitor with Ni internal electrode: impedance analysis and microstructure", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5624 (2001).
92. K. Morita, Y. Mizuno, H. Chazono, and H. Kishi, "Effect of Mn addition on dc-electrical degradation of multilayer ceramic capacitor with Ni internal electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**(11S), 6957 (2002).
93. J. Karasawa, H. Takaku, S. Takeoka, and T. Fukami, "Localized Polarization in Perovskite Titanate Single Crystal and Ceramics", *J. Korean Phys. Soc.* **29**, S676 (1996).
94. T. Fukami, D. Agawa, and N. Bamba, "Generation and dynamic behaviors of oxygen vacancies in barium strontium titanate ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**(9S), 5634 (2001).
95. S. Takeoka, K. Morita and H. Kishi, "Thermally Stimulated Current (TSC) Studies on Resistance Degradation of Ni-MLCC", *Ferroelectrics* **356**, 78 (2007).
96. T. Ono, N. Iwaji, T. Oyama, N. Wada and H. Takagi, "Qualitative analysis of oxygen vacancy in dielectrics for MLCCs by EELS measurement" Preprints of Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan, 22nd, 172 (2009).
97. 大成誠之助, 「固体スペクトロスコーピー」, 裳華房 (1994).
98. R. Loudon, "The Raman effect in crystals", *Adv. Phys.* **13** (1964) 423.
99. M. Nakajima, H. Nakaki, Y. Ehara, T. Yamada, K. Nishida, T. Yamamoto, M. Osada, and H. Funakubo, "In situ Raman spectroscopy for characterization of the domain contributions to electrical and piezoelectric responses in Pb(Zr,Ti)O₃ films", *Appl. Phys. Lett.* **97**,

- 181907 (2010).
100. T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, Y. Imai, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Domain structure of tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ nanorods and its size dependence", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NA07 (2015).
 101. R. Xu, J. Karthik, A. R. Damodaran, and L. W. Martin, "Stationary domain wall contribution to enhanced ferroelectric susceptibility", *Nat. Commun.* **5**, 3120 (2014).
 102. R. Xu, S. Liu, I. Grinberg, J. Karthik, A. R. Damodaran, A. M. Rappe, and L. W. Martin, "Ferroelectric polarization reversal via successive ferroelastic transitions", *Nat. Mater.* **14**, 79 (2015).
 103. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata, and A. Nishimura, "Dielectric Properties of (111) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-Gel Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5155 (1994).
 104. C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, and C. G. Choi, "Electrical characteristics of (100),(111), and randomly aligned lead zirconate titanate thin films", *J. Appl. Phys.* **76**, 7478 (1994).
 105. X. Du, U. Belegundu, K. Uchino, "Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in lead zirconate titanate: theoretical expectation for thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5580 (1997).
 106. H. X. Qin, J. S. Zhu, Z. Q. Jin, Y. Wang., "PZT thin films with preferred-orientation induced by external stress", *Thin solid films* **379**, 72 (2000).
 107. T. Haccart, E. Cattán, D. Remiens, "Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of film thickness and orientation", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **5**, 78 (2002).
 108. L. Sun, Y. F. Chen, L. He, C. Z. Ge, D. S. Ding, T. Yu, M. S. Zhang, and N. B. Ming, "Phonon-mode hardening in epitaxial PbTiO_3 ferroelectric thin films", *Phys. Rev. B*, **55**, 12218 (1997).
 109. M. Osada, K. Nishida, S. Wada, S. Okamoto, R. Ueno, H. Funakubo, and T. Katoda, "Domain distributions in tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films probed by polarized Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 232902 (2005).
 110. P. S. Dobal and R. S. Katiyar, "Raman Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy" *J. Raman Spectrosc.* **33**, 405 (2002).
 111. G. Burns and B. A. Scott, "Raman Studies of Underdamped Soft Modes in PbTiO_3 ", *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970).
 112. A. A. Porporati, K. Tsuji, M. Valant, A. K. Axelsson, and G. Pezzotti, "Raman tensor elements for multiferroic BiFeO_3 with rhombohedral $R3c$ symmetry", *J. Raman Spectrosc.* **41**, 84 (2010).
 113. M. Deluca, M. Higashino, and G. Pezzotti, "Raman tensor elements for tetragonal BaTiO_3

- and their use for in-plane domain texture assessments”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 091906 (2007).
114. C. Beekman, A. A. Reijnders, Y. S. Oh, S. W. Cheong, and K. S. Burch, "Raman study of the phonon symmetries in BiFeO₃ single crystals” *Phys. Rev. B* **86**, 020403 (2012).
 115. (Book) G. Turrell, "Raman sampling” *Practical Raman spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 13-54 (1989).
 116. M. C. Munisso, W. Zhu, and G. Pezzotti, "Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina”, *Phys. Status Solidi (b)* **246**, 1893 (2009).
 117. R. L. Moreira, M. R. B. Andreetta, A. C. Hernandez and A. Dias, “Polarized Micro-Raman Spectroscopy of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Single Crystal Fibers”, *Cryst. Growth Des.* **5**, 1457 (2005).
 118. M. Nakajima, T. Fujisawa, Y. Ehara, T. Yamada, H. Funakubo, H. Naganuma, S. Okamura, K. Nishida, T. Yamamoto, and M. Osada, “Single crystal-like selection rules for unipolar-axis oriented tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ thick epitaxial films”, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 111901 (2010).
 119. G. Burns and B. A. Scott, "Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the Pb Ti_{1-x}Zr_xO₃ System”, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 17, 1191 (1970).
 120. T. Sakashita, M. Deluca, S. Yamamoto, H. Chazono and G. Pezzotti, "Stress dependence of the Raman spectrum of polycrystalline barium titanate in presence of localized domain texture” *J. Appl. Phys.* **101**, 123517 (2007).
 121. J. Frantti, V. Lantto, and J. Lappalainen, "Group-theoretical consideration of raman modes in Nd-doped PZT thin films for structure characterization” *Ferroelectrics* **184**, 69 (1996).
 122. S. H. Lee, H. M. Jang, S. M. Cho, and G. C. Yi, “Polarized Raman scattering of epitaxial PbTiO₃ thin film with coexisting c and a domains”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3165 (2002).
 123. J. D. Freire and R. S. Katiyar, “”Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO₃ structure”, *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
 124. H. Yi, M. G. Kim, J. H. Park, and H. M. Jang. "Polarized Raman scattering of highly [111]-oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films in the rhombohedral-phase field” *J. Appl. Phys.* **96**, 5110-5116 (2004).
 125. K. Singh, H. M. Jang, S. Ryu, and M. H. Jo, "Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 42907 (2006).
 126. C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, “First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals”, *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
 127. T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, “Raman Effect in Zinc Oxide”, *Phys. Rev.* **142**,

- 570 (1966).
128. E. Islam, A. Sakai, A. Onodera, "Optical Phonons in Ferroelectric-Semiconductor $\text{Zn}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{O}$ Single Crystal Studied by Micro-Raman Scattering" *J. Phys. Soc. Jpn*, **70**, 576 (2001).
 129. K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. A. Balandin, "Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053103 (2005).
 130. H. Y. Zhai, Z. H. Zhang, and W. K. Chu, "Accurate comparative measurement of oxygen content variations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films due to postdeposition annealing", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 649 (2001).
 131. J. Sakai, N. Ito, S. Ito, K. Takahashi, and H. Funakubo, "Effect of thermal treatment on oxygen stoichiometry and transport properties of SrRuO_3 thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 242115 (2006).
 132. R. R. Das, Y. I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, and R. S. Katiyar, "Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices", *Phys. Rev. B* **69**, 132302 (2004).
 133. B. Zalar, A. Lebar, J. Seliger, R. Blinc, V. V. Laguta and M. Itoh, "NMR study of disorder in BaTiO_3 and SrTiO_3 ", *Phys. Rev. B* **71**, 064107 (2005).
 134. S. Ikegami, "Raman spectrum of BaTiO_3 ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **19.1**, 46-51 (1964).
 135. Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, "The physics of dynamical atomic charges: The case of ABO_3 compounds" *Physical review B*, **58**, 6224 (1998).
 136. S. Ikegami, I. Ueda, "Semiconductive Single Crystal of BaTiO_3 Reduced in Hydrogen Atmosphere" *J. Phys. Soc. Jpn*, **19**, 159-166 (1964).
 137. H. I. Yoo, M. W. Chang, T. S. Oh, C. E. Lee, K. D. Becker, "Electrocoloration and oxygen vacancy mobility of BaTiO_3 " *J. Appl. Phys.* **102**, 093701 (2007).
 138. M. R. A. Bhuiyan, M. M. Alam, M. A. Momin, M. J. Uddin and M. Isam, "Synthesis and Characterization of Barium Titanate (BaTiO_3) Nanoparticle," *Int J Mater and Mec h Eng* **1**, 21 (2012).
 139. M. L. Moreira, G. P. Mambrini, D. P. Volanti, E. R. Leite, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, V. R. Mastelaro, C. O. Paiva-Santos, E. Longo and J. A. Varela, "Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO_3 Nanoparticles" *Chem. Mater.* **20**, 5381 (2008).
 140. J. Bera and D. Sarkar, "Formation of BaTiO_3 from Barium Oxalate and TiO_2 " *Journal of Electroceramics.* **11**, 131 (2003).

研究業績

本論文に関する論文公表

- [1] **H. Fukushima**, T. Kozu, H. Shima, H. Funakubo, H. Uchida, T. Katoda, and K. Nishida, “Evaluation of oxygen vacancy in ZnO using Raman spectroscopy”, 2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM). IEEE, 2015. p. 28-31.
DOI: 10.1109/ISAF.2015.7172660.

(国際会議発表[1]の内容を学会発表後にまとめ直し、学会誌に投稿したため、国際会議発表[1]と同じ題目になっております。)

- [2] **H. Fukushima**, D. Ichinose, H. Funakubo, H. Uchida, H. Shima, and K. Nishida, “Angular dependence of Raman spectrum for Pb(Zr,Ti)O₃ epitaxial films”, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 10TC07 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.10TC07-1~5.

- [3] **H. Fukushima**, H. Oka, H. Moriwake, H. Uchida, H. Funakubo, and K. Nishida, “Probing oxygen vacancies in BaTiO₃ powders and single crystals by micro-Raman scattering”, Materials Design and Applications, ed. Lucas F M da Silva (Springer International Publishing, 2017) Vol. 65, Chap. 6.
Book ISBN: 978-3-319-50783-5 / eBook ISBN: 978-3-319-50784-2
DOI: 10.1007/978-3-319-50784-2_6.

(国際会議発表[3]の内容を学会発表後にまとめ直し、学会誌に投稿したため、国際会議発表[3]と同じ題目になっております。)

- [4] **H. Fukushima**, H. Uchida, H. Funakubo, T. Katoda, and K. Nishida, “Evaluation of oxygen vacancies in ZnO single crystals and powders by micro-Raman spectroscopy”, J. Ceram. Soc. Jpn. **125** [6] 445-448 (2017).
DOI: 10.2109/jcersj2.16262.

国際会議発表

- [1] **H. Fukushima**, T. Kozu, H. Shima, H. Funakubo, H. Uchida, T. Katoda, and K. Nishida, “Evaluation of oxygen vacancy in ZnO using Raman spectroscopy”, The 2015 IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics (ISAF) – International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF) – Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM), Singapore, (May 24-27, 2015), A-0074, May 27, 2015.
- [2] T. Kozu, M. Misawa, **H. Fukushima**, R. Uehara, M. Yoshimura, and K. Nishida,

“Demonstration of TERS (Tip-enhanced Raman Scattering) measurement with low force constant cantilever”, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Hokkaido, (Dec 10-12, 2015), S4-45, Dec 10, 2015.

- [3] **H. Fukushima**, H. Oka, H. Moriwake, H. Uchida, H. Funakubo, and K. Nishida, “Probing oxygen vacancies in BaTiO₃ powders and single crystals by micro-Raman scattering”, 1st international Conference on Materials Design and Applications 2016, Portugal, (June 30 – July 1, 2016), MDA16_82, June 30, 2016.

国内学会発表

- [1] **福島 浩晃**, 神津 知己, 島 宏美, 舟窪 浩, 内田 寛, 西田 謙: “ラマン分光法を用いた ZnO の酸素欠損の研究”, 第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京工業大学 (2014 年 10 月 24-25 日)、2P-35、2014 年 10 月 25 日.
- [2] **福島 浩晃**, 永塚 真弓, 神津 知己, 内田 寛, 島 宏美, 西田 謙: “ラマン分光法を用いた酸化亜鉛の構造及び欠陥評価”, 2016 年強的秩序とその操作に関する第一回研究会、東京工業大学 (2016 年 1 月 4 日)、P-20、2016 年 1 月 4 日.
- [3] 永塚 真弓, **福島 浩晃**, 島 宏美, 山本 孝, 西田 謙: “現象的熱力学による強誘電体 BaTiO₃ 特性の応力・電界依存性”, 2016 年強的秩序とその操作に関する第一回研究会、東京工業大学 (2016 年 1 月 4 日)、P-21、2016 年 1 月 4 日.
- [4] **福島 浩晃**, 永塚 真弓, 神津 知己, 舟窪 浩, 島 宏美, 西田 謙: “菱面体晶 Pb(Zr,Ti)O₃ エピタキシャル薄膜におけるラマンスペクトルの角度依存性”, 2016 年強的秩序とその操作に関する第一回研究会、東京工業大学 (2016 年 1 月 4 日)、P-22、2016 年 1 月 4 日.
- [5] **福島 浩晃**, 岡 廣隆, 神津 知己, 舟窪 浩, 内田 寛, 森分 博紀, 島 宏美, 西田 謙: “ラマン分光法を用いた BaTiO₃ の酸素欠陥の評価”, 2016 年 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学 (2016 年 3 月 19~22 日)、20a-P1-6、2016 年 3 月 20 日.
- [6] **福島 浩晃**, 舟窪 浩, 内田 寛, 島 宏美, 西田 謙: “Pb(Zr,Ti)O₃ エピタキシャル膜におけるラマンスペクトルの角度依存性”, 第 33 回強誘電体応用会議(FMA33)、コープイン 京都(2016 年 5 月 25~28 日)、27-B-09、2016 年 5 月 27 日.
- [7] **福島 浩晃**, 内田 寛, 舟窪 浩, 河東田 隆, 西田 謙: “マイクロラマン分光法を用いた ZnO 単結晶及び粉末の酸素欠陥評価”, 第 36 回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル (2016 年 10 月 13~14 日)、2P-11、2016 年 10 月 14 日.