

レーザラマン分光法による PbTiO_3 膜のドメイン生成過程のその場観察

河東田隆* 平木昭夫**

*高知工科大学 工学部, **総合研究所

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

E-mail: * katoda.takashi@kochi-tech.ac.jp, ** hiraki.akio@kochi-tech.ac.jp

要約: 強誘電体 PbTiO_3 (PT)膜におけるドメイン構造は強誘電特性を決定づける最も重要な構造である。ドメイン構造は、製膜直後の初めての冷却過程において形成されるがその形成メカニズムは不明なままである。本研究は、レーザラマン分光その場観察成長装置を用いて、PT 膜の製膜直後から初めての冷却過程における PT 膜の応力緩和過程を観測し、ドメイン構造生成メカニズムの解明を試みた。製膜直後の PT 膜は、基板と格子緩和し、擬立方晶となっていた。その後キュリー点(相転移点)まで冷却する事により基板との熱膨張係数の違いにより圧縮応力が PT 膜中に蓄積する事が分かった。そして、キュリー点を超えると、正方晶に相転移が起こり、PT 膜の応力は緩和する。そして再び基板との熱膨張係数差により、室温まで引っ張り応力が蓄積することが分かった。

1. はじめに

鉛系酸化物強誘電体チタン酸鉛(PbTiO_3 ; PT)はペロブスカイト構造を持ち大きな焦電、圧電及び強誘電特性を示す優れた電子材料である [1-4]。これらの特性は PT 中のドメイン構造と密接に関係があることが知られている。その為、ドメイン生成過程の把握が材料の物性制御及び信頼性確保において非常に重要となる。一般的なドメイン生成過程の理解として、ドメインは製膜直後の最初の1回目の降温過程において応力緩和することにより生成することが知られている [5,6]。製膜後の降温過程における PT 膜の応力の蓄積・緩和過程の模式図を図1に示す。この応力の蓄積・緩和過程は計算及び、

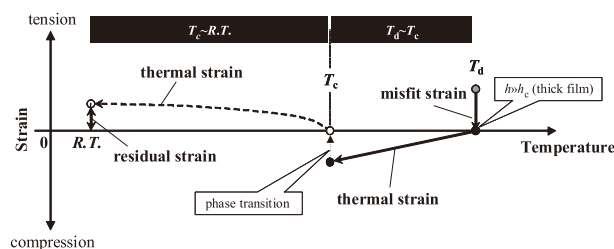


図1 PT膜の製膜後最初の応力蓄積・緩和過程の模式図

一度、降温した膜を再び昇温し、測定することにより得られた知見である [7]。その為、本当の製膜直後の降温過程における膜の挙動は不明なままである。既往の研究としては、アメリカの研究グループがシンクロトロンを用いたその場観察 X 線回折(XRD)により PT 極薄膜(数原子層)において 180 度ドメインの生成過程を観測したものがあるだけである [8, 9]。しかし、実験設備として超大型のシンクロトロンを用いる上に、極薄膜のこの研究は完全歪み系における実験である。実際の不揮発性メモリー (FeRAM) や MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスに用いられている膜厚は、数 100 nm から数 μm 程度を必要としている場合が多く、既往の研究からは実際のデバイスにおいて用いられている膜の応力等の知見は得られない。さらに、X 線では逆格子像測定等を行って応力に関する情報を得るには長時間が必要となる。ラマン分光法は、レーザ光をプローブとして用いるため、非破壊・非接触、雰囲気依存性のない特徴を持っている。また、結晶構造変化に対し非常に敏感であることから、応力の蓄積・緩和や相転移に関して重要な情報を得ることができる [10]。これらの特性を生かし、製膜直後の様子を測定するその場観察を行うことが可能である [11]。

本研究は、MOCVD (metal organic vapor phase

epitaxy) 法を用いて作成した PT 膜の初めての降温過程をレーザラマン分光法で直接観察し、応力の蓄積・緩和過程(ドメインの生成過程)を明らかにする事を目的に行った。

2. 実験方法

PT 膜は、(100)MgO 基板上に MOCVD 法を用いて堆積させた。原料には $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 及び高純度酸素を用いた。製膜温度は 560°C とし、膜厚は $1\ \mu\text{m}$ と固定した。結晶の組成、膜厚、結晶性は製膜後、降温して蛍光 X 線分光測定、DEKTAK、XRD 測定を行い測定した。降温時の応力蓄積・緩和過程は、その場観察レーザラマン分光法を用いて行った。図 2 にその場観察ラマン分光装置(MOCVD とラマン分光器の複合装置)の模式図を示す。レーザラマン分光装置にレニショーSYSTEM1000 を用いた。励起光にアルゴンの

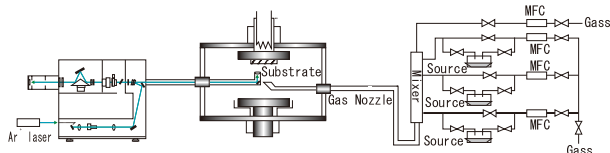


図2 ラマン分光その場観装置の模式図

$514.5\ \text{nm}$ を使い、測定時間は $1\ \text{min.}$ として測定を行った。その場観察測定のシーケンスを図 3 に示す。製膜直後より、降温過程のその場においてラマンスpekトルの観察を行う。そして、熱過程による応力の蓄積・緩和過程に履歴があるか調べるために、再び昇温及び高温を繰り返し、その場観察を行った。キュリー温度(相転移点)は、PT のソフトモードである $E_1(\text{ITO})$ モードが凍結する温度とした。

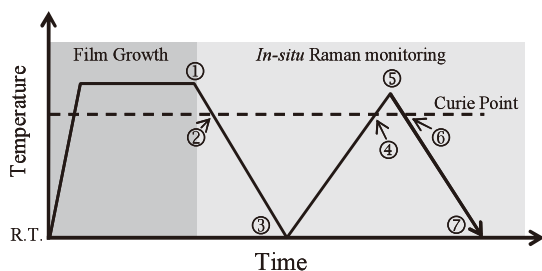


図3 PT膜の降温・昇温過程におけるその場観察ラマン分光の測定シーケンス

3. 実験結果及び考察

図 4(a) - (c)に PT 膜の最初の降温及び昇温・再降温過程のラマンスpekトルを示す。図 4(a)のラマンスpekトルより製膜温度では PT 膜は PT 膜と基板との格子不整合により擬立方晶となっていることが分かった。降温す

ると擬立方晶の T1u 及び T2u モードが正方晶の A1、B1 及び E モードに分離していく様子が分かる [12]。

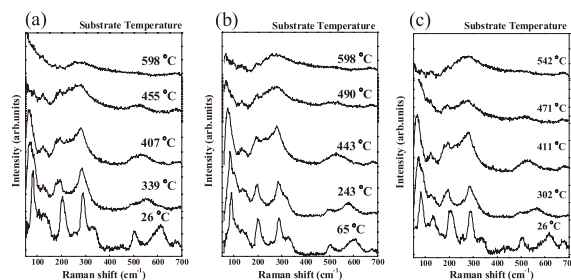


図4 PT膜の降温・昇温過程におけるその場観察ラマンスpekトル
(a) 製膜後最初の降温過程, (b) 昇温過程, (c) 再昇温過程

つまり、キュリー点を通り、立方晶から正方晶に相転移していることを示している。この時初めて PT 膜中に a 及び c のドメイン(基板に対し平行な分極軸を持つドメインを a ドメイン、垂直方向の分極軸を持つドメインを c ドメインと言う。)の構造が発生したことが分かる。室温では、単相の正方晶 PT 膜が得られる。再加熱、再冷却をしたその場観察ラマンの測定結果をそれぞれ Fig. 4(b)、Fig. 4(c)に示す。昇温及び再降温過程においてラマンスpekトルの温度変化は、最初の降温過程における変化と大きな違いは見られなかった。このことは、2 回目以降の昇温・降温でも異相等は発生しないことを示している。

図 5(a)に降温及び昇温過程の温度に対する $E_1(\text{ITO})$ モードの変化を示す。同時にリファレンスとして単結晶 PT の $E_1(\text{ITO})$ モードの温度変化も示す [13]。高温になるに従って、 $E_1(\text{ITO})$ モードは、ソフト化し、相転移を越えることで凍結する [14]。この点がキュリー温度である。再昇温、再降温におけるキュリー温度は、初めて降温した時のキュリー温度に比べ 30°C 低くなっていることが分かった。この結果は、PT 膜の最初の降温過程は、2 回目の以降の昇温・降温熱過程とは異なっていることを示唆している。また、PT 単結晶では、図 5(a)に示すように、温度が高くなるに従って低波数にシフトする同様の挙動を示すが、 $E_1(\text{ITO})$ モードの周波数が PT 膜との間に差があることが分かった。PT 単結晶中には、残留歪みは無いので、この周波数の差は、PT 膜に内在する残留応力を表す。そこで、温度に対する残留応力変化を明らかにする為に PT 膜の $E_1(\text{ITO})$ から単結晶 PT の $E_1(\text{ITO})$ を引いた差を図 5(b)に示す。数字の正方向は PT 膜に圧縮応力が印加されていることを示し、負の方向は引っ張り応力が印加されていることを示す。また、室温における $E_1(\text{ITO})$ モードの変化より応力の大きさを見積った結果を右の軸に示す。図 5(b)に示す様に、降

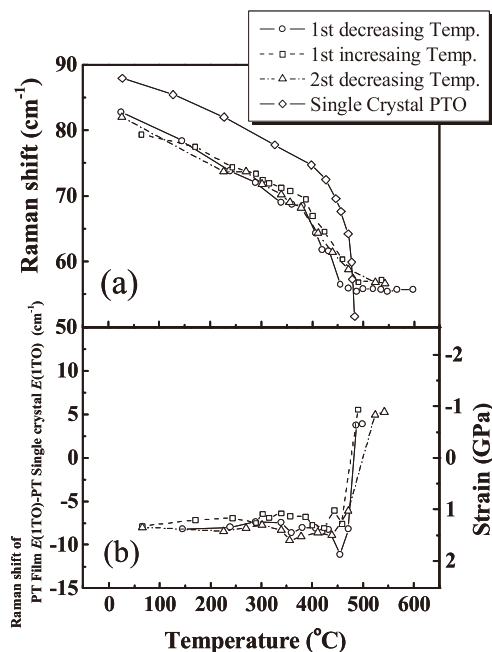


図5 温度に対するPT膜の降温・昇温過程における
(a) $E(1TO)$ モードの周波数変化と(b) 単結晶PTと
薄膜PTの $E(1TO)$ モードの周波数差の変化

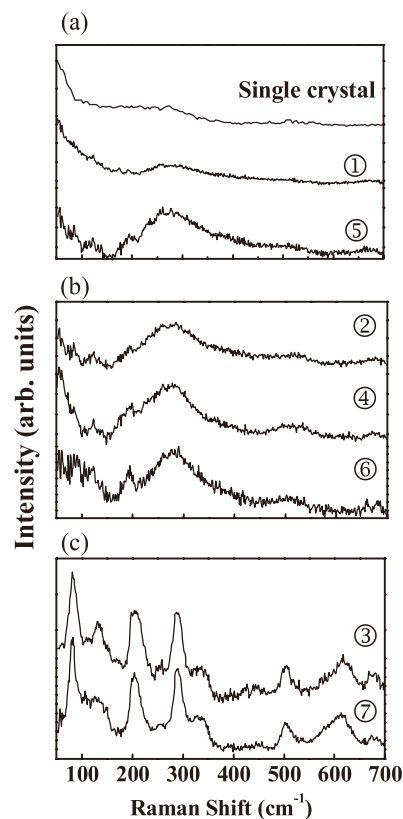


図6 各温度に対するPT膜のその場観察ラマンスペクトル

温過程においてキュリー点前後で急激な引っ張り応力から圧縮応力への大きな応力の変化が見られた。更に温度を下げると残留応力はほぼ一定になった。昇温、再降温においても同様の応力過程が観測された。

初めて、昇温、再降温した時のPT膜のキュリー温度以上、キュリー温度付近及び室温での結晶状態を詳細に調べる為に、各温度領域におけるラマンスペクトルを並べて比較する。図6(a)にキュリー温度以上(図3の①及び⑤)、(b)にキュリー点付近(図3の②、④及び⑥)、(c)キュリー点以下(図3の③及び⑦)でのラマンスペクトルを示す。図6(a)においてキュリー温度以上では、製膜直後及び昇温後のラマンスペクトルからPT膜は擬立法晶をしていることが分かる。しかし、一度室温まで基板温度を下げたPT膜は、製膜温度と同じキュリー温度以上まで再昇温させてもより多くの応力が残留していることが分かる。図6(b)より初めて及び昇温及び再降温過程におけるキュリー温度付近のラマンスペクトルの形状に大きな違いは無く、同じ結晶状態であることが分かった。しかし、初めての降温過程のPT膜は、2回目以降の熱過程に比べ応力が残留していることが分かった。図6(c)においてPT膜は、室温では熱過程に依存せず同じスペクトルを示し、残留応力もほぼ同じ状態であることが分かった。

以上の結果を図7にまとめて示す。まず、格子不整合による応力は、製膜直後すぐに緩和する。そして、降温

により基板と立方晶PT膜の熱膨張係数の差により応力が蓄積する。キュリー温度で、立方晶から正方晶へ構造相転移しドメイン構造ができる。同時に蓄積した応力が緩和するが、更に降温すると基板と正方晶PT膜の熱膨張係数の差により再び応力が蓄積する。室温まで冷却したPT膜を昇温すると、降温過程と逆の過程をたどる。しかし、キュリー温度は、初めての降温過程に比べ若干低く、また膜中の応力は初めての降温過程に比べ小さくなる。しかしキュリー温度以上では、製膜直後に比べ残留応力が多く残る。そして、2回目以降の降温過程では、昇温過程逆過程をたどる。

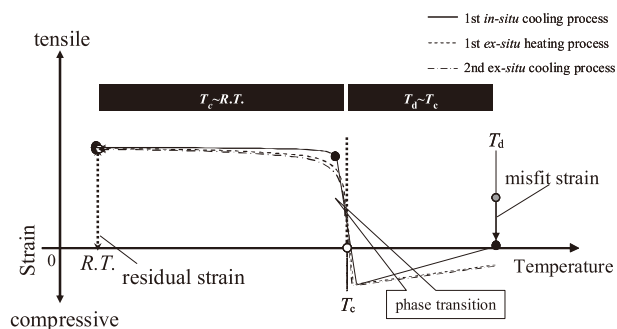


図7 PT膜の降温・昇温過程における応力の蓄積・緩和の様子

4. まとめ

その場観察ラマン分光装置を用い、不明であった製膜後初めての降温過程における応力の蓄積・緩和過程を明らかにし、PT 膜中に初めてドメインが形成される過程を明らかにした。格子不整合により発生した応力は、製膜直後すぐに緩和し、熱過程においては基板と PT 膜の熱膨張係数により発生する残留応力の蓄積・緩和が起こっていることが分かった。更に初めての降温過程と2度目の昇温・降温過程ではその応力の状態に変化があり、キュリー温度が若干異なっていることが分かった。これら、応力の変化の詳細な情報は、今後ドメイン生成過程の制御を行う上において非常に重要な情報となる。また、同時にこの観測を可能としたラマン分光その場観察測定は、非常に有用なその場観察手段であることが分かった。

References

1. J.S. Wright and L.F. Francis, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1712.
2. M. Okuyama, H. Seto, M. Kojima, Y. Matsui, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (Suppl. 22-1) (1983) 465.
3. R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, I. Ueda, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5868.
4. K. Ohtani, M. Okuyama, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (Suppl. 23-1) (1984) 133.
5. M. Otsu, H. Funakubo, K. Shinozaki and N. Mizurani, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **14B** (1994) 1655.
6. H. Funakubo, M. Otsu, K. Shinozaki and N. Mizurani, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 629.
7. K. Lee, H. Yi and W.-H. Park, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 051615.
8. D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss and C. Thompson, *Science*, **304** (2004) 1650.
9. M. V. Ramana Murty, S. K. Streiffer, G. B. Stephenson, J. A. Eastman, G.-R. Bai, A. Munkholm and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 1809.
10. S. Yokoyama, H. Morioka, Y. K. Kim, H. Nakaki, H. Funakubo, K. Saito, K. Nishida and T. Katoda, *J. Mater. Res.*, **22** (2007) 1551.
11. K. Nishida, K. Morisawa, A. Hiraki, S. Muraishi, T. Katoda, *Appl. Surf. Sci.*, **159 - 160** (2000) 143.
12. C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S-K Chin and D. J. Lam, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 10160.
13. Y. I. Yuzyuk, R. Farhi, V. L. Lorman, L. M. Rabkin, L. A. Sapozhnikov, E. V. Sviridov and I. N. Zakharchenko, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 452.
14. G. Burns and B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970) 167.

In-situ observation of domain creation in PbTiO_3 with laser Raman spectroscopy

Takashi Katouda* and Akio Hiraki**

*Faculty of Engineering, Kochi University of Technology

**Research Institute, Kochi University of Technology
Tosayamada, Kami-city, Kochi 782-8502 JAPAN

E-mail: *katoda.takashi@kochi-tech.ac.jp, **hiraki.akio@kochi-tech.ac.jp

Abstract: The first cooling process after PbTiO_3 (PT) film deposition is most important for linking domain formation to ferroelectric properties. However, there are few reports for first domain formation during the first cooling after deposition. Raman spectroscopy was applied for the “*in-situ*” monitoring of the first cooling process of PT film prepared by metal organic vapor deposition. The processes of strain accumulation and relaxation during the cooling are revealed for the first time. The misfit strain was released after PT deposition above the Curie temperature. The thermal strain caused by the difference in thermal expansion between the PT film and substrate was also released around the Curie temperature, and it was suddenly accumulated again with domain formation. These results have provided the origin of domain formation and a way to control the domain formation in PT film.