

平成 21 年 4 月 23 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900117

研究課題名（和文） エルビウム添加強誘電体薄膜の作製と圧電効果を用いた発光制御

研究課題名（英文） Fabrication of Er-doped Ferroelectric Thin Films and the PL Modulation by Electric Field Application

研究代表者 森本 章治 (MORIMOTO AKIHARU)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号： 60143880

研究成果の概要：  $\text{LiNbO}_3$ (LN)は優れた圧電性、電気光学特性を持つ強誘電材料として知られており、光導波路などに利用されている。本研究では光変調器への応用をめざし、LNの圧電性と Er の発光特性を組み合わせる Er の発光の制御を試みた。また、大きな自発分極を有する新しい強誘電体・圧電体である  $\text{BiFeO}_3$ (BFO) についても、同様の Er 添加を試みその発光特性を調べた。実際には、PLA 法によって作製した Er:LN 薄膜に外部電界を印加し、PL の変化を測定した。その結果、Er:LN において外部電界を印加することによる PL の強度の増加を確認した。交番電界印加による PL 強度の変調スペクトルの測定に成功した。また、Er を BFO 薄膜に添加した Er:BFO 薄膜において、PL 発光の観測に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野： 希土類形態制御

科研費の分科・細目： 希土類形態制御

キーワード： 希土類、Er、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、パルスレーザーアブレーション堆積法、PL 電界変調

## 1. 研究開始当初の背景

我々は希土類元素である Er を添加したアモルファスシリコンでの欠陥の役割を明らかにしてきた。一方、我々はパルスレー

ザアブレーション法による薄膜堆積法 (PLD 法) における薄膜堆積の基礎過程から高品質なエピタキシャル酸化物薄膜作製への応用までの PLD 研究を行ってきた。実

際に高誘電体薄膜や  $\text{LiNbO}_3$  (LN) 薄膜光導波路の研究を行い多くの成果をあげてきた。

アモルファスシリコン研究では、酸素や窒素を添加したアモルファスシリコン  $\text{a-Si:H}$  に Er をドーピングして、そのフォトルミネッセンス PL 特性と電子スピン共鳴 ESR 特性を調べ、シリコンダングリングボンドを含めた Er の局所環境が、 $1.54 \mu\text{m}$  付近の Er の発光特性に与える影響を明らかにしてきた。一方、これまで PLD 法により、これまでに LN を含めた高品質酸化物薄膜の作製を実施してきた。最近では、高品質な Er 添加 LN 薄膜の作製に成功し、さらに LN 単結晶バルクの圧電効果により応力を印加したり、Er 添加 LN 薄膜に直接電界を印加したりして、そのフォトルミネッセンス PL スペクトルの変化を調べてきた。その結果、まだ再現性には乏しいものの、応力や電界印加による PL スペクトルの僅かな変化を見いだした。

強誘電体導波路薄膜に Er を添加した報告はこれまでもあるが、いずれも非線形光学効果を用いた高調波発生に着目したもので、Er の発光を圧力印加や圧電効果で制御しようという試みはない。

## 2. 研究の目的

本研究は、導波路材料かつ圧電体である  $\text{LiNbO}_3$ (LN)薄膜にエルビウム Er を添加して、異種格子定数の薄膜の積層化による静的でマクロな応力印加によりその局所環境を静的に変化させ発光機構を探ると共に、圧電体を用いた動的でマクロな応力あるいはミクロな非対称強誘電的歪み印加により、その発光を電氣的に制御し、応用しようというものである。また、アモルファスシリコン中の発光とも比較検討する。

## 3. 研究の方法

基板に単結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 、ターゲットに Er-doped LN( $\text{Er}_2\text{O}_3 : 1 \text{ mol}\%$ )を用いて PLA 法で (001)配向 Er-doped LN 薄膜試料を作製した。次に薄膜試料の表面に幅  $0.5\text{mm}$  のギャップを付けた Au の外部電界印加用プレーナ型電極を真空蒸着で形成した。この薄膜試料の(001)面に対し水平方向に電界 ( $14\text{kV/cm}$ )を印加し、励起光に Ar+レーザ ( $488 \text{ nm}$ ) を使用した PL 測定を行った。

## 4. 研究成果

静電界の有無による PL スペクトルの変化を調べたところ、静電界が印加された状態でも PL スペクトルの形状に大きな違いは見られないが、電界印加により強度が増加した。電界誘起 PL スペクトル変化を検証するために、PL 強度のピーク波長 (約  $1530\text{nm}$ ) において印加電界の変化に対する PL 強度の変化を測定した。その結果、電圧印加に応じて PL 強度が明瞭に増加しているのが確認出来た。また PL 強度の変化が印加電界の極性に依存せず、電界強度の絶対値に依存し、PL 強度が印加電界の 2 倍の周波数で変化していることが確認出来た。これより、この PL 強度変化は電界の一乗に比例する圧電効果によるものではなく、電界の二乗に比例する電歪効果に起因するものではないかと考えられる。

これまでは試料に対し断続的ではあるが直流的な電界を印加して PL の振る舞いを測定してきたが、次に試料に対し交番電界を印加してこの PL の変化を測定することが出来るか試みた。測定は試料に方形波、あるいは正弦波の交流電圧を印加し、試料に印加した交番電界と同じ周波数の信号を PL 信号の中からロックイン増幅して取り

出し、PL 変調スペクトルとして測定することで行った。異なる周波数での 0 to 700V の方形波印加における PL 変調スペクトルを測定したところ、10Hz の交流印加においてレーザ強度変調スペクトルとほぼ同形の PL 変調スペクトルの測定に成功した。しかしながら、この PL 変調スペクトルは印加電界周波数の上昇に伴い、スペクトル強度の急激な減少が生じた。これは電界の変化に対する PL 強度変化の応答が遅く、周波数が増加すると電界の変化に PL 強度の変化がついていけなくなるためだと考えられる。

次に大きな電界印加を目的として、サンドイッチ型で作製した Pt/Er:LN/Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造に対し電界印加を試みた。電界を印加した際に PL 強度の大きな減衰が生じ、プレーナ構造を用いた電界印加の際に測定された PL の変化とは全く逆の変化であった。電界印加時に大きなリーク電流が流れているのが確認されたことから、この PL 強度減少はリーク電流による発熱が原因で温度消光が生じているためだと考えられる。

最後に、サンドイッチ型構造でもリーク電流が抑制され、良好な強誘電特性が得られている Nd,Mn 共添加 BFO 薄膜への Er 添加を試みた。Er 添加 BFO 薄膜 (Nd,Mn 無添加) の PL スペクトルを測定したところ、LN 薄膜と同等の PL スペクトルが得られた。しかし、リーク電流の抑制のための Mn を添加することにより、PL 強度の大きな減衰が観測された。これは Er の PL 発光がホストの磁気特性の影響を受けていることを示唆する。なお、サンドイッチ型の強誘電体・高誘電体キャパシタ作成にはバッファ層や電極の選択が極めて重要であることも確認した。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. T. Kawae, H. Tsuda, H. Naganuma, S. Yamada, M. Kumeda, S. Okamura, and A. Morimoto, “Composition dependence in BiFeO<sub>3</sub> film capacitor with suppressed leakage current by Nd and Mn co-substitution and their ferroelectric properties”, Japanese Journal of Applied Physics 47 (2008) 7586 査読有.
2. S. Nakata, S. Nagai, M. Kumeda, T. Kawae, A. Morimoto and T. Shimizu “Etching rate, optical transmittance and charge trapping characteristics of Al-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film fabricated by RF magnetron co-sputtering” Journal of Vacuum Science and Technology B 26 (2008) 1373 査読有.
3. S. Takahara, A. Morimoto, T. Kawae, M. Kumeda, S. Yamada, S. Ohtsubo, and Y. Yonezawa, “Fatigue-resistant epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> capacitors on Pt electrode with ultra-thin SrTiO<sub>3</sub> template layers”, Thin Solid Films 516 (2008) 8393 査読有.
4. T. Y. Kim, T. Kawae, N. Ikegami, S. Yamada, Y. Yonezawa, K. Takahashi, A. Morimoto and M. Kumeda, “Effect of Microstructure and Crystalline Orientation of Pt Single- or Pt/Ru Bilayer Electrodes on the Work Function and Leakage Current on SrTiO<sub>3</sub> Capacitors”, Japanese Journal of Applied Physics 47 (2008) 6374 査読有.
5. T. Kawae, H. Tsuda, and A. Morimoto, “Reduced leakage current and ferroelectric properties in Nd and Mn codoped BiFeO<sub>3</sub> thin films”, Applied Physics Express 1 (2008) 051601 査読有.
6. T. Kawae, H. Tsuda, M. Shiimoto, S. Yamada, M. Nagao, A. Morimoto and M. Kumeda, “Fabrication of BiFeO<sub>3</sub> Thick Films by a Simple Liquid-Phase Epitaxial Growth Technique”, Japanese Journal of Applied Physics 47 (2008) 237-239 査読有.

〔学会発表〕(計 1 件)

1. T. Kawae, H. Tsuda, H. Naganuma, S. Yamada, M. Kumeda, S. Okamura and A. Morimoto, “Suppression of leakage current in BFO film capacitor by Nd and Mn co-substitution and their ferroelectric properties”, The 25th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA-25), Kyoto, Japan, 2008, May 30.

〔図書〕(計 3 件)

1. 薄膜ハンドブック(第2版), 2008, オーム社(東京), 日本学術振興会 薄膜第131委員会, 1.1 真空蒸着, 1.1.4 イオンや励起種を用いた蒸着, (3) レーザアブレーション, p.38-39, 森本章治, 他執筆者 332名
2. 薄膜ハンドブック(第2版), 2008, オーム社(東京), 日本学術振興会 薄膜第131委員会, 1.2 スパッタリング, 1.2.1 はじめに, p.44-44, 森本章治, 他執筆者 332名
3. 薄膜ハンドブック(第2版), 2008, オーム社(東京), 日本学術振興会 薄膜第131委員会, 1.2 スパッタリング(編集), p.44-82, 森本章治, 他編集委員 24名

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

1. 川江 健, 森本章治, 津田 尚、「強誘電体材料及び圧電体」、特願 2008-074105、(出願人: 国立大学法人金沢大学, 出願日 2008 年 3 月 21 日)

〔その他〕

(新聞発表)

1. 北國新聞 2008 年 9 月 9 日付け「鉛使わず高性能メモリー」森本章治・川江 健

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森本章治 (MORIMOTO AKIHARU)  
金沢大学・電子情報学系・教授  
研究者番号: 60143880

(2) 研究分担者

川江 健 (KAWAE TAKESHI)

金沢大学・電子情報学系・助教  
研究者番号: 30401897

(3) 連携研究者

久米田稔 (KUMEDA MINORU)

金沢大学・電子情報学系・教授  
研究者番号: 30019773