

ゾルーゲル法による鉛複合ペロブスカイト 薄膜の合成と光学的性質

京都大学化学研究所 横尾俊信, 橋本忠範
石橋恵二

Preparation and Optical Properties of Pb-Complex Perovskite Films by the Sol-Gel Method

Toshinobu Yoko, Tadanori Hashimoto
and Keiji Ishibashi

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

The Preparation Process of single phase perovskite films on glass substrates by sol-gel method has been investigated and several optical properties of the resultant transparent PFN films have been examined. The refractive index at 633nm of PFN perovskite films is as large as 2.409, which is larger than pyrochlore films by 0.14-0.16 at any wavelength. The $\chi^{(3)}$ of PFN films is estimated as 7.5×10^{-12} esu, which is the second largest value among oxides so far obtained. The $\chi^{(3)}$ of pyrochlore films is estimated as 2.8×10^{-12} esu, which is one-third as small as that of PFN film.

1. 緒言

鉛系複合ペロブスカイトの多くは散漫なキューリー点を示す強誘電体あるいは反強誘電体であり、relaxor と呼ばれているが、その高い誘電率と低温焼結性のため優れた高誘電体材料として注目を集めている。¹⁻³⁾ また、これらの化合物はそれらの組合せによりさらに特性の改善が可能であることが知られている。さらに、透光性のある強誘電体は電気光学効果を示すことから非線形光学材料としても重要な材料であると期待される。

鉛系の複合ペロブスカイトの許容係数“tolerance factor”は一般に小さいため、誘電

率の低いパイロクロアが析出し易く、単相のペロブスカイト薄膜を得るのが非常に難しい。非線形光学特性などの光学的応用のためには、光学的に透明なガラス基板上に薄膜を形成する必要があるが、鉛はガラスと反応し易いため、ガラス基板上でのペロブスカイト薄膜の形成はより一層困難なものと予想される。ところで、ゾルーゲル法は、低温合成が可能、分子レベルでの混合が容易などの特長を有するため、上述のようなペロブスカイト薄膜の合成には最適であると考えられる。³⁻¹²⁾ そこで本研究では、ゾルーゲル法により鉛複合ペロブスカイト $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 薄膜をガラス基板上に合成するためのプロセスを確立し、併せてその光学的性質の評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

薄膜の調製：Nb, Fe源には $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ用いた。Pb源にはアルコキシド $\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 又は酢酸塩 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた。溶媒には2-メトキシエタノール($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)を用いた。また、鉛のアルコキシドの溶解度を増すために一部の溶液にはアセチルアセトンを追加した。コーティング膜は、ディップコーティング法により得た。基板にはシリカガラス又は無アルカリガラスを用いた。表1に調製した7種類の溶液の化学組成を示す。溶液1ではPb源にアルコキシドを用い、残りの溶液全てには酢酸塩を用いた。溶液2, 3, 4, 6, 7では結晶水をそのまま残し、溶液5では2-メトキシエタノールに溶解後、120℃で1時間ほど加熱して脱水処理した。溶液7は鉄を含まないパイロクロアの組成である。溶液1-3では10%鉛過剰、溶液4, 5では20%鉛過剰、溶液6は化学量論組成である。必要な膜厚の薄膜を得るためにコーティング操作を5~10回繰り返した。コーティング毎にゲル薄膜を300℃で10分間熱処理し、その後、600℃の温度で0.5時間熱処理を行った。図1に本実験のフローチャートを示す。

薄膜のキャラクタリゼーション：X線回折装置により析出結晶相の同定を行ない、薄膜の結晶化挙動を調べた。エリプソメーターにより500-1000nmの波長範囲での屈折率の波長依存性及び薄膜の測定を行った。分光光度計により

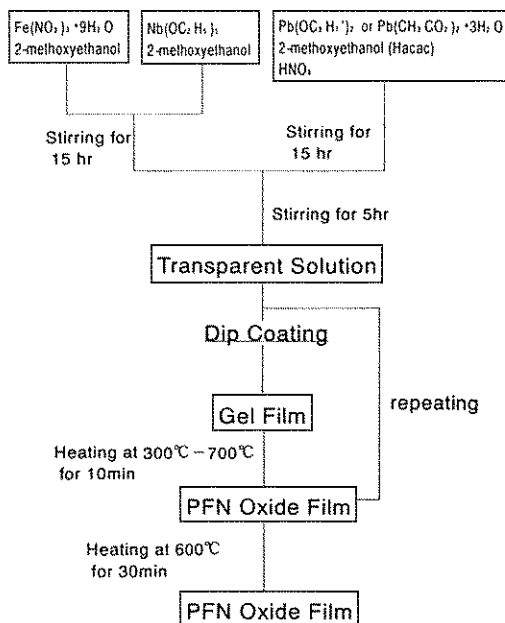


Fig.1 Flow chart for preparing PFN coating films

200-2000nmの波長範囲で吸収スペクトルの測定を行った。1900nmのレーザー光を励起光源に用いて第3高調波発生 (THG)法により3次の非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の評価を行った。

3. 結果および考察

(1) 結晶化挙動：

図2(a)、(b)には溶液1, 2から作製したペロブスカイト組成の薄膜を各温度で熱処理した後に析出した結晶相を示す。X線回折パ

Table 1 Chemical compositions of PFN coating solutions in molar ratio.

chemicals / solutions	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1.1	-	-	-	-	-	-
$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	1.1	1.1	1.2	1.2	1	3.6
$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	4
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	70	70	70	70	70	70	220
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	10	10	-	-	-	-	-
HNO_3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
H_2O	7.8	7.8	7.8	8.1	4.5-8.1	7.5	10.8

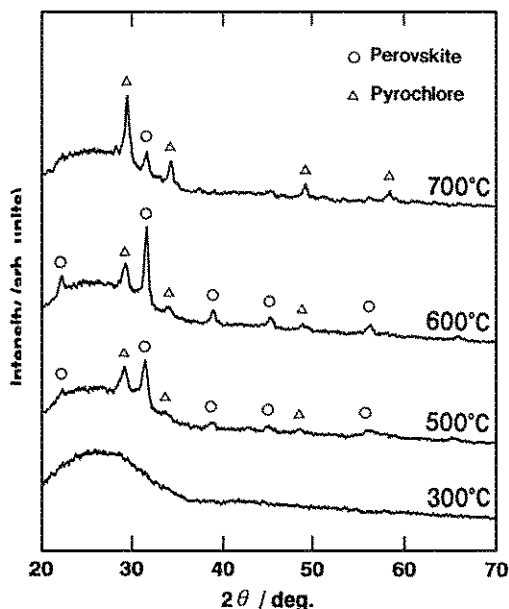


Fig. 2a Crystallization behavior of PFN films prepared from solution 1

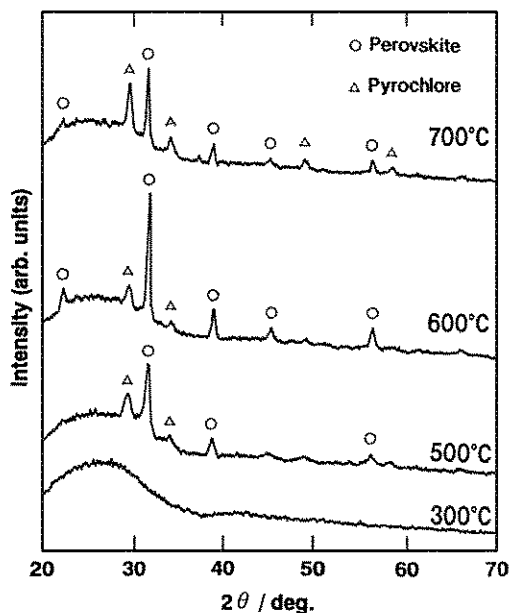


Fig. 2b Crystallization behavior of PFN films prepared from solution 2

ターンからペロブスカイト相の割合を次式より求め、その結果を熱処理温度の関数として図3に示す。

$$\%Pe = \frac{I \{Pe(110)\}}{I \{Pe(110)\} + I \{Py(222)\}}$$

図3より明らかなように鉛の原料として酢酸

塩を用いた方がアルコキシドを用いた場合よりも高くなっている。この理由として以下のことが考えられる。すなわち、アルコキシドを原料に用いた場合、図4に示すようなPb、Nbのみから成る超大型の錯クラスター $Pb_8O_4(OEt)_4 [Nb(OEt)_5]_4$ が生成し^{1,2)}、パ

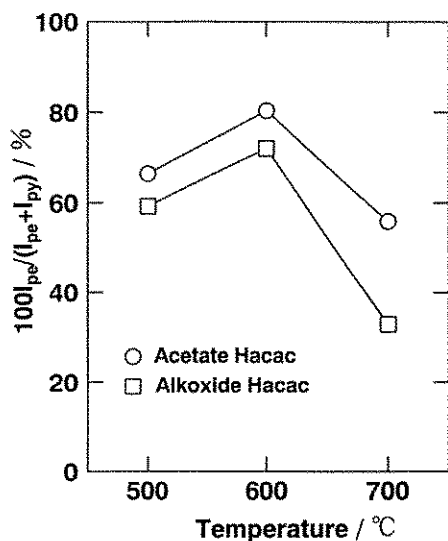


Fig. 3 Fraction of perovskite phase in PFN films prepared from solutions 1 and 2

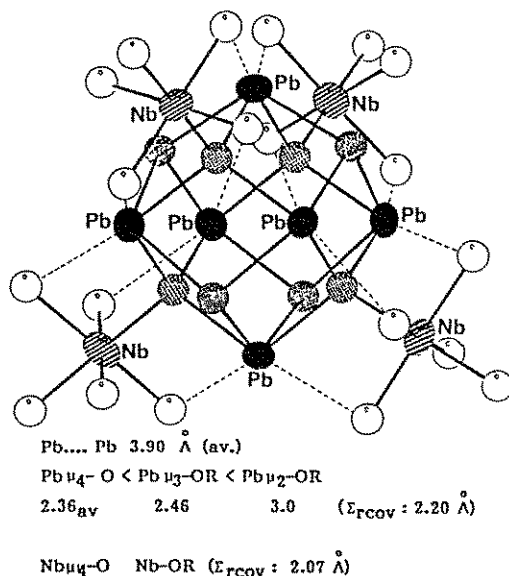


Fig. 4 Structure of macro cluster $Pb_8O_4(OEt)_4 [Nb(OEt)_5]_4$ ^{1,2)}

イロクロア相の析出が促進されるものと考えられる。また、熱処理温度としては、600℃が最適であることが分かった。700℃では鉛の蒸発又は基板との反応が顕著になるためである。

図5は、溶液3から (a)無アルカリガラスおよび (b)シリカガラス基板上に作製したPFN薄膜の結晶化挙動を示す。無アルカリガラスを基板に用いた方がペロブスカイトの割合は高くなっている。すなわち、無アルカリガラスはアルカリ土類金属を多量に含むため塩基度が高く、そのためPbO との反応が抑制されるものと考えられる。また、5回コーティングよりも10回コーティングの方が、換言すれば膜厚の厚い方が、ペロブスカイト相の割合が圧倒的に高くなっている。膜厚の厚い方が、Pbの蒸発、基板との反応などにより失われることによる影響が少なくなるからであろう。図3と5を比較すると溶液3を用いた方がペロブスカイトの割合が圧倒的に高い。溶液2との違いはアセチルアセトンを含まないことであるが、このことはアセチルアセトンが PFN ペロブスカイト相の生成を阻害する可能性があることを示唆している。

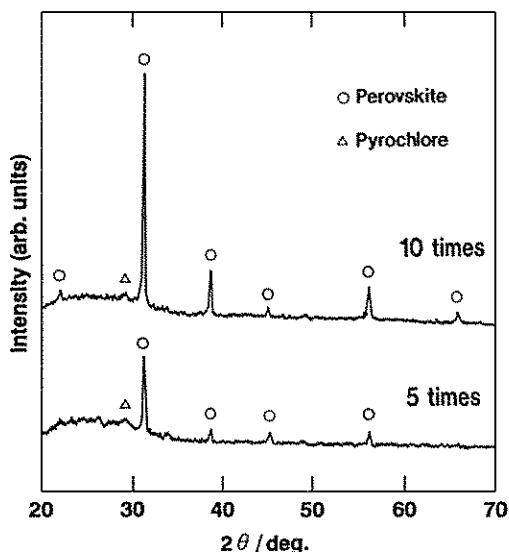


Fig. 5a Crystallization behavior of PFN films prepared from solution 3 on the non-alkali glass substrates.

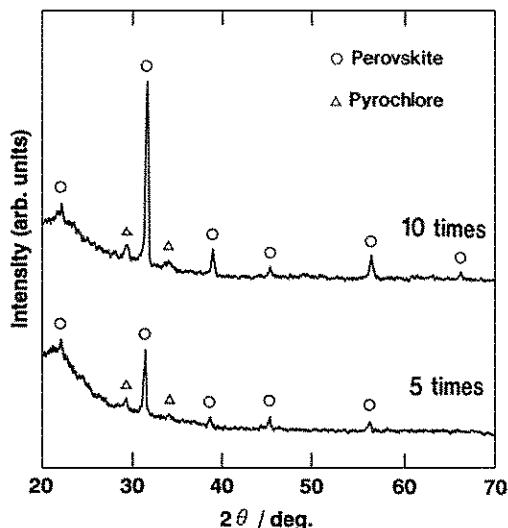


Fig. 5b Crystallization behavior of PFN films prepared from solution 3 on the SiO₂ glass substrates.

図6には上からそれぞれ溶液5、6、7からシリカガラス基板上に作製したPFN 薄膜の結晶化挙動を示す。コーティング回数は10回、コーティング毎に 600℃、10分間熱処理した。それぞれ (a)ペロブスカイト単相、(b)ペロブスカイト+パイロクロア混合相、(c)パイ

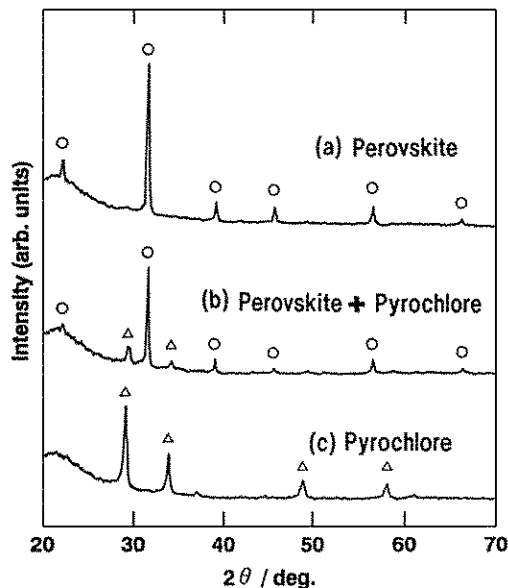


Fig. 6 X-ray diffraction peak patterns of PFN films on the SiO₂ glass substrate prepared from solutions (a)5, (b)6 and (c)7

ロクロア単相となっている。鉛を20%過剰に含むが、溶液5からシリカガラス上にはほぼ単相のペロブスカイト薄膜を作製することができた。

(2) 光学的性質

図6に示した(a)ペロブスカイトと(c)パイロクロア相の薄膜を用いて光学的性質のキャラクタリゼーションを行った。

図7にペロブスカイト及びパイロクロア薄膜の光吸収スペクトルを示す。ペロブスカイトの吸収端は、鉄の存在のためパイロクロアよりも長波長にシフトしている。吸収端よりも長波長側で見られるピークは光の干渉によるものである。図8は屈折率の波長依存性を示す。ペロブスカイトの屈折率は全波長域でパイロクロアよりも0.15-0.16も大きい。 α - Fe_2O_3 の屈折率は2.99と酸化物の中で最も大きな値を示す¹³⁾が、 Fe^{3+} の存在によりPFNペロブスカイトの屈折率も大きい。

エリプソメーターにより求めた各コーティング膜の膜厚は、ペロブスカイトでは0.190 μm 、パイロクロアでは0.265 μm であった。パイロクロア相の膜厚が厚いのは、その密度が小さいことに関係していると考えられる。

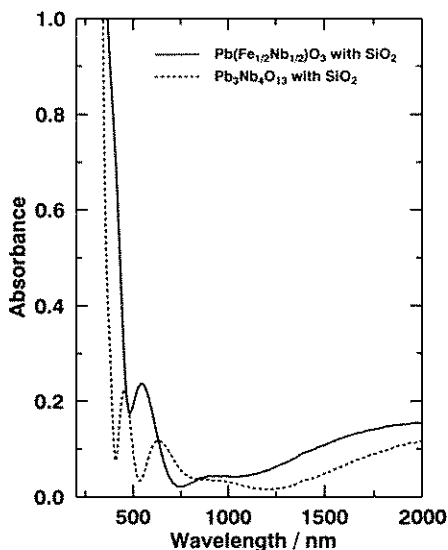


Fig.7 Optical absorption spectra of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite and $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ pyrochlore films.

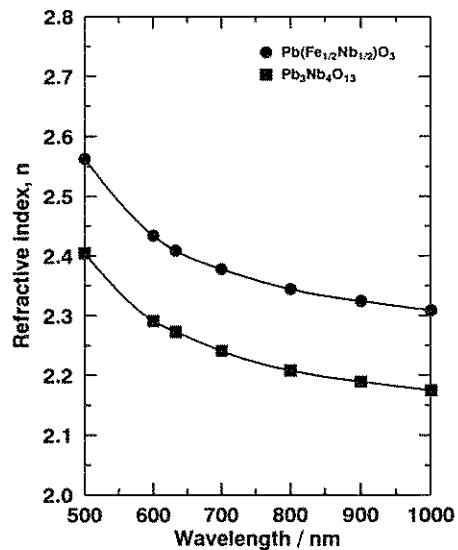


Fig.8 Wavelength dependence of refractive index of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite and $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ pyrochlore films.

図9には(a)ペロブスカイト、(b)パイロクロア、(c)シリカガラス基板のTHGのMaker fringeパターンを示す。各薄膜の3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の値は、ペロブスカイトで $7.5 \times 10^{-12} \text{esu}$ 、パイロクロアで $2.8 \times 10^{-12} \text{esu}$ となり、ペロブスカイトはパイロクロアよりも約3倍大きな値を有することが分かった。

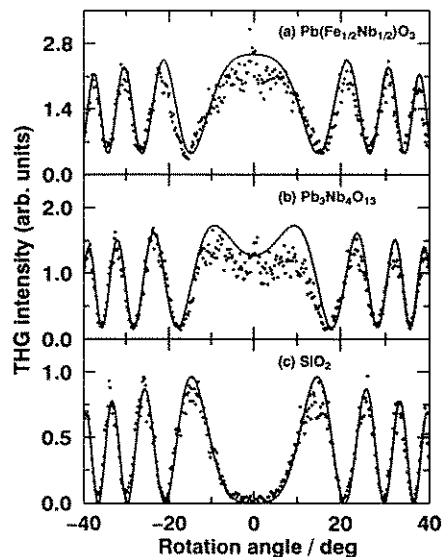


Fig.9 THG Maker fringe patterns of (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN), (b) $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ coating films and (c) SiO_2 glass.

Table 2 Several optical properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite and $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ pyrochlore films.

	n_{633}	n_{1900}	T_{633}	T_{1900}	$E_g(\text{eV})$	I_{THG}/I_s	$\chi^{(3)}$ (esu)
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	2.409	2.265	76.7	70.5	2.6	1.04	7.5×10^{-12}
$\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	2.273	2.133	76.2	78.0	3.1	0.48	2.8×10^{-12}

Subscript s means SiO_2 .

n : refractive index

T : transmittance

E_g : optical band gap

I : THG Intensity

$\chi^{(3)}$: third-order nonlinear optical susceptibility

$\chi^{(3)}$ の算出に必要なパラメーターと一緒にこの結果を表2にまとめて示す。

図10に種々の物質の $\chi^{(3)}$ と屈折率との関係を示す。黒丸は我々の研究室でゾルゲル法により作製した薄膜に対する値である。

$$\chi^{(3)} = \{\chi^{(1)}\}^4 \times 10^{-10} \text{ (esu)} \quad (1)$$

PFN 薄膜はこれまで測定した酸化物薄膜のなかでは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に次いで2番目に大きな $\chi^{(3)}$ を示すことが分かる。屈折率のより大きな TiO_2 (アナタース、ルチル) 薄膜^{1,3)} よりも大きな値を示す。

図11には種々の物質の $\chi^{(3)}$ と光学ギャップ

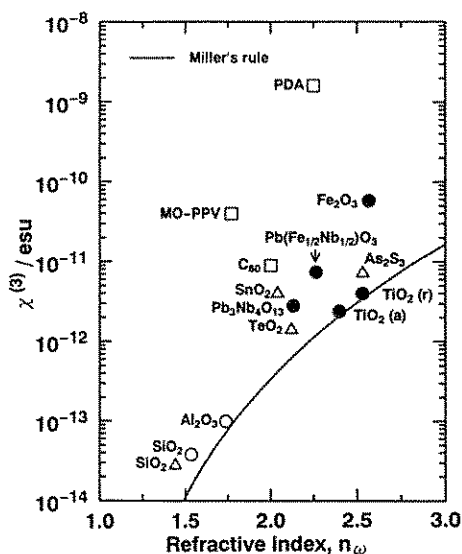


Fig.10 Relation between $\chi^{(3)}$ and refractive index n_ω for various NLO materials.

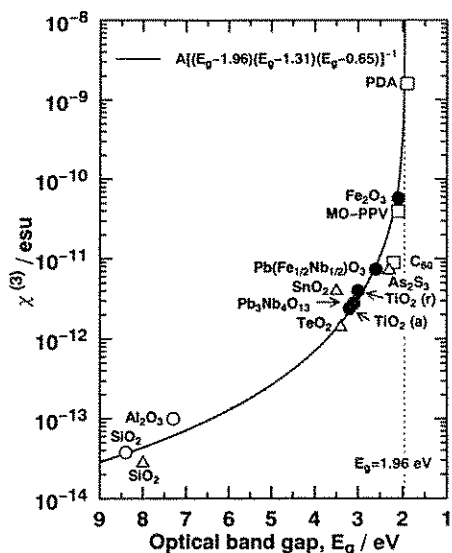


Fig.11 Relation between $\chi^{(3)}$ and optical band gap E_g for various NLO materials.

プとの関係をプロットした。実線は $1.96 \mu\text{m}$ の入射光に対する3光子吸収による仮想励起を考えた

$$\chi^{(3)} = \frac{1.4 \times 10^{-11}}{(E_g - 1.96)(E_g - 1.31)(E_g - 0.65)} \text{ (esu)}$$

なる関係を表す。^{1,2,13)} As_2S_3 および C_{60} を除いて非常によくこの曲線でフィットされることが分かる。すなわちこれらの物質では3光子吸収による仮想励起が3次の非線形光学効果に対して著しく大きな寄与を持つことを示唆している。

まとめ

ゾルゲル法により $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)ペロブスカイト薄膜をシリカおよび無アルカリガラス基板上に析出させるプロセスを研究した。また、作製した薄膜の光学的性質を調べた。得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1)出発原料として $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用い、繰り返しコーティングの熱処理温度を600℃とすることにより、光学的に透明(透過率76% at 633nm)でほぼ単相のPFNペロブスカイト薄膜を得ることができた。
- (2)PFNペロブスカイト薄膜の633nmでの屈折率は2.409と非常に大きく、また $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ パイロクロア相よりもいずれの波長でも0.14-0.16大きい。
- (3)PFNペロブスカイト薄膜の $\chi^{(3)}$ は 7.5×10^{-12} esuと非常に大きく、これまで測定されている酸化物薄膜の中では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について大きい値を示すことが分かった。参考のために測定した $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ パイロクロア薄膜の $\chi^{(3)}$ は 2.8×10^{-12} esuとペロブスカイト薄膜の3分の1であった。

参考文献

- 1) T. R. Shrout and A. Halliyal, Am. Ceram. Bull., **66**(1987)704
- 2) S. L. Swartz and T. R. Shrout, Mater. Res. Bull., **17**(1982)1245
- 3) L. M. Sheppard, Am. Ceram. Bull., **71**(1992)85
- 4) H. M. Quek and M. F. Yan, Ferroelectrics, **74**(1987)95-108
- 5) K. Okuwada, M. Imai and K. Kakuno, Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989)L1271-73
- 6) K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and K. Kakuno, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990)1153-56
- 7) L. F. Francis, Y. -J. Oh and D. A. Payne, J. Mater. Sci., **25**(1990)5007-13
- 8) L. F. Francis and D. A. Payne, J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991)3000-10
- 9) K. Kang, T. Yoko and S. Sakka, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, **9B**(1991)2182-85
- 10) K. Kang, T. Yoko, H. Kozuka and S. Sakka, SPIE, Sol-Gel Optics II, Vol. 1758 (1992)249-260
- 11) V. E. Wood, J. R. Busch, S. D. Ramaurthi and S. L. Swartz, J. Appl. Phys., **71**(1991)4557-66
- 12) L. G. Hubert-Pfalgraf, R. Papiernik and S. Boulmaaz, "EUROGEL '91", eds. by S. Vilminot, R. Nass and H. Schmidt, Elsevier Science Publishers B. V., (1992) pp. 93
- 13) T. Hashimoto, T. Yoko and S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn., **101**(1993)64
- 14) T. Hashimoto, T. Yoko and S. Sakka, Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**(1994)653