

**PZT 超格子および KNN エピタキシャル薄膜の  
In-Situ 結晶構造変化の観察  
In-Situ Observation of Crystallographic Deformation of PZT Superlattice  
and KNN Epitaxial Thin Films**

神野 伊策<sup>a</sup>, 譚(タン)ゴオン<sup>b</sup>, グォン サンヒョ<sup>a</sup>, 田中 清高<sup>a</sup>, 河田 佳之<sup>a</sup>, 木村 剛基<sup>a</sup>,  
大西 康太<sup>a</sup>, 西門 拓海<sup>a</sup>, 金山 裕一<sup>a</sup>, 伊達 智洋<sup>c</sup>

Isaku Kanno<sup>a</sup>, Goon Tan<sup>b</sup>, Sang Hyo Kweon<sup>a</sup>, Kiyotaka Tanaka<sup>a</sup>, Yoshiyuki Kawata<sup>a</sup>, Goki Kimura<sup>a</sup>,  
Kota Onishi<sup>a</sup>, Takumi Nishikado<sup>a</sup>, Yuichi Kanayama<sup>a</sup>, Tomohiro Date<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 神戸大学, <sup>b</sup> 大阪府立大学, <sup>c</sup> ローム(株)

<sup>a</sup>Kobe Univ., <sup>b</sup>Osaka Pref. Univ., <sup>c</sup>Rohm Co. Ltd.

PZT 圧電薄膜はインクジェットプリンターヘッドや MEMS ジャイロセンサ等の圧電 MEMS デバイスとして注目されており、振動発電素子や音響デバイスへの応用が研究されている。本研究では圧電特性向上の指針を明らかにする手法として、逆圧電効果により生じる結晶ひずみを放射光 XRD により観測し、圧電薄膜の圧電性の起源を明らかにすることを目的としている。今回、Si 基板上に形成した PZT 超格子薄膜と KNN エピタキシャル薄膜の評価を行った。上下電極間に DC 電圧を最大 15V 印加し、各圧電薄膜の(004)面付近の回折パターンを観察、ピーク形状の変化とピークシフトから圧電性の特徴を明らかにした。KNN 圧電薄膜および PZT 超格子とも、電圧印加により大きなピーク形状の変化は見られない一方、明瞭なピークシフトが確認され、格子伸縮が圧電性の主な起源となっていることが確認できた。

**キーワード：** エピタキシャル圧電薄膜、XRD、電圧印加下 XRD その場観察

**背景と研究目的：**

IoT の進展において MEMS デバイスに関連する産業が拡大している。圧電薄膜材料は、センサーやアクチュエータに加え、近年エネルギーハーベスティング等の新しい応用が期待されており、実用化に向けた研究開発が活発化している[1]。Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) は圧電薄膜においても最も広く用いられており、その圧電性向上に向けた取り組みが継続されている。一方、PZT には有毒な鉛が含有されており、PZT に代わる非鉛圧電材料の開発およびその実用化が強く求められてきた。非鉛圧電材料の中で(K,Na)NbO<sub>3</sub> (KNN)は高い圧電特性を有しており、PZT を代替する非鉛圧電材料の有力な候補として注目を集めている[2]。これら PZT および KNN 圧電薄膜をデバイス化する際にはアプリケーション毎に必要なとされる電氣的、機械的特性を満たす必要があるが、圧電定数の向上は多くの応用に共通した要求仕様である。

本研究では、KNN 非鉛圧電薄膜および PZT 圧電薄膜の圧電性を結晶学的観点から明らかにすることを目的としている。デバイス応用が前提のため、MEMS プロセスの標準である Si 基板上に作製した圧電薄膜を測定対象とした。今回は特に、圧電性を最大限に引き出すことが期待できるエピタキシャル圧電薄膜を Si 基板上に作製し、その圧電ひずみを放射光 X 線回折法(SR-XRD)により観察した。逆圧電効果による結晶ひずみは、上下電極間に DC 電圧を印加し、得られた XRD パターンの変化を調べる。我々は、これまで MgO 基板上に形成したエピタキシャル PZT 薄膜や Si 基板上多結晶 KNN 薄膜で本手法の有効性を報告してきた[3,4]。今回、KNN エピタキシャル薄膜に加えて PZT の組成をナノレベルで周期的に積層した超格子薄膜について、その圧電効果の微視的圧電ひずみについて調べた。

**実験：**

**試料準備：** エピタキシャル KNN 薄膜および PZT 超格子の作製は RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。ZrO<sub>2</sub> バッファ層および下部電極 Pt 付き Si 基板上に 600–660°C の基板温度で成膜を行った。事前に研究室の XRD 装置を用いて逆格子マップ(RSM)測定を行い、観察対象の PZT や

KNN 薄膜は Si 基板上にエピタキシャル成長していることを確認している。

KNN 薄膜は、高い圧電性が得られる K/Na=50/50 付近の組成の KNN 薄膜を用いた。KNN 薄膜は、成膜直後の状態ではリーク成分および誘電損失が大きい、ポストアニール処理によりリーク成分が低減し圧電性が改善する。今回、ポストアニール効果を調べるため、アズデポおよびポストアニール処理を行った KNN 薄膜を測定した。

PZT の圧電性はバルクおよび薄膜共に組成制御により最適化が行われ、特に MPB (Morphotropic Phase Boundary) 組成における結晶構造不安定性を利用した材料開発が行われてきた。一方、気相成長を中心とした薄膜材料では成膜条件により配向制御が可能であり、特にエピタキシャル基板を用いることにより面外に加え面内方向も方位が揃ったエピタキシャル薄膜の作製が可能である [5]。我々は、通常の均質組成薄膜に加え、ナノレベルの周期構造を有する人工超格子技術のエピタキシャル圧電薄膜に適用し、圧電性の制御を試みている。今回、菱面体組成である PZT(90/10) と PZT(65/35) をそれぞれ 4 nm の膜厚で 100 層積層した PZT 人工超格子薄膜 [PZT90/PZT65] を作製した。上下電極間に DC 電圧を加え、PZT 超格子薄膜の結晶構造変化を観察した。

**SR-XRD を用いた結晶構造変化のその場観察：** ビームライン BL19B2 の多軸回折計を用いた。測定する試料の大きさは、幅約 3 mm で縦約 20 mm である。X 線のエネルギーは 12.4 keV (波長：0.1 nm) とし、X 線強度はアッテネータで調整した。試料が電圧印加で動かないように両面テープでステージに固定した。試料のアライメントは試料ステージ Zs, Rxs, Rys 軸を用いて傾きと高さを調整した。回折計で  $\theta$  軸を動かすことで試料への入射角を設定している。面内測定については、 $\chi$  軸を動かし試料を立てた状態で  $\phi$  軸を回転させることで面内の回折を測定した。外部電源より、PZT および KNN 圧電薄膜の電極に所定の DC 電圧を印加し、各電圧印加時の面外方向での X 線回折測定により結晶構造変化を観察した。

なお、全てのサンプルは SPring-8 における測定の前にカンチレバー法を用いて圧電定数の評価を行い [6]、結晶構造変化との対比を行う。

## 結果および考察：

### 1. 成膜直後のエピタキシャル KNN 薄膜 (as deposited KNN thin films)

カンチレバーによる圧電評価の際、ポストアニール前の KNN 薄膜は上部電極に負に印加した際に圧電性が確認できた一方、正の電圧ではリークのため圧電測定ができなかった。そのため今回の SR-XRD 測定は上部電極に負電圧のみを印加して行った。

図 1 (a) に成膜後の KNN 薄膜に負の DC 電圧を印加した際の (004)KNN の回折ピークを示す。電圧は -5V ずつ、最大 -15V の電圧を上部電極に印加した。図より、ピーク位置はほとんど変化しない一方、低角度側のテールの強度が増加していることがわかる。ピーク部の拡大図から -15V の電圧を印加することで、わずかではあるがピークが低角度側にシフトしており、格子が伸びることによる逆圧電効果が確認できる。図 1(b) はピーク位置から算出した各電圧印加時の格子定数である。-10V までほぼピークシフトはみられず、-15V 印加時に明瞭な格子定数の増加が見られた。一方、図 1(c) は (004)KNN のピークより低角度側となる  $2\theta=58.9^\circ$  のピーク強度である。図より負の DC 電圧の増加と共に低角度側の強度も増加していることが確認できる。このピークの具体的な結晶構造については不明であるが、intrinsic 圧電効果以外に面外に大きな格子定数を有する成分が電圧印加と共に増加することを示している。今後、カンチレバー法による測定結果との比較により、実際の圧電効果への寄与について検討を進める予定である。

### 2. ポストアニールエピタキシャル KNN 薄膜 (post annealed KNN thin films)

次に、650°C でアニールした KNN 薄膜の DC 電圧印加時の XRD 測定を行った。この KNN 薄膜も同様にカンチレバー法による圧電測定を行った際、上部電極に正の電圧を印加した圧電定数が負電圧印加よりも大きく安定であることが確認できた。そのため、ポストアニール処理をした KNN 薄膜の SR-XRD 測定は上部電極に正の電圧を印加した際の (004)KNN の回折パターンを観察した。

図 2 に最大 15V の電圧を印加した際の回折パターンを示す。図より大きなピーク形状の変化は見られず、電圧の増加と共にピークが低角度側に移動していることがわかる。ピーク位置から算出した格子定数と電圧との関係を図 2(b) に示す。測定の結果、KNN の格子定数が電圧に比例して増加していることがわかる。格子伸縮は Intrinsic 圧電効果に分類されることから、ポストアニールを行った KNN 薄膜の圧電性は、この Intrinsic 効果が主となっていることが確認できた。

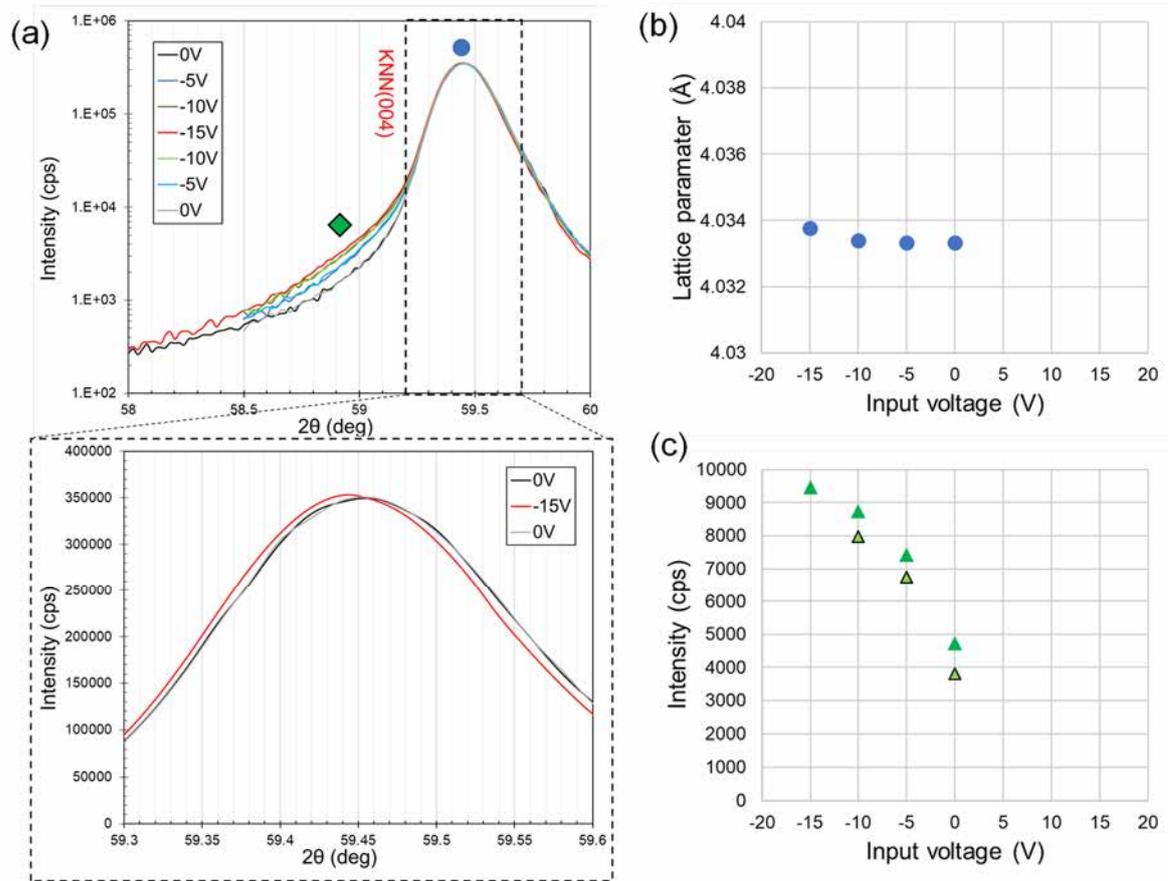


図1 Si 基板上的のエピタキシャル as-dep KNN 薄膜 (組成比: Zr/Ti=50/50) 004 面 XRD 測定結果: (a) DC 負電圧 (0~-15V) 印加時のピーク形状、および  $2\theta \sim 59.45^\circ$  付近のピーク拡大図、(b) ピーク位置から計算した格子定数の電圧依存性、(c)  $58.9^\circ$  付近の回折強度の電圧依存性 ( $\blacktriangle$ : 0 V  $\rightarrow$  -15 V,  $\triangle$ : -15 V  $\rightarrow$  0 V) .

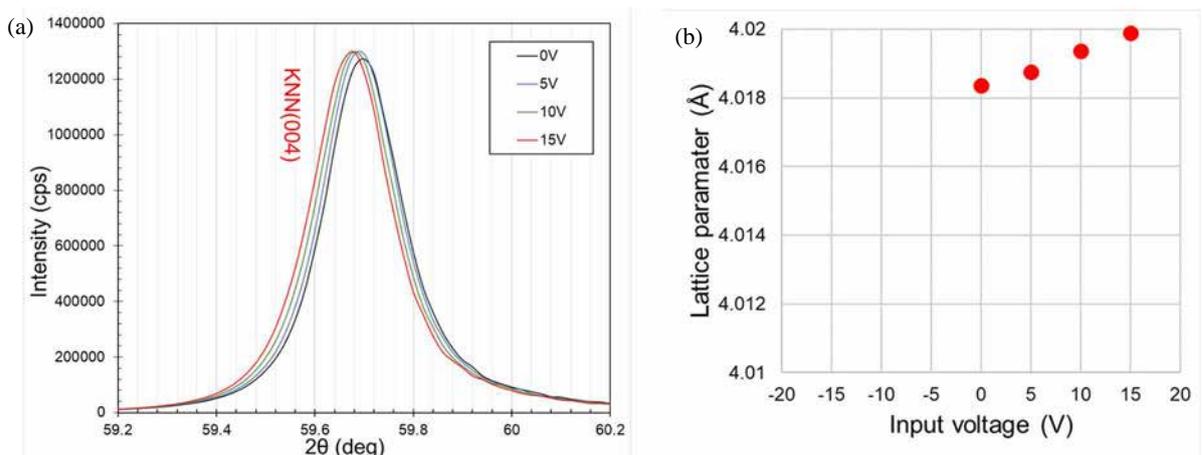


図2 Si 基板上的のエピタキシャル KNN 薄膜 (組成比: Zr/Ti=50/50, 650°Cポストアニール) 004 面 XRD 測定結果: (a) DC 正電圧 (0~15V) 印加時のピーク形状、(b) ピーク位置から計算した格子定数の電圧依存性

### 3. PZT 超格子薄膜

図 3 に PZT 超格子薄膜 ([PZT90/PZT65]) の (004)PZT 付近の SR-XRD パターンを示す。4 nm 周期の組成の異なる PZT に起因する明瞭なサテライトピークが確認できた。上部電極に負の電圧を最大-15 V まで 5 V ずつ印加した結果、回折パターンが低角度側にシフトしている。57.7°付近のメインピークから格子定数を算出し、その電圧依存性を図 3(b)に示す。図より印加電圧の増加と共に格子定数が増加しており、Intrinsic 効果による圧電性が確認できた。一方、図 3(a)の回折パターンも単純なピークシフト以外に、特に-15V 印加の時に 0 V では見られないサテライトピークの変形が見られた(例えば 57°付近)。詳細は不明であるが、電界誘起相転移等の extrinsic 効果が誘起された可能性があり、今後詳細を検討していく予定である。

#### 参考文献：

- [1] I. Kanno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 040101 (2018).
- [2] K. Shibata, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **1**, 011501 (2008).
- [3] G. Tan, *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 7309 (2019).
- [4] G. Tan, *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 2084 (2020).
- [5] I. Kanno, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 328 (1996).
- [6] Y. Tsujiura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NA04 (2015).

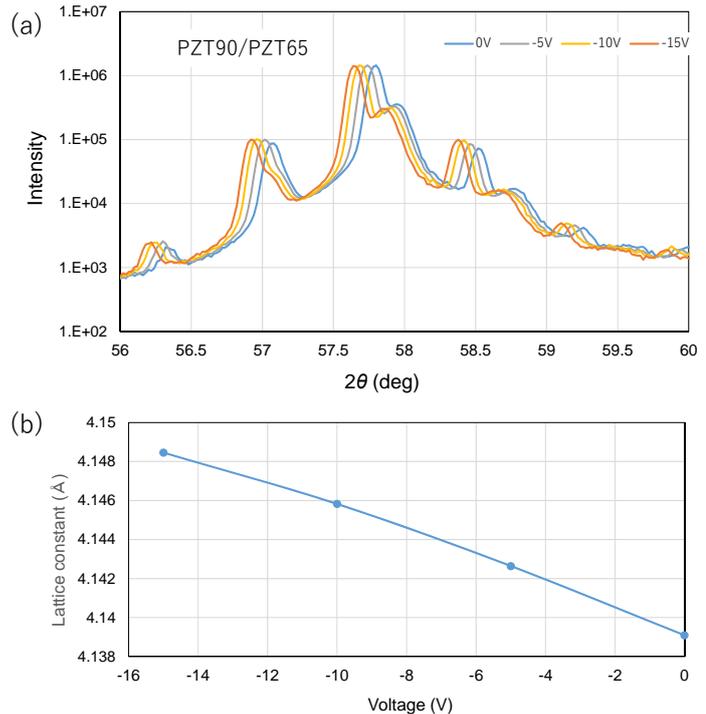


図 3 Si 基板上的のエピタキシャル成長させた PZT 超格子薄膜 ([PZT90/PZT65]) 004 面 XRD のピークパターン：(a) DC 負電圧 (0~-15V) 印加時のピーク形状、(b) ピーク位置から計算した格子定数の電圧依存性