

PZT 圧電薄膜の正・逆圧電効果と結晶構造変化の観察 Direct Observation of Crystallographic Deformation of PZT Thin Films Induced by Piezoelectric Effects

譚 ゴオン^a, 丸山 和樹^a, 西岡 慎太郎^a, 金光 勇弥^a, 野村 幸治^b, 神野 伊策^a
Goon Tan^a, Kazuki Maruyama^a, Shintaro Nishioka^a, Yuya Kanamitsu^a, Koji Nomura^b, Isaku Kanno^a

^a神戸大学, ^bローム(株)

^aKobe University, ^bRohm. Co. Ltd.

本研究は、電圧印加時の圧電薄膜の結晶構造変化を解析することを目的としている。様々な大きさの DC 電圧を圧電薄膜に印加し、In-situ で面外および面内回折測定を行う。シンクロトロン放射光を用いることにより、ピークシフトや強度変化をより精密に測定できる。圧電定数を結晶学的な観点で定量的に評価することによって、圧電の高性能化を実現するための結晶制御の指針を確立することを目指している。本実験では、電圧印加により PZT の可逆的なピークシフトだけでなく、大きな逆バイアスを印加した際に分極反転を示すような挙動も観察することができた。

キーワード： チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃, PZT) 薄膜、In-situ XRD、逆圧電効果

背景と研究目的：

圧電薄膜を用いたインクジェットプリンターヘッドやアクチュエータ、MEMS ジャイロセンサ等の研究・開発は古くから行われており、近年では IoT 対応のウェアラブルデバイスの開発も急速に進められている[1]。今後の急激なデバイス需要を満たすためには、圧電材料の性能向上による用途の拡大、小型化、低コスト化が求められている。そこで、圧電薄膜の性能を最大限に引き出す必要があり、そのためには圧電性の起源を結晶学的な観点から明らかにする必要がある。

圧電効果には、圧電材料に応力を印加した際に分極を起し、電荷を発生する正圧電効果と、電圧を印加することで物質が変形する逆圧電効果がある。当研究グループは、ユニモルフカンチレバーを用いた Cantilever method を用いて、圧電定数を評価した結果、逆圧電特性が正圧電特性よりも大きいことが明らかになった[2]。この原因として、電圧印加によるドメイン(分極域)構造の変化、および電界誘起相転移の可能性が示唆されている[3,4]。これらの現象を理解する上で、電圧印加時の In-situ XRD は極めて有利なツールであることが考えられる。これまでに、圧電薄膜の In-situ XRD 測定については、いくつか報告がなされているが、組成比を変化させたときの系統的な調査、Si やステンレス基板上的多結晶圧電薄膜の調査などまだまだ報告が不足している部分も多い。また、実用的な観点から Cantilever method で求めたマクロ的な圧電定数との比較検討する研究は報告されてきていない。本研究では、実用化されているチタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃, PZT) 薄膜の圧電定数を結晶学的な観点で定量的に評価する。シンクロトロン放射光を用いることにより、ピークシフトや強度変化を精密に測定できる。圧電定数を結晶学的な観点で定量的に評価することによって、圧電の高性能化を実現するための結晶制御の指針を確立することを目指す。

実験 (試料、実験方法、使用装置・実験測定条件)：

試料...測定対象はスパッタ法により作製した PZT 薄膜(Zr/Ti 比が 30/70、40/60、53/47、70/30 の数種類)。作製に用いた基板は Si、(100)MgO、SUS。圧電薄膜の上下に白金電極層を作製しており、約 20×2 mm² のユニモルフカンチレバー構造としている。

使用装置...ビームライン BL19B2 の多軸回折計を用いた。X 線のエネルギーは 12.4 keV、波長 1 Å である。

実験手法...試料の上部および下部電極に銀ペーストより固定した金ワイヤにワニクリップケーブルをつなげ、外部から DC 電圧を印加する(図 1)。設定した電圧を印加しながら XRD 面内および面外測定を行う。面内測定においては、ステージの χ 軸を動かし、試料垂直配置で Φ 軸を回転さ

せることにより測定を行う(図2)。

実験測定条件...測定する PZT 反射の指数は、300 または 003、200 または 002 とし、それらのピーク付近の角度でスキャンを行う。外部から DC 電圧を 0 V から約 30 V までの範囲で、正負の両バイアスで電圧印加を行った。

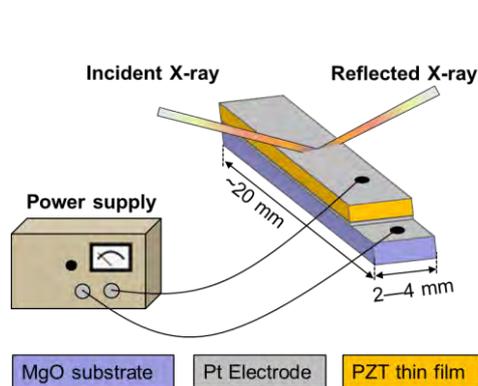


図 1. 実験の概略図.

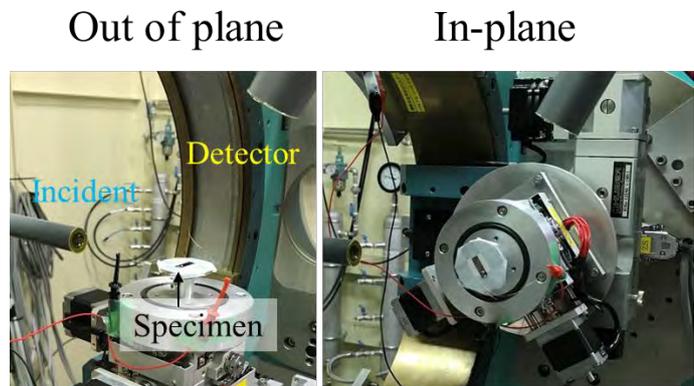


図 2. 電圧印加状態の XRD 面外・面内測定の写真.

結果および考察：

今回は、サンプルの設置、およびピークが探しやすい Si、MgO(100)基板上の PZT 薄膜を優先して測定した。図 3(a)に、様々な電圧を印加した時、MgO(100)基板上の PZT 薄膜 (Zr/Ti 比が 53/47) の 003 ピークシフトを示す。図 3 から、順(負)バイアスで低角側、逆(正)バイアスで高角側にシフトしていることが分かる。この 003 ピーク位置から PZT の c 軸長の格子定数を算出し、その印加電圧依存性を示した。グラフから、電圧印加に伴う格子の変化は可逆性を有しており、面外方向に順バイアスで伸び、逆バイアスで縮んでいることがわかった。同様のピークシフトは、MgO(100)基板上の Zr/Ti 比が 40/60 の PZT 薄膜、また Si 基板上の多結晶 PZT 薄膜においても見られた。続いて、面内測定の結果を図 4 に示す。面内のピークシフトは面外のと比べて変化は少ないが、格子定数を計算すると、可逆的に変化していることがわかる。また、面内方向では順バイアスで縮み、逆バイアスで伸びており、面外測定の結果と対応していることがわかった。

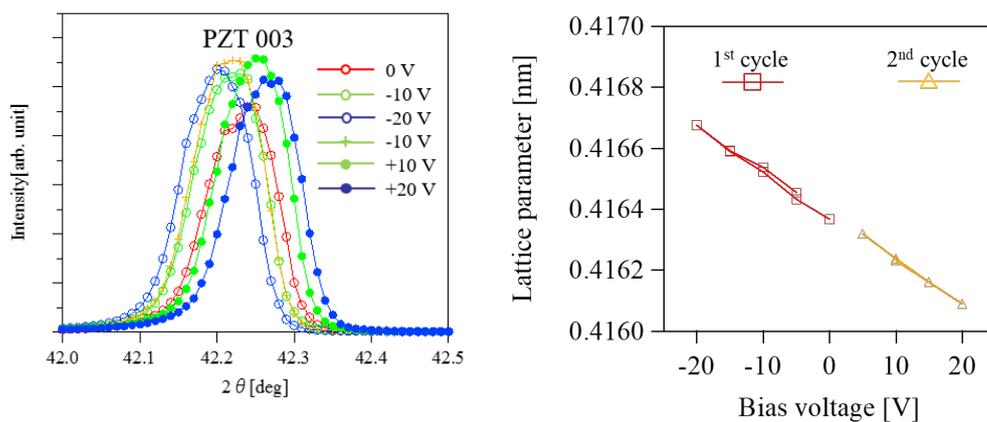


図 3. 各電圧印加下における MgO 基板上の $P(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜の XRD 面外測定、および格子定数変化。

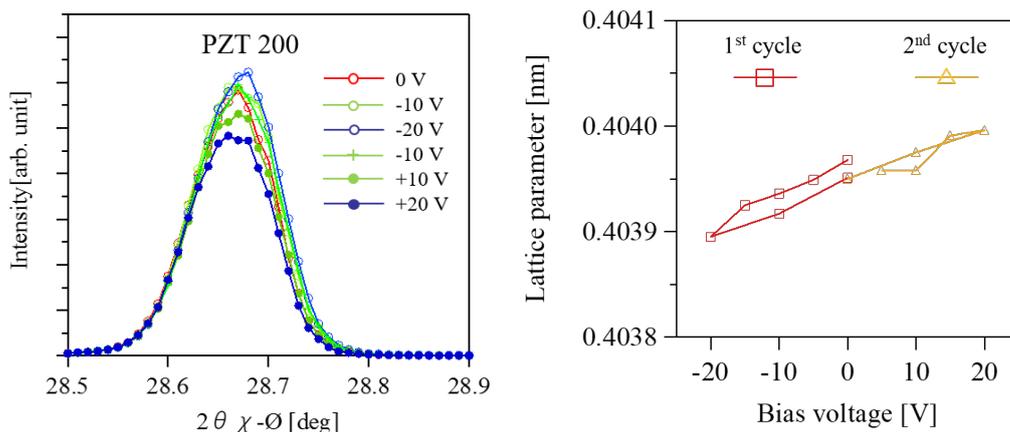


図4. 各電圧印加下における MgO 基板上の $P(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜の XRD 面内測定、および格子定数変化.

次に、より大きな逆バイアスの電圧を印加した時にどのような変化をするのかを調査した。その結果、図5に示すように 30 V を印加したときに格子定数が電圧を印加していない場合の値に戻っていることが分かる。これは、分極反転の挙動を示唆するもので、ナノスケールで直接観察できたことは大変興味深い結果だと考えている。

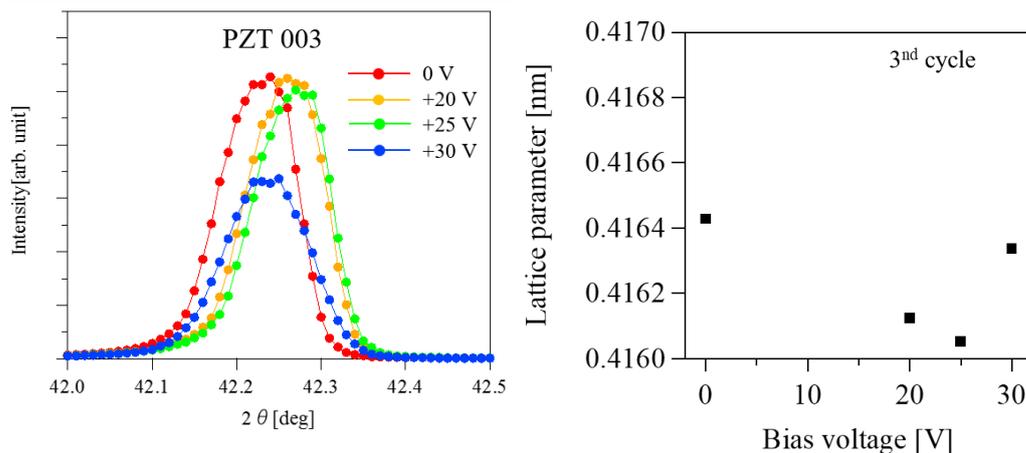


図5. 各電圧印加下における MgO 基板上の $P(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜の XRD 面外測定、および格子定数変化.

続いて、格子定数の変化から格子ひずみを求め、印加電界との関係を調べた。MgO(100)基板上の Zr/Ti 比が 40/60、53/47 の PZT 薄膜の結果を図6に示す。その結果、格子ひずみの変化は直線的であり、ひずみは圧電定数と電界の大きさを掛けたものであることにより、グラフの傾きから観察された圧電定数 $d_{33,obs}$ は、Zr/Ti 比が 40/60、53/47 でそれぞれ、76 pm/V および 98 pm/V となった。この値は、過去の文献で報告されている圧電定数の値と同じオーダーであることが確かめられた[5]。

また、同様に面内測定の結果から面内方向の圧電定数 $d_{31,obs}$ は、Zr/Ti 比が 40/60、53/47 でそれぞれ、9.7 pm/V および 28 pm/V となった。これらの値を弾性コンプライアンスで割ることで、圧電定数 $|e_{31,i}|$ を算出した[6]。表1に、予め Cantilever method を用いて求めた逆圧電効果によるマクロの圧電定数 (-20 V 印加時) と、今回の XRD 測定により見積もった圧電定数の値を示す。どちらも、Cantilever method で求めたマクロの圧電定数の方が、大きな値を示していた。このことは、マクロの測定では、電圧印加したときに格子ひずみの効果以外に、ドメイン構造の変化や電界誘起相転移といった要因も加わっていることが示唆された。また、組成比が 53/47 よりも 40/60 の方

が、値が大きく増加していることについては、組成比が 40/60 の方は結晶構造で正方晶の成分が増しており、基板に対して c 軸配向しているドメインだけでなく、a 軸配向しているドメインもあることから、ドメイン回転の効果がより大きく圧電効果に加わったことが考えられる。

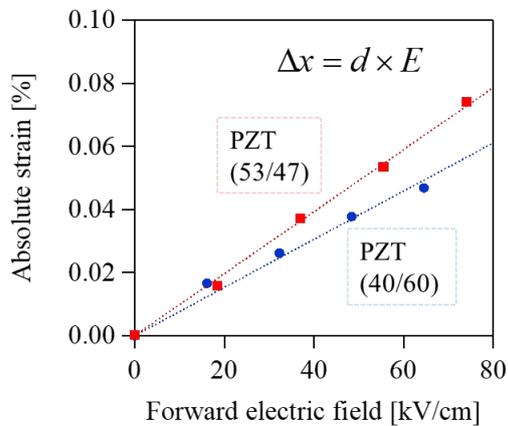


図 6. 格子ひずみと電圧印加の関係.

表 1. MgO 基板上的 P(Zr,Ti)O₃ 薄膜、異なる測定での圧電定数の比較.

組成比(Zr/Ti)	$ e_{31,f} $ (C/m ²) by cantilever method	$ e_{31,f} $ (C/m ²) by XRD
40/60	4.1	1.3
53/47	5.0	2.9

今後の課題：

今回、圧電薄膜の圧電効果の起源である結晶構造の変化を In-situ で評価できることを実証できた。一方で、面内方向の格子ひずみは面外方向に比べてかなり小さい変化を示した。このことは、薄膜が基板により強く拘束されていることを示している。エピタキシャルや高配向の圧電薄膜の本来持つ圧電効果を正確に捉えるために、微細加工技術で基板を除去し、樹脂等の剛性が低い基板上に圧電薄膜を転写することで、ほぼ完全に基板拘束から開放され、その結果、電圧印加による面内歪みやドメイン回転などが明瞭に観察されると期待している。

参考文献：

- [1] Y. Qi and M. C. McAlpine, *Energy Environ. Sci.* **3**, 1275 (2010).
- [2] Y. Tsujiura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 10NA04 (2015).
- [3] M. Nakajima *et al.*, *J. Appl. Phys.* **116** 194102 (2014).
- [4] V. Kovacova *et al.*, *Phys. Rev. B* **90** 140101 (2014).
- [5] M. Nakajima *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109** 091601 (2011).
- [6] D. Berlincourt *et al.*, *Proc. IRE* **48** 220 (1960).