

## PZT 薄膜の圧電結晶構造変化の In-Situ 観察：超格子薄膜の 圧電現象解明

### In-Situ Observation of Crystallographic Deformation of PZT Thin Films: Piezoelectric Effect of PZT Superlattices

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>, 小川 零<sup>a</sup>, 木村 剛基<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>, Rei Ogawa<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.

我々はこれまで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 X 線回折法(SR-XRD)により精密に測定し、圧電薄膜の圧電性の特徴を明らかにする取り組みを行ってきた。今回、Si 基板上に PZT 超格子薄膜を作製し、その圧電ひずみの観察を行った。前回の測定では、PZT の Zr/Ti 組成が 90/10 および 65/35 の菱面体組成、4 nm 周期の積層構造超格子薄膜を評価したが、今回は 30/70 および 65/35 組成をそれぞれ 6 nm および 2 nm とした非対称構造の超格子薄膜を作製した。PZT 超格子薄膜の上下電極間に 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調べた。圧電超格子薄膜の測定に加え、Zr/Ti が 58/42 の菱面体組成の単一組成エピタキシャル PZT 薄膜を作製し、その加熱試験を行った。各温度における結晶構造の変化を調べた結果、加熱時と冷却時で大きく異なる結晶構造を示しており、特に 600°Cにおいて正方晶構造が一部菱面体もしくは立方晶構造へと相変化する現象が確認できた。

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

#### 背景と研究目的：

圧電薄膜材料は、マイクロセンサーやマイクロアクチュエータ等に広く応用されており、近年では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いる[1]。Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) は圧電薄膜において最も広く用いられており、その圧電性向上および圧電性制御に向けた取り組みが継続されている。これまで我々はスパッタ法を用いた PZT 圧電薄膜に関する研究を行っており、その圧電性制御の手段として膜構造を周期的に変調させた超格子薄膜の研究に取り組んできた[2]。MgO 等のエピタキシャル基板に代えて Si 基板上にエピタキシャル超格子薄膜を作製することで、MEMS デバイスへの応用も可能となり、現在 Si 基板上への PZT 薄膜のエピタキシャル成長技術に関する研究に取り組んでいる。これまで単一組成の PZT 薄膜が検討の中心であったが、PZT の組成を周期的に変化させた超格子構造とすることで内部ひずみの制御が可能となり、新しい圧電薄膜を創出が期待できる。本研究では Zr/Ti 比が異なる 2 種類の PZT 薄膜をナノレベルに積層したエピタキシャル PZT 超格子薄膜を作製し、逆圧電効果により生じる結晶ひずみを放射光 X 線回折法(SR-XRD)で観察した。前回 2021B1871 の測定では、Zr/Ti 比が 90/10 と 65/35 の 2 種類の菱面体組成においてそれぞれ 4 nm の等しい厚さで構成される周期積層膜を作製し、DC 電圧印加による回折パターンの変化を調べた。今回の測定では、正方晶組成の 30/70 および菱面体組成の 65/35 をそれぞれ 6 nm および 2 nm とした非対称構造の超格子薄膜を作製した。この構成では、正方晶組成の PZT30/70 層が PZT65/35 層から引張応力を受けることで構造不安定性が生じることを期待している。今回、非対称構造の PZT 超格子薄膜の DC 電圧下における圧電ひずみの観察を行った。

PZT 超格子薄膜に加え、単一組成エピタキシャル薄膜の加熱試験を行った。Zr/Ti が 58/42 の菱面体組成のエピタキシャル PZT 薄膜を Si 作製し、その結晶構造変化を調べた。これまでの検討において、スパッタ法で形成したエピタキシャル PZT 薄膜をポストアニール処理することで、結晶構造が成膜直後と変化し、それに伴い電気特性、圧電特性が変化することを確認している。今回

は、スパッタ法により作製したエピタキシャル PZT 薄膜の結晶構造変化を詳細に測定し、その温度依存性から最適な熱処理条件を明らかにする。

**実験：**

**試料準備：** エピタキシャル PZT 薄膜および超格子薄膜の作製は、RF マグネトロンスパッタリング法により行った。使用した基板は ZrO<sub>2</sub> バッファ層上に(001)Pt エピタキシャル下部電極および(001)SRO シード層を成長させた Si 基板上を用いた。SPring-8 での測定の前に研究室の XRD 装置で逆格子マップ測定を行い、PZT および超格子薄膜は 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。

PZT 超格子薄膜は多元スパッタ装置のシャッター制御により周期構造を作製した。膜構造を図 1(a)に示す。正方晶組成の 30/70 および菱面体組成の 65/35 をそれぞれ 6 nm および 2 nm とした超格子構造を 100 層積層し、約 800 nm の薄膜とした。カンチレバー法により測定した圧電特性を図 1(b)に示す。測定では上部電極に負の電圧を最大 20 V 印加し、先端変位から圧電定数  $e_{31,f}$  を算出した[3]。測定の結果、 $|e_{31,f}|$ の値は約 8 C/m<sup>2</sup> となり、印加電圧に対してほぼ一定の値を示していた。この結果は、作製した超格子薄膜の圧電性は純粋な格子伸縮がその起源であり、ドメイン回転や電界誘起相転移等の影響は小さいことを示唆している。

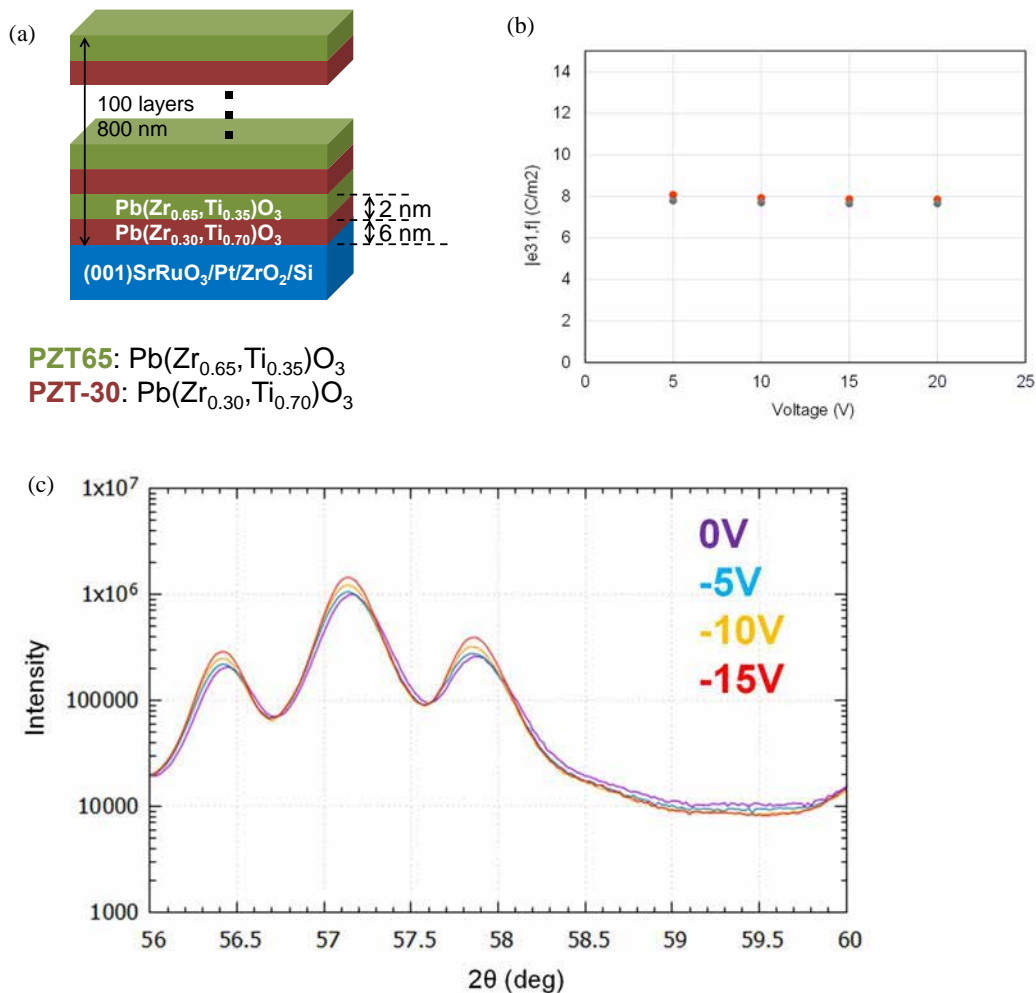


図 1 Si 基板上の PZT 超格子薄膜 ([PZT 30/PZT65]) : (a) 測定に用いた超格子薄膜の組成構造、(b) カンチレバー法により測定した圧電特性、(c)58.9°付近の回折強度の電圧依存性。(004)PZT に相当、負の DC 電圧を-5V 毎、-15 V まで印加。

今回、PZT 超格子薄膜に加えて Zr/Ti=58/42 の菱面体組成エピタキシャル薄膜を作製し、結晶構造の温度依存性を測定した。室温から 700°Cまで加熱、冷却を行い、50°C毎に(004)付近の回折パターンを測定した。

**SR-XRD を用いた結晶構造変化のその場観察：** ビームライン BL46XU の多軸回折計を用いた。測定する試料の大きさは、約 3 mm×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 軸を用いて試料の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  $\varphi$  軸を回転させることで面内の回折を測定した。

PZT 超格子薄膜は Huber 製 0 次元検出器で測定を行った。PZT 超格子薄膜の上下電極間に外部電源より所定の 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[4,5]。

PZT 薄膜の加熱試験は DECTRIS 製 2 次元検出器 (PILATUS3X 300K) を用いた。(004)PZT の回折スポットに検出器を設置し、 $\theta$  を変化させて回折像を取得した。得られた画像データは数値化した後逆格子像に変換し、PZT 薄膜の結晶相を決定した。PZT 薄膜の温度は加熱ステージ (DHS1100) を用いた。試料温度は 20°C/min のレートで変化させ、測定温度で 5 分保持した後測定を行った。室温から 700°Cまで加熱、冷却を行い、300°C以上では 50°C毎に測定を行った。

## 結果および考察：

### 1. PZT 超格子薄膜の DC 電圧依存性

図 1 (c) に PZT 超格子薄膜の(004)付近の回折ピークを示す。超周期性に起因する明瞭なサテライトピークが見られ、ピーク間隔からほぼ設計通りの構造を有していることが確認できた。PZT 超格子薄膜には負の DC 電圧を印加し、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、負の電圧が大きくなると共にピーク位置が左側にシフトしていることが確認できた。これは面外格子定数の増加を示しており、格子伸縮に基づく **Intrinsic** な逆圧電効果に対応している。この結果は、図 1(b)で得られた安定な圧電定数と一致する。一方、電圧印加によるピーク形状の大きな変化は見られなかったが、負の電圧増加と共にメインピークおよびサテライトピークの強度が増加していた。この原因について詳細は不明であるが、結晶構造のばらつきが電圧の印加により小さくなったのではないかと考えられる。この現象も圧電性に寄与している可能性があり、その原因について今後考察を進めていく予定である。

### 2. エピタキシャル PZT(58/42)薄膜の結晶構造温度依存性

図 2(a)に PZT 薄膜を 700°Cまで加熱した際の加熱前室温、加熱時 550°C、加熱時 600°C、および室温冷却時の逆格子パターンを示す。加熱前の PZT 薄膜はドメイン構造のないスポット形状の(004)回折像が見られた。この薄膜を加熱した際、Pt 電極の回折スポットは Qz 軸に沿って下向きにシフトし、格子定数の増加が見られた。一方、PZT 薄膜のメインピーク位置は大きな変化はなく 550°Cまでこの傾向が見られた。しかし、600°Cを超えた温度でピーク分離が確認できた。図 2(b)に加熱および冷却過程で得られたピーク位置から算出した格子定数を示す。メインピークから分離した結晶相の格子定数はメイ

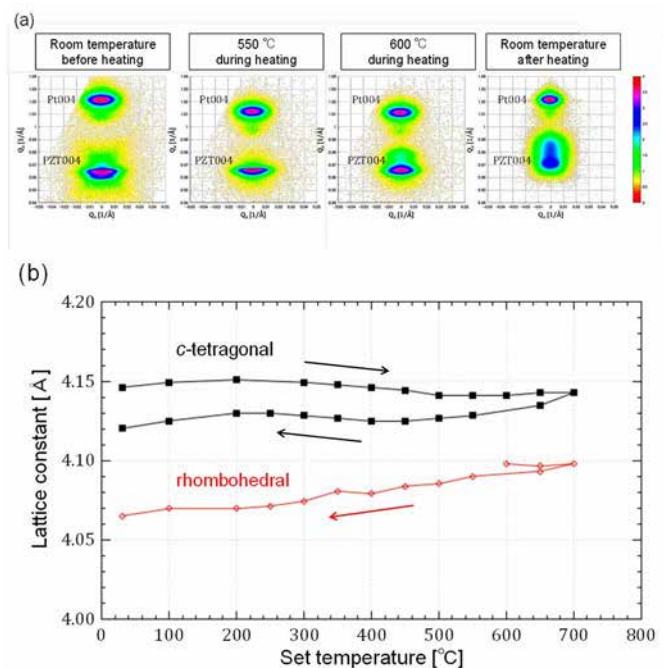


図 2 Si 基板上的エピタキシャル PZT 薄膜 (58/42) : (a) 加熱および室温冷却時の(004)PZT 付近の逆格子像、(b)ピーク位置から計算した格子定数の温度依存性

ンピークよりも小さく、そのため正方晶構造の一部が 600°C で菱面体晶、もしくは立方晶に変化したと考えられる。この後の冷却過程では、正方晶のメインピークは 400°C 付近まで若干格子定数の減少が見られた後 200°C 付近まで格子定数が増加、その後再び格子定数の減少が見られた。一方、菱面体晶のピークは冷却と共に単調に格子定数が減少し、そのピークスポットも室温で明瞭に確認できる状態となった。

今回の加熱測定は、ポストアニールに相当する熱処理であり、特に加熱前後で大きく結晶構造が異なることが確認できた。スパッタ法で形成した PZT 薄膜はスパッタ粒子の打ち込みによる非熱平衡的な結晶化過程が起こることが知られているが、そのため成膜直後のエピタキシャル PZT 薄膜は菱面体晶組成であるにも拘わらず正方晶構造を有していることが、加熱前の逆格子測定の結果からも確認されている。しかし、室温に冷却後の PZT 薄膜は正方晶と菱面体晶の 2 相が共存することを示唆しえおり、この結果から熱処理の条件を制御することにより PZT 薄膜の特性を制御することができると考えられる。

#### 参考文献：

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