

# 時間分解XRDによる圧電体のドメインダイナミクスの測定

舟窪浩、清水 荘雄 (東工大、元素戦略センター(材料創製))、  
坂田修身 (NIMS(材料評価)/SPRING-8、東工大)、今井康彦、田尻寛男(JASRI/SPRING-8)、  
安井伸太郎、江原 祥隆 (東工大)、山田智明 (名古屋大学)

## Motivation

### NEMSについて

**MEMS: Micro Electro Mechanical Systems**  
 機械要素、センサ、アクチュエータ、電子回路一つのシリコン、ガラス、セラミックス等の上に集積化したデバイス  
 ナノメートルのスケールまで小型化した  
**NEMS (Nano Electro Mechanical Systems)**  
 脳(コンピュータ) 神経(ネットワーク) 手、筋肉(アクチュエータ) 高度情報社会の実現に向け順調に発達  
 今後には特に高速領域(>MHz/μsec)での小型化や高性能化が求められている

**NEMS用に向けた**  
 高速・高感度で動作するアクチュエータの高性能化が不可欠

**圧電MEMSの主な使用用途**  
 シヤイロ、RFスイッチ、光スキャナ

### 従来の圧電歪の測定法

**圧電歪 = 格子変形 + 弾性変形(非180°ドメイン)**

AFM顕微鏡 (Piezo Force Microscopy) (1kHz帯域観測)  
 レーザドップル速度測定等 (-5MHz帯域観測)  
 Raman分光測定 (DC測定)

電界下での歪測定  
 ・圧電歪全体の測定 (格子変形と弾性変形)  
 ・間接な測定

調べる方法として、X線回折測定で格子変形と弾性変形を直接観察に注目

### 圧電性の起源 - 格子変形と弾性変形の電場印加応答速度 -

**圧電歪 = 格子変形 + 弾性変形(非180°ドメイン)**

**格子変形**  
 $E=0$   
 $P_1 = d_{31}E_1$   
 180° domain contribution  
 Electrostrictive effect biased by  $P_1$

**弾性変形**  
 $E=0$   
 $P_2 = d_{31}E_1 + \epsilon_{33}E_1$   
 Non-180° domain contribution  
 Domain rotation, motion, and phase change

格子変形 << 弾性変形 (最大1桁)

格子変形 (lattice deformation): picosec (THz) ~ sub nanosec (MHz) 高速で、電子変形を伴ったセンサ応答への利用可能  
 弾性変形 (elastic deformation) non-180° domain switching: msec (kHz) 低速で、電圧歪を伴ったアクチュエータ応答への利用は困難

従来、格子変形と弾性変形において高速での電場応答速度を直接同時に調べることができない

### 従来の電界下XRD測定による測定

電界下での格子変形 電界下での弾性変形(ドメインスイッチング)

強度 (counts) vs.  $2\theta$  (deg) (002) vs.  $2\theta$  (deg) (004)

c-domainの体積分率が増加

高速パルスでのX線回折測定で格子変形と弾性変形を直接観察

**目的:** 高速電界パルスに対する格子変形と弾性変形を同時観察し、その応答速度を比較

## Experimental

### 実験方法: 試料作製

**成膜方法: MOCVD法**  
 試料: (111)/(111)配向菱面体晶エポキシ鉛Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>膜  
 (100)/(001)配向正方晶エポキシ鉛Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>膜  
 基板: (111)SrRuO<sub>3</sub>/(111)KTaO<sub>3</sub>  
 成膜温度: 600°C  
 成膜速度: 230nm  
 組成: Zr/(Zr+Ti)=0.65

Fig. Schematic of MOCVD apparatus

分極軸配向: 111 (P<sub>1</sub>) 111̄ (0.33P<sub>1</sub>)  
 分極軸配向: 001 (P<sub>2</sub>) 100 (0P<sub>2</sub>)

菱面体晶 Substrate  
 正方晶 Substrate

作製した試料のドメイン構造

### 電場印加による in-situ X線回折測定

測定方法:  
 数百nsの高速パルスさせて電界印加  
 ⇒ in-situの格子変形と弾性変形の同時測定

◆ パルス印加は800ns周期 (左図参照)  
 スwitchingの応答時間 電界パルス時間比較

Repeat 10<sup>4</sup> times  
 2. Voltage  
 1. Pulse time  
 800ns  
 パルス測定

## Results & Discussion

### (111)/(111)菱面体晶PZT膜

(a) In the initial stage under Electric Field: Peak shifts and Change of Intensity ratio  
 (b) Under Electric Field: Peak shifts and Change of Intensity ratio  
 (c) After Electric Field: Peak shifts and Change of Intensity ratio  
 (d) After Electric Field: Peak shifts

応答を比較  
 格子変形  
 弾性変形

200ns(5MHz)で十分な弾性変形を観察  
 弾性変形が、伸長変形に対して80ns遅れて変形

本測定で高周波数領域(数百ナノ秒)において伸長変形および弾性変形を世界で初めて同時に観察

### (100)/(001)正方晶PZT膜

(a) scan I, scan II, scan III, scan IV  
 (b) c-domain PZT 001  
 (c) c-domain PZT 400

(100)/(001)正方晶PZT膜のRSM図(a),(b) ナノドメイン構造の模式図(c)

速度比較

格子変形  
 弾性変形

弾性変形は伸長変形と同様なタイミングで変形  
 高速パルス下において複雑なナノドメイン構造の変形の観察に成功

## Conclusion

電界印加時の格子歪を直視観察する方法によって、圧電特性測定装置を構築した

- ナノ秒オーダーの高速パルス電圧を用いたIn situ XRD測定で、格子変形と弾性変形の同時観察に成功し、初めて弾性変形の時間的な遅れの観察に成功
- 相転移や他の材料分野でもナノ秒オーダーでの観察を行うことが可能