

石田（實）記念財団研究成果発表会資料

走査型非線形誘電率顕微鏡による
強誘電分極の3次元ベクトル計測

平成13年11月2日

東北大学電気通信研究所

小田川 裕之

1. まえがき

我々は、強誘電材料の残留分極分布を、圧電や焦電を用いず純電氣的に測定できる走査型非線形誘電率顕微鏡法(SNDM)を開発し、サブナノメートルの分解能でさまざまな材料の分極分布を計測している¹⁾⁻³⁾。また、SNDMの探針にAFMのカンチレバーを用い、分極分布と表面形状を対応させて評価することが可能なシステムの開発にも成功しており^{4),5)}、圧電デバイスや強誘電体メモリ(FeRAM)用の薄膜の評価技術として、また、物性研究としての強誘電体ドメインの計測手法として注目されている。

現在のSNDMは、非線形を起こすための交番電界の方向と容量変化をセンシングするための高周波電界の方向が同じ場合に計測される非線形定数(ここではそれらをまとめて ϵ_{333} と呼ぶことにする)を計測することで分極を評価している。従来のプローブは、試料表面に垂直方向に電界を印加しているため、試料表面に垂直な分極成分を評価することしかできない。しかし、実際の計測評価の場面では、分極は必ずしも試料表面に垂直に向いているとは限らないため、水平方向の分極成分を評価したい場合がある。

たとえば、BaTiO₃などの水平及び垂直方向の分極が混在するa-cドメインの計測や、KNbO₃などの複雑なドメイン構造をとる結晶の分極構造と特性評価⁶⁾、PZN-PT等で研究されている4種の微小分極からなるエンジニアード・ドメイン構造⁷⁾の計測などにおいて、面内における横方向の分極分布を簡単に高分解能で計測することが可能になると、研究の推進に大きく役立つものと考えられる。

これらの背景から、本研究では、非線形を起こすための交番電界の方向と容量変化をセンシングするための高周波電界の方向が垂直な場合に計測される非線形定数(ここではそれらをまとめて ϵ_{311} と呼ぶことにする)を高分解能に計測する新しいプローブを開発した。また、それを用いて ϵ_{311} と ϵ_{333} を同時に計測するシステム、及び回転電界を用いて分極方向を直接計測するシステムを考案し、強誘電分極の3次元ベクトル計測の原理と基礎動作を確認したので報告する。

2. 計測の原理

図1(a)は、従来行われている非線形誘電率 ϵ_{333} の計測の平行平板モデルである¹⁾⁻³⁾。非線形を起こすための比較的強い交番電界 \bar{E}_3 (振幅 E_p 、角周波数 ω_p)が容量 C_s に印加された場合の容量変化 ΔC_s を考える。このとき、 \bar{E}_3 は自発分極 P_s と並行に印加され、容量変化 ΔC_s を \bar{E}_3 と平行で微弱な高周波電界 \tilde{E}_3 により計測したとすると、 ΔC_s と静電容量 C_{s0} の比は次式で与えられる¹⁾⁻³⁾。

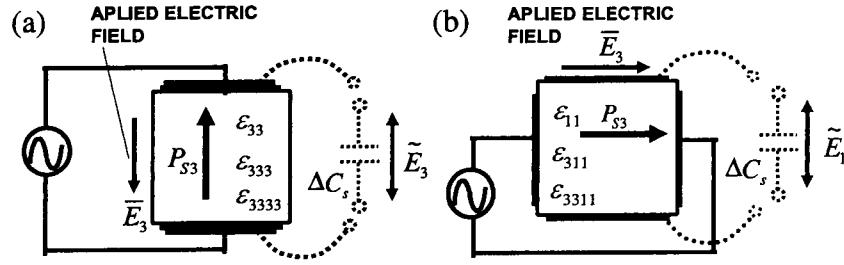


図 1. 非線形誘電率測定のパラレル平板モデル
(a) ϵ_{333} の計測, (b) ϵ_{311} の計測

$$\frac{\Delta C_s(t)}{C_{s0}} = \frac{\epsilon_{333}}{\epsilon_{33}} E_p \cos \omega_p t + \frac{\epsilon_{3333}}{4\epsilon_{33}} E_p^2 \cos 2\omega_p t, \quad (1)$$

ここで、 ϵ_{33} は線形の誘電率、 ϵ_{333} 及び ϵ_{3333} は非線形誘電率である。これより、印加交番電界 \bar{E}_3 に伴って変化する成分（角周波数 ω_p で変化する成分）を検出することで、非線形誘電率 ϵ_{333} を計測することが可能である。 ϵ_{333} は奇数階のテンソルであるので、強誘電分極の向きが反転している場合（結晶が 180 度回転の場合）符号が反転するため、 ϵ_{333} の符号に着目することで分極の向きを判定することができる。図 2(a)はこの原理に基づいて、分極分布を 2 次元計測するための装置の概略図である。図に示すとおり、探針先端の電界分布は、 \bar{E}_3, \tilde{E}_3 共に針先に集中しており、探針直下での電界の向きは試料表面に垂直方向となっている。

一方、図 1(b)は、非線形を起こすための交番電界 \bar{E}_3 の方向と容量変化をセンシングするための高周波電界 \tilde{E}_1 の方向が垂直な場合（今回開発した ϵ_{311} の計測）の原理図である。この場合も同様に、交番電界 \bar{E}_3 （振幅 E_p 、各周波数 ω_p ）が自発分極 P_s の方向に印加される。このとき、 ΔC_s と静電容量 C_{s0} の比は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta C_s(t)}{C_{s0}} = \frac{\epsilon_{311}}{\epsilon_{11}} E_p \cos \omega_p t + \frac{\epsilon_{3311}}{4\epsilon_{11}} E_p^2 \cos 2\omega_p t, \quad (2)$$

ここで、 ϵ_{11} は線形の誘電率、 ϵ_{311} 及び ϵ_{3311} は非線形誘電率である。これより、印加交番電界 \bar{E}_1 に伴って変化する成分を検出することで、非線形誘電率 ϵ_{311} を計測することが可能である。 ϵ_{311} も奇数階のテンソルであるので、強誘電分極の向きが反転している場合（結晶が 180 度回転の場合）符号が反転するため、符号に着目することで分極の向きを判定することができる。図 2(b)はこの原理に基づいて、分極分布を 2 次元計測するための装置の概略図である。図に示すとおり、 \bar{E}_3 を印加するための電極を探針の両側に設置している。

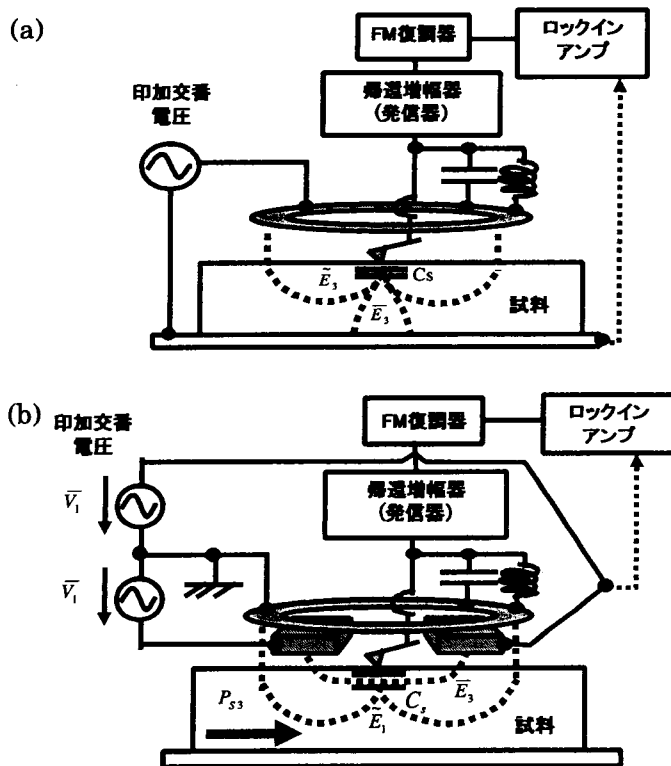


図 2. 非線形誘電率測定システムの概略図

(a) ϵ_{333} の計測, (b) ϵ_{311} の計測

このとき、探針の電位 (0V) と両側の電極の中心の電位が同じになるように $+\bar{V}_1$ 及び $-\bar{V}_1$ を印加することで、 \bar{E}_3 は探針に収束しなで試料表面に水平となる。一方、 \tilde{E}_1 は探針先端に集中し試料表面に垂直な方向となる。このようにすることで、 ϵ_{311} を計測することが可能となる。すなわちこれにより、 ϵ_{311} を計測することで、測定試料の表面に平行な分極成分を計測することが可能となる。この方法は、 \tilde{E}_1 は探針先端に集中しているため高い空間分解能での計測が可能である。

図 2(b) は、交番電界 \bar{E}_3 を印加する電極を一方向にのみ配置している例であるが、これを、図 3 のように交差する二方向 (図では、x 方向及び y 方向) に配置し、それぞれに印加する電圧 \bar{V}_x 、及び \bar{V}_y の大きさの割合を変化させることで、x, y 平面の任意方向の電界ベクトルを形成する事が可能となる。この際 \bar{E}_x 、及び \bar{E}_y の関係が $\bar{E}_x = \cos \alpha$ 、 $\bar{E}_y = \sin \alpha$ となるように変化させると、合成された電界の大きさは一定で角度 α の向きに傾いた電界となる。この方法を用いると、試料を回転させることなく面内の任意の方向の分極を計測することが可能になる。このプローブの試作したものの写真を図 4 に示す。

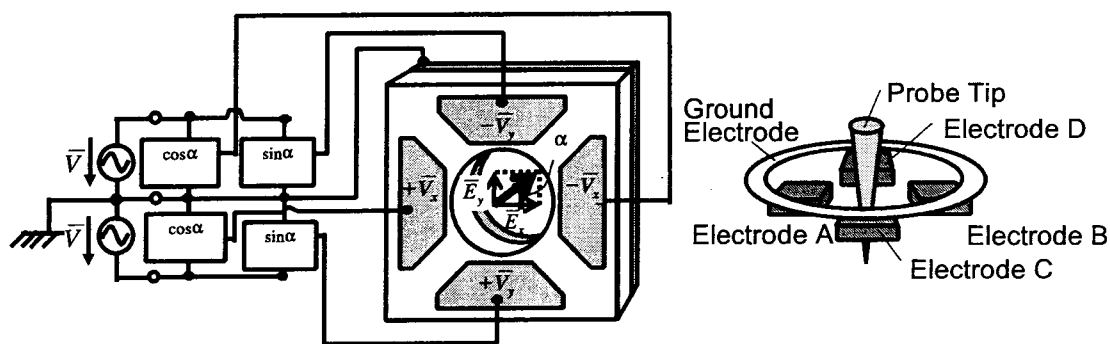


図3. 任意の方向に電界を印加するためのプローブ

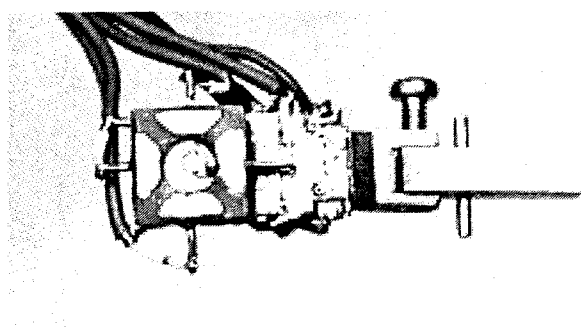


図4. 作製したプローブ

3. ϵ_{333} との同時計測

このプローブは、図5に示すとおり、 ϵ_{333} と ϵ_{311} の同時計測が可能である。 ϵ_{311} を計測するために印加する交番電界 \bar{E}_1 と、 ϵ_{333} を計測するために印加する交番電界 \bar{E}_3 の周波数をそれぞれ ω_1 、 ω_3 と変えて同時に印加する。このときのロックインアンプの出力を ω_1 で同期検波すれば ϵ_{311} を、 ω_3 で同期検波すれば ϵ_{333} を分離して計測できる。

4. 実験結果

図6に、実際にこのプローブの特性を評価した結果を示す。用いた試料はYカット LiNbO_3 である。この結晶は、 ϵ_{311} の他に値の等しい ϵ_{322} が存在しているが ϵ_{122} は存在しない材料である。z軸が分極軸である。この試料に、図3の方法で15度ずつに向きを変えて交番電界を印加したとき、計測されるy方向の容量変化の割合をプロットした結果が図6(b)である。この図は、原点から任意の角度に直線を引き、グラフの曲線と交差した点までの距離がその方向に電界を印加した時に得られる信号の強さを表している（アンテナの指向性の図と類似）。つまりこの場合、z方向に電界を印加したときが最も容量変化が大きく、x方

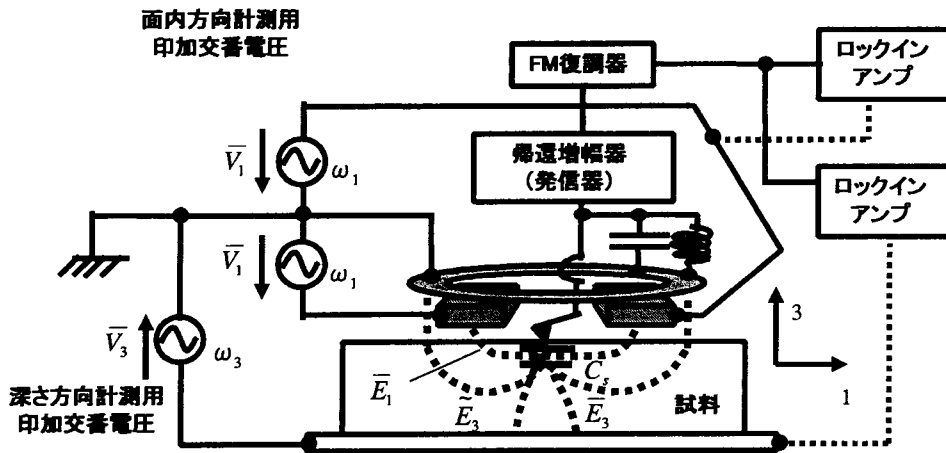


図 5. ϵ_{333} と ϵ_{311} の同時計測システム

向に電界を印加したときには、容量変化がないという結果を表している。これは、 ϵ_{322} が存在しているため z 方向 (3 方向) に電界を印加したとき y 方向 (2 方向) の容量が変化したが、 ϵ_{122} が存在しないため x 方向 (1 方向) に電界を印加したとき y 方向 (2 方向) の容量は変化がなかったことを示している。電界を z 方向からずらした場合でもいくらか値が得られているのは、x 方向に印加したとき以外では、いくらか電界の z 方向成分があるからである。それを考慮して計算した結果を実線でプロットしてある。この理論値と実験値がよく一致していることからわかるように、今回開発したプローブは所望の特性を有していることがわかる。この実験のように、非線形を起こすための電界の方向を変化させていき、最も強く信号が得られた (容量変化を起こした) 方向が分極の方向であると決定できる。

図 7 は、非線形を起こすための電界の向きを変えて PZT 薄膜の分極の面内方向成分の計測を行った実験結果である。図 7(a) と (b) では電界の向きを 90° 変えて印加している。電界の向きと分極の向きが同一方向の場合 (図 7(a) の場合) は、 ϵ_{311} が計測されるため信号が観測されている。一方、図 7(b) の場合は分極の向きと垂直な方向に電界を印加したため信号が得られていない。このことから、この試料は分極の水平方向成分が存在し、その向きは、図 7(a) の電界の向きであることがわかる。また図 7(a) の白い部分と黒い部分では分極の水平方向成分の向きは 180° 反対である。図 7(c), (d) はそれらの中間の方向に電界を印加した結果である。ベクトルの分解で分極方向の成分が存在するため像が得られている。

今回開発したプローブは、 ϵ_{311} と ϵ_{333} を独立に計測できるため ϵ_{333} も計測してみた。その結果を図 7(e) に示す。この図が示すとおり、図 7(a) で信号が得られた部分とほぼ同じ場所から ϵ_{333} による信号も得られており、この試料には分極の水平方向成分とともに垂直方向成分も存在している。即ち、分極は、試料表面に対して斜め方向を向いていることがわかる。また、このプローブはトポグラフィとの同時計測も可能である、その測定結果を図 7(f) に示してある。 ϵ_{333} の測定は既に定量計測が可能となっており、 ϵ_{311} も同様に定量計

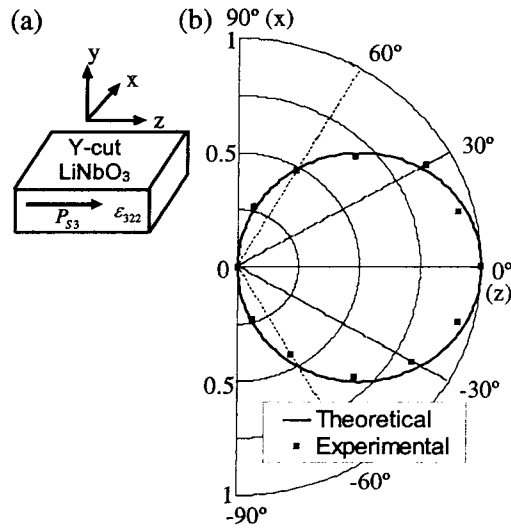


図 6. 計測結果 (a)用いた基板, (b)計測結果

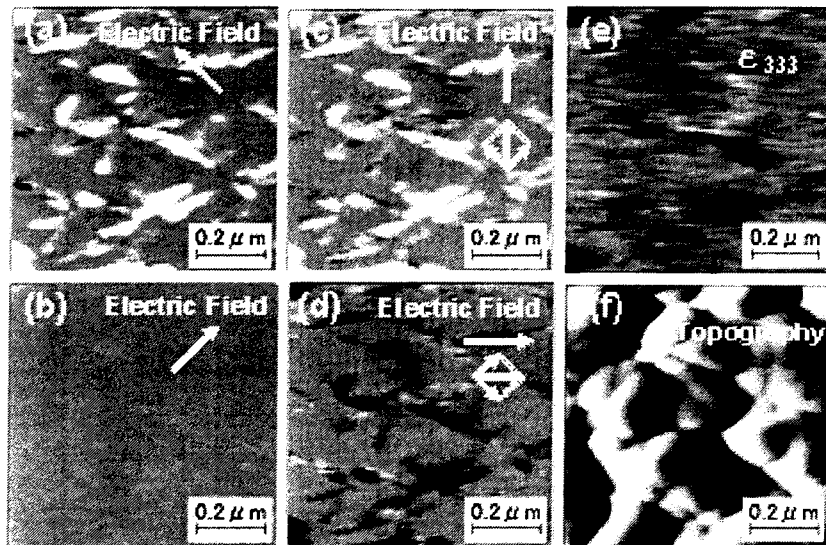


図 7. PZT 薄膜の計測結果

測が可能であるため⁸⁾, 非線形誘電率の符号と値を考慮して, 水平方向の分極成分および垂直方向の分極成分を計算により再構成することで, 3次元的な分極の向きを求めることが可能であると思われ, 本研究の目的である強誘電分極の3次元計測の原理的な確認を達成することができた。しかし, 再構成ではなくて, 直接分極の向きを計測可能な方法についても検討を行ったので次にそれを述べる。

5. 回転電界を用いて分極方向をリアルタイムで計測する方法

これらの原理を発展させ, より効果的に分極の向きを計測する方法について検討をおこなったので, それについて以下に述べる。図3の方法では, 電界の角度を変えていき, 最も強い方向が分極方向であることを利用した計測であるが, 回転電界を用いることにより,

分極の向きをリアルタイムで計測することが可能となる。図 3 と同様の電極を用い、適当な角周波数 ω_1 用いて $\bar{E}_x = E_0 \cos \omega_1 t$, $\bar{E}_y = E_0 \sin \omega_1 t$ となるように電界を印加することで、角周波数 ω_1 で回転する回転電界を得ることができる。このとき容量変化の割合 (FM 復調器の出力) は ω_1 で周期的に変化する。これをロックインアンプで ω_1 の信号を参照信号として同期検波すると、ロックインアンプの位相の情報が分極の向きを直接表すことになる。よって、プローブで試料表面をスキャンしながらロックインアンプの位相情報をプロットしていくことで、分極の向きの 2 次元分布を測定できる。

図 8 に Y カット LiNbO₃ を用いて動作を確認した結果を示す。基板を 45° おきに回転させたとき、ロックインアンプの位相出力を縦軸にプロットしたものである。この図のとおり、基板の回転角 (分極軸の方向) に対応して、出力を得られていることがわかる。

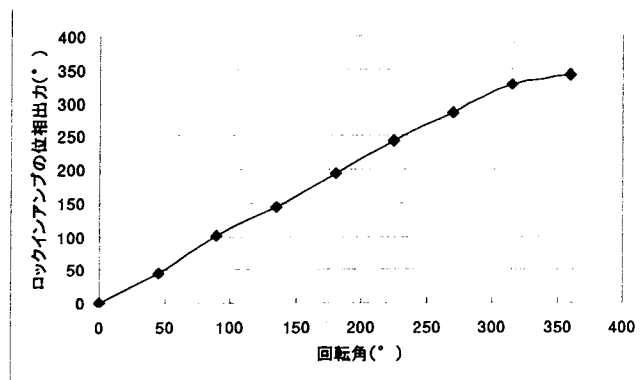


図 8. 回転電界による分極の向きの測定結果

また、図 9 は本手法を用いて、PZT 薄膜の強誘電分極の面内方向成分の分布を計測した結果である。この図は 3 つの領域に分けられる。まず、白と黒の領域である。これらの領域は分極の向きが 180° と -180° の向きであることを示しており、同じ向きを向いた領域で

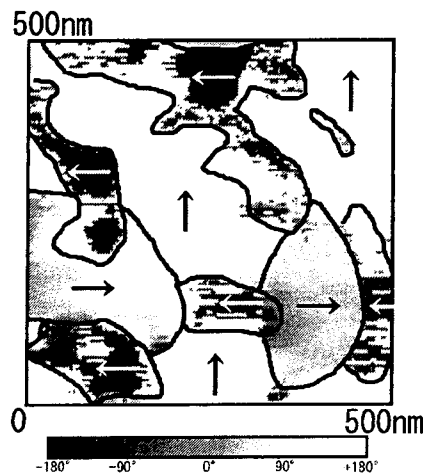


図 9 回転電界を用いて行った PZT 薄膜の面内の分極分布測定の結果

あると考えられる。次に暗い灰色の領域である。これは、分極の向きが 0° であることを示している。その他に明るい灰色の領域が存在している。これは、極の向きが 90° であることを示している。それぞれの領域について、矢印で分極の向きを図中にしてある。この計測結果は PZT セラミックスなどで観測される典型的なドメインの構造とは異なっているが、それは薄膜材料であるためいくつかのグレインを含んでいるからである。この実験から、回転電界を用いた計測により面内の向きを直接計測できることを確認した。本手法は、3次元ベクトル計測にも応用可能であり、今後更に実験を進める予定である。

6. まとめ

本研究では、強誘電分極の 3次元ベクトル計測を実現するために、水平方向の分極成分を高い空間分解能で計測可能な新しいプローブの開発とそれを用いて ϵ_{311} と ϵ_{333} を同時に計測するシステムを開発した。また、回転電界を用いて分極の向きを計測可能なシステムを考案して実験を行った。実験結果により、今回開発したプローブは所望の特性を有し、 ϵ_{311} を計測可能であること、 ϵ_{311} の計測から面内方向の分極成分を計測し分極の向きを高い空間分解能で計測可能であることがわり、強誘電分極の 3次元計測の原理的な動作を確認した。また、回転電界を用いて面内の向きを直接計測できることを確認した。回転電界を用いた手法は、3次元ベクトル計測にも応用可能であり、今後更に実験を進める予定である。

謝辞

本研究に対して多大なご支援を賜りました、石田（實）記念財団に、心より感謝申し上げます。

文献

- 1) 長, 桐原, 佐伯, 電子情報通信学会論文誌 C-I, **J78-C-I**, 593 (1995).
- 2) Y.Cho, A.Kirihara, and T.Saeki, Rev .Sci. Instrum. **67**, 2297 (1996).
- 3) Y.Cho, S.Kazuta and K.Matsuura, Appl.Phys.Lett. **72**, 2833 (1999).
- 4) H.Odagawa and Y.Cho, Surface Science, **463**, L621 (2000).
- 5) H.Odagawa and Yasuo Cho, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5719 (2000).
- 6) 中村, 常盤, 第 28 回超音波エレクトロニクス研究会資料, **28-2** (2000).
- 7) S.Wada, S.Suzuki, T.Noma, T.Suzuki, M.Osada, M.Kakahana, S.Park, L.Cross and T.Shrou, Jpn.J.Appl.Phys, **38**, 5505 (1999).
- 8) Y.Cho, S.Kazuta, K.Ohara, and H.Odagawa, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 3086 (2000).