

分極反転を繰り返した Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜ドメイン構造のX線回折による評価

日本電気(株) 基礎研究所 木村 滋

s-kimura@bl.jp.nec.com

低温 MOCVD 法により Pt 下部電極上に成膜された PZT 薄膜は強い [100] 配向を示す [1]。[100] 配向膜の分極特性は *c* ドメインにより得られるので、*c* ドメインの構造が分極反転を繰り返すことによってどのように変化するかを調べることは疲労機構を考察する上で重要である。そこで、SPring-8 の高輝度放射光を利用した X 線回折 (XRD) 測定により、上部電極サイズ以下の狭い領域だけを狙って、薄膜 PZT からの 400/004 回折ピークの測定を行った。その結果、分極反転に伴うピークの変化を明瞭に捉えることができたので報告する。試料には、低温 MOCVD 法により Pt/SiO₂/Si 基板上に成膜された厚さ 250 nm の PZT 膜を使用した。上部電極として直径 0.5 mm の Au を蒸着し、±5 V、100kHz で 10^{*n*} 回 (*n*=1-8) の電界駆動を行った。XRD 測定は SPring-8 産業用専用 ID ビームライン (BL16XU) において、水平軸型 X 線回折計を使用して行った。波長 0.71 Å の X 線をスリットにより 50 μm (水平) × 10 μm (垂直) に整形し、上部電極 Au の蛍光 X 線 (Au-L 線) をモニターすることにより、電界駆動を行った領域だけに X 線ビームを入射させ、004/400 ピークを ω -2θ ステップスキャン法により測定した。図 1 に、測定された回折ピーク位置から求めた 004 および 400 反射の面間隔 *d* の分極反転回数依存性を示す。*d*₀₀₄ は反転回数の増加とともに徐々に縮むが、その変化量は小さいのに対して、*d*₄₀₀ は 10⁶ 回から急激に伸び、その変化量も大きいことが分かる。一方、同じ試料で測定された残留分極値もちょうど 10⁶ 回から減少が見られるため、今回測定された *d*₄₀₀ の変化は PZT 薄膜の疲労現象と密接な関係があることが示唆される。

【参考文献】 [1] K. Amanuma et al., IEDM Tech. Dig. (1998) p. 363.

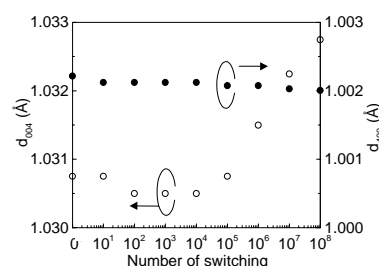


図1 面間隔の分極反転回数依存性

分極反転を繰り返した Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜 ドメイン構造の X 線回折による評価

- 強誘電体メモリーの高性能化を目指して -

NEC 基礎研究所¹, シリコンシステム研究所²

木村 滋^{1,2}, 泉 弘一¹, 辰巳 徹²

サンビーム研究発表会
2001年8月3日

強誘電体メモリ - とは？

強誘電体メモリ(FeRAM)とは

• 強誘電体材料がもつ分極特性を応用した高速不揮発性メモリー
特徴

- DRAM並みの高速書き&読み込みが可能
- 不揮発性
- 低消費電力

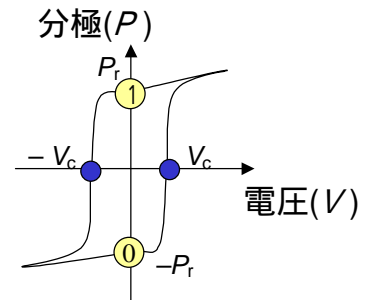
理想的な
メモリー

課題

Si基板の上に成膜された強誘電体薄膜
の特性向上

- 疲労特性
- インプリント特性
- 保持特性

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)
SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)



強誘電体材料の
分極(P) - 電圧(V)特性

本研究の背景

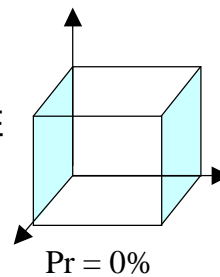
TiリッチPZT: 正方晶ペロブスカイト

分極方向: <001>方向

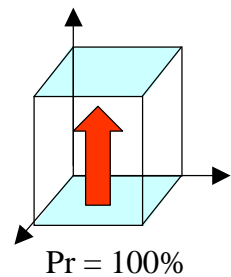
{100}/{001}配向PZT薄膜の分極特性

cドメインだけによりに得られる

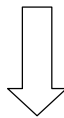
{100}配向
(aドメイン)



{001}配向
(cドメイン)



cドメイン構造が分極反転繰返しに伴って変化するかどうか？



疲労機構を解明する上で重要

目的

ドメイン構造を調べる方法 X線回折(XRD)法が最良
疲労したPZT薄膜のXRD測定 ほとんど報告無し

理由

電気測定とXRD測定を同じ試料で行うのが困難(サイズ小)
小さなビームサイズ必要
薄膜では001/100ピークがほとんど分離しない 高次反射の測定が必要



通常のX線源では強度不足

本研究の目的

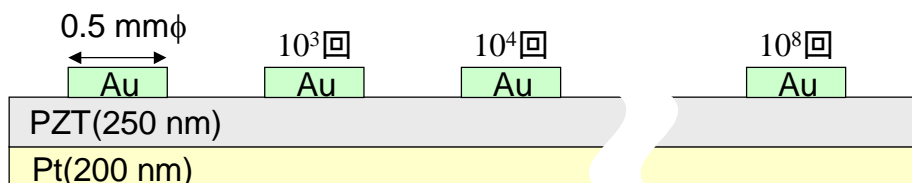
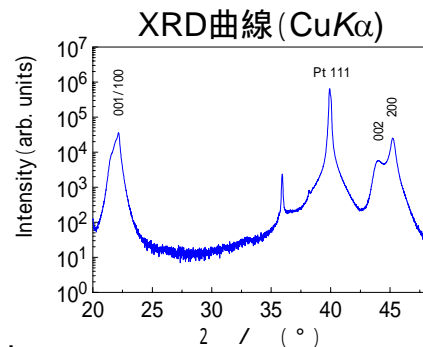
SPring-8 高輝度放射光を利用し、分極反転を繰り返した領域からの高次反射(004/400)測定を行う。

試料

{100}/{001}配向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_3$

- ・成膜方法: 低温MOCVD* (成膜温度 450)
- ・成膜後アニール: 450 酸素雰囲気30分
- ・下部電極: Pt/SiO₂/Si
- ・上部電極: Au(0.5 mmφ)
- ・反転パルス印加: ±5V, 10ⁿ回 (n = 3-8), 100kHz

[*K. Amanuma et al., IEDM Tech. Dig., p. 363, (1998).]



測定

SPring-8 BL16XU
(産業用専用ビームライン)

- 波長
0.7 Å
- ビームサイズ(スリット幅)
50 μm(水平) × 10 μm(垂直)
- 測定方法
θ-2θステップスキャン法
- 試料位置決め

顕微鏡による観察

+ 上部電極材料(Au)の蛍光X線測定によるマッピング

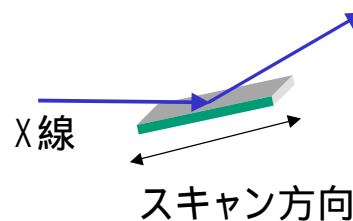
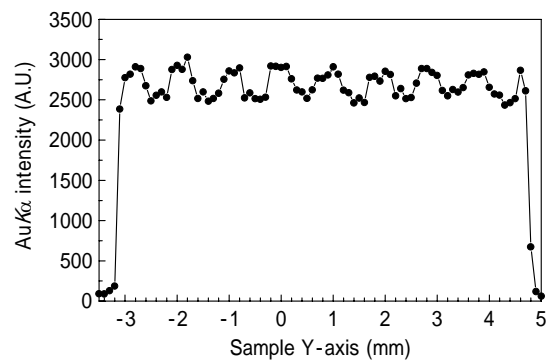


測定位置の確認

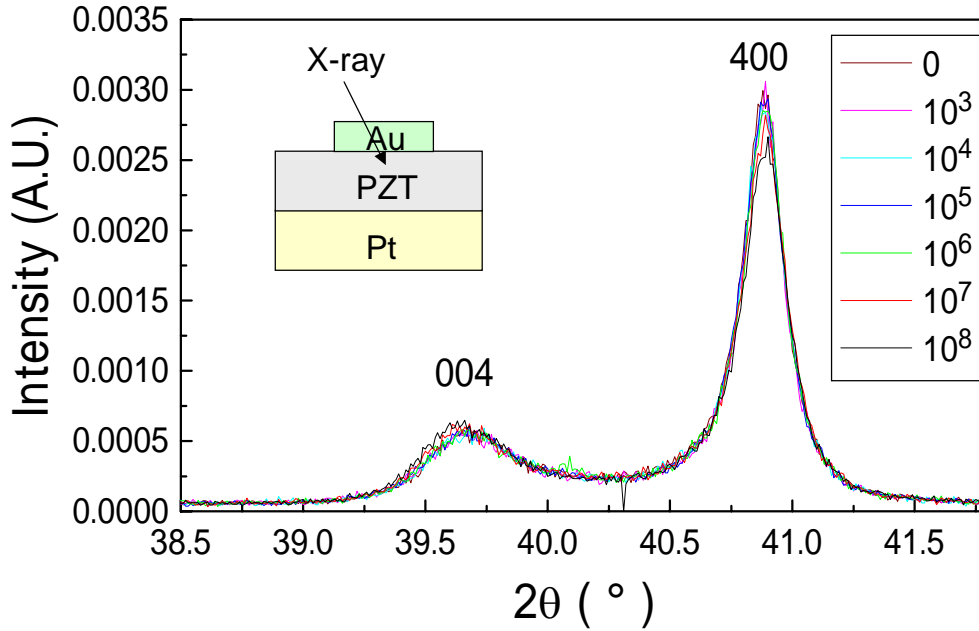
顕微鏡像



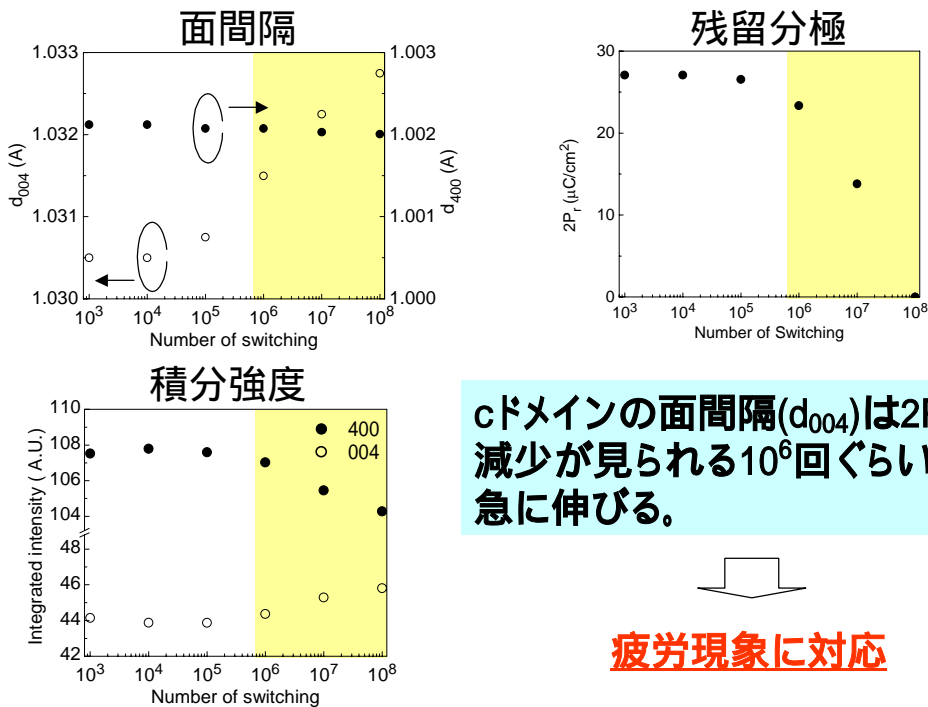
AuLα蛍光X線測定



測定結果



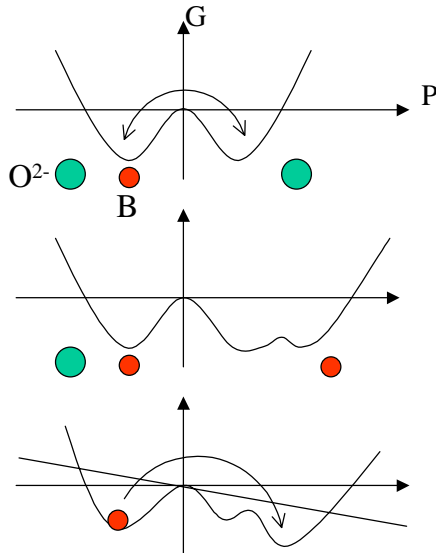
面間隔、積分強度と2P_r減少との関係



考察:cドメインの伸びと疲労との関係

疲労によるcドメイン長の伸び:バルク多結晶体で観察例有り

[W. P. Pan et al., Ceram. Trans. 625 (1992) 385.]



無欠陥状態

自由エネルギー vs. 分極: 対称

電圧印加により分極反転



酸素欠陥に伴うBサイトイオンの変位

自由エネルギー vs. 分極: 非対称



電圧印加によるBサイトイオンの変位増
(分極反転不可)

cドメイン長の伸びとして観測

まとめ

- SPring-8の高輝度アンジュレータ放射光を利用することにより、分極反転を繰り返したキャパシタ領域の400/004回折を測定することに成功した。
- ピーク位置の分極反転回数依存性を調べた結果、004ピーク位置の低角側へのシフト(cドメイン長の伸び)と疲労とに強い相関関係が存在することが判明した。
- 今回得られた結果は、酸素欠陥が疲労を引き起こすモデルを支持する。

