

Ilka Hermes¹, Romain Stomp²
¹Park Systems Europe, Mannheim, Germany
²Zurich Instruments, Zurich, Switzerland
Translated by Cherie Jung, Chie Goto

デュアル周波数共振トラッキングによる正確でクロストークのない強誘電体ドメインの特性評価のための圧電応答の安定化

はじめに

強誘電体は、そのユニークな電気機械的・電気特性により、アクチュエーター、センサー、コンデンサーなど、広く産業界で利用されています[1], [2]。最近では、5Gなどの最新の通信技術[3]や、太陽光発電の活性層[4], [5]など、強誘電体の適合性が研究されています[6]。

強誘電性は、結晶の相転移の際に対称性が変化することで生じます。ここで、中心イオンの偏心と、静電エネルギーを下げるためには、自発的な電気分極が生じます。正電荷の偏りによって、結晶は平行に並んだ分極したドメインを形成します。外部からの電界がなければ、これらのドメインはランダムに配向しているため、結晶の巨視的な電気分極はゼロのままです(図1a)。しかし、電界によってドメインの向きを永続的に切り替えることができるため、特定の用途に合わせてドメインパターンをカスタマイズすることができます(図1b) [7]。

このようにして得られたドメインパターンの特性を評価するには、デバイスの小型化に対応するために、ドメインを高い空間分解能で局所的に可視化する電気機械イメージング技術が必要です。ここでは、接触型の原子間力顕微鏡 (AFM) 法である圧電応答顕微鏡 (PFM) が理想的です[8], [9]。

PFMでは、カンチレバーに取り付けられた導電性の探針が強誘電体試料の表面をスキャンしながら、探針と試料の背面側に配した電極との間にAC電圧を印加します。強誘電体はすべて圧電体であるため、AC電圧を印加すると、圧電応答と呼ばれる試料の周期的な変形が生じます(図1c)。試料表面に垂直な分極を持つドメインでは、探針の下にあるドメインの分極の向きに応じて、圧電応答は印加されたAC電圧と同相または180°位相がずれた状態になります(図1d)。PFMの位相は、ドメインの向きに関する情報を含んでいます。一方、分極方向が逆の隣接するドメイン間の境界、いわゆるドメイン壁の位置では、圧電応答が相殺され、PFMの振幅が最小となります。したがって、PFMの振幅はドメイン壁の位置を可視化しています[8]。

PFMの標準的な構成では、カンチレバーの接触共振から離れた場所で低周波のAC電圧を印加します。この技術は、単一周波数オフレゾナンスPFMと呼ばれ、探針と表面の接触力学に起因するトポグラフィーのクロストークがPFM信号に与える感度が本質的に低いものです。

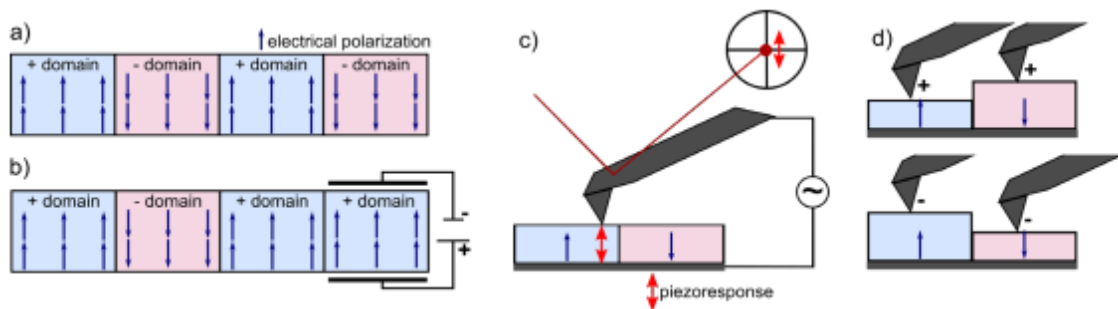


図1: a) 平行な電気分極を持つ強誘電体ドメインの模式図 (小さな青い矢印)。b) 局所的な電界を印加すると、-ドメインの向きが選択的に+ドメインに切り替わる。c) PFMの動作原理: 探針と試料の背面側につけた電極との間に交流電圧を印加すると、強誘電体に印加したAC電圧の周波数で振動する圧電応答 (赤い二重矢印) が生じる。圧電応答は、カンチレバーの背面に照射されている光学ビームの変位によって検出される。d) 探針の下にあるドメインの向きによって、材料は膨張または収縮し、反対に向いた隣り合うドメイン間で180°の位相シフトが生じる。

オフレゾナンスPFMでは、試料によっては、圧電応答で十分なS/N比を得るために、高振幅のAC電圧が必要になる場合があります。薄膜のように圧電反応が弱い材料や、高い駆動電圧に敏感な材料の場合、カンチレバーの接触共振近傍で、約3~5倍のAC電圧を印加することにより、S/N比を向上させることができます[8]。しかし、この単一周波数共振を利用したPFM技術では、検出された圧電応答が、トポグラフィや試料の力学的な問題によるクロストークの影響を受けやすくなります。接触共振の周波数は、安定した不変の探針と試料の接触に強く依存しますが、これをスキャン中に達成するのは難しく、特に粗い表面では困難です。さらに、試料の力学的な不均一性は、接触共振にさらなる変化をもたらします[10]。

ここでは、パーク・システムズ社のNX10 AFMとチューリッヒ・インスツルメンツ社のHF2ロックインアンプ(LIA)を用いて、PFMスキャン中に接触共振をトラッキングする追加のフィードバックを使用することで、共振を増強した圧電応答を安定させる方法を紹介します。DFRTでは、HF2は接触共振の半分の帯域幅で与えられる周波数で、接触共振の左右に2つのサイドバンドを生成します。PFMスキャン中、フィードバックは両サイドバンドの振幅を継続的に比較し、振幅比が一定になるようにAC電圧の周波数を再調整します[10]。HF2では、利用可能な復調器とフィードバックの数が多いため、図2に示すように、縦方向の接触共振(CR1)と横方向の共振(CR2)を同時にトラッキングすることができます。同時に、パーク・システムズ社のNXシリーズでは、垂直方向と水平方向の測定信号に簡単にアクセスできるだけでなく、外部チップバイアスをカンチレバーに直接印加できるため、AFMとLIAの同期を簡単に行うことができます。PFM信号は、5つの補助入力を介してNX AFMコントローラーに入力され、パーク・システムズ社のSmartScan™ソフトウェアまたはチューリッヒ・インスツルメンツ社のLabOne®ソフトウェアのデータ収集モジュールによって表示および記録されます。

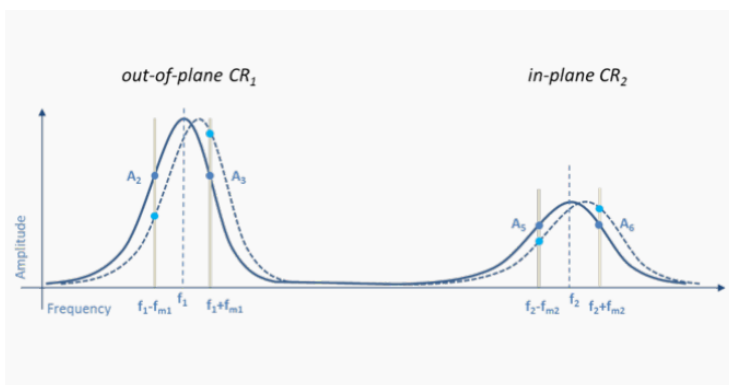


図2：垂直方向の接触共振CR1と横方向の接触共振CR2を示す接触状態のカンチレバーの周波数スペクトル。共振トラッキングに使用されるサイドバンドは、接触共振の周波数 f_m （灰色のバー）で生成され、それぞれの共振の帯域幅で与えられる。フィードバックは、両サイドバンドの振幅比（縦方向の共振はA2とA3、横方向の共振はA5とA6）を監視し、その比が一定になるようにAC電圧の周波数を再調整する。

このアプリケーションノートでは、ビスマス・フェライト(BFO)膜の圧電応答をDFRTでイメージングし、その結果を単一周波数共振によるPFM測定と比較しました。その結果、PFM振幅とPFM位相の両方において、DFRTではトポグラフィのクロストークが大幅に減少し、ドメイン壁と反対方向のドメインがそれぞれ明確に可視化されることがわかりました。さらに、縦方向と横方向のDFRTによるPFM測定を同時に行い、強誘電体の信頼性の高い正確なドメインイメージングにおけるこの技術の汎用性と可能性を示しました。

実験

強誘電体であるBFOのDFRT PFM測定には、パーク・システムズ社のNX10とチューリッヒ・インスツルメンツ社のHF2 LIAを組み合わせて使用しました。測定はすべて、導電性のPtIrコートPPP EFMカンチレバーを用いて行いました。カンチレバーの公称バネ定数は2.8 N/mで、自由共振は75 kHzでした。75 kHzの自由共振では、250~400 kHzの範囲で垂直方向の接触共振と、550~750 kHzの範囲の水平方向の接触共振が予測されます。設定値は、すべてのスキャンで荷重を30nNとし、スキャンレートは0.2Hz、解像度は512x512 px、スキャンサイズは2x2 μm としました。

垂直方向のDFRTおよび単一周波数の共振増強PFMでは、シグナルアクセスモジュールからの最初のHF2への入力信号によって、カンチレバーの垂直方向の変位を与えました。HF2の出力1を介してチップバイアスを導電性のクリップ型プローブハンドを介してカンチレバーに直接印加しました。PFM信号は、HF2の4つの補助出力とNX AFMコントローラーの4つの補助入力を介して、HF2からAFMコントローラーに供給されました。これにより、内部の接触モードまたはPFMモードを選択し、測定チャンネルに必要な補助入力を追加することで、SmartScan™を介して必要なPFM信号を表示・記録することができます。さらに信号の収集が必要な場合は、AFMコントローラーからのエンドオブライントリガーをHF2のDOIIに接続することで、AFMスキャンとデータ収集を容易に同期させることができ、LabOne®によるデータ収集が可能になりました。

横方向と縦方向のDFRT PFMを同時に測定するために、HF2の入力1に縦方向のカンチレバーの変位を、入力2に横方向のカンチレバーの変位を与えました。出力2からの横方向の駆動を縦方向のAC駆動に加えることで、縦方向と横方向の両方のAC電圧周波数を出力1経由でカンチレバーに印加することができました。

結果と考察

パーク・システムズ社のNX10 AFMとチューリッヒ・インスツルメンツ社のHF2 LIAを用いたDFRT PFMのデモンストレーションでは、BFO試料の強誘電体ドメインを画像化しました。BFOの垂直方向の圧電応答を初めて測定する前に、探針と試料の接触時のAC電圧(1V)の周波数スペクトルを記録して、

周波数フィードバックを設定しました。その結果、353 kHzで垂直方向の接触共振が観測されました。半値幅を4.4 kHzとすると、共振点から ± 2.2 kHzの位置に、それぞれ350.8 kHzと355.2 kHzのサイドバンド(側波帯)が発生しました(図3)。一般的に、接触共振波形の形状が対称であればDFRTフィードバックは安定して動作しますが、高電圧では静電的な相互作用のために対称ではないことがわかりました。チューリッヒ・インスツルメンツ社のLabチューリッヒ・インスツルメンツバックアダプターは、センター周波数とサイドバンド周波数に適切な周波数を設定し、スキャンのためのピクセルドウェルタイムを設定することで、測定に適したゲイン設定を見つけました。

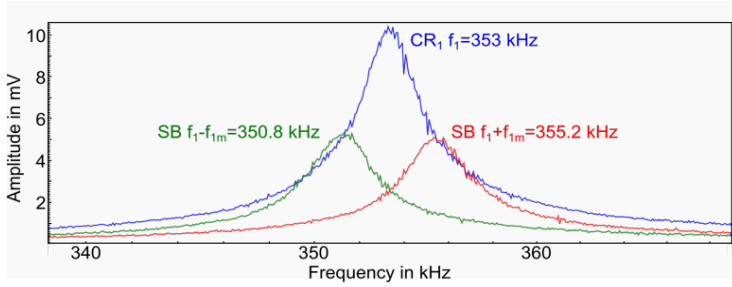


図3: 探針と試料を接触させたときのAC電圧の周波数スペクトル(キャリア信号と両サイドバンドのAC振幅は1V)。垂直方向の接触共振(CR1)は353 kHzにあり、両サイドバンド(SB)は接触共振から2.2 kHzのところ発生している。

垂直方向のDFRT PFM測定の結果を図4にまとめました。画像化されたBFO試料の二乗平均平方根粗さは3.4 nmで、最大20 nmの深さの明瞭な穴がありました(図4a)。これは、DFRTがうまく機能していることを示しています。DFRTは、探針と試料の接触力学的な変化によって生じるトポグラフィーのクロストークを補正します。実際、DFRTフィードバックの周波数信号(図4d)では、Height(高さ)チャンネルの穴に対応する位置で周波数がシフトしていました。PFM位相信号のクロストークが最小限に抑えられていることをさらに示すために、それぞれの信号について赤線に沿ったラインプロファイルを抽出しました。

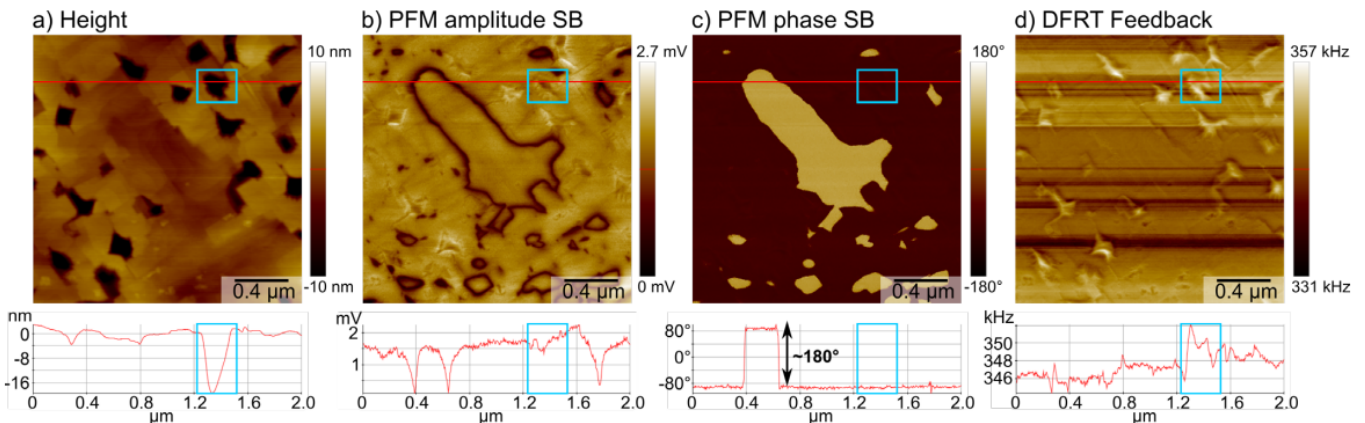


図4: BFO試料の垂直方向のDFRT PFM測定結果。a) Height(高さ)チャンネルのイメージ中の赤線に沿って抽出されたラインプロファイル。b), c) PFMの振幅と位相を f_1+f_{1m} の第2サイドバンド(SB)で1Vの振幅で測定したもので、ドメイン壁の位置とドメインの方向をそれぞれ表している。赤線に沿って抽出されたラインプロファイルは、ドメイン壁での振幅の最小値と180°の位相コントラストを示しており、トポグラフィーのクロストークも最小限に抑えられている(青枠)。d) DFRTフィードバックの周波数信号では、トポグラフィーの穴によって生じた周波数シフトが補正されている(青枠)。

このプロファイルから、画像とラインプロファイルの青枠で囲まれているHeight(高さ)チャンネルの穴は、PFM振幅にはほとんど影響せず、PFM位相にも影響しないことがわかりました。その代わりに、PFM振幅とPFM位相では、それぞれ明確なドメイン壁とドメインのコントラストが見られました。PFM振幅の極小値は、PFM位相のドメインの輪郭と相関し、180°のコントラストが得られており、隣り合うドメインが反対方向に向いていることを示しています。

DFRT測定を単一周波数共振増強PFM測定と比較するために、同じ測定パラメータを使用して、同じ測定位置でDFRTフィードバックなしの測定を行いました(図5)。ここでは、1VのAC加振で接触共振近傍周波数のPFM信号を測定しました。図5aのHeight(高さ)チャンネルでは、以前のスキャンと同じ穴の形状が測定されています(例として挙げた青い枠で囲まれた部分)。しかし、今回の測定では、PFM位相だけでなく、PFM振幅においても、穴に起因するクロストークがはっきりと観察されました(図5b, c)。ドメイン壁に加えて、PFM振幅には、穴の形状が、振幅の極小値として現れています。ドメイン構造についての予備知識がないと、トポグラフィーのクロストークと真のPFM信号を区別することは困難です。同様に、PFM位相では、トポグラフィーの穴の位置で180°のドメインコントラストに加えて、位相極値が見られました。トポグラフィーのクロストークによる位相コントラストは最大で120°あり、データの解釈に誤りが生じやすくなります。

さらに、同じカンチレバー、AC1Vの振幅、同じ荷重(~30nN)で、3か所の異なる測定エリアで、3つの周波数スペクトルを記録しました(図5d)。その結果、記録したスペクトルのうち2番目のものでは、垂直方向の接触共振が10 kHz近くも大きくシフトしていることがわかりました。この連続した3つのスペクトル間での接触共振のシフトは、共振増強PFMにおける共振周波数トラッキングの重要性を見事に示しています。

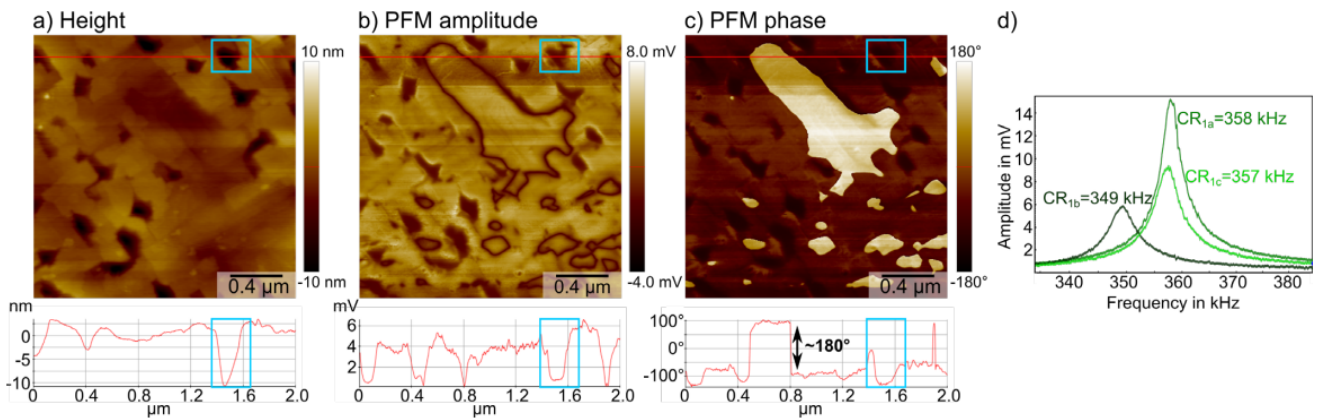


図5：前回のDFRT PFM測定と同じBFO試料の位置での垂直方向の単一周波数共振増強PFM測定。a)に試料の高さ、b)にPFMの振幅、c)にPFMの位相を示す。測定は、357kHzの接触共振に対して、356kHzでAC1Vの振幅で実施。PFMの振幅とPFMの位相はそれぞれ、ドメイン壁の位置を振幅の極小値、ドメインの向きを180°の位相コントラストとして表示。両方のPFM信号は、強いトポグラフィーのクロストークがあることを示している（青枠）。d) 測定領域内の3つの異なる場所でAC 1Vの振幅で連続した3つの周波数スペクトルを測定したところ、垂直方向の接触共振（CR1）に9kHzのシフトが見られた。

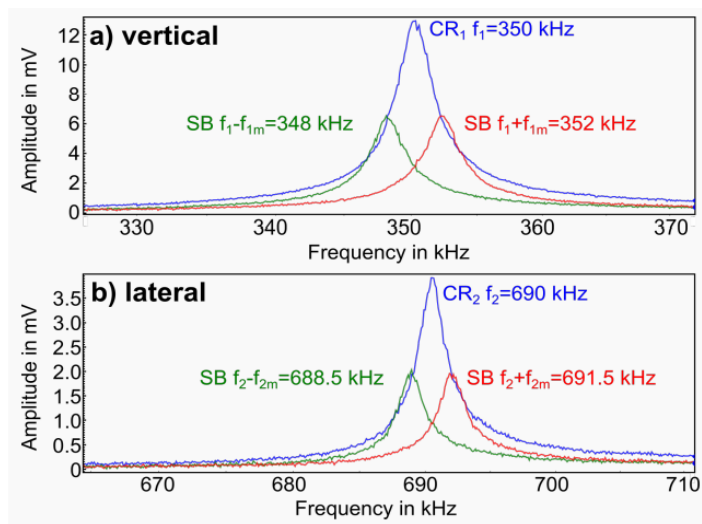


図6：チップと試料を接触させたときのAC流電圧の周波数スペクトル。キャリア信号と両サイドバンドの交流振幅は1V。a) 垂直接触共振（CR1）は350kHzで、両サイドバンド（SB）はCR1から2kHzの範囲で発生。b) 横方向の接触共振（CR2）は690kHzで、両SBはCR2から1.5kHzで発生。

最後に、垂直方向と水平方向のDFRT PFMを同時に実行できるかテストしました。HF2の2つの入力端子を使って、NX10 AFMからのカンチレバーの垂直方向と水平方向の変位をLIAに入力し、垂直方向と水平方向の共振時にAC励起電圧をカンチレバーに直接与えました。

HF2の2つの入力端子を使って、NX10 AFMからのカンチレバーの垂直方向と水平方向の変位をLIAに入力し、垂直方向と水平方向の共振時にAC励起電圧をカンチレバーに直接与えました。350kHz（AC振幅1V）の垂直方向の接触共振と690kHz（AC振幅1V）の横方向の接触共振の周波数スペクトルを図6a, bに示しています。最初のDFRT測定と同様に、2つのサイドバンドの周波数を、両共振の半値幅に従って決定しました。サイドバンドは、縦方向の信号では、接触共振から±2kHz、横方向の信号では、接触共振から±1.5kHzの位置でした。スキャン中に両方の共振周波数を独立してトラッキングするために、縦方向と横方向の共振を追跡する2つの周波数フィードバックを使用しました。適切なフィードバックゲインを求めるために、LabOne®ソフトウェアのアドバイザー機能を使用しました。

図7aは、前回の測定（図4および図5）と同じ場所での試料のトポグラフィーを示しており、はっきりとした穴のある形状を示しています。垂直方向のPFMの振幅は、図4の信号によく似ており、明確なドメイン壁のコントラストがあり、振幅の最小値として表示されます（図7b）。トポグラフィーとのクロストークは最小限に抑えられており、前回のDFRTによるPFM測定（図4）と同様に、DFRTのフィードバックが十分に機能していることが示されました。一方、図7cの横方向のPFM振幅は、縦方向のPFMの振幅とは大きく異なる構造を示しています。ここでは、周期的な振幅コントラストがBFOの面内強誘電体ツインドメインを明らかにし、横方向のDFRT PFM測定が成功したことを示唆しています[11]。

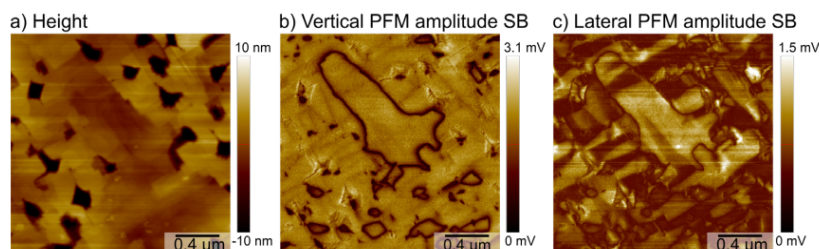


図7：BFOサンプルの縦横同時DFRT PFM測定の結果。a) Height（高さ）チャンネルの形状像。b), c) それぞれ縦方向と横方向のPFM振幅像。いずれも、 f_1+f_{1m} および f_2+f_{2m} の第2サイドバンド（SB）で、1Vの振幅を使って測定。垂直方向のPFM振幅は、トポグラフィーのクロストークを最小限に抑えながらドメイン壁の位置をイメージングすることで、従来の結果と同様の結果を取得。横方向のPFM振幅は、特徴的な周期的強誘電体ドメインを示した。

おわりに

本研究では、パーク・システムズ社のNX10原子間力顕微鏡（AFM）とチューリッヒ・インスツルメンツ社のHF2ロックイン・アンプ（LIA）を用いて、圧電応答顕微鏡（PFM）でビスマス・フェライト（BFO）膜の強誘電体ドメインをイメージングすることに成功しました。今回を通して、デュアル周波数共振トラッキング（DFRT）における追加の周波数フィードバックが、単一周波数共振増強PFMと比較して、トポグラフィーのクロストークを大幅に低減することを検証しました。したがって、DFRT PFMは、強誘電体の産業応用や学術研究に必要な、強誘電体ドメインパターンの特性評価のための、より信頼性の高い正確なPFMデータを測定できます。特に粗い試料では、DFRTは、探針と試料の接触力学の変化によって生じる接触共振のシフトを補正します。さらに、縦方向と横方向のDFRTによるPFM測定を同時に行うことができることを実証し、この技術の多様性と材料特性の可能性を強調しました。パーク・システムズ社のAFMでは、測定信号に容易にアクセスできるため、AFMとチューリッヒ・インスツルメンツ社のHF2 LIAをDFRT PFM用に簡単に導入し、同期させることができます。

謝辞

BFOの試料を提供してくださったCentre for Innovation Competence SiLi-nano@ GermanyのAkash Bhatnagar博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] D. Damjanovic, P. Muralt, and N. Setter, "Ferroelectric sensors," *IEEE Sens. J.*, vol. 1, no. 3, pp. 191–206, 2001.
- [2] P. Muralt, "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 10, no. 2, pp. 136–146, 2000.
- [3] N. M. Dawley et al., "Targeted chemical pressure yields tuneable millimetre-wave dielectric," *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 2, pp. 176–181, 2020.
- [4] A. Bhatnagar, A. Roy Chaudhuri, Y. Heon Kim, D. Hesse, and M. Alexe, "Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO₃," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 2835, 2013.
- [5] K. T. Butler, J. M. Frost, and A. Walsh, "Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 838–848, 2015.
- [6] J. F. Scott, "Applications of Modern Ferroelectrics," *Science*, vol. 315, no. 5814, pp. 954–959, Feb. 2007.
- [7] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in ferroic crystals and thin films*, vol. 13. Springer, 2010.
- [8] E. Soergel, "Piezoresponse force microscopy (PFM)," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 44, no. 46, p. 464003, 2011.
- [9] P. Güthner and K. Dransfeld, "Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 9, pp. 1137–1139, 1992.
- [10] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V Kalinin, and R. Proksch, "Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 47, p. 475504, 2007.
- [11] A. Alsubaie, P. Sharma, J. H. Lee, J. Y. Kim, C.-H. Yang, and J. Seidel, "Uniaxial Strain-Controlled Ferroelastic Domain Evolution in BiFeO₃," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 14, pp. 11768–11775, 2018.

詳しくは parksystems.co.jp まで

Park Systems Corporate Headquarters

KANC 15F, Gwanggyo-ro 109, Suwon 16229, S.Korea
Tel : +82-31-546-6800 / psc@parksystems.com

Park Systems Japan

1-17-1 Kanda Nishiki-cho, Chiyoda, Tokyo 101-0054, Japan
Tel : +81-3-3219-1001 / psj@parksystems.co.jp

Park Systems Americas

3040 Olcott St., Santa Clara, CA 95054, USA
Tel : +1-408-986-1110 / inquiry@parksystems.com

Park Systems Europe

Schildkröstrasse 15, 68199 Mannheim, Germany
Tel : +49 (0) 621 490896-50 / pse@parksystems.com

Park Systems China

Room 518, Tianchuang Science and Technology Building,
No.8 Caihefang Road, Haidian District, Beijing, China
Tel : +86-10-6254-4360 / pscn@parksystems.com

Park Systems Taiwan

4F-1, No.8, Taiyuan 1st Road, Zhubei City,
Hsinchu County 302, Taiwan
Tel : +886-3-5601189 / pst@parksystems.com

Park Systems South East Asia

10 Science Park Rd, #01-07 The Alpha,
Science Park 2, Singapore, 117684
Tel : +65-66347470 / pss@parksystems.com

