

## 【助成 39-03】

### 局所配位構造・結合状態に立脚した HfO<sub>2</sub> 基薄膜の強誘電相の安定化メカニズムの解明と強誘電性の向上

研究者 熊本大学工学部 教授 木口賢紀

#### 〔研究の概要〕

本研究では、ZrO<sub>2</sub> に 7 配位形成ドーパントである FeO<sub>1.5</sub>、HfO<sub>2</sub>、相変態抑制ドーパントである CeO<sub>2</sub> を種々の濃度で固溶した薄膜について、組成比と基板による弾性場の観点から、局所配位構造-単斜晶相への相変態抑制効果の関係を調べた。特に、従来バルク結晶では単斜晶相形成への抑制効果が期待されないと考えられてきた 7 配位形成ドーパントである FeO<sub>1.5</sub> をドーブした ZrO<sub>2</sub> において、初め直晶相エピタキシャル薄膜の創製に成功し、強誘電特性の発現を確認した。XRD や STEM による微細組織解析から、6 at%Fe:ZrO<sub>2</sub> により直方晶相が約 70%の体積分率と本研究で最大となり、HZO と同様の直方晶相のナドメイン構造形成を見出した。

#### 〔研究経過および成果〕

ZrO<sub>2</sub> に 7 配位形成ドーパントである FeO<sub>1.5</sub>、HfO<sub>2</sub>、相変態抑制ドーパントである CeO<sub>2</sub> を種々の濃度で固溶した薄膜について、組成比と基板による弾性場の観点から、局所配位構造-単斜晶相への相変態抑制効果の関係を調べた。初めにスパッタリング法で YO<sub>1.5</sub> 安定化(ZrO<sub>2</sub>)YSZ(001)単結晶基板上に種々の組成の薄膜を堆積し、ポストアニールによって固相エピタキシーを行異、結晶相と配向性を X 線回折(XRD)と電子線回折(ED)により調べた。図1に Fe ドープ ZrO<sub>2</sub> に関する結果を示す。直方晶相の 100/010/001 のいずれかの配向でエピタキシャル成長していることが分かったが、共存する単斜晶相との判別が XRD では難しい。ED を見ると 002 反射にサテライトが弱い存在することから単斜晶も共存する。

次に、収差補正 STEM 法により Fe 濃度が 0,6,14at% 試料断面の HAAD-STEM 像(a)-(c)と単斜晶相や直方晶相の HAADF 像のシミュレーション像(d)-(i)を図 2 に示す。シミュレーション結果とのパターンマッチングから Fe 0at%では単斜晶相のみからなる双晶組織

が観察さ

れたのに

対し、Fe

6 at%お

よび 14

at%では

主に直方

晶相のナ

ドメイン

構造から

なり一部

にナノサ

イズの単

斜晶相がみられた。しかし、単斜晶相は大きな変形を伴うことから局所的に巨大な弾性場を発生し、大きく成長しないと考えられる。直方晶の体積分率は、Fe 6at%で最大の約 70%に達した。

Fe:ZrO<sub>2</sub> と YSZ 基板の間に下部電極として ITO 層をエピタキシャル成長し、上部電極として Pt 電極を堆積することでキャパシタ構造を作製し、P-E ヒステリシ

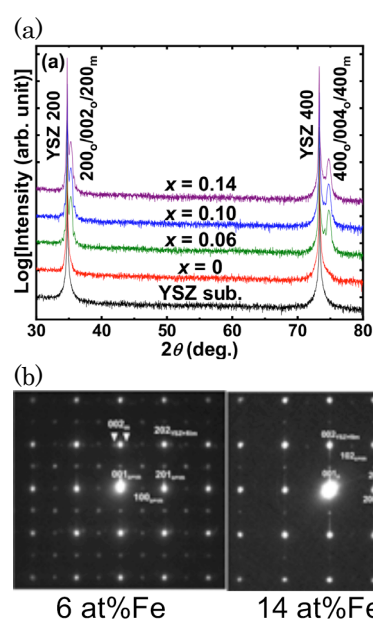


図 1 Fe:ZrO<sub>2</sub> 薄膜の(a) XRD, (b)ED パターン。

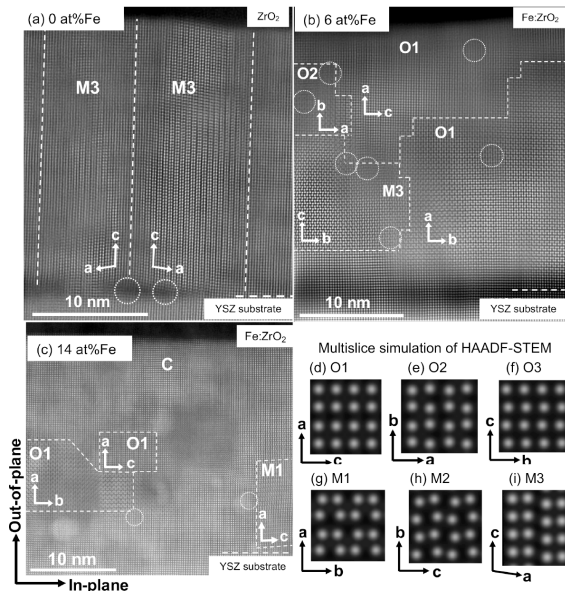


図2 Fe:ZrO<sub>2</sub> 薄膜における Fe 濃度 0,6,14at% 試料断面の HAADF-STEM 像(a)-(c)、直方晶相(d)-(f)や単斜晶相(g)-(i)の HAADF 像のシミュレーション像。

ス測定を行い、結果を図3に示す。Fe 0 at%では、電場に対して分極がリニアに変化しており、常誘電性を示している。これは図2(a)の単斜晶相単相であることと整合する。一方、6 at%ではややいびつな形状ではあるが P-E ヒステリシスを確認できた。ただし、図2(b)から分かるように常誘電相である単斜晶相が 30%程度存在することから、常誘電相の線形成分が重畳されていると考えられる。しかしながら、Fe:ZrO<sub>2</sub> における直方晶相の形成と強誘電性の発現を世界に先駆けて実現できたことは大きな進捗であると考えられる。

最後に、XAFS による局所構造解析から動径分布を解析し、配位状態を調べた。しかし、Fe:ZrO<sub>2</sub> 薄膜では Fe の濃度が少なすぎて精密な解析が困難であった。ここでは、代わりに標準試料である HfO<sub>2</sub> と Hf を 50mol% 添加した ZrO<sub>2</sub> 薄膜における XANES を調べた。標準試料である HfO<sub>2</sub> の結果は単斜晶相に起因したスペクトルと類似し、既往研究とも一致したのに対し、薄膜のスペクトルにおいて 9577eV に特徴的なピークが観測された。これは正方晶相に起因したピークであると考えられる。

事前測定した X 線回折測定の結果から、単斜晶相と極性斜方晶相が形成されていることは確認していた。しかし、正方晶相の回折ピークは基板の回折ピークと被っていることから形成の有無につい

ては判別が不可能であった。今回の XAFS 測定から Hf 添加により正方晶相が形成されていることが示唆された。現在、微小領域から高感度に検出可能なエネルギー損失吸収端微細構造による解析を進めている。

本研究では、従来バルク結晶では単斜晶相形成への抑制効果が期待されないと考えられてきた 7 配位形成ドープアントである FeO<sub>1.5</sub> をドープした ZrO<sub>2</sub> において、初め直晶晶相エピタキシャル薄膜の創製に成功し、強誘電特性の発現を確認した。XRD や STEM による微細組織解析から、6 at%Fe:ZrO<sub>2</sub> により直方晶相が約 70% の体積分率と本研究で最大となり、HZO と同様の直方晶相のナドメイン構造形成を見出した。

最後に、XANES の測定にご協力いただきました九州大学 吉岡聡助教に謝意を表します。

[発表論文]

1. 【論文】 T. Shiraishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. J. Konno, “Structural evolution of epitaxial CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> thin films using atomic-scale observation: Formation of ferroelectric phase and domain structure”, *Acta Mater.*, 235 (2022) 118091.

2. 【招待講演】 木口賢紀, 「STEM 観察の基本原則と強誘電体薄膜のナノ組織解析」, 応用物理学学会 強誘電体とその操作に関する第 17 回夏の学校, 2023.9.24 (福岡) .

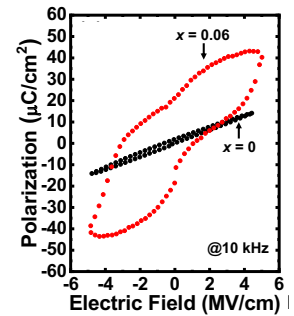


図3 Fe:ZrO<sub>2</sub> 薄膜における P-E 特性。Fe 濃度(a) 0 at%, (b) 6 at%。