

研究成果報告書

所属機関
東北大学 金属材料研究所

職名
准教授

氏名
木口 賢紀

研究テーマ
IoT社会に向けた超小型非鉛系強誘電体材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、これまでの常識では常誘電体と考えられた HfO_2 基固溶体において、斜方晶強誘電相が報告された [T.S. Börscke et al, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011)]. 従来不可能と考えられていた膜厚 3 nm 以下でも強誘電性が発現し、分極が消失しない特異な強誘電特性を示す。ペロブスカイト型強誘電体の課題であったサイズ効果を本質的に解決し、従来の材料では困難であった強誘電体の小型化、例えば強誘電体トンネル接合メモリの実現、など IoT 社会におけるデバイスのモバイル化への革新的な展開が期待されている。蛍石型酸化物は、理想的には金属イオンに酸素イオンが 8 配位した構造をとる。しかし、 HfO_2 や ZrO_2 では、8 配位構造をとるには金属イオンが酸素イオンに対して小さすぎ、酸素イオン同士の接触を避けようと変位する。その結果、高温から立方晶相、正方晶相、単斜晶相と逐次相変態を起し、室温では 7 配位という特異な配位状態の単斜晶相が熱力学的に安定な相となる。通常、この酸素イオンの過密状態を緩和するために、安定化材と呼ばれる $\text{YO}_{1.5}$ など様々な酸化物がドーパされ、ホストより大きな金属イオンによる酸素イオンの過密状態の緩和(膨張効果)や、電荷補償により生じる酸素空孔により酸素を欠損することによって、高対称相を動力学的に安定化できる。このようなドーパントの添加によって結晶構造のマクロな対称性や微細組織を制御することが、 ZrO_2 や HfO_2 の組織制御や実用化に必須である。

一方、本研究対象である新奇な極性斜方晶相は、単斜晶相に類似した 7 配位構造を持つが、せん断変形が抑制された斜方晶系のブラベ格子構造をとる。正方晶相と単斜晶相との中間相として位置づけられる準安定相であり、薄膜での弾性的拘束とドーパントの存在の下でのみ報告されている。従って、このような斜方晶相の 7 配位構造安定化のためのドーパントの役割は、8 配位構造の立方晶相の安定化とは異なるはずである。

申請者はこれまでに、 ZrO_2 のエピタキシャル薄膜において、エピタキシャル界面の整合歪みによって正方晶相を準安定化できることを見出した [T. Kiguchi et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **148**, 30-34 (2008)]. また、膜厚 3 nm を超えると単斜晶相へ変態することから、弾力的な効果は高対称相を保持する効果はあるものの、極性斜方晶相は形成できない。ところが、 ZrO_2 に僅か 6at% の $\text{FeO}_{1.5}$ をドーパすることによって極性斜方晶相が得られ、ABF-STEM 像の酸素原子変位から極性構造が形成されている。この Fe イオンは蛍石構造の中で 7 配位構造が安定ではないため、極性斜方晶相が形成される濃度範囲が狭いことや単斜晶相が共存する。これに対し、 $\text{YO}_{1.5}$ をドーパした場合正方晶相と単斜晶相の安定な境界組成でのみ斜方晶相が形成されるが、図 3 の様に極性斜方晶相単相の組成範囲が極めて狭く相安定性制御が難しい。蛍石型構造で極性斜方晶相を形成するには、8 配位でも 6 配位でもない 7 配位構造の形成が本質なのである。

申請者は世界に先駆けて完全 7 配位構造からなる $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) エピタキシャル成長に成功し、そのドメイン構造や相安定性を明らかにした [T. Kiguchi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **124**, 689-693 (2016)]. しかし、なぜ HZO バルク結晶や ZrO_2 薄膜では存在しない極性斜方晶相が準安定化するのか、極性斜方晶相形成・安定化の根幹に関わる疑問が残されたままになっており、新しい強誘電体材料として実用化を果たすためには、相安定性のメカニズムとその制御が不可欠である。

以上の研究を踏まえて、本研究では、 ZrO_2 単独では作れない 7 配位構造を有する極性直方晶相形成にあたり、 HfO_2 を「7 配位形成ドーパント」、また ZrO_2 結晶中で 8 配位構造をとる希土類酸化物を単斜晶相への相変態を阻止するための「相変態抑制ドーパント」と定義し、これらの役割を明らかにすることによって、極性斜方晶相の相安定性を調べ、ドーパント元素が極性斜方晶形成に果たすメカニズムの解明、さらには極性斜方晶相を安定に保持し、微細化しても特性が劣化しない強誘電体として実用化するための材料設計指針を目指した基礎学理の究明を目指す。

2. 研究成果および考察

ZrO_2 に 7 配位形成ドーパントである $\text{FeO}_{1.5}$ 、 HfO_2 、相変態抑制ドーパントである CeO_2 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 $\text{YO}_{1.5}$ 安定化(ZrO_2)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_2 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。

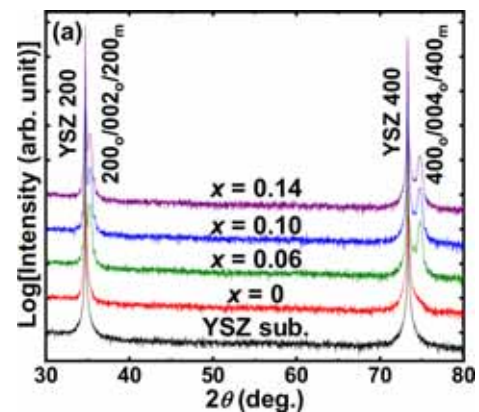
次に、収差補正 STEM 法により Fe 濃度が 0,6,14at% 試料断面の HAAD-STEM 像(a)-(c)と単斜晶相や直方晶相の HAADF 像のシミュレーション像(d)-(i)を図 2 に示す。シミュレーション結果とのパターンマッチングから Fe 0at%では単斜晶相のみからなる双晶組織が観察されたのに対し、Fe 6 at%および 14 at%では主に直方晶相のナドメイン構造からなり一部にナノサイズの単斜晶相がみられた。しかし、単斜晶相は大きな変形を伴うことから局所的に巨大な弾性場を発生し、大きく成長しないと考えられる。直方晶の体積分率は、Fe 6at%で最大の約 70%に達した。

Fe: ZrO_2 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_2 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。

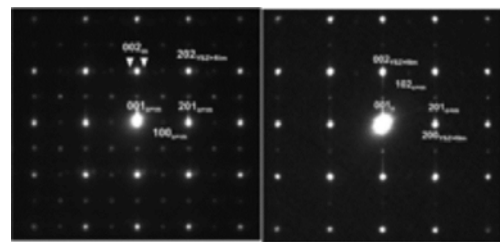
最後に、九州大学ビームライン(九州シンクロトロン光研究センター内 SAGA-LS・BL06)を利用した XAFS による局所構造解析から動径分布を解析し、配位状態を調べた。しかし、Fe: ZrO_2 薄膜では Fe の濃度が少なすぎて精密な解析が困難であった。ここでは、代わりに標準試料である HfO_2 と Hf を 50mol% 添加した ZrO_2 薄膜における XANES を調べた。標準試料である HfO_2 の結果は単斜晶相に起因したスペクトルと類似し、既往研究とも一致したのに対し、薄膜のスペクトルにおいて 9577eV に特徴的なピークが観測された。これは正方晶相に起因したピークであると考えられる。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。しかし、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 配位形成ドーパントである $\text{FeO}_{1.5}$ をドープした ZrO_2 において、初め直方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_2 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。



(b)



6 at%Fe 14 at%Fe
図 1 Fe: ZrO_2 薄膜の(a) XRD. (b)ED パターン.

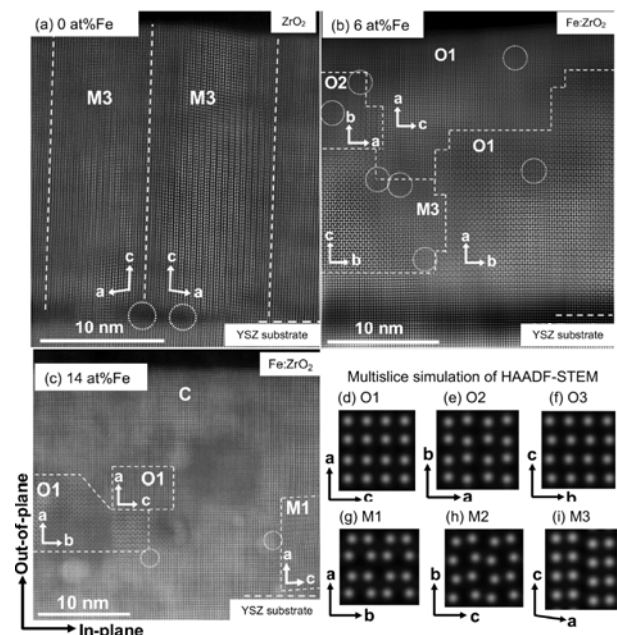


図 2 Fe: ZrO_2 薄膜における Fe 濃度 0,6,14at% 試料断面の HAAD-STEM 像(a)-(c)、直方晶相(d)-(f)や単斜晶相(g)-(i)の HAADF 像のシミュレーション像。

3. 将来展望

本報告書ではスペースの関係から一部の成果について焦点を絞って報告した。本研究では、他にもイオン半径の大きな La ドープや Ce ドープの ZrO_2 では直方晶相は形成されず立方晶相となること、 HfO_2 への展開、ナノドメイン構造の実験的・理論的解明、ナノドメイン構造のイメージング法に関する検討など多面的に研究を進めた。これらの成果から複合ドープによる更なる直方晶相安定化によって常誘電性の単斜晶相の抑制に期待できる。また、Zr よりも小さな Fe イオンと大きな La や Ce イオンとの複合ドープによる強誘電性直方晶相の更なる安定化、特性向上についても研究を進めており逐次論文発表していく予定である。本研究成果は、従来のペロブスカイト型強誘電体では困難なナノサイズのドメイン構造を持つ ZrO_2 基強誘電体を使って、FJT メモリのような超小型非鉛系強誘電体デバイスの実現と来る IoT 社会の発展に繋がるものと確信している。

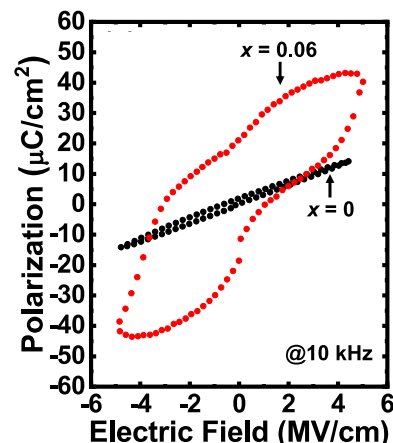


図3 Fe:ZrO₂ 薄膜における P-E 特性。
Fe 濃度(a)0 at%,(b)6 at%。

4. 研究発表

学会での発表

1. Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko J. Konno, Takao Shimizu, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo, "Electron Microscopic Study on Domain Structure in HfO₂-based Thin Films", 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP 2018), 2018.05.29 Hiroshima
2. 木口 賢紀, 白石 貴久, 三村 和仙, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 「直方晶相ハフニア薄膜のドメイン構造の電子エネルギー損失分光」、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム, 2018.09.04 名古屋
3. 木口 賢紀, 白石 貴久, 三村 和仙, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 「STEM-EELS法による直方晶相ハフニア薄膜の結晶構造評価」,第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.09.20 名古屋
4. 白石 貴久, Choi Sujin, 清水 荘雄, 木口 賢紀, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 強誘電体(Hf,Ce)O₂薄膜の作製とその結晶構造評価、第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019.03.11 東京
5. 木口賢紀, 白石貴久, 三村和仙, 清水荘雄, 舟窪浩, 今野豊彦, 「強誘電性ハフニア薄膜におけるドメイン構造のイメージング」、日本金属学会2019年春期(第164回)講演大会, 2019.03.21 東京電機大学
6. 木口賢紀, 白石貴久, 三村和仙, 清水荘雄, 舟窪浩, 今野豊彦, 直方晶相ハフニア薄膜におけるドメイン構造、日本セラミックス協会2019年年会, 2019.03.24 東京
7. 木口賢紀, 白石貴久, 三村和仙, 清水荘雄, 舟窪浩, 今野豊彦, 「STEM-EELS法によるHfO₂薄膜の結晶相・配向性の評価」、日本顕微鏡学会第75回学術講演会, 2019.06.17 名古屋

学会誌への投稿等

1. T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Domain orientation relationship of orthorhombic and coexisting monoclinic phases of YO_{1.5}-doped HfO₂ epitaxial thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF16 (2018).
2. T. Shiraishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Uchida, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Fabrication of ferroelectric Fe doped HfO₂ epitaxial thin films by ion-beam sputtering method and their characterization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF02 (2018).
3. S. Choi, T. Shiraishi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Formation of polar phase in Fe-doped ZrO₂ epitaxial thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 262903 (2018).
4. Ferroelectricity mediated by ferroelastic domain switching in HfO₂-based epitaxial thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 212901 (2018).
5. T. Shiraishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Formation of the orthorhombic phase in CeO₂-HfO₂ solid solution epitaxial thin films and their ferroelectric properties", *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 232902 (2019).
6. 舟窪浩, 三村和仙, 清水荘雄, 木口賢紀, 酸化ハフニウム基強誘電体の基礎特性の解明、応用物理、**87**, 921(2018).

予定

学会誌への投稿等

HfO₂基材料の成膜、強誘電特性、直方晶相の判別法、配向の評価に関する論文を投稿準備中

学会での発表

1. Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Toyohiko J. Konno, "Nanodomain Structure of Ferroelectric HfO₂-Based Epitaxial Thin Films", PRICM10, 20190818-0822, Xi'an, China (Invited).
2. Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, Toyohiko J. Konno, "Nanodomain Structure of Ferroelectric HfO₂-Based Epitaxial Thin Films", PACRIM13, 20191027-1101, Okinawa.