

## STEM-EELS 法による直方晶相ハフニア薄膜の結晶構造評価

## STEM-EELS analysis of polar orthorhombic phase of Hafnia-based thin films

東北大<sup>1</sup>, 東工大<sup>2</sup> ◯木口賢紀<sup>1</sup>, 白石貴久<sup>1</sup>, 三村和仙<sup>2</sup>, 清水荘雄<sup>2</sup>, 舟窪浩<sup>2</sup>, 今野豊彦<sup>1</sup>Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>◯Takanori Kiguchi<sup>1</sup>, Takahisa Shiraisi<sup>1</sup>, Takanori Mimura<sup>2</sup>, Takao Shimizu<sup>2</sup>,Hiroshi Funakubo<sup>2</sup>, Toyohiko J. Konno<sup>1</sup>

E-mail: tkiguchi@imr.tohoku.ac.jp

【緒言】近年、強誘電性を発現する極性直方晶相  $\text{HfO}_2$  基薄膜材料が発見され、非鉛かつ非ペロブスカイト型構造の新奇強誘電体材料として注目されている[1]。清水らは、PLD 法により作製された Y をドーパントとして用いた直方晶相  $\text{HfO}_2$  (YHO) エピタキシャル薄膜の成長に成功し、我々はそのドメイン構造や酸素原子の直接観察による分極方向の決定、安定相への相転移過程を STEM 法によって明らかにしてきた[2,3]。本講演では、この YHO 薄膜中における結晶相やドメイン構造の評価に STEM-EELS 法による局所状態分析を取り入れることによって、イメージングだけでは捉えることのできない結晶構造異方性、つまりドメイン配向や共存する単斜晶相の判別や結合状態の相違点について検討した結果について報告する。

【実験方法】PLD 法により YSZ(001)単結晶基板上に成長した 7mol%YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub> (YHO) エピタキシャル薄膜を試料とした。微細組織、結晶構造は収差補正 STEM 法、結合状態の評価は電子エネルギー損失分光 (EELS) 法により測定した O-K ELNES により解析した。

【結果】Fig. 1 に YHO 薄膜断面の HAADF 及び LAADF-STEM 像を示す。HAADF 像は均一な Z コントラストを示しており組成は均質であることを示している。一方、LAADF 像は柱状の回折コントラストを示しており、直方晶相ドメイン構造や単斜晶相など回折条件の異なる相の存在を示している。Fig. 2 に c 軸方向から測定した単斜晶相と直方晶相の O-K ELNES を示す。ピーク A,B はそれぞれ Hf5d (Y4d) と O2p 軌道が混成した e<sub>g</sub> 及び t<sub>2g</sub> 軌道由来の部分状態密度を表している。ピーク AB 間の分裂幅は、d 軌道の結晶場分裂幅を反映しており、単斜晶相の 3.8 eV に対して、直方晶相は 4.7 eV と 0.9 eV 大きな値を示す。これは単斜晶相の対称性が直方晶相より低下することに伴って d 軌道の縮退がさらに解けることを反映している。c 軸方向から投影すると両相は区別できないほど原子配列が類似しているが O-K ELNES を調べることで相の判別が可能であることを示している。この違いは、(001)面内の配位構造の違いを反映していると解釈できる。この様に、結晶構造異方性の高い単斜晶相と直方晶相における結合状態の違いが、結晶相の判別に有用であることを示している。

【謝辞】本研究は科学研究費補助金(16K14378,17H05327)、スズキ財団、八洲環境技術振興財団の支援の下で行われた。

【文献】[1] J. Muller et al., Nano Lett., 12, 4318 (2012).

[2] T. Shimizu et al., Appl. Phys. Lett., 107, 032910 (2015).

[3] T. Mimura et al., Appl. Phys. Lett., 109, 052903 (2016).

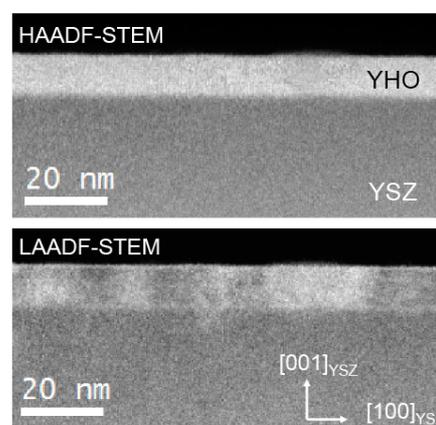


Fig. 1 HAADF and LAADF-STEM image of YHO thin film.

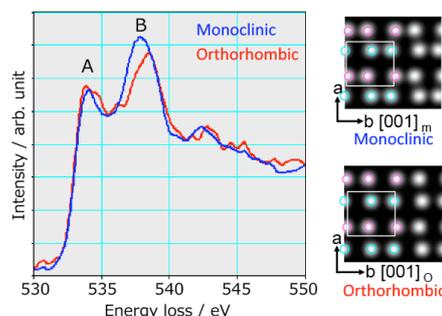


Fig. 2 O-K ELNES and simulated images of monoclinic and orthorhombic phases projected to [001] direction.