アンドープ ZrO_2 薄膜における強誘電性の実現

Demonstration of Ferroelectric un-doped ZrO_2

[1] 東大院工、[2] 産総研　°柴山 茂久 [1]、西村 知紀 [1]、右田 真司 [2]、鳥海 明 [1]
[1]Univ. of Tokyo and [2] AIST,　°S. Shibayama[1], T. Nishimura[1], S. Migita[2], and A. Toriumi[1]
E-mail: shibayama@adam.t.u-tokyo.ac.jp

［研究背景］

ZrO_2 は相図上では常温・常圧で monoclinic（*m*）相が最安定構造である．しかしながら，約 10 nm の ZrO_2 膜では tetragonal（*t*）相が形成され反強誘電性（AFE）を示すことが報告されている[1]．一方で，基板表面を細工する，Pt 基板上に形成した場合には強誘電性（FE）を発現することが最近報告されている[2, 3]．本来，HfO_2 と ZrO_2 の物性は極めて類似しており，本材料系の強誘電相の出現機構を包括的に理解することは，これを使いこなす上できわめて重要である．我々はこれまでに HfO_2 における FE 相は *t* 相と *m* 相が共存する状況下で発現することを報告してきた[4]．そこで，ZrO_2 は HfO_2 と類似した相図を有することから，上記の考え方が正しければ，*m* 相をうまく出現させてあげれば ZrO_2 でも FE 相を発現させることができると考えた．本講演では，ZrO_2 の強誘電相発現過程について調べた結果を報告する．

［サンプル形成］

化学洗浄を施した p^+-Ge(001)基板上に，RF スパッタリング法を用いて約 30 nm の ZrO_2 膜を様々な堆積温度（T_{depo}）で堆積した．これによって後述するように *m* 相を制御する．Y や Ge，Nb といったドーパントではより高対称相が安定化される，あるいは非晶質化が進むことによって強誘電相は発現しなかったことを注記しておく．その後，600°C の N_2 熱処理（PDA）を 30 s 間行い，XRD 測定を行い，上部電極として Au を真空で蒸着して *P-E* 特性を測定した．

［結果および議論］

図 1 の XRD パターンから，スパッタリング堆積温度の増大に伴い，*m* 相が徐々に出現することがわかる．堆積時の温度を変えるというのは膜形成時に *m* 相の核形成を促進してやろうという試みである．図 2 に，室温堆積と 300°C 堆積の場合の *P-E* 特性を示す．室温堆積の場合には明らかに AFE 特性である二重履歴曲線を示しているが，300°C 堆積の場合には FE 特性となっている．この結果は，FE 相を発現させるために *t* 相と *m* 相の共存状態が必要であるという考え方を直接的に支持する結果である．

［結論］

HfO_2，ZrO_2 の強誘電性の変化を統一的に理解すべく，*t* 相と *m* 相の共存という概念のもと実験を進めたところ，基板に細工することなく核形成過程を制御することによって ZrO_2 においても強誘電相を実現することができた．この結果は強誘電性 ZrO_2 というだけでなく，HfO_2 を含めた二元系強誘電体の発現機構を理解する上での基本と考える．さらに，本結果をみると基板を細工した場合の強誘電性も応力というよりも成膜初期過程における *m* 相の導入として考えるほうが妥当と考える．

本研究は JST-CREST (JPMJCR14F2)，および一部は挑戦的萌芽研究（No. 16K14225）の支援による．

[1] J. Müller *et al.*, Nano Lett. **12**, 4318 (2012). [2] Z. Fan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 012906 (2016).
[3] B-T Lin *et al.*, J. Euro. Cer. Soc. **37**, 1135 (2017). [4] L. Xu *et al.*, J. Appl. Phys. **122**, 124104 (2017).

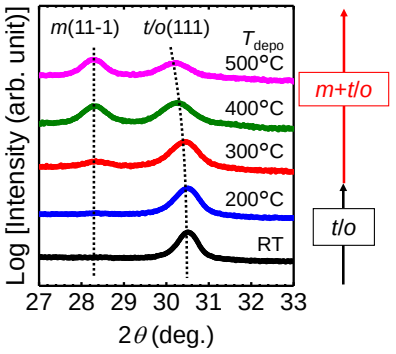

Figure 1 Out-of-plane XRD patterns of ZrO_2 films deposited at several T_{depo} with N_2 PDA. It is found that both *t/o* and *m* phases are formed at more than 300°C.

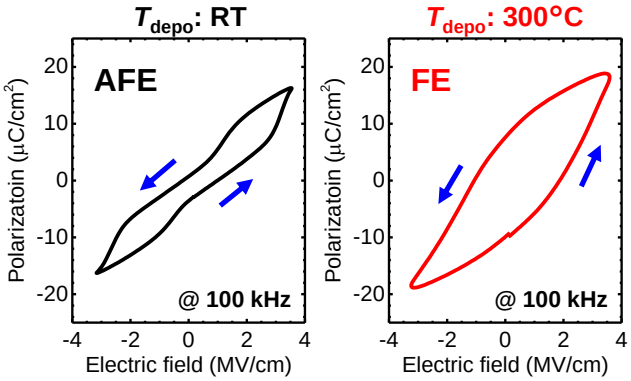

Figure 2 *P-E* curves of ZrO_2 films deposited at RT and 300°C with N_2 PDA. It is obvious that the AFE double hysteresis changes to FE hysteresis by increasing T_{depo}.