

エピタキシャル $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 薄膜の作製とその結晶構造評価

Fabrication of epitaxial $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ thin films and their crystal structure analysis

東北大¹, 東工大² ○白石貴久¹, Sujin Choi¹, 清水荘雄², 木口賢紀¹, 舟窪浩², 今野豊彦¹

Tohoku Univ.¹, Tokyo Tech.² ○Takahisa Shiraishi¹, Sujin Choi¹, Takao Shimizu², Takanori Kiguchi¹,

Hiroshi Funakubo², Toyohiko J. Konno¹

E-mail: takahisa.shiraishi@imr.tohoku.ac.jp

【諸言】 CeO_2 および ZrO_2 は蛍石型酸化物の一つであり、それらの固溶体である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ は、酸素センサー、触媒、抵抗可変メモリなど様々な応用が検討されている。近年、膜厚数十 nm 以下の蛍石型酸化物膜に種々の元素を置換することで準安定な Orthorhombic 相が発現し、極性を示すことが報告された。特に、蛍石型酸化物同士の固溶体である $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜は優れた強誘電性および反強誘電性を示すことから、新奇極性材料として広く研究されている。¹⁾ そこで、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜においても Orthorhombic 相の発現が可能であれば、極性材料としての応用も期待できる。本研究は、Orthorhombic 相発現の可能性を検討するために、エピタキシャル成長した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜を作製し、固溶量に対する結晶構造変化を評価したので報告する。

【実験】膜厚 20 nm の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜は、スパッタリング法により Ar 雰囲気中で(100)YSZ 単結晶基板上に室温で堆積した後、急速熱処理法により 900°C の窒素雰囲気下で 10 分間の熱処理を施すことで作製した。 CeO_2 の仕込み組成 x mol% の異なるスパッタターゲットを固相反応法で作製することにより膜組成を制御した。作製した膜の結晶構造は、XRD 測定と収差補正 STEM を用いて調査し、Ce の価数は XPS により調査した。

【結果】Figure 1 は、仕込み組成 x の異なるターゲットで作製した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜の XRD 2θ - ω パターンを示している。 ZrO_2 膜 ($x=0$ mol%) においては膜に起因した回折ピークは観察されなかったが、仕込み組成 x の増加に伴い膜に起因した回折ピークが観察され、 2θ 位置が低角側にシフトしていることから、固溶体であることが分かった。Figure 2 は $x=6$ mol% のターゲットを用いて作製した膜に対して、Orthorhombic 相に起因した (211) ピークで測定した極点図である。これより、4 回対称の回折スポットが測定されたことから Orthorhombic 相がエピタキシャル成長していると考えられ、極性材料としての可能性を見出した。当日は、組織観察の結果なども報告する。

【謝辞】本研究は、科研費(17J03160, 16K18231, 16K14378, 16K14380, 16H00882)の助成を受けたものです。

1) Park *et al.*, ACS Appl. Mater. Interface **8**, 15466 (2016).

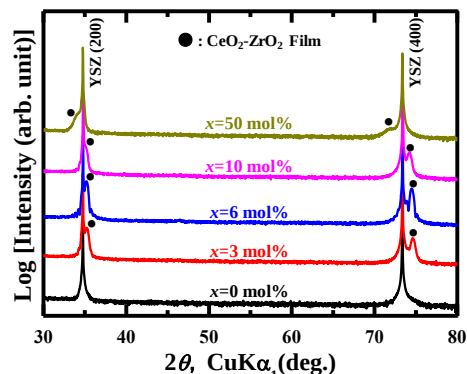


Fig. 1 XRD 2θ - ω patterns of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ films. x indicates the concentration of CeO_2 in sputtering target.

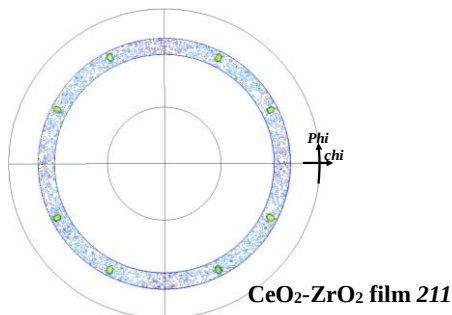


Fig. 2 X-ray pole-figure-plot measured at 2θ at an inclination angle of about 43° for $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ film.