

化学溶液堆積法による Ca^{2+} 添加 HfO_2 強誘電体薄膜の作製Fabrication of Ca doped HfO_2 ferroelectric thin films by chemical solution deposition上智大理工¹, 東工大² 中山周平¹, 舟窪 浩², 内田寛¹Sophia Univ.¹, Tokyo Tech.²Shuhe Nakayama¹, Hiroshi Funakubo² and Hiroshi Uchida¹

E-mail: uchidah@sophia.ac.jp

【緒言】非ペロブスカイト型結晶構造を有する新規強誘電体材料として蛍石型結晶構造からなる HfO_2 基固溶体極薄膜の利用が近年注目されている。これらの材料における強誘電性の起因として準安定な斜方晶からなる強誘電相の存在の関与が報告されており、様々な添加イオン(Zr, Y, Si, Ba etc.)を含有した HfO_2 系固溶体について強誘電性の発現が気相堆積由来薄膜を中心に数多くの報告がなされている¹⁻⁴⁾。これらにおける強誘電性の大小は主として添加イオンのサイズ(イオン半径)と相関性を有しており、特にイオン半径 90 pm⁵⁾近傍(Y^{3+} など)で最も大きな残留分極の発現が確認されている⁴⁾。本研究では、添加イオン半径との相関性を更に検証するため Y^{3+} とイオン半径が比較的類似する Ca^{2+} (100 pm)を添加した HfO_2 薄膜を化学溶液堆積法により作製し、その強誘電特性を評価した。

【実験】 $\text{Hf}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および 2-メトキシエタノールを出発原料とし、 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($x = 0-0.08$) の化学組成からなる前駆体溶液を調製した。この溶液を(111)Pt/(100)Si 基板上にスピコートした後、乾燥 (150 °C, 3 min, in air) および熱分解 (300 °C, 5 min, in air) の熱処理を行い、それらの操作を繰り返すことで前駆体薄膜(膜厚 40 nm)を得た。その後、前駆体薄膜に対して上部電極として電子ビーム蒸着により Pt を蒸着し、結晶化 [700 °C, 10 min, in N_2 (RTA)] の熱処理を行うことで結晶化薄膜を作製した。

【結果と考察】 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02-0.08$) 結晶化薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。Ca 添加量 $x = 0.02$ では立方晶が安定相として確認された一方、添加量 $x = 0.04-0.08$ ではピーク位置が高角度側へシフトした。これらの薄膜試料において測定された $P-E$ 曲線を図 2 に示す。Ca 添加量 $x = 0.02$ では常誘電体を示す閉塞した曲線が示された一方、添加量 $x = 0.04-0.08$ では強誘電性を示すヒステリシス曲線が観察された。添加量 $x = 0.08$ の試料では約 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極値が得られた。添加量 $x = 0.02$ 以上で観察された XRD ピークのシフトは立方晶から斜方晶相への相転移が関与するものと予想される。

1) Boscke et al., *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011).

2) Muller et al., *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 112901 (2011).

3) Shimizu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **104**, 072901 (2014).

4) Starschich et al., *J. Mater. Chem. C.*, **5**, 333 (2017).

5) Shannon et al., *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976).

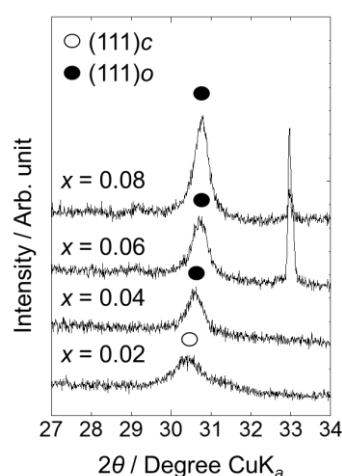


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Hf}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ films fabricated at different doping concentration.

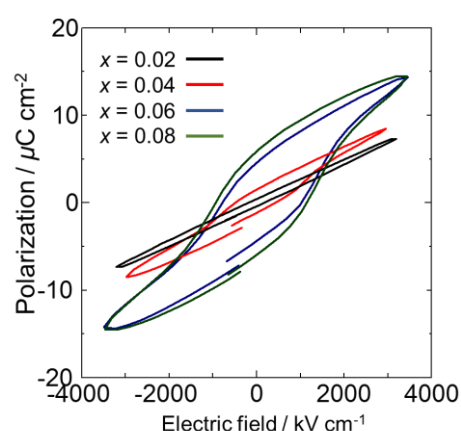


Fig. 2 $P-E$ hysteresis loop of $\text{Hf}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ films fabricated at different doping concentration.