# HfO2-ZrO2系薄膜における反強誘電性の発現過程について

## The evolution of antiferroelectric property of HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin film

## 1名大院工, 2名古屋大学 未来研, 3名古屋大学 未来社会創造機構

## °柴山 茂久<sup>1</sup>、坂下 満男<sup>1</sup>、中塚 理<sup>1,2</sup>、財満 鎭明<sup>3</sup>

### <sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>IMaSS, Nagoya Univ., <sup>3</sup>IIFS, Nagoya Univ.

#### <sup>o</sup>Shigehisa Shibayama<sup>1</sup>, Mitsuo Sakashita<sup>1</sup>, Osamu Nakatsuka<sup>1,2</sup>, and Shigeaki Zaima<sup>3</sup>

#### E-mail: sibayama@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

[研究背景] ドープ HfO<sub>2</sub>や ZrO<sub>2</sub>は, 準安定相の tetragonal (*T*) 相が形成された時に反強誘電特性 (AFE) を示すことが報告されている<sup>[1,2]</sup>.反強誘電性の HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系薄膜は,スーパーキャパシタなどのエネ ルギーデバイスに向けて有望な材料であり<sup>[3]</sup>,この系における反強誘電特性の発現過程の理解は,この 材料系を応用する上で重要である.しかしながら,その特性を意図的に発現させるための材料設計指 針は強誘電特性 (FE) と比べると不明な点が多い.この系における反強誘電特性は,*T* 相から orthorhombic (*O*) 相への電界誘起相変態であるという報告があり,AFE の発現は FE の発現と関わっていると推察される<sup>[4]</sup>.反強誘電特性の発現過程を理解するためには,従来のようにドープによってで はなく<sup>[1-3]</sup>,単一の試料において AFE と FE を示す *T* 相の違いを理解する必要がある.本講演では,ある単一組成の HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系薄膜における結晶構造と電気的特性の関係について調べた結果を報告する.

[実験方法] 化学洗浄を施した p<sup>+</sup>-Ge(001)基板上に, RF co-sputtering 法を用いて, 膜厚約 15 nm の Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 膜を室温で堆積した. その後, 50℃/s という昇温レートで 600℃ に急速加熱した後, 5 s, 30 s および 300 s において酸素雰囲気で結晶化熱処理を行った. 300 s の熱処理を行った場合のみ, 界面に 約 3 nm の界面層が形成されたことをエリプソメトリ法により確認した. 結晶構造を out-of-plane XRD 測定により評価し, 上部電極として Al 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, Hf 組成 65%の試料においては熱処理時間に関わらず, *M*相は形成されず, *C*/*T*/*O*相といった高対称相のみの形成が確認できた.また,その結晶相は熱処理時 間によって変化しないことが分かる.図2に,これらの試料の*P-E*特性を示す.熱処理時間の増大に 伴い,二重履歴曲線の反強誘電特性が明瞭になり,その後,強誘電特性へ変化する様子が確認できた. この事実は,*T*相という格子の枠組みには変化が無くとも,その内部の微細構造が AFE 特性の発現に おいて重要である可能性が高いことを示していると考えられる.

本研究は挑戦的萌芽研究(No. 16K14225)の支援を受けて行われた.また P-E 測定は名古屋大学 エネルギー理工学専攻 長崎研究室の協力を得て行われた.

T. S. Böscke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 102938 (2011).
J. Müller *et al.*, Nano Lett. **12**, 4318 (2012).
M. H. Park *et al.*, Nano energy **12**, 131 (2015).
B.-T. Lin *et al.*, J. Euro. Ceram. Soc. **37**, 1135 (2017).



Figure 1 Out-of-plane XRD profiles of  $Hf_{0.65}Zr_{0.35}O_2$  films with  $O_2$  PDA at 600°C for various times.



**Figure 2** *P-E* curves of  $Hf_{0.65}Zr_{0.35}O_2$  films with  $O_2$  PDA at 600°C for various times. It is obvious that the AFE double hysteresis changes to FE hysteresis by increasing the  $O_2$  PDA time regardless that the crystalline structure does not change as shown in Fig. 1.