

## 強誘電体 (Hf, Ce)O<sub>2</sub> 薄膜の作製とその結晶構造評価

### Fabrication of ferroelectric (Hf,Ce)O<sub>2</sub> thin films and their crystal structure analysis

東北大<sup>1</sup>, 東工大<sup>2</sup> ○白石貴久<sup>1</sup>, Sujin Choi<sup>1</sup>, 清水荘雄<sup>2</sup>, 木口賢紀<sup>1</sup>, 舟窪浩<sup>2</sup>, 今野豊彦<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Tech.<sup>2</sup> ○Takahisa Shiraishi<sup>1</sup>, Sujin Choi<sup>1</sup>, Takao Shimizu<sup>2</sup>, Takanori Kiguchi<sup>1</sup>,

Hiroshi Funakubo<sup>2</sup>, Toyohiko J. Konno<sup>1</sup>

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

**【諸言】** HfO<sub>2</sub> 薄膜は種々の元素を添加することで、中心対称性を持たない直方晶相(*Pbc2<sub>1</sub>*)を発現することから、強誘電体としての応用が期待されている。その中でも、(Hf,Zr)O<sub>2</sub> 薄膜は蛍石型酸化物のみで構成された固溶体であり、直方晶相を形成する組成範囲が広いことから広く研究されている。これまでに、(100)YSZ 基板上にエピタキシャル成長した(H<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その結晶構造について調査してきた。しかし、得られた膜は直方晶相と単斜晶相のマルチドメインを形成して来たことから、直方晶相のさらなる安定化が求められる。CeO<sub>2</sub>は蛍石型酸化物の一つであり、HfO<sub>2</sub>との固溶が可能である。また、第一原理計算により、4価のドーパントの中では直方晶相の安定化に有効であることが報告されている<sup>2)</sup>。しかし、実際に直方晶相を形成した報告は無い。そこで、本研究では(Hf,Ce)O<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その結晶構造について調査したので報告する。

**【実験】** 仕込み組成の異なるスパッタターゲット(*x*CeO<sub>2</sub>-(1-*x*)HfO<sub>2</sub>; *x* = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.5)は、固相反応法により 1200°C の大気雰囲気中で 4h の焼結を行うことで作製した。膜厚 30 nm の(Hf,Ce)O<sub>2</sub> 薄膜は、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 の窒素雰囲気中で 10 分間の熱処理を施すことで作製した。得られた膜の結晶構造は、XRD 測定と STEM 観察により調査した。

**【結果】** Figure 1 は、XRD  $2\theta$ - $\omega$  パターンの結果を示している。*x* はターゲットの仕込み組成である。*x* の増加に伴って  $2\theta$  の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 は膜断面方向から観察した電子線回折パターンの結果を示している。HfO<sub>2</sub> 薄膜においては単斜晶相に起因した回折スポットのみ観察された[Fig. 2(a)]。一方、*x* = 0.1 においては直方晶相に起因した回折スポットのみが観察された。これは、*x* = 0.03 - 0.1 の範囲で同様の観察結果が得られたことから、直方晶相の体積分率が非常に高いことが示唆された。また、*x* = 0.5 においては正方晶相または立方晶相と考えられる回折パターンであったことから、最適な組成範囲は 0.03 - 0.5 の間であると考えられる。以上より、直方晶相を有した(Hf,Ce)O<sub>2</sub> 薄膜の作製に成功し、強誘電体としての応用が期待できる。当日は、さらに詳細な結果とドメイン構造についても報告する。

**【謝辞】** 本研究は、科研費(17J03160, 16K18231, 16K14378, 18K19016, 18H01701)、村田学術振興財団、日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて実施されました。

1) Kiguchi *et al.*, J. Ceram. Soc. Jpn., **124**, 689 (2016). 2) Kuneth *et al.*, ACS Appl. Nano Mater., **1**, 254 (2018).

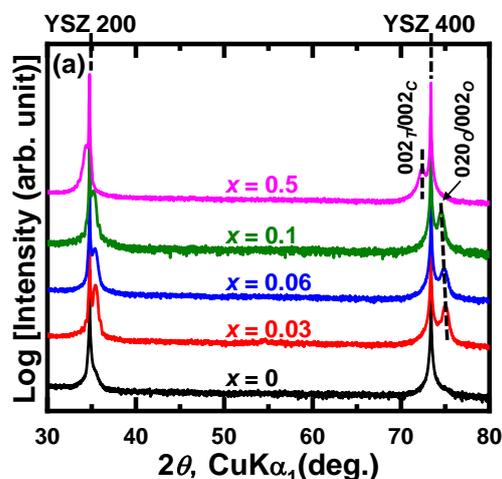


Fig. 1 XRD  $2\theta$ - $\omega$  patterns of (Hf,Ce)O<sub>2</sub> thin films. *x* indicates the concentration of CeO<sub>2</sub> in sputtering target.

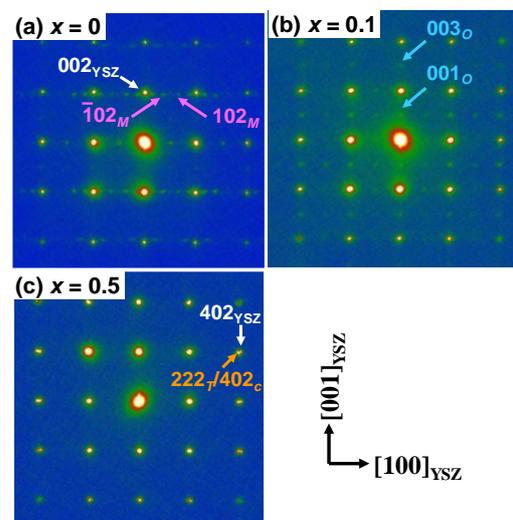


Fig. 2 SAD patterns observed along  $[010]_{\text{YSZ}}$  axis of (Hf,Ce)O<sub>2</sub> thin films.