エピタキシャル HfO_2 基膜を用いた直方晶相安定化の調査

Investigation of the stabilization of the orthorhombic phase using epitaxial HfO_2 based films

東工大 [1] ○(D) 三村和仙 [1]，清水荘雄 [1]，舟窪浩 [1]

Tokyo Tech. [1]

○Takanori Mimura[1], Takao Shimizu[1], Hiroshi Funakubo[1]

E-mail: mimura.t.ac@m.titech.ac.jp

【緒言】

近年報告された HfO_2 基強誘電体はその高い CMOS 適合性と極薄膜でも安定して強誘電性を得られることから極薄膜強誘電体デバイスの作製に有望な材料として注目を集めている[1,2]。HfO_2 基強誘電体の強誘電性の起源は直方晶相（$Pca2_1$）であり、HfO_2 の圧力-温度状態図にはない相であることが明らかとなっている[3]。それゆえ、その直方晶相の安定化要因の調査が必須とされている。これまで、粒径や膜厚、組成、歪および熱処理効果が直方晶相の安定化に起因していることが報告されている。しかし、報告されている HfO_2 基強誘電体の多くは配向の揃っていない多結晶膜であり、それらの安定化要因の基礎的な知見を得ることは複雑化している。本研究では、エピタキシャル膜を用いて直方晶相の様々な安定化要因について調査したのでそれについて報告する。

【実験】

$0.07YO_{1.5}$-$0.93HfO_2$（YHO7）、HfO_2、$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$、ZrO_2 焼結体をターゲットに用い、PLD 法を用いて室温で薄膜を製膜した。基板には、 (111)YSZ および(111)ITO/(111)YSZ を用いた。成膜時間を変化させ、様々な膜厚の膜を作成した。その後、得られた膜を N_2 雰囲気下、1000℃で 10s 間の熱処理を行うことで、最終的な試料を得た。得られた膜は XRD 測定により、結晶相の同定を行った。

【結果と考察】

図 1 にそれぞれ組成と膜厚に対する結晶構造の変化について示す。$(Hf_{1-x}Zr_x)O_2$ では直方晶相が得られる膜厚範囲が非常に狭いことが明らかとなった。一方で、YHO7 膜では直方晶相が得られる膜厚範囲が非常に広いことが観察された。これらの$(Hf_{1-x}Zr_x)O_2$ と YHO7 膜の違いは相図により推測される。$(Hf_{1-x}Zr_x)O_2$ 系では 1000℃以下の領域で全率固溶し、広い組成範囲で単斜晶相が安定であるため、直方晶相を得るためには膜厚の効果が必要であると考えられる[4]。一方で Y 添加 HfO_2 では 1000℃以下の領域で単斜晶相と立方晶相が並行的に共存しており、薄膜化することで固溶し、直方晶相が安定化している可能性がある[5]。

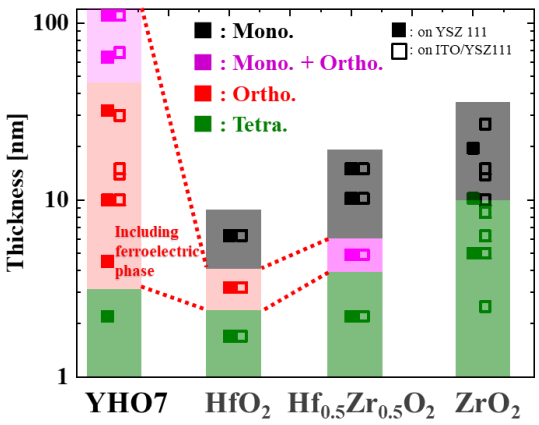

Fig. 1 Thickness dependence of crystal structure for YHO7, HfO_2, $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, ZrO_2 films

【謝辞】

本研究の一部は、元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞、および科研費(17J10208、17K14807、18H01701、18K19016、19H00758)によって行われました。

【参考文献】

[1] Boscke *et al.*, Appl. Phys. Lett., **99**, 102903 (2011).
[2] U. Schroeder *et al.*, “Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties, and Devices” (Elsevier, Amsterdam, 2019)
[3] T.D. Huan *et al.*, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **90**, 064111 (2014).
[4] A.Shevcheck *et al.*, Inorganic Materials, **23**, 225(1987).
[5] D.W. Stacy *et al.*, J. Am. Ceram. Soc, **58**, 285(1975).