

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15282

研究課題名（和文）特異環境場を利用したナノドメイン形成機構の解明と制御

研究課題名（英文）Elucidation and control of the formation mechanism of nanodomain structure

研究代表者

白石 貴久（Shiraishi, Takahisa）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：50758399

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、蛍石型酸化物膜が内包する極性ナノドメインの形成過程を解明し、その制御に関する学理の究明することである。制御因子として歪、温度、電界に着目し、各因子による構造変化を調査した。まず、歪制御に向けて最適なバッファー層を見出し、膜の結晶相制御に成功した。次に、結晶化過程でのドメイン生成を調査するために、熱処理条件を変えた膜に対して透過電子顕微鏡による組織観察を実施することで、ナノドメイン構造の形成過程に関する知見を得た。最後に、電界印加による電気特性評価より、ドメインスイッチングに関する知見を得た。

以上より、種々の環境場を利用した構造制御と物性向上の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電体蛍石型酸化物膜は、IoT社会の実現を支えるキーマテリアルとして注目されており、材料開発とデバイス開発が盛んにおこなわれている。しかし、実用に足る電気特性を達成するには種々の課題があり、その克服には膜の構造（特に、微細組織）制御に関する技術の確率が不可欠である。

本研究では、強誘電性の起源である直方晶相から成るナノドメインの制御を目的としており、得られた知見は材料設計およびデバイス設計を行う上で重要なものであるため、社会的意義は大きいと考えている。特に、温度と電界に対するナノドメイン構造の形成および変化に関する知見は、蛍石型酸化物群にとって普遍的なものであるため、学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to elucidate the formation mechanism of polar nanodomains contained in fluorite-type oxide films and to investigate the technique of their control. Focusing on strain, temperature, and electric field as control factors, we investigated structural changes due to each factor. First, we found the optimum buffer layer for strain control and succeeded in controlling the crystalline phase of the film. Next, in order to investigate the domain formation during the crystallization process, we obtained information on the formation process of the nanodomain structure by observing the structure of the film annealed at various conditions with a transmission electron microscope. Finally, we obtained knowledge about domain switching from the evaluation of electrical characteristics by applying an electric field.

研究分野：機能性酸化物膜の作製と物性解明

キーワード：蛍石型酸化物 結晶相制御 電界印加 熱処理効果 歪制御

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

HfO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>に代表される蛍石型酸化物は、様々な結晶相を取る多型体であることから、構造材料および電子材料として広く実用されている。そのため、材料学的観点から蛍石型酸化物の結晶相をデザインすることは極めて重要であった。2011年に、膜厚数十nm以下の超薄膜形態において準安定な直方晶相が発見され、中心対称性の破れに伴う極性を有していることから、ナノスケールで応用可能な次世代強誘電体として注目されている。しかし、理論的に期待される強誘電性に対して実測値は2~3倍程度低く、材料本来の強誘電性が得られていない。主たる要因は、直方晶相が十分に安定化されておらず、極性を持たない他の結晶相に相転移するためである。そこで、従来と同様に材料学的観点(材料組成や結晶方位)から直方晶相の安定化にアプローチすることで、強誘電性の向上が図られてきた。

上記の学術的背景を持ちながらも、現在に至るまで理論値に迫る強誘電性は達成されていない。それでは、何が欠けているのであろうか。これに対する1つの答えは“結晶相にのみ注目しているから”である。強誘電体の材料内には必ずドメインが形成されており、そのサイズ・方位・密度に加え、電界印加時のスイッチング量によって強誘電性に関わる種々の物性が決定する。つまり、強誘電性とは極めて材料組織に敏感な物性であり、真に蛍石型酸化物超薄膜の強誘電性を向上させるためには、ドメイン構造の制御が必須である。申請者は走査透過電子顕微鏡により、強誘電体(Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>超薄膜の組織観察を行うことで、数nm~数十nmサイズのナノドメインから成る無秩序なドメイン構造を明らかにしており(図1参照)、組織学的観点からのアプローチが重要であることを示唆した。しかし、ナノドメインがどの様に形成されているのかは十分に解明されておらず、これほど微細なドメイン構造を制御できるのかが興味の対象である。以上より、本研究課題の核心をなす学術的問いは『蛍石型酸化物超薄膜のドメイン構造は制御可能か?』である。

### 2. 研究の目的

上記の学術的問いに基いて、本研究の目的は『蛍石型酸化物超薄膜の強誘電性向上を目指して、ドメイン構造の制御手法を確立すること』である。具体的には、膜が外部刺激として受ける種々の環境場(歪・温度・電界)をパラメータとし、それらを複合した“特異環境場”を創出することで、“場”に応じたドメイン構造変化を組織学的観点から明らかにする。これにより、蛍石型酸化物超薄膜における環境場に立脚したドメインエンジニアリングを提案する。

### 3. 研究の方法

研究目的を達成するために、本研究では『特異環境場を利用した超薄膜内の①ドメイン形成機構および②スイッチング機構の解明』に取り組んだ。真に蛍石型酸化物超薄膜の強誘電性を向上させるためには、無秩序なドメイン構造を制御する必要がある。そこで、どの様に制御するのか本研究のキーポイントであり、それこそが“特異環境場の創出”である。具体的には、“歪・温度・電界”を三種類の環境場と定め、それぞれを複合した特異環境場を超薄膜に与えることでドメイン構造を変化させることを試みた。温度と歪の複合は『①ドメイン形成機構の解明』に繋がり、歪と電界の複合は『②ドメインスイッチング機構の解明』に繋がる。これらの知見は、今後さらに加速する機能性材料のナノスケール化において、最も基礎的かつ普遍的な学理となる。

そこで、強誘電体(Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>超薄膜を用いて、下記研究を遂行した。

#### [1]. エピタキシャル歪の制御

歪量を系統的に変化させるために、格子ミスマッチによるエピタキシャル歪を利用する。そこで、スパッタ法によりイットリア安定化ジルコニア(YSZ)単結晶基板上に室温で膜を堆積し、急速熱処理によって結晶化させることで、エピタキシャル(Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>超薄膜を作製した。その際、膜と基板の界面にエピタキシャル成長したバッファ層を導入することで歪量の変化を試みた。バッファ層の候補は、(Hf<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>と(Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>である。どちらも、CeO<sub>2</sub>の固溶量xによって格子定数が線形に変化することから、有望なバッファ層だと考えた。作製したサンプルに対してX線回折測定(XRD)を行うことで、最適なバッファ層と歪量を明らかにする。概算では0~4%までの面内引っ張り歪となる。また、走査透過電子顕微鏡(S/TEM)観察により、エピタキシャル歪がドメイン構造に与える効果を明らかにする。

#### [2]. 歪+温度によるドメイン構造

ナノドメインは結晶化過程で形成される。そこで、形成機構を調査するために、室温でアモルファス膜を堆積し、種々の温度で結晶化させた。まずは、結晶化前のサンプルに対してXRDによる加熱その場測定(HTXRD)を行うことで、結晶化温度と相転移温度を見積もった。次に、結晶化後のサンプルに対してS/TEM観察を行うことで、ドメイン構造の変化を調査した。先に見積もった結晶化および相転移温度を考慮することで、ナノドメインの形成機構と、歪が形成過程に与える効果を明らかにする。

#### [3]. 歪+電界によるドメイン構造

膜に電界を印加することで、ドメインの向きが印加方向に揃う“スイッチング現象”が生じる。その挙動を理解することは、ドメイン構造を制御する上で重要な知見となる。そこでキャパシタ構造(Pt/膜/下部電極)を作り、電気特性評価によってスイッチング現象が生じる“抗電界”を

見積もった。ここで、下部電極にはエピタキシャル成長の実績がある酸化インジウムスズを用いた。その後、電界印加前後のサンプルに対して S/TEM 観察を行うことで、ドメイン構造の変化を調査し、ナノドメインのスイッチング機構と、歪がスイッチング現象に与える効果を明らかにする。

#### 4. 研究成果

歪を利用するために、固溶量の異なる蛍石型酸化物バッファ層を検討した。ベース材料として  $\text{HfO}_2$  および  $\text{ZrO}_2$  を検討し、それぞれに対して  $\text{CeO}_2$  の添加量を変えた。どの組成においても YSZ 単結晶基板にエピタキシャル成長し、固溶量が 10% を超えると、正方晶相で構成された単相膜となることを明らかにした。そこで、 $\text{CeO}_2$  を 50% 固溶したエピタキシャルバッファ層(厚み 10nm)の上に、 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  膜(厚み 30nm)を堆積した。図 1 は、得られたサンプルの X 線回折パターンを示している。比較としてバッファ層のない場合の結果も示している (HZO/YSZ)。これより、 $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  バッファ層上において、 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  膜のピークが観測され、エピタキシャル成長していることも確認された。一方、 $(\text{Ce}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_2$  バッファ層上では、 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  膜に起因したピークがバッファ層と同様の位置に現れた。これより、バッファ層種によって結晶相が変化することが明らかとなった。さらに、ピーク位置より、 $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  バッファ層上では直方晶相が形成されており、 $(\text{Ce}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_2$  バッファ層上では単斜晶相が形成されていると考えられる。

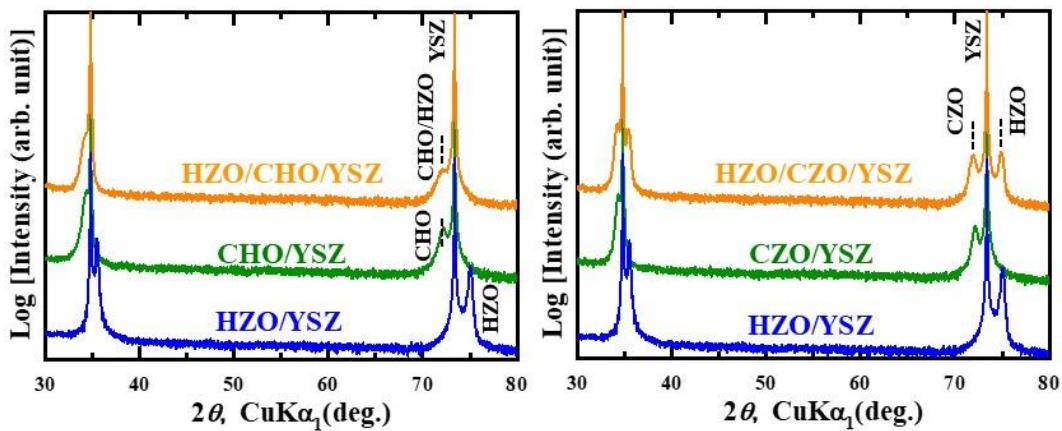


図 1 (a) $(\text{Ce}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_2$  および(b) $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  バッファ層上に堆積した $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  膜の X 線回折パターン

結晶化処理による直方晶相の形成メカニズムを明らかにするために、種々の温度で結晶化した $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$  膜に対する X 線回折測定を行った (図 2)。これより、 $450^\circ\text{C}$  以下では膜に起因した回折ピークは観測されなかった。一方、 $450^\circ\text{C}$  以上では膜の回折ピークが観測され、結晶化温度の上昇に伴い  $2\theta$  位置が連続的に変化していることが分かった。これは、結晶化温度によって形成される結晶相が異なることを意味しており、四つの領域 ([A]-[D]) に分けることが可能であった。

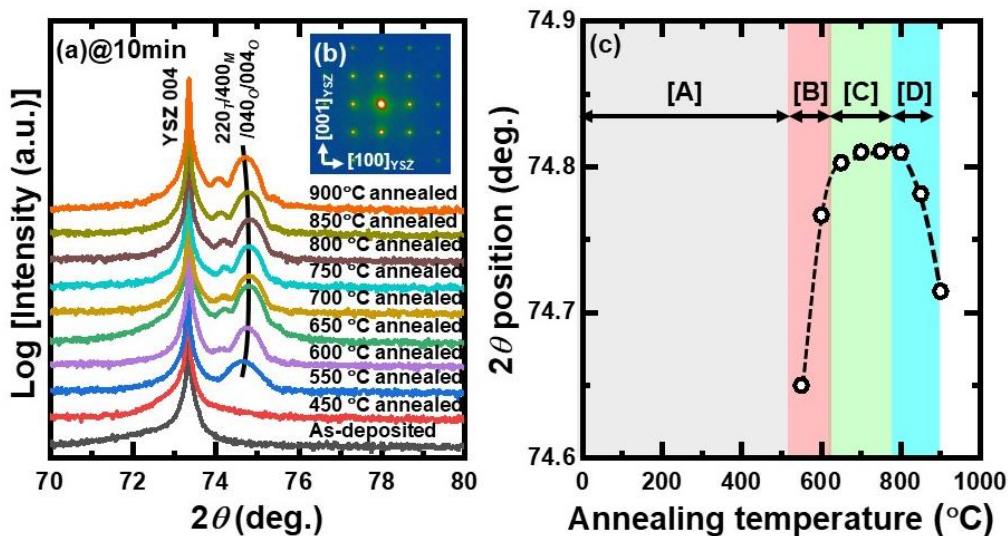


図 2 結晶化温度の異なる $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$  膜の(a)X 線回折パターンと(b)格子ピーク位置の結晶化温度依存

形成された結晶相を明らかにするために、種々の温度で結晶化した $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$ 膜に対して、膜断面方向からの透過電子顕微鏡観察を実施した(図3)。これより、結晶化温度の上昇に伴い、結晶相がアモルファス→単斜晶相→正方晶相→直方晶相と変化している可能性を見出した。特に、領域[C]においては正方晶相単層であることが分かった。また、直方晶相はマルチドメイン構造を形成しており、その分極軸は膜面内に存在していることが分かった。

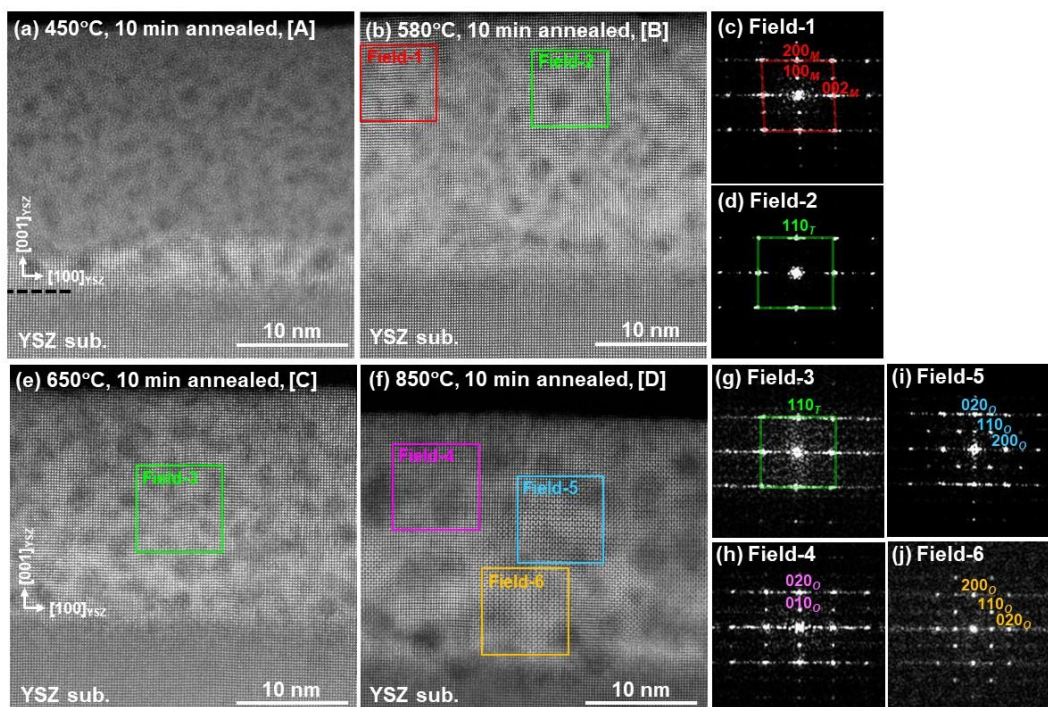


図3 結晶化温度の異なる $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$ 膜の透過電子顕微鏡像

さらに、結晶化温度を $900^\circ\text{C}$ に固定し、結晶化処理時間を変化させた膜の透過電子顕微鏡観察を実施した(図4)。その結果、時間の増加に伴い、直方晶相の領域(図中の破線)が拡大していることが明らかになった。これは、正方晶相からの相転移によって直方晶相が形成していることを意味しており、その相転移が生じる領域は結晶化処理時間によって増大したと考えられる。

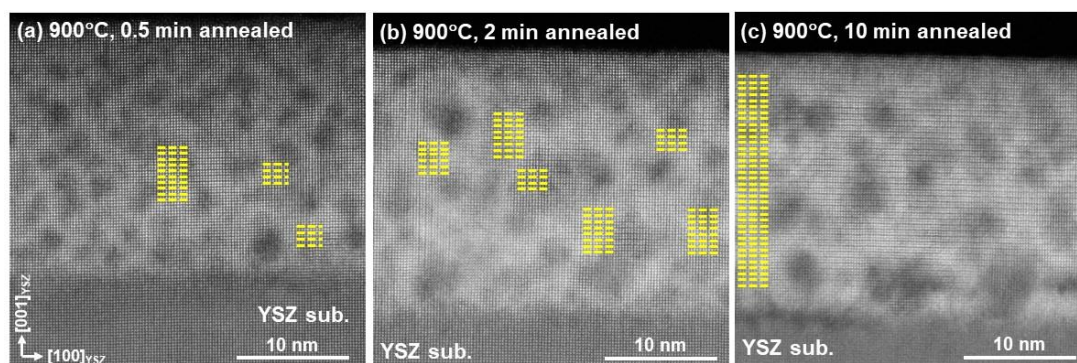


図4 結晶化時間の異なる $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$ 膜の透過電子顕微鏡像

電界下におけるドメイン構造の変化を調査するために、直方晶相を有する $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$ 膜の強誘電性と圧電性を評価した(図5(a))。これより、強誘電性と圧電性の観測に成功した。また、強誘電性ループの形状はダブルループとなっていることから、ドメインのピンングが予想された。そこで、ドメインピンングを解消するために、繰り返し電界印加を実施した(図5(b))。しかし、 $10^9$ 回の電界印加においてもループ形状は変化しなかったことから、ドメインのピンングではなく、正方晶相に起因した反強誘電的挙動が表れている可能性が示唆された。

透過電子顕微鏡の結果(図3,4)から、多くのドメインの分極軸は面内に存在していた。しかし、電界印加時には明瞭な電界誘起歪ループが観測されたことから、電界印加によるドメインスイッチングの発生が示唆された。現状では、電界印加前後での明瞭なドメイン変化を観測するまでには至っていないことから、さらなる構造観察により、スイッチング現象を明らかにすることで、強誘電性だけでなく、圧電性の設計に繋がる知見が得られると考えている。

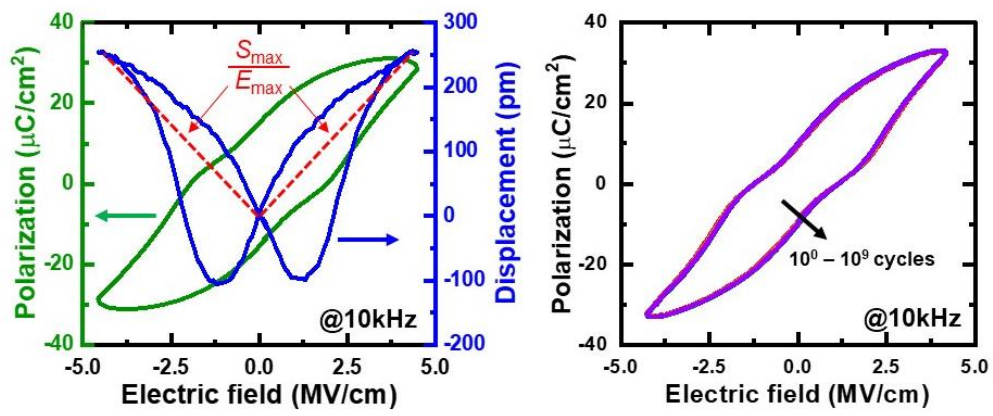


図 5 直方晶相を有する $(\text{Ce}_{0.1}\text{Hf}_{0.9})\text{O}_2$  膜の(a)強誘電特性および圧電特性と(b)繰り返し電界印加時の強誘電性ループ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiraishi T., Choi S., Kiguchi T., Shimizu T., Funakubo H., Konno T. J.	4. 巻 114
2. 論文標題 Formation of the orthorhombic phase in CeO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> solid solution epitaxial thin films and their ferroelectric properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232902 ~ 232902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5097980	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 白石貴久
2. 発表標題 蛍石型酸化物強誘電体～多結晶膜から単結晶膜まで～
3. 学会等名 日本学術振興会 結晶成長の科学と技術第161委員会 第115回研究会「機能性酸化物単結晶の最前線」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白石貴久、木口賢紀、今野豊彦、舟窪浩
2. 発表標題 0.1CeO <sub>2</sub> -0.9HfO <sub>2</sub> 膜の電気特性および圧電特性の調査
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白石貴久・木口賢紀・今野豊彦
2. 発表標題 アモルファスHfO <sub>2</sub> 基薄膜における直方晶相形成過程の調査
3. 学会等名 セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Shiraishi, T. Kiguchi, and T. J. Konno
2. 発表標題 In-situ and Ex-situ Studies on the Formation of Orthorhombic Phase in HfO <sub>2</sub> -based Thin Films
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石貴久, Sujin Choi, 木口賢紀, 今野豊彦
2. 発表標題 強誘電体HfO <sub>2</sub> 基薄膜の結晶相形成に与える熱処理温度の影響
3. 学会等名 第75回日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関