

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14380

研究課題名(和文) 酸化ハフニウム基強誘電体極薄膜を用いた巨大電気熱量効果の発現

研究課題名(英文) Discovery of large electro caloric effect using HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric ultra thin films

研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90219080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：0.07Y01.5-0.93HfO<sub>2</sub>(7YH0)膜は、室温製膜後にポストアニールする方法で作製しても、従来の製膜時に直接結晶化する方法で作製した場合と、ほぼ同じ強誘電性が得られることを明らかにした。(111)配向した7YH0エピタキシャル膜の最大印加時の残留分極値の温度依存性を調べたところ、すべての印加電界で温度を上昇させると残留分極が増加する負の電気熱量効果が見積もられた。

研究成果の概要(英文)：0.07Y01.5-0.93HfO<sub>2</sub>(7YH0) films prepared at room temperature and the following heat treatment show ferroelectricity almost compatible with those directly crystallized by high temperature deposition in case of PLD deposited films. Films deposited by sputtering process also show the similar ferroelectricity with that by PLD process when we selected room temperature deposition and the following heat treatment. PUND measurement after the subtraction of the leakage contribution is a best way to exact estimate exact remnant polarization. (111)-oriented epitaxial 7YH0 films show the negative electrocaloric effect.

研究分野：工学 酸化物機能材料

キーワード：電気熱量効果 酸化ハフニウム強誘電性

## 1. 研究開始当初の背景

### (1)本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

電気熱量効果は、強誘電体の電界を外すと分極の方向がランダムになり、エントロピーが低下することで温度の低下が起きる現象である。

電熱素子等と異なり、電圧印加時にほとんど電流が流れず消費電力が非常に小さいことが最大の特長であり、この効果は 50 年前から知られていたが実用化されていなかった。

冷却温度は印加できる電界に比例するため、薄膜化すれば大きな温度差を得ることが可能である。

しかしこれまでの強誘電体では、膜厚を薄くすると耐電圧が低下することに加えて、強誘電性が低下する“サイズ効果”が起こるため、大きな電界を印加できず、結果として大きな電気熱量効果を得ることはできなかった。

### (2)研究代表者のこれまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

2011 年に  $\text{HfO}_2$  基の強誘電体が見出された。研究代表者は、世界で初めて  $\text{HfO}_2$  基のエピタキシャル薄膜を作製することに成功し、以下の重要な結論を得た。

5 nm まで薄膜化しても強誘電性を維持できる“サイズ効果フリー特性”を有する。

薄膜化しても耐電圧がほとんど劣化せず、従来の強誘電体の 10 倍以上の大きな電界が印加できる。

上記の結果を踏まえて 3V の電圧にて試算した場合、これまで知られている電気熱量効果の最大値の 10 倍以上にあたる、30 以上の巨大冷却効果が期待出来ることを見出した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、薄膜化しても強誘電性が維持でき、大きな電界印加が可能な  $\text{HfO}_2$  基強誘電体を用いて、これまで得られなかった巨大電気熱量効果を得ることである。

## 3. 研究の方法

薄膜は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法およびスパッタ法を用いて作製した。

得られた薄膜の強誘電性および電気熱量効果は上部に Pt 電極を作成して行った。

## 4. 研究成果

### (1)エピタキシャル $\text{HfO}_2$ 基強誘電体の作製方法の確立

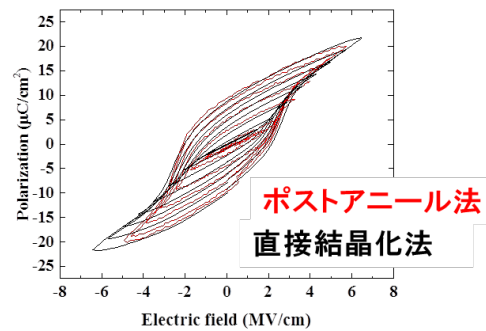


図 1 パルスレーザー堆積(PLD)法で室温製膜後にポストアニールする方法と製膜時に直接結晶化する方法によって作製した  $0.07\text{Yb}_{0.15}-0.93\text{HfO}_2$  (7YbO) 膜の強誘電性の比較

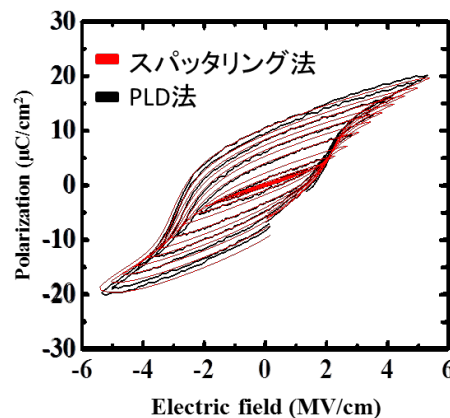


図 2 スパッタリング法およびパルスレーザー堆積(PLD)法で室温製膜後にポストアニールする方法で作製した  $0.07\text{Yb}_{0.15}-0.93\text{HfO}_2$  (7YbO) 膜の強誘電性の比較

図 1 にパルスレーザー堆積(PLD)法で室温製膜後にポストアニールする方法と製膜時に直接結晶化する方法によって作製した  $0.07\text{Yb}_{0.15}-0.93\text{HfO}_2$  (7YbO) 膜の強誘電性の比較を示す。両者の膜では、強誘電性に大きな違いは確認されず、室温で合成しその後の熱処理でも製膜温度を上げて合成した膜と同等の強誘電特性が得られることが明らかになった。

図 2 にスパッタリング法およびパルスレーザー堆積(PLD)法で室温製膜後にポストアニールする方法で作製した  $0.07\text{Yb}_{0.15}-0.93\text{HfO}_2$  (7YbO) 膜の強誘電性の比較を示す。両者の膜でも、強誘電性に大きな違いは確認されず、作製方法による強誘電性の大きな依存性が無いことが明らかになった。

### (2)電気熱量効果の評価方法の検討

図 3(a) と (b) に 460K で測定した  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{TiO}_3$  膜の PUND 測定時の印加電圧と静電容量応答を示す。PUND 測定では大きなリーク電流が流れていることが分かる。

図 4 の (a) に種々の最大電界印加時に測定

した残留分極値の温度依存性を示す。高温側ではリーク電流による見かけの残留分極値の増加が確認された。この結果から、リーク電流を排除した評価が重要であることが分かる。

図3(c)は、リーク成分を差し引いた静電容量応答を示している。図4(b)はPUND測定からの見積もりである。温度上昇に対して単調に残留分極が低下する特性が得られることがわかる。上記結果から、リーク成分を考慮したPUND測定法が高温領域の評価には最も良いことが分かる。

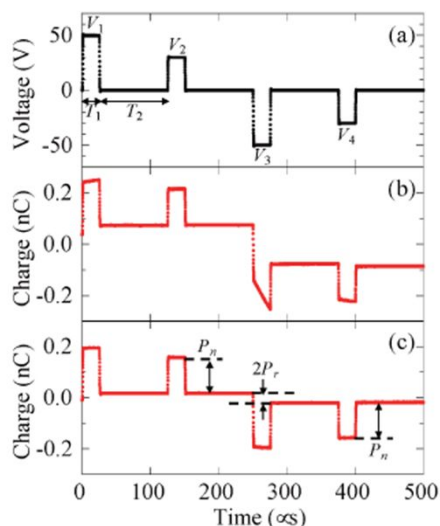


図3 460Kで測定した $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{TiO}_3$ 膜のPUND測定 (a) 印加電圧、(b) 静電容量応答、(c) リーク成分を引いた静電容量応答

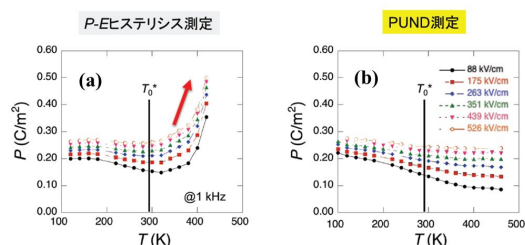


図4 種々の最大電界印加時に測定した残留分極値の温度依存性 (左図) 分極-電界曲線よりの見積もり (右図) PUND測定からの見積もり

### (3) エピタキシャル $\text{HfO}_2$ 膜の電気熱量評価

図5にパルスレーザー堆積(PLD)法で作製した(111)配向した $0.07\text{Yb}_{1.5}-0.93\text{HfO}_2$ (7YHO)エピタキシャル膜の強誘電性の温度依存性を示す。温度を上昇させると残留分極が増加する負の電気熱量効果が観察された。

図6に図5の膜の種々の最大印加時の残留分極値の温度依存性を示す。すべての印加電界で温度を上昇させると残留分極が増加する負の電気熱量効果が見積もられた。

負の電気熱量効果の原因は、温度上昇によるドメインのピニングの減少が考えられるが、現在詳細な検討を行っている。

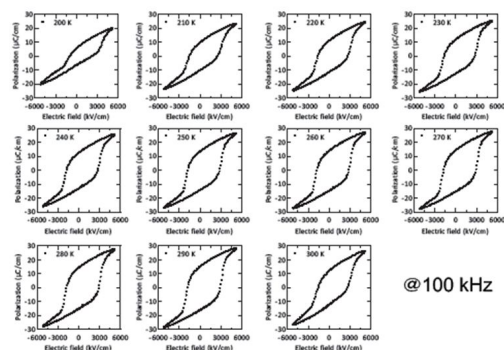


図5 パルスレーザー堆積(PLD)法で作製した $0.07\text{Yb}_{1.5}-0.93\text{HfO}_2$ (7YHO)膜の強誘電性の温度依存性

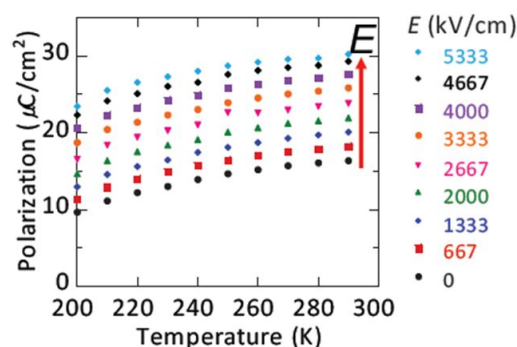


図6 図5から求めた、パルスレーザー堆積(PLD)法で作製した $0.07\text{Yb}_{1.5}-0.93\text{HfO}_2$ (7YHO)膜の種々の最大印加時の残留分極値の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

S. Matsuo, T. Yamada, T. Kamo, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, Indirect measurements of electrocaloric effect in ferroelectric thin films by positive-up-negative-down method, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 125[6], 2017, 441-444  
DOI:10.2109/jcersj2.16283

T. Shimizu, K. Katayama, and H. Funakubo, Epitaxial growth of  $\text{Yb}_{1.5}$  doped  $\text{HfO}_2$  films on (100) YSZ substrates with various concentrations, Ferroelectrics, 査読有, 512, 2017, 105-110  
DOI:10.1080/00150193.2017.1349994

T. Yamada, S. Matsuo, T. Kamo, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, Experimental study of effect of strain on electrocaloric effect in (001)-epitaxial  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  thin films, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 10PF15-1-5  
DOI:10.7567/JJAP.56.10PF15

S. Matsuo, T. Yamada, M. Yoshino, T. Nagasaki, T. Kamo, and H. Funakubo, Nonlinear electric field dependence of electrocaloric effect in (001)-epitaxial (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> thin films, Proc. IEEE ISAF-IWATMD-PFM 2017, 査読有, 2017, 68-70  
DOI:10.1109/ISAF.2017.8000214

K. Katayama, T. Shimizu, O. Sakata, T. Shiraishi, S. Nakamura, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, H. Uchida, and H. Funakubo, Growth of (111)-oriented epitaxial and textured ferroelectric Y-doped HfO<sub>2</sub> films for downscaled devices, Appl. Phys. Lett., 査読有, 109, 2017, 112901-1-5  
DOI: 10.1063/1.4962431

T. Mimura, K. Katayama, T. Shimizu, H. Uchida, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata, and H. Funakubo, Formation of (111) orientation-controlled ferroelectric orthorhombic HfO<sub>2</sub> thin films from solid phase via annealing, Appl. Phys. Lett., 査読有, 109, 2016, 052903-1-4  
DOI:10.1063/1.4960461

〔学会発表〕(計 29 件、以下の主要なものを含む)

H. Funakubo, T. Shimizu, K. Katayama, T. Mimura, T. Kiguchi, T. Shiraishi, A. Akama, T. J. Konno, and O. Sakata, Phase stability and Property design in HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric thin films, ICE 2017(8th International Conference on Electroceramics)(招待講演 X 国際学会), 2017

松尾翔吾、山田智明、三村和仙、清水荘雄、舟窪浩、吉野正人、長崎正雅、Y 添加 HfO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜における負の電気熱量効果、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

三村和仙、清水荘雄、木口賢紀、赤間章裕、今野豊彦、勝矢良雄、坂田修身、舟窪浩、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub> 強誘電体の温度安定性、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

〔図書〕(計 1 件)

清水荘雄、舟窪浩、工業製品技術協会(株式会社テクノプラザ)、セラミックステータブック 2016/17 工業と製品 Vol.44 No.98、2016、54-58

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 強誘電性エピタキシャル薄膜、電子素子及び製造方法

発明者: 清水荘雄、舟窪浩、片山きりは、三村和仙

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-545654

出願年月日: 2017 年 02 月 16 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 9 0 2 1 9 0 8 0

(2) 研究分担者

山田 智明 (YAMADA, Tomoaki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 8 0 5 0 9 3 4 9