

令和元年6月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18231

研究課題名(和文) 強磁性元素添加による結晶相制御を利用したHfO₂基マルチフェロイック超薄膜の創生研究課題名(英文) Fabrication of HfO₂-based multiferroelectric ultrathin films by controlling crystalline phase

研究代表者

白石 貴久 (Takahisa, Shiraishi)

東北大学・金属材料研究所・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)：本研究は、新奇機能性材料の創出に向けて、種々の元素を添加することでHfO₂超薄膜の結晶相を制御し、強誘電性と強磁性の両方を付加することを目指した。HfO₂超薄膜に磁性元素を添加することで、準安定な斜方晶相が形成可能であることを見出し、強誘電性の発現に成功した。また、得られた膜は400以上の相転移温度を有していることが分かった。

一方、非磁性元素であるCeを添加すると、斜方晶相の形成が劇的に促進されることを見出し、Ce添加HfO₂超薄膜は蛍石型酸化物強誘電体として有望な材料であることを明らかにした。

以上より、添加元素と結晶相の関係を詳細に調査することで、強誘電性の付加に対する材料設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoT社会の実現において不可欠となる、高性能な省エネルギー小型デバイスの開発に向けて、機能性材料のナノスケール化が盛んに行われている。強誘電体材料もその一つであり、種々の元素を添加したHfO₂基超薄膜は、ナノスケールで実用可能な強誘電体として注目されている。しかし、材料設計指針は確立されておらず、強誘電性の制御には至っていない。本研究は、構造解析により、添加元素と結晶相の関係を解明することで、結晶相の制御だけでなく、ドメインといった組織制御の必要性を提案した。また、有力な添加元素を見出したことで、強誘電性の向上が期待される。

得られた知見は、次世代の強誘電体デバイス開発の一助になると考えている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is the fabrication of multiferroic HfO₂-based ultrathin films. By adding the magnetic elements to HfO₂ ultrathin films, it succeeded in forming a metastable orthorhombic phase, and ferroelectricity arising from that phase was clearly observed. In addition, the films had a high Curie temperature above 400 °C. In the case of Ce which is a non-magnetic element, it has been found that the formation of an orthorhombic phase is dramatically promoted, and the multidomain structures composed of orthorhombic phase was observed. Therefore, it was demonstrated that Ce doped HfO₂ ultrathin films are a strong candidate for fluorite-type ferroelectrics.

From the detailed investigation of the relationship between the dopant and the crystalline phase, we obtained one of the material design guidelines for the fabrication of ferroelectric HfO₂-based ultrathin films.

研究分野：機能性酸化物膜の作製と物性解明

キーワード：HfO₂基材料 超薄膜 準安定相 強誘電性

1. 研究開始当初の背景

近年、電子機器の精密化・高性能化に伴い、デバイスの集積化が加速している。そのため、個々のデバイススケールはナノレベルが求められており、NEMS (Nano Electro Mechanical System) の時代へと移っている。特に、メモリデバイスは電子機器の動作制御に応用されているため、NEMS の実現にはメモリデバイスのナノスケール化がキーポイントである。

強誘電性と強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料は、電場や磁場の印加により両方の電気特性を制御可能であるため、メモリデバイスの高性能化が期待されている。しかし、従来の材料はサイズ効果を有しており、ナノスケール化に伴う電気特性の急激な低下が大きな課題であった。2011年に、絶縁体である HfO_2 に Y, Si, Zr を添加することで、膜厚 20nm 以下の超薄膜領域で優れた強誘電性を示すことが発見された。これは、ドーパント効果により極性を有した斜方晶相が発現するためである。さらに、膜厚低下に伴い強誘電性が向上することから、逆サイズ効果を有している。申請者は、ドーパント種を強磁性元素へ拡張することで、 HfO_2 基超薄膜に強磁性を付加でき、上記課題を解決できると考えた。

そこで、本研究は、強磁性元素を添加することで、極性を有した斜方晶相を発現させ、強誘電性と強磁性を併せ持つ HfO_2 基マルチフェロイック超薄膜を創生することを目指す。(図1)

2. 研究の目的

本研究の目的は、 HfO_2 超薄膜へ磁性元素である Fe, Ni, Co を添加することで、極性を有した斜方晶相を発現させ、強誘電性と強磁性を併せ持つ HfO_2 基マルチフェロイック超薄膜を創生することである。具体的には、下記の項目について明らかにする。(図2)

(1) Fe, Ni, Co を添加することで、極性を有した斜方晶相を発現させる必要がある。また、詳細な結晶構造評価には、エピタキシャル成長をしていることが望ましい。そこで、上記元素を添加した HfO_2 基超薄膜のエピタキシャル成長条件を探索する。スパッタ法により製膜条件および結晶化条件を変化させ、X線回折測定および透過型電子顕微鏡により結晶構造評価を行うことで、作製した超薄膜の構成相、配向、組成を明らかにする。

(2) 往研究より、極性を有した斜方晶相は特定の添加量でのみ生じており、最適な添加量を特定する必要がある。そこで、[1]で明らかにした製膜条件を用いて、各元素の添加量を変えた際の結晶相変化を X線回折測定および透過型電子顕微鏡により評価し、斜方晶相が発現する最適な添加量と、その生成メカニズムを明らかにする。

(3) Fe, Ni, Co を添加した HfO_2 基超薄膜の電気特性を評価する。電界印加による強誘電性評価および磁場印加による強磁性評価を行い、それぞれの電気特性を明らかにする。最後に、電界印加による強磁性評価および磁場印加による強誘電性評価を行い、2つの電気特性の相互作用について明らかにする。

3. 研究の方法

2の究目的を達成するためには、詳細な構造解析と電気特性評価が不可欠である。そこで、具体的に以下の方法で研究を遂行する。(図3)

(1) 詳細な結晶構造評価を行うために、エピタキシャル成長した HfO_2 基超薄膜の作製を行う。

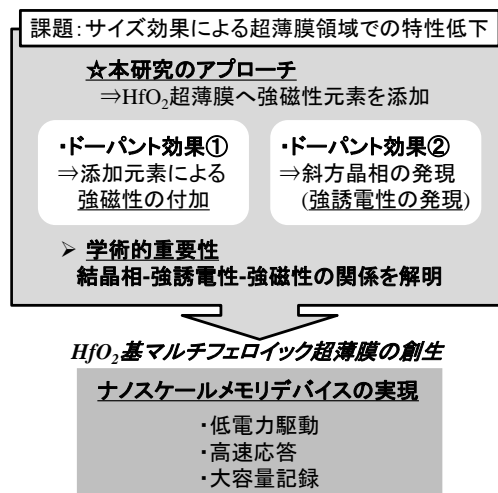
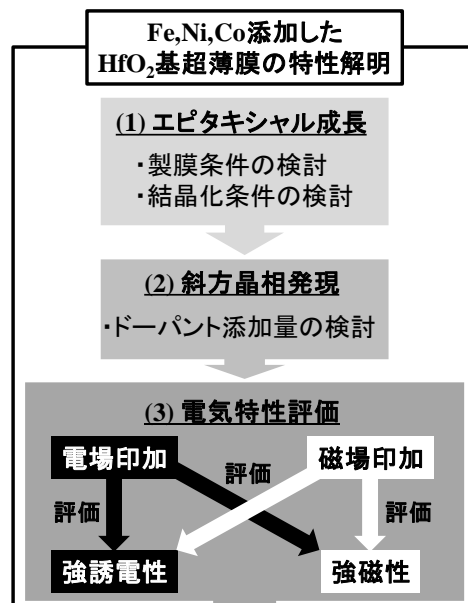


図1. 研究の全体像



ドーパント効果を利用した超薄膜領域での材料設計指針を提案

図2. 研究概要

超薄膜はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板上へ、スパッタ法により室温で堆積させた後、急速加熱法により結晶化させることで作製する。YSZ 基板は HfO_2 と同じ蛍石構造を持ち、格子ミスマッチが 3%未満であることから、エピタキシャル成長する可能性が高い。スパッタ法では、堆積時間、チャンパー内雰囲気、堆積レートを変化させ、急速加熱法では、加熱温度、加熱時間、昇降温レートを変化させる。作製した超薄膜の構成相、配向、組成については、X線回折測定 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価し、各パラメータの最適化を行う。申請者は、 $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$ 超薄膜を用いた研究で、上記方法によりエピタキシャル成長する可能性を見出しており、強磁性元素を添加する本研究においても最適条件が探索可能である。

(2) 極性を有した斜方晶相を発現させるために、(1) で明らかにした製膜条件を用いて、各元素の添加量を変えた超薄膜を作製し、XRD および TEM により添加量による結晶相変化を観察する。超薄膜への添加量は、スパッタに使用するターゲットの組成を変えることで制御する。これにより、極性を有した斜方晶相が発現する最適な添加量を明らかにする。また、原子分解能で観察可能な走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により酸素の変位方向を観察し、極性の向きを判断することで、斜方晶相の存在状態や生成メカニズムを明らかにする。

(3) Fe, Ni, Co を添加した HfO_2 基超薄膜が、マルチフェロイック材料として応用可能か検討するために、(2) で明らかにした最適な添加量の超薄膜を用いて、電気特性の評価を行う。強誘電性を評価するために、電場を印加した際の極性の振る舞いを測定する $P-E$ ループ測定を行う。また、強磁性を評価するために、磁場を印加した際の磁区の振る舞いを測定する $B-H$ ループ測定を行う。これにより、超薄膜領域での各電気特性を明らかにする。最後に、磁場を印加した際の $P-E$ ループ測定および電場を印加した際の $B-H$ ループ測定を行うことで、2つの異なる電気特性が相互作用しているか調査する。これにより、マルチフェロイック材料であるか判断可能である。

4. 研究成果

(1) で得られた成果 (図 4)

HfO_2 超薄膜に強誘電性を付加するためには、 HfO_2 超薄膜に強磁性元素を添加することで、極性を有した斜方晶相を発現させる必要がある。また、詳細な結晶構造解析を行うためにはエピタキシャル成長した膜であることが望ましい。そこで、スパッタリング法を用いて、(100) YSZ 単結晶基板上に膜厚 20nm の Fe 添加 HfO_2 超薄膜を室温で堆積した後、急速熱処理法により結晶化処理を施すことで製膜した。

スパッタリング条件や熱処理条件を変えて製膜したサンプルに対して、X線回折測定を行うことで、全ての条件で Fe 添加 HfO_2 超薄膜がエピタキシャル成長していることが明らかとなった。これは、YSZ 基板と HfO_2 の格子ミスマッチが非常に小さいためである。しかし、結晶性や結晶配向性は堆積条件と結晶化条件によって大きく異なっており、堆積速度を 0.01 nm/sec にし、結晶化条件を 900°C, 10min, N_2 雰囲気にした場合に最も優れた結晶性と結晶配向性を有していたことから、最適な製膜条件を明らかにした。

次に、最適条件で製膜したサンプルに対して、透過型電子顕微鏡観察を行った。これより、極性を持たない単斜晶相と極性を有した斜方晶相が共存していることが明らかとなり、Fe 添加によって斜方晶相の発現に成功した。また、結晶化処理前のサンプルを観察することで、室温で堆積された超薄膜は、アモルファスまたは微結晶であることが分かり、さらに詳細に調べることで斜方晶相の形成機構の解明に繋がると考えられる。

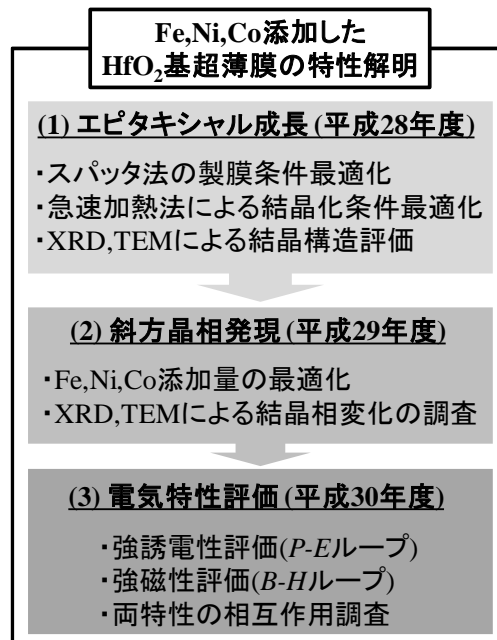


図3. フローチャート

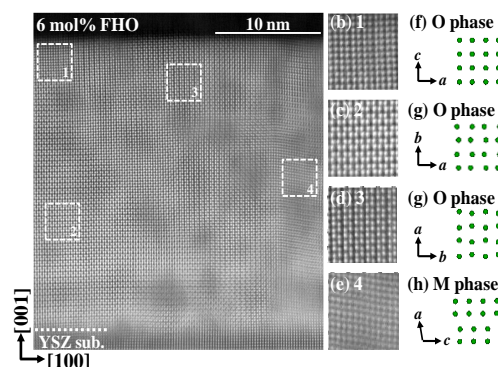


図 4 Fe 添加 HfO_2 超薄膜の組織観察
O: 斜方晶相, M: 単斜晶相

(2)で得られた成果(図5)

添加元素種や濃度を変えた際の結晶構造の変化を調査し、強誘電性の起源である斜方晶相が発現する最適組成を探索した。

まず、(1)で見出した最適な製膜条件を用いて、Fe添加量の異なるHfO₂超薄膜を作製し、X線回折測定による詳細な結晶構造評価を行った。斜方晶相のみに起因した211回折ピークを観察することにより、Fe添加量が6mol%のHfO₂超薄膜において211ピークの強度が最も強くなり、見積もられた斜方晶相の最大体積分率は45%であった。これより、Fe添加量は6mol%が最適組成であると分かった。また、強誘電体においてキュリー温度が何度に存在するかは重要なポイントである。そこで、高温X線回折測定を行うことでキュリー温度を探索した。温度の上昇に伴い211ピークの強度は減少し、500℃以上で消失したことから、キュリー温度は500℃であると予想された。これは、従来の強誘電体材料のキュリー温度と比較して同等以上であることから、広い温度範囲で応用可能な強誘電体であると言える。

次に、最適組成の膜に対して透過型電子顕微鏡観察を行うことで、斜方晶相がナノスケールのマルチドメイン構造を形成していることが分かった。また、分極軸が膜面内方向を向いたドメインで形成されていることも分かった。一方、Fe添加しない場合は強誘電性を示さない単斜晶相のみで構成されていたことから、Fe添加が斜方晶相発現に有効であることが明らかとなった。一方、他の磁性元素としてCoについて検証したが、スパッタターゲット作製時にCoが多量に拡散してしまい、製膜に至らなかった。そのため、ターゲットの作製方法から再検討する必要がある。

(3)で得られた成果(図6,7)

元素添加した超薄膜の電氣的・磁氣的性質を評価することで、二つの異なる性質の相互作用を調査した。

(2)で見出したFe添加HfO₂超薄膜を用いてキャパシタ構造を作製し、電気特性評価を行うことで、強誘電性ヒステリシスループの観測に成功した。特に、最適組成である6mol%の添加量において最大残留分極値を観測したことから、構造解析の結果と良い一致を示した。一方、磁氣的性質は常磁性体と同様の振る舞いを示しており、強磁性的振る舞いが観測されなかった。強磁性的振る舞いの起源は酸素空孔であると考えられていることから、熱処理雰囲気をAr, O₂, N₂, 脱気の4条件で再検討した。どの条件においても、エピタキシャル成長した超薄膜が作製可能であり、斜方晶相の形成を観測したことから、強誘電性が付加されていることを明らかにした。しかし、当初の目的であった強磁性の付加には至らなかったため、マルチフェロイックの創出には、ドーパント種や母材種のさらなる検討が必要である。

Fe添加HfO₂超薄膜に対するX線回折測定の結果において、全ての組成で極性を持たない単斜晶相が観測された。これは、マクロスコピックに単斜晶相が形成されていることを意味しており、強誘電性の向上には単斜晶相の形成を抑制し、斜方晶相のみで構成された超薄膜を実現することが望ましい。そこで、強誘電性の観点から添加するドーパント種を検討した。その中でも、カチオンサイズがHfより大きいCeを添加したHfO₂超薄膜において、X線回折測定の結果において単斜晶相が観測されなかった。つまり、Ce添加によって斜方晶相の安定化度が向上したことが明らかとなった。

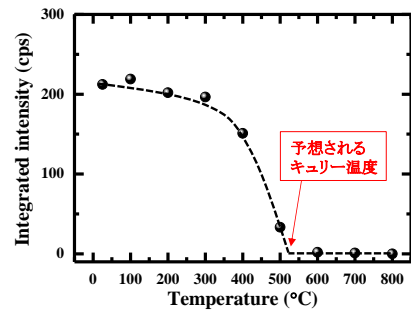


図5 211回折ピーク強度の温度依存

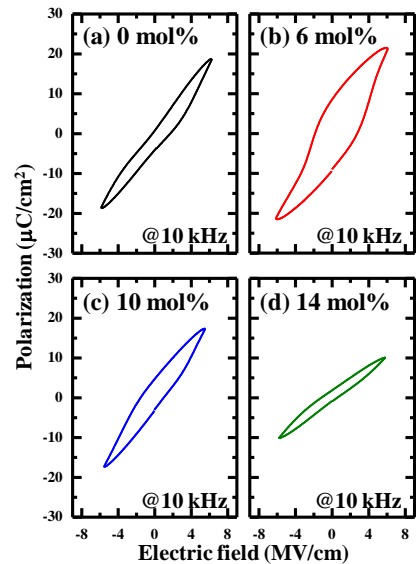


図6 Fe添加HfO₂超薄膜の強誘電性

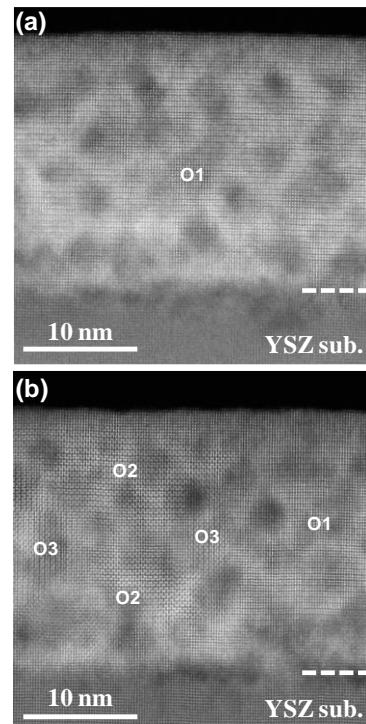


図7 Ce添加HfO₂超薄膜の組織観察
O1, O2, O3:斜方晶相によるドメイン

以上より、 HfO_2 超薄膜に対して、種々のドーパントを検討することで、強誘電性の起源である斜方晶相の形成に成功し、相安定・相転移温度・強誘電性へのドーパント効果を明らかにした。特に、強誘電性に着目したドーパント種の検討から得られた知見は、電気的性質のさらなる向上が期待された。また、X線回折測定と走査透過電子顕微鏡観察を合わせたマルチスケールでの構造解析は、結晶相の制御のみならず、それらが作るドメイン構造の制御も必須であることを明らかにし、組織学的観点からのアプローチの必要性を示すものである。本研究で得られた知見は、強誘電性に加えて、圧電性や焦電性といった、強誘電体 HfO_2 基超薄膜が持つ様々な物性を制御し、向上させることに繋がると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Shiraishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Uchida, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Fabrication of ferroelectric Fe doped HfO_2 epitaxial thin films by ion-beam sputtering method and their characterization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF02 (2018). 【査読あり】 (10.7567/JJAP.57.11UF02)
- ② T. Shiraishi, K. Katayama, T. Yokouchi, T. Shimizu, T. Oikawa, O. Sakata, H. Uchida, Y. Imai, T. Kiguchi, T. J. Konno, and H. Funakubo, "Effect of the film thickness on the crystal structure and ferroelectric properties of $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ thin films deposited on various substrates", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **70**, 239 (2017). 【査読あり】 (10.1016/j.mssp.2016.12.008)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 白石貴久, Sujin Choi, 清水荘雄, 木口賢紀, 舟窪浩, 今野豊彦, "強誘電体 $(\text{Hf}, \text{Ce})\text{O}_2$ 薄膜の作製とその結晶構造評価", 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019/3/11.
- ② T. Shiraishi, S. Choi, T. Shimizu, T. Kiguchi, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Fabrication of ferroelectric $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$ solid solution thin films and their characterization", *Materials Reserch Society Fall Meeting*, 2018/11/26.
- ③ T. Shiraishi, S. Choi, T. Shimizu, T. Kiguchi, H. Funakubo, and T. J. Konno, "Fabrication of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution ultrathin films with polar phase", *IFAAP2018*, 2018/5/29.
- ④ 白石貴久, Sujin Choi, 清水荘雄, 木口賢紀, 舟窪浩, 今野豊彦, "エピタキシャル $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 薄膜の作製とその結晶構造評価", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018/3/19.
- ⑤ 白石貴久, Sujin Choi, 清水荘雄, 舟窪浩, 木口賢紀, 今野豊彦, "固相エピタキシー法による強誘電体 HfO_2 基薄膜の作製", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017/9/7.
- ⑥ 白石貴久, Sujin Choi, 木口賢紀, 今野豊彦, "強誘電体 HfO_2 基超薄膜のドメイン構造評価", 第 73 回日本顕微鏡学会学術講演会, 2017/5/31.
- ⑦ 白石貴久, Sujin Choi, 清水荘雄, 舟窪浩, 木口賢紀, 今野豊彦, "エピタキシャル Fe:HfO_2 薄膜の作製と特性評価", 第 64 回 応用物理学会春季学術講演会, 2017/3/22.
- ⑧ 白石貴久, Sujin Choi, 清水荘雄, 舟窪浩, 木口賢紀, 今野豊彦, "エピタキシャル成長法による Fe 添加 HfO_2 超薄膜の作製と結晶構造評価", 第 29 回秋季シンポジウム, 2016/9/7.
- ⑨ 白石貴久, Sujin Choi, 木口賢紀, 今野豊彦, "Fe 添加した HfO_2 超薄膜の結晶構造調査", 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 2016/6/15.

[図書] (計 0 件)

無し

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

無し

○取得状況 (計 0 件)

無し

[その他]

学会誌記事

- ① 白石貴久, 木口賢紀, 今野豊彦, " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加 HfO_2 極薄膜の組織観察", まてりあ, Vol. 55 599 (2016). 【査読あり】

6. 研究組織

(1) 研究分担者

無し

(2) 研究協力者

無し

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。