

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889024

研究課題名(和文)非ペロブスカイト型ジルコニア基強誘電体の強弾性を用いた巨大圧電性の発現

研究課題名(英文)Emergence of giant piezoelectric properties in non-perovskite zirconia-based ferroelectrics

研究代表者

清水 荘雄(Shimizu, Takao)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任助教

研究者番号：60707587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：蛍石型酸化物材料であるHfO<sub>2</sub>基薄膜材料において強誘電性が発見されたことを受けて、Siテクノロジーとの親和性の高い非ペロブスカイト強誘電体の巨大圧電性の実現を目指した研究を行った。結果として強誘電性を発現していると考えられる斜方晶相が単斜晶相、正方晶相と非常に生成エネルギーが近く結晶化条件の変化によって出現相を変化させることが分かった。また強誘電性が構造由来であることを確認するため結晶化時の雰囲気と比較や低温での測定を行った。結果として、酸素欠陥のような荷電欠陥の移動が介在しておらず構造由来であり圧電性が期待できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The discovery of ferroelectricity in fluorite oxides materials indicates possibility to realize the giant electro-mechanism in the non-perovskite ferroelectric materials with high CMOS compatibility. As a results, it is found that generated phases can be changed by changing the crystallization condition. This means that the formation energy of the orthorhombic phase, which is considered to exhibit ferroelectricity, has similar value to that of the monoclinic and tetragonal phases. In addition, the comparison of the film crystalized under various atmosphere and measurement at low temperature were carried. The results imply that the ferroelectricity is not mediated by the mobile defect, such as oxygen vacancy. This means that the piezoelectricity can be expected because the ferroelectricity has structural origin.

研究分野：工学

キーワード：圧電 蛍石型酸化物 強弾性 強誘電性

### 1. 研究開始当初の背景

高誘電率絶縁材料として、現行のトランジスタに用いられている材料である  $\text{HfO}_2$  はその Si テクノロジーとの高い親和性から“CMOS compatible”な材料として様々なデバイスへの応用が検討されている。特にこの材料において、ドイツ、ドレスデンの Schroeder らのグループにより強誘電性が発見されたことにより、不揮発性メモリの一種の強誘電性メモリや強誘電電界効果トランジスタへの期待が高まっている。さらに、この材料は 10 nm 以下の薄膜でも強誘電性を示すなど既存材料に無い特性も持っている。しかしながら、 $\text{HfO}_2$  基材料の応用先としては主として前述のメモリデバイスへの応用が考えられており、強誘電体の重要な応用先である圧電応用はほとんど顧みられていなかった。研究代表者は、 $\text{HfO}_2$  基材料が蛍石型酸化物であり、代表的な強弾性材料であることに着目した。またこれらの材料は温度や元素置換によってさまざまな結晶構造をとることが知られている。このことから蛍石型酸化物材料では相共存やドメイン構造といった微細構造制御を利用することによって、ドメインスイッチングや外場誘起相転移によって大きな歪みを生み出すことが可能であると考え本研究課題の提案に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では  $\text{HfO}_2$  基材料等の蛍石型材料を用いた巨大電機械応答の実現に向けて、そのための様々な基礎特性について検討することを目的として行った。巨大電機械応答の実現のモデルとして、ここではペロブスカイト型構造を持つチタン酸ジルコニウム酸鉛などにおけるモルフォトロピック相境界が挙げられる。モルフォトロピック相境界は正方晶相と菱面体相の相境界であるが、この付近においては分極の電場による回転つまり電場誘起相転移が起こりうることや、ドメインの微細化によってドメインスイッチングが非常に起こりやすくなるなどによって巨大な圧電応答が発現していると考えられている。

そのため蛍石型酸化物において巨大な圧電性について検討するためには、蛍石型酸化物でも同様な相共存を有するような相境界が期待できるかを検討する必要があると考えた。

また、圧電性は反転対称性の消失によって、強誘電性は極性が生じることによって発現する。極性結晶は必ず反転対称性が破れているため、圧電性は強誘電体では基本的には必ず観測することができる。一方で蛍石型酸化物材料が良好なイオン伝導体であることから、強誘電的ヒステリシスループが電場によって電極近傍に移動することによっておこっているのではないかという懸念があった。

この場合強誘電的ヒステリシスは対称性と

関係がないため圧電性が期待できない。このため、荷電欠陥の移動について検討しなければならぬと考えた。

### 3. 研究の方法

強誘電特性が最も高い組成といわれている  $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  の組成を持つ固溶体について、有機金属化学気相堆積(MOCVD)法を用いて成膜を行い温度・時間・雰囲気等の種々の熱処理条件が出現する結晶相や電気特性に及ぼす影響について検討した。基板としては  $\text{Ir}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上や耐酸化性の強い Pt を下部電極とした  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板を選択した。

### 4. 研究成果

(1)  $\text{HfO}_2$  基材料には強誘電性は準安定相である斜方晶相の出現によると考えられている。準安定相の存在は、同じ系における複数の相がエネルギー的に近い構造であることを示しており、ペロブスカイト型構造におけるモルフォトロピック相境界に代表される複雑な相共存が期待できる。

Figure 1(a)に種々の温度で as-deposited および種々の温度で結晶化を行った  $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  薄膜の斜入射 X 線回折図形を示す。as-deposited の試料においては  $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  由来のピークは観測されず、アモルファス薄膜が堆積されていることが分かる。それに対して熱処理を施した試料では  $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  由来のピークが観測され、薄膜が熱処理により結晶化したことが分かる。

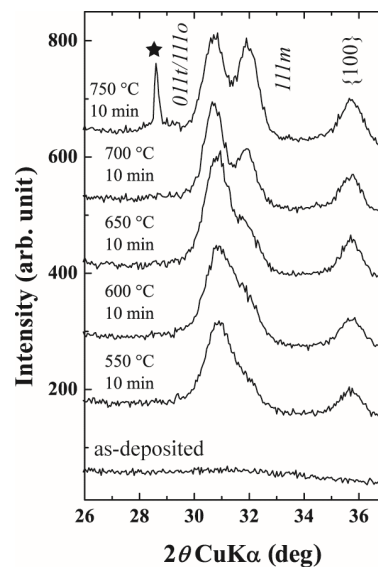


Figure 1 GIXRD pattern for  $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  films heat treated at various temperature.

550 °C で熱処理した薄膜では単斜晶相に由来するピークが弱いのにに対して、750 °C では顕著に発達しており単斜晶相の増加が確認できる。また低角側のピークは熱処理温度の上昇に伴いより低角にシフトしており、これは斜方晶相の増加を示していると考えられる。

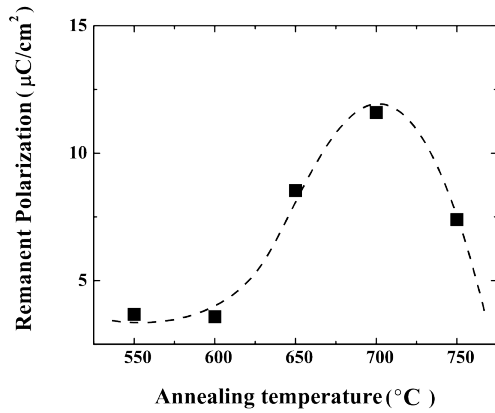


Figure 2 Heat treatment temperature dependence of remanent polarization.

Figure 2 にこれらの試料に対す残留分極の温度依存性を示した。この図より、残留分極は斜方晶相が最も多く含まれると考えられる 700 °C 程度の温度で最大となることが分かる。これらの結果は、アニール温度の変化に伴い結晶相が変化することを示しており、またそれに伴い電気特性も大きく変化することが分かった。

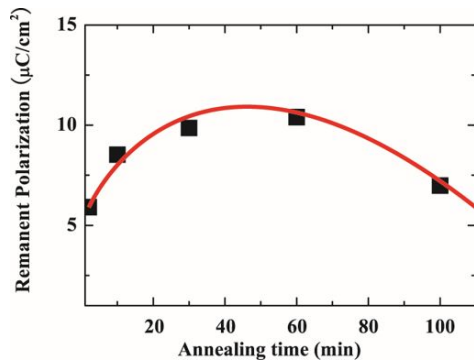


Figure 3 Heat treatment duration dependence of remanent polarization.

Figure 3 に示すように同様の残留分極の変化が熱処理時間を変化することによっても確認することができる。結果をまとめると高い温度や長い結晶化時間では安定相である単斜晶相が出現し、低温や短時間の熱処理では正方晶が出現する。中間の温度および時間では斜方晶相が最も大きくなるということが分かった。これらの結果は(Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> 薄膜の出現相が微妙なエネルギーバランスによって支配されていることを意味しており、最適な温度・時間を選択することによって圧電特性に有利な微細構造をとりうることを示している。

(2) HfO<sub>2</sub> が強誘電性を発現する要因については、結晶構造が中心対称性を持たない斜方晶相に変化していることに起因するという報告がある。しかしながら、蛍石型酸化物は高い酸素イオン導電性を持つことがよく知

られており、電極との界面近傍において酸素イオンもしくは酸素欠陥等が蓄積する電気化学作用が電気特性に与える影響について考慮する必要がある。強誘電的ヒステリシス挙動が酸素欠陥等の荷電欠陥の移動によるものとした場合、圧電特性はほとんど期待できない。そのため結晶化時の雰囲気を変化させたときの電気特性や、欠陥の移動度が著しく低下すると考えられる低温での実験を行うことによりこの可能性について検討した。

Figure 4 に窒素雰囲気下および酸素雰囲気下において結晶化を行った(Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> 薄膜試料に対する室温での強誘電性ヒステリシスの測定結果の比較を示す。

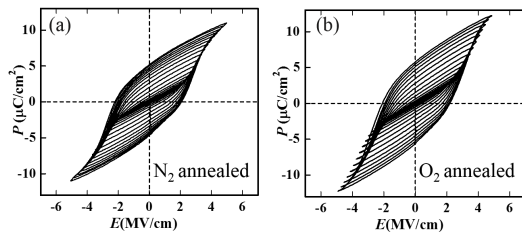


Figure 4 P-E loops of (Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> thin films annealed under (a) N<sub>2</sub> and (b) O<sub>2</sub> atmospheres measured with 10 kHz AC electric filed at room temperature.

残留分極および抗電界ともに大きな違いは観測されなかった。窒素雰囲気化では酸素雰囲気下と比較して大きく酸素分圧が低下していると考えられるため、酸素欠陥ができやすいと考えられる。イオン伝導度は酸素欠陥量に大きく依存することが知られているため、この結果は強誘電性が構造由来であることを示唆するものである。

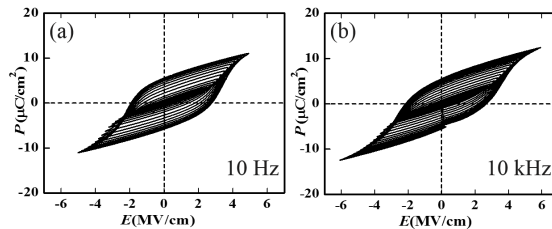


Figure 5 P-E loops of (Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> thin films measured with 10 Hz and 10 kHz AC electric filed at 80 K.

イオン伝導性は、温度や周波数によって大きく変化し、低温または高測定周波数ではイオン伝導性が顕著に小さくなることが分かっている。Figure 5 には 80 K において測定周波数 10 および 10 kHz にて測定した強誘電ヒステリシスループの比較を示している。これらにおいても残留分極や抗電界に大きな変化は見られていない。さらに 80 K と室温

において測定した結果においても電気特性に顕著な変化は観測されなかった。これらはHfO<sub>2</sub> 基材料の強誘電性がイオン伝導性など荷電欠陥の移動度には左右されていないことを強く示しており、構造由来の強誘電性を示す、つまり圧電性の発現が大きく期待できることを示す結果である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. Takao, Shimizu, Tatsuhiko. Yokouchi,

Takahiro. Oikawa, Takahisa. Shiraishi, Takanori.

Kiguchi, Akira. Akama, Toyohiko. J. Konno,

Alexei. Gruverman, and Hiroshi. Funakubo,

“**Contribution of oxygen vacancies to the ferroelectric behavior of Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films,**” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **106**, no. 11, p.

112904, Mar. 2015. 査読有

DOI: 10.1063/1.4915336

2. Takao, Shimizu, Tatsuhiko. Yokouchi,

Takahisa. Shiraishi, Takahiro. Oikawa, P. S. S. R.

Krishnan, and Hiroshi. Funakubo, “**Study on the**

**effect of heat treatment conditions on metalorganic-chemical-vapor-deposited**

**ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin film on Ir**

**electrode,**” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **53**, no. 9S, p.

09PA04, Sep. 2014. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA04

[学会発表](計11件)

1. Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, “**Ferroelectricity of HfO<sub>2</sub>-based thin Films**”, International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials (TOPO2015), 2015, 5, 21, Sydney (Australia)

2. 片山きりは, 清水荘雄, 横内達彦, 白石貴久, 及川貴弘, 木口賢紀, 赤間章裕, 今野豊彦, 内田寛, 舟窪浩, 「斜方晶相を含むエピタキシャル HfO<sub>2</sub> 基薄膜の結晶構造解析」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015, 3, 11~14, 東海大湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

3. 清水荘雄, 片山きりは, 舟窪浩, 「HfO<sub>2</sub> 基エピタキシャル薄膜の強誘電性」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015, 3, 11~14, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

4. 片山きりは, 清水荘雄, 横内達彦, 白石貴久, 及川貴弘, 木口賢紀, 赤間章裕, 今野豊

彦, 内田寛, 舟窪浩, 「斜方晶 HfO<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜作製とその評価」, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2015, 1, 9, 京都テルサ(京都府・京都市)

5. 白石貴久, 片山きりは, 横内達彦, 清水荘雄, 及川貴弘, 内田寛, 舟窪浩, 「(Hf,Zr)O<sub>2</sub> 薄膜の電気特性と結晶構造の評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014, 9, 17~20, 北海道大(北海道・札幌市)

6. 清水荘雄, 舟窪浩, 「斜方晶構造を持つエピタキシャル HfO<sub>2</sub> 系薄膜の作製と評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014, 9, 17~20, 北海道大学(北海道・札幌市)

7. 清水荘雄, 横内達彦, 白石貴久, 及川貴弘, 木口賢紀, 今野豊彦, 舟窪浩, 「HfO<sub>2</sub> 系材料における強誘電体」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014, 9, 11, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)

8. 清水荘雄, 横内達彦, 白石貴久, 及川貴弘, 舟窪浩, 「Pt 電極上に堆積した(Hf,Zr)O<sub>2</sub> 薄膜の強誘電特性」, 第 31 回強誘電体応用会議, 2014, 5, 28~31, コーポイン京都(京都府・京都市)

9. T. Shimizu, T. Yokouchi, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Kiguchi, A. Akama, T.J. Konno, D.J. Kim, A. Gruverman, “**Ferroelectric Property in HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Film with Various Metal Electrodes**”, International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices, Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF-IWATMD-PFM-2014), 2014, 5, 12~16, State College (USA)

10. 横内達彦, 清水荘雄, 及川貴弘, 白石貴久, 舟窪浩, 木口賢紀, 赤間章裕, 今野豊彦, Dong Jik Kim, Alexei Gruverman, “HfO<sub>2</sub> 薄膜の強誘電性評価」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014, 3, 17~20, 青山学院大相模原キャンパス(神奈川県・相模原市)

11. 横内達彦, 清水荘雄, 及川貴弘, 白石貴久, 舟窪浩, 「HfO<sub>2</sub> ベース新規誘電体薄膜の特性の評価」, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 2014, 1, 9, ウィンクあいち(愛知県・名古屋市)

[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

清水 荘雄 (SHIMIZU TAKAO)

東京工業大学・

元素戦略研究センター・特任助教

研究者番号: 60707587