

## CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜の格子間隔と強誘電性の評価

### Lattice spacing and ferroelectric properties of CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films

(東京工業大学<sup>1</sup>, TDK 株式会社<sup>2</sup>) °(M2) 下野園 航平<sup>1</sup>, 前川 芳輝<sup>1</sup>, 茶谷 那知<sup>1</sup>, 岡本 一輝<sup>1</sup>  
山岡 和希子<sup>2</sup>, 川島 康<sup>2</sup>, 井上 ゆか梨<sup>2</sup>, 舟窪 浩<sup>1</sup>

Tokyo Tech.<sup>1</sup>, TDK Corp.<sup>2</sup>, °K. Shimonosono<sup>1</sup>, Y. Maekawa<sup>1</sup>, N. Chaya<sup>1</sup>, K. Okamoto<sup>1</sup>

Y. Inoue<sup>2</sup>, W.Yamaoka<sup>2</sup>, Y.Kawashima<sup>2</sup> H. Funakubo<sup>1</sup>

E-mail: shimonosono.k.aa@m.titech.ac.jp

**【緒言】** HfO<sub>2</sub> 基強誘電体は、2011 年に強誘電性が報告され<sup>[1]</sup>、CMOS プロセスとの高い整合性や微細加工の容易さから高集積可能な新たな強誘電体材料としての注目が集まっている。HfO<sub>2</sub> 基強誘電体は HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> や YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub> をはじめとする様々な組成系で強誘電体薄膜作製の報告例がある<sup>[2],[3]</sup>。特に、CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> は広い Ce/(Ce+Hf) で強誘電性を示し、報告されている HfO<sub>2</sub> 基強誘電体の中で平均イオン半径が最大であることが報告されている<sup>[4]</sup>。一方、YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> では Zr/(Hf+Zr) の増加に伴い強誘電性を示す Y/(Y+Hf+Zr) が減少することも報告されている<sup>[5]</sup>。今回はすべての母材料が蛍石構造を有する酸化物で構成される CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その格子面間隔と強誘電性の評価を行った。

**【実験方法】** 試料は、ターゲットとして CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の焼結体を用い、(111)ITO(SnO<sub>2</sub> 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(111)YSZ(イットリア安定化ジルコニア)基板上に KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法にて室温で作製した。成膜後、窒素雰囲気にて 1000°C × 10 min の条件で熱処理を行った。作製した薄膜の結晶相および電気特性評価はそれぞれ、X 線回折(XRD)測定および分極-電界(P-E)測定により行った。

**【結果と考察】** 得られた膜はすべて{111}配向したエピタキシャル膜であることを確認した。また、分極-電界(P-E)測定によって強誘電性を示す Ce/(Ce+Hf+Zr)は Zr/(Hf+Zr)の増加に伴って減少し、先行研究と同様の傾向が確認された。Fig. 1(a)に Ce/(Ce+Hf+Zr)に対する直方晶相の d<sub>110</sub> の変化を示す。直方晶相の d<sub>110</sub>は Ce/(Ce+Hf+Zr)=0.01~0.17 の間で線形に変化することが確認された。Fig.1(b)に本研究で作製した CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜と先行研究である YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜における直方晶相の d<sub>110</sub> に対する P<sub>r</sub> の変化を示す。CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜では Zr/(Hf+Zr)の増加で直方晶相の d<sub>110</sub> を低い組成領域へ拡張できていることが確認された。また、CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜では YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 薄膜と比較して広い直方晶相の d<sub>110</sub> で強誘電性が発現することを確認した。

**【参考文献】** [1] T. S. Böscke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011). [2] J. Müller *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 112901 (2011). [3] J. Müller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **110**, 114113 (2011). [4] K. Hirai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, SN1019 (2022). [5] T. Mimura *et al.*, *ACS Appl. Electron Mater.*, **5**, 1600, (2023).

**【謝辞】** 本研究の一部は、科研費(21H01617, 22K18307, 23K13364)および文部科学省の次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 (JPJ011438) およびデータ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (JPMXP1122683430) の助成を受けたものです。本研究は、JST 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものです。

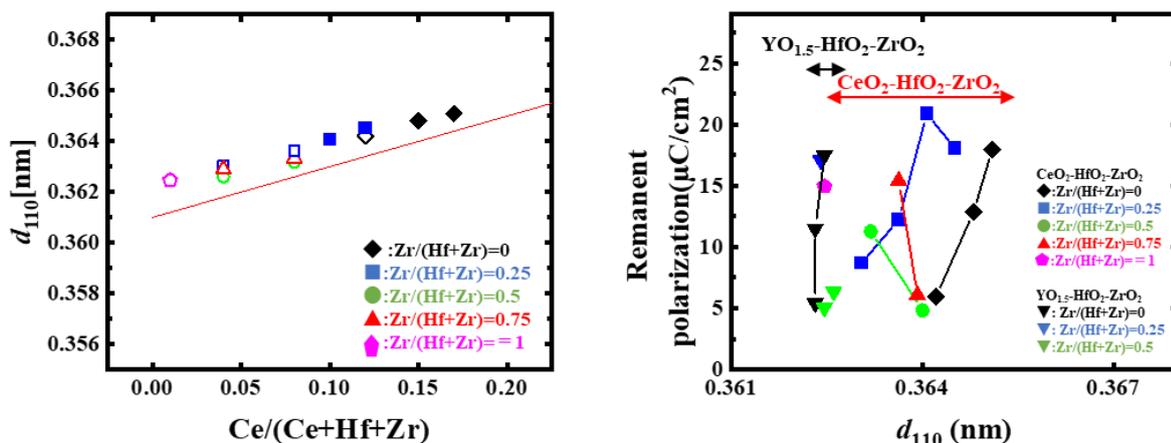


Figure 1(a)  $110$  lattice spacing of orthorhombic phase,  $d_{110}$ , as a function of Ce/(Ce+Hf+Zr) ratio in CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> films. Closed symbols is orthorhombic phases. Open symbols is a mixture of monoclinic phase and orthorhombic phase(b) Remanent polarization ( $P_r$ ) as a function of  $d_{110}$ . Data of CeO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> films and YO<sub>1.5</sub>-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> films are shown.