

EXAFS による強誘電体 ZrO_2 の結晶構造評価池口 祥太¹, 柴山 茂久¹, 中塚 理^{1,2}¹名古屋大学大学院工学研究科, ²名古屋大学未来研キーワード： ZrO_2 , 強誘電性, 相変態, 結晶構造

1. 背景と研究目的

次世代超極薄強誘電体メモリの実現に向け、10 nm 以下の薄膜領域で、強誘電性を発現する HfO_2 や ZrO_2 , およびそれらの混晶が注目されている^[1]. 強誘電性の起源は、反転対称性のない直方晶 (*o*, *Pca2₁*) 相であると考えられており、*cubic* → *tetragonal* → *orthorhombic* → *monoclinic* 相という構造相変態の制御が重要である^[2,3]. 我々はこれまで、スパッタリング堆積における堆積温度制御により、10 nm 付近の ZrO_2 においても強誘電性発現ならびに強誘電性制御が可能であることを報告してきた^[4].

しかし、強誘電性を発現する *o* 相の存在を従来の X 線回折法のみで判断するのは困難であり、この強誘電性の発現機構は必ずしも明らかではない. 本研究の目的は、結晶構造の観点から、 ZrO_2 薄膜の強誘電性発現機構の理解を深めることである. 関連材料で、EXAFS による構造分析の有用性が指摘されている点を鑑み^[5], 本研究では、EXAFS 法による強誘電性 ZrO_2 薄膜の結晶構造評価を試みた.

2. 実験内容

希 HF 洗浄を施した $\text{p}^+\text{-Si}$ 上に、RF sputtering 法を用いて、約 15 nm の TiN を堆積した後、同法にて 10 nm の ZrO_2 膜を様々な堆積温度 (T_{depo}) で堆積した. その後、600 °C, 30 s の窒素熱処理および、室温における酸素プラズマ処理を 5 min 行った. その後、分極-電界 (*P-E*) 特性評価用の試料に対しては、Al 電極を真空蒸着法により形成し、*P-E* 特性評価を行った. 常誘電性を示す試料 (T_{depo} : RT, 11.9 nm), 強誘電性を示し残留分極の異なる試料を抽出し、これら試料に対し、Zr-K 端の EXAFS 測定を行った. EXAFS 測定には、Al 電極を形成していない試料を用いた.

3. 結果および考察

Fig. 1 に、EXAFS 測定結果として、4 試料の動径分布関数を示す. 下から上の順に、常誘電性を示した試料、強誘電性を示した試料で、強誘電性の指標である残留分極が大きくなる順に示している. 動径構造関数から、黒矢印および青矢印で示す 2 つの特徴があることが分かった. 黒矢印で示した原子間距離が約 1.8 および 3.2 Å の位置における強度が類似している. これは、*c* 相の ZrO_2 で見られる特徴であることから^[6], 本手法で作製した ZrO_2 薄膜の母相は *c* 相である可能性が示唆された.

一方、青矢印で示す位置には、*t* 相や *o* 相、*m* 相で見られる 2 つに分離したピークも見られる^[5,6]. このことから、強誘電性を示した試料では、一部ドメインにおいて、*t* 相や *o* 相へ相変態が促進している可能性も示唆された.

今後、これら試料に対して、*c*, *t*, *o* 相の構成割合や、Zr の価数評価など、更なる詳細な解析を進めることで、 ZrO_2 膜の強誘電性発現機構を明らかにできると期待される.

4. 参考文献

- [1] J. Muller *et al.*, Nano Lett. **12**, 4318 (2012). [2] S.E. Reyes-Lillo *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 140103 (2014). [3] S. Shibayama *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 184101 (2018). [4] S. Shibayama *et al.*, in 2022 International Conference on SSDM (2022). [5] T. Schenk *et al.*, Acta Materialia **180**, 158 (2019). [6] P. Li *et al.*, Phys. Rev. B, **48**(14), 10063 (1993).

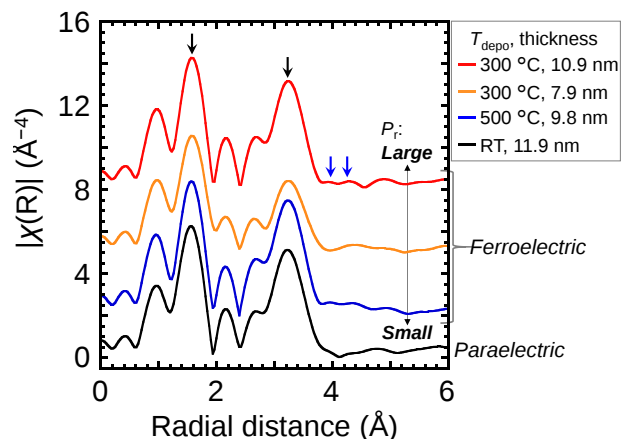


Fig. 1 様々な堆積温度で形成した ZrO_2 薄膜の Zr-K 端に対する動径構造関数. 下から上の順に、常誘電性を示した試料、強誘電性を示した試料で、強誘電性の指標である残留分極が大きくなる順に示してある.