

強誘電体ハフニア系ナノ粒子の開発 Development of Hafnia-Based Ferroelectric Nanoparticles

M20助自44

代表研究者 佐藤 幸生 九州大学 工学研究院材料工学部門 准教授

Yukio Sato

Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering,
Kyushu University

Ferroelectricity in nano-scale objects have long attracted much attention from the scientific viewpoint related with size effect and due to the importance for an application to electronic devices such as FeRAM (ferroelectric random-access memory) as well as MLCC (multi-layer ceramic capacitor). It is well known that, in the case of compounds with perovskite-type crystal structure, which is the most popular type of material, ferroelectricity disappears when its crystallite size is below a critical size. Ferroelectricity was discovered in hafnium dioxide (HfO_2)-based thin films in 2011. Since ferroelectricity of HfO_2 -based films are retained even for very thin films, HfO_2 -based material may also be promising for ferroelectric nanoparticle.

Based on this background, in the present study, we have hydrothermally synthesized nanoparticle (NP) of zirconium-doped hafnium dioxide (HZO: $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$), and their atomistic structure was characterized in detail by using atomic-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM). It was found that major crystal phase of the HZO NP synthesized at 200 °C and 160 °C was thermodynamically stable, monoclinic phase and that major phase for the HZO NP synthesized at 120 °C was quasi-stable phase such as cubic, tetragonal, or orthorhombic phase. Atomic-scale STEM observation further clarified that the atomic arrangement in the NP synthesized at 120 °C was orthorhombic-phase like. This result importantly implies that the HZO NP possibly exhibits ferroelectricity.

研究目的

サイズ効果を中心とした基礎科学的興味および強誘電体メモリやセラミックスコンデンサなどへの応用面の観点の両方から、強誘電体ナノ物質について、長年、多くの研究がなされてきた。最も多く研究がなされてきたペロブスカイト型の結晶構造を有する化合物では、結晶子サイズが小さくなるにつれて、強誘電性の消失ならびに誘電性の低下が起こることが知られており、これは電子デバイスを更に小型化する上での障害となっている。一方で、近年発

見された酸化ハフニウム (HfO_2) 系薄膜が示す強誘電性は非常に薄い材料でも得られており、小さい結晶子サイズでも強誘電性が発現しうることが示唆されている。

そこで本研究では、強誘電性を示す HfO_2 系ナノ粒子の開発を目的として、ジルコニウム (Zr) を50%添加した酸化ハフニウム ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: HZO) のナノ粒子を合成し、その原子配列を原子分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察から明らかにすることとした。原子分解能 STEM観察から HZO ナノ粒子内部の原子位置を同定し、原子カラム間の距離やなす角度を決定

することで結晶相に関する知見を得た。結果として、得られた原子配列は強誘電性を示し得る直方晶相的なものであることが明らかとなった。

概 要

背景

サイズ効果を中心とした基礎科学的興味および強誘電体メモリやセラミックスコンデンサなどへの応用面の観点の両方から、強誘電体ナノ物質について、長年、多くの研究がなされてきた。最も多く研究がなされてきたペロブスカイト型の結晶構造を有する化合物では、結晶子サイズが小さくなるにつれて、強誘電性の消失ならびに誘電性の低下が起こることが知られており、これは電子デバイスを更に小型化する上での障害となっている。一方で、近年発見された酸化ハフニウム (HfO_2) 系薄膜が示す強誘電性は非常に薄い材料でも得られており、小さい結晶子サイズでも強誘電性が発現しうることが示唆されている。

本研究では、ジルコニウム (Zr) を50%添加した酸化ハフニウム ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: HZO) のナノ粒子を合成し、その原子配列を原子分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察から明らかにすることとした。原子分解能STEM観察から HZO ナノ粒子内部の原子位置を同定し、原子カラム間の距離やなす角度を決定することで結晶相に関する知見を得た。結果として、得られた原子配列は強誘電性を示し得る直方晶相的なものであることが明らかとなった。

方法

HZO ナノ粒子の合成は水熱合成法で行った。120℃、160℃、200℃の各温度で24時間、水熱合成を行った。各試料は以降、「試料120」、「試料160」、「試料200」と呼称することとする。得られた粉末試料に対して、X線回折 (XRD)

測定、STEM観察、エネルギー分散型X線分光 (EDXS) 測定を行った。また、原子分解能STEM観察の結果はSTEM像シミュレーションとの比較も併せて行った。

結果および考察

試料200、試料160、試料120のXRDプロファイルプロファイルから、いずれにおいても回折ピークが認められ、120℃以上の合成で結晶性ナノ粒子が合成されていることが分かった。試料200と試料160のXRDプロファイル (図1 (a) および (b)) は単斜晶 (*M*) 相のシミュレーションプロファイルと類似しており、試料200および試料160は主に*M*相から成ることが分かった。一方で、試料120のプロファイルは*M*相のものとは大きく異なり、その他の相 (正方晶 (*T*) 相、立方晶 (*C*) 相、直方晶 (*O*) 相) のものとはおおそ整合する。しかしながら、回折ピークのブロード化および*C*相、*T*相、*O*相におけるプロファイルの類似性からこれ以上の結晶相同定は困難であった。

STEM観察から、試料200および試料160においては粒子が紡錘状の形状を有しており、長軸方向には100 nm以上の大きさであることが明らかとなった。それに対して、試料120は数nmの大きさで球状に近い形状をしていた。EDXSからは全ての構成元素 (Hf、ZrおよびO) が均一に分布しており、粒子全体にわたり均一な固溶体を形成されていることが分かった。

試料200および試料160における*M*相の生成は原子分解能STEM観察からも確認された。その一方で、試料120の原子分解能STEM観察からは、球状ナノ粒子の結晶化が確認され、制限視野電子回折パターンからも*C*相、*T*相、*O*相のいずれかであることが明らかとなった。原子分解能STEM観察から得られた原子位置解析およびそこから得られた原子間距離の解析結果をSTEM像シミュレーションと比較した。陽

イオンカラム間の間隔は一定でなく、*C*相や*T*相では解釈できない原子配列パターンであることが明らかとなり、ナノ粒子中の原子配列は*O*相的であることが明らかとなった。この*O*相的な原子配列が形成された理由は未解明であるが、サイズ効果や合成条件の影響、水酸基の存在などが可能性として考えられる。詳細は本成果について発表した論文 (Fujimoto *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, published online (2021) .) にて議論しているのでそちらをご参照されたい。

まとめ

HZOナノ粒子を水熱合成し、原子配列の解析を行った。160℃および200℃で合成したナノ粒子は紡錘状の形状をしており数十～100 nm以上のサイズであった。その一方で、120℃で合成したナノ粒子は球状であり、サイズが数 nmであった。球状ナノ粒子の原子配列は*O*相的であり、強誘電性を示す可能性があるとし唆される。今後、このHZOナノ粒子を原料として作製したセラミックスの電気特性評価などを進めていく予定である。

－以下割愛－