

## Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の室温強磁性と強誘電性 Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity of Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

○馮子介<sup>1</sup>, 高瀬浩一<sup>2</sup>  
\*Zijie Feng<sup>1</sup>, Kouiti Takase<sup>2</sup>

Abstract: BaTiO<sub>3</sub> powders prepared by solid-state reaction did not exhibit ferroelectric P-E hysteresis loops under the constructed Sawyer-Tower circuit. To verify the validity of the measurement setup, high-purity BaTiO<sub>3</sub> powders will be pelletized, sintered, and electroded, aiming to obtain clear hysteresis loops as a benchmark. Under identical conditions, Hf-Zr oxide alloys in powder form also failed to display P-E loops. If similar pelletizing and sintering treatments likewise do not yield ferroelectric response, this would highlight the intrinsic limitation of Hf-Zr oxide alloys in bulk powder form. These results not only demonstrate the reliability of the Sawyer-Tower circuit but also emphasize the need for thin-film configurations or higher field strengths in future investigations of Hf-Zr oxide ferroelectricity.

### 1. 研究背景

近年、遷移金属元素を含まない純粋酸化物半導体ナノ粒子で室温強磁性が観測されており、飽和磁化が試料の粒径に依存していることから磁気モーメントの起源は表面の欠陥にあると考えられている。

一方、4d、5d系の物質であるZrO<sub>2</sub>やHfO<sub>2</sub>は、シリコンデバイスにおける絶縁膜に代わる材料として市民権を得た物質であり、欠損や不純物ドーピングで強誘電特性が現れることが知られている<sup>[1]</sup>。では、強磁性が現れる代表として、これら、ZrO<sub>2</sub>やHfO<sub>2</sub>を扱った場合どうなるのであろうか？もしかすると、強磁性状態と強誘電状態が同時に存在する新物質になる可能性はないのであろうか？

本研究では、この疑問を調査するために、Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ナノ粉末を測定対象とし、これらに、強磁性と強誘電状態が存在するか否かを確認することを目的とする。

### 2. 実験方法

固相反応法でHf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の合成を行う。出発材料は市販のHfO<sub>2</sub> (99.99%, 高純度化学研究所)、ZrO<sub>2</sub> (99.99%, レアメタ) 粉末を使ってHf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を合成する。得られた試料の1g乾式遊星ボールミルで大気中1時間粉砕する。作製したナノ粒子に対して、粉末X線回折測定、電子走査顕微鏡による形態観察、磁化測定と分極測定を実施する。

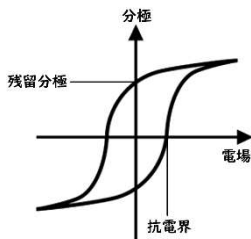


Figure 2 hysteresis loop of magnetization (H-M)

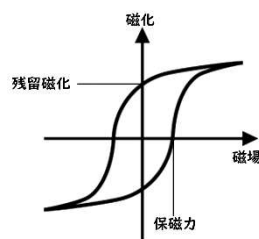


Figure 3 hysteresis loop of polarization (P-E)

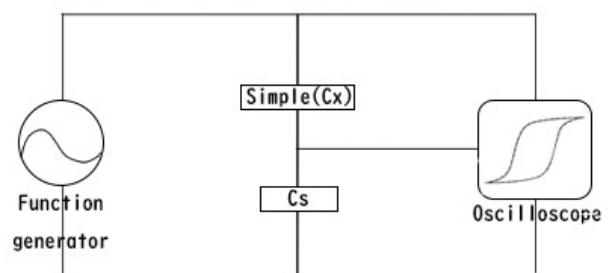


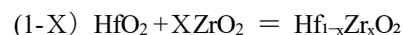
Figure 1 Sawyer - Tower circuit

強磁性体は自発磁化を持つ。その過程はヒステリシス曲線(図2)として特徴づけられる。本研究では、作製したHf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>試料をSQUID(超伝導量子干渉素子)により測定し、磁化の磁場依存性を評価する。

強誘電体は自発分極を有し、外部電場により分極方向が反転する。その過程はヒステリシス曲線(図3)として観測される<sup>[2]</sup>。強誘電性評価にはSawyer-Tower回路(図1)が広く用いられており、本研究でもまずBaTiO<sub>3</sub>を用いた測定を行い、ヒステリシスループを得ることで回路の構築が正しく機能していることを確認する。その後、同一条件でHf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>粉末試料を測定対象とし、粉末状態での強誘電応答の有無を調査する。さらに焼結および電極形成を施しても明瞭なヒステリシスループが得られない場合には、Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>粉末が強誘電性を示さないことを明らかにし<sup>[3]</sup>、将来的に薄膜試料や高電界条件下での検討へとつなげる。

### 3. 実験結果

市販のHfO<sub>2</sub> (99.99%, 高純度化学研究所)、ZrO<sub>2</sub> (99.99%, レアメタ) 粉末を使って、以下の関係式でHf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を合成する。



ここで、HfO<sub>2</sub>の試料が不純物が入っていたため、1000°C、24時間中電気炉で加熱処理をした。

1: 日大理工・院(前)・物理 2: 日大理工・教員・物理

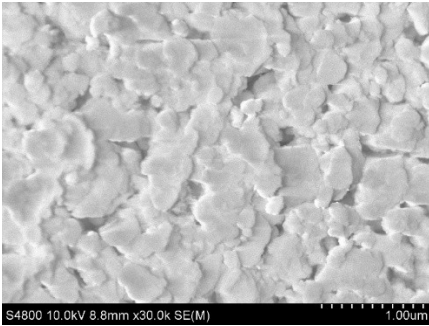


Figure 4 HfO<sub>2</sub> powder milled for 5 hours

得られた試料の1gずつを、純水を加えずに大気中で乾式の遊星ボールミルを用いて1時間粉碎し、その際には2Φ径のジルコニアボール50gと5Φ径

のジルコニアボール25gを使用した。

電界放出型走査電子顕微鏡 (S-4800) を用いて加熱処理を施した HfO<sub>2</sub> 粉末を観察したところ、その結果は図3に示す通りである。

固相反応法で作製した Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 試料について、まず粉末 X 線回折 (XRD) 測定により結晶構造を評価した。続いて SQUID (超伝導量子干渉素子) を用いて磁化測定を行ったところ、磁化の磁場依存性は図4に示す通りであり、ヒステリシス曲線が観察され、強磁性の存在が確認された。

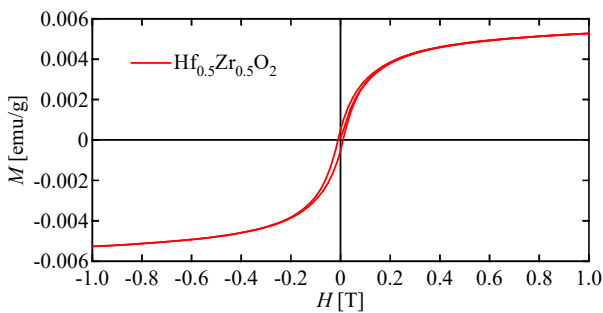


Figure 6 Magnetic field dependence of Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 試料の測定に先立ち、Sawyer-Tower 回路が正しく構築されているかを確認するために、典型的な材料を用いて検証を行った。比較対象として、強誘電体である BaTiO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>、常誘電体のセラミックコンデンサ (C)、および電極間に何も挟まない大気 (Air) を選んだ。誘電特性評価には Sawyer-Tower 回路が広く用いられており、本研究でも同回路を採用した。

本回路において、標準コンデンサ (Cs) の静電容量は試料の静電容量 (Cx) に比べて十分大きく設定されているため、印加電圧の大部分は試料側に加わる。試料を流れた電流は Cs にも同時に流れるため、Cs 両端の電圧を測定することで試料の電荷量を間接的に評価できる。本実験では、BaTiO<sub>3</sub> 試料の静電容量に対して約 100 倍大きい 68 nF の標準コンデンサを用いた。また、常誘電体の比較試料として、静電容量 6.8 nF のセラミックコンデンサを使用した。さらに、各試料については LCR メータを用いて静電容量を直接測定し、BaTiO<sub>3</sub>

試料は手動により厚さ 0.30 cm に圧縮成形し、測定に供した。

標準コンデンサ Cs には BaTiO<sub>3</sub> 試料の静電容量のおよそ 100 倍に相当する 68 nF を使い、比較用のセラミックコンデンサ C には静電容量 6.8 nF のものを使用した。BaTiO<sub>3</sub> 試料は手動で厚さ 0.30 cm に圧縮成形し、交流電圧を印加して、静電容量を評価した。その結果を図5に示す。

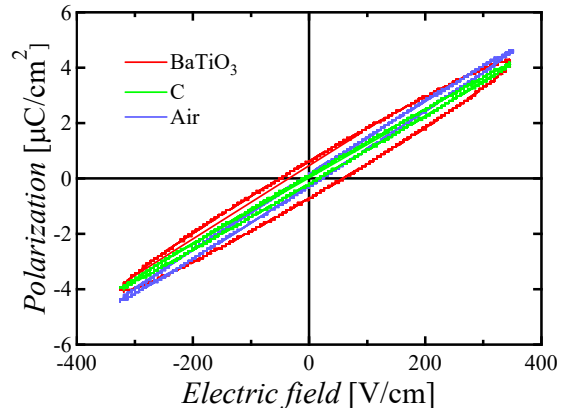


Figure 5 Electric field dependence of polarization

BaTiO<sub>3</sub> は約 130 °C 以下で自発分極を生じ強誘電性を示すが、分極反転に必要な抗電界は約 5 kV/cm であり、今回の測定では空気と比較して曲線変化がわずかで印加電場も不足していたため P-E 曲線全体を捉えることができず、結果として粉末試料あるいは印加電場の制約により本回路の限界に至ったと考えられる。

#### 4. まとめ

回路検証：Sawyer-Tower 回路を構築し、BaTiO<sub>3</sub>、セラミック、Air を用いた比較測定を実施。Cs ≫ Cx とし、動作を確認した。

BaTiO<sub>3</sub>：室温強誘電体であるが、測定条件では電場が不足し<sup>[5]</sup>、P-E 全体像は得られなかった。今後は焼結で P-E 取得を目指す予定である。

Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>：同条件では P-E ループは観測されなかった。粉末、低電場条件の限界が示唆された焼結後も不観測であれば、粉末形態における本質的制約を支持する結果となる。

#### 5. 参考文献

- [1] Yun, Yu et al. "Intrinsic ferroelectricity in Y-doped HfO<sub>2</sub> thin films." *Nature materials* vol. 21,8 (2022): 903-909. doi:10.1038/s41563-022-01282-6
- [2] Rev. Mod. Phys. 77, 1083–1130 (2005)
- [3] *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 6291-6300
- [4] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford (1977)
- [5] J. Íñiguez, P. Zubko, I. Luk'yanchuk, A. Cano, Nat. Rev. Mater. 4, 243–256 (2019)