

ペチーニ法による超高密度ターゲットの作製と  
パルスレーザー堆積法による LaFeO<sub>3</sub> 薄膜の原子レベル成長制御

Synthesis of Ultra-High Density Target by Pechini Method,  
and Growth Control in Atomic Scale of LaFeO<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition Method.

指導教授 山本 寛

M1026 土屋善人

1. はじめに

これまで、REFeO<sub>3</sub>(RE=Bi,La)、AFeO<sub>3</sub>(A=Ca,Sr)等ペロブスカイト系酸化物薄膜をパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した<sup>1)</sup>。アブレーションされたターゲット表面はコーン状やピラー状の形状となり、それがレーザー入射方向に成長していた。これが原因で、プルームの発生方向が変化し、さらに、ターゲット表面でのエネルギー密度が低下することで成膜速度が低下したと考えている。今まで PLD 法に用いる LaFeO<sub>3</sub>(LFO)ターゲットを固相反応法にて作製を行っていたが高温の焼成が必要であり粉末の粒径が大きく、均一の大きさではない粒子で構成されたターゲットであった。この問題を解決するために、別の方法によるターゲットの作製を考えた。

そこで我々はペチーニ法<sup>2,3)</sup>に注目した。固相反応法と比較し、ペチーニ法は組成ずれが少なく、粒径が小さい粉末が得られることが知られている。ペチーニ法を用いれば、数 μm と小さい粒径のものが得られ、密度も高く、組成ずれの少ないターゲットが得られる。今回、ペチーニ法で作製した密度の高い LFO ターゲットを用い PLD 法により LFO 薄膜を作製した。

2. 実験方法

酸化ランタン (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (フルウチ科学株式会社, PURITY:99.99%, Lot:LA03190B)、硝酸鉄(III) (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O) (シグマアルドリッチジャパン株式会社、純度 99.0%、code No15-1300-5) をモル比が La : Fe = 1 : 1 となるように秤量した。酸化ランタンを適量の純水に入れ、そこに硝酸 (HNO<sub>3</sub>) (Wako, PURITY:69%, Lot:STK2443) を粉末が溶解するまで滴下し、攪拌した。同様に、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O も純水を滴下して溶解させた。トルビーカーにて溶解させた酸化ランタン、硝酸鉄(III) を混合し、クエン酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) (Wako, Assay:min98.0%, Lot:STP6631) を La : Fe : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> = 1 : 1 : 2 の割合で加えた。クエン酸投入後、さらにエチレングリコール (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) (Wako, 99.0%, Lot: EPP5039) を加えた。エチレングリコール (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) は La : Fe : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> = 1 : 1 : 2 : 4 の割合で加えた。その後、マントルヒーターで 450 °C まで加熱した。450 °C をキープし、水分が飛ぶまで加熱し、水分蒸発後、送風し発火させ有機物を飛ばした。ビーカーが冷えた後、固形になった試料をメノウ乳鉢に移し、粉末になるまで 1 時間粉砕した。出来た粉末をアルミナ増塔に移し、完全に有機物を飛ばすために仮焼を 500~900 まで温度を 100 °C ずつ変化させ、24 時間行った。

800 °C で仮焼を行い、作製した粉末をホットプレス法にて圧縮圧力 300 kg/cm<sup>2</sup> で本焼しセラミックターゲットとした。SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板をアセトン 5 分、アセトン 15 分、エタノール 5 分、純水 30 分、BHF (pH5.0)60 秒で洗浄、エッチングし、大気アニールを 920 °C、6 時間行い、基板処理を行った。

パルスレーザー堆積法にて STO 基板の上に LaFeO<sub>3</sub> 薄膜の成膜を行った。成膜条件を表 1 に示す。

表 1 成膜条件

レーザー波長[nm]	248
基板温度[°C]	670
成膜圧力[Pa]	20
エネルギー密度[J/cm <sup>2</sup> ]	2.4
レーザー周波数[Hz]	4
ガス雰囲気	O <sub>2</sub>
ガス流量[ccm]	23
狙った膜数 [unit]	130

3. 結果・考察

図 1 にペチーニ法にて作製した LFO 粉末の仮焼温度 800 °C XRD 測定結果を示す。仮焼温度 800 °C において良好な不純物のない粉末が得られた。

図 2 に仮焼温度別の粒度分布結果を示す。図中に仮焼温度 800 °C で作製した LFO 粉末の粒度分布測定結果を示す。この図よりピークが二つ確認できた。この二つのピークを 1 μm 付近の粒径の小さい方のピークを peak1、10 μm 付近の粒径の大きな方のピークを peak2 と名付けた。この peak1, peak2 をそれぞれガウスフィッティングを行い、平均粒径、誤差を求めた。この操作を仮焼温度 500~900 °C のものでも同様に行い、温度別の平均粒径、誤差を求めた。図中マーカーの縦棒は誤差を表し、数字はそれぞれの温度での平均粒径の分散の値である。図 2 より、仮焼温度が上昇するにつれ、粒径が小さくなっていることが確認できた。しかし、仮焼温度 900 °C では粒径が大きくなっていた。最も粒径が小さくなっているのは仮焼温度 800 °C であった。これは、温度を上昇させた事により再結晶が始まったため、粒径が小さくなり、900 °C では温度が高すぎたため結晶粒成長が起き、粒径が大きくなったと考えている。また、800 °C では有機物がなく、粒径の小さな良好なものが得られた。よって、LFO ターゲットに用いる粉末として仮焼温度 800 °C のものを使用してターゲットを作製した。

図 3 に成膜中の反射高速電子回折(RHEED)振動を示す。図 3(a)が過去、固相反応法で作製したターゲットを用い成膜したとき RHEED 振動であり、図 3(b)がペチーニ法で作製したターゲットを用い成膜したときの RHEED 振動である。RHEED 振動では成膜中の結晶表面が観察でき、結晶表面が平坦となるときピークが高くなり、平坦ではなくなるとピークが下がっていく。平坦となるときを一膜とし、図 3 より一膜あたりの成膜時間を計算し、そこからさらに単位時間あたりの膜数、成長速度を計算し、図 3 に同様に示した。図中の数字は平均の膜数と標準偏差の値を示す。図 3(b)、ペチーニ法で作製したターゲットにおいては単位時間あたりの成長速度はほぼ一定となっており、標

標準偏差は 3.98% となった。図 3(a)、固相反応で作成したターゲットでは、単位時間あたりの成長速度は一定でなく、標準偏差は 25.8% だった。固相反応とペッチーニ法を比べると標準偏差がペッチーニ法では 1/6 以下となっており、均一に成長していることがわかる。

図 4 に LFO 薄膜の表面像を示す。(a) が SS ターゲット、(b) がペッチーニターゲットである。SS ターゲットにおいて背の高い析出物テラス上に確認され、ペッチーニターゲットでは析出物はなかった。

図 5(a) に SS ターゲットで成膜した LFO 薄膜の X 線回折(XRD)を示す。基板左側に LFO のブラッグ反射が確認できた。図中の図は LFO(004)付近の拡大図であり、そこではラウエ振動が確認できた。低角で X 線を入射し、膜厚を計算した結果 32.44nm であった。ネルソン-ライリー関数から格子定数を計算した結果 0.395197nm であった。これらより、膜数を計算した結果、82.1unit であった。これは、狙った 130unit とはかなり違っていた。図 5(b) にペッチーニターゲットの XRD とネルソン-ライリー関数を示す。SS ターゲットと同じように、LFO のブラッグ反射とラウエ振動が確認できた。膜厚を計算した結果、53.71nm であった。ネルソン-ライリー関数から格子定数を計算した結果、0.39673nm であった。これらより、膜数を計算した結果 135.382unit であった。これは、狙った膜数 130unit と近い値である。

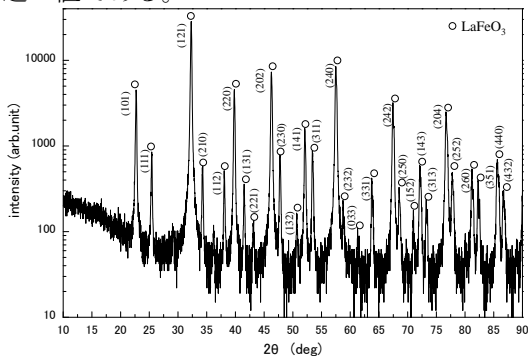


図 1 ペッチーニ法にて作製した粉末の仮焼温度 800°C XRD 測定結果

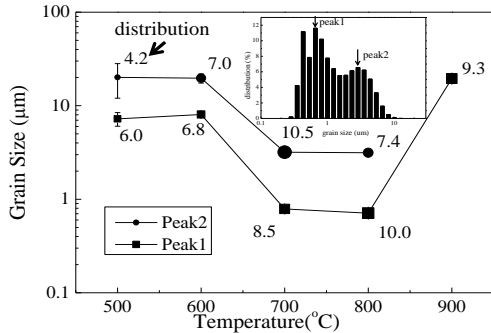


図 2 仮焼温度別平均粒径

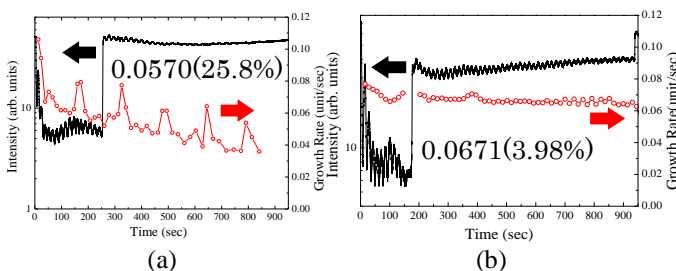


図 3 ターゲット別 RHEED 振動 (a)固相反応法 (b) ペッチーニ法

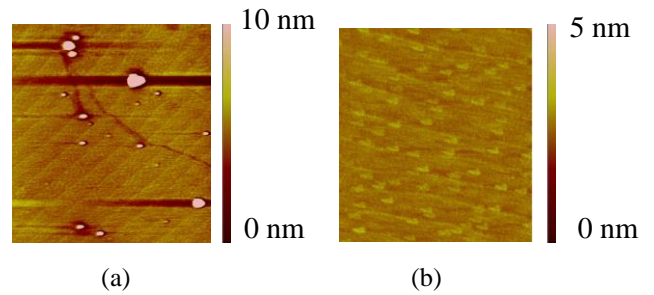


図 4  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  の LFO 薄膜の表面像 (a) SS ターゲット (b) ペッチーニターゲット

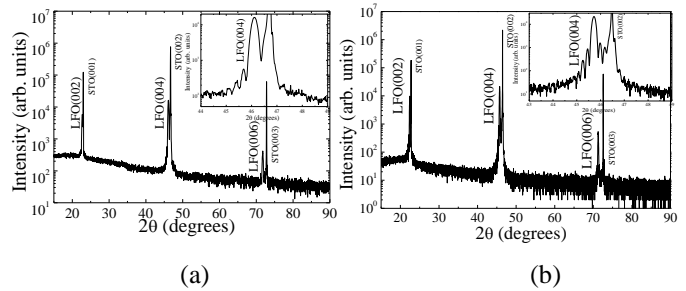


図 5 ターゲット別 LFO 薄膜 XRD 測定結果 (a) SS ターゲット (b) ペッチーニターゲット

#### 4. まとめ

LaFeO<sub>3</sub>(LFO)ターゲットをペッチーニ法で仮焼 800 度で作製した粉末を用いて作製した。仮焼 800 度の粉末が最も粒径が小さく、他の物質のピークもないものが得られた。比較のため、固相反応法とペッチーニ法でターゲットを作製した。STO(100)基板の上に LFO 薄膜を PLD 法で成膜し、固相反応とペッチーニ法で作製したターゲットを用いた。

成長速度と誤差を計算した結果、SS ターゲットでは誤差は 25.8%、ペッチーニ法では 3.98% と比較するとペッチーニターゲットの方が誤差 1/6 となっていた。

表面像から、SS ターゲットでは析出物が確認できた。ペッチーニターゲットでは析出物は確認できなかった。

SS ターゲットでは 82.1unit 成長しており、ペッチーニターゲットでは 135.382unit 成長していた。狙った膜数 130unit にペッチーニターゲットでは近い値となった。

これらの結果より、高密度ターゲットは原子レベルの成長制御と密接に関係しており、ペッチーニ法では固相反応法より高密度の良いターゲットが作製でき、高密度ターゲットを用いることにより原子レベルの成長制御が可能であることが実証できた。

#### 参考文献

- [1] N.Iwata, H.Mark *et al.*, 2010 MRS Fall Meeting, **1292**, K12.16 (2011).
- [2] M.P.Pechini, N.Adams *et al.*: U.S. Patent 3330697 (1967).
- [3] Eiki Niwa, C.Uematsu *et al.*, *Electrochem. Soc.* **1101**, 743 (2011).