

パルスレーザー堆積法用 BiFeO₃ ターゲット及び BiFeO₃ 薄膜の作製と評価 Preparation and Evaluation of BiFeO₃ Target for Pulsed Laser Deposition Method and BiFeO₃ Thin Films

○王 春¹, 渡部 雄太¹, 稲葉 隆哲¹, 大島 佳祐¹, 宋 華平¹, 永田 知子¹
橋本 拓也², 高瀬 浩一¹, 山本 寛¹, 岩田 展幸¹

*Chun Wang¹, Yuta Watabe¹, Takaaki Inaba¹, Keisuke Oshima¹, Huaping Song¹, Tomoko Nagata¹
Takuya Hashimoto², Kouichi Takase¹, Hiroshi Yamamoto¹, Nobuyuki Iwata¹,

Abstract: In the film fabrication with pulsed laser deposition method, high quality target is required having high density and high homogeneity in atomic concentration. We prepared BiFeO₃ (BFO) target by Pechini method. The quality of the target was investigated from the atomic concentration and surface morphology of the ablated target using backscatterd electron (BSE) microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) mappings. The surface of the BFO target exhibits a cone like structure at the edge of the laser spot. Much excess Fe atoms were observed at the top of the cone structure. The composition ratio of Bi and Fe at the surface slightly decreased at the initial stage and became constant tentatively. With further increase of the ablation times, the ratio increased and then decreased again.

1. 背景・目的

本研究の目的は、酸化物人工超格子 [CaFeO₃/BiFeO₃(BFO)] を作製し、室温において強磁性・強誘電性を示し、かつ巨大電気磁気効果を発現させることである。超格子構造において、巨大電気磁気効果を示すためには、電界を印加した場合に界面において電子移動を誘起させて、強磁性的結合を制御する必要がある。そのためには、超格子を形成する材料それぞれの高品質な薄膜作製及び原子レベルでの成長制御をしなければならない。本報告では、酸化物人工超格子を形成する材料の1つである BFO 単相膜をパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法を用いて作製した。また、PLD 法で作製する薄膜の質はターゲットの密度および元素分布に大きく依存する。ターゲットを高密度化し、その元素分布を均一にしなければ、レーザー照射によりターゲットの表面状態が変化し、それに伴い成膜条件も変化してしまうからである。本研究では、高密度で均一なターゲットを作製するためペチーニ法という化学的手法を用いて BFO ターゲットを作製し、レーザー照射後のターゲットの表面状態を調べた。

2. 実験方法

ペチーニ法により BFO ターゲットを作製した。秤量した酸化ビスマス Bi₂O₃ 粉末を純水にて分散させ、粉末が完全に溶解するまで硝酸を滴下した。また、硝酸鉄(III)九水和物 Fe(NO₃)₃·9H₂O を純水で溶解させた。Bi と Fe のモル比が 1 : 1 となるように両者を混合し、クエン酸(C₆H₈O₇)、エチレングリコール(C₂H₄(OH)₂)を加えた。450°C まで加熱し水分を蒸発させ有機物を完全に除去し、室温になるまで降温した。固形状となった試料を乳鉢にて約 2 時間粉碎した。その後、600°C で 10 時間仮焼し、2 時間粉碎を 3 回繰り返した。RINT-2500(RIGAKU)を用いて X 線回折の 2θ-θ パターン、SALD-3000S(島津製作所(株))を用いて粒度分布を測定した。(株)豊島製作所に依頼し、作製した粉末をホット

プレス法にて本焼成しターゲットを作製した。BFO ターゲットの密度は 95.2% と高密度であった。

SrTiO₃(STO)(100) 基板をアセトン 5min、アセトン 15min、エタノール 5min で超音波洗浄を行った。次に、純水で 30min の超音波洗浄を行った後、緩衝フッ酸溶液(BHF : pH = 5.0)にて 45sec 超音波洗浄を行った。高温電気炉を用いて 920°C、6h アニール処理を行った。

レーザー照射後の BFO ターゲット表面を調べるため、走査型顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM3000) を用いて反射電子 (BackScatterd Electron : BSE) 像を観察し、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) により組成比を調べた。アニール処理後の STO 基板および BFO 薄膜の表面評価に走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM)、X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) を用いた結晶構造解析を行った。

3. 結果

図 1 に 500 回レーザーを照射した BFO ターゲットの BSE 像を示す。それぞれ (a) レーザースポット全体図、(b) レーザースポットの中心部分、(c) レーザースポットの上端部分、(d) 上端部分 (c) の拡大図を示している。(a) において、長方形状となるはずのレーザースポットが斜め下にずれたスポットと、横にサイズが異なるスポットが観測された。(b) において約 5 μm の暗い斑点と約 1 μm の明るい斑点が観測された。(c) 及び (d) において、コーン状の表面が確認でき、コーンの先端部分が暗くなっていることがわかった。また、下端部分でもコーン状の表面が観測された。

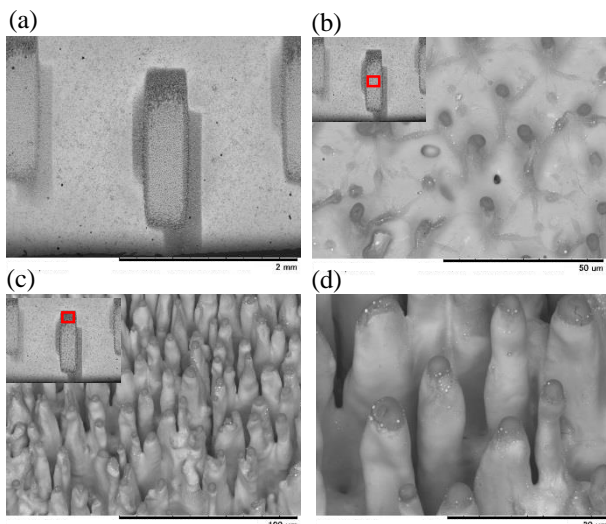


図 1 500 回レーザーを照射した BFO ターゲット表面の BSE 像。(a) レーザースポット全体図。(b) レーザースポット中心部分。(c) レーザースポット上端部分 (d) (c) の拡大図。(b) では、約 $5\mu\text{m}$ の暗い斑点と約 $1\mu\text{m}$ の白い斑点が確認できた。(c), (d) では、コーン状の表面が確認でき、コーンの先端部分は暗くなっていた。

図 2 に図 1(d) の EDX マッピングを示す。それぞれ (i) BSE 像、(ii) Fe 元素の分布、(iii) Bi 元素の分布、(iv) (i)~(iii) を合わせた分布図を示している。コーンの先端に Fe が多く存在し、Bi がコーン側面に分布していた。これらのことから、Fe がコーンの先端に多く存在し、Bi がコーンの側面に分布していることがわかった。

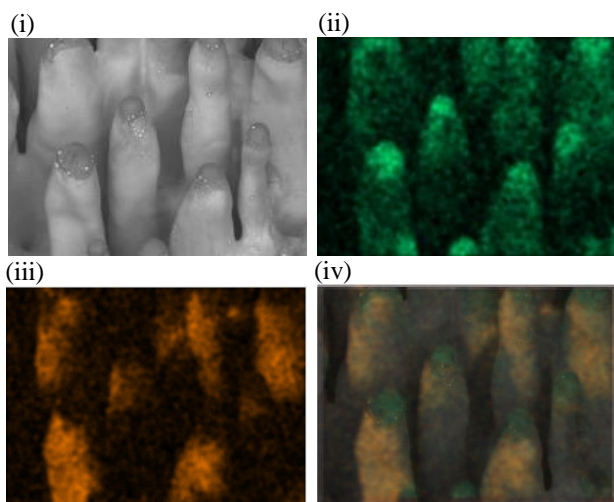


図 2 図 1(d) の EDX マッピング。(i) BSE 像 (ii) Fe 元素の分布図。(iii) Bi 元素の分布図。(iv) (i)~(iii) を合わせた Fe および Bi の分布図。コーンの先端に Fe が多く存在し、Bi がコーン側面に分布していた。

図 3 に 0~500 回レーザーを照射したターゲットの照射回数に対する Bi と Fe の組成比を示す。レーザースポットの中心部分の組成比を EDX を用いて測定した。レーザ照射前のターゲット表面の組成比 Bi/Fe は、約 0.88 であった。照射回数 20 回において、Bi/Fe が 0.57 と Bi が Fe に対して急激に減少したことがわかった。20 回から 170 回の間では、Bi/Fe が 0.57 ± 0.04 で一旦

安定したが、170 回から 200 回にかけて増加し、200 回から 500 回にかけて再び減少が観測され、500 回では 20~170 回と同程度の値となった。

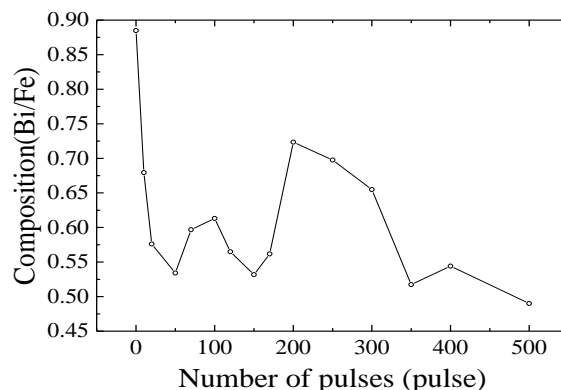


図 3 レーザー照射回数に対する Bi と Fe 組成比
照射回数 20 回から 170 回の間では、Bi/Fe の組成比が 0.57 ± 0.04 で一旦安定するが、その後増加し、再び減少することがわかった。

4. 考察

図 1 に示したように、レーザー照射後の BFO ターゲットは、レーザースポット内の位置により異なる表面像を示した。これは、レーザーエネルギーがスポット内において異なるからだと考えている。図 2 に示したコーン状の表面は、レーザーエネルギーが上端部分及び下端部分において低いため、揮発性の低い Fe が残り、その下の Bi が蒸発しづらくなったために形成されたものであると考えている。

図 3 からレーザースポットの中心部分は、照射回数によって Bi と Fe の組成比が異なることがわかった。Bi/Fe 比は照射直後に減少し、0.57 程度で一旦安定した後増加し、再び減少した。照射直後は揮発性の高い Bi が多く蒸発したと考えている。しかし、表面の Fe の割合が大きくなると Fe も蒸発するため Bi/Fe 比が減少し、表面の Fe が減少すると再び Bi が蒸発するのではないかと予測している。

しかし、0~500 回を総合しても Bi/Fe 比は 1 より小さい。したがって、BFO ターゲットを作製する際に、Fe に対して Bi を過剰に用いたターゲットを作製することが必要であると考えている。さらに、成膜条件の最適化も必要である。当日はターゲットの組成比と成膜条件の最適化およびこの条件で作製した BFO 薄膜の結晶構造も合わせて報告する。

5. まとめ

高密度で元素分布が均一な PLD 用ターゲットを作製するため、BFO ターゲットをペッチーニ法により作製した。密度 95.2% と高密度なターゲットが得られたが、その元素分布の均一性はレーザー照射により失われ、組成比が変化することがわかった。表面形状もコーン状となっていた。当日はターゲットの組成比と成膜条件の最適化およびこの条件で作製した BFO 薄膜の結晶構造も合わせて報告する。