

CF₄ 支援スパッタ法による La_{1-x}Ba_xF_{3-x} エピタキシャル薄膜作製 Fabrication of La_{1-x}Ba_xF_{3-x} epitaxial thin films using CF₄-assisted sputtering

東工大物質理工

○深津 圭佑, 清水 亮太, Xin Dai, 小林 成, 西尾 和記, 一杉 太郎

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

○K. Fukatsu, R. Shimizu, X. Dai, S. Kobayashi, K. Nishio, T. Hitosugi

E-mail: fukatsu.k.aa@m.titech.ac.jp

[序] LaF₃ は F イオン伝導を示し、アルカリ土類金属(AE = Sr, Ba)の化学置換により F イオン伝導度が ~2 桁向上するため[1]、フッ化物イオン電池の固体電解質への応用が期待されている。この F イオン伝導機構とドーパントの微視的影響を解明するために、面積・方位の揃ったエピタキシャル薄膜による定量評価が有用である。我々はこれまで、CF₄ 支援マグネトロンスパッタ法により、CaF₂(111)基板上における LaF₃(001)エピタキシャル薄膜の作製を報告した[2]。本研究では、La_{1-x}Ba_xF_{3-x}(x = 0, 0.05)ターゲットを自作して CF₄ ガスを用いてスパッタ成膜を行い、イオン伝導性を評価した。

[実験] La_{1-x}Ba_xF_{3-x}(x = 0, 0.05)薄膜作製にはマグネトロンスパッタ法を用いた。LaF₃ と BaF₂ の粉末を混合後に圧粉成型し、真空中にて 700°C で加熱して、ターゲット(直径 20 mm、厚さ 3 mm)を作製した。成膜には CaF₂(111)基板を用い、基板温度(T_s)は 200-400°C、全圧を 1.0 Pa として Ar 雰囲気中に 0-50%の CF₄ ガスを混合した。薄膜の結晶性評価には X 線回折(XRD)を用いた。F イオン伝導度評価のために、La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} 薄膜上にくし形に Au 薄膜を DC スパッタ法により堆積し、Ar 雰囲気中のグローブボックス内で交流インピーダンス測定を行った。

[結果] 作製した La_{1-x}Ba_xF_{3-x} 薄膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す(T_s = 400°C、CF₄ ガス : 50%)。Ba 置換によらず、(001)配向した La_{1-x}Ba_xF_{3-x} 薄膜を得た。なお、極点図測定から面内方向にも方位を揃えたエピタキシャル成長[2]を確認している。続いて、La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} 薄膜の交流インピーダンス測定を行った(Fig. 2)。プレリミナリーな結果として、F イオン伝導由来の半円弧成分が確認され、室温にて 2 × 10⁻⁵ S cm⁻¹ の F イオン伝導度を得た。さらに F イオン伝導度の温度依存性を調べたところ、0.41 eV の活性化エネルギー(E_a)を得た。これらの値は、バルク型試料と同程度の値である[3]。以上のように、自作のターゲットを用いた CF₄ 支援スパッタにより、La_{1-x}Ba_xF_{3-x}(x = 0, 0.05)エピタキシャル薄膜の作製に成功した。

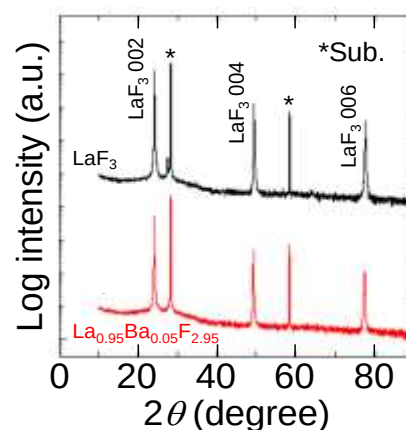


Figure 1: Out-of-plane XRD patterns of LaF₃ (black) and La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} (red) thin films.

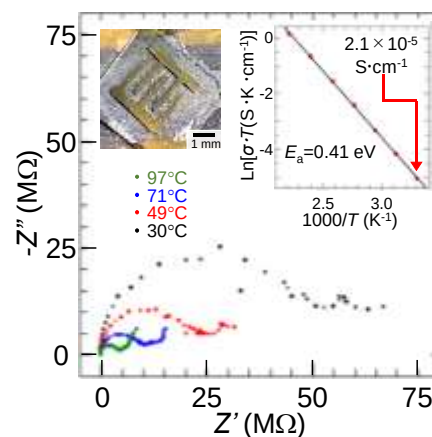


Figure 2: Nyquist plots obtained on La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} thin film at various temperatures. Insets show a photo of the device (left) and an Arrhenius plot

References

- [1] Nowroozi *et al.*, J. Mater. Chem. **A9**, 5980 (2021).
- [2] Dai 他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-Z15-1
- [3] Bhatia *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 23707 (2017).