

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4963062号
(P4963062)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl. F I
C O I G 45/00 (2006.01) C O I G 45/00

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-349693 (P2006-349693)	(73) 特許権者	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成18年12月26日(2006.12.26)	(72) 発明者	中島 智彦 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(65) 公開番号	特開2008-156188 (P2008-156188A)	(72) 発明者	土屋 哲男 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(43) 公開日	平成20年7月10日(2008.7.10)	(72) 発明者	熊谷 俊弥 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
審査請求日	平成21年6月19日(2009.6.19)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Aサイト層状秩序化型ペロブスカイトMn酸化物薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に組成式 $RBaMn_{2-d}O_{6-d}$ (RイオンとBaイオンはペロブスカイト型構造(AMnO₃型)のAサイトを占め、層状に交互に規則配列した結晶構造を持つことを特徴とするAサイト層状秩序ペロブスカイト型マンガン酸化物(式中、RはY,La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Dy,Tb,Hoの少なくとも1種類より選ばれる3価イオンであり、RとBaの比(R/Ba)は0.5~2.0の範囲であり、R/Ba=1.0からずれた場合は多く入った方が、もう一方のサイトに固溶していても良く、さらに、BaはCaやSrによって一部置換されていても良く、MnサイトにはCrやRuの金属イオンが微量置換されていても良い。dは0~1の範囲をとる。))から成る薄膜を形成させる方法において、上記物質の各構成元素を含む有機金属薄膜を基板上に塗布し、熱分解させてアモルファス化させた後、不活性気体中で、500~800の温度に保持し、紫外レーザを照射しつつ、結晶化することを特徴とするAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項2】

有機金属薄膜が、Rの有機化合物の溶液、Baの有機化合物の溶液、Mnの有機化合物の溶液を混合した溶液を基板に塗布したものであり、有機化合物がβ-ジケトナト、長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸から選ばれる塩を用いた請求項1に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項3】

有機酸が、炭素数2~30の有機酸、炭素数6~20ヒドロキシ有機酸、芳香族ヒドロ

キシカルボン酸から選ばれる1種である請求項2に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項4】

照射する紫外光が400nm以下のパルスレーザーである請求項1に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項5】

基板がSrTiO₃基板であり、紫外レーザーがフルエンス:130mJ/cm²以上の波長248nmの紫外線である、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項6】

予め有機金属薄膜に紫外ランプを照射した有機金属薄膜を用いる請求項1に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項7】

紫外レーザー照射によって結晶化させた薄膜を空気中もしくは酸素雰囲気中、450~600で熱処理することによって酸素欠損をなくすことを特徴とする請求項1~4、6のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項8】

基板が、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム((La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O₃)、ネオジウムガレート(NdGdO₃)、石英ガラス、から選ばれる無機酸化物単結晶基板の1種、もしくはシリコン、金属から選ばれる金属基板の1種である請求項1~4、6、7のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項9】

基板上に酸化物及び金属薄膜を形成した基材上に形成されることを特徴とする請求項8に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はAサイトが層状秩序化したペロブスカイト型Mn酸化物薄膜及びその製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

IT関連技術を中心とした情報化社会の発展に伴い、膨大な大きさのデータを取り扱う必要に迫られている。中でも大容量のストレージデバイスの高性能化に対する需要が益々高まってきており、磁気・光ディスクメモリや様々な電子機器に搭載される不揮発メモリの開発が進められている。また高記録面密度を持つ磁気ディスクには読み取り装置である磁気ヘッドに高感度な磁気センサーが必要とされるため、今後のさらなる磁気ディスクの大容量化に対応するために磁場に対して大きな応答を示す材料の開発が期待されている。

【0003】

ペロブスカイト型構造を有するマンガン酸化物は従来から非常に大きな磁気抵抗効果を示す物質として注目されていた。この大きな磁気抵抗はMn³⁺とMn⁴⁺が電荷整列した絶縁体相が磁場を印加することで金属化され、電気抵抗率が何桁も減少する現象(巨大磁気抵抗効果)を示す(特許文献1~3、非特許文献1参照)。しかしながら、当初は室温以上で電荷整列を起こす物質が発見されていなかったために室温付近では磁気抵抗の大きな効率を得ることは出来ていなかった。

【0004】

近年、室温巨大磁気抵抗材料のポテンシャルを持つ、電荷整列を室温以上起こす物質が発見された。非特許文献2に報告されているBi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃や本発明者らによって発見されたRBaMn₂O₆(R:Y, 希土類元素)である(非特許文献3)。これらの物質では室温よりもはるかに高い温度で電荷整列転移を示すために室温巨大磁気抵抗材料の候補材料として注目を

10

20

30

40

50

浴びた。

【 0 0 0 5 】

しかしながらこれらの物質はその電荷整列が安定化されすぎているために数テスラ程度の磁場に対しては応答を示さず、室温での磁気抵抗効果は認められなかった。2005年になり本発明者らは、この問題を解決するために RBaMn_2O_6 に改良を加え、室温で巨大な磁気抵抗効果を示す物質 $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Ba}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_6$ を開発した。この物質の母物質である $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ はペロブスカイト型構造のAサイト(Sm,Ba)を層状に規則配列させた構造を持っており、室温よりも高温の100 付近で電荷整列を起こし絶縁体となる。しかし $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の電荷整列相は非常に安定で磁場を9Tまで印加しても磁気抵抗効果は得られなかった。そこで、本発明者らは、この母物質にLaをドーピングし、結晶構造・静電ポテンシャルを乱すとともに

10

キャリアコントロールを行った $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Ba}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_6$ では、室温で非常に大きな磁気抵抗効率を得ることに成功した(非特許文献4)。

【 0 0 0 6 】

これら物質開発が進む中、デバイス応用のために必要不可欠な薄膜化は成功していなかった。前述した電荷整列相を室温以上で示し、室温巨大磁気抵抗材料の候補物質のひとつである $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ については特許文献4に報告されるようにパルスレーザーデポジション(PLD)法を用いて薄膜化に成功している。しかし、唯一室温で電荷整列転移を数テスラの磁場によって金属化し巨大磁気抵抗効果を発現させることの出来るAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜は得られていない。

【 0 0 0 7 】

近年、新たな酸化物薄膜の作製法として、紫外線パルスレーザーを用いたある種の金属酸化物の製膜法が開発されており、PLD法などの物理蒸着法とは異なる製膜プロセスとして注目されている。この手法は塗布光照射法と呼ばれており、金属有機酸塩ないし有機金属化合物 M_mR_n (ただし $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ の4b族元素、 $\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ の6a族元素、 $\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ の7a族元素； $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ などのアルキル基、あるいは $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-, \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-, \text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ などのカルボキシル基、あるいはCOのカルボニル基； m, n は整数)を可溶性溶媒に溶かし、あるいは液体のものはそのまま、該溶液を基板上に分散塗布した後、酸素雰囲気下でエキシマレーザを照射することを特徴とする、エキシマレーザによる金属酸化物および金属酸化物薄膜の製造方法である(特許文献5)。

20

30

【 0 0 0 8 】

塗布光照射法は、塗布熱分解(MOD)法として知られているような手法と異なり、高温下(500 以上)で熱処理することなく基板上に金属酸化物を製造する方法であり、金属有機化合物(金属有機酸塩、金属アセチルアセトナト、炭素数6以上の有機基を有する金属アルコキシド)を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを基板に塗布した後に、乾燥させ、波長400nm以下のレーザー光を照射することにより基板上に金属酸化物を形成することを特徴とする金属酸化物の製造方法として知られている(特許文献6)。

ここでは、金属有機化合物を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを基板に塗布した後に、乾燥させ、波長400nm以下のレーザー光、例えば、 $\text{ArF}, \text{KrF}, \text{XeCl}, \text{XeF}, \text{F}_2$ から選ばれるエキシマレーザを用いて照射することにより基板上に金属酸化物を形成することを特徴とする金属酸化物の製造方法が記載され、波長400nm以下のレーザー光の照射を、複数段階で行い、最初の段階の照射は金属有機化合物を完全に分解させるに至らない程度の弱い照射で行い、次に酸化物にまで変化させることができる強い照射を行うことも記載されている。また、金属有機酸塩の金属が、鉄、インジウム、錫、ジルコニウム、コバルト、鉄、ニッケル、鉛、チタン、亜鉛から成る群から選ばれるものであることも知られている。

40

【 0 0 0 9 】

またさらに、La、MnおよびCa、SrもしくはBaの各酸化物の原料成分を含む前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜を結晶化させて、組成式 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{MnO}_3$ 。(M:Ca, Sr, Ba, 0.09

50

x 0.50) で表わされる複合酸化物膜を形成する複合酸化物膜の製造方法において、前記前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜に対し波長が360nm以下である光を空气中で照射して薄膜を結晶化させることを特徴とする複合酸化物膜の製造方法が知られている(特許文献7参照)。

ここでは、被塗布物の表面に形成された薄膜に対して光を照射する光源が、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、XeClエキシマレーザ、XeFエキシマレーザ、YAGレーザの3倍波光またはYAGレーザの4倍波光が用いられ、被塗布物の表面に塗布される前駆体塗布液が、Laのアルカノールアミン配位化合物と、Mnのカルボン酸塩と、Mの金属またはアルコキシドとを、炭素数が1~4である一級アルコール中で混合させ反応させて調整することが記載されている。

10

【0010】

【特許文献1】特許第2685721号(特開平8-133894号)

【特許文献2】特許第2812913号(特開平9-249497)

【特許文献3】特許第2812915号(特開平9-263495)

【特許文献4】特開2005-200271号公報

【特許文献5】特許2759125号明細書

【特許文献6】特開2001-31417号公報

【特許文献7】特開2000-256862号公報

【非特許文献1】Phys. Rev. B 60 (1999)9506.

【非特許文献2】J. Appl. Phys. vol. 93(2003) 7370.

【非特許文献3】J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 2843.

【非特許文献4】J. Appl. Phys. 98 (2005) 46108.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

これまで、室温巨大磁気抵抗材料であるAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物(RBaMn₂O₆)の薄膜化は成功していない。そこで本発明は、前述の塗布光照射法によって基板上に結晶化したAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物の薄膜形成を可能にする製造方法を提供する。

20

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために本発明はAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜の製造において、塗布熱分解法における熱処理過程の一部を紫外光(レーザー)照射で置き換える。すなわち、金属有機化合物の溶液を支持体上に塗布及び乾燥工程(1)、有機成分の熱分解仮焼成工程(2)、Aサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜への変換を行う本焼成工程(3)をへて製造する際に、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光(レーザ)、特に400nm以下の波長を照射することを特徴とするAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜の製造方法である。これにより、薄膜材料の低温・高速製膜(熱処理時間の大幅な短縮)が可能になるとともに、マスクの使用や紫外光の照射位置を精密に制御することにより、素子に必要なパターンングを製膜と同時に行うことができる。

40

【0013】

すなわち、本発明の特徴は、次のとおりである。

(1) 基板上に組成式RBaMn₂O_{6-d}(RイオンとBaイオンはペロブスカイト型構造(AMnO₃型)のAサイトを占め、層状に交互に規則配列した結晶構造を持つことを特徴とするAサイト層状秩序ペロブスカイト型マンガン酸化物(式中、RはY, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Hoの少なくとも1種類より選ばれる3価イオンであり、RとBaの比(R/Ba)は0.5~2.0の範囲であり、R/Ba=1.0からずれた場合は多く入った方が、もう一方のサイトに固溶していても良く、さらに、BaはCaやSrによって一部置換されていても良く、MnサイトにはCrやRuの金属イオ

50

ンが微量置換されていても良い。dは0~1の範囲をとる。) から成る薄膜を形成させる方法において、上記物質の各構成元素を含む有機金属薄膜を基板上に塗布し、熱分解させてアモルファス化させた後、不活性気体中で、500 ~ 800 の温度に保持し、紫外レーザを照射しつつ、結晶化することを特徴とするAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(2) 有機金属薄膜が、Rの有機化合物の溶液、Baの有機化合物の溶液、Mnの有機化合物の溶液を混合した溶液を基板に塗布したものであり、有機化合物が - ジケトナト、長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸から選ばれる塩を用いた(1)に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(3) 有機酸が、炭素数2~30の有機酸、炭素数6~20ヒドロキシ有機酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる1種である(2)に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(4) 照射する紫外光が400nm以下のパルスレーザである(1)に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(5) 基板がSrTiO₃基板であり、紫外レーザがフルエンス:130mJ/cm²以上の波長248nmの紫外線である、(1)ないし(3)のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(6) 予め有機金属薄膜に紫外ランプを照射した有機金属薄膜を用いる(1)に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(7) 紫外レーザ照射によって結晶化させた薄膜を空気中もしくは酸素雰囲気中、450~600 で熱処理することによって酸素欠損をなくすことを特徴とする(1)~(4)、(6)のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(8) 基板が、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム((La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O₃)、ネオジムガレート(NdGdO₃)、石英ガラス、から選ばれる無機酸化物単結晶基板の1種、もしくはシリコン、金属から選ばれる金属基板の1種である(1)~(4)、(6)、(7)のいずれかに記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

(9) 基板上に酸化物及び金属薄膜を形成した基材上に形成されることを特徴とする(8)に記載したAサイト層状秩序型ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、従来不可能であったAサイトが層状秩序したペロブスカイト型Mn酸化物を種々の基板上に製膜することを可能とする発明であり、一部の組成をとるものは室温で巨大磁気抵抗効果を示すため、磁気ヘッドへの応用が期待される。また本発明は低温で製造効率が良いため、大量生産にも適する特徴を持つ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明においては、先駆体の有機膜の製造方法は、他の物理的手法(スパッタリング、MBE、レーザーアブレーション)、化学的手法(スプレー熱分解、CVD)でも代用できる。また、本発明では、酸化物がAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物を形成する金属として、RBaMn₂O_{6-d}(RイオンとBaイオンはペロブスカイト型構造(AMnO₃型)のAサイトを占め、層状に交互に規則配列した結晶構造を持つことを特徴とするAサイト層状秩序ペロブスカイト型マンガン酸化物。RはY, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Hoの少なくとも1種類より選ばれる3価イオンである。RとBaの比(R/Ba)はおおよそ0.5~2.0の範囲であり、R/Ba=1.0からずれた場合は多く入った方が、もう一方のサイトに固溶していてもよい。またBaはCaやSrによって一部置換されていても良く、MnサイトにはCrやRu等の金属が微量置換されていても良い。dは0~1の範囲をとる。)の金属組成で表される元素を含んだ先駆体膜を用いることが出来る。さらに本発明は、支持体として、ガラス基板、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、ランタンアルミネート(LaAlO₃)、酸化マグネシウム(MgO)、酸

10

20

30

40

50

化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム ($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$)、ネオジウムガレート (NdGaO_3)、イットリウムアルミネート (YAlO_3) 単結晶、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、イットリア安定化ジルコニア ($(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_2$, YSZ) 基板から選ばれる 1 種等を用いることが出来る。また、本発明では、金属有機化合物が、 β -ジケトナト、長鎖のアルコキシド (C が 6 以上)、ハロゲンを含む有機酸塩から選ばれる 1 種以上を用いることが好ましい。

A サイトが層状秩序したペロブスカイト型 Mn 酸化物を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程の各工程で、紫外光を照射することを特徴とする A サイト層状秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物薄膜の製造方法である。本発明で用いる紫外光としては、レーザー光を挙げることができる。

目的に応じて、所定の工程途中や各工程の前後を選ぶことが出来る。また、金属の有機化合物溶液を基板にスピコートし、溶媒除去のため恒温槽中 130 で乾燥後、レーザーチャンバ内の試料ホルダーに試料を装着し、室温でレーザー照射することもできる。

【0016】

金属有機化合物を塗布し乾燥させた膜および本焼成初期膜のそれぞれに対してレーザー照射し、さらにこれらレーザー照射膜に対して適切な熱処理を施すことにより例えば $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ 膜を作製した場合について述べると次の効果が確認された。

$\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ 膜を生成する金属有機化合物の溶液を支持体上に塗布、乾燥後、金属の有機化合物中の有機成分を 500 で熱分解させる仮焼成を行った後に、アルゴン気流中 500 程度の温度でレーザー光を照射することにより、A サイトイオンが層状に規則配列した $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ ($d < 0.5$) 膜が生成することが判明した。得られた膜を 500、酸素中で 6 時間程度熱処理することにより酸素欠損のない $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ が得られた。

【0017】

従来の薄膜形成法では、図 1 (c) に示すような A サイトイオンが固溶した結晶構造を持つ薄膜しか製造することが出来なかったが、本発明の製造方法によって、基板上に図 1 (a, b) に示すような A サイトイオンが層状に規則配列したペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜を形成出来ることを確認した。

【0018】

本発明の具体例を示し、さらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本発明の実施例で使用した基板は、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、ランタンアルミネート (LaAlO_3)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム ($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$) であり、原料溶液は、 $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (R は Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho) を構成する各金属イオンの 2 エチルヘキサン溶液またはナフテン酸溶液を用いた。紫外光照射は、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー、XeCl エキシマレーザーを用いた。

【実施例 1】

【0019】

2 エチルヘキサン酸サマリウム溶液にナフテン酸バリウム溶液、ナフテン酸マンガン溶液を定比で混合した溶液 (C1) を作成した。C1 溶液をチタン酸ストロンチウム基板に 4000 rpm; 10 秒間でスピコートし、500 で 10 分間加熱した。その後、基板温度を 500 に保ち、Ar 気流中で 248nm のパルスレーザーをフルエンス: $140\text{mJ}/\text{cm}^2$; 10Hz; 60 分照射した。このようにして作製した膜について照射部のみ基板上に A サイトイオンである Sm と Ba が層状秩序化したペロブスカイト Mn 酸化物薄膜がエピタキシャル成長した。図 2 に示した TEM 像により A サイトが層状に秩序化したエピタキシャル膜が得られていることが分かる。

【実施例 2】

【0020】

実施例 1 において、レーザーのフルエンス: $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で照射した場合、照射部にのみ A サイト層状秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物薄膜が形成された。

【実施例 3】

【0021】

10

20

30

40

50

実施例 1 において、レーザのフルエンス:130mJ/cm²で照射した場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

【実施例 4】

【0022】

実施例 1 において、照射繰り返し数を50Hzとした場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

【実施例 5】

【0023】

実施例 1 において、照射繰り返し数を5Hzとした場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

10

【実施例 6】

【0024】

実施例 1 において、基板温度を600とした場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

【実施例 7】

【0025】

実施例 1 において、基板温度を700とした場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

【実施例 8】

【0026】

実施例 1 において、Smの一部もしくは全てをLaに代えた場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

20

【実施例 9】

【0027】

実施例 1 において、Baの一部をLaに代えた場合、照射部にのみAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が形成された。

【実施例 10】

【0028】

実施例 1 ~ 9 に示したAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜はどれも酸素が一部欠損しているが、得られた膜を500℃、酸素中で6時間程度熱処理することにより酸素欠損のないAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜が得られた。

30

【0029】

(比較例 1)

実施例 1 において、レーザのフルエンス:120mJ/cm²で照射した場合、照射部にAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜は形成されず、Aサイトが固溶したSm_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃薄膜が得られた。

【0030】

(比較例 2)

実施例 1 において、レーザのフルエンス:100mJ/cm²で照射した場合、照射部にAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜は形成されず、Aサイトが固溶したSm_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃薄膜が得られた。

40

【0031】

(比較例 3)

実施例 1 において、レーザー照射時の雰囲気を実験室としたところ、照射部にAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜は形成されず、Aサイトが固溶したSm_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃薄膜が得られた。

【0032】

(比較例 4)

実施例 1 において、レーザー照射時の温度を400℃としたところ、照射部にAサイト層状秩序型ペロブスカイトMn酸化物薄膜は形成されなかった。

50

【 0 0 3 3 】

(比較例 5)

実施例 1 において、仮焼成温度を 250 としたところ、照射部に A サイト層状秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物薄膜は形成されなかった。

【 0 0 3 4 】

(比較例 6)

実施例 1 において、レーザー照射の代わりに 900 、 6 0 分間焼成を行ったところ、A サイト層状秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物薄膜は形成されなかった。

【 0 0 3 5 】

(比較例 7)

実施例 10 で紫外レーザー照射によって結晶化させた薄膜を空気中もしくは酸素雰囲気中で熱処理を行い酸素欠損の改善を試みたが、熱処理温度が 4 0 0 度以下では酸素欠損は改善されず、8 0 0 以上では A サイトの層状秩序が乱れた。

【 図面の簡単な説明 】

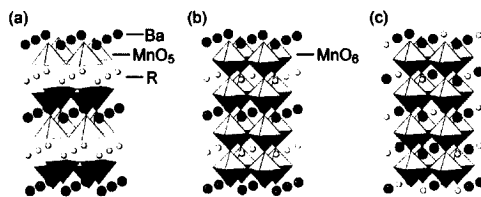
【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 A サイト秩序/無秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物の結晶構造図

【 図 2 】 本発明の光照射膜の TEM 像と電子線回折像

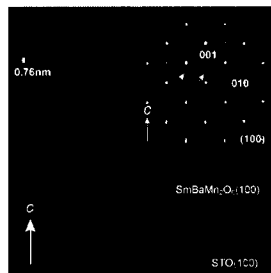
10

【 図 1 】



(a) A-site ordered and oxygen deficient perovskite manganite $R_{0.5}BaMn_2O_{5-d}$.
 (b) A-site ordered perovskite manganite $R_{0.5}BaMn_2O_6$.
 (c) A-site disordered perovskite manganite $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$.

【 図 2 】



TEM image for $SmBaMn_2O_6(100)$ thin film on $STO(100)$ substrate. The inset shows electron diffraction pattern of $SmBaMn_2O_6$ region and the small arrows indicate 2-fold periodicity along the c-axis.

フロントページの続き

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開2008-028381(JP,A)
特開2002-284529(JP,A)
特開2000-256862(JP,A)
特開2003-298021(JP,A)
特表2002-539607(JP,A)
特開平01-290576(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 25/00 - 47/00
JSTPlus(JDreamII)