

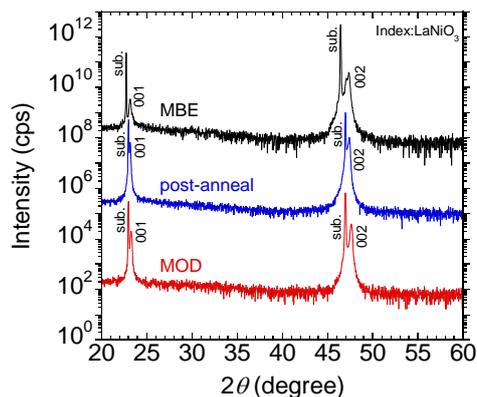
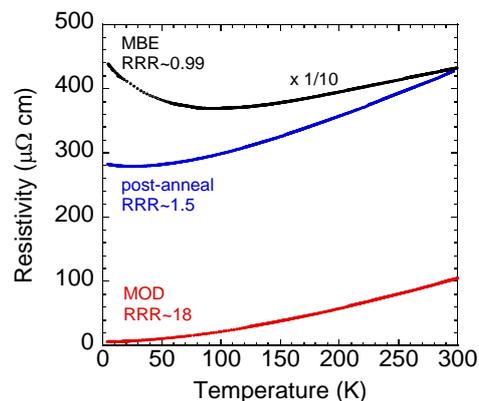
無限層構造 LaNiO_2 作製に向けた高品位ペロブスカイト LaNiO_3 薄膜の作製Synthesis of high-quality epitaxial LaNiO_3 thin films農工大¹, 産総研² °池田 愛¹, 真部 高明², 内藤 方夫¹TUAT¹, AIST², °A. Ikeda¹, T. Manabe², M. Naito¹

E-mail: 50012834101@st.tuat.ac.jp

【はじめに】無限層構造ニッケル酸化物 LaNiO_2 は Ni^{1+} を有し、銅酸化物高温超伝導体と同じ d^9 電子配置を取るため、新規の酸化物高温超伝導体材料として期待される。Crespin らによって無機固体として初めて Ni^{1+} をとる LaNiO_2 が合成された (M. Crespin *et. al.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 79 (1983) 1181)。 Ni^{3+} のペロブスカイト構造 LaNiO_3 を低温水素還元することで Ni^{1+} の LaNiO_2 を得ている。その後、1999 年に Hayward らによって初めて追試されて以降、無限層構造ニッケル酸化物の合成の報告はいくつかあるが、全てペロブスカイト構造からのトポタクティックな還元反応を利用している。前回、我々は、 LaNiO_3 との格子整合基板の選定や LaNiO_3 薄膜への酸素導入により、還元後の LaNiO_2 薄膜の電気伝導特性が金属的ふるまいを示すことを報告した。無限層構造の特性は、出発物質である LaNiO_3 の品質を強く反映する。今回、 LaNiO_3 薄膜の最適合成方法を検討した。

【実験】(1) 塗布熱分解法、(2) 金属蒸着膜のポストアニール、そして (3) 分子線エピタキシー法を用いて LaNiO_3 薄膜を作製し、その特性を比較した。(1) 2-エチルヘキサン酸 La, Ni の金属有機酸塩溶液を基板上に塗布し、 500°C の徐加熱/急冷で前駆体膜を形成、その後、酸素 1 気圧下で 850°C -1 時間本焼成を行った。(2) 超高真空チャンバー内でモル比 $\text{La}:\text{Ni}=1:1$ になるように膜厚をモニタリングしながら蒸着し、蒸着膜を管状炉内で酸素 1 気圧下、 900°C -20 時間アニールを行った。(3) オゾン $p_{\text{O}_3} \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、基板温度は 700°C 設定 (実際は $\sim 600^\circ\text{C}$) で La と Ni を e-beam 蒸着により供給し LaNiO_3 薄膜を作製した。

【結果】図 1 に得られた LaNiO_3 薄膜の XRD パターンを示す。得られた薄膜はペロブスカイト単相であるが、MBE 膜の(002)ピークは $d = 1.928$ と 1.918 でピークがふたつに割れていることが確認できた。塗布膜の c 軸長 (a_0) が最も短く (3.816 \AA)、アニール膜と MBE 膜は $a_0 \sim 3.833, 3.837 \text{ \AA}$ とバルクでの報告に近い値を示した。NGO 基板の格子定数は LaNiO_3 の格子定数よりわずかに長いため、塗布膜はエピタキシャル歪みを受けている。図 2 にこれらの薄膜の抵抗率特性を示す。塗布膜は室温抵抗率が $100 \mu\Omega\text{cm}$ 、RRR ~ 18 と高い導電性を示す一方で、アニール膜と MBE 膜の室温抵抗率は高く、低温では温度の低下と共に抵抗率が上昇した。これは、Ni を金属で供給すると、 Ni^{3+} の強酸化状態を実現することが困難であるということを示していると考えられる。

図 1. LaNiO_3 薄膜の XRD パターン。図 2. LaNiO_3 薄膜の抵抗率特性。