

導電性酸化物 $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 薄膜の作製と電気輸送特性評価

Fabrication and Electrical Transport Properties Measurement in $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ Conducting Oxide Thin Films

○辻岡 祐介¹、鶴田 彰宏²、一野 祐亮¹、申 ウソク²、吉田 隆¹ (1. 名大工、2. 産総研)

○Yusuke Tsujioka¹, Akihiro Tsuruta², Yusuke Ichino¹, Woosuck Shin², Yutaka Yoshida¹

(1. Nagoya Univ., 2. AIST.)

E-mail: tsujioka-yusuke15@ees.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】

導電性酸化物 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ は室温で 1.0 mΩcm 以下の低い電気抵抗率を示し、200 K から 600 K まで抵抗率の温度依存性が金属的な挙動を示すことが報告されている[1]。さらに、酸化物であるため 700°C という高温雰囲気下において熱、化学的に安定であることが報告されている[2]。従って、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ は高温下で使用する電子デバイスの電極やヒーター材料として期待できる。また、*ab* 面方向へ電流を流した場合の抵抗率の温度依存性が *c* 軸方向に電流を流した場合と比較して小さいため[3]、*c* 軸配向膜としての利用がデバイス応用上有効であると考えられる。さらに、Cu サイトへ Co を置換することで高温での化学的安定性が向上し、Co 置換量を増加させることで電気抵抗率が金属的な挙動から半導体的な挙動へと変化し、温度上昇に伴い抵抗率が減少することが報告されている[4]。しかし、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ の Co 置換に関して、置換量の詳細な制御や電気物性解明等は十分に検討されていない。

そこで本研究では、*c* 軸配向した $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ 膜における電気抵抗率の温度依存性と高温下の抵抗率減少を目的として、Co を Cu サイトに置換させた $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 薄膜を作製し、電気輸送特性の Co 置換量依存性を検討した。

【実験方法】

Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波 ($\lambda = 266$ nm) を用いたパルスレーザー蒸着法により $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板に $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 薄膜を作製した。成膜基板温度は 670°C、酸素分圧は 140 mTorr、ターゲット-基板間距離は 55 mm、レーザー繰り返し周波数は 5 Hz とし、ターゲット表面におけるレーザーのエネルギー密度は 2.9 J/cm² で成膜した。Co 置換薄膜は $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ ターゲットと $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13+\delta}$ ターゲットを用いたターゲット交換法により作製し、各ターゲットに対する照射パルス数比の制御により添加量制御した。作製した全ての薄膜は、酸素気流中 450°C で 5.0 時間のポストアニールを行った。

作製した薄膜の結晶性及び配向性は X 線回折法で評価し、電気抵抗率測定は直流四端子法で測定した。Co 置換量はエネルギー分散型 X 線分光法によって測定した。

【実験結果及び考察】

得られた $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 薄膜は全て *c* 軸配向していることを確認した。Fig. 1 に 70 K から 350 K の温度範囲における $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。全ての薄膜は室温で電気抵抗率が 1.0

mΩcm 以下の値を示した。 $x = 0.00$ 、 $x = 0.13$ 、 $x = 0.26$ 薄膜では温度の上昇に伴い抵抗率が増加する金属的な挙動を示したのに対して、 $x = 0.66$ 、 $x = 1.29$ 薄膜は温度上昇に伴い抵抗率が減少する半導体的な挙動を示した。各薄膜の抵抗温度係数(T. C. R.)を、150 K、350 K での電気抵抗率を ρ^{150} 、 ρ^{350} とし式(1)を用いて算出した。

$$\text{T. C. R.} = \frac{1}{\rho^{150}} \cdot \frac{\rho^{350} - \rho^{150}}{200} \quad (1)$$

$x = 0.00$ 、 $x = 0.13$ 、 $x = 0.26$ 、 $x = 0.66$ 薄膜の T. C. R. はそれぞれ 0.93、0.10、0.02、-0.62 であった。この結果から Co 置換量の増加に伴い抵抗率の温度依存性が金属的な挙動から半導体的な挙動へと変化することが分かる。 $x = 0.13$ 及び $x = 0.26$ 薄膜の抵抗温度係数は、 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ 元来の金属的な挙動と Co 置換による半導体的挙動の共存により非常に小さくなっていると考えられる。当日の発表では、これらの試料の室温以上の高温領域における電気輸送特性についても検討する。

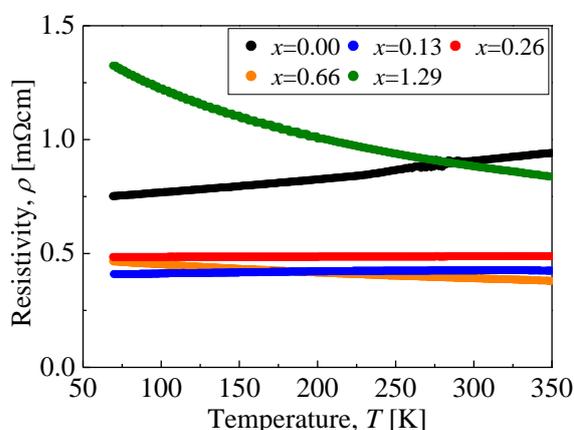


Fig. 1 Temperature dependence of resistivity for $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ films deposited on SrTiO_3 single crystal substrates.

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014, 15H04252, 15K14301 及び 15K14302)からの助成を受けて実施したものである。

【参考文献】

- [1] C. Michel, *et al.*: Mat. Res. Bull. **20** (1985) 667.
- [2] P. S. Anderson, *et al.*: J. Solid State Chem. **170** (2003) 1
- [3] A. Venimadhav, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 1598.
- [4] C. Shivakumara, *et al.*: J. Mater. Chem. **8** (1998) 2695.