

層状 La-Ni-O 系薄膜の一軸加圧熱処理による構造および特性変化

Structural and characteristic modification of layered La-Ni-O thin films by post-annealing under uniaxial compression

東工大物質理工¹, (株)豊島製作所², 神奈川県産総研³

°(M2)難波 諒太郎¹, (M1)伊藤 翔陽¹, 土嶺 信男², 金子 智^{3,1}, 松田 晃史¹, 吉本 護¹

Tokyo Tech. Materials¹, TOSHIMA Manu. Co., Ltd.², KISTECH³

°R. Namba¹, S. Ito¹, N. Tsuchimine², S. Kaneko^{3,1}, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: nanba.r.aa@m.titech.ac.jp

【はじめに】層状ペロブスカイト型遷移金属酸化物である酸化ニッケルランタン ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) は, Ruddlesden Popper 構造をとりユニットセル内の八面体層の数によって構造と物性が変化する. 例えば, Fig.1(a)に示す $n=2$ の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Ni: 4+) は酸素欠損導入により金属-絶縁体相転移を示す一方, Fig.1(b)に示す $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ (Ni: 3+) は NiO_2 平面四角形を層内に形成し絶縁体となる[1]. La-Ni-O 系薄膜は Ni イオンの価数, 結晶相および結晶性制御により電子構造の変調や新規電子機能の発現を期待できる. これまで MOCVD 法による La-Ni-O 系薄膜の結晶相と導電性制御が行われているが, 固相結晶成長過程での Ni イオンの価数, 結晶相制御, 導電性制御に関する報告はまだ少ない[2]. 一方で, 我々は先行研究において, 一軸加圧下熱処理による VO_x 薄膜の相選択的なエピタキシャル結晶化と可逆的な相変化に成功しており[3], La-Ni-O 系薄膜でも結晶相制御と導電性の制御が期待できる. 本研究では, Ni イオンの化学状態と結晶相, 結晶性制御による導電性の制御を目的とし, La-Ni-O 系薄膜の一軸加圧下熱処理が結晶相と導電性に及ぼす影響を検討した.

【実験と結果】まず, KrF エキシマレーザー (波長 248 nm, パルス幅 20 ns) と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (99.9%) 焼結体ターゲットを用いた PLD 法により, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上に前駆体となる非晶質 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を作製した. 作製条件は酸素圧を 10 Pa, 基板温度を室温, レーザー強度を $\sim 2.0 \text{ J/cm}^2$ とした. 次に, 得られた非晶質 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を大気中 600°C - 1200°C の加熱温度で固相結晶化を行った. 続いて, 結晶化薄膜を Fig.2 に示すように, 10 MPa-40 MPa の面直圧力を印加しながら, 保持時間を 3 時間, 加熱温度 400°C - 600°C の条件で一軸加圧下熱処理を行い, 結晶相や結晶性など構造および導電性に及ぼす影響を検討した. その結果, Fig.3(a)に示す薄膜堆積直後の RHEED パターンは halo 像を示し非晶質 La-Ni-O 系薄膜が作製できたことがわかった. 続いて, 得られた非晶質薄膜を加熱温度 800°C , 保持時間を 3 時間の条件で大気中熱処理を行った後の ex-situ による RHEED 観察結果では, Fig.3(b)のように ring 像を示し結晶性 La-Ni-O 系薄膜が作製できたことが明らかになった. 本講演では, 層状 La-Ni-O 系薄膜の固相結晶化条件と XRD 測定による薄膜構造の詳細な解析結果, 一軸加圧熱処理が結晶化層状 La-Ni-O 系薄膜の結晶相および結晶性と導電性に及ぼす影響と熱処理条件についても報告する.

【参考文献】

- [1] V. Pardo *et al.*, Phys. Rev. B **83** (2011), 24518
 [2] M. Burriel *et al.*, Chem. Mater., **19** (2007), 4056
 [3] 野沢靖久 他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 4p-PA10-2(2015)

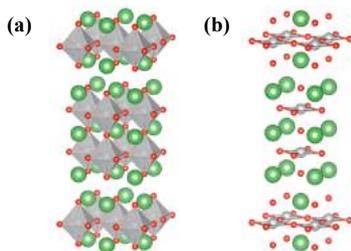


Fig.1 Layered crystal structure of nickelates, (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$, for example.

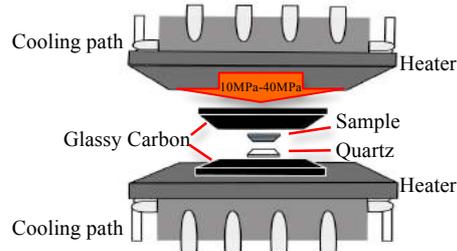


Fig.2 Schematic arrangement of post-annealing under uniaxial compression.

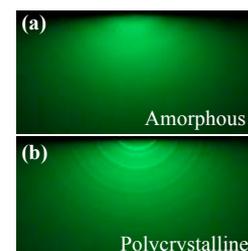


Fig.3 RHEED patterns of (a) as-deposited thin film and (b) thin film post-annealed in the air at 800°C .