

トポタクティックフッ素導入/酸素アニールによる NdNiO₃ 薄膜の可逆的抵抗制御Reversible control of resistance of NdNiO₃ thin film through topotactic fluorination/oxygen annealing東大院理¹, KAST², UTTAC³, JASRI⁴, KEK-PF⁵○小野塚智也¹, 近松彰¹, 片山司¹, 廣瀬靖^{1,2}, 原山勲³, 関場大一郎³, 池永英司⁴,
篠原誠人⁵, 組頭広志⁵, 長谷川哲也^{1,2}Univ. of Tokyo¹, KAST², UTTAC³, JASRI⁴, KEK-PF⁵°T. Onozuka¹, A. Chikamatsu¹, T. Katayama¹, Y. Hirose^{1,2}, I. Harayama³, D. Sekiba³,
E. Ikenaga⁴, M. Minohara⁵, H. Kumigashira⁵, and T. Hasegawa^{1,2}E-mail: t-onoz@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】ペロブスカイト型ニッケル酸化物 RNiO₃ (R: 希土類)は、温度や R サイトの元素種に応じた金属―絶縁体転移を示し、それに伴い電気伝導性が大きく変化するため、基礎・応用の両面から研究されている[1]。特に電子やホール導入による相制御が幅広く行われており、古くは R サイトへの 4 価(Th⁴⁺)、2 価(Sr²⁺, Ca²⁺)イオンドーピング[2]、最近では電界効果のような可逆的手法による相制御[3]が報告されている。一方、酸素欠損導入やプロトン挿入のような軽元素の操作は、R サイトドーピングとは異なり低温での可逆的操作が期待できること、加えて電界効果と違って超薄膜を必ずしも必要としないことから最近注目されている[4,5]。今回我々は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をフッ素源とし、NdNiO₃ 薄膜への可逆的なフッ素の導入・脱離に成功した。その結果、室温で 10⁶ 倍以上の巨大な抵抗変化を見出したので報告する。

【実験手法】膜厚 70 nm の NdNiO₃ 薄膜は SrTiO₃ (STO) (001) 基板上にパルスレーザー堆積法によって作製した。基板温度と酸素分圧はそれぞれ 650 °C, 100 mTorr とした。as-grown 膜を PVDF ペレットと共にアルゴン気流中で加熱することでフッ素導入を行った。一方、試料を酸素中でアニールすることによりフッ素の脱離を試みた。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)により、輸送特性は 4 端子法を用いて測定した。膜中のフッ素量は X 線光電子分光及び弾性反跳粒子検出法で定量した。

【結果と考察】図 1 に as-grown 膜、350 °C で 24 時間フッ素化した膜、フッ素化後に酸素中で 450 °C, 5 時間アニールした膜の XRD 2θ-θ パターンを示す。フッ素導入により NdNiO_{3-x}F_x (x ≈ 1.0) が得られ、薄膜の 002 ピークが低角側にシフトするとともに、膜が黒色から無色透明に変化した。一方、本薄膜を酸素中でアニールしたところ、ピーク位置が高角側へと戻り、色も黒色に変化した。これは、酸素アニールにより as-grown と同等の NdNiO₃ へと戻ったことを示している。

輸送特性の測定結果を図 2 にまとめる。as-grown 膜の ρ-T 曲線は約 200 K で温度ヒステリシスを伴う金属―絶縁体転移を示している。一方、フッ素置換後の膜は室温で 10⁴ Ω cm 以上の高い絶縁性を示した。さらに酸素アニールすると電気抵抗は指数関数的に減少した(挿入図)。5 時間のアニール後には as-grown 膜と同等の導電性が回復した。この結果は、フッ素の可逆的脱挿入によって薄膜の電気伝導性に巨大な変化を引き起こせることを示している。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 15H05424, 16H06441 の助成と JST-CREST の支援を受けて実施された。

- [1] G. Catalan, *Phase Transitions* **81**, 729 (2008).
 [2] J. García-Muñoz *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 13563 (1995).
 [3] S. Asanuma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142110 (2010).
 [4] J. Shi *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4860 (2014).
 [5] L. Wang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 9769 (2016).

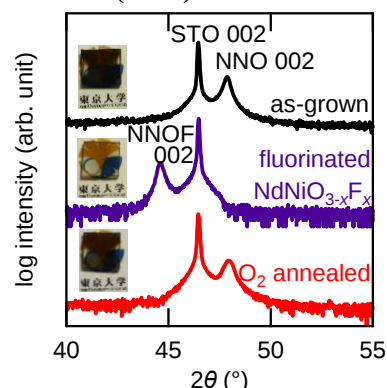


Figure 1 XRD 2θ-θ patterns of as-grown, 24-h fluorinated, and oxygen-annealed (450 °C for 5 h) films.

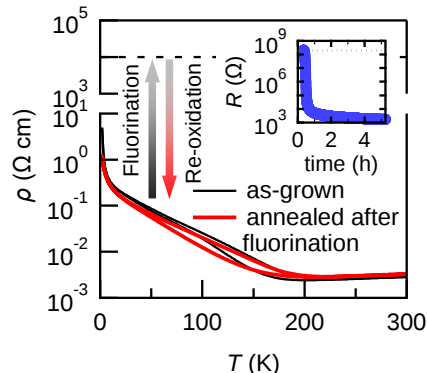


Figure 2. Electrical resistivity versus temperature plots of as-grown film and oxygen-annealed film after fluorination. Inset shows electrical resistance measured *in situ* during oxygen annealing.