

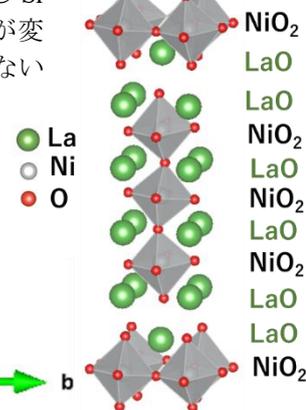
不純物ドーピングされた層状 La-Ni-O 系薄膜の PLD 作製と導電特性

Structure and property characterization of impurity-doped layered La-Ni-O thin films fabricated by PLD and post-annealing

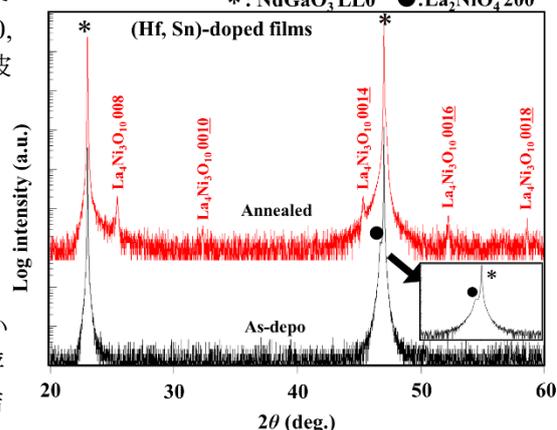
東工大物質理工¹, (株)豊島製作所², 神奈川県産技総研³○堀松 芳樹¹, 生田 貴大¹, 土嶺 信男², 岩谷 幸作², 金子 智^{3,1}, 松田 晃史¹, 吉本 護¹Tokyo Tech. Materials¹, TOSHIMA Manu. Co., Ltd.², KISTEC³○Y. Horimatsu¹, T. Ikuta¹, N. Tsuchimine², K. Iwatani², S. Kaneko^{3,1}, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: horimatsu.y.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 構造をとり混合イオン電子伝導性特性のために、幅広い応用に関心が高まっている[1]。たとえば、 La_2NiO_4 ($n=1, \text{Ni}^{2+}$)は Mott-Hubbard 型半導体であり過剰酸素によって金属的導電性をもつことが知られている[2]。また $n=2$ 以上についても研究例があり、Ni イオン価数と結晶相の制御による電子構造と電子機能の制御について、たとえば La_2NiO_4 において La に対し Sr をドーピング、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.8}$ において La に対して Ca をドーピングすることで導電性が変化することが知られている[3,4]。さらに、不純物ドーピングの例は見られないが、Fig. 1 に示す $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($n=3, \text{Ni}^{2.67+}$)は酸素欠損導入により金属—絶縁体相転移を示す報告があり[5]、酸素欠損型 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ の燃料電池やセンサー応用も研究がなされてきた[1]。一方で、エピタキシャル薄膜合成することによる固有物性評価、界面歪に起因するバルクと異なる電子状態や物性の発現が期待されるが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ のエピタキシャル薄膜に関する研究は少なく、我々の知る限りドーピングの報告は見られない。本研究では、不純物ドーピング層状ペロブスカイト型 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ 薄膜の電子機能制御を目的として、PLD 合成および雰囲気制御下におけるポストアニーリング、Ni 価数制御および価数 4+ の元素による La³⁺置換が、 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 薄膜の構造と特性に与える影響を検討した。

Fig. 1 Crystal Structure model of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.*: NdGaO_3 LL0 ●: La_2NiO_4 200

【実験と結果】本研究では電子機能制御を目的として Hf と Sn を共ドーピングした $\text{La}_{4-x}(\text{Hf}_{x/4}, \text{Sn}_{x/4})\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$)焼結体ターゲットと KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)を用いた PLD 法により、ステップ処理をした NdGaO_3 (110)基板上に層状 La-Ni-O 系薄膜を作製した。作製条件は酸素圧を 10 Pa、基板温度を 700 ~ 750°C、レーザー強度を $\sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ とした。さらに成膜した薄膜を Ni の価数制御および結晶成長を目的として大気圧 O_2 ガス(6N)フロー中でのポストアニール(950°C, 2h)を行った。得られた薄膜($t \sim 100 \text{ nm}$)について結晶相、結晶配向性を XRD および RHEED により評価した。Fig. 2 に示す薄膜($x = 0.05$)の XRD $2\theta/\omega$ 測定結果から成膜直後では La_2NiO_4 の回折が確認された。一方、酸素フローアニールを行ったところ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の c 軸配向を示唆する回折が確認された (ICDD:01-070-5844)。また、RHEED では面内異方性を示す 2 種類の streak パターンも観察された。講演では、より詳細な X 線構造解析、不純物ドーピングの有無による導電性への影響についても議論する。

Fig. 2 XRD $2\theta/\omega$ patterns of La-Ni-O thin films ($x = 0.05$) as grown on NdGaO_3 (110) substrates and after post-annealing at 950°C in O_2 flow.

- [1] K.-T. Wu *et al.*, *J. Mater. Chem. A.*, **5**, (2017), 9003. [2] Y. Takeda *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **25**, (1989), 293.
 [3] R. J. Cava *et al.*, *Phys. Rev. B* **43** (1990), 1229 [4] S.A. Nedilko *et al.*, *J. A. Compd.*, **367** (2004), 251
 [5] V. Pardo *et al.*, *Phys. Rev. B* **83** (2011), 24518. [6] Junjie Zhang *et al.*, *PNAS.*, **113** (2016), 8945