# 不純物ドープ層状 La-Ni-O 系薄膜の PLD 合成および構造・特性評価

### Influence of impurity doping on structure and property of

## PLD-grown layered La-Ni-O system thin films

## 東工大物質理工1,(株)豊島製作所2,神奈川県産技総研3

### ○(M1) 堀松 芳樹<sup>1</sup>, 伊藤 翔陽<sup>1</sup>, 土嶺 信男<sup>2</sup>, 金子 智<sup>3,1</sup>, 松田 晃史<sup>1</sup>, 吉本 護<sup>1</sup>

### Tokyo Tech. Materials<sup>1</sup>, TOSHIMA Manu. Co., Ltd.<sup>2</sup>, KISTEC<sup>3</sup>

### °Y. Horimatsu<sup>1</sup>, S. Ito<sup>1</sup>, N. Tsuchimine<sup>2</sup>, S. Kaneko<sup>3, 1</sup>, A. Matsuda<sup>1</sup>, M. Yoshimoto<sup>1</sup>

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 (La<sub>n+1</sub>Ni<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)は, Ruddlesden Popper 構造をとり単位胞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, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (n=1, Ni<sup>2+</sup>)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[1]。また、Fig. 1(a)に 示す La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (n=2, Ni<sup>2.5+</sup>)は酸素欠損導入により金属一絶縁体相転移を示す一方, Fig. 1(b)に示す La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ni<sup>1.5+</sup>)は NiO<sub>2</sub> 平面四角形を層内に形成し絶縁体となる[2]。これらの物性から La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7.8</sub> は固 体酸化物形燃料電池としても研究がなされてきた。一方で、薄膜化することでエピタキシャル合成に よる固有物性評価や、基板と薄膜の格子定数の差に起因する界面歪によりバルク材料と異なる電子状 態と物性が現れることが考えられるが、報告は少ない[3]。さらに、La-Ni-O 系薄膜は Ni イオンの価数 と結晶相の制御により電子構造の変化や新規な電子機能、たとえば La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> において、La 層にドープ された電子が NiO<sub>2</sub> 層でキャリアとなることで La<sub>2.x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> と類似する結晶構造を持つことから、超伝 導などの発現も期待できる[1]。本研究では層状ペロブスカイト型 La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7.8</sub> への不純物ドープによる 新規電子機能探索を目的として、合成条件に加えて価数 4+の元素による La<sup>3+</sup>置換が、La<sub>n+1</sub>Ni<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> 薄 膜の構造と特性に与える影響を検討した。

【実験と結果】KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)と共ドープされた La<sub>3-x</sub>(Hf<sub>x/3</sub>, Ce<sub>x/3</sub>, Sn<sub>x/3</sub>)Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0, 0.15, 0.3)焼結体ターゲットを用いた PLD 法により、NdGaO<sub>3</sub> (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 750°C、レーザー強度を ~1.0 J/cm<sup>2</sup>とした。得ら れた薄膜 (t = ~50 nm)について結晶配向性を RHEED および XRD により評価した。また、導電率一温 度特性 (ρ-T)を直流四端子法により測定した。Fig. 2 に示す薄膜 (x = 0.15)の XRD 2θ/ω の測定結果から La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> および La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> に起因する回折が見られることから、二つの相が混在する複合酸化物薄膜と なったことが示唆された。一方、RHEED 像では ring パターンと面内異方性を示す streak パターンも観 察されたことから一部がエピタキシャル配向していることが分かった。Fig. 3 の ρ-T 測定結果では半導 体的挙動がみられ、ドープ量を増やすと抵抗率が下がる傾向も確認された。化学量論比の La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> は 金属的挙動を示すことから[4]、得られた薄膜では La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> が主相と考えられ、La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7-8</sub>の合成に対し てはより高い酸素分圧の制御が重要であるとわかった。当日は高温成膜に加え、大気圧酸素フロー中 での熱処理やドープ量の変化による、導電性への影響についても議論する。





Fig. 2 XRD 2θ/ω pattern of La-Ni-O thin film (x = 0.15) on NdGaO<sub>3</sub> after pulsed laser deposition.

Y. Takeda *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **25**, (1989), 293.
 Junjie Zhang *et al.*, *PNAS.*, **113** (2016), 8945.

[2] V. Pardo *et al.*, *Phys. Rev.* B **83** (2011), 24518.
[4] Z. Zhang *et al.*, *JSSC* **108**, (1994), 402-409.

Fig. 3 Electrical resistivities of La-Ni-O thin film (x = 0.15).