

NaClO 溶液の酸化作用を利用した菱面体晶 LaCuO_3 薄膜の作製

Fabrication of rhombohedral LaCuO_3 thin films using the oxidation effect of NaClO solution

産総研、浅沼 周太郎

AIST, S. Asanuma

E-mail: shutaro-asanuma@aist.go.jp

【研究背景】 CuO_2 面を含む $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$ (LSCO)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BSCCO) 等の層状ペロブスカイト構造を持つ銅酸化物が超伝導を示すことから盛んに研究された一方で、似た構造でありながらペロブスカイト構造の RCuO_3 (R: 希土類) についての研究は限定されており、超伝導を示したという報告もこれまでのところない。 RCuO_3 に関する研究が少ない一番の理由は、化学量論的組成のバルクの RCuO_3 の焼成には 200 気圧以上の高圧 O_2 雰囲気が必要で試料の焼成が容易でないことである。その結果、高温超伝導銅酸化物に近い構造を持つという興味深い物質でありながら、これまで $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) に関する報告と PrCuO_3 、 NdCuO_3 に関する報告が数報あるのみである。バルクの $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) については、 $0 \leq \delta < 0.2$ では焼成時の O_2 圧力に応じて菱面体晶もしくは正方晶となることが知られており、 $0.2 \leq \delta < 0.4$ では単斜晶、 $0.4 \leq \delta \leq 0.5$ では斜方晶となることが報告されている。電気的な特性については、菱面体晶及び斜方晶の時は半導体的、正方晶及び単斜晶の時は金属的な性質を示すことが報告されている。バルクに限定せず薄膜にまで広げれば、パルスレーザーデポジション (PLD) 法等の成膜技術を用いることで高圧 O_2 雰囲気を用いなくても $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 薄膜を成膜出来ることが報告されている。しかし、この方法で成膜可能なのは $0.2 \leq \delta \leq 0.5$ の $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ のみであり、 $0 \leq \delta < 0.2$ の化学量論的組成に近い $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ についてはまだ作製出来ていなかった。

一方、近年、NaClO 溶液の酸化作用を用いて $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 等の酸素欠陥の多いペロブスカイト酸化物薄膜を酸化することで化学量論的組成に近い薄膜を作製出来ることを示す研究が報告されている。

【研究目的】高圧 O_2 雰囲気を用いずに化学量論的組成に近い RCuO_3 の作製が可能になれば、 RCuO_3 を作製するハードルが下がり、 RCuO_3 に関する研究が進むと考えられる。これらのことを踏まえ、本研究では、高圧 O_2 雰囲気を用いずに $0 \leq \delta < 0.2$ の $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 薄膜を作製することを目的として NaClO 溶液を用いて $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 薄膜の酸化を試みる実験を行った。

【実験方法】PLD 法を用いて $\text{SrTiO}_3(001)$ 、 $\text{LaAlO}_3(001)$ 、LSAT(001) 基板上に $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 薄膜を酸素圧 150 mTorr、基板温度 400 °C で成膜した。その後、それらの薄膜を濃度 1% 及び 3% の NaClO 溶液に漬け、室温及び 80 °C で 4 時間から 120 時間酸化させた。それぞれの試料について X 線回折を用いて構造解析を行うと共に物理特性測定システム (PPMS) を用いて抵抗率の温度依存性を測定した。また、LSAT(001) 基板上に成膜し、1% の NaClO 溶液で 72 時間酸化させた試料の断面を HAADF-STEM で観察し、極微電子線回折で薄膜の基板に近い部位と表面に近い部位の構造解析を行った。

【実験結果】Figure 1 に LSAT(001) 基板上に成膜した膜厚 60 nm の $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 薄膜を温度 80 °C 濃度 1% の NaClO 溶液に漬けて酸化させた際の抵抗率の温度依存性の時間変化を示す。酸化時間に応じて電気特性が半導体的 (0 時間) → 金属的 (48 時間) → 半導体的 (72 時間) と変化していることが分かる。これは酸素欠陥量 δ の変化に応じて斜方晶 → 単斜晶 → 菱面体晶と変化していることに対応する。Figure 2(a) に、上記の HAADF-STEM 像を、(b) に Figure 2(a) 中の * の点における極微電子線回折像を示す。この回折像はこの位置におけるペロブスカイト構造が菱面体晶であることを示しており、NaClO 溶液を用いた酸化で半導体的な特性を示す菱面体晶 LaCuO_3 が形成されたことを示している。

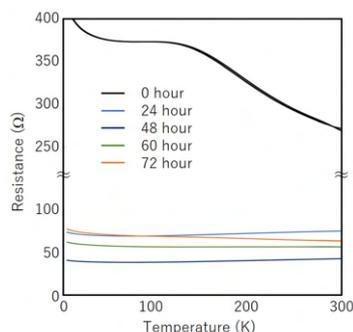


Figure 1 Temperature dependence of resistivity of $\text{LaCuO}_{3-\delta}$

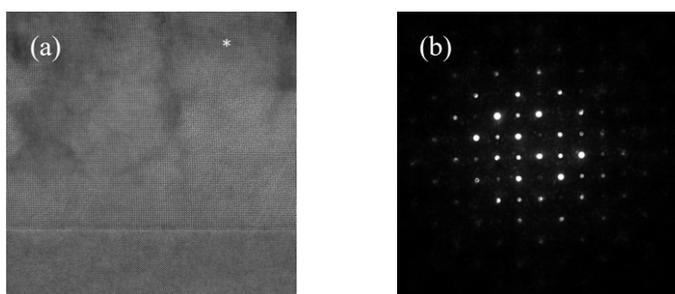


Figure 2 (a) HAADF-STEM image of 72 hour NaClO soaked $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ (b) Nano Beam electron Diffraction image at * point