

異原子価ドーピング層状 La-Ni-O 系エピタキシャル薄膜の PLD 合成および特性評価

PLD synthesis and characterization of aliovalent-doped layered La-Ni-O system epitaxial films

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²

○(M2)久富 翔平¹, 後藤 祐己¹, 大賀 友瑛¹, 金子 智^{2,1}, 吉本 護¹, 松田 晃史¹

Tokyo Tech. Materials¹, KISTEC²

○Shohei Hisatomi¹, Y. Goto¹, T. Oga¹, S. Kaneko^{2,1}, M. Yoshimoto¹, A. Matsuda¹

E-mail: hisatomi.s.aa@m.titech.ac.jp

【はじめに】La-Ni-O 系の層状ニッケル酸ランタンは $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3,\dots,\infty$) で示され、 n 個の連続したペロブスカイト層 (LaNiO_3) $_n$ と岩塩層 (LaO) が交互に積み重なった構造を有している。その混合イオン電子伝導特性により、固体酸化物燃料電池やガスセンサーなど様々な応用が期待されているほか、銅系酸化物超伝導体に類似した構造をもつことから超伝導の発現も期待されている[1]。 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ではその構造に起因した電子構造と物性の制御を見出すため、エピタキシャル薄膜の合成や異原子価ドーピングによる Ni イオン価数制御、結晶相制御に関する研究が行われてきている。たとえば、 La^{3+} に対して La_2NiO_4 ($n=1, \text{Ni}^{2+}$) と LaNiO_3 ($n=\infty, \text{Ni}^{3+}$) において Sr^{2+} ドープ、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ($n=2, \text{Ni}^{2.5+}$) において Ca^{2+} ドープすることで導電性が変化することが報告されている[2-4]。一方で、多層型結晶 ($n \geq 3$) においては酸素欠損による金属-絶縁体相転移などの研究もなされてきたが、エピタキシャル薄膜やドーピングに関する報告例は少なく、薄膜合成や導電特性に関する知見が求められている[5,6]。本研究では、異原子価ドーピングされた $n \geq 3$ の層状ペロブスカイト型 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の電子機能制御を目的として、エピタキシャル薄膜合成と、4 価イオンによる La^{3+} 置換、および Ni 価数制御が薄膜の構造および導電性におよぼす影響について検討した。

【実験と結果】本研究では Hf と Sn を共ドーピングした $\text{La}_{4-x}(\text{Hf}_{x/2}, \text{Sn}_{x/2})\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($x=0, 0.05$) 焼結体ターゲットおよび KrF エキシマレーザー ($\lambda=248 \text{ nm}$) を用いた PLD 法により、La-Ni-O 系薄膜を原子ステップ $\text{NdGaO}_3(110)$ 基板上に作製した。レーザー条件は $E \sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ および $f=1-8 \text{ Hz}$ とし、成膜中の酸素圧と基板温度は、それぞれ $1-100 \text{ Pa}$ および 700°C とした。その後、 O_2 フロー中 (1 atm , 950°C , 10 h) で熱処理を行った。Fig. 1 に得られた堆積直後の薄膜の XRD 測定の結果を示す。Fig. 1(a) の $2\theta/\omega$ スキャンにおいて粉末回折強度も比較的高い $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 008, 0014, 0016 回折ピークがみられ、 c 軸配向成長が示唆された。また、Fig. 1(b) の ϕ スキャンにおいて基板に対して 45° 回転した面内 4 回対称性が明瞭にみられており、作製した薄膜と $\text{NdGaO}_3(110)$ 基板とのエピタキシャル方位関係は $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(001)[110]/\text{NdGaO}_3(110)[001]$ であった。一方で、0014 回折ピークが低角度側へ広がっていたことから、界面などに $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が形成されている可能性も示唆された。得られたエピタキシャル薄膜は直流四探針測定において $\rho=8.9 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ の抵抗率を示した。講演では得られた薄膜の、より詳細な構造解析とアニール、ドーパントの影響についても報告する。

[1] Y. Adachi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, (2019), 7077

[2] M. Kawai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009), 082102

[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

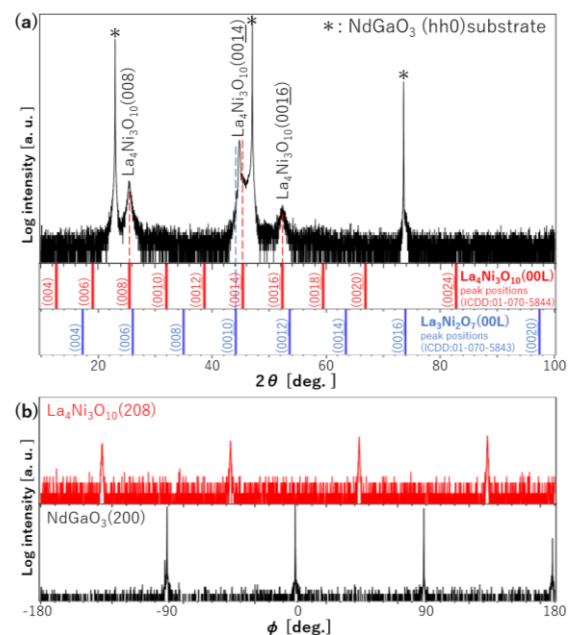


Fig. 1 (a)XRD $2\theta/\omega$ scan, and (b) ϕ scans of the doped La-Ni-O thin film ($x=0.05$) as grown on $\text{NdGaO}_3(110)$ substrate at 700°C in 10 Pa O_2 .