

PLD 法による $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ エピタキシャル薄膜合成と 異原子価ドーピングの影響

$\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ epitaxial thin films synthesis by PLD method and effect of aliovalent doping

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²

○(M1) 後藤 祐己¹, 久富 翔平¹, 大賀 友瑛¹, 金子 智^{2,1}, 吉本 護¹, 松田 晃史¹

Tokyo Tech¹, KISTEC²

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

E-mail: goto.y.aq@m.titech.ac.jp

【はじめに】 Ruddlesden-Popper (RP)構造をとるニッケル酸ランタン($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$)は、連続した n 個のペロブスカイト型 LaNiO_3 層と岩塩型 LaO 層 が交互に積み重なる構造をもつ層状複酸化物である(Fig. 1)。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ($n=2$)や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$)は、そのイオン・電子伝導性から燃料電池やガスセンサなどへの応用が研究されており、Cu 系層状酸化物と類似した構造から超伝導の発現も期待される[1]。 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の物性はペロブスカイト層の数により変化し、たとえば La_2NiO_4 ($n=1$, Ni^{2+}) は過剰酸素による金属的導電性を示し[2]、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ($n=2$, $\text{Ni}^{2.5+}$)は酸素欠損により金属-絶縁体相転移を示す[3]。すなわち、Ni イオン価数や電子状態変化を伴い、2 族イオンによる La^{3+} 置換なども研究されてきた[4]。一方、 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n \geq 2$)エピタキシャル薄膜に関する報告は少なく、その薄膜合成や高配向膜を用いた導電特性制御、また構造との相関に関する知見が求められている[5]。本研究では、 $n \geq 2$ の RP 型ニッケル酸ランタン薄膜の電子機能制御を目的として、 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 相エピタキシャル薄膜の PLD 合成および異原子価ドーピングによる構造と特性変化を検討した。

【実験と結果】 薄膜は KrF エキシマレーザー($\lambda=248$ nm、 $d \sim 20$ ns)および $\text{La}_{4-x}(\text{Hf}_{x/2}, \text{Sn}_{x/2})\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($x=0, 0.05$)焼結体ターゲットを用いた PLD 法により、 LaAlO_3 (100)基板上に作製した。ここでは、Hf と Sn を共ドーブした。レーザー強度および繰り返し周波数をそれぞれ $E \sim 1.0$ J/cm², $f = 3\text{--}10$ Hz とし、酸素圧 10 Pa、基板温度 500–680°Cにおいて成膜した。得られた薄膜($t \sim 40$ nm)の構造は RHEED および XRD により解析し、表面形状は AFM を用いて観察した。また、導電率-温度特性を直流四端子法により測定した。Fig. 2 に示す XRD 測定の結果から pure、doped いずれの薄膜(680°C、3 Hz で堆積)も $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の c 軸ピークに起因する回折(●)が見られたが、(Hf, Sn)ドーブ膜では、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 0010 回折の高角度側に高次相である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の形成を示唆する回折ピーク(■)が見られた。(Hf, Sn)共ドーブ薄膜では相対的に La/Ni 比が低減しており、ここではドーパントが Ni サイトおよび格子間に導入されたと考えられる。また、RHEED 観察において面内 45°ごとに 2 種の streak 像が交互に観察されたことから、面内 4 回対称性をもってエピタキシャル成長したことが分かった。講演では、エピタキシャル薄膜のより詳細な構造解析に加え、ドーパントやポストアニールの効果についても報告する。

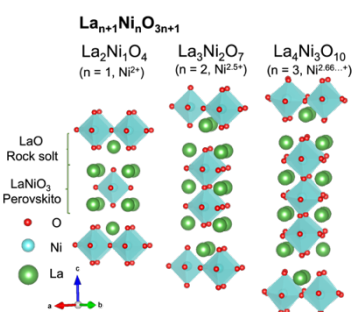


Fig. 1 Crystal structures and Ni valences of $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$ and 3).

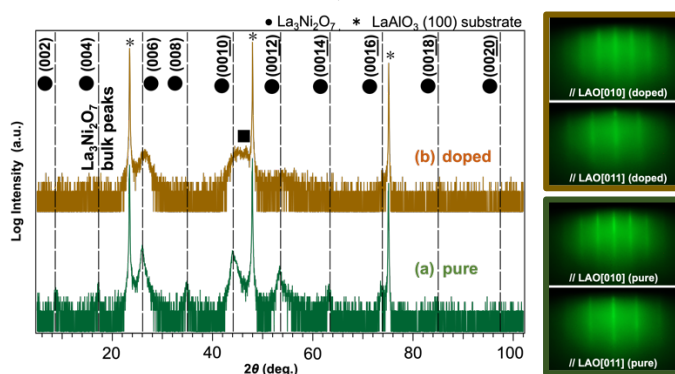


Fig. 2 XRD ($2\theta/\omega$) and RHEED patterns of (a) pure and (b) (Hf, Sn)-doped thin films grown on LaAlO_3 substrates by PLD at 680°C in 10 Pa O_2 .

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

[3] V. Pardo *et al.*, *Phys. Rev. B* **83** (2011), 24518.

[5] J. Zhang *et al.*, *PNAS*, **113** (2016), 8945.

[2] Y. Takeda *et al.*, *Mat. Res. Bull.* **25** (1990), 293.

[4] S. A. Nediko *et al.*, *J. A. Compd.* **367** (2004), 251.