

MOD 法による RECoO₃系薄膜の作製と物性評価

平成 24 年度入学 藤代・内藤研究室 20212045 仲保雄平

1. Introduction

ペロブスカイト型 Co 酸化物 RECoO₃(RE=希土類元素)では温度の上昇に従い、Co³⁺イオンのスピニ状態が低スピニ(LS)から中間スピニ(IS)または高スピニ(HS)状態へと変化するスピニクロスオーバー現象が発現する。これは各スピニ状態間のエネルギー差 dE が小さいことを示し、結晶構造を歪ませ dE を変化させることでスピニ状態を制御できる。特に Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃は約 90 K でスピニ状態(SS)転移に起因した金属絶縁体(MI)転移が一次相転移的に生じる MI-SS 転移を発現する。さらに MI-SS 転移温度 T_{MI-SS} は (Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO₃系の(Pr_{1-y}RE_y)サイトの平均イオン半径や Ca 置換量による構造歪みに依存する。また T_{MI-SS} は静水圧を加えることで上昇することが報告されている。詳細な転移メカニズムを解明するには、単結晶における物性を評価する必要があるが作製された報告はない。薄膜の物理的性質は成長方法や基板と薄膜の格子ミスマッチによる構造歪みに依存する。この歪みは膜厚や基板と薄膜の格子定数の調整により制御が可能である。格子ミスマッチによって薄膜の面内に生じる疑似的な引張または圧縮応力は T_{MI-SS} への影響を期待できる。本研究では Pulsed laser deposition (PLD)法で単結晶薄膜(~ 200 nm)作製を行った。しかし、より詳細な転移メカニズムの解明のために厚膜($\sim 1 \mu\text{m}$)における物性を評価する必要がある。そこで Metal organic deposition (MOD)法に着目した。MOD 法は膜厚の制御が容易であり、複雑な装置が不要であり製作コストが低いなどの利点があることから関心が寄せられている。

本研究では、MOD 法によりバルクと PLD 薄膜の中間的位置づけとなる(Pr_{0.9}Y_{0.1})_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃(PYCCO)厚膜試料を作製し、格子定数の異なるさまざまな基板(SrTiO₃, SrLaAlO₄, LaAlO₃, LSAT)上にエピタキシャル成長させ、格子ミスマッチにより生じる疑似圧力下での構造評価と物性評価を行った。

2. Experimental

PYCCO 薄膜は MOD 法で作製した。出発溶液は化学量論比で秤量した CoCl₂ · 6H₂O, PrCl · 7H₂O, CaCl₂, Y(NO₃)₃ · 6H₂O を蒸留水に溶解し混合した。キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸を、粘性剤としてポリエチレンイミンを混合した。この水溶液を(001)単結晶基板上に 3000 rpm、20 sec でスピニコートした。蒸留水を取り除くために 100°C で 10 min 大気中で乾燥させ、有機物を分解するために 400°C で 30 min 大気中で仮焼きを行った。本焼きは 800°C で 30 min 酸素中で行った。

構造評価は X 線回折(XRD)法と走査型電子顕微鏡(SEM)観察で評価した。物性評価は直流 4 端子法を用いて 10 K ~ 300 K の温度範囲で電気抵抗率を測定した。また膜厚は、理論密度に基板の面積を乗算した値で成膜前後の基板の重量差を除算して求めた。

3. Result and discussion

3.1 Crystallinity and morphology of the film

図 1 に STO 基板、SLAO 基板に成膜した PYCCO 薄膜の XRD

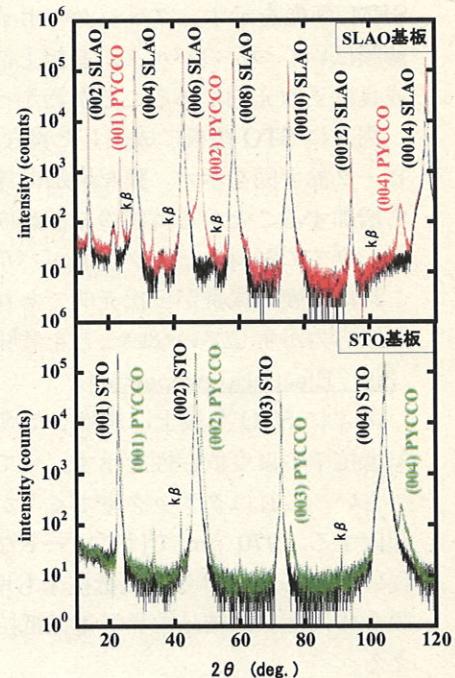


図 1 STO 基板、SLAO 基板における PYCCO 薄膜の XRD パターン

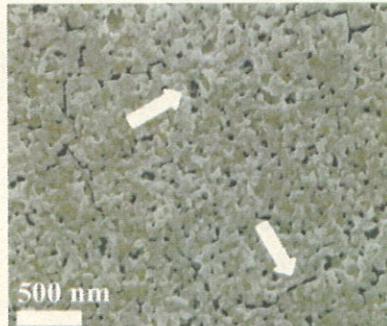


図 2 STO 基板上に成膜した
膜厚 60 nm の PYCCO 薄膜の SEM 画像

パターンを示す。格子ミスマッチは $\sigma = (C_{\text{bulk}} - C_{\text{sub}})/C_{\text{sub}}$ で計算され、 C_{sub} は基板の格子定数、 C_{bulk} は PYCCO バルクの格子定数である。STO 基板($\sigma = -3.279\%$)、LAST 基板($\sigma = -2.353\%$)、LAO 基板($\sigma = -0.344\%$)では格子ミスマッチがマイナスになるため薄膜に面内引張応力が生じ、SLAO 基板($\sigma = +0.559\%$)ではプラスとなり薄膜に面内圧縮応力が生じる。明確な(00 ℓ)ピークが得られたことから PYCCO 薄膜は c 軸配向膜であることがわかる。STO 基板上に成膜したものは基板のピーク位置よりも薄膜のピーク位置が高角側にあることからも薄膜には面内引張応力が生じることが期待できる。

図 2 に STO 基板上に成膜した膜厚 60 nm の PYCCO 薄膜の SEM 画像を示す。クラックやボイドが多く確認できることから薄膜はいくつかのバルクが基板上に乗っているような状態であり、成長は三次元的であることがわかった。

図 3 に STO 基板に成膜した異なる膜厚の PYCCO 薄膜の(002)ピーク拡大図を示す。膜厚増加に伴い PYCCO 薄膜のピーク強度も増加することから薄膜の結晶配向性が向上していると考えられる。全ての試料のピーク位置がバルクのピーク位置と一致した。これは薄膜の成長が三次元的であり、格子ミスマッチによる面内疑似応力が生じていないことを意味する。

3.2 Electrical properties

図 4 に STO 基板上に成膜した異なる膜厚の PYCCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。全ての試料で電気抵抗率の変化が小さい。これはクラックやボイドが多いため結晶性が低いことに起因する。970 nm ではブロードな転移を発現した。膜厚増加に従い 300 K における電気抵抗率も増加した。厚膜化することで薄膜全体に生じた結晶粒界が電気抵抗率に影響を及ぼしていると考える。

図 5 に異なる基板に成膜した PYCCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。全ての試料で転移は確認されなかった。格子ミスマッチの絶対値が増加するに従って 300 K における電気抵抗率も増加する傾向にある。すなわち格子ミスマッチによる疑似圧力が CoO_6 八面体構造を歪ませ電気抵抗率に影響を及ぼしていることが明らかである。よって疑似圧力は基板と薄膜の界面にのみ生じていることがわかった。

4. Conclusion

本研究では MOD 法を用いて 4 種類の異なる格子定数の単結晶基板上に c 軸配向 PYCCO 薄膜の作製に成功した。しかし格子ミスマッチによる疑似圧力は基板と薄膜の界面にのみ生じており、薄膜の成長は三次元的であることがわかった。厚膜化することで結晶配向性が向上したが、クラックやボイドの形成などといった膜構造変化とは対応していないため、結晶配向性と膜構造とは相互関連性が小さい。薄膜は三次元的成長であるが、クラックやボイドが多いため結晶性、充填率が低く転移が生じないと考える。

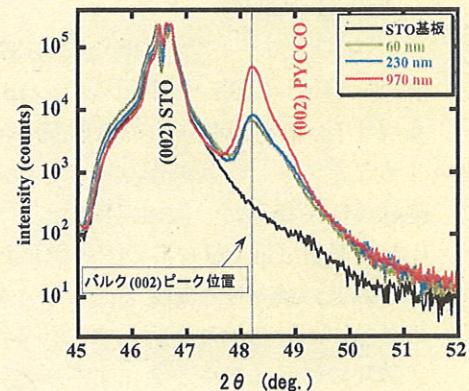


図 3 異なる膜厚の PYCCO/STO の(002)ピーク拡大図

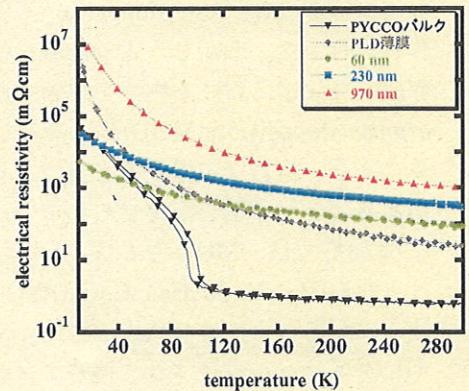


図 4 異なる膜厚の PYCCO/STO の電気抵抗率の温度依存性

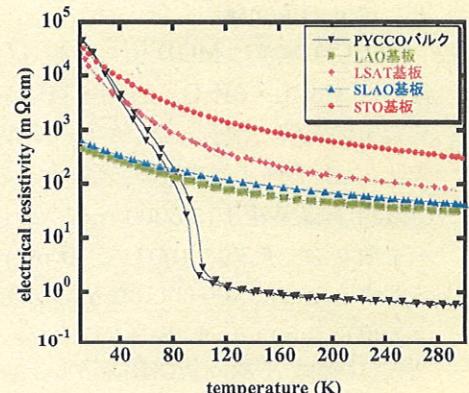


図 5 異なる基板上の PYCCO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性