

MOD法によるRENiO₃系薄膜の作製と金属-絶縁体転移

平成 24 年度入学 藤代・内藤研究室 20212042 照井 茜

1. Introduction

強相関電子系であるペロブスカイト型ニッケル酸化物 RENiO₃(RE=希土類金属)は RE=La を除いて、バンド制御型の金属絶縁体(MI)転移を示す。RENiO₃のMI転移の原理は、温度上昇に伴い、転移温度で生じる構造相転移に起因する。構造相転移により転移温度以下で NiO₆八面体が歪み、Ni-O-Ni 結合角 $\theta_{\text{Ni-O-Ni}}$ が減少することで Ni 3d 軌道と O 2p 軌道のバンド幅が狭まり絶縁体化する。RENiO₃の中で PrNiO₃(PNO)は最もバンド幅の広い物質であり、PNOバルクのMI転移温度(T_{MI})は135 Kを示す。バルクの T_{MI} はイオン半径の変化、外部静水圧の印加により $\theta_{\text{Ni-O-Ni}}$ が変化するため制御できると報告されている。つまり、 T_{MI} は $\theta_{\text{Ni-O-Ni}}$ に強く依存していることを示唆しており、 $\theta_{\text{Ni-O-Ni}}$ を180°に近づけることで、金属状態を安定化させ、 T_{MI} が低温側へシフトする。単結晶薄膜の場合も同様に、基板と薄膜の格子ミスマッチによる疑似面内圧力が、 $\theta_{\text{Ni-O-Ni}}$ に影響を及ぼすため T_{MI} に影響を与えることが報告されている。しかし、膜厚変化による T_{MI} の変化については報告されていない。そのため、膜厚を自由に換えられ様々な形状に対して容易に薄膜作製ができるMOD(Metal organic deposition)法を用いて、膜厚変化に対する物性評価をする必要がある。

本研究では、MOD法でPNO薄膜を異なる格子定数の4種の単結晶基板上に作製し、膜厚変化による物性評価を行った。

2. Experimental

PNO薄膜は、MOD法により作製した。MOD溶液は、金属塩化物粉末($\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)に蒸留水、分散剤(エチレンジアミン四酢酸)、粘性剤(ポリエチレンジアミン)を混合して作製した。このMOD溶液を(001)単結晶基板(LaSrAlO_4 (SLAO), LaAlO_3 (LAO), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT), SrTiO_3 (STO))上にスピコート法(500 rpm 2 s, 3000 rpm 30 s \times 5回)により塗布した。その後、120°C 3 min 乾燥を行った。有機成分を分解させるために、仮焼きを大気中 400°C で 30 min 行い、所定の膜厚を得るため、コーティング-乾燥-仮焼きを2-10回繰返し行った。膜の結晶化のため、本焼きを酸素雰囲気中 800°C で 30 min で行った。

格子ミスマッチは $\epsilon = (\alpha_b - \alpha_s) / \alpha_s$ で定義され、 α_b はPNOバルクの格子定数、 α_s は基板の格子定数を示す。PNOバルクの格子定数より大きい格子定数を持つSTO、LSAT基板上に堆積させた膜にはそれぞれ-2.36%、-1.42%の面内引張応力が加わり、小さい格子定数を持つLAO、SLAO基板上に堆積させた膜にはそれぞれ+0.60%、+1.50%の面内圧縮応力が加わると予測できる。構造評価にはX線回折(XRD)法、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。電気抵抗率測定は、直流四端子法を用いて10-300 Kの範囲で測定を行った。

3. Results and Discussion

3.1 構造評価

図1にSTO、SLAO基板上のPNO薄膜のXRD結果を示す。STO、SLAO基板上のPNO薄膜は、全ての(00 l)ピークが確認できるためc軸配向膜と言えるが、Pr₆O₁₁やNiOの不純物ピークも僅かに確認された。また、STO基板上の薄膜のピーク位置はバルクピーク位置より高角側にシフトしたため、面内引張応力が働いたと考

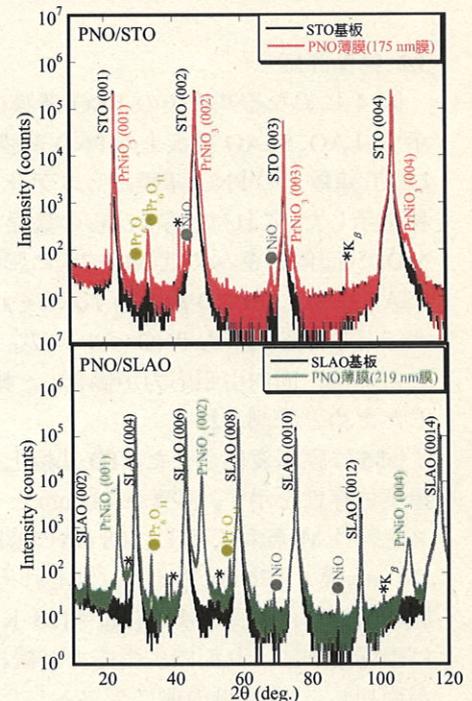


図1: STO、SLAO基板上のPNO薄膜のXRD結果

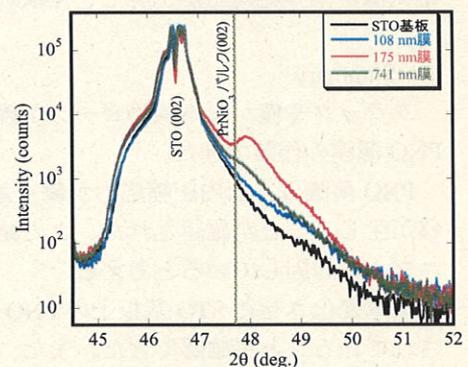


図2: 膜厚変化させたSTO基板上のPNO薄膜のXRD結果((002)ピーク拡大図)

える。一方、SLAO 基板上的薄膜のピーク位置は低角側にシフトしたため、面内圧縮応力が働いたと考える。

図 2 に膜厚変化させた STO 基板上的 PNO 薄膜の XRD 結果 ((002)ピーク拡大)を示す。バルクピーク位置より全ての薄膜のピークが高角側にシフトした。これは面内引張応力が働いたためだと考える。また、膜厚増加により PNO 薄膜のピークがバルク位置に近づいたのは、薄膜に加わる面内引張応力が緩和され、c 軸長が減少したためと考える。

図 3 に膜厚変化させた STO 基板上的 PNO 薄膜の SEM 画像(a: 108 nm 膜, b: 175 nm 膜)を示す。どちらの膜にもクラックがあり、さらに 108 nm 膜には大きな空隙が見られた。これは STO 基板使用による大きな格子ミスマッチが、クラック発生の原因になっていると考える。さらに膜厚を薄くすることで、基板からの疑似圧力がより加わりやすくなり、空隙ができたと考える。

3.2 物性評価

図 4 に異なる基板上的 PNO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。LAO、SLAO 基板上的 PNO 薄膜は金属的挙動を示し、STO、LSAT 基板上的 PNO 薄膜はヒステリシスを伴うブロードな MI 転移を示した。これは、基板からの異なる疑似圧力を加えることで、NiO₆ 八面体が歪み、電気抵抗率に影響を与えたと考える。STO、LSAT 基板上的 PNO 薄膜の T_{MI} はそれぞれ 145 K と 148 K であった。どちらの試料も PNO バルク ($T_{MI}=135$ K) と比べて T_{MI} が上昇したのは、面内引張応力が働き、c 軸長が短くなり $\theta_{Ni-O-Ni}$ が減少したためと予測される。

図 5 に膜厚変化させた STO 基板上的 PNO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。膜厚が 741 nm と 175 nm の薄膜はヒステリシスを伴う MI 転移を示し、108 nm の薄膜は半導体的挙動を示した。741 nm 膜と 176 nm 膜の T_{MI} はそれぞれ 141 K と 145 K だった。膜厚増加に伴い、バルク ($T_{MI}=135$ K) に近い T_{MI} を示した。これは膜厚増加により面内引張応力が緩和され、c 軸長が伸び $\theta_{Ni-O-Ni}$ が増加し、 T_{MI} が低温側にシフトしたためと考える。108 nm 膜は SEM 像の結果より、クラックや空隙があるため結晶性が悪く、電気抵抗率の絶対値が上昇し、半導体的挙動を示したと考える。

4. Summary

クラックや僅かな不純物ピークが確認されたが、MOD 法により 4 種類の単結晶基板に、c 軸配向した PNO 薄膜の作製できた。

PNO 薄膜は、面内圧縮応力が働く基板では金属的挙動を示し、面内引張応力が働く基板では MI 転移が生じることが確認された。この結果から、基板からの疑似圧力による $\theta_{Ni-O-Ni}$ の増減が MI 転移のメカニズムに起因していると考えられる。

膜厚変化させた STO 基板上的 PNO 薄膜は、XRD 測定により膜厚増加と共に基板からの疑似圧力が緩和されていることが確認できた。また、電気抵抗率は膜厚増加に伴い T_{MI} も減少し、バルク値に近づくことが確認された。これらの結果から、膜厚増加により金属状態が安定化することが分かった。

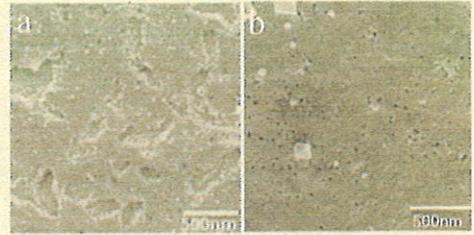


図 3 : STO 基板上的 PNO 薄膜の SEM 画像
(a : 108 nm 膜, b : 175 nm 膜, 倍率 : 30000 倍)

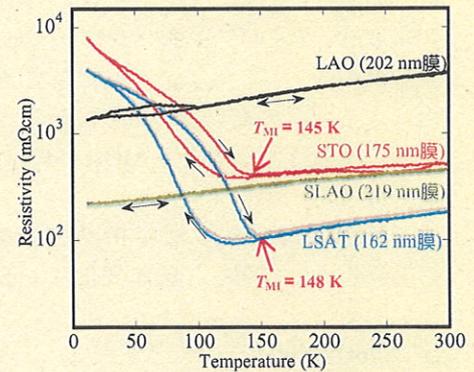


図 4 : 異なる基板上的 PNO 薄膜の
電気抵抗率の温度依存性

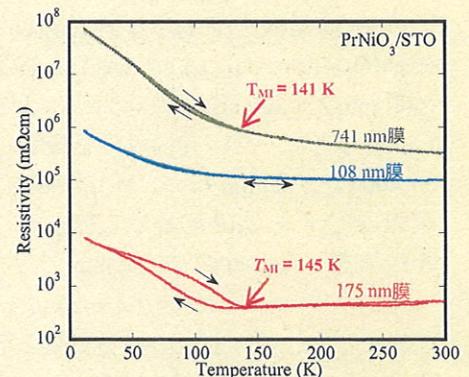


図 5 : 膜厚変化させた STO 基板上的
PNO 薄膜の電気抵抗率の温度依存性