

パルスレーザー蒸着法による $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ 単結晶薄膜の作製と金属絶縁体転移

フロンティア材料機能工学専攻 学籍番号 22214030 野田 裕介

1. Introduction

ペロブスカイト型Co酸化物 $RECoO_3$ 系は、Coイオンのスピントランジットや巨大磁気抵抗などの多くの研究が進められてきた。なかでも、 $(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系は、Co系酸化物の中では唯一、温度の低下により Co^{3+} イオンのスピントランジット（SS）が中間スピントランジット（IS）状態から低スピントランジット（LS）状態へ変化するとき、同時に金属絶縁体（MI）転移を生じる興味深い物性を示す。金属絶縁体転移温度 T_{MI} は、REイオン種や組成x, yの変化、静水圧や磁場の印加で変化することが報告されているが、詳細な転移メカニズムは明らかにされていない。本研究室を含め、多結晶バルク試料により転移温度の変化に関する多くの知見が報告されてきたが、単結晶試料に関する研究報告は世の中には存在しない。そこで本研究では、パルスレーザー蒸着（PLD）法で単結晶基板上に膜厚の異なる $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ エピタキシャル薄膜を作製し、金属絶縁体（MI）転移の出現について、多結晶バルク試料との違いを検討する。また、格子ミスマッチにより生じるエピタキシャル圧力下における物性評価を行うことで、圧力効果についての検討を行う。

2. Experimental

$(Pr_{0.8}Y_{0.2})_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ (PYCCO) 薄膜は、YAG ($\lambda=213$ nm: 第5次高周波) レーザー蒸着装置を使用して(001)配向単結晶 $SrTiO_3$ (STO: $a_{sub}=0.3905$ nm), $(LaAlO_3)_{0.3}(SrLaTaO_6)_{0.7}$ (LSAT: $a_{sub}=0.3868$ nm), $LaAlO_3$ (LAO: $a_{sub}=0.3821$ nm), $SrLaAlO_4$ (SLAO: $a_{sub}=0.3756$ nm, c=1.2636 nm) 基板上に成膜した。成膜に使用した多結晶ターゲットは固相反応法で作製した。過去の実験結果を参考にターゲット組成はCa置換量x=0.4, Y置換量y=0.2で作製した。成膜時の基板温度は600°C、酸素分圧1.0 Torr、成膜時間0.5~4.0 hで成長膜厚を変化させた。作製した薄膜の構造評価は面間及び面内XRD測定、膜厚は触針式微小段差計で測定した。また、EPMA測定より薄膜組成はx=0.3, y=0.125であり、CaとY置換量が共に減少したが、多結晶バルクにおけるMI転移発現組成範囲に含まれていた。電気抵抗率測定 $\rho(T)$ はas-grown薄膜と高圧酸素ガス (2.0 MPa, 600°C, 3.0 h) 下で熱処理した薄膜を直流四端子法により10~300 Kの範囲でcooling, heating測定を行った。

3. Results and discussion

3-1. 構造評価

全ての基板上で不純物相を含まない良質なc軸配向膜が得られた。図1にSLAO基板上に成膜した薄膜（膜厚: 100 nm）のX線回折パターンを示す。ターゲットバルク ($a_{bulk}=0.3775$ nm) と各基板の格子定数の関係から格子ミスマッチ $\varepsilon=(a_{sub}-a_{bulk})/a_{sub}$ を求めた結果、STOで+3.3%, LSATで+2.4%, LAOで+0.4%となり薄膜の面内に引張応力（面間格子定数が減少）が加わり、一方で、SLAOは-0.5%となり面内に圧縮応力（面間格子定数が増加）が加わることが予想できる。図2にSLAO基板上で膜厚を変化させた薄膜(002)面ピークの拡大図を示す。薄膜ピークがバルクピーク位置よりも低角側にあることから、薄膜に面内圧縮応力が

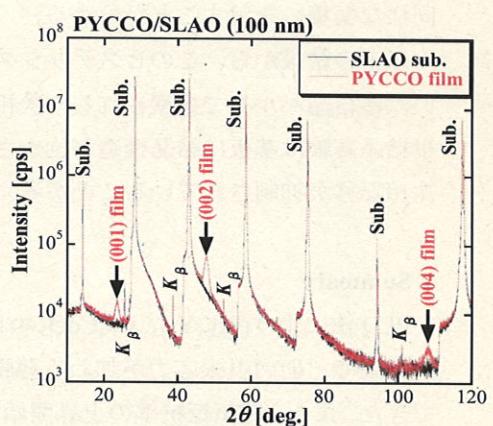


図 1. SLAO 基板上薄膜の XRD パターン

加わり、c軸長が伸びていることが確認できる。さらに、膜厚増加に伴いピークが高角側へシフトしバルクの格子定数に近づくことから、面内圧力が緩和されることが分かる。また、面内XRD測定により、4回対称を有する面内配向を確認した。すなわち、PYCCO薄膜がエピタキシャル成長していることが確認できた。

3.2. 電気抵抗率（基板依存性）

図3に各基板上のas-grown薄膜（膜厚: 50 nm）と、薄膜と同じ組成の多結晶バルク ($x=0.3, y=0.125$) の電気抵抗率の温度依存性を示す。バルクはcooling過程において $T_{MI}=114.7$ Kで電気抵抗率が2桁程度急増する、ヒステリシスを伴うMI転移を示す。面内引張応力が加わるSTO, LSAT, LAO基板上薄膜はcooling, heating過程における不可逆性は観察されず、半導体的挙動を示した。一方、面内圧縮応力が加わるSLAO基板上薄膜は170 K付近でヒステリシスを伴う抵抗率の上昇が観察された。常圧ではMI転移が観察されない $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 多結晶バルクに静水圧を印加することでMI転移が発現・上昇する報告例があることから、エピタキシャル圧力による面内圧縮応力は、静水圧と類似した効果を持つことが考えられる。

3.3. 電気抵抗率（膜厚依存性）

図4にSLAO基板上の膜厚変化させたas-grown薄膜と多結晶バルクの電気抵抗率の温度依存性を示す。膜厚増加に伴い、ヒステリシスが消失し、電気抵抗率の上昇がブロードになることが分かる。また、膜厚300 nmで半導体的挙動を示し、膜厚が100 nmから50 nmに減少することで電気抵抗率の上昇開始温度が140 Kから170 Kに上昇する。すなわち、膜厚減少による面内圧縮応力の増加に伴い、電気抵抗率の上昇開始温度が上昇することが観察された。このことから、多結晶バルクにおける静水圧効果と同様な振舞いを示すことが分かる。

以上の結果から、このヒステリシスを伴う電気抵抗率の振舞いは多結晶バルクで観察される一次相転移の兆候である。また、単結晶薄膜は基板に結晶構造が拘束されているため、顕著な一次相転移が抑制されていると考えられる。

4. Summary

PLD法により $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ エピタキシャル薄膜が作製できた。面内圧縮応力が加わる SLAO 基板上薄膜で、面内引張応力が加わる薄膜では観察されない、ヒステリシスを伴う電気抵抗率の上昇が確認できた。また、電気抵抗率の上昇開始温度は面内圧縮応力の増加に伴い上昇する。この振舞いは多結晶バルクで観察される静水圧効果と同様であることから、一次相転移 (MI転移) の兆候であると考える。

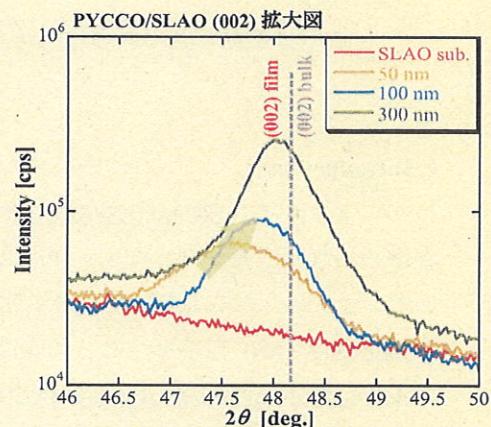


図2. 膜厚が異なる SLAO 基板上薄膜の (002) ピーク拡大図

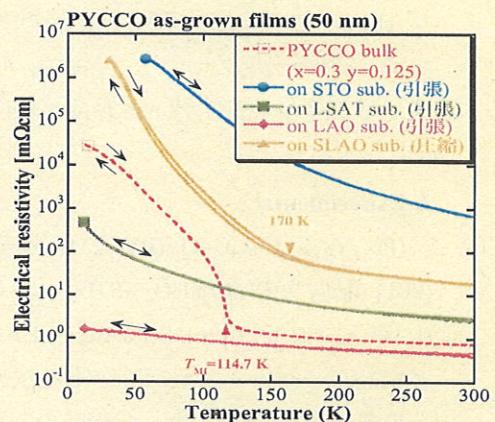


図3. 様々な基板上薄膜の電気抵抗率の温度依存性

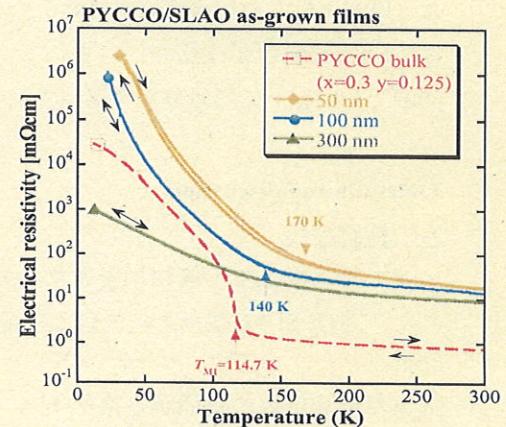


図4. 膜厚が異なる SLAO 基板上薄膜の電気抵抗率の温度依存性