

407 同時スパッタリング法による $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト

酸化物薄膜の作製とその電気伝導性

Preparation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide Thin Films by Co-sputtering Method
and Their Electrical Conductivities

○ 坂田 裕介(帝京大・院), 山田 智(帝京大)

Yusuke SAKATA, Satoshi YAMADA

Teikyo University, 1-1, Toyosatodai, Utsunomiya 320-8551

Key Words : LaNiO_3 Perovskite, Co-sputtering Method, Sputtered Film, Noble Metal, Electrical Conductivity

1. 緒言

ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)の中には重要な機能性を持っているものが多く、種々の分野で盛んに研究されているが、近年では、これらの機能性をさらに高めるために薄膜作製方法に関する研究も多くなってきた。我々は既に、高周波マグネットロンスパッタリング装置を用いたスパッタリング法により、 LaNiO_3 膜⁽¹⁾、 LaCoO_3 膜⁽²⁾、 LaMnO_3 膜⁽³⁾および LaFeO_3 ペロブスカイト酸化物膜⁽⁴⁾の作製およびそれらの電気伝導性について報告してきた。また、ペロブスカイト型酸化物はその高い構造安定性から多くの金属イオンを部分置換することが可能である。最近では、より性能を向上させた自動車の排気ガス処理用触媒(三元系触媒:HC,COの酸化, NO_x の還元)としてPd,Pt,Rhなどの貴金属をBサイトに部分置換させた貴金属置換型ペロブスカイト酸化物の研究が盛んに行われるようになってきた⁽⁵⁾。しかしながら、それらの貴金属置換型ペロブスカイト酸化物は、金属アルコキシド法などにより、粉末またはその焼結体として作製されており、スパッタリング法による成膜に関する研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では、高周波マグネットロンスパッタリング装置を用いた同時スパッタリング法により、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物薄膜の作製を試み、それらの膜の基礎特性および電気伝導性について検討した。

2. 実験方法

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物薄膜の作製には、ターゲットとして La_2NiO_4 と NiO の混合酸化物焼結体(高純度化学製 La/Ni原子比=1)を使用し、基板として石英ガラス板(17×17×0.5mm)を使用した。このターゲット上にRh線(直径:0.5mm)を放射線状に置いたものをターゲットとして用い、Rh線の長さの合計(L)をそれぞれ変化(L=0,10,20,40,60,80mm)させることにより、膜中Rh含有量の異なる $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト

酸化物薄膜を作製した。スパッタ条件としては、RFパワーを100Wにし、Arと O_2 の混合ガス(流量比: $\text{O}_2/\text{Ar}=0.2$)の全スパッタ圧力を1.3Pa(1×10^{-2} Torr)に設定した。このようにして得られた膜の厚さは約1000nm(スパッタ時間:2時間)であった。作製した膜の組成は、EPMA(JEOL日本電子製 JCMA733)分析によって決定した。結晶状態はX線回折(CuK α , リガク製 RINT2000V/PC)によって分析した。また、膜の表面状態およびその三次元表面粗さ測定は、FE-SEM(エリオニクス製 ERA-8900FE)を用いて行った。石英ガラス基板上に作製した $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物薄膜の電気伝導率温度依存性に関しては、直流四端子法により各種雰囲気(N_2 , air, O_2)中で測定した。

3. 結果および考察

図1に La_2NiO_4 と NiO の混合酸化物焼結体ターゲット上に置くRh線の長さの合計(L)を変化(L=0,10,20,40,60,80mm)させて、同時スパッタリング法により作製した $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜中に含まれるRh/La原子比とRh線長さの合計(L)の関係を示す。図から明らかなように、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜中のRh/La原子比はRh線の長さ(L)を長くすることにより増加した。このことは、ターゲット上に置くRh線の長さ(L)を変化させることによって、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜中に含有させることができるRhの量を簡単に制御できることを示している。

図2に La_2NiO_4 と NiO の混合酸化物焼結体ターゲット上に置くRh線の長さの合計(L)を変化(L=0,10,20,40,60,80mm)させて、同時スパッタリング法により作製した $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜のX線回折パターンを示す。図から明らかなようにL=0により生成した膜は、(100)方向に強く配向した立方晶系 LaNiO_3 ペロブスカイト酸化物膜の単一相が生成した。

この $L=0$ の膜の回折ピーク位置と $L=10$ から $L=80$ の膜の回折ピーク位置を比較すると、 L が増加するのに伴い、回折ピーク位置が低角側にシフトし、格子定数 a が大きくなっていることが分かる。この格子定数 a の増加は、 LaNiO_3 ペロブスカイト酸化物の B サイトの Ni^{3+} イオン位置の一部に Ni^{3+} イオン（イオン半径：0.600 Å）よりも大きなイオン半径を有する Rh^{3+} イオン（イオン半径：0.665 Å）が置換して入ったため生じたものと考えられる。したがって、 $L=10$ から $L=80$ により生成した膜は、(100) 方向に強く配向した立方晶系 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜の单一相が生成したものと考えられる。

図 3 に石英ガラス基板上に同時スパッタリング法により作製した $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜 ($L=0, 10, 20, 40, 60, 80 \text{ mm}$) の空気中における電気伝導率の温度依存性結果を示す。この図から明らかのように、全ての膜が金属的挙動を示し、 LaNiO_3 ペロブスカイト酸化物膜中の B サイトに Rh を置換することにより電気伝導率が増加することが分かった。

4. 結論

作製した全ての膜において、(100) 方向に強く配向した立方晶系 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト酸化物膜の单一相が生成することが分かった。また、電気伝導率温度依存性測定結果から、測定した全ての膜が、金属的挙動を示し、 LaNiO_3 ペロブスカイト酸化物膜中の B サイトに Rh を置換することにより電気伝導率が増加することが分かった。

参考文献

- (1) 山田 智, 稔野宗次, 松本泰道, 本坊寿吉, 佐藤栄一, 白樺高史, 吉原佐知雄, 電気化学 (presently Electrochemistry), **61**, No.8, 1011 (1993).
- (2) 山田 智, 稔野宗次, 松本泰道, N.Indayaningsih, 本坊寿吉, 佐藤栄一, 白樺高史, 吉原佐知雄, 電気化学 (presently Electrochemistry), **62**, No.3, 246 (1994).
- (3) 山田 智, 堀茂徳, 松本泰道, 倉富純一, 本坊寿吉, 白樺高史, 吉原佐知雄, 稔野宗次, 佐藤栄一, 電気化学 (presently Electrochemistry), **63**, No.3, 205 (1995).
- (4) 山田 智, 田井英男, 松本泰道, 鯉沼陸央, 鎌田海, 佐々木毅, 電気化学 (presently Electrochemistry), **69**, No.3, 171 (2001).
- (5) 西畠保雄, 田中裕久, 応用物理, **72**, No.5, 582 (2003).

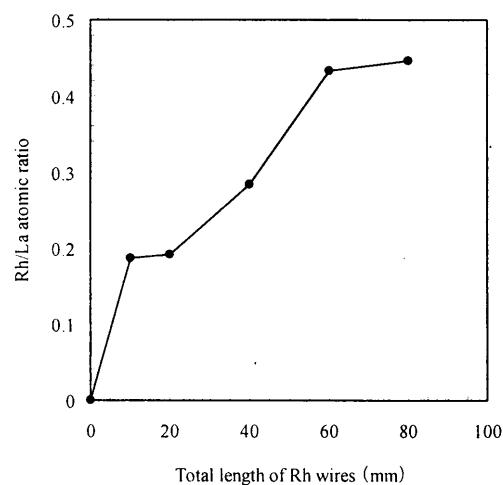


Fig.1 Dependence of total length of Rh wires on the Rh/La atomic ratio in the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ film.

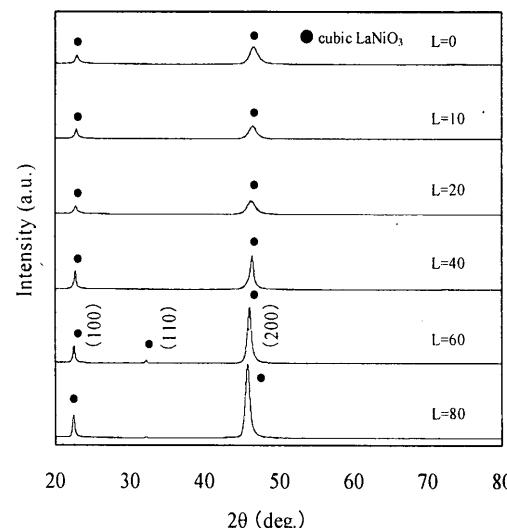


Fig.2 XRD patterns of the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ films prepared on SiO_2 glass substrates by co-sputtering method.

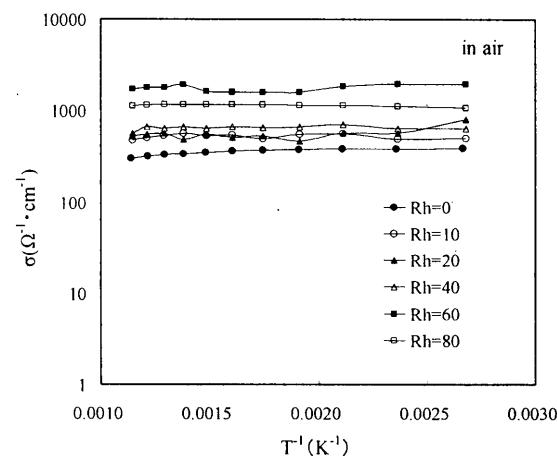


Fig.3 Conductivities of the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ films prepared on SiO_2 glass substrates by co-sputtering method as a function of temperature.