

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05424

研究課題名(和文)アニオンドープ酸化物エピタキシーの開発

研究課題名(英文)Development of anion-doped oxide epitaxy

研究代表者

近松 彰(Chikamatsu, Akira)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40528048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸素欠損やエピタキシャル応力を制御できる薄膜作製技術と酸化物中に水素やフッ素等のアニオンを簡便に挿入できるトポタクティック合成法を組み合わせることで、「アニオンドープ酸化物エピタキシー法」を確立した。この方法によりペロブスカイト型酸化物薄膜および酸化物ヘテロ構造体に水素ドーピング、フッ素ドーピングを施し、新しい複合アニオン酸化物、複合アニオン酸化物/酸化物ヘテロ構造の合成に成功した。本研究で、アニオンドープ酸化物エピタキシー法が新物質合成・新奇物性探索に有効な手法であることを示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：I developed new thin-film growth techniques of mixed-anion transition metal oxides by combining pulsed-laser deposition and topotactic synthesis methods. In this study, I succeeded in creating some new mixed-anion oxide films and mixed-anion oxide/oxide heterostructures by these methods. Anion-doping oxide epitaxy is an effective way to search for new functionalities and new phenomena in mixed-anion transition metal oxides.

研究分野：固体化学

キーワード：複合アニオン エピタキシャル薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物の高温超伝導・マンガン酸化物の超巨大磁気抵抗に代表されるように、強相関電子系酸化物は元素をドーブすることにより物性が著しく変化する。その方法の中には、イオン半径の異なる元素をドーブし化学圧力効果を変える方法や、価数の異なる元素をドーブしキャリアを注入する方法があり、多くの研究が行われている。ところがこれらの研究はカチオンドーブが圧倒的に多く、アニオン（水素、窒素やフッ素）ドーブは極めて少ない。これは、カチオンドーブが固相合成で容易に出来るのに対して、アニオンドーブは結晶構造が壊れるほどの高温・高圧が必要であったり、有毒で扱いにくいアンモニアガス（窒素ドーブ）やフッ素ガス（フッ素ドーブ）を必要とするなど技術的な困難を伴うからである。

上記の問題をクリアした簡便なアニオンドーブの方法として注目されているのが、有機分子合成の分野で使われている反応剤を固体酸化物へ適用したトポタクティック合成法である。トポタクティック合成とは、化合物の基本構造を反応前後で保ったまま元素を出入りさせられる手法である。例えば、チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  に水素化カルシウムを用いることで酸水素化物  $\text{BaTiO}_{2.4}\text{H}_{0.6}$  へと変化させたり、層状鉄酸化物  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  にテフロンを用いて  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}\text{F}_{2-x}$  へと変化させる報告が最近なされている。このトポタクティック合成法は、低温で反応が進むことも特長の一つである。

とりわけ、膜厚がナノメートルオーダーの薄膜試料は、体積に対して表面積の割合が極めて大きいため、トポタクティック合成時の反応性が大きくなる。すなわち、バルク試料ではアニオンドーブが出来なかった物質でさえ、薄膜形状ではアニオンドーブが可能となる。また、薄膜のトポタクティック合成において、アニオンドーブ前後で薄膜と基板とのエピタキシャル関係を保てれば、物性測定に不可欠な単結晶エピタキシャル薄膜が得られるとともに、膜厚・基板応力・超構造の周期性・ヘテロ接合といった薄膜特有のパラメーターを付加することができる。したがって、強相関電子系酸化物の新奇物性探索に対し、トポタクティック合成法を用いた遷移金属酸化物薄膜へのアニオンドーブが非常に有望であると考えられる。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、酸素欠損やエピタキシャル応力を制御できる高品質薄膜作製技術とトポタクティック合成法を組み合わせ「アニオンドーブ酸化物エピタキシー法」を確立し、多彩な物性を示す種々の遷移金属酸化物薄膜にアニオンドーブを行った。具体的には酸水素化物、酸フッ化物を研究対象とし、異種アニオン間の相互作用や原子配列の制御も視野に入れて、研究を進めた。本研究は、エレクトロニクスやスピントロニクス、省エネルギー材料等の先端材料分野に大きく貢献する。

## 3. 研究の方法

本研究は、新物性を見据えたアニオンドー

ブ酸化物薄膜の合成、合成した薄膜の評価とデバイス応用の提案の観点から進めた。

まず、トポタクティック水素・フッ素ドーブ手法により、新しい遷移金属酸水素化物・酸フッ化物薄膜の合成を行い、新物性を発現させた。前駆体の酸化物薄膜は、パルスレーザー堆積法により作製した。製膜では、酸素分圧・成長温度・レーザーパワーによる結晶中の酸素欠損制御、格子定数・配向の異なる基板を用いた格子歪み制御の合成戦略を持って、目的物質のアニオン量・配置を制御した。

トポタクティック合成において、水素ドーブはパイレックス管に水素化カルシウムと前駆体薄膜を入れ真空封入した後、電気炉で加熱した。フッ素ドーブは前駆体薄膜をポリフッ化ビニリデンと一緒にアルゴンフローした管状炉中で加熱して行った。アニオンのドーブ量は、前駆体薄膜の酸素欠損量とともに、加熱温度によっても制御した。

作製した薄膜の結晶構造、化学組成分析、輸送・磁気特性、光学特性、電子状態は、種々の分析法を用いてそれぞれ評価した。また、上記の実験的な評価アプローチに加え、密度汎関数法を用いた第一原理計算を行い、局所構造と磁性の関連性について考察した。

## 4. 研究成果

### 4 - 1. トポタクティック水素ドーブ

#### ・ $\text{CaH}_2$ を用いたコバルト酸化物薄膜の水素ドーブ

コバルト系ヒドリド酸化物は、これまで層状ペロブスカイト構造でのみ報告例があった。本研究では、前駆体である  $\text{SrCoO}_{2.5}$  と格子マッチの良い  $\text{SrTiO}_3$  基板を用いて  $\text{CaH}_2$  によるトポタクティック水素化反応を行うことで、層状構造を持たない  $\text{SrCoO}_x\text{H}_y$  薄膜の作製に成功した。基板からのエピタキシャル力により、トポタクティック反応の間ペロブスカイトカチオン構造が維持されるのを確かめた。また、 $\text{SrMO}_{3-x}\text{H}_x$  ( $M = \text{Cr, Ti, V}$ ) など他のペロブスカイト酸水素化物とは異なり、 $\text{SrCoO}_x\text{H}_y$  薄膜はコバルト-ヒドリド結合が二次元平面状に広がった構造を持つことが明らかになった(図1)。これらの結果は、薄膜固有の基板からのエピタキシャル歪みが不安定なヒドリド酸化物相形成に有効であることを示している。さらに、光学測定から  $\text{SrCoO}_x\text{H}_y$  薄膜は 2.1 eV の直接バンドギャップを持つ絶縁体であることを明らかにした。

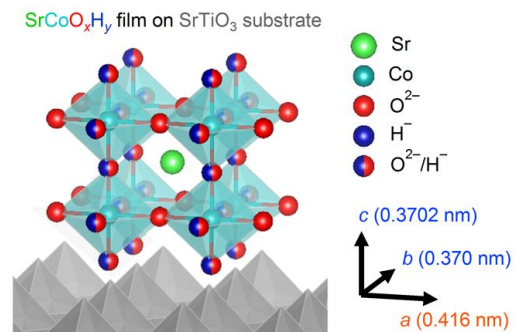


図 1.  $\text{SrTiO}_3$  (001) 基板上に作製した  $\text{SrCoO}_x\text{H}_y$  薄膜の結晶構造

・  $\text{CaH}_2$  を用いたニッケル酸化物薄膜の水素ドーピング

ペロブスカイト型酸化物  $\text{NdNiO}_3$  のバルク体粉末を  $\text{CaH}_2$  を用いて還元することにより、酸素が選択的に引き抜かれ、無限層構造  $\text{NdNiO}_{2+\delta}$  が得られることが知られていた。本研究では、 $\text{NdNiO}_3$  エピタキシャル薄膜に同様の反応を施すと、無限層構造  $\text{NdNiO}_2$  の生成だけでなく、これまで報告例のなかった新たな蛍石構造酸水素化物  $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  へと変化することを発見した。構造変化の模式図を図 2 に示す。前駆体として  $\text{NdNiO}_3$  粉末を用いた場合は水素ドーピングが起こらないことから、この結果は、反応性の高い薄膜試料へのトポタクティック水素化反応の適用が新しい酸水素化物の探索に効果的であることを示している。

さらに本研究において、 $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  の基板に対するエピタキシャル関係が反応温度によって制御できることも示した。反応温度  $240^\circ\text{C}$  で  $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  は  $\text{NdNiO}_2$  とともに  $[001]$  方向に成長するのに対して、 $400^\circ\text{C}$  では  $\text{NdNiO}_2$  が形成されることなく  $\text{NdNiO}_x\text{H}_y$  が  $[110]$  方向に成長することを見出した。

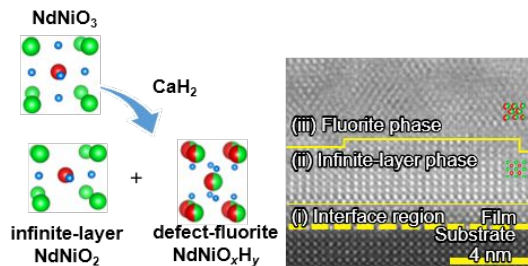


図 2.  $\text{NdNiO}_3$  薄膜の  $\text{CaH}_2$  による構造変化の模式図 (左) と  $240^\circ\text{C}$  で  $\text{CaH}_2$  と反応させた  $\text{NdNiO}_3$  薄膜の透過電子顕微鏡像 (右)。

・  $\text{CaH}_2$  を用いたバナジウム酸化物薄膜の水素ドーピング

パルスレーザー堆積法と  $\text{CaH}_2$  を用いたトポタクティック水素化反応を組み合わせることにより、水素化物イオンが面直方向に一次的に整列した  $\text{SrVO}_2\text{H}$  エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した。加えて、膜厚を薄くすることで反応温度を下げられること、 $\text{SrVO}_2\text{H}$  薄膜の大気アニールによる酸化反応によって  $\text{SrVO}_3$  に戻ることを見出した。さらに、フェルミ準位上の状態密度が水素化により消失する様子を光電子分光測定により明瞭に観測し、正方晶歪みが金属絶縁体転移を引き起こすという第一原理計算の予測と一致する結果を得た。

4 - 2 . トポタクティックフッ素ドーピング

・ PVDF を用いたコバルト酸化物薄膜のフッ素ドーピング

バルク体  $\text{SrCoO}_{2.5}$  は、 $\text{F}_2$  ガスを  $200^\circ\text{C}$  で反応させることによりコバルト酸フッ化物  $\text{SrCoO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$  が合成される。この反応では  $\text{F}_2$  ガスにより酸素空孔にフッ素が挿入され、コバルトの酸化数は増大する ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3.5+}$ )。一方、もし還元力のあるフッ素源を用いてフッ素置換させることができれば、コバルトの酸

化数は減少すると考えられる。そこで、還元力を持つことでも知られる PVDF を用いて  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜のトポタクティックフッ化反応を試みた。

図 3 に  $\text{SrCoO}_{2.5}$  前駆体薄膜 (左) と  $\text{SrCoO}_x\text{F}_y$  薄膜 (右) の X 線回折 (XRD) 逆格子空間マップを示す。 $\text{SrCoO}_{2.5}$  前駆体薄膜がブラウンミレライト構造を持ち、コヒーレント成長していることが見て取れる。この  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜と PVDF を  $150^\circ\text{C}$  で反応させると、ブラウンミレライト構造由来の XRD ピークが消失し、コヒーレントな構造を維持したままペロブスカイト構造を持つ  $\text{SrCoO}_x\text{F}_y$  薄膜が得られることが明らかになった。また  $\text{SrCoO}_{2.5}$  前駆体薄膜の  $c$  軸長 (=  $3.936 \text{ \AA}$ ) に比べ、 $\text{SrCoO}_x\text{F}_y$  薄膜の  $c$  軸長 (=  $3.955 \text{ \AA}$ ) は伸長していた。 $\text{F}_2$  ガスを用いて作製させたバルク体  $\text{SrCoO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$  では  $\text{SrCoO}_{2.5}$  より格子定数が縮むことから、この結果は PVDF と  $\text{F}_2$  ガスでフッ化反応機構が異なることを示唆している。

$\text{SrCoO}_x\text{F}_y$  薄膜の組成は、エネルギー分散型 X 線分析と核反応解析法から  $\text{SrCoO}_{1.9\pm 0.4}\text{F}_{0.5\pm 0.1}$  と見積もられた。また光電子分光測定により、コバルトは  $2+/3+$  の混合原子価状態にあることが確認された。これらの結果は PVDF との反応により、コバルトが  $\text{Co}^{3+}$  から  $\text{Co}^{2.7+}$  に還元されたことを意味している。したがって、この系において PVDF を用いたフッ化反応は、空孔サイトへのフッ素挿入ではなく酸素サイトへの置換が主であり、PVDF が還元剤として働いたことが明らかになった。

さらに、作製した  $\text{SrCoO}_{1.9\pm 0.4}\text{F}_{0.5\pm 0.1}$  薄膜の磁気特性を調べたところ、室温から  $10 \text{ K}$  の温度範囲では強磁性を示さなかった。このことから、コバルトイオン間の反強磁性相互作用の存在が示唆された。

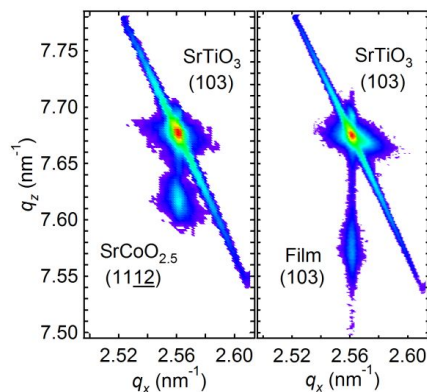


図 3. (左)  $\text{SrCoO}_{2.5}$  前駆体薄膜、(右)  $\text{SrCoO}_x\text{F}_y$  薄膜の XRD 逆格子空間マップ

・ PVDF を用いた  $\text{NdNiO}_3$  薄膜のフッ素ドーピング

ペロブスカイト型ニッケル酸化物  $\text{RNiO}_3$  ( $R$  は希土類元素) はバンド幅制御による金属絶縁体転移を示し、低温におけるその絶縁体相は電荷移動型に分類される。 $\text{RNiO}_3$  にキャリアドーピングを行うことによってこの金属絶縁体転移を制御することが可能であり、A サイト置換や電界効果による  $\text{NdNiO}_3$  へのキャリ



アドープが報告されている。 $RNiO_3$  のアニオンサイトへの置換によってもまた同様の効果が予想されるが、Ni の価数制御に加えて電荷移動エネルギー $\Delta$  を同時に変化させることが期待できる。しかしながら、これまで  $RNiO_3$  のアニオンサイトへのドーピングは報告例がない。そこで、PVDF を用いたトポタクティック反応によって  $NdNiO_3$  薄膜のフッ化を行い、その物性を評価した。

$NdNiO_3$  前駆体薄膜は室温で金属的な電気伝導を示すが、フッ化した薄膜は絶縁体であった。光学吸収スペクトル測定から、フッ化した薄膜は測定領域全体で光吸収が減少し、より透明性が増すことが明らかになった。光吸収が減少したことは、Ni の還元に伴う空の  $d$  軌道の占有 ( $d-d$  遷移) や、フッ化に付随した Ni-アニオン間の軌道混成の減少 (電荷移動遷移) に対応している。このことがフッ化後に試料が絶縁体化した原因であると推察された。

#### ・ PVDF を用いたルテニウム酸化物薄膜のフッ素ドーピング

層状のルテニウム酸化物である常磁性  $Sr_3Ru_2O_7$  は、 $CuF_2$  を用いたフッ化反応によって層間にフッ素が挿入され、弱強磁性  $Sr_3Ru_2O_7F_2$  へと変化する。この反応は Ru の価数が増加する酸化反応である。一方、PVDF を用いたトポタクティック反応では、フッ素の挿入と同時に酸素を脱離させる作用を持つ。そこで、強磁性金属  $SrRuO_3$  薄膜と層状酸化物である超伝導体  $Sr_2RuO_4$  の薄膜に PVDF を用いてトポタクティック反応を試み、新たな酸フッ化物  $Sr_2RuO_3F_2$  薄膜の作製に成功した。

XRD により  $SrRuO_3$  前駆体薄膜では PVDF との反応後もピーク位置が変化せず、フッ化は起こらないことが分かった。それに対して  $Sr_2RuO_4$  前駆体薄膜ではフッ化後では前駆体由来のピークが消失する一方で、いくつかの新たなピークが現れた。このとき、面内方向の格子定数はほとんど変化しないのに対して、面直方向の格子定数は  $12.75 \text{ \AA}$  から  $16.75 \text{ \AA}$  へと拡大した。一方、フッ化前後で Ru 内殻光電子スペクトルがシフトせず、Ru はフッ化後も 4 価のままであることが明らかになった。さらに、弾性反跳検出分析測定から、フッ化後の組成が  $Sr_2RuO_3F_2$  であると同定された。これらの結果は、フッ化物イオンが層間に挿入されるのと同時に、八面体からの酸素

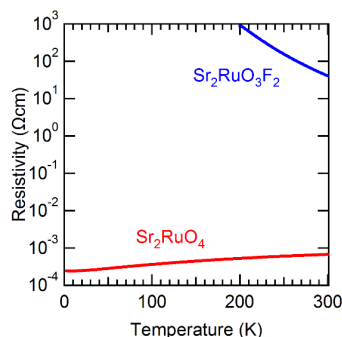


図4.  $Sr_2RuO_4$  前駆体薄膜と  $Sr_2RuO_3F_2$  薄膜の電気抵抗率の温度依存性

の脱離も生じたことを示している。

図4に  $Sr_2RuO_4$  前駆体薄膜と  $Sr_2RuO_3F_2$  薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $Sr_2RuO_4$  前駆体薄膜は 2 K 以上で金属的な挙動を示すのに対して、フッ化後の  $Sr_2RuO_3F_2$  薄膜は 300 K で 5 桁以上の電気抵抗率上昇を伴う絶縁体になることが明らかになった。この大きな電気抵抗率の変化は、フッ化による結晶中の電子輸送経路の変化に起因すると考えられる。

#### ・ PVDF を用いたピスマス酸化物薄膜のフッ素ドーピング

蛍石構造を有するフッ化物である  $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$  は高イオン伝導材料として研究されており、カチオンの配置に伴いイオン伝導性が変化する。 $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$  はこれまでバルク体でのみ報告されており、 $BaF_2$  と  $BiF_3$  とを混合して高温で焼成する固相反応法からのみ得られてきた。本研究では、 $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$  のカチオン配置がペロブスカイト構造  $BaBiO_3$  と同様であることに着目し、 $BaBiO_3$  薄膜にトポタクティックフッ化反応を用いることで  $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$  薄膜の作製に成功した。

XRD 測定において、PVDF によるフッ化後、薄膜の 002 ピークが低角側に大きくシフトし、前駆体とは異なる  $c$  軸長  $6.00 \text{ \AA}$  の構造に変化する様子が明瞭に観測された。さらに面内の格子定数も測定したところ、 $a$  軸長が  $6.07 \text{ \AA}$  であり、変化後の構造が蛍石構造をしていることが明らかになった。また、このフッ化膜の XRD パターンで、001 超格子ピークが観測された。エネルギー分散型 X 線分析測定により、反応前後でカチオン比が同じであり、反応後薄膜内の酸素がなくなりフッ素に置き換わっていることを確認した。これらの結果は、図5の模式図のように、カチオン規則配列した蛍石構造  $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$  薄膜が  $BaBiO_3$  薄膜の PVDF のトポタクティックフッ化反応によって得られたことを示している。

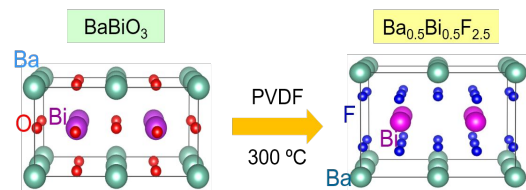


図5.  $BaBiO_3$  薄膜の PVDF による構造変化の模式図

## 5. 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] (計 10 件)

- [1] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 6 名, "Ferromagnetism with strong magnetocrystalline anisotropy in A-site ordered perovskite  $YBaCo_2O_6$  epitaxial thin film prepared via wet-chemical topotactic oxidation", J. Mater. Chem. C **6**, 3445-3450 (2018). DOI:10.1039/C7TC05422J, 査読有
- [2] T. Onozuka, A. Chikamatsu, 他 8 名, "Reversible Changes in Resistance of Perovskite Nickelate  $NdNiO_3$  Thin Films Induced by Fluorine Substitution", ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 10882-10887

- (2017). DOI:10.1021/acsami.7b00855, 査読有
- [3] Y. Kurauchi, A. Chikamatsu, 他 3 名, "First-Principles Calculations on the Crystal/Electronic Structure and Phase Stability of H-Doped SrFeO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. C* **121**, 7478-7484 (2017). DOI:10.1021/acs.jpcc.6b12863, 査読有
- [4] K. Kawahara, A. Chikamatsu, 他 10 名, "Topotactic fluorination of perovskite strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride", *CrystEngComm* **19**, 313-317 (2017). DOI:10.1039/C6CE02358D, 査読有
- [5] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 7 名, "Epitaxial growth and electronic structure of oxyhydride SrVO<sub>2</sub>H thin films", *J. Appl. Phys.* **120**, 085305-1-5 (2016). DOI:10.1063/1.4961446, 査読有
- [6] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 2 名, "Topotactic reductive synthesis of A-site cation-ordered perovskite YBaCo<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (x = 4.5–5.5) epitaxial thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04EJ05 (2016). DOI:10.7567/JJAP.55.04EJ05, 査読有
- [7] T. Onozuka, A. Chikamatsu, 他 3 名, "Formation of defect-fluorite structured NdNiO<sub>3</sub>H<sub>y</sub> epitaxial thin films via a soft chemical route from NdNiO<sub>3</sub> precursors", *Dalton Trans.* **45**, 12114-12118 (2016). DOI:10.1039/C6DT01737A, 査読有
- [8] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 3 名, "Experimental and theoretical investigation of electronic structure of SrFeO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> epitaxial thin films prepared via topotactic reaction", *Appl. Phys. Express* **9**, 025801-1-4 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.025801, 査読有
- [9] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 3 名, "Topotactic reductive fluorination of strontium cobalt oxide epitaxial thin films", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73**, 527–530 (2015). DOI: 10.1007/s10971-014-3499-x, 査読有
- [10] T. Katayama, A. Chikamatsu, 他 6 名, "Topotactic synthesis of strontium cobalt oxyhydride thin film with perovskite structure", *AIP Advances* **5**, 107147-1-7 (2015). DOI: 10.1063/1.4935190, 査読有
- [学会発表] (計 30 件 / うち招待講演 計 (2) 件 / うち国際学会 計 (7) 件)
- [1] 山田 邦, 近松 彰, 小野塚 智也, 丸山 敬裕, 石上 亮介, 長谷川 哲也, 「フッ化物イオン挿入による La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub> 薄膜の超伝導転移温度変調」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区), 2018 年 3 月 17~20 日
- [2] 倉内 裕史, 近松 彰, 長谷川 哲也, 「ニッケル酸フッ化物 NdNiO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> の第一原理計算」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区), 2018 年 3 月 17~20 日
- [3] 近松 彰, 倉内 裕史, 小野塚 智也, 簀原 誠人, 組頭 広志, 池永 英司, 長谷川 哲也, 「層状ペロブスカイト型酸フッ化物 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> 薄膜の物性と電子状態」, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会、つくば国際会議場(茨城県つくば市), 2018 年 1 月 11~12 日
- [4] Akira Chikamatsu and Tetsuya Hasegawa, "Topotactic synthesis of mixed-anion oxide epitaxial thin films", 4th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry, Dublin, Ireland, 2017 年 9 月 18~19 日, (Invited)
- [5] 丸山 敬裕, 近松 彰, 小野塚 智也, 山田 佳補, 長谷川 哲也, 「SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub> 基板上に作製した EuNbO<sub>3</sub> 薄膜の巨大な正の磁気抵抗」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 14~17 日
- [6] 小野塚 智也, 近松 彰, 片山 司, 廣瀬 靖, 原山 勲, 関場 大一郎, 池永 英司, 簀原 誠人, 組頭 広志, 長谷川 哲也, 「トポタクティックフッ素導入/酸素アニールによる NdNiO<sub>3</sub> 薄膜の可逆的抵抗制御」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 14~17 日
- [7] 倉内 裕史, 神坂 英幸, 近松 彰, 長谷川 哲也, 「層状ルテニウム酸フッ化物 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> の第一原理計算」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 14~17 日
- [8] 椎名 孝明, 近松 彰, 簀原 誠人, 組頭 広志, 長谷川 哲也, 「ポリフッ化ビニリデンを用いた SrCeO<sub>3</sub> 薄膜の還元的フッ素化反応」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 14~17 日
- [9] 丸山 敬裕, 近松 彰, 小野塚 智也, 山田 佳補, 長谷川 哲也, 「パルスレーザー堆積法により作製した EuNbO<sub>3</sub> 薄膜の物性評価」, 第 8 回低温センター研究交流会、東京大学(東京都文京区), 2017 年 2 月 23 日
- [10] A. Chikamatsu, T. Katayama, K. Yamada, K. Shigematsu, T. Onozuka, M. Minohara, H. Kumigashira, E. Ikenaga, and T. Hasegawa, "Topotactic synthesis of strontium vanadium oxyhydride epitaxial thin films", The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 沖縄自治会館, 沖縄県那覇市, 2017 年 2 月 17~20 日
- [11] 近松 彰, 河原 佳祐, 片山 司, 小野塚 智也, 小川 大輔, 森河 和雄, 原山 勲, 関場 大一郎, 池永 英司, 廣瀬 靖, 福村 知昭, 長谷川 哲也, 「新規層状ペロブスカイト型酸フッ化物 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> 薄膜のトポタクティック合成」, 第 10 回物性科学領域横断研究会、神戸大学(兵庫県神戸市), 2016 年 12 月 9~10 日
- [12] 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 簀原 誠人, 組頭 広志, 原山 勲, 関場 大一郎, 長谷川 哲也, 「A サイト秩序型ペロブスカイト構造 YBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 薄膜の合成と巨大磁

- 気異方性、及びスピン状態遷移の観測」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [13] 近松 彰、河原 佳祐、小野塚 智也、箕原 誠人、組頭 広志、池永 英司、長谷川 哲也、「新規層状ペロブスカイト型酸フッ化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_{2x}$  薄膜の電子状態」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [14] 鈴木 雄介、近松 彰、小野塚 智也、長谷川 哲也、「トポタクティックフッ素化反応を用いた鉄酸フッ化物/ルテニウム酸化物ヘテロ構造の作製」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [15] 丸山 敬裕、近松 彰、小野塚 智也、山田 佳補、長谷川 哲也、「パルスレーザー堆積法による  $\text{EuNbO}_3$  薄膜の合成と物性評価」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [16] 山田 佳補、近松 彰、重松 圭、箕原 誠人、組頭 広志、池永 英司、長谷川 哲也、「水素化カルシウムを用いた  $\text{SrRu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  薄膜の還元反応」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [17] 柴田 峻佑、廣瀬 靖、重松 圭、中尾 祥一郎、近松 彰、池永 英司、長谷川 哲也、「ルチル型  $\text{ReO}_2$  エピタキシャル薄膜の合成及び特性評価」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）2016 年 9 月 13～16 日
- [18] 近松 彰、「トポタクティック反応を用いた複合アニオン酸化物エピタキシー」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都目黒区）2016 年 3 月 19～22 日、（招待講演）
- [19] 小野塚 智也、近松 彰、廣瀬 靖、長谷川 哲也、「ドメイン構造と酸素量の変調による  $\text{LaCuO}_x$  薄膜の輸送特性制御」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都目黒区）2016 年 3 月 19～22 日
- [20] A. Chikamatsu, X. Shen, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Large perpendicular magnetic anisotropy in noble metal-free manganese nitride epitaxial thin film", Pacificchem 2015, Honolulu, the USA, 2015 年 12 月 15～20 日
- [21] T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Structural chemistry and physical properties of fluorine-substituted perovskite nickelate  $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$  thin films", Pacificchem 2015, Honolulu, the USA, 2015 年 12 月 15～20 日
- [22] K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Topotactic fluorination of perovskite-type strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride", Pacificchem 2015, Honolulu, the USA, 2015 年 12 月 15～20 日
- [23] T. Katayama, A. Chikamatsu, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Topotactic Reductive Synthesis of A-site Cation-Ordered Perovskite  $\text{YBaCo}_2\text{O}_x$  ( $x = 4.5 - 5.5$ ) Epitaxial Films", 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, 札幌コンベンションセンター, 北海道札幌市, 2015 年 9 月 27～29 日
- [24] T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Topotactic reactions of strontium cobalt oxide thin films with metal hydride", E-MRS 2015 Fall meeting, Warsaw, Poland, 2015 年 9 月 15～18 日
- [25] 小野塚 智也、近松 彰、片山 司、福村 知昭、長谷川 哲也、「低温トポタクティック合成で作製した  $\text{NdNi}(\text{O},\text{F})_3$  薄膜の構造と物性」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日
- [26] 山田 佳補、近松 彰、重松 圭、箕原 誠人、組頭 広志、長谷川 哲也、「秩序相  $\text{SrRu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜の作製および電子状態評価」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日
- [27] 倉内 裕史、神坂 英幸、片山 司、近松 彰、長谷川 哲也、「水素ドーブ  $\text{SrFeO}_2$  における、ドーブサイトと金属伝導性の関係についての第一原理計算」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日
- [28] 重松 圭、中尾 祥一郎、近松 彰、廣瀬 靖、長谷川 哲也、「 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}/\text{KTaO}_3$  (100) における金属的電気伝導」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日
- [29] 寒竹 亮太、近松 彰、長谷川 哲也、「Bi と Sn を含む有機無機ペロブスカイト化合物の光学特性」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日
- [30] 河原 佳祐、近松 彰、片山 司、小野塚 智也、長谷川 哲也、「トポタクティック合成法によるカチオン規則配列した蛍石構造  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  薄膜の作製」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2015 年 9 月 13～16 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近松 彰 (CHIKAMATSU, Akira)  
 東京大学・大学院理学系研究科・助教  
 研究者番号：4 0 5 2 8 0 4 8