

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02594

研究課題名（和文）遷移金属複合アニオン酸化物薄膜の光機能の開発

研究課題名（英文）Development of optical functions in transition-metal mixed-anion oxide thin films

研究代表者

近松 彰（Chikamatsu, Akira）

お茶の水女子大学・基幹研究院・准教授

研究者番号：40528048

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高品質薄膜合成技術と低温トポタクティック合成法を組み合わせたアニオンドーパ酸化物エピタキシー法により、新しい遷移金属複合アニオン酸化物薄膜の作製、遷移金属複合アニオン酸化物薄膜の光機能の創出、遷移金属複合アニオン酸化物の電子状態の解明を行った。新しいクロム酸フッ化物、イリジウム酸フッ化物、ルテニウム酸フッ化物、ニオブ酸窒化物および強酸化したコバルト酸化物のナノ薄膜の作製に成功した。また、光機能を含むこれらの電子物性と電子状態を実験的に明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属酸化物の多くは強相関電子系と呼ばれる物質群であり、強いクーロン斥力相互作用から生じる電子相関の効果により特異な物性を示す。強相関遷移金属酸化物の中において、光照射により電気伝導性や磁性が変化する現象が観測されている。光で物性を操作する光科学の研究は、電子・スピン物性の理解、非平衡物質相の探索、および光による物性の超高速スイッチング等の応用に寄与している。したがって、本研究の成果は、遷移金属複合アニオン酸化物の電子物性と電子状態に関する新知見を与え、エレクトロニクスやスピントロニクス、創・省・蓄エネルギー材料等の先端材料分野に貢献する。

研究成果の概要（英文）：In this study, we carried out the fabrication of new mixed-anion transition metal oxide thin films, the creation of optical functions of the mixed-anion transition metal oxide thin films, and the investigation of the electronic structures by combining high-quality nano thin film fabrication techniques with low-temperature topotactic synthesis. New chromium oxyfluorides, iridium oxyfluorides, ruthenium oxyfluorides, niobium oxynitrides, and highly oxidized cobalt oxide thin films were successfully fabricated, and their electronic properties and electronic structures were elucidated.

研究分野：固体物理化学

キーワード：複合アニオン 薄膜新材料 電子状態

1. 研究開始当初の背景

近年、分子層エピタキシー技術の発展により、高温超伝導・巨大磁気抵抗・強誘電性など多彩な物性を示す強相関遷移金属酸化物の高品質なエピタキシャル薄膜が得られるようになってきた。これらの強相関遷移金属酸化物は、元素をドーピングすることで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ピングし化学的な圧力を加える方法や、価数の異なる元素をドーピングしキャリアを注入する方法がある。ところがこれらの薄膜研究はカチオンドーピングが圧倒的に多く、アニオン（水素、窒素やフッ素）ドーピングの例は少ない。これは、カチオンドーピングが固相反応法で容易に出来るのに対して、アニオンドーピングは有毒で扱いにくいアンモニアガスやフッ素ガスを必要とするなど技術的な困難を伴うからである。一方で、超伝導や高イオン伝導などの特異な物性が複合アニオン酸化物のバルク体の研究で次々と発見されており、簡便に複合アニオン酸化物薄膜を作製する手法が求められている。

上記の問題をクリアした簡便なアニオンドーピングの方法として、研究代表者は電気化学的な手法や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に注目してきた。トポタクティック反応とは、物質の基本骨格が保たれたまま一部の元素が入り出す反応であり、固相反応法と比べて低温で進行することが特長の一つである。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、バルク試料では反応が十分に進行せず合成が困難だった物質も、薄膜形状ではアニオンドーピングが可能となる。また、アニオンドーピング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（次元性）・基板応力（2軸圧力）・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。

これまで研究代表者は、種々の遷移金属酸化物エピタキシャル薄膜に対する強還元（酸素脱離）と水素ドーピング、フッ素ドーピング、強酸化（酸素ドーピング）に成功し、高品質薄膜合成技術と低温トポタクティック合成法を組み合わせ「アニオンドーピング酸化物エピタキシー法」を確立した。さらに、基板応力やトポタクティック反応の条件を変えることで、ドーピングしたアニオンの配列を制御できることも見出している。この「アニオンドーピング酸化物エピタキシー法」を活用・発展させることで、これまでにない機能を持った複合アニオン酸化物薄膜・ヘテロ構造を創出できると考えられる。

2. 研究の目的

遷移金属酸化物の多くは強相関電子系と呼ばれる物質群であり、強いクーロン斥力相互作用から生じる電子相関の効果により特異な物性を示す。強相関遷移金属酸化物の中において、照射により電気伝導性や磁性が変化する現象が観測されている。例えば、バナジウム系（ VO_2 等）の光誘起金属-絶縁体転移や、マンガン系（ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等）の光誘起磁化などが知られている。光で物性を操作する光科学の研究は、電子・スピン物性の理解、非平衡物質相の探索、および光による物性の超高速スイッチング等の応用貢献している。遷移金属酸化物への照射の研究で豊かな物性が開拓されてきたことを考えると、複合アニオン酸化物でもさらなる新しい光機能の発現が期待される。

そこで本研究では、アニオンドーピング酸化物エピタキシー法の新合成ルートの開拓、遷移金属複合アニオン酸化物薄膜・ヘテロ構造の新しい光機能の創出を目指すとともに、複合アニオン酸化物薄膜の光機能発現機構を電子状態の観点から解明することを目的とした。

3. 研究の方法

複合アニオン酸化物薄膜の合成では、はじめに、線貴金属酸化物の前駆体薄膜を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り結晶中の酸素欠損を制御したり、格子定数・配向の異なる基板を用いて格子歪みを制御した。次に、トポタクティック合成法を用いて前駆体薄膜を複合アニオン化した。酸フッ化物薄膜の作製では、フッ素源にポリフッ化ビニリデンを用いて、アルゴンガスを流した管状炉中で加熱して行った。酸窒化物薄膜の合成は、プラズマ支援窒化法あるいはアンモノリシス法を用いて行った。酸素空孔に O^{2-} イオンを導入するトポタクティック酸化反応には、酸化剤として NaClO 水溶液を用いた強酸化反応を採用した。

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。具体的に、結晶構造はX線回折・透過型電子顕微鏡測定、化学組成はエネルギー分散型X線分析、X線光電子分光等、輸送・磁気特性は4端子抵抗測定および超伝導量子干渉計、光学特性は紫外可視近赤外分光、電子状態は光電子分光やX線磁気円二色性、時間分解X線分光測定により行った。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、局所構造と電子物性の関連性について考察した。

4. 研究成果

4- (1). 低温トポタクティク合成によるペロブスカイト型クロム酸フッ化物エピタキシャル薄膜の作製と電子物性

ペロブスカイト型クロム酸フッ化物 $\text{SrCrO}_{2.6}\text{F}_{0.4}$ エピタキシャル薄膜を、ポリフッ化ビニリデンをフッ素源として、 $\text{SrCrO}_{2.8}$ 前駆体薄膜の低温トポタクティクフッ化反応を用いて作製した。得られた $\text{SrCrO}_{2.6}\text{F}_{0.4}$ 薄膜は、バルクの多結晶 $\text{SrCrO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ とは異なる化学組成であった。これは、薄膜形状では反応性が高いため、フッ素の置換量が多くなったと考えられる。 $\text{Cr}^{3,6+}$ を含む前駆体薄膜とフッ化薄膜は、いずれも 300 K で金属の Cr^{4+} を含む SrCrO_3 とは対照的に、バンドギャップ約 0.6 eV の絶縁体であった。 $\text{SrCrO}_{2.8}$ 、 SrCrO_3 、 $\text{SrCrO}_{2.6}\text{F}_{0.4}$ 薄膜の価電子帯スペクトルおよび伝導帯スペクトルから、Cr 価数の低下に伴うコヒーレント部分からインコヒーレント部分へのスペクトル強度移動が観測され、強い電子相関効果を持つことが示された。本研究は、クロム酸化物の結晶構造および電子物性に相関するフッ素ドーピング効果について、基礎的な理解を与えるものである。

Chikamatsu, A.; Maruyama, T.; Katayama, T.; Su, Y.; Tsujimoto, Y.; Yamaura, K.; Kitamura, M.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Hasegawa, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4* (2), 025004.

4- (2). フッ素ドーピングによる Ca_2RuO_4 薄膜の結晶構造および電子物性変化

層状ペロブスカイト型ルテニウム酸フッ化物は、様々な結晶構造と Ru の酸化状態を持ち、異なる物性を示す。これまで Sr を A サイトとする様々な層状ルテニウム酸化物のトポケミカルフッ化反応が報告されているが、より小さな Ca イオンを含む層状ルテニウム酸化物のフッ化に関する報告はなかった。本研究では、 LaSrAlO_4 (001) 基板上に作製した Ca_2RuO_4 前駆体薄膜にポリフッ化ビニリデンを用いてトポケミカルフッ化反応を施し、純度の高い層状カルシウムルテニウム酸フッ化物単結晶薄膜を作製した。得られたフッ化薄膜の化学組成はエネルギー分散型 X 線分光法および X 線光電子分光法により決定され、 Ru^{4+} を持つ $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ 薄膜の場合とは異なり、 Ru^{3+} である $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ であることが分かった。走査型透過電子顕微鏡観察の結果、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ 薄膜が SrO 層に 2 つの不等価な F サイトを持っていたのに対し、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ 薄膜は CaO 岩塩ブロックに 1 つの F サイトしか存在しなかった。さらに、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ 膜は 300 K での電気抵抗率が $8.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ の絶縁体であり、 ρ の温度挙動は 2 次元可変範囲ホッピングモデルでよく説明された。これらの結果は、局所的な歪みがルテニウム酸化物のトポケミカルフッ化反応を支配する重要な要素であり、反応体の結晶構造や電子構造に影響を与えることを示している。

Fukuma, S.; Chikamatsu, A.; Katayama, T.; Maruyama, T.; Yanagisawa, K.; Kimoto, K.; Kitamura, M.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Hirose, Y.; Hasegawa, T. *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6* (3), 035002.

4- (3). Sr_2IrO_4 薄膜の電子状態および電子輸送特性に及ぼすフッ化の影響

5d 系遷移金属酸化物であるイリジウム酸化物は、大きなスピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction, SOI) が物性と関係しており、3d、4d 系とは異なる機構によって物性が発現することが知られている。例えば、 Sr_2IrO_4 は SOI と結晶場の協奏により有効全角運動量 $J_{\text{eff}} = 1/2$ モット絶縁体となる。本研究では、パルスレーザー堆積法とトポタクティクフッ化反応により層状ペロブスカイト型 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜を作製し、その構造、電子状態、電子輸送特性について調べた。フッ化反応では、 Ir^{4+} を保持したまま、SrO 岩塩層への F イオンの挿入と IrO_6 八面体の F イオン置換が同時に起きる反応であった。フッ素量は $2x \approx 3$ と評価され、バルク体での値よりはるかに大きいことが分かった。また、光学測定および光電子分光測定から、フッ素の大きな電気陰性度によりフッ化によって $J_{\text{eff}} = 3/2$ が安定化することが明らかになった。さらに、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{2.5}\text{F}_3$ 薄膜は Efros-Shklovskii 可変範囲ホッピングによって表される半導体的な挙動を示し、クーロン相互作用がキャリアホッピングに重要な役割を果たすことが明らかになった。これらの結果は、層状ペロブスカイト型イリジウム酸化物の新奇物性を探索するにあたり、電子状態を変化させられるアニオンドーピングが有用であることを示している。

Maruyama, T.; Chikamatsu, A.; Katayama, T.; Kuramochi, K.; Ogino, H.; Kitamura, M.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Hasegawa, T. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (24), 8268-8274.

4-(4). ペロブスカイト型バナジウム酸窒化物における歪みによるアニオン空孔層の生成とスイッチング

ペロブスカイト酸化物は、様々なアニオン-空孔秩序を持ち、その性質を大きく変化させることができるが、その秩序パターンを制御することは困難である。また、酸化物薄膜と基板との間に生じる格子歪みは、物性変化を引き起こすが、化学組成の変化についてはあまり注目されていなかった。本研究では、ペロブスカイト酸化物 SrVO_3 の酸窒化物化と薄膜化により、アニオン-空孔パターンの歪み誘起生成とスイッチングを実現した。 SrVO_3 エピタキシャル薄膜は、アンモニア処理によってトポタクティックにアニオン欠損した SrVO_xN_y 薄膜が得られ、アニオン欠損面の方向や周期性は、既知の結晶方位の変化とは異なり、使用する基板によって変化することを見出した。第一原理計算では、薄膜の二軸歪み効果が確かめられた。さらに、 SrVO_xN_y 薄膜は、酸化物ヘテロ構造のように、絶縁体と金属ブロックの超格子を持っていることが明らかになった。本研究は、エピタキシャル歪みと複合アニオン化による化学修飾で、単純なペロブスカイト酸化物を超格子にできることを示している。

Yamamoto, T.; Chikamatsu, A.; Kitagawa, S.; Izumo, N.; Yamashita, S.; Takatsu, H.; Ochi, M.; Maruyama, T.; Namba, M.; Sun, W.; Nakashima, T.; Takeiri, F.; Fujii, K.; Yashima, M.; Sugisawa, Y.; Sano, M.; Hirose, Y.; Sekiba, D.; Brown, C. M.; Honda, T.; Ikeda, K.; Otomo, T.; Kuroki, K.; Ishida, K.; Mori, T.; Kimoto, K.; Hasegawa, T.; Kageyama, H. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 5923.

4-(5). 窒素含有量の異なる $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ 単結晶薄膜における負の磁気抵抗

ペロブスカイト型ユーロピウムニオブ酸窒化物 (EuNbO_2N) は、低温で巨大な負の磁気抵抗 ($\text{MR} > -99\%$) を示す。この負の磁気抵抗における窒素の役割を調べるため、本研究では窒素含有量の異なる $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ 単結晶薄膜 ($x = 0.6, 0.7, 1.0$) を作製し、その磁気伝導特性を測定した。すべての薄膜は約 $3.0 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ の飽和磁化を示し、Eu イオンのほぼ半分が x とは無関係に 3 価で存在することが明らかになった。 $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ 薄膜の輸送特性は x の増加とともに金属から半導体へと徐々に変化した。この半導体的な振舞いは、3 次元の変範囲ホッピング伝導で最もよく説明でき、アニオンサイトに窒素がランダムに分布しているためキャリアの局在化が起きていることが示唆された。 x が増加すると、2 K での負の MR は 98 % まで増加し、バルク体の EuNbO_2N で報告されているものとよく一致した。このことは、 EuNbO_2N の巨大な MR が本質的なものであることを証明している。 $\text{EuNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の巨大な負の MR において、局在する Nb $4d^1$ 電子と Eu $^{2+}$ $4f$ 電子間の $d-f$ 交換相互作用が重要な役割を果たすと考えられる。

Maruyama, T.; Hirose, Y.; Katayama, T.; Sugisawa, Y.; Sekiba, D.; Hasegawa, T.; Chikamatsu, A. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (39), 14661-14667.

4-(6). X線分光法による A サイト層秩序型ダブルペロブスカイト YBaCo_2O_x ($x = 5.3, 6$) 薄膜の電子状態の解明

本研究では、A サイト層秩序型ダブルペロブスカイト YBaCo_2O_6 および $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.3}$ エピタキシャル薄膜の電子構造を、X 線光電子分光法 (PES)、X 線吸収分光法 (XAS)、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定により調査した。 YBaCo_2O_6 薄膜の価電子帯 PES スペクトルはフェルミエネルギー (E_F) において有限の状態密度 (DOS) を示し、一方 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.3}$ 薄膜では E_F 上で DOS は観測されず、それぞれ金属および絶縁体の電子輸送特性によく対応した。Co の L-edge XAS 測定により、 YBaCo_2O_6 中の Co イオンは高スピン (HS) Co^{3+} (50%) と中間スピン (IS) Co^{4+} (50%) の混合原子価状態であり、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.3}$ 中には HS Co^{3+} (80%) と HS Co^{2+} (20%) が共存していることがわかった。XMCD 測定から、 YBaCo_2O_6 の強磁性には、HS Co^{3+} と IS Co^{4+} の両方が寄与していることが明らかになった。

Chikamatsu, A.; Katayama, T.; Maruyama, T.; Kitamura, M.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Wadati, H.; Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *118* (1), 012401.

4-(7). ダブルペロブスカイト型コバルト酸化物のイオン秩序エンジニアリング

ダブルペロブスカイト型 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (GBCO) は、 c 軸方向の A サイト Gd/Ba 秩序と b 軸方向の八面体 CoO_6 /ピラミッド CoO_5 秩序の 2 つのイオン秩序によって、温度や磁場で強磁性から反強磁性に転移する。本研究では、単結晶基板を適切に選択することで、GBCO 膜のイオン秩序を制御できることを実証した。具体的には、Gd/Ba オーダーのみ (SrTiO_3 (001) 上)、 $\text{CoO}_6/\text{CoO}_5$ オーダーのみ (LaSrGaO_4 (001) 上)、Gd/Ba と $\text{CoO}_6/\text{CoO}_5$ の両方 (NdGaO_3 (110) と LaSrAlO_4 (001) (LSAO)) の 4 種類の構造を持つ薄膜を作り分けることができた。基板選択による選択的なイオン秩序に加えて、LSAO 上の GBCO 薄膜では $[\text{CoO}_x]-[\text{CoO}_y]$ の積層をドメイン境界とする複数のドメインも見出された。磁気、磁気抵抗、共鳴 X 線磁気回折測定から、上記の GBCO 薄膜の磁気特性が広く変調していることが明らかになった。GBCO 薄膜のイオン秩序制御により、面内方向と垂直方向との異なる磁気相転移挙動と磁気異方性転換が観察された。エピタキシャル歪みによるイオン秩序エンジニアリングは、ダブルペロブスカイトの新奇電子機能探索のための新しいアプローチである。

Katayama, T.; Chikamatsu, A.; Zhang, Y.; Yasui, S.; Wadati, H.; Hasegawa, T. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (14), 5675-5680.

4-(8). ダブルペロブスカイト型コバルト酸化物薄膜の光誘起反強磁性-強磁性およびスピン状態遷移

超高速なスピンのダイナミクスは、レーザー光の照射による将来の超高速メモリーなどにつながるため、基礎学理および応用の観点から注目を集めている。本研究では、時間分解 X 線磁気円二色性反射率法 (XMCDR) と共鳴磁気 X 線回折法 (RMXD) により、ダブルペロブスカイト型コバルト酸化物薄膜 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 薄膜の強磁性と反強磁性の両方の動的挙動を調べ、過渡的な XMCDR (FM 秩序に敏感) が励起されていない値より増加し、RMXD (AFM 秩序に敏感) が減衰する様子が観測された。これらの結果は、レーザー照射してピコ秒という超高速な時間の後に、反強磁性であった薄膜が強磁性となり、磁化が増加するというスピンのダイナミクスを示している。本結果により、レーザーが薄膜の磁気構造を瞬間的に変える新しい操作手段になることが実証された。

Zhang, Y.; Katayama, T.; Chikamatsu, A.; Schüßler-Langeheine, C.; Pontius, N.; Hirata, Y.; Takubo, K.; Yamagami, K.; Ikeda, K.; Yamamoto, K.; Hasegawa, T.; Wadati, H. *Commun. Phys.* **2022**, *5* (1), 50.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 130
2. 論文標題 Ionic order and magnetic properties of double-perovskite GdBaCo ₂ O _{5.5} films on SrTiO ₃ substrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 429 ~ 431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kasahara Jun, Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Hamasaki Yosuke, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 757
2. 論文標題 Epitaxial growth of hexagonal GdFeO ₃ thin films with magnetic order by pulsed laser deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139409 ~ 139409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2022.139409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maruyama Takahiro, Hirose Yasushi, Katayama Tsukasa, Sugisawa Yuki, Sekiba Daiichiro, Hasegawa Tetsuya, Chikamatsu Akira	4. 巻 10
2. 論文標題 Negative magnetoresistance in different nitrogen content EuNbO _{3-x} N _x single-crystalline thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14661 ~ 14667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC03328C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katayama Tsukasa, Mo Shishin, Chikamatsu Akira, Kurauchi Yuji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 35
2. 論文標題 Half-Metallicity and Magnetic Anisotropy in Double-Perovskite GdBaCo ₂ O ₆ Films Prepared via Topotactic Oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1295 ~ 1300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03335	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katayama Tsukasa, Mo Shishin, Kurauchi Yuji, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 728
2. 論文標題 Synthesis and magnetism of MoCo2O4 spinel thin films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138696 ~ 138696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2021.138696	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita Y., Lim G., Maruyama T., Chikamatsu A., Hasegawa T., Ogino H., Ozawa T., Wilde M., Fukutani K., Terashima T., Ochi M., Kuroki K., Kitagawa H., Maesato M.	4. 巻 104
2. 論文標題 Heavy carrier doping by hydrogen in the spin-orbit coupled Mott insulator Sr2IrO4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041111-1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.104.104111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Zhang Yujun, Yasui Shintaro, Wadati Hiroki, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 33
2. 論文標題 Ionic Order Engineering in Double-Perovskite Cobaltite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5675 ~ 5680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c01228	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mo Shishin, Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 33
2. 論文標題 Epitaxial-Strain-Induced Spontaneous Magnetization in Polar Mn2Mo3O8	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7713 ~ 7718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c01877	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Yannan, Hirose Yasushi, Wakasugi Takuto, Masubuchi Yuji, Tsuchii Masato, Sugisawa Yuki, Sekiba Daiichiro, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 12
2. 論文標題 Heteroepitaxial Growth of a Ta3N5 Thin Film with Clear Anisotropic Optical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 12323 ~ 12328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c03673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimura Takuma, Katayama Tsukasa, Mo Shishin, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Improvement of electric insulation in dielectric layered perovskite nickelate films via fluorination	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1711 ~ 1717
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1tc04755h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Yujun, Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Sch??ler-Langeheine Christian, Pontius Niko, Hirata Yasuyuki, Takubo Kou, Yamagami Kohei, Ikeda Keisuke, Yamamoto Kohei, Hasegawa Tetsuya, Wadati Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Photo-induced antiferromagnetic-ferromagnetic and spin-state transition in a double-perovskite cobalt oxide thin film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42005-022-00823-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukuma Shota, Chikamatsu Akira, Katayama Tsukasa, Maruyama Takahiro, Yanagisawa Keiichi, Kimoto Koji, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hirose Yasushi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 6
2. 論文標題 Crystal structure and electronic property modification of Ca2RuO4 thin films via fluorine doping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 035002-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.035002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruyama Takahiro, Chikamatsu Akira, Katayama Tsukasa, Kuramochi Kenta, Ogino Hiraku, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 8
2. 論文標題 Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr2IrO4 thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8268 ~ 8274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC01734E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gu Ke, Katayama Tsukasa, Yasui Shintaro, Chikamatsu Akira, Yasuhara Sou, Itoh Mitsuru, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 30
2. 論文標題 Simple Method to Obtain Large Size Single Crystalline Oxide Sheets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2001236 ~ 2001236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202001236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Shunsuke, Hirose Yasushi, Chikamatsu Akira, Ikenaga Eiji, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 117
2. 論文標題 Strain-induced structural transition of rutile type ReO2 epitaxial thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 111903 ~ 111903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0006373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Takafumi, Chikamatsu Akira et al.	4. 巻 11
2. 論文標題 Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19217-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Chikamatsu Akira, Katayama Tsukasa, Maruyama Takahiro, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Wadati Hiroki, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 118
2. 論文標題 Investigation of the electronic states of A-site layer-ordered double perovskite YBaCo ₂ O _x (x = 5.3 and 6) thin films by x-ray spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 012401 ~ 012401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kasahara Jun, Katayama Tsukasa, Mo Shishin, Chikamatsu Akira, Hamasaki Yosuke, Yasui Shintaro, Itoh Mitsuru, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Room-Temperature Antiferroelectricity in Multiferroic Hexagonal Rare-Earth Ferrites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 4230 ~ 4235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c20924	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yan Hong, Matsushita Yoshitaka, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya, Yamaura Kazunari, Tsujimoto Yoshihiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Flux Crystal Growth, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Ternary Chromium Disulfide Ba ₉ Cr ₄ S ₁₉ with Unusual Cr ₄ S ₁₅ Tetramer Units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6842 ~ 6847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c06017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Juillerat Christian A., Tsujimoto Yoshihiro, Chikamatsu Akira, Masubuchi Yuji, Hasegawa Tetsuya, Yamaura Kazunari	4. 巻 49
2. 論文標題 Fluorination and reduction of CaCrO ₃ by topochemical methods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1997-2003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT04321G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chikamatsu Akira, Maruyama Takahiro, Katayama Tsukasa, Su Yu, Tsujimoto Yoshihiro, Yamaura Kazunari, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 Electronic properties of perovskite strontium chromium oxyfluoride epitaxial thin films fabricated via low-temperature topotactic reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 025004-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.025004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 CHIKAMATSU Akira
2. 発表標題 Topochemical synthesis of mixed-anion oxide epitaxial thin films
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 CHIKAMATSU Akira, FUKUMA Shota, KATAYAMA Tsukasa, MARUYAMA Takahiro, YANAGISAWA Keiichi, KIMOTO Koji, KITAMURA Miho, HORIBA Koji, KUMIGASHIRA Hiroshi, HIROSE Yasushi, HASEGAWA Tetsuya
2. 発表標題 Crystal structure and electronic property modification of layered calcium ruthenium oxyfluoride thin films
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 KATAYAMA Tsukasa, CHIKAMATSU Akira, HASEGAWA Tetsuya
2. 発表標題 Ionic-order engineering in double-perovskite cobaltite
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近松 彰・長谷川 哲也
2. 発表標題 Layered ruthenium and iridium oxyfluoride thin films fabricated via topochemical fluorination
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近松 彰
2. 発表標題 層状イリジウム・ルテニウム酸フッ化物エピタキシャル薄膜の構造と電気特性
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上垣外 明子・佐野 瑞歩・片山 司・重松 圭・近松 彰
2. 発表標題 結晶構造の違いによる鉄酸フッ化ビスマス薄膜の物性と電子状態変化
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐野 瑞歩・上垣外 明子・若山 悠有佑・廣瀬 靖・近松 彰
2. 発表標題 鉄酸ビスマスエピタキシャル薄膜のトポケミカルフッ化反応
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長島 陽・近松 彰・廣瀬 靖
2. 発表標題 X線光電子分光によるルチル型Sn1-xGexO2薄膜のバンド端エネルギー評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎 未南斗・高橋 龍之介・近松 彰・若山 悠有佑・長谷川 哲也・和達 大樹
2. 発表標題 元素置換したピスマス鉄酸化物薄膜のX線光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 難波杜人・Haobo Li・寺嶋孝仁・高津浩・陰山洋・近松彰・丸山敬裕・長谷川哲也
2. 発表標題 基板依存性を有するSrVO2H薄膜の中間相
3. 学会等名 2022年年会 公益社団法人日本セラミックス協会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 CHIKAMATSU Akira, HASEGAWA Tetsuya
2. 発表標題 Modulating physical properties of strongly correlated oxide thin films by anion doping
3. 学会等名 The Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近松彰
2. 発表標題 新規遷移金属酸化物薄膜の作製と光機能
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近松彰
2. 発表標題 アニオンドーピングによる強相関酸化物の物性変調
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近松彰
2. 発表標題 トポタクティク合成法による複合アニオン酸化物エピタキシー
3. 学会等名 第134回フロンティア材料研究所講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近松彰、福岡翔太、片山司、丸山敬裕、柳澤圭一、木本浩司、北村未歩、堀場弘司、組頭広志、廣瀬靖、長谷川哲也
2. 発表標題 Ru ³⁺ を持つ新規層状酸フッ化物Ca ₂ RuO ₂ .5F ₂ 薄膜の作製
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近松 彰
2. 発表標題 遷移金属酸化物薄膜の光機能
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 福間 翔太、近松 彰、片山 司、長谷川 哲也
2. 発表標題 トポクティックフッ素ドーブによるCa ₂ RuO ₄ 薄膜の物性変調
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 笠原 淳、片山 司、毛 司辰、近松 彰、安井 伸太郎、伊藤 満、長谷川 哲也
2. 発表標題 六方晶GdFeO ₃ マルチフェロイック薄膜の合成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 丸山 敬裕、近松 彰、廣瀬 靖、片山 司、長谷川 哲也
2. 発表標題 SrWO _{3-x} Nx 薄膜の作製とその電子輸送特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Tianrui Shi、Akira Chikamatsu、Takahiro Maruyama、Tsukasa Katayama、Tetsuya Hasegawa
2. 発表標題 Transport and magnetic properties of Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO _x F _y thin films fabricated by topotactic fluorination
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 近松彰
2. 発表標題 複合アニオン酸化物薄膜の合成と電子物性
3. 学会等名 第5回QLCセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 片山 司、近松 彰、Zhang Yujun、和達 大樹、眞柄 健斗、長谷川 哲也
2. 発表標題 GdBaCo ₂ O _{5.5} 膜の強磁性-反強磁性転移の異方性制御
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 笠原 淳、片山 司、毛 司辰、近松 彰、安井 伸太郎、伊藤 満、長谷川 哲也
2. 発表標題 マルチフェロイックh-DyFeO ₃ 薄膜の誘電・磁気特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 丸山 敬裕、近松 彰、廣瀬 靖、片山 司、長谷川 哲也
2. 発表標題 EuNbO ₃ -xNx薄膜における負の磁気抵抗効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 毛 司辰、片山 司、近松 彰、芝田 悟朗、藤森 淳、安井 伸太郎、伊藤 満、長谷川 哲也
2. 発表標題 マルチフェロイックFe ₂ Mo ₃ O ₈ 薄膜における磁気転移温度の向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 近松 彰、丸山 敬裕、片山 司、Yu Su、辻本 吉廣、山浦 一成、北村 未歩、堀場 弘司、組頭 広志、長谷川 哲也
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸フッ化物SrCrO ₃ -xFx薄膜の作製と電子状態
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Yujun Zhang, 片山 司, 近松 彰, 平田 靖透, 田久保 耕, 山神 光平, 池田 啓祐, 山本 航平, Niko Pontius, Christian Schöler-Langeheine, 長谷川 哲也, 和達 大樹
2. 発表標題 GdBaCo ₂ O ₇ 薄膜で観測された光誘起強磁性-反強磁性転移
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Yujun Zhang, 片山 司, 近松 彰, 平田 靖透, 田久保 耕, 山神 光平, 池田 啓祐, 山本 航平, Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, 長谷川 哲也, 和達 大樹
2. 発表標題 GdBaCo205.5薄膜で観測された光誘起強磁性
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 近松 彰
2. 発表標題 複合アニオン薄膜の合成と物性
3. 学会等名 OIST seminar (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	和達 大樹 (Hiroki Wadati) (00579972)	兵庫県立大学・理学研究科・教授 (24506)	
研究 分担者	酒井 志朗 (Sakai Shiro) (80506733)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	中国科学院			