## 科学研究費助成事業

研究成果報告

| ー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・   |
|---|
| 機関番号: 12601   |
| 研究種目: 若手研究(B)   |
| 研究期間: 2013 ~ 2014   |
| 課題番号: 25790054  |
| 研究課題名(和文)原子層制御による反強磁性ハーフメタル酸化物の合成と特性評価  |
|   |
| 研究課題名(英文)Synthesis and characterization of half-metallic antiferromagnetic materials by<br>atomic-layer control |
| 研究代表者   |
| 近松 彰(Chikamatsu, Akira)   |
|   |
| 東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教   |
|   |
| 研究者番号:40528048  |
| 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円   |

研究成果の概要(和文):反強磁性ハーフメタル物質は、第一原理計算により多くの物質が予測されているが、未だ完 全な反強磁性ハーフメタル物質の合成例はない。本研究では、反強磁性ハーフメタル実現に向けて、反強磁性ハーフメ タル候補物質LaSrVMoO6・Sr2CrRuO6の高品質なエピタキシャル薄膜を作製し、輸送・磁気特性と電子状態を実験的に明 らかにした。また、シード層として期待されるBサイト配列Sr2MgMoO6エピタキシャル薄膜の作製にも成功した。

研究成果の概要(英文):Half-metallic antiferromagnet (HMAF) compounds have been theoretically predicted in many structural systems by first-principles calculations, but none of them could be experimentally synthesized thus far. In this study, epitaxial thin films of LaSrVMoO6 and Cr-doped SrRuO3, which are predicted to be possible HMAF candidates, were fabricated by pulsed-laser deposition method, and investigated their physical properties and electronic states. It was found that the resistivity of the fabricated LaSrVMoO6 thin films was lower than that of the polycrystalline samples. In particular, the resistivity at 5 K of the LaSrVMoO6 thin films showed  $2 \times 10-4$  cm, being due to the improvement in the crystallinity and the ordering of V and Mo ions. It was also found that in the SrRu0.9Cr0.103 films, the Cr 3dt2g orbital is strongly hybridized with the Ru 4dt2g one. Furthermore, the perfect B-site ordered Sr2MgMoO6 epitaxial thin films, which can be used as a seed layer, were successfully fabricated.

研究分野:固体化学

キーワード: 薄膜・表面界面物性 酸化物エレクトロニクス 薄膜新材料

1. 研究開始当初の背景

スピンと電荷を同時に利用するスピント ロニクス技術は、トンネル磁気抵抗素子とし て既に実用化されているだけでなく、次世代 の高速・低消費電力デバイスとして期待され ている。この分野の更なる発展には、完全に スピン偏極した電流を供給するハーフメタ ル材料の開発が必要不可欠である。現在作製 可能なハーフメタル材料はすべて磁気モー メントを持っているが、磁気モーメントがゼ ロであるハーフメタル、すなわち反強磁性ハ ーフメタルの存在が様々な結晶構造系で理 論計算により予測されている。この反強磁性 ハーフメタルが開発されれば、外部磁場を要 しないスピン偏極電流の供給源として利用 できるため、従来の設計構想と全く異なるデ バイス作製が可能となる。

反強磁性ハーフメタルの理論予測の中で、 ダブルペロブスカイト型酸化物 (AA'BB'O<sub>6</sub>) に着目すると、表1のようにまとめられる。 この表から、反強磁性ハーフメタルの設計に 重要なのは、B サイトの d 電子配置にあるこ とが分かる。すなわち、Bサイトの適切な選 択が反強磁性ハーフメタル実現の鍵を握っ ている。しかしながら、未だ完全な反強磁性 ハーフメタルの合成に成功した実験例はな い。この理由として、ハーフメタル特性を出 現させるには、元素を交互に配列させる原子 レベルでの制御が必要であり、合成が非常に 難しいことが挙げられる。また、理論予測さ れたダブルペロブスカイト型反強磁性ハー フメタルには、構成元素に Os (酸化物が猛 毒)・Tc(放射性同位体)が入っていたり、 Mo<sup>3+</sup>・Rh<sup>6+</sup>・W<sup>3+</sup>・Re<sup>2+</sup>・Re<sup>3+</sup>など不安定で価 数制御できない元素が含まれているなど、実 際に合成するのが困難なものも多く含まれ ているからである。

一方で、Bサイト元素はそのままに d 電子 配置を変化させる方法として、Aサイトを置 換する方法以外に、酸素サイトを他の陰イオ ン(窒素やフッ素)に置換する方法も考えら れる。酸化物に対して陰イオン置換を制御よ く行うことができれば、反強磁性ハーフメタ ル実現に向けて大いに貢献する。ところが、 Aサイト置換が固相合成で容易に出来るのに 対して、陰イオン置換は一般的に結晶構造が 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(窒素置 換)やフッ素ガス(フッ素置換)を必要とす るなど技術的な困難を伴う。陰イオン置換の 新手法の開発が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、表1に示した反強磁性ハーフ メタル候補の中で、LaSrVMoO<sub>6</sub>・Sr<sub>2</sub>CrRuO<sub>6</sub> に注目した。これらは、B サイトイオンであ る  $V^{3+}$ と  $Mo^{4+}$ および  $Cr^{3+}$ と  $Ru^{5+}$ の磁気モーメ ントが相殺されて磁化を持たず、片方の陽イ オンのみ伝導キャリアを供給すると予測さ れている[2,9]。これらの高品質な単結晶薄膜 表 1. 理論予測されたダブルペロブスカイト 型反強磁性ハーフメタル

| 予測された物質   | 電子配置  |
|---|---|
| La <sub>2</sub> V <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[1]</sup>  | V <sup>3+</sup> :3 <i>d</i> <sup>2</sup> , Mn <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>4</sup>   |
| La <sub>2</sub> V <sup>4+</sup> Cu <sup>2+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[1]</sup>  | V <sup>4+</sup> : 3d <sup>1</sup> , Cu <sup>2+</sup> :3d <sup>9</sup>                   |
| La <sub>2</sub> Mn <sup>3+</sup> Co <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[1]</sup> | Mn <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>4</sup> , Co <sup>3+</sup> :3 <i>d</i> <sup>6</sup>  |
| Sr <sub>2</sub> Cr <sup>3+</sup> Os <sup>5+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[2]</sup> | Cr <sup>3+</sup> : 3d <sup>3</sup> , Os <sup>5+</sup> : 5d <sup>3</sup>                 |
| Sr <sub>2</sub> Cr <sup>3+</sup> Ru <sup>5+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[2]</sup> | Cr <sup>3+</sup> : 3d <sup>3</sup> , Ru <sup>5+</sup> : 4d <sup>3</sup>                 |
| Sr <sub>2</sub> Ni <sup>2+</sup> Os <sup>6+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[3]</sup> | Ni <sup>2+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>8</sup> , Os <sup>6+</sup> : 5 <i>d</i> <sup>2</sup> |
| K <sub>2</sub> Mn <sup>4+</sup> Rh <sup>6+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[4]</sup>  | Mn <sup>4+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>3</sup> , Rh <sup>6+</sup> : 4 <i>d</i> <sup>3</sup> |
| La <sub>2</sub> Cr <sup>3+</sup> W <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[4]</sup>  | Cr <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>3</sup> , W <sup>3+</sup> : 5 <i>d</i> <sup>3</sup>  |
| La <sub>2</sub> V <sup>3+</sup> Tc <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[5]</sup>  | V <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>2</sup> , Tc <sup>3+</sup> :4 <i>d</i> <sup>4</sup>   |
| La <sub>2</sub> V <sup>4+</sup> Re <sup>2+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[6]</sup>  | V <sup>4+</sup> : 3d <sup>1</sup> , Re <sup>2+</sup> :3d <sup>5</sup>                   |
| LaSrV <sup>4+</sup> Ru <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[7]</sup>              | V <sup>4+</sup> : 3d <sup>1</sup> , Ru <sup>3+</sup> :4d <sup>5</sup>                   |
| LaSrV <sup>3+</sup> Os <sup>4+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[7]</sup>              | V <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>2</sup> , Os <sup>2+</sup> :5 <i>d</i> <sup>4</sup>   |
| LaSrMo <sup>3+</sup> Tc <sup>4+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[7]</sup>             | Mo <sup>3+</sup> : 4 <i>d</i> <sup>3</sup> , Tc <sup>4+</sup> : 4 <i>d</i> <sup>3</sup> |
| LaSrMo <sup>3+</sup> Re <sup>4+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[7]</sup>             | Mo <sup>3+</sup> : 4 <i>d</i> <sup>3</sup> , Re <sup>4+</sup> : 5 <i>d</i> <sup>3</sup> |
| LaSrW <sup>4+</sup> Tc <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[8]</sup>              | W <sup>4+</sup> : 5 <i>d</i> <sup>2</sup> , Tc <sup>3+</sup> :4 <i>d</i> <sup>4</sup>   |
| LaSrW <sup>4+</sup> Re <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[8]</sup>              | W <sup>4+</sup> : 5 <i>d</i> <sup>2</sup> , Re <sup>3+</sup> :5 <i>d</i> <sup>4</sup>   |
| LaSrV <sup>3+</sup> Mo <sup>4+</sup> O <sub>6</sub> <sup>[9]</sup>              | V <sup>3+</sup> : 3 <i>d</i> <sup>2</sup> , Mo <sup>4+</sup> :4 <i>d</i> <sup>2</sup>   |

を作製し物性と電子状態を明らかにできれ ば、反強磁性ハーフメタル実現への道筋が見 えてくる。

そこで、高品質な単結晶薄膜の作製が可能 なパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、 ペロブスカイト型酸化物 LaSrVMoO<sub>6</sub>および Cr ドープ SrRuO<sub>3</sub>単結晶エピタキシャル薄膜 を作製し、輸送・磁気特性の評価および電子 状態を明らかにすることを目的とした。また、 B サイトが規則的に配列するダブルペロブス カイト Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>をシード層として導入す ることを検討するため、Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>薄膜の作 製を試みた。さらに、新しい陰イオン置換の 方法としてトポタクティック合成に注目し、 薄膜作製とトポタクティック合成を組み合 わせることで、酸化物薄膜の陰イオン置換を 行った。

## 3. 研究の方法

 (1) LaSrVMoO<sub>6</sub> 薄膜の作製と輸送・磁気特性 LaSrVMoO<sub>6</sub> 薄膜は、(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT) (100) および LSAT(111)基板上に堆積させた。製膜は1.0 mTorrのAr雰囲気下で行い、基板温度を 600-800℃で変化させて結晶形成に与える影響を調べた。結晶構造はX線回折(XRD)、電 気抵抗率は四端子抵抗率測定、磁化特性はス クイッド磁束計によりそれぞれ評価した。また、比較のため多結晶体についても合成および測定を行った。

(2) Cr ドープ SrRuO<sub>3</sub>薄膜の作製と評価

**SrRu**<sub>0.9</sub>**Cr**<sub>0.1</sub>**O**<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜をPLD法 により **SrTiO**<sub>3</sub> (**STO**) (100)基板上に作製した。 作製した薄膜の電子状態は、共鳴軟 X 線光電 子分光 (**PES**) および X 線吸収分光 (**XAS**) で測定した。

(3) 完全に *B* サイト配列したダブルペロブス カイト Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>薄膜の作製

Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>薄膜は PLD 法により STO(111) 基板上に作製した。作製条件は、基板温度 ( $T_s$ )・酸素分圧 ( $P_{02}$ )を ( $T_s$ ,  $P_{02}$ ) = (700°C, 1×10<sup>-4</sup> Torr), (700°C, 1×10° Torr), (800°C, 1×10<sup>-4</sup> Torr), (800°C, 1×10° Torr)の4条件に設 定した。薄膜の結晶構造は XRD で、電気抵 抗率は四端子抵抗率測定によりそれぞれ評 価した。

(4) トポタクティック合成法による酸化物薄 膜への陰イオン置換手法の開発

まず前駆体である SrFeO<sub>2.5</sub>薄膜を PLD 法に より STO(001)基板上に作製した。次に、水素 置換・フッ素置換を行うために、前駆体薄膜 と水素・フッ素源の試薬とをそれぞれ反応さ せた。水素置換では、前駆体薄膜を水素化カ ルシウム粉末とともに真空封入し、 250-280°C の温度で加熱した。フッ素置換で は、ポリフッ化ビニリデンとともにアルゴン 雰囲気下で 150-250°C、24 時間加熱した。得 られた薄膜の結晶構造は XRD により確認し た。組成分析には二次イオン質量分析法、エ ネルギー分散型 X 線分析法、核反応分析法を 用いて行った。

4. 研究成果

(1) LaSrVMoO<sub>6</sub>薄膜の作製と輸送・磁気特性 ダブルペロブスカイト構造を持つ導電性 酸化物 LaSrVMoO<sub>6</sub> は反強磁性と高いスピン 分極率(*P*=~0.5)を持ち、未だ実現されていな い反強磁性ハーフメタルに近い物質として 報告されている[9]。一方で LaSrVMoO<sub>6</sub>の反 強磁性および高スピン分極率を否定する報 告例も存在する[10]。しかしながら、これら の議論はすべて多結晶の結果に基づいてお り、精密な物性の議論を行うためには高品質 な LaSrVMoO<sub>6</sub> 単結晶試料が必要不可欠であ る。本研究では、PLD 法を用いることで LaSrVMoO<sub>6</sub> 単結晶式半よりも低い電気抵抗 率を示すことを見出した。

XRD により、いずれの基板上においても LaSrVMoO<sub>6</sub> 薄膜のエピタキシャル成長を確 認した。図 1 に LaSrVMoO<sub>6</sub> 薄膜における電 気抵抗率の温度依存性を示す。LSAT(100)基 板上に堆積させたものの電気抵抗率は、基板 温度の上昇につれ半導体的から金属的に変

化した(図1(a))。これは高い基板温度により 結晶性が改善されたためと考えられる。また、 800℃で製膜したものの室温での電気抵抗率 の値は、多結晶体に比べ大幅に減少した(図 1(b))。特に(111)基板上に堆積した薄膜は、 (100)基板上よりわずかに低い残留抵抗を示 し、低温での抵抗率は 2×10<sup>-4</sup> Ωcm 程度まで 低下した。これは、(111)配向したことで(V, Mo)サイトの配列が向上したものと考えられ る。また、5 K において磁化の外部磁場依存 性を測定したところ、いずれの試料もヒステ リシスを示さなかったことから、作製した薄 膜が強磁性でないことが確かめられた。一方 で、磁化の温度依存性では、多結晶体 LaSrVMoO<sub>6</sub>は反強磁性を表すカスプが104K に観測されたものの、薄膜では薄膜由来のシ グナルが弱くカスプは確認されなかった。磁 気特性の正確な評価が今後の課題である。



## (2) Cr ドープ SrRuO<sub>3</sub>薄膜の作製と評価

ペロブスカイト型ルテニウム酸化物 SrRuO<sub>3</sub>はキュリー温度( $T_c$ )が166Kの強磁 性金属であり、酸化物電極材料として利用さ れている。前述したように、SrRuO<sub>3</sub>のBサイ トをCrに50%置換したものは反強磁性ハー フメタルとして予測されており、またCrを 10%置換したSrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>は $T_c$ が188Kにな ることがバルク体で報告されている[2,11]。同 様に、SrTiO<sub>3</sub>(STO)(100)基板上の薄膜におい ても $T_c$ はSrRuO<sub>3</sub>薄膜で152K、SrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 薄膜で165Kと増加している[12]。このよう なCrドープによる $T_c$ の増加は、Cr $3dt_{2g}$ 軌道 とRu  $4dt_{2g}$ 軌道の混成によるものと考えられ ているが、実際に電子状態を観測した例はな い。本研究では、PLD 法により STO(100)基板 上に SrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜を作製 し、共鳴 PES および XAS を用いて、 SrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>薄膜の電子状態を測定した。

図 2 に SrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>薄膜の Cr 2p-3d 共鳴 PES スペクトルと Cr L端 XAS スペクトルを 示す。Cr L 端 XAS スペクトルは Cr L<sub>3</sub>端と Cr L2 端にいくつかのピークを持っており、 579 eV に最も高いピークを持つ。図中の点線 で示した入射エネルギーで測定した価電子 帯スペクトルが図4(左)の共鳴 PES スペク トルである。これを見ると、1-3 eV と 6-9 eV の状態密度が Cr 2p-3d 共鳴が強くなるにした がって増大しているのが見て取れる。これは、 この結合エネルギーの範囲に Cr 3d 軌道が寄 与していることを示している。SrRuO3の価電 子帯における 0-3 eV と 5-9 eV の結合エネル ギーはそれぞれ Ru 4d および Ru 4d-O 2p 混成 軌道であるので[13]、Cr 3dt2g 軌道が Ru 4dt2g 軌道の混成していることが実験的に明らか になった。



図 2. (左)SrRu<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の Cr 2*p*-3*d* 共鳴 PES スペクトルと(右)Cr *L* 端 XAS ス ペクトル

(3) 完全に *B* サイト配列したダブルペロブス カイト Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>薄膜の作製

ダブルペロブスカイト  $Sr_2Mg^{2+}Mo^{6+}O_6$ は、Bサイトの価数・イオン半径の差が非常に大き く、容易に Mg, Mo の秩序配列を形成する[14]。 この  $Sr_2MgMoO_6$ を酸化物基板と反強磁性ハ ーフメタル候補のダブルペロブスカイト薄 膜との間に挿入すれば、挿入した  $Sr_2MgMoO_6$ 層(シード層)からエピタキシャル力が働き、 薄膜のBサイト秩序配列を促すと考えられる。 そこで、完全にBサイト配列した  $Sr_2MgMoO_6$ 薄膜が作製できるかを確かめるために、 STO(111)基板上に様々な条件で  $Sr_2MgMoO_6$ 薄膜を作製し、その結晶構造と電気特性を調 べた。

図3に作製したSr2MgMoO6薄膜の面直方 向の XRD パターンを示す。4 つ全ての条件で、 (111)と(333)の超格子ピークが観察され、Bサ イト配列していることが分かった。一方で、 (800°C, 1×10<sup>-4</sup> Torr)で作製した薄膜のみ SrMoO<sub>4</sub>の不純物ピークが見られた。図4に は電気抵抗率の温度依存性を示す。(800℃、 1×10<sup>-4</sup> Torr)で作製した試料は> 10 Ωcm の絶 縁体であったが、(700°C, 1×10<sup>-4</sup> Torr), (700°C, 1×10<sup>-9</sup> Torr), (800°C, 1×10<sup>-9</sup> Torr)で作製した薄 膜では電気抵抗率の温度依存性が 10-300 K で半導体的であり、300 K にて 2.7-6.6×10<sup>-2</sup>Ω cm であった。この電気伝導の起源は、酸素 欠損によるものと考えられる。そこで、(700℃, 1×10<sup>-9</sup> Torr)の酸素欠損した Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub> 薄膜 を大気中 500℃、1 時間ポストアニールする ことで、Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>単相の絶縁体薄膜、すな わち酸素欠損のない Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub> 薄膜を得る ことに成功した。したがって、シード層に適 する単相かつ酸素欠損のない Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>薄 膜を得るためには、ポストアニールが重要で あることが分かった。





(4) トポタクティック合成法による酸化物薄 膜への陰イオン置換手法の開発

最近簡便な酸化物の陰イオン置換の方法 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 適用させ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 BaTiO<sub>3</sub>に水素化カルシウムを用いるこ とで酸水素化物 BaTiO<sub>2.4</sub>H<sub>0.6</sub>へと変化させた り、層状鉄酸化物 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-</sub>にテフロンを用 いて Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub>F<sub>2-x</sub>へと変化させる報告が最近 なされている[15,16]。本研究では、酸化物薄 膜にトポタクティック合成を適用させるこ とで、遷移金属酸水素化物・酸フッ化物エピ タキシャル薄膜の合成に成功した。

酸水素化物薄膜の合成では、水素化カルシ ウムを SrFeO<sub>2.5</sub> 薄膜に反応させて行った。そ の結果、無限層構造 SrFeO2 に二次元鉄平面を 保ったまま水素イオンを大量 (~4×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) にドープすることに成功した。これに伴い、 絶縁体相から金属相への転移も見出した。ま た酸フッ化物薄膜の合成では、フッ素源とし てポリフッ化ビニリデンを選択し、SrFeO25 薄膜のフッ素ドープに成功した。特にこの合 成では、フッ素ドープ前後でのエピタキシャ ル成長保持とバルク体と比較してより低温 でフッ素ドープが進行するという薄膜なら ではの特長も見出した。これらの結果は、ト ポタクティック合成法による陰イオン置換 が新奇物性の発現に極めて有効な戦略であ ることを示している。

<引用文献>

- W. E. Pickett, Phys. Rev. B 57,10613 (1998).
- [2]. K.-W. Lee and W. E. Pickett, Phys. Rev. B 77, 115101 (2008).
- [3]. W. Song, E. Zhao, J. Meng, and Z. Wu, J. Chem. Phys. **130**, 114707 (2009).
- [4]. V. Pardo and W. E. Pickett, Phys. Rev. B 80, 054415 (2009).
- [5]. Y. K. Wang, P. H. Lee, and G. Y. Guo, Phys. Rev. B 80, 224418 (2009).
- [6]. S. H. Chen, Z. R. Xiao, Y. P. Liu, P. H. Lee, and Y. K. Wang, J. Magn. Magn. Mater. 323, 175-179 (2011).
- [7]. Y. K. Wang and C. Y. Guo, Phys. Rev. B **73**, 064424 (2006).
- [8]. S. H. Chen, Z. R. Xiao, Y. P. Liu, and Y. K. Wang, J. Appl. Phys. **108**, 093908 (2010).
- [9]. H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth, and K. Hono, Appl. Phys. Exp. 2, 013001 (2009).
- [10]. S. Jana, V. Singh, S. D. Kaushik, C. Meneghini, P. Pal, R. Knut, O. Karis, I. Dasgupta, V. Siruguri, and S. Ray, Phys. Rev. B 82, 180407(R) (2010).
- [11]. L. Pi, A. Maignan, R. Retoux, and B.

Raveau, J. Phys. Condens. Matter. 14, 7391 (2002).

- [12]. E. V. Ramana, H. W. Park, C. U. Jung, IEEE Trans. Magn. 46, 2228 (2010).
- [13]. M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. B 72, 060404 (2005).
- [14]. C. Bernuy-Lopez, M. Allix, C. A. Bridges, J.
  B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, Chem. Mater. 19, 1035 (2007).
- [15]. Y. Kobayashi, O.J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J.E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, and H. Kageyama, Nat. Mater. 11, 507 (2012).
- [16]. Y. Tsujimoto, J. J. Li, K. Yamaura, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Shirako, M. Akaogi, and E. Takayama-Muromachi, Chem. Commun. 47, 3263 (2011).
- 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- Tsukasa Katayama, <u>Akira Chikamatsu</u>, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, "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
- (2)Shen, Chikamatsu, Kei Xi Akira Shigematsu, Yasushi Hirose, Tomoteru Hasegawa, Fukumura, and Tetsuya "Metallic transport and large anomalous Hall effect at room temperature in ferrimagnetic Mn<sub>4</sub>N epitaxial thin film", Appl. Phys. Lett. 105, 072410-1-3 (2014). DOI: 10.1063/1.4893732, 査読有
- (3) K. Shigematsu, A. Chikamatsu, T. Fukumura, S. Toyoda, E. Ikenaga, and T. "Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6- $\delta$ </sub> thin films Hasegawa, fabricated using pulsed-laser deposition with high concentrations of oxygen vacancies", Appl. Phys. Lett. 104, 261901-1-4 (2014). DOI: 10.1063/1.4886136, 査読有
- ④ T. Katayama, <u>A. Chikamatsu</u>, Y. Hirose, R. Takagi, H. Kamisaka, T. Fukumura and T. Hasegawa, "Topotactic fluorination of strontium iron oxide thin films using polyvinylidene fluoride", J. Mater. Chem. C

2, 5350-5356 (2014). DOI: 10.1039/c4tc00558a, 査読有

(5)Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Hirose, Hiroshi Kumigashira, Yasushi Tomoteru Fukumura, and Tetsuya "Metallic conductivity Hasegawa, in infinite-layer strontium iron oxide thin films reduced by calcium hydride", J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 135304-1-6 (2014). DOI:10.1088/0022-3727/47/13/135304, 査読有

〔学会発表〕(計11件)

- 山田佳補、近松彰、重松圭、福村知昭、 長谷川哲也、「SrRu<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> エピタキシ ャル薄膜の作製及び物性評価」、第62回 応用物理学会春季学術講演会、東海大学 湘南キャンパス(神奈川県秦野市)、2015 年3月11日、(口頭)
- ② 近松彰、「トポタクティック合成法による酸化物薄膜へのアニオンドープ」、放射光セミナー、東京大学物性研究所(千葉県柏市)、2015年1月13日.(招待講演・ロ頭)
- 小野塚智也、近松彰、片山司、福村知昭、 長谷川哲也、「水素ドープに伴う NdNiO3 薄膜の構造変化」、第75回応用物理学会 秋季学術講演会、北海道大学札幌キャン パス(北海道札幌市)、2014年9月18 日、(口頭)
- ④ 河原佳祐、近松彰、片山司、小野塚智也、 福村知昭、長谷川哲也、「Sr<sub>n+1</sub>Ru<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> 薄膜へのポリフッ化ビニリデンによる トポタクティックフッ素ドープ」、第75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道 大学札幌キャンパス(北海道札幌市)、 2014年9月18日、(口頭)
- ⑤ 片山司、近松彰、神坂英幸、廣瀬靖、福村知昭、長谷川哲也、「ペロブスカイト構造を有するコバルト系ヒドリド酸化物薄膜の作製」、第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)、2014年9月17日、(口頭)
- ⑥ A. Chikamatsu, T. Katayama, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Topotactic reaction of iron oxide thin films", 2014 Collaborative Conference on Materials Research, Incheon/Seoul, South Korea, 2014年6月25日, (Invited, Oral)
- ⑦ Tsukasa Katayama, <u>Akira Chikamatsu</u>, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and

Tetsuya Hasegawa, "Topotactic Fluorination of SrFeO<sub>2.5</sub> and SrCoO<sub>2.5</sub> Thin Films by Using Polyvinylidene Fluoride", E-MRS 2014 SPRING MEETING, Lille, France, 2014 年 5 月 27 日, (Poster)

- 8 片山司、近松彰、廣瀬靖、福村知昭、長谷川哲也、「PVDFを用いた SrCoO<sub>2.5</sub>薄膜のトポタクティックフッ素化反応」、第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)、2014年3月17日、(ポスター)
- ④ <u>A. Chikamatsu</u>, T. Katayama, R. Takagi, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Carrier doping into infinite-layer iron oxide thin films by rare-earth substitution", SPIE Photonics WEST, San Francisco, USA, 2014 年 2 月 2 日, (Invited, Oral)
- ① 片山司、近松彰、廣瀬靖、高木亮介、神坂英幸、福村知昭、長谷川哲也、「トポタクティック反応による SrFeO<sub>x</sub> 薄膜のフッ素置換」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)、2013年9月18日、(口頭)
- 小野塚智也、近松彰、片山司、福村知昭、 長谷川哲也、「ポリフッ化ビニリデンを 用いた RNiO<sub>3</sub> (R = La, Nd)薄膜へのフッ 素ドープ」、第74回応用物理学会秋季学 術講演会、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)、2013年9月18日、 (口頭)
- 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:40528048