

複合アニオン酸化物薄膜の合成と新機能探索

近松 彰

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻

遷移金属酸化物は、構成イオンの一部を別のイオンに置き換えることで、結晶への化学的圧力の印加やキャリア注入の効果を発揮し、物性が著しく変化する。これらのイオン置換の研究は、これまでカチオンの例がほとんどであり、酸素を他のアニオン（水素、窒素やフッ素）に置換した複合アニオン酸化物の例は少ない。これは、カチオン置換が固相反応法で容易に出来るのに対して、アニオン置換は有毒で扱い難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、複合アニオン酸化物の中から超伝導や高イオン伝導などの特異物性を示す物質が見つかり、複合アニオン酸化物における新物質探索・新機能開発が期待されている。

遷移金属酸化物への簡便なアニオン置換の方法として、トポタクティック反応を用いた合成法が近年開発された。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、一部の元素が出入りする反応であり、固相反応法と比べて低温で進行するのが特徴の一つである。特に、膜厚がナノメートルオーダーの薄膜試料の場合、体積に対する表面積の割合が極めて大きいため、反応性がバルク結晶と比べて極めて高くなる。すなわち、バルク結晶ではアニオン置換が出来なかった物質でさえ、薄膜形状ではアニオン置換が可能となる。また、アニオン置換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、界面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。

これまで我々は、パルスレーザー堆積法により作製した遷移金属酸化物エピタキシャル薄膜にトポタクティック反応を適用し、強還元（酸素脱離）と水素置換、フッ素置換、強酸化（酸素挿入）の反応ルートを開発した[1-13]。本講演では、これまで作製に成功した新しい複合アニオン酸化物薄膜のトポタクティック合成例を紹介する。また、見出した新物質に対する放射光を用いた分析例を示し、量子ビームと物質開発の展望について議論する。

- [1] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135304 (2014).
- [2] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2**, 5350 (2014).
- [3] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73**, 527 (2015).
- [4] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *AIP Advances* **5**, 107147 (2015).
- [5] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04EJ05 (2016).
- [6] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *Appl. Phys. Express* **9**, 025801 (2016).
- [7] T. Onozuka, A. Chikamatsu *et al.*, *Dalton Trans.* **45**, 12114 (2016).
- [8] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **120**, 085305 (2016).
- [9] K. Kawahara, A. Chikamatsu *et al.*, *CrystEngComm* **19**, 313 (2017).
- [10] Y. Kurauchi, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 7478 (2017).
- [11] T. Onozuka, A. Chikamatsu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 10882 (2017).
- [12] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **6**, 3445 (2018).
- [13] A. Chikamatsu *et al.*, *Phys. Rev. B* *in press*.