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

Mixed Anion Oxide Epitaxy using Topotactic Reaction

○近松　彰 [1]（1. 東大院理）
○Akira Chikamatsu[1], (1. Univ. of Tokyo)
E-mail: chikamatsu@chem.s.u-tokyo.ac.jp

酸化物の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。これらの金属酸化物は、構成元素の一部を別の元素に置き換えることで、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置換し化学的な圧力を加える方法や、価数の異なる元素を置換しキャリアをドープする方法がある。ところが、これらの薄膜研究はカチオンサイトの置換がほとんどであり、酸素サイトを他のアニオン（水素、窒素やフッ素）で置換する例は少ない。これは、原料のカチオン置換したターゲット素材が固相反応法で容易に出来るのに対して、アニオン置換の場合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、複合アニオン酸化物が、超伝導や高イオン伝導など特異な物性を示すことが知られており、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。

酸化物薄膜へのアニオン置換方法として、我々は有機分子合成の分野で使われている反応剤を金属酸化物に適用したトポタクティック反応に注目した。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、トポタクティック反応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置換が出来なかった物質でさえ、薄膜形状ではアニオンドープが可能となる。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・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。

これまで我々は、種々の金属酸化物薄膜に対して、強還元（酸素脱離）と水素置換、フッ素置換、強酸化（酸素ドープ）のトポタクティック反応を適用してきた[1-6]。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、置換したアニオンの配列を制御できることも見出している。本講演では、これまで作製に成功した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し、複合アニオン酸化物のエレクトロニクス・イオニクス応用について議論する。

【謝辞】本研究は、長谷川哲也教授、廣瀬靖准教授、神坂英幸特任助教、片山司氏、小野塚智也氏、河原佳祐氏（東大院理）、福村知昭教授（東北大院理）、組頭広志教授（高エネ研）、池永英司博士（JASRI）との共同研究で、その貢献に感謝致します。

【参考文献】

[1] A. Chikamatsu *et al*., J. Cryst. Growth **378**, 165 (2013).
[2] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al*., J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 135304 (2014).
[3] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al*., J. Mater. Chem. C **2**, 5350 (2014).
[4] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al*., AIP Adv. **5**, 107147 (2015).
[5] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al*., J. Sol-Gel Sci. Technol. **73**, 527 (2015).
[6] T. Katayama, A. Chikamatsu *et al*., Appl. Phys. Express **9**, 025801 (2016).

© 2016年 応用物理学会