

## アニオンドーピングによる強相関酸化物の物性変調

### Modulating physical properties of strongly correlated oxides by anion doping

東大院理<sup>1</sup> °近松 彰<sup>1</sup>

Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, °Akira Chikamatsu<sup>1</sup>

E-mail: chikamatsu@chem.s.u-tokyo.ac.jp

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、強相関酸化物は元素をドーピング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ピング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ピングしキャリアを注入する方法がある。これまで元素ドーピングにはカチオンのドーピングがほとんどであったが、近年水素や窒素、フッ素などのアニオンをドーピングした複合アニオン酸化物が新しい無機化合物群として注目されている[1]。強相関酸化物にアニオンドーピングする効果には、カチオンドーピングでも得られる化学圧力効果、キャリアドーピング効果に加え、結晶場分裂・バンドギャップの調節、*cis*型/*trans*型の自由度、局所的な対称性の破れ、共有結合性とイオン性の調整、次元性の減少といったアニオンドーピング特有の機能を付加することができる。当然これらの効果により、電気・磁気・光・イオン伝導・触媒作用などの物性は著しく変化する。

我々は酸化物薄膜への簡便なアニオンドーピング方法として、電気化学的な手法やアニオン源となる固体反応試薬を用いるトポタクティック合成法に注目してきた。トポタクティック合成法とは、物質の基本骨格が保ったまま一部の元素を出入りさせる反応を利用した合成法であり、固相反応法と比べて低温で進行するのも特徴の一つである。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薄膜が得られるとともに、膜厚調整による次元性の減少、エピタキシャル応力の印加、ヘテロ構造や周期構造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、種々の遷移金属酸化物薄膜に対して、水素・フッ素・塩素ドーピングと酸素脱挿入のトポタクティック合成に成功した。さらに、酸化物ヘテロ構造において、上部の酸化物層のみを選択的にアニオンドーピングすることにも成功している[2]。本講演では、これまで成功した酸化物薄膜へのアニオンドーピング例を示し、アニオンドーピングによる強相関酸化物薄膜の物性変調について紹介する。

#### 【謝辞】

本講演で発表した研究は、科研費 15H02024, 16H06438, 16H06441, 19H02594 の助成を受けて実施されました。また、本研究は長谷川哲也教授、廣瀬靖准教授、片山司助教（東大）等との共同研究の成果であり、その貢献に感謝致します。

#### 【参考文献】

[1] H. Kageyama *et al.*, Nat. Commun. **9**, 772 (2018). [2] A. Chikamatsu *et al.*, Chem. Commun. **55**, 2437 (2019).