

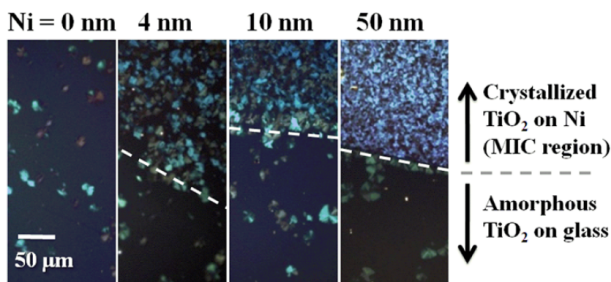
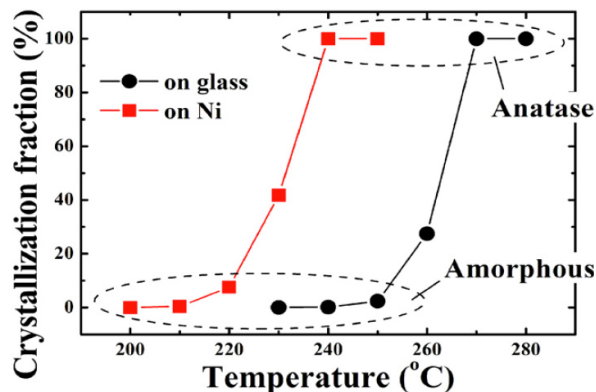
# SOLID STATE CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Low-temperature crystallization of anatase TiO<sub>2</sub> catalyzed by transition metal”

We have investigated metal-induced crystallization (MIC) of amorphous TiO<sub>2</sub> (a-TiO<sub>2</sub>) thin films. The crystallization temperature in nitrogen atmosphere of amorphous TiO<sub>2</sub> thin film was suppressed from ~250 °C to ~220 °C by introducing a Ni contact layer, while Au and Ti contact layers gave no influence on the crystallization temperature. An ultrathin (4 nm-thick) Ni contact layer was sufficient for full crystallization of a ~100 nm thick a-TiO<sub>2</sub> thin film.

XPS measurements revealed that a part of Ni atoms diffuse to the surface of TiO<sub>2</sub> film during the crystallization. Based on these observations, we proposed a reaction-assisted MIC mechanism that Ni atoms react with a-TiO<sub>2</sub> to form an intermediate complex containing Ti-O and Ni-O bonds. This intermediate complex decomposes into TiO<sub>2</sub> and Ni, accompanied with the crystallization of TiO<sub>2</sub>, at a lower temperature than pure a-TiO<sub>2</sub>. These results would offer a practical way to prepare crystallized TiO<sub>2</sub> thin films on heat-sensitive substrates such as plastic.



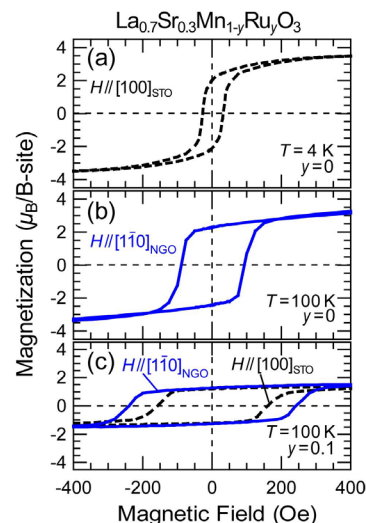
**Fig. 1** (top) Crystallization fraction of anatase phase of TiO<sub>2</sub> thin films annealed at each temperature on glass substrates and on Ni contact layers. (bottom) Polarization optical microscope images of TiO<sub>2</sub> thin films on patterned Ni contact layers with different Ni thicknesses annealed at 250 °C.

1.(1)-4) *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 052101 (2012)

### (2) “Enhanced coercivity of half-metallic manganites by Ru substitution under in-plane uniaxial strain”

Half-metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) has attracted attention as a promising electrode material in spintronic, such as giant magnetoresistance (GMR) devices, because of its high Curie temperature. In LSMO-based GMR devices, however, it is quite difficult to obtain a large difference in coercivity ( $H_c$ ) between two LSMO electrodes because LSMO has low coercivity. In this study, the effects of Ru doping and the in-plane uniaxial strain from the NdGaO<sub>3</sub> (NGO) substrate on the coercivity of LSMO epitaxial thin films were investigated.

Figure 2 shows the magnetic-field dependence of magnetization for the La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0$  and  $0.1$ ) films grown on STO and NGO substrates. As can be seen from the figure, the coercivity of the  $y = 0$  film on NGO ( $H_c = 90$  Oe at 100 K) was larger than that of the corresponding  $y = 0$  film on the STO substrate ( $H_c = 30$  Oe) even at 4 K. This enhancement of  $H_c$  on NGO is responsible for the uniaxial epitaxial strain from the NGO substrate. Furthermore,  $H_c$  increased from 90 Oe ( $y = 0$ ) to 250 Oe ( $y = 0.1$ ) by 10% Ru substitution, as shown in Figs. 2(b) and 2(c). The enhanced  $H_c$  is attributable to the antiferromagnetic exchange coupling between Ru and Mn sites in addition to the in-plane uniaxial strain from the NGO substrate. Indeed, the coercivity of the  $y = 0.1$  film on STO ( $H_c = 180$  Oe) is smaller than that of the  $y = 0.1$  film on NGO ( $H_c = 250$  Oe), as seen from Fig. 2(c). The saturation magnetization was decreased from 3.6  $\mu_B$ /B site to 1.8  $\mu_B$ /B site with increasing  $y$  from 0 to 1, suggesting that Ru ions serve as electron donors.



**Fig. 2** Magnetic-field dependence of magnetization for the La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0$  and  $0.1$ ) films.

1.(1)-7) *J. Appl. Phys.*, **111**, 07B102 (2012)

## 固体化学研究室

### 研究ハイライト

#### (1) 金属誘起結晶化によるアナターゼ TiO<sub>2</sub> 薄膜の低温合成

金属誘起結晶化反応を利用したアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜の低温結晶化に取り組んだ。Ni あるいは Cu 層を下地層として接触させることで、アナターゼ TiO<sub>2</sub> への結晶化温度を 250 °C から 220 °C に下げることが成功した。一方、Au および Ti 層との接触は結晶化温度の低下には効果がなかった。接触させる Ni 層の厚さを変えて実験したところ、100 nm のアモルファス TiO<sub>2</sub> 膜の結晶化には、4 nm の Ni 層で十分であった。

反応前後の XPS 測定の結果、結晶化によって下地層の Ni の一部が薄膜表面に拡散していることが明らかになった。ここから、Ni がアモルファス TiO<sub>2</sub> と低温で中間体を生成し、その中間体の分解によってアナターゼ TiO<sub>2</sub> が生成する触媒反応的モデルを提案した。本手法は、アナターゼ TiO<sub>2</sub> 薄膜をプラスチックなどの耐熱温度の低い基板上に形成する際に有効であると考えられる。

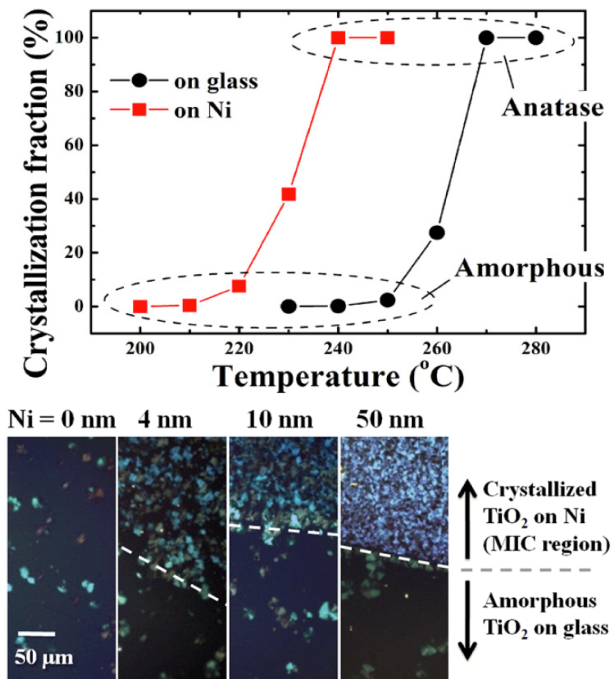


図 1 (上) ガラス基板及び Ni 下地層上に堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜の熱処理温度と処理後のアナターゼ TiO<sub>2</sub> 結晶の割合の関係。(下) 厚みの異なる Ni 下地パターン上に堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜の 250 °C アニール後の偏光顕微鏡像。

#### (2) 異方的格子歪みを受けたハーフメタルマンガン酸化物薄膜の Ru 置換による保磁力増大効果

ペロブスカイトマンガン酸化物 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) は、室温以上のキュリー温度を持つハーフメタル特性を持ち、トンネル磁気抵抗素子などへの応用が期待されているが、保磁力が極めて小さいという欠点がある。これに対して我々は、Mn サイトへの Ru 置換による効果と、斜方晶 NdGaO<sub>3</sub> (NGO) 基板から誘起される一軸磁気異方性の効果に着目し、これら両方の効果が LSMO の保磁力上昇に協力的に作用することを見出した。

図 2 に、 $y = 0, 0.1$  における SrTiO<sub>3</sub> (STO)・NGO 基板上の磁化の外部磁場依存性を示す。まず  $y = 0$  に対応する図 2(a) と図 2(b) を比較すると、STO 基板上の薄膜が保磁力  $H_c \sim 30$  Oe (4 K) であるのに比べて、NGO 基板上の薄膜では 90 Oe (100 K) を示した。この保磁力増大は格子ひずみに誘起された磁気異方性エネルギーに起因する。次に、図 2(b) と図 2(c) を比較すると、NGO 基板上的 LSMO 薄膜に Ru を 10% 置換することで保磁力が 90 Oe から 250 Oe に増大している。この保磁力増大は Mn-Ru 間の反強磁性相互作用の結果である。さらに、LSMRO ( $y = 0.1$ ) 薄膜について STO・NGO 基板で比較しても、NGO 基板上の薄膜のほうがより大きい保磁力を示した。以上のことから、異方性格子歪みと Ru 置換の 2 つの保磁力増大効果が LSMO に協力的に作用していることがわかる。一方、飽和磁化は 10% の Ru 置換により  $3.6 \mu_B/\text{B-site}$  から  $1.8 \mu_B/\text{B-site}$  へと減少している。これは Ru による電子ドープが飽和磁化の減少に影響していると考えられる。

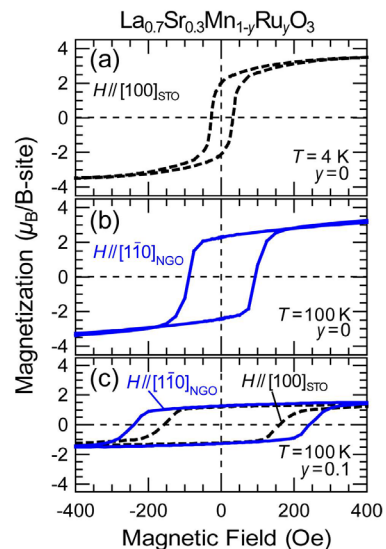


図 2 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の磁化の外部磁場依存性。

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) A. Chikamatsu, T. Matsuyama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Hasegawa, “Investigation of Electronic States of Infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films by X-ray Photoemission and Absorption Spectroscopies”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **184**, 547-550 (2012).
- 2) T. Yanase, T. Hasegawa, T. Nagahama and T. Shimada, “Fabrication of Piezoelectric Polyurea Films by Alternating Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 041603/1-041603/4 (2012).
- 3) R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki and T. Hasegawa, “Effect of Oxygen Deficiency on SrTiO<sub>3</sub>(001) Surface Reconstructions”, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 263106/1-263106/4 (2012).
- 4) C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang and T. Hasegawa “Metal-Induced Solid-Phase Crystallization of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films”, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 052101/1-052101/4 (2012).
- 5) S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose and T. Hasegawa, “Enhanced Carrier Generation in Nb-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Grown on Strain-Inducing Substrates”, *Appl. Phys. Express*, **5**, 061201/1-061201/3 (2012).
- 6) S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Shimada and T. Hasegawa, “Transparent Conductivity of Fluorine-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 093528/1-093528/5 (2012).
- 7) K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa, “Enhanced Coercivity of Half-metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> by Ru Substitution under In-plane Uniaxial Strain”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07B102/1-07B102/3 (2012).
- 8) T. Ukita, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Fukumura and T. Hasegawa, “Magnetic and Dielectric Properties of Layered Perovskite Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Thin Film Epitaxially Stabilized on a Perovskite Single Crystal”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07D909/1-07D909/3 (2012).
- 9) S. Okazaki, J. Ohkubo, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hitosugi and T. Hasegawa, “Fabrication of Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Transparent Conducting Films by Postdeposition Annealing under Nitrogen Atmosphere”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 118003/1-118003/2 (2012).
- 10) S. Miyamoto, T. Hasegawa, H. Takahashi, T. Yonezawa, H. Kiyono, T. Yanase, T. Nagahama, and T. Shimada, “Fabrication of ZnO Nanorods by Atmospheric-Pressure Solid-Source CVD Using Ethanol-Assisted Low-Temperature Vaporization”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1287-1292 (2012).
- 11) T. Yanase, T. Hasegawa, T. Nagahama, and T. Shimada, “Solvent Effects on the Transient Characteristics of Liquid-Gate Field Effect Transistors with Silicon Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 111803/1-111803/4 (2012).

### (2) その他

## 2. 総説・解説

- 1) 中尾祥一郎、長谷川哲也：「透明導電膜の実用化と新機能開拓—赤外まで透明な SnO<sub>2</sub> 透明導電膜の開発」, *未来材料*, **12**, 33-35 (2012).

## 3. 著書

## 4. その他