

Annual Research Highlights

(1) Metastable λ -Ti₃O₅ thin film epitaxially stabilized on a pseudobrookite seed layer

A metastable phase of Ti₃O₅, λ -Ti₃O₅, has been studied as a promising optoelectronic material applicable to optical memories and switching devices because it undergoes structural phase transitions, accompanied by changes of optical and electrical properties, under a variety of external stimuli such as heat, visible light, pressure, and electrical current. Theoretical calculations and optical and magnetic measurements have suggested that λ -Ti₃O₅ is a metal. However, its electrical transport properties have not been directly measured to date, because λ -Ti₃O₅ has so far been synthesized only as nanocrystals or aggregates thereof. In this study, we synthesized (100)-oriented λ -Ti₃O₅ epitaxial thin films on perovskite LaAlO₃ (110) substrates by pulsed laser deposition. Precise control of the oxygen supply during the growth and introduction of a MgTi₂O₅ seed layer with pseudobrookite structure enabled epitaxial growth of λ -Ti₃O₅. These λ -Ti₃O₅ epitaxial thin films showed a lower electrical resistivity ρ ($\sim 7.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) than bulk single crystals of β -Ti₃O₅ (high resistance phase) at 300 K. On the other hand, the ρ of the λ -Ti₃O₅ thin films exhibited a semiconducting temperature dependence with negative $d\rho/dT$.

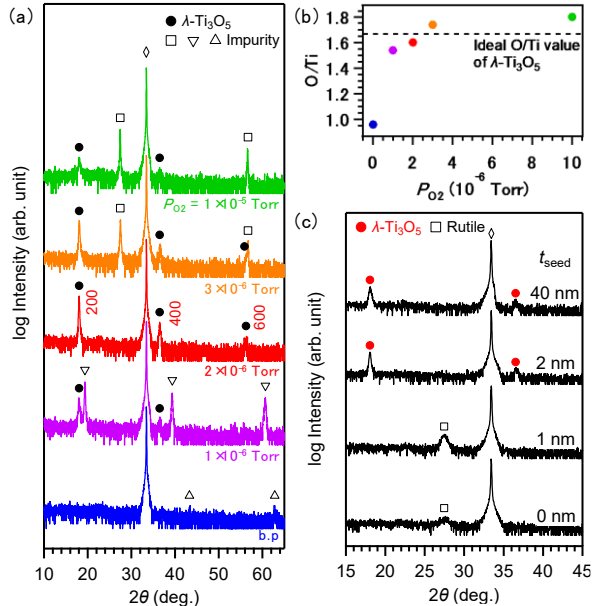


Fig. 1 (a) θ - 2θ XRD pattern of TiO_x films fabricated on a MgTi₂O₅ seed layer ($t_{\text{seed}} = 5 \text{ nm}$) under various P_{O_2} . Diamonds represent diffractions from LaAlO₃ substrate. (b) O/Ti ratios of the TiO_x films shown in Fig. 1(a). (c) θ - 2θ XRD pattern of Ti₃O₅ films fabricated on MgTi₂O₅ seed layers of different thicknesses.

1.(1)-9) *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 201904 (2020)

(2) Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr₂IrO₄ thin films

We synthesized new layered oxyfluoride Sr₂IrO_{4-x}F_{2x} thin films using a topotactic fluorination method, and investigated the influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr₂IrO₄ thin films. Figure 2(a) shows the schematic of the fluorination of a Sr₂IrO₄ thin film. In the fluorination process, fluoride ions were inserted into the SrO rock-salt blocks in perovskite Sr₂IrO₄, and oxide ions were partially removed while maintaining the Ir⁴⁺ valence state. Figure 2(b) shows the valence-band photoemission spectroscopy (PES) spectra of the Sr₂IrO₄ precursor and Sr₂IrO_{4-x}F_{2x} fluorinated films. It was observed that the main peaks were shifted towards higher binding energies in the fluorinated film. Optical and PES measurements revealed that the effective total angular momentum $J_{\text{eff}} = 3/2$ state was stabilized upon fluorination owing to the large electronegativity of fluorine. The Sr₂IrO_{4-x}F_{2x} film with $2x \approx 3$ exhibited semiconducting behavior with a resistivity (ρ) value at 300 K of $\sim 3.2 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$, which was nearly equal to that of the Sr₂IrO₄ precursor film (Fig. 2(c)). At low temperatures, $\rho(T)$ was proportional to $T^{-1/2}$, which can be explained by the Efros–Shklovskii variable-range hopping mechanism.

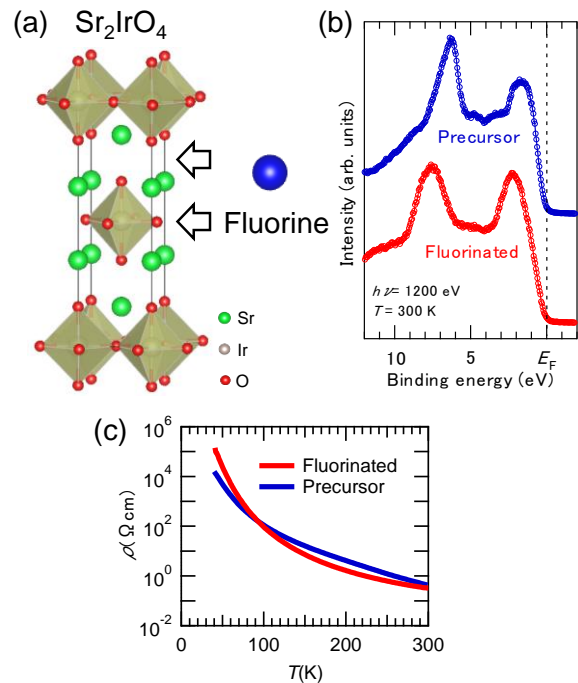


Fig. 2 (a) Schematic of the fluorination of a Sr₂IrO₄ thin film. (b) Valence-band PES spectra of the Sr₂IrO₄ precursor and Sr₂IrO_{4-x}F_{2x} fluorinated films. (c) Temperature dependence of resistivity of the Sr₂IrO₄ precursor and Sr₂IrO_{4-x}F_{2x} fluorinated films.

2.(1)-11) *J. Mater. Chem. C*, **8**, 8268 (2020)

余白
上下:25-30mm
左右:20-25mm

研究ハイライト

(1) 擬ブルッカイト型酸化物シード層を用いた λ - Ti_3O_5 エピタキシャル薄膜の合成

λ - Ti_3O_5 は Ti_3O_5 の準安定相で黒色の電気伝導体であるが、光や圧力、温度などの外場によって熱力学的に安定な茶色の絶縁体である β - Ti_3O_5 との間で可逆的に相転移することから、スイッチング素子や記憶素子の材料として注目されている。一方で、 λ - Ti_3O_5 はナノ結晶及びその集合体としてのみ合成されており、詳細な電気伝導特性の報告はこれまでなかった。本研究では、 λ - Ti_3O_5 と比較的格子整合の良い $\text{LaAlO}_3(110)$ 基板上に λ - Ti_3O_5 と類似の結晶骨格をもつ擬ブルッカイト型酸化物 MgTi_2O_5 の薄いエピタキシャル薄膜（シード層）を合成し、種結晶に用いることで λ - Ti_3O_5 の単結晶薄膜の合成に成功した（図 1）。薄膜成長条件やシード層の厚みを最適化することにより得られた λ - Ti_3O_5 薄膜は、 β - Ti_3O_5 よりも高い電気伝導性を示した。一方、電気抵抗率の温度依存性は従来提案されてきた金属的ではなく、半導体的であることが明らかになった。これは、 λ - Ti_3O_5 の詳細な電子状態の解明に向けた重要な知見である。

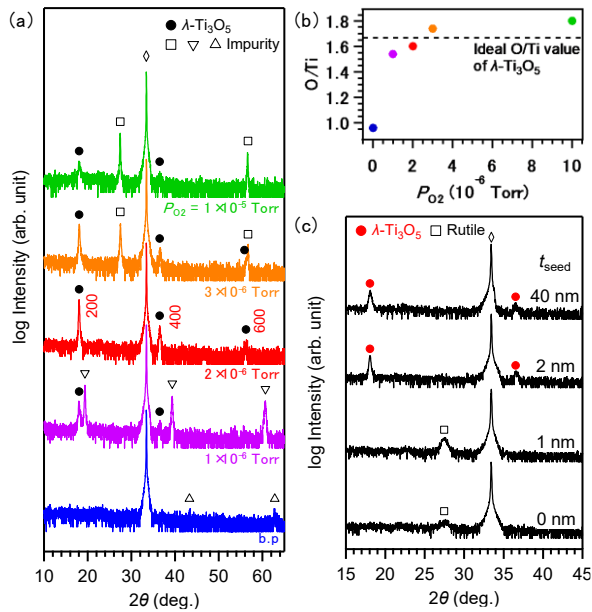


図 1 (a) MgTi_2O_5 シード層 ($t_{\text{seed}} = 5 \text{ nm}$) 上に堆積した TiO_x 薄膜の θ - 2θ XRD パターン。◇は基板からの回折ピーク。(b) 図 1(a) に示した薄膜の O/Ti 比。(c) MgTi_2O_5 シード層の厚みを変えて作製した TiO_x 薄膜の θ - 2θ XRD パターン。

1.(1)-9) *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 201904 (2020)

(2) Sr_2IrO_4 薄膜の電子状態と電子輸送特性に及ぼすフッ化の影響

トポクティブフッ化法を用いて新層状酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜を作製し、フッ化が Sr_2IrO_4 薄膜の電子状態と電子輸送特性に及ぼす影響について調べた。図 2(a) に、 Sr_2IrO_4 薄膜のフッ化反応の模式図を示す。フッ化過程において、 Ir^{4+} の価数状態は維持されたまま、 Sr_2IrO_4 の SrO 岩塩層へのフッ化物イオンの挿入と酸化物イオンの脱離が同時に起こることが明らかになった。図 2(b) は、 Sr_2IrO_4 前駆体薄膜と $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の価電子帯光電子分光 (PES) スペクトルである。フッ化により、主要なピークが高結合エネルギー側にシフトする様子が観測された。この結果と光学測定の結果から、フッ素の大きな電気陰性度により、有効全角運動量 $J_{\text{eff}} = 3/2$ がフッ化で安定化することが明らかになった。また、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ ($2x \approx 3$) 薄膜は半導体的な挙動を示し、300 K での抵抗率 ($\rho(300 \text{ K})$) は $\sim 3.2 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ と Sr_2IrO_4 前駆体薄膜の $\rho(300 \text{ K})$ とほぼ同じ値であった (Fig. 2(c))。低温では $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の $\rho(T)$ が $T^{-1/2}$ に比例する結果が得られ、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の電気伝導が Efros-Shklovskii 可変範囲ホッピング機構で説明できることが明らかになった。

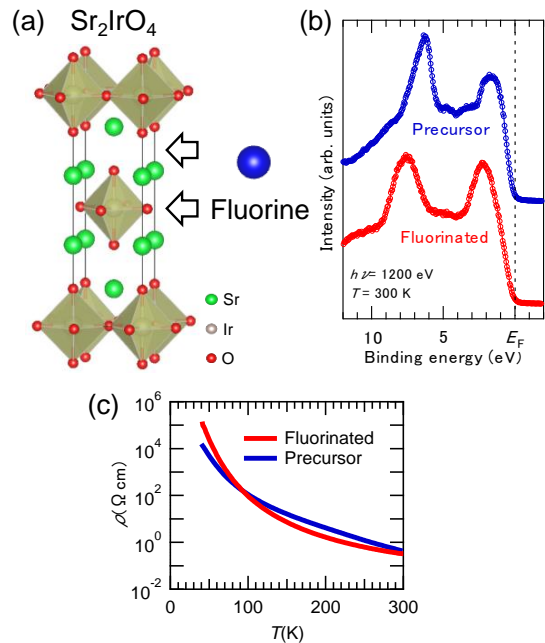


図 2 (a) Sr_2IrO_4 薄膜のフッ化反応の模式図。(b) Sr_2IrO_4 前駆体薄膜と $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の価電子帯 PES スペクトル。(c) Sr_2IrO_4 前駆体薄膜と $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 薄膜の電気抵抗率-温度曲線。

2.(1)-11) *J. Mater. Chem. C*, **8**, 8268 (2020)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) B. N. Rao, S. Yasui, T. Katayama, A. Taguchi, H. Moriwake, Y. Hamasaki, and M. Itoh, "Investigation of ferrimagnetism and ferroelectricity in $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ thin films", *J. Mater. Chem. C.*, **8**, 706-714 (2020).
- 2) C. A. Juillerat, Y. Tsujimoto, A. Chikamatsu, Y. Masubuchi, T. Hasegawa, and K. Yamaura, "Fluorination and reduction of CaCrO_3 by topochemical methods", *Dalton Trans.*, **49**, 1997-2003 (2020).
- 3) R. Sei, H. Kawasoko, K. Matsumoto, M. Arimitsu, K. Terakado, D. Oka, S. Fukuda, N. Kimura, H. Kasai, E. Nishibori, K. Ohoyama, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Hasegawa, and T. Fukumura, "Tetragonality Induced Superconductivity in Anti-Th Cr_2Si_2 -Type $\text{RE}_2\text{O}_2\text{Bi}$ (RE=Rare Earth) with Bi Square Nets", *Dalton Trans.*, **49**, 3321-3325 (2020).
- 4) A. Chikamatsu, T. Maruyama, T. Katayama, Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, and T. Hasegawa, "Electronic properties of perovskite strontium chromium oxyfluoride epitaxial thin films fabricated via low-temperature topotactic reaction", *Phys. Rev. Materials.*, **4**, 025004/1-025004/6 (2020).
- 5) Y. Hamasaki, T. Katayama, S. Yasui, T. Shiraiishi, A. Akama, T. Kiguchi, and M. Itoh, "Switchable third ScFeO_3 polar ferromagnet with YMnO_3 -type structure", *J. Mater. Chem. C.*, **8**, 4447-4452 (2020)
- 6) S. Yasuhara, Y. Hamasaki, T. Katayama, T. Ao, Y. Inaguma, H. Hojo, M. Karppinen, A. Philip, S. Yasui, and M. Itoh, "Modulating the Structure and Magnetic Properties of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles via Electrochemical Li^+ Insertion", *Inorg. Chem.*, **59**, 7, 4357-4365 (2020).
- 7) B. N. Rao, S. Yasui, Y. Han, Y. Hamasaki, T. Katayama, T. Shirashi, T. Kiguchi, and M. Itoh, "Redox-based multilevel resistive switching in AlFeO_3 thin-film heterostructure", *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 4, 1065-1073 (2020).
- 8) M. Fukumoto, S. Nakao, K. Shigematsu, D. Ogawa, K. Morikawa, Y. Hirose, and T. Hasegawa, "High mobility approaching the intrinsic limit in Ta-doped SnO_2 films epitaxially grown on TiO_2 (001) substrates", *Sci. Rep.*, **10**, 6844/1-6844/9 (2020).
- 9) H. Chen, Y. Hirose, K. Nakagawa, K. Imoto, S. Ohkoshi, and T. Hasegawa, "Non-metallic electrical transport properties of a metastable $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ thin film epitaxially stabilized on a pseudobrookite seed layer", *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 201904/1-201904/4 (2020).
- 10) K. Gu, T. Katayama, S. Yasui, A. Chikamatsu, S. Yasuhara, M. Itoh, and T. Hasegawa, "Simple method to obtain large-size single-crystalline oxide sheets", *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2001236/1-2001236/6 (2020).
- 11) T. Maruyama, A. Chikamatsu, T. Katayama, K. Kuramochi, H. Ogino, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira and T. Hasegawa, "Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr_2IrO_4 thin films", *J. Mater. Chem. C.*, **8**, 8268-8274 (2020).
- 12) T. Wakasugi, Y. Hirose, S. Nakao, Y. Sugisawa, D. Sekiba, and T. Hasegawa, "High-Quality Heteroepitaxial Growth of Thin Films of the Perovskite Oxynitride CaTaO_2N : Importance of Interfacial Symmetry Matching between Films and Substrates", *ACS Omega.*, **5**, 13396-13402 (2020).
- 13) Y. Park, J. Roth, D. Oka, Y. Hirose, T. Hasegawa, A. Paul, A. Pogrebnnyakov, V. Gopalan, T. Birol and R. Engel-Herbert, "SrNbO₃ as a transparent conductor in the visible and ultraviolet spectra", *Commun. Phys.*, **3**, 102/1-102/7 (2020).
- 14) S. Shibata, Y. Hirose, A. Chikamatsu, E. Ikenaga, and T. Hasegawa, "Strain-induced structural transition of rutile type ReO_2 epitaxial thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 111903/1-111903/4 (2020).
- 15) T. Yamamoto, A. Chikamatsu, S. Kitagawa, N. Izumo, S. Yamashita, H. Takatsu, M. Ochi, T. Maruyama, M. Namba, W. Sun, T. Nakashima, F. Takeiri, K. Fujii, M. Yashima, Y. Sugisawa, M. Sano, Y. Hirose, D. Sekiba, C. M. Brown, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, K. Kuroki, K. Ishida, T. Mori, K. Kimoto, T. Hasegawa, and H. Kageyama, "Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides", *Nat. Commun.*, **11**, 5923/1-5923/8 (2020).

(2) その他

なし

2. 総説・解説

なし

3. 著書

なし

4. その他

- 1) プレスリリース (2020 年 4 月 22 日) 「方位が重要：最高の実用透明電極の作り方」 <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/6828/>
- 2) プレスリリース (2020 年 11 月 24 日) 「原子空孔の配列を制御する新手法の発見」 <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/7098/>