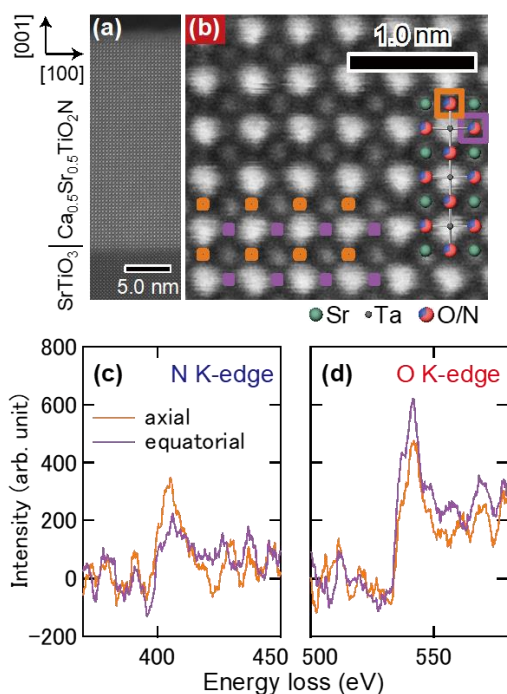


## Annual Research Highlights

### (1) Strain engineering of anion ordering in perovskite oxynitride

Mixed-anion perovskites such as oxynitrides, oxyfluorides, and oxyhydrides have flexibility in their anion arrangements, which potentially enables functional-material design based on coordination chemistry. However, difficulty in the control of the anion arrangement has prevented the realization of this concept. We demonstrated strain-engineering of the anion arrangement in epitaxial thin films of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$  perovskite oxynitrides predicted by theoretical calculation. Under compressive epitaxial strain, the axial sites in  $\text{TaO}_4\text{N}_2$  octahedra tend to be occupied by nitrogen rather than oxygen, which was revealed by N and O K-edge linearly polarized X-ray absorption near edge structure (LP-XANES) and scanning transmission electron microscopy (STEM) combined with electron energy loss spectroscopy (EELS) (Fig. 1). Furthermore, detailed analysis of the LP-XANES indicated that the high occupancy of nitrogen at the axial sites is due to the partial formation of a metastable trans-type anion configuration. These results are expected to serve as a guide for the material design of mixed-anion compounds based on their anion arrangements.

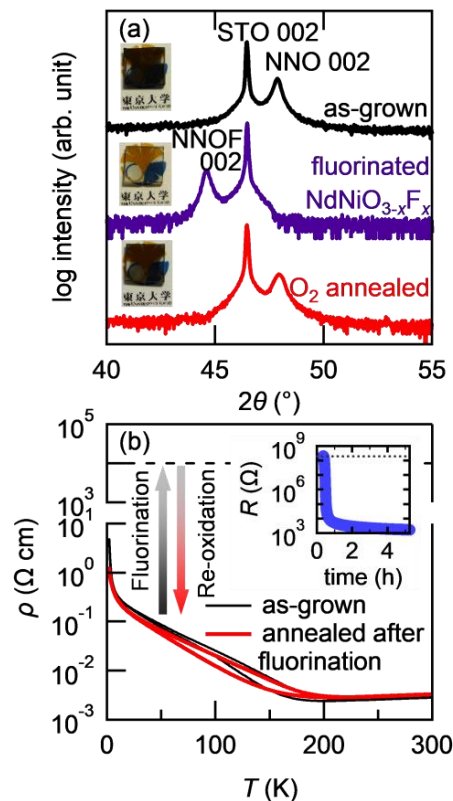


**Fig. 1** (a) Low and (b) high magnification high-angle annular dark-field STEM images of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_2\text{N}$  epitaxial thin film grown on  $\text{Nb:SrTiO}_3$  substrate. (c and d) EELS spectra around the (c) N and (d) O K-edges measured at axial and equatorial sites. EELS spectra were constructed by averaging the spectra obtained at several atomic columns.

1.(1)-1) *ACS Nano*, **11**, 3860 (2017)

### (2) Reversible changes in resistance of $\text{NdNiO}_3$ thin films induced by fluorine substitution

Perovskite nickel oxides are of fundamental as well as technological interest because they show large resistance modulation associated with phase transition as a function of the temperature and chemical composition. Here, the effects of fluorine doping in perovskite nickelate  $\text{NdNiO}_3$  epitaxial thin films were investigated through a low-temperature reaction with polyvinylidene fluoride as the fluorine source. The fluorine content in the fluorinated  $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$  films is controlled with precision by varying the reaction time. The fully fluorinated film ( $x \approx 1$ ) is highly insulating and has a bandgap of 2.1 eV, in contrast to  $\text{NdNiO}_3$ , which exhibits metallic transport properties (Fig. 2). Hard X-ray photoelectron and soft X-ray absorption spectroscopies suggested that a Mott-type gap opening is the cause of the extremely high resistance increase associated with the fluorination process. In addition, the resistivity of the fluorinated films recovers to the original value for  $\text{NdNiO}_3$  after annealing in an oxygen atmosphere (Fig. 2). By application of the reversible fluorination process to transition-metal oxides, the search for resistance-switching materials could be accelerated.



**Fig. 2** (a) XRD  $2\theta$ - $\theta$  patterns of as-grown, fluorinated, and oxygen-annealed  $\text{NdNiO}_3$  films. (b) Electrical resistivity versus temperature plots of as-grown  $\text{NdNiO}_3$  film and oxygen-annealed film after fluorination. Inset shows electrical resistance measured *in situ* during oxygen annealing process.

2.(1)-3) *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 10882 (2017)

研究ハイライト

(1) エピタキシャル歪みを利用したペロブスカイト酸窒化物のアニオン配列制御

ペロブスカイト型酸窒化物や酸フッ化物、酸水素化物などの複合アニオン化合物は、 $BX_6$ 八面体中のアニオン配列（配位構造）に自由度があり、配位構造制御による機能設計が期待されている。一方、結晶中のアニオン配列を実験的に制御した例はこれまでなかった。我々は、 $Ca_{1-x}Sr_xTaO_2N$  薄膜にエピタキシャル歪を印加することで準安定なアニオン配列を制御できることを実験的に示した。Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上にエピタキシャル成長した  $Ca_{1-x}Sr_xTaO_2N$  薄膜を直線偏光 X 線吸収分光 (LP-XANES) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子線損失分光 (EELS) によって観察したところ (図 1)、膜中の Sr/Ca 比の増加によって面内圧縮歪みが増大し、それに伴って TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 八面体中の N 原子が axial 位を優先的に占有することがわかった。また、LP-XANES スペクトル形状を第一原理計算によるシミュレーションと比較することで、準安定な trans 型のアニオン配列が形成されていることを明らかにした。

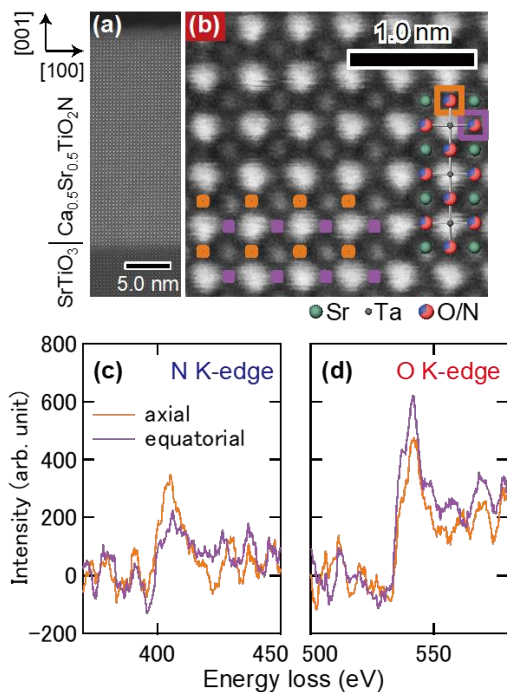


図 1 (a, b) Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}TaO_2N$  エピタキシャル薄膜の STEM 像 [(a) 低倍率像および(b)高倍率像]。 (c, d) axial および equatorial サイトにおける EELS スペクトル [(c) N K 端および(d) O K 端スペクトル]。EELS スペクトルは複数の原子列で取得したものの平均。

1.(1)-1) ACS Nano, 11, 3860 (2017)

(2) フッ素置換による NdNiO<sub>3</sub> 薄膜の可逆的電気抵抗制御

ペロブスカイト型ニッケル酸化物  $RNiO_3$  ( $R$ : 希土類)は、温度や  $R$  サイトの元素種に応じた金属-絶縁体転移を示し、それに伴い電気伝導性が大きく変化するため、基礎・応用の両面から研究されている。特に電子やホールを導入による相制御が幅広く行われており、古くは  $R$  サイトへの異種イオンドーピングの他、最近では電界効果のような可逆的手法による相制御が報告されている。一方、酸素サイトに価数の異なるイオンを導入した複合アニオン系でも、 $R$  サイトへのドーピングと同様な Ni サイトの価数制御が可能であると期待される。そこで我々は、ニッケル酸化物  $NdNiO_3$  に対してフッ素樹脂 (ポリフッ化ビニリデン, PVDF) を反応させることにより、 $NdNiO_{3-x}F_x$  試料の合成を試みた。その結果、 $0 \leq x \leq 1$  でフッ素量を制御できた他、フッ素導入と酸素アニールを行うことで酸フッ化物/酸化物の可逆的変化を引き起こすことに成功した (図 2)。

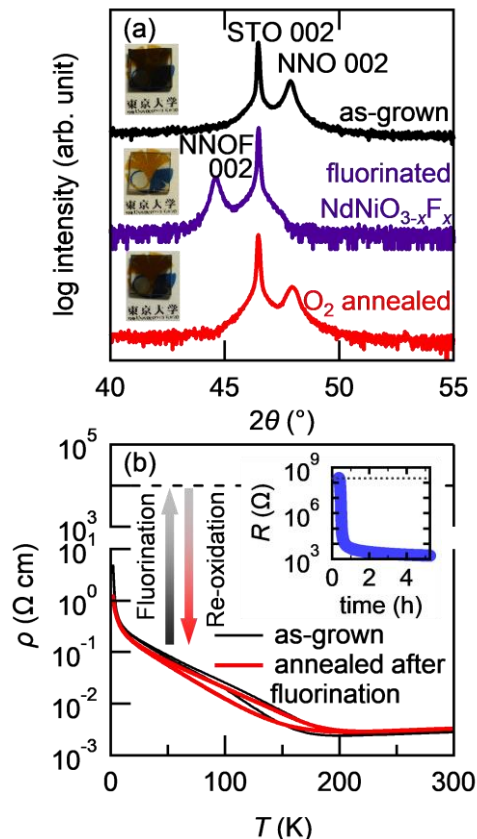


図 2 (a) as-grown、フッ化後、再酸化後の  $NdNiO_3$  薄膜の XRD  $2\theta$ - $\theta$  パターン。(b) as-grown、再酸化後の  $NdNiO_3$  薄膜の電気抵抗率-温度曲線。挿入図は再酸化プロセス中の薄膜の電気抵抗。

2.(1)-3) ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 10882 (2017)

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) D. Oka, Y. Hirose, F. Matsui, H. Kamisaka, T. Oguchi, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Muro, K. Hayashi, and T. Hasegawa, “Strain Engineering for Anion Arrangement in Perovskite Oxynitrides”, *ACS Nano* **11**, 3860 (2017).
- 2) T. S. Krasienapibal, T. Fukumura, and T. Hasegawa, “The Recovery of a Magnetically Dead Layer on the Surface of an Anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub> Thin Film via an Ultrathin TiO<sub>2</sub> Capping Layer”, *Electronics* **6**, 23 (2017).
- 3) T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, E. Ikenaga, M. Minohara, H. Kumigashira, and T. Hasegawa, “Reversible Changes in Resistance of Perovskite Nickelate NdNiO<sub>3</sub> Thin Films Induced by Fluorine Substitution”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 10882 (2017).
- 4) Yuji Kurauchi, Hideyuki Kamisaka, Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, and Tetsuya Hasegawa, “First-Principles Calculations on the Crystal/Electronic Structure and Phase Stability of H-Doped SrFeO<sub>2</sub>”, *J. Phys. Chem. C* **121**, 7478 (2017).
- 5) Y. Uchida, K. Kaminaga, T. Fukumura, and T. Hasegawa, “Samarium monoxide epitaxial thin film as a possible heavy-fermion compound”, *Phys. Rev. B* **95**, 125111 (2017).
- 6) D. Ogawa, S. Nakao, K. Morikawa, M. Ebisawa, Y. Hirose, T. Hasegawa, “Effect of micromorphology on transport properties of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> films: A transmission electron microscopy study”, *Phys. Status Solidi A.*, 1600606 (2017).
- 7) M. Sano, Y. Hirose, S. Nakao and T. Hasegawa, “Strong carrier localization in 3d transition metal oxynitride LaVO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> epitaxial thin films”, *J. Mater. Chem. C* **5**, 1798 (2017).
- 8) K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, D. Ogawa, K. Morikawa, E. Ikenaga, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, T. Fukumura and T. Hasegawa, “Topotactic fluorination of perovskite strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride”, *CrystEngComm* **19**, 313 (2017).

### (2) その他

## 2. 総説・解説

## 3. 著書

## 4. その他