# 完全結晶成長による遷移金属酸化物ナノ構造体での潜在的巨大・高速応答性の実現

## Nondeteriorating huge and high-speed resistance modulation in the nanostructured transition metal oxides by virtue of perfect crystal growth technique

研究代表者　大阪大学産業科学研究所　准教授　服部 梓、共同研究者 大坂 藍

Azusa N. Hattori, Ai I. Osaka

Nano-structured transition metal oxides can be an ultimate technique for realizing material development and device functionality because the nano meter is the same scale of the specific length relating to the collective systems for electrons, spins, charge, and so on, which determines physical properties. On the basis of the creation techniques originated from surface science, we have developed the original nanofabrication techniques, which enable the creation of the $Fe_3O_4$ epitaxial ultra-thin films with nondeteriorating physical properties. We have fabricated an ultra-smooth and atomic ordered surface, namely perfect crystal surface, leading to extremely low defects density in the $Fe_3O_4$ ultra-thin film which exhibit prominent Verwey transition.

**要旨**

遷移金属酸化物である$Fe_3O_4$は、絶縁体-金属相転移（フェルベー転移）に伴い2桁以上の巨大抵抗変化を示し、室温でスピン偏極率が約100 %である等の優れた物性を有する。しかし、デバイス応用に必要な試料サイズ（100 nm以下）ではフェルベー転移が喪失・低下する[1]（1），（2）。物性劣化原因は$Fe_3O_4$試料内に導入された欠陥であり、$Fe_3O_4$本来の物性を発現するには乱れの無い結晶構造をもつナノ構造体が必要である。本研究では、独自表面処理により薄膜成長基板全面に原子の乱れの無い「完全結晶表面」を作製し、その上に欠陥を極限まで除去した50 nm厚さの$Fe_3O_4$極薄膜を成長させることでフェルベー転移の発現を実現した。完全結晶表面の導く乱れの無い薄膜成長がサイズダウンに伴い物性が劣化する薄膜共通の課題を解決することを明らかにした。

## 1.　まえがき

遷移金属酸化物は電子間の相互作用が強い強相関電子系物質群であり，電子の持っている電荷の自由度に加え，スピンや軌道の自由度および電子-格子の相互作用が物理的性質に重要な役割を担っている。例えば，バナジウム，ニッケル，鉄の酸化物でみられる金属-絶縁体相転移では，僅かな摂動（温度，磁場，キャリア濃度）で絶縁体状態は雪崩的に融解し，金属相，強磁性，高温超伝導へ相転移する。相転移に伴う抵抗変化は劇的で，$10^3$~$10^5$にも及び，最新の国際システムデバイスロードマップ（IRDS）でも次世代ナノエレクトロニクスデバイス応用が期待されている。デバイス応用における集積化，機能増大化の観点からナノエレクトロニクスの重要性が増し，精密制御されたナノ構造体が求められている。

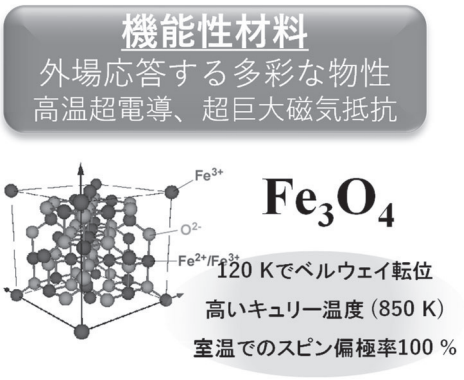


図1 次世代ナノエレクトロニクス応用が期待される$Fe_3O_4$の魅力的な物性

中でも$Fe_3O_4$は、絶縁体-金属相転移（フェルベー転移）に伴い2桁以上の巨大抵抗変化を示し、室温でスピン偏極率が約100 %である等の優れた物性を有する有力なスピントロニクス材料である（図1）（3）。これまで多くの$Fe_3O_4$薄膜作製、デバイス研究が行われてきたが、ナノデバイスに要求される試料サイズ（100 nm以下）では物性値が著しく低下するという問

題がある(1),(2)。$Fe_3O_4$の物性発現の最小単位は1 nm以下なのでナノ構造体でもバルク同様の物性(相転移、磁性)が発現可能であるが、実際にはナノサイズ試料での潜在的な機能発現は達成されていない。その主要因は$Fe_3O_4$材料中に約50 nm間隔で偏在する積層欠陥(逆位相境界, Anti phase boundary (APB))であり, APBにより物性の理解と制御が阻まれるためである(4)。これまで様々な手法で,高品質な薄膜,ナノ構造$Fe_3O_4$試料の作製が試みられてきたが,酸素欠損, APBなどの欠陥密度が上昇するため, ナノサイズ試料ではフェルベー転移の消失や転移での抵抗変化比の減少が報告されていた(5)。

ナノサイズ試料で物質の持つ本質的な物性を発現させるための最大のカギは、乱れの無い結晶構造をもつ試料の実現である。APBに代表される物性劣化因子は薄膜の成長起点である下地基板の原子の乱れを原因に発生するため(6)(7)、本研究では、単純ではあるが、下地基板から原子の乱れを排除する直接的なアプローチを提案する。「原子構造に乱れのない超平坦表面の上では、同様に乱れの無い高品質薄膜が成長できる」(図2) という自明でありながら技術的に困難であるために達成されてこなかった解決法を実現させる。具体的には、触媒表面基準エッチング(Catalyst Referred Etching; CARE)法(8-12)を基盤技術に独自開発した薄膜成長の下地基板作製技術により基板全体に亘って原子の乱れの無い平坦面、「完全結晶表面」をMgO(001)基板上に作製し、$Fe_3O_4$薄膜への欠陥導入を極限まで低下させた薄膜成長[1]を行うことで10 nmスケールの$Fe_3O_4$極薄試料でのフェルベー転移を実現させた。

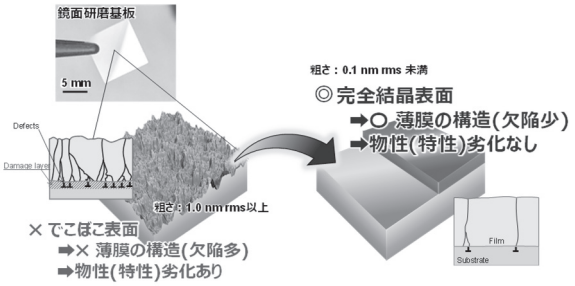


図2 原子の乱れのない基板表面(完全結晶表面)が導く薄膜物性の飛躍的向上。薄膜物性劣化の根本原因を直接排除。

## 2. 完全結晶表面の作製

### 2.1 欠陥導入のない基板作製法の開発

単結晶基板は一般的に研磨等、表面を削り取る機械的な処理で形状を整え、アニール等の化学処理により結晶構造を整える。機械的な処理では基板結晶の表面安定性に関係無く材料除去が進むため、結晶構造が乱れ、化学処理では系の安定化が優先されるため形状が乱れる。このトレードオフの関係により従来技術では真の意味での完全結晶表面は実現できず、薄膜/基板界面の薄膜には高密度の欠陥が導入されてきた。そこで、これまでの「欠陥を取り除く」後発的な表面処理に対し、単純ではあるが直接的かつ抜本的な解決法,「乱れが導入されない基板表面の作製」を提案する。

我々の研究グループは、今まで化合物半導体の研磨に用いられてきたCARE法(8-12)を基盤に完全結晶表面基板の作製技術を開発し、アニールなどの後発的処理を必要としない原子レベルで秩序化されたダメージレス表面を作製する。CAREでは図3に示すように, 純水中で研磨パッドに基板を押し当て処理することで, 基板表面全面に完全結晶を創出する。この手法では, 対象基板材料ごとに圧力, 回転数などの研磨条件を調整するだけで, 面方位に依存せず多種多様な基板材料へと適応可能である。我々のグループでは、CARE前後の基板に対し多角的な表面解

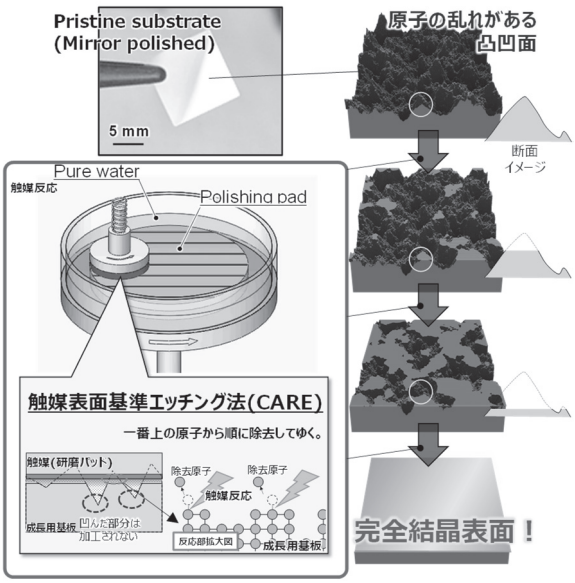


図3 CARE法概念図。粗さの凸部にのみエッチング領域を限定することでダメージ無く材料表面を加工でき、基板全面に完全結晶表面を作製可能となる。

析技術を用いた原子レベルの構造解析を行い、その結果をCAREの加工条件にフィードバックすることで、表面エネルギーが最も低い最安定平滑面=完全結晶表面が得られる反応場を明らかにした。これを用い、$Fe_3O_4$の成長下地基板の加工を行った。

### ２．２　MgO(001)単結晶基板への完全結晶表面作製

$Fe_3O_4$薄膜の成長基板として$Fe_3O_4$と格子ミスマッチの小さい(~0.2%)MgO(001)基板を使用した($a_{Fe_3O_4} = 0.840$ nm, $a_{MgO} = 0.421$ nm)。市販のMgO(001)基板(mirror polished, 10 × 10 mm$^2$)に対し、2.1で明らかにした加工条件を使用してCAREを適用した。図3 (a),(b)はそれぞれ市販基板(pristine-MgO)の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)像、反射高速電子線回折(Reflective High-Energy Electron Diffraction; RHEED)像である。AFM像から粗さの小さいフラットな表面(Ra(arithmetic average roughness): 0.06 nm)が観察できるが、RHEED像は不鮮明であり、結晶構造が乱れていることがわかる。図4(c)の断面透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)像では、深さ約600 nmの欠陥密度の高い領域(ダメージ層、欠陥密度：(4.1±1.0)×10$^{15}$ cm$^{-3}$)と比較的欠陥密度の低い領域(バルク層、欠陥密度：(1.8±1.0)×10$^{13}$ cm$^{-3}$)が観察できる。さらに白色干渉計(Zygo New View)を用いてmm領域(0.70×0.93 mm$^2$)の表面を観察したところ、図4(d)のようにスクラッチ(研磨キズ)の残る粗い表面が観察された。以上の観察結果から、一般的な表面処理法では一見フラットに見える基板であっても原子の乱れが除去できておらず、完全結晶表面は実現できていないことがわかる。

一方CAREを適用したMgO基板(CARE-MgO)では図4(e)に示すAFM観察において、pristine-MgOよりもさらにフラットな表面(Ra: 0.02 nm)が実現されており、直線的な周期構造が観察された。また、図4(f)に示すRHEED像にはっきりとした1×1回折パターン、菊池ラインが観察された。このことから、CARE-MgOの結晶性は非常に高く、AFM像に見られた周期構造は結晶構造に由来したステップテラス構造であることがわかった。さらに、図4(g)に示す断面TEM像にはダメージ層が無く、最表面での欠陥密度は(4.0±3.8)×10$^{12}$ cm$^{-3}$と見積もられ、バルク層相当であることがわかる。このことは、欠陥の導入無しにMgOの表面処理が行われたことを意味している。また、図4(h)に示す白色干渉計像では観察領域全域に亘って滑らかな表面が観察された。これらの結果はCAREを基盤とした表面処理は欠陥導入の無いダメージレスな表面処理法であり、MgO(001)単結晶基板全体に亘って原子の乱れの無い完全結晶表面が作成されたことを示している。

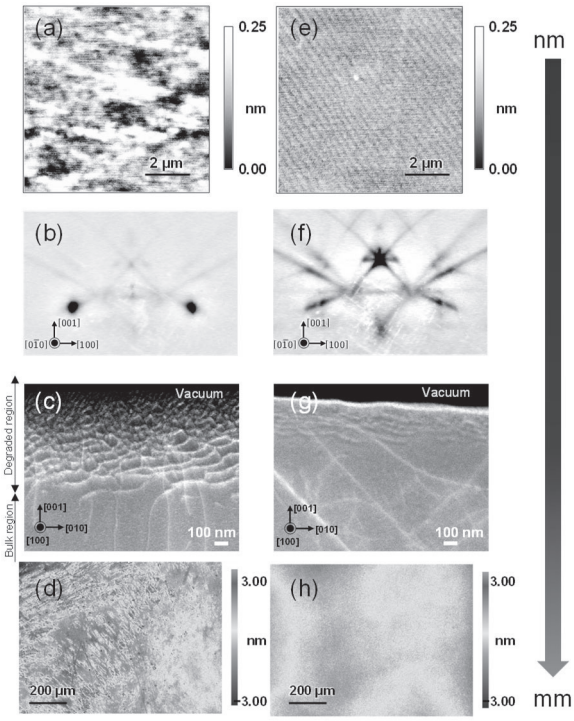


図4 CAREの応用によりMgO(001)基板全体に原子の乱れの無い完全結晶表面を実現。(Pristine-MgO((a-d)), CARE-MgO((e-h))の表面平坦性、結晶性の評価；(a),(e)AFM観察像(pristine-MgOの表面粗さ*Ra*：0.06 nm、PV(peak to valley)値：0.66 nm、CARE-MgOの*Ra*：0.02 nm、PV値：0.32 nm)。(b),(f)RHEEDパターン(電子線は[0$\bar{1}$0]軸方向に入射)。(c),(g)断面TEM像(網目状の白いラインは基板作製工程(切断、研磨)で導入された欠陥に対応している)。(d),(h)白色干渉計による表面性情観察像(測定領域 0.70×0.93 mm$^2$、pristine-MgOの*Ra*:0.74 nm, PV値: 2.3×10$^2$ nm、CARE-MgOの*Ra*：0.36 nm、PV値: 4.1 nm)。)

## ３．完全結晶表面上での$Fe_3O_4$薄膜成長

### ３．１　$Fe_3O_4$薄膜の結晶性評価

パルスレーザー堆積(Pulsed laser deposition; PLD)法(ArFエキシマレーザー: λ=193 nm)により酸

素分圧 $1\times10^{-4}$ Pa、基板温度 640 K の条件下で pristine-MgO、CARE-MgO 上に 50 nm 厚さの $Fe_3O_4$ 薄膜を成長させた(成長速度:~1.0 nm/min)。X 線回折(X-ray Diffraction; XRD)により $Fe_3O_4$ 薄膜の結晶性、X 線反射率法(X-ray Reflectivity; XRR)により $Fe_3O_4$ 薄膜と MgO 基板とのヘテロ接合界面粗さを詳細に調査した。図 5(a)にそれぞれ pristine-MgO 上に成長させた $Fe_3O_4$ 薄膜($Fe_3O_4$/pristine-MgO)、CARE-MgO 上に成長させた $Fe_3O_4$ 薄膜($Fe_3O_4$/CARE-MgO)の XRD パターンを示す。$Fe_3O_4$/pristine-MgO と $Fe_3O_4$/CARE-MgO の両方で基板(MgO 002)と薄膜($Fe_3O_4$ 004)とに由来する回折ピークが観察され、共に $Fe_3O_4$(001)エピタキシャル成長をしていることが確認できた。基板ピークに対する薄膜ピークの強度比を比較すると、$Fe_3O_4$/CARE-MgO では $Fe_3O_4$/pristine-MgO の約 2 倍であり、薄膜結晶性が向上していることがわかる。さらに $Fe_3O_4$/CARE-MgO では明らかなラウエ振動が観察できることから、薄膜全体が均一な厚さで薄膜成長

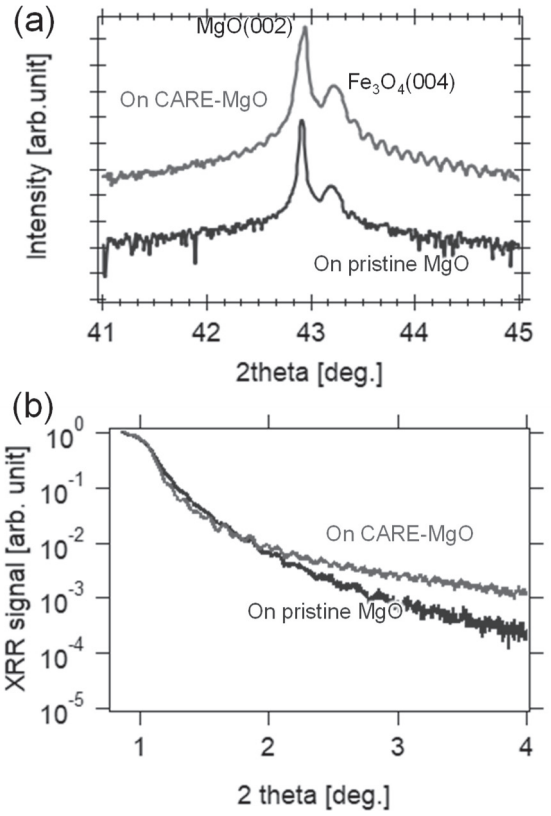


図5 完全結晶表面MgO(001)上で成長させた$Fe_3O_4$薄膜で明らかな結晶性の向上を確認。下地基板表面の完全化により薄膜の乱れが除去された。((a)Pristine-MgO(青)及びCARE-MgO(赤)の XRD の $\theta$-2$\theta$ スキャン。(b) Pristine-MgO(青)及びCARE-MgO(赤)の XRR 曲線)

したことがわかる。図 5(b)には XRR 曲線を示す。$Fe_3O_4$/CARE-MgO では $Fe_3O_4$/pristine-MgO に比べて高角度側での反射率が向上しており、鮮明な Kiessing フリンジが観察されることから、薄膜/基板界面、薄膜/真空界面(=薄膜表面)の粗さが非常に小さいことが示された。反射率曲線から算出した $Fe_3O_4$/MgO 基板界面粗さは $Fe_3O_4$/CARE-MgO では 0.5-1.0 nm rms、$Fe_3O_4$/pristine-MgO では 1.6-2.0 nm rms であり、AFM 観察時の粗さ変化と同様の傾向を示した。これらのデータは完全結晶 MgO 表面によって膜厚ばらつきが無く結晶性の高い高品質な $Fe_3O_4$ 薄膜成長が達成されたことを意味している。

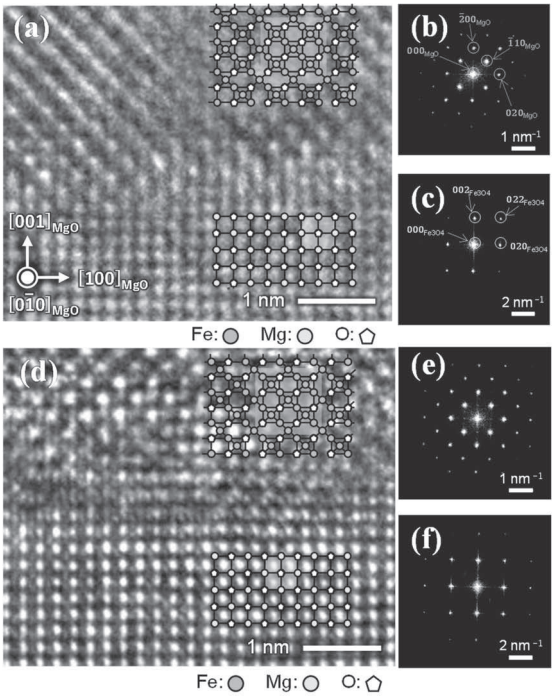


図6 完全結晶表面MgO(001)上で成長させた$Fe_3O_4$薄膜では直線的な$Fe_3O_4$薄膜/MgO 基板界面が実現されており、長周期的な秩序構造が実現されている($Fe_3O_4$/pristine-MgO、CARE-MgO の(a),(d)断面 TEM 像及び(b),(e)$Fe_3O_4$薄膜部、(c),(f)MgO 基板部の FFT 像。)。

断面 TEM で $Fe_3O_4$ 薄膜と MgO 基板とのヘテロ界面を直接観察した結果を図 6(a), (b)に示す。図内には $Fe_3O_4$、MgO それぞれの結晶格子モデルを重ねて示している。$Fe_3O_4$/pristine-MgO では MgO 基板、$Fe_3O_4$ 薄膜ともに結晶構造を観察できるものの全体的に不鮮明であり、$Fe_3O_4$/MgO ヘテロ界面は乱れている。さらに、図 6 (b)、(c)に $Fe_3O_4$ 薄膜領域、MgO 基板領域それぞれの高速フーリエ変換(FFT)像を示す。[001]に

対応したスポットが観察できるが、高次のスポットではピーク強度が低く、広い範囲では秩序だった構造が実現されておらず、原子配列が乱れていることがわかる。一方 $Fe_3O_4$/CARE-MgO では鮮明に $Fe_3O_4$、MgO の結晶格子が観察でき、薄膜/基板界面は直線的である。また、図6(e)、(f)の FFT 像では $Fe_3O_4$/pristine-MgO に比べて高次のピークが多く観察でき、長周期的な秩序構造が実現されていることを示している。以上のデータから、粗さ、欠陥等の不完全さを成長下地基板から除去することが薄膜の結晶性向上に直結することを明らかにした。

### ３．２　$Fe_3O_4$ 薄膜の伝導特性評価

フォトリソグラフィー技術を駆使して幅 5 μm、長さ 1 μm のチャネル試料を薄膜から作製し、その伝導特性を調べた。チャネル試料は同一基板上に集積的に作製した。図 7 に転移温度($T_V$)での磁気抵抗(MR)曲線を示す。完全結晶表面の実現により MR 値が明確に減少し，$Fe_3O_4$/pristine-MgO，$Fe_3O_4$/CARE-MgO の 50 kOe での MR 値はそれぞれ 8.5%, 6.1%であった。一般に，APB 濃度と MR の関係は，式(1)のように表現される(4,13)。

$$MR = MR_0 + N_{APB} \times MR_{APB} \quad \text{———(1)}$$

ここで，第一項の $MR_0$ は粒界やドメイン壁などの微小欠陥による磁気抵抗成分であるのに対し，第二項の $N_{APB} \times MR_{APB}$ は APB に起因する MR である。MR 測定の結果は，APB の平均密度 $N_{APB}$ が CARE-MgO 上、つまり、完全結晶表面上に成長した $Fe_3O_4$ 試料で優位に減少していること意味しており、(1)式より APB に起因する MR 成分は $Fe_3O_4$/CARE-MgO，$Fe_3O_4$/pristine-MgO でそれぞれ 4.1%，1.3%と算出できる。つまり、APB 数は約 68%減少したと見積もられ，図 4 の TEM 同様，完全結晶表面の実現による薄膜欠陥の減少が MR 特性にも反映されている。

さらに，MR 値の差を反映して相転移特性でも完全結晶表面による明確な違いが表れた。Pristine-MgO，CARE-MgO 上のチャネルでそれぞれ抵抗値の変化が最も大きいサンプルの *R-T* 曲線を図 7 に示す。Pristine-MgO 上のチャネルはフェルベー転移による抵抗率変化がほとんど観察できないのに対し，CARE-MgO 上のチャネルは転移による明確な抵抗率変化を示し，その変化率は 5.9 であった。これまで 100 nm を切るサイズの $Fe_3O_4$ 試料ではフェルベー転移が喪失・劣化すると報告されてきたが(1,2)，これを覆し、下地基板の完全結晶表面化によって 50 nm 厚さの $Fe_3O_4$ 薄膜でも転移特性の発現が可能であることを実証した。これは，基板表面の完全化という単純ながらも直接的なアプローチが，薄膜品質の飛躍的向上に直結したことを明示している。

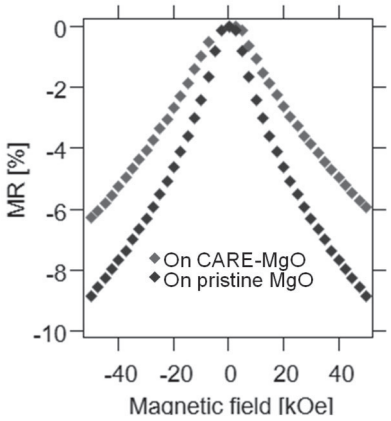


図 7 完全結晶表面上に作製した $Fe_3O_4$ 試料では MR 値が低下し、従来法では実現不可能とされていた明らかなフェルベー転移が観察された。(CARE-MgO 上に作製したチャネル試料(赤)、pristine-MgO 上に作製したチャネル試料(青)で測定した代表的な MR 曲線。)

同一基板上に作製した集積サンプルにて統計的に伝導特性評価を行った結果を図 8 に示す。$Fe_3O_4$/pristine-MgO では全てのサンプルで抵抗変化比($R_{IM}/R_{MI}$)が 0.1 以下であり有意なフェルベー転移を示さないのに対し、$Fe_3O_4$/CARE-MgO では全体の 74%のサンプルが抵抗変化比 1.0 以上のフェルベー転移を示した(図 8(a))。$Fe_3O_4$ では結晶性が高く、化学量論比が正確であるほど転移時の抵抗変化の急峻さ、$T_V$ は大きい値を取る(14)。今回作製したサンプルの抵抗変化の急峻さ($\Delta R_{T=T_V}/\Delta R_{total}(= R_{IM} - R_{MI})$)、$T_V$ を図 8(b)にまとめて示す。pristine-MgO 上のサンプルに比べて CARE-MgO 上のサンプルでは抵抗変化が急峻になり、$T_V$ は高温側にシフトする傾向が確認できた。つまり、$Fe_3O_4$/CARE-MgO は結晶性、化学量論比共に優れていることを意味しており、これは前述の X 線構造解析の結果と一致する。真の意味での完全結晶表面、つまり基板全体に亘って原子の乱れが無い(グローバルフラットネスが達成された)表面は薄膜品質を底上げし、さらに、今まで確率的であ

った機能発現を必然のものとする。本成果は物性研究の発展だけでなく，集積サンプルの性能歩留まり向上にも波及し，デバイス応用をも飛躍的に推し進めるものである。

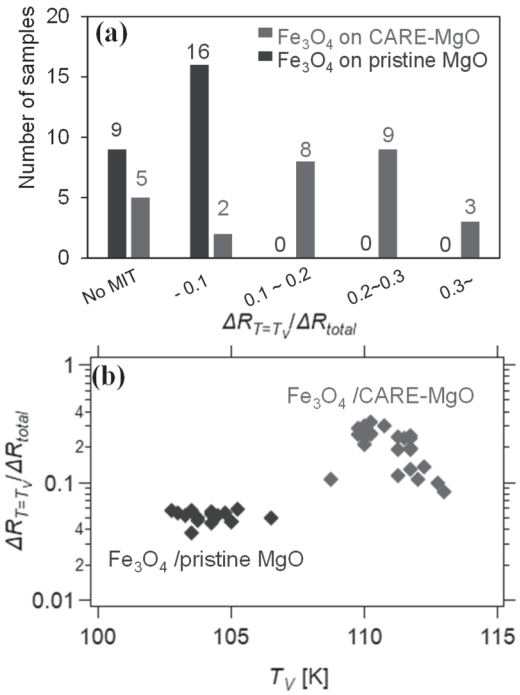


図7 グローバルフラットネスを持つ完全結晶表面の実現によって薄膜品質が向上し、さらに、チャネル試料の性能ばらつき問題が解決される(CARE-MgO 上に作製したチャネル試料(赤)、pristine-MgO 上に作製したチャネル試料(青)の伝導特性の統計的評価。)。

## 4．まとめ

本研究では、CARE を基盤技術として独自開発した表面処理技術により基板全面に原子の乱れの無い完全結晶表面基板を作製し、その情報を引き継いだ高品質極薄膜を成長させる方法論を確立した。これを $Fe_3O_4$/MgO に対して適用し、完全結晶表面の導く物性劣化の無い極薄膜を実証した。

CARE を応用した独自の表面処理を施した MgO(001)基板には基板全面がフラットで原子の乱れの無い完全結晶表面が作製された。基板最表面の欠陥密度は 1/1000 以下に減少しており、今回開発した独自表面処理が欠陥導入無く原子レベルでフラットな基板を作製できることを意味している。さらにこの上に成長させた 50 nm 厚さの $Fe_3O_4$ 薄膜では明らかな結晶性の向上が観察でき、断面 TEM 観察では直線的で乱れの無い $Fe_3O_4$/MgO ヘテロ界面が観察できた。さらに完全結晶表面の実現による薄膜欠陥の減少は MR 特性にも反映され、$Fe_3O_4$/pristine-MgO に比べて $Fe_3O_4$/CARE-MgO では MR 値が減少し、換算すると約 68% の APB が減少したことがわかった。また、$Fe_3O_4$/CARE-MgO では 100 nm 以下のサイズの $Fe_3O_4$ ではフェルベー転移が喪失するという通説を覆し、明らかな抵抗変化を伴うフェルベー転移が発現した。さらに、チャネル試料に対する統計的評価から、完全結晶表面上に作製したサンプルでは特性の向上だけでなく、性能ばらつきが抑制されることを明らかにした。

今までは技術的に除去困難であった原子の乱れを原因に意図しない欠陥が薄膜に導入され、材料本来の特性が過少評価されてきた。本成果は「完全結晶表面上では材料本来の機能を有する高品質極薄膜が作製できる」ことを実証しており、多様な材料に普遍的に応用可能である。他の機能性材料にも応用展開することであらゆる材料において本来の物性に根差した本質的な議論を活性化させ、物性研究分野全体の学理を大きく躍進させる等、波及性が大きい。今後、完全結晶表面を舞台としたナノ構造体創生、ナノ物性評価を推進することで新奇物性の創出、昨日制御へと本研究を展開させていく。

## 謝辞

本研究は公益財団法人マツダ財団の助成を受けて行いました。ご支援に心より感謝申し上げます。また、本研究に協力していただいた大阪大学産業科学研究所の田中秀和教授、頓田佐映子さん、石橋武さん、大阪大学工学研究科の山内和人教授、藤大雪助教、奈良先端技術大学の服部賢准教授、大連交通大学(中華人民共和国)の郭方准教授、石 暁倩さんに御礼申し上げます。

## 発表論文

[1] Nondeteriorating Verwey Transition in 50 nm Thick $Fe_3O_4$ Films by Virtue of Atomically Flattened MgO Substrates: Implications for Magnetoresistive devices, A. I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, K. Hattori, X. Shi, F. Guo, H. Tanaka, and A. N. Hattori, *ASC Appl. Nano Mater.* **4**, 12091 (2021).

[2] 「立体表面を活用したものづくりと物性研究 =表面科学と

ダイバーシティ&インクルージョン=」服部 梓、表面と真空 64, 126 (2021).

[3] "Prominent Verway Transition of $Fe_3O_4$ Thin Films Grown on Transferable Hexagonal Boron Nitride", S. Genchi, A. I. Osaka, A. N. Hattori, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Tanaka, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 5031 (2021).

## 口頭発表、受賞等

1. 触媒表面基準エッチング法で平滑化したMgO基板上に成長させた$Fe_3O_4$極薄膜における金属/絶縁体相転移特性の向上、大坂藍、藤大雪、山内和人、佐野泰久、田中秀和、服部 梓、2020年度精密工学会秋季大会学術講演会.
2. Prominent Verwey transition in three dimensional $Fe_3O_4$ nanowire at 10 nm length scale, A. N. Hattori, R. Rakshit, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, and H. Tanaka, 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit.
3. 完全結晶基板を利用した強相関電子系$Fe_3O_4$極薄膜の金属-絶縁体相転移特性の向上、服部 梓、大坂 藍、藤 大雪 、山内 和人 、佐野 泰久 、田中 秀和、第5回材料WEEK.
4. 完全結晶基板上に成長した$Fe_3O_4$極薄膜金属-絶縁体相転移特性、服部 梓、大坂 藍、藤 大雪 、山内 和人 、佐野 泰久 、田中 秀和、2020年日本表面真空学会学術講演会.
5. MgO(001)完全表面基板上での$Fe_3O_4$極薄膜の金属絶縁体相転移特性向上、大坂藍、藤大雪、山内和人、佐野泰久、田中秀和、服部 梓、2021年度第68回応用物理学会春季学術集会.
6. Enhanced Verwey Transition in 50 nm $Fe_3O_4$ Ultrathin Film Grown on Atomically Smooth Substrate, A. I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, K. Hattori, X.Qi. Shi, F.Z. Guo, A. N. Hattori, MRM2021 (Materials Research Meeting) .
7. MgO(001)完全表面基板上での$Fe_3O_4$ 極薄膜の金属絶縁体相転移特性向上(依頼)、大坂 藍 、藤 大雪 、山内 和人 、佐野 泰久 、服部 賢、田中 秀和 、服部 梓、プラナリゼーションCMPとその応用技術専門委員会第190回研究会.
8. 大坂 藍、2020年度精密工学会秋季大会学術講演会 ベストプレゼンテーション賞。「触媒表面基準エッチング法で平滑化したMgO基板上に成長させた$Fe_3O_4$極薄膜における金属/絶縁体相転移特性の向上」
9. 服部 梓、 2021年度 日本表面真空学会 若手女性研究者優秀賞。「立体表面造形技術を駆使した3次元ナノ超構造・物性の先導的研究」

## 参考文献


(1) D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* 79, 5162 (1997).

(2) K. Fujiwara, S. Tsubota, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Express*, 12, 011003 (2019).

(3) E. J. W. Verwey, *Nature* 114, 114, 327 (1939).

(4) R. Rakshit, A. N. Hattori, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, and H. Tanaka, *Nano Lett.* 19, 5003 (2019).

(5) M. T. Chang, L. J. Chou, C. H. Hsieh, Y. L. Chueh, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 19, 2290 (2007).

(6) S.I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, and M. Awano, *Phys. Rev. B* 72, 054424 (2005).

(7) W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma, and S. Celotto, *Phys. Rev. B* 68, 014428 (2003).

(8) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata, and K. Yamauchi, *J. Electron. Mater.* 35, L11 (2006).

(9) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, *J. Electrochem. Soc.* 159, H417 (2012).

(10) A. Isohashi, P. V. Bui, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* 110, 201601 (2017).

(11) P. V. Bui, D. Toh, A. Isohashi, S. Matsuyama, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 055703 (2018).

(12) D. Toh, P. V. Bui, A. Isohashi, N. Kidani, S. Matsuyama, Y. Sano, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Rev. Sci. Instrum.* 90, 045115 (2019).

(13) W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* 88, 88, 247204 (2002).

(14) R. Aragón, G. J. Buttrey, J. P. Shepherd, and J.M. Hoing, Phys. Rev. B 31, 430 (1985).