

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14122

研究課題名（和文）単結晶酸化物シート材料の探索

研究課題名（英文）Investigation of single crystalline oxide sheet

研究代表者

片山 司（Katayama, Tsukasa）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・助教

研究者番号：50784617

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：フレキシブルシートはこれまで多くが有機物やアモルファス酸化物などで作製されていた。近年、単結晶酸化物を単結晶基板上に作製し、それを剥がすことで単結晶酸化物フレキシブルシートを作製する技術が注目を集めている。本研究では様々な単結晶フレキシブルシート作製に取り組んだ。その結果、高い伝導性を示すSrRuO<sub>3</sub>や強誘電BaTiO<sub>3</sub>の単結晶フレキシブルシート作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
フレキシブルシートはこれまで多くが有機物やアモルファス酸化物などで作製されていた。近年、単結晶酸化物を単結晶基板上に作製し、それを剥がすことで単結晶酸化物フレキシブルシートを作製する技術が注目を集めている。本研究では様々な単結晶フレキシブルシート作製に取り組んだ。その結果、高い伝導性を示すSrRuO<sub>3</sub>や強誘電BaTiO<sub>3</sub>の単結晶フレキシブルシート作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：I fabricated single-crystalline SrRuO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> flexible sheets with a few millimeters lateral size. The SrRuO<sub>3</sub> sheet exhibits high crystallinity and conductivity. Meanwhile, ferroelectricity of the BaTiO<sub>3</sub> sheet was successfully observed by the polarization hysteresis loop measurements. In addition to the simplicity, this method is low cost as a substrate is reusable. Accordingly, the proposed method could enhance a development of various kinds of large-size functional oxide sheets.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：酸化物エレクトロニクス フレキシブルシート 強誘電

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は光触媒・高温超伝導・巨大磁気抵抗・強誘電などの多種多様な物性を示すため、基礎研究から応用開発まで精力的な新奇物性探索が展開されている。近年、それらを単結晶シート状に作製することが可能になり、遷移金属酸化物特有の機能をフレキシブル材料や Si 材料に付加させること、そして固体電解質への応用などの様々な期待が生まれている。

単結晶酸化物シート合成の手法として最近注目を集めているのが  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (SAO) 膜を用いた手法である。SAO は水溶性であり、酸化物材料で有名なペロブスカイト構造と近い格子定数と結晶構造を有している。SAO を用いた合成手法について紹介する。まず  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板の上に単結晶 SAO 膜を作製し、その上に単結晶酸化物膜を積層する。得られたヘテロ構造膜の上部にポリマー支持膜を付け、水に浸けて SAO 膜を溶かす。その時、酸化物膜がポリマー支持膜に付着した状態で剥離する。その後、ポリマー支持膜を熱か溶液で剥がすことで、単結晶酸化物シートを得ることができる。非常に簡単な仕組みだが、実際にやると問題点がある。それは剥離前後で膜の格子定数が大きく変化するため、クラックが生じて小さい面積(数 10  $\mu\text{m}$  サイズ)のシートしか得られないことである。またポリマー支持膜を剥がす際に必要な熱や溶液は単結晶膜にダメージを与えている。これらのことから、大面積の単結晶酸化物シートを作製するより簡単な手法の開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

以上の研究背景を踏まえ、本研究では単結晶酸化物シートの物性開拓を行う。具体的には以下の3つをターゲットとする。

#### (1) 大面積単結晶酸化物シートの合成手法開発

フレキシブルデバイス材料の市場は近年急速に伸びつつある。フレキシブル基板(プラスチック、ポリマーなど)は低温で取り扱う必要があり、高温合成が必要な高結晶酸化物膜をその様な基板上に直接作製するには問題があった。しかし酸化物シートの技術を使えば、先に高温合成法により単結晶酸化物膜を作製し、その後フレキシブル基板に高品質な酸化物シートを転写することができる。そのため酸化物由来の高機能性と柔軟性を併せ持つ酸化物シートはフレキシブル材料への応用が期待される。しかし、従来の SAO 膜を用いた手法では、得られるシートの面積が小さいことや、ポリマー支持膜を使用することでプロセスが複雑になるという問題点があった。そこで本研究では、ポリマー支持膜を使用しない簡単な手法で大面積かつ高結晶な単結晶酸化物フレキシブルシートを作製できる手法の開発を行う。

#### (2) 様々な機能性単結晶酸化物シートの作製

遷移金属酸化物は光触媒・高温超伝導・巨大磁気抵抗・強誘電などの多種多様な物性を示す。その中でも強誘電性はフレキシブルシートとすることで、エネルギーハーベスティング材料となることから注目を集めている。しかし、これまで SAO 膜を用いた強誘電単結晶シートでは強誘電体テスターを用いたマクロの強誘電スイッチングの観測は非常に限られていた。これは、電極サイズ( $\sim 100 \mu\text{m}$ )に比べて、得られている単結晶フレキシブルシートの面積が小さいことに由来する。本研究では大面積の強誘電単結晶フレキシブルシートを作製することで、マクロの強誘電測定を実現する。また強誘電性に限らず、様々な物性を示す酸化物材料を単結晶フレキシブルシートとして作製し、その物性を検証する。

#### (3) 基板歪みと単結晶酸化物薄膜の関係の調査とそれを基にした物性探索

基板からの歪みは酸化物の物性に大きく影響を与える。例えば、基板歪みによりマルチフェロイック材料  $\text{BiFeO}_3$  ではコリニアスピンの誘起され、強磁性材料  $\text{SrRuO}_3$  では面直磁気異方性が生じ、 $\text{LaCoO}_3$  ではスピン状態が変化し強磁性へと転移する。この様に酸化物薄膜の物性は基板歪みにより豊かになる。本研究では転写前の単結晶酸化物膜/SAO 膜/単結晶基板のヘテロ構造膜の物性と転写後の単結晶酸化物フレキシブルシートの物性を評価することで、基板歪みの物性への影響を検証する。

### 3. 研究の方法

酸化物薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。酸化物シートの合成手法は研究成果の項に記述する。得られたシート材料の結晶構造は X 線回折法(XRD)、電気伝導特性は 4 端子法、磁気特性は SQUID 磁束計により測定した。また強誘電特性はピエゾレスポンスフォース顕微鏡(PFM)、強誘電体テスターにより測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 大面積単結晶酸化物シートの合成手法開発

本研究ではポリマー支持膜を使用せずに、SAO 膜を用いた単結晶酸化物シート作製を試みた。図 1 に概略図を示す。まず初めに単結晶酸化物膜/SAO 膜/ $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板のヘテロ構造膜を作製する。この時、SAO の格子定数と  $\text{SrTiO}_3$  の格子定数は近い値となっている。その後、得られたヘテロ構造膜を 1 日水に浸ける。SAO 膜が溶けることで、単結晶酸化物膜と  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板がファンデルワールス力で接着している状態となる(図 1(b))。その後、単結晶酸化物膜/ $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板を水から出し、再度水に浸けると単結晶酸化物膜のみが水に浮き、単結晶基板が沈むこ

とで、単結晶酸化物シートを得ることができる(図 1(c))。水に浮いた単結晶酸化物シートをフレキシブルな PET 基板に転写することで、単結晶酸化物フレキシブルシートを得ることができる(図 1(d))。

これらの結果についての詳細は、申請者が責任著者である論文 "Simple method to obtain large-size single-crystalline oxide sheets" K. Gu, T. Katayama *et al.*, *Advanced Functional Materials in press.* に詳しく記述してある。

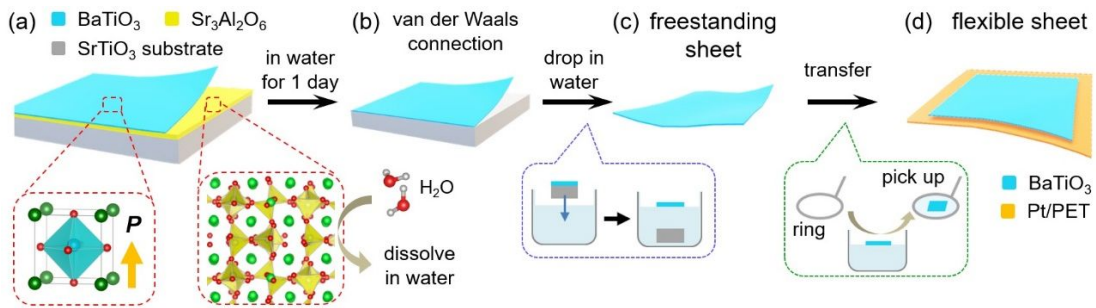


図 1. 単結晶酸化物シートの合成手法の概略図

図 2 にこの手法により得られた単結晶酸化物フレキシブルシートを示す。例えば SrRuO<sub>3</sub> シートでは 4 mm × 4 mm の比較的大きい面積の単結晶酸化物シートを得ることができた。またその時、フレキシブル性を示す(図 2(a))。図 2(a)に得られた単結晶 SrRuO<sub>3</sub> フレキシブルシートの 002 XRD ピークのロッキングカーブを示す。ロッキングカーブの半値幅は 0.1 度以下であり、非常に高い結晶性を有していることが分かった。また、単結晶 SrRuO<sub>3</sub> フレキシブルシートは室温で 150 μΩ cm と高い電気伝導性を有していた(図 2(b))。

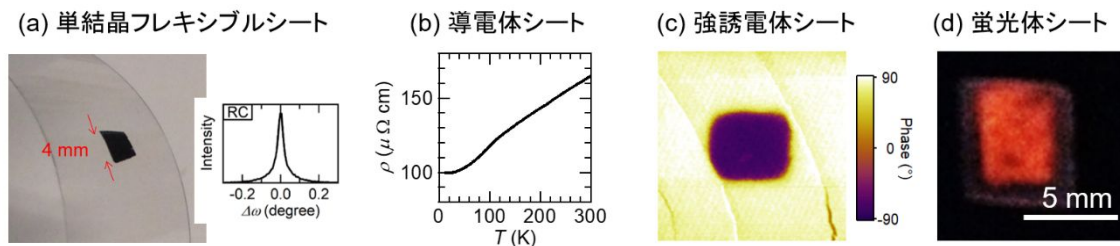


図 2. 申請者が作製した単結晶酸化物シート

本研究の合成プロセスでは単結晶基板を使用している。単結晶基板を用いることで、高い結晶性を有する高機能単結晶酸化物膜を得ることができる。しかし、単結晶基板の価格が高いという問題点があった。そこで本研究ではこの単結晶基板が再利用できるかを検証した。その結果、一度使用した単結晶基板(図 1(b)から図 1(c)に移る途中で単結晶酸化物シートと分離した基板)を純水で 5 分間超音波洗浄すると、使用前の品質まで単結晶基板の品質を戻すことができることが分かった。またその単結晶基板を再利用することで、高い結晶性を有する単結晶酸化物フレキシブルシートを得ることができた。

まとめると申請者が本研究で開発した手法は以下の 4 つのメリットがある。(1)非常に高い結晶性の単結晶フレキシブルシートが得られること、(2)ミリメートルサイズの面積のシートが得られること、(3)ポリマー支持膜を使わないので合成プロセスが簡単になったこと、(4)値段の高い単結晶基板を再利用できるようになったことである。

## (2) 様々な機能性単結晶酸化物シートの作製

単結晶 SrRuO<sub>3</sub> フレキシブルシートの他、強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートの作製も行った。得られた単結晶 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートのサイズは 2 mm × 2 mm であった。図 2(c)に単結晶 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートの PFM 図を示す。単結晶 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートは Pt を蒸着した PET 基板 (Pt/PET) 上に転写しており、その Pt/PET を下部電極として用いている。画像の中心付近 (3 μm × 3 μm) に電圧を印加すると、180 度の PFM phase の反転が観測された。このことは単結晶 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートが強誘電性を示すことを示唆している。さらに、このシート材料での強誘電性は強誘電体テスターを用いた電気分極 - 電界 ( $P-E$ ) カーブ測定からも確認できた。この  $P-E$  カーブに使用した電極サイズは直径 100 μm であり、単結晶 BaTiO<sub>3</sub> フレキシブルシートが大きな面積を持つことで測定が実現できた。また図 2(d)の様に、蛍光体の単結晶酸化物フレキシブルシートの作製にも成功した。

## (3) 基板歪みと単結晶酸化物薄膜の関係の調査とそれを基にした物性探索

転写後の単結晶  $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$  フレキシブルシートと転写前の  $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SAO}/\text{SrTiO}_3$  単結晶基板の強誘電性の変化を調べた。どちらも下部電極には  $\text{SrRuO}_3$ 、上部電極には Pt 電極を用いている。それらの結果、転写後に高電界が増加したことが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Katayama Tsukasa, Mo Shishin, Maruyama Takahiro, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 48
2. 論文標題 Reactive solid phase epitaxy of layered aurivillius-type oxyfluorides Bi <sub>2</sub> Ti <sub>0.4</sub> F <sub>2</sub> using polyvinylidene fluoride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5425 ~ 5428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00874H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katayama Tsukasa, Kurauchi Yuji, Mo Shishin, Gu Ke, Chikamatsu Akira, Galiullina Lyaysan, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 19
2. 論文標題 p-Type Conductivity and Room-Temperature Ferrimagnetism in Spinel MoFe <sub>204</sub> Epitaxial Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 902 ~ 906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b01454	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chikamatsu Akira, Suzuki Yusuke, Maruyama Takahiro, Onozuka Tomoya, Katayama Tsukasa, Ogawa Daisuke, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 55
2. 論文標題 Selective fluorination of perovskite iron oxide/ruthenium oxide heterostructures via a topotactic reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2437 ~ 2440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC09443H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katayama Tsukasa, Osakabe Takuya, Yasui Shintaro, Hamasaki Yosuke, Rao Badari Narayana, Zhang Minghui, Itoh Mitsuru	4. 巻 113
2. 論文標題 Effect of Cr substitution on ferrimagnetic and ferroelectric properties of GaFeO <sub>3</sub> epitaxial thin films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 162901 ~ 162901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5029442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chikamatsu Akira, Kawahara Keisuke, Shiina Takaaki, Onozuka Tomoya, Katayama Tsukasa, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 3
2. 論文標題 Fabrication of Fluorite-Type Fluoride Ba <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> F <sub>2.5</sub> Thin Films by Fluorination of Perovskite BaBiO <sub>3</sub> Precursors with Poly(vinylidene fluoride)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13141 ~ 13145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Gu Ke, Katayama Tsukasa, Yasui Shintaro, Chikamatsu Akira, Yasuhara Sou, Itoh Mitsuru, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Simple Method to Obtain Large Size Single Crystalline Oxide Sheets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2001236 ~ 2001236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202001236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hamasaki Yosuke, Katayama Tsukasa, Yasui Shintaro, Shiraiishi Takahisa, Akama Akihiro, Kiguchi Takanori, Taniyama Tomoyasu, Itoh Mitsuru	4. 巻 8
2. 論文標題 Switchable third ScFeO <sub>3</sub> polar ferromagnet with YmO <sub>3</sub> -type structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4447 ~ 4452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC07006K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruyama Takahiro, Chikamatsu Akira, Katayama Tsukasa, Kuramochi Kenta, Ogino Hiraku, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub> thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC01734E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rao Badari Narayana, Yasui Shintaro, Katayama Tsukasa, Taguchi Ayako, Moriwake Hiroki, Hamasaki Yosuke, Itoh Mitsuru	4. 巻 8
2. 論文標題 Investigation of ferrimagnetism and ferroelectricity in Al <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 706 ~ 714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC05390E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhara Sou, Hamasaki Yosuke, Katayama Tsukasa, Ao Takahiro, Inaguma Yoshiyuki, Hojo Hajime, Karppinen Maarit, Philip Anish, Yasui Shintaro, Itoh Mitsuru	4. 巻 59
2. 論文標題 Modulating the Structure and Magnetic Properties of -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanoparticles via Electrochemical Li <sup>+</sup> Insertion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4357 ~ 4365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chikamatsu Akira, Maruyama Takahiro, Katayama Tsukasa, Su Yu, Tsujimoto Yoshihiro, Yamaura Kazunari, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 Electronic properties of perovskite strontium chromium oxyfluoride epitaxial thin films fabricated via low-temperature topotactic reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 25004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.025004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rao Badari Narayana, Yasui Shintaro, Han Yefei, Hamasaki Yosuke, Katayama Tsukasa, Shiraishi Takahisa, Kiguchi Takanori, Itoh Mitsuru	4. 巻 2
2. 論文標題 Redox-Based Multilevel Resistive Switching in AlFeO <sub>3</sub> Thin-Film Heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1065 ~ 1073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00083	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 114
2. 論文標題 Improved crystalline quality and electric conductivity in infinite-layer SrFeO <sub>2</sub> films through Sm substitution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232906 ~ 232906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5097721	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurauchi Yuji, Katayama Tsukasa, Chikamatsu Akira, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 123
2. 論文標題 Two-Dimensional Fluorine Distribution in a Heavily Distorted Perovskite Nickel Oxyfluoride Revealed by First-Principles Calculation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 31190 ~ 31195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mo Shishin, Kurauchi Yuji, Katayama Tsukasa, Hirose Yasushi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 123
2. 論文標題 Theoretical Investigation of the Role of the Nitride Ion in the Magnetism of Oxynitride MnTaO <sub>2</sub> N	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25379 ~ 25384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b07446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 片山司, 真柄健斗, 毛司辰, 倉内裕史, 近松彰, 長谷川哲也
2. 発表標題 ダブルペロブスカイト型GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> 薄膜 (x = 5.5 - 6) の磁気・輸送特性
3. 学会等名 2019春季応用物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, M. Itoh
2. 発表標題 Ferroelectric and Magnetic Properties in Room-Temperature Multiferroic GaFeO <sub>3</sub> -type Thin Films
3. 学会等名 2018年第42回磁気学会(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考