



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】

マルチフェロイクスの実用化に関する調査研究

【整理番号】

TK-16-02

【代表機関】

産業技術総合研究所

【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】

伊藤利充、029-861-5112、t.ito@aist.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

NIMS：木村秀夫
筑波大学：野村晋太郎
KEK：熊井玲児
東京大学：小野瀬佳文

【TIA 外連携機関】

ブダペスト工科経済大学（ハンガリー）：I. Kezsmarki
ウーロンゴン大学（オーストラリア）：Z. Cheng
東南大学（中国）：Z. Wang
武漢工程大学（中国）：H.-Y. Zhao

【報告書作成者】

伊藤利充

【報告書作成年月日】

2017 年 4 月 6 日

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

産総研で作製・加工した高品質の BiFeO_3 単結晶を TIA 内外の連携機関に提供し、連携機関の持つ最先端のデバイス作製技術と評価技術を活用することにより、“マルチフェロイクス”特性を解明した。その結果、 BiFeO_3 の持つ実用化ポテンシャルが明らかになり、今後の実用化に向けた研究開発の指針が得られた。

連携機関とは研究計画・進捗状況について定常的に意見交換を行い、緊密に連携しながら研究を展開した。産総研・NIMS 間では分極・ piezo 特性に関する研究方法を議論する意見交換会を 1 回開催し、それを基にして特性の研究を行った。産総研・筑波大学間では超高感度磁気顕微鏡の開発を共同で進めている。産総研・KEK 間では精密結晶構造解析の研究進捗状況に関する意見交換会を 2 回開催し、磁気ドメインの安定性に関する知見が得られた。産総研・東京大学間では進捗状況に関する意見交換会を 4 回開催し、“マルチフェロイクス”を利用した表面弾性波デバイスの動作の確認という世界初の成果が得られた。以上に加えて継続的に電子メールによる情報交換を行い、連携研究を加速した。以上の意見交換の結果として“マルチフェロイクス”特性に関する最新の研究成果が得られた。

新たな共同研究について模索した。国内 1 研究機関、国内 1 企業、国外 3 研究機関に対し、訪問、来訪、電子メールにより連携の可能性について議論を行った。しかし残念ながら連携に至っていない。展示会「オンリーワン企業・次世代産業技術マッチングフェスタ」において研究紹介を行った。国外 1 研究機関、国内 2 企業が来訪し、研究紹介および見学受入を行った。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

マルチフェロイクスでは強誘電性と磁性が共存・交差相関し、新奇な特性が期待される。特に注目されている室温発現型 BiFeO_3 の実用化研究は、ほとんどが強誘電性に限定され、磁性も含めた研究は未開拓であった。連携グループでは強誘電・磁気両ドメインが制御可能な世界初の大型高品質単結晶育成に成功しており、5 機関の英知の結集と最先端技術の融合により磁性も含めた“マルチフェロイクス”特性を解明し、“マルチフェロイクス”特有の機能を確認した。その特性・機能を利用した実用化の可能性を調査した結果、 BiFeO_3 の持つ実用化ポテンシャルが明らかになり、今後の実用化に向けた研究開発の指針が得られた。各機関で得られた成果を以下にまとめる。

●産総研

ほぼ単一の強誘電ドメインから成る単結晶を用いて、高磁場印加による帯磁率の変化を調べた（図 1）。高磁場印加前に比べて印加後は帯磁率が增大しており、磁場に垂直な反強磁性らせん面を持つ磁気ドメインの割合が増大することを明らかにした。その後磁場を減少させても増大した帯磁率はある程度保持されることも明らかにした。磁気ドメインの制御による磁気情報の書込みおよび保持が可能であり、強誘電性と磁性の両方を利用した多自由度メモリへ応用できることを示した。

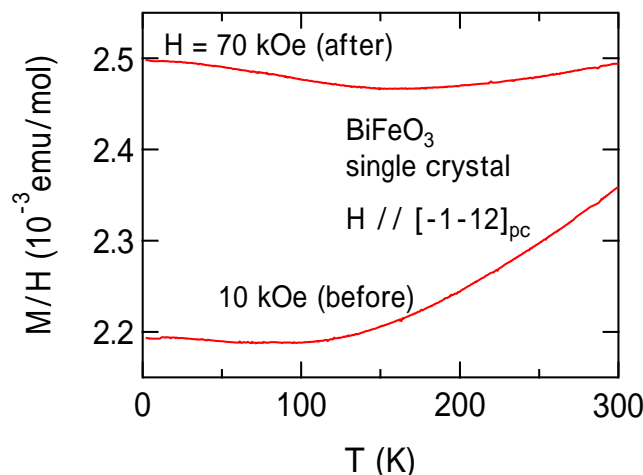


図 1 BiFeO_3 単結晶における高磁場印加前後の帯磁率の変化

●NIMS

バルク BiFeO_3 単結晶および BiFeO_3 薄膜の分極・ピエゾ特性について調べ、それぞれの特徴を明らかにした。La を添加した BiFeO_3 薄膜を PLD 法により成膜し、マグネトエレクトリック効果によるドメインスイッチ現象を走査プローブにより調べ、図 2 のように応力によるドメインスイッチの可視化が可能であることを実証した。応力を利用して多自由度メモリへの書込みに応用できることを示した。この結果は、Tingting Jia, Hideo Kimura, Zhenxiang Cheng, Hongyang Zhao, “Switching of both local ferroelectric and magnetic domains in multiferroic $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ thin film by mechanical force”, Sci. Rep. 6, 31867, (2016) として Online 発表を行った。

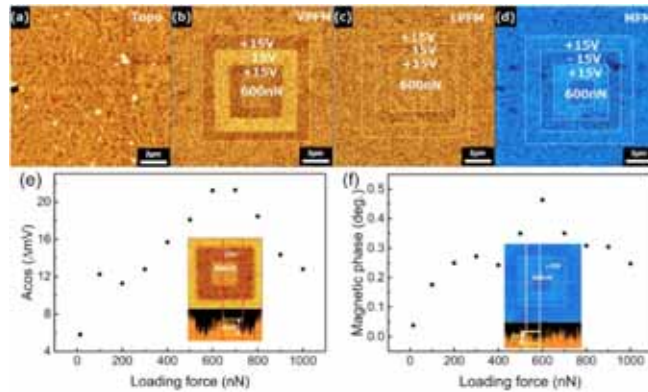


図2 PFM、MFMによるDC電圧、力学ストレスを印加した場合の $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 薄膜における矩形ドメインスイッチ。コントラストが異なるドメイン方位を示す。(a)表面形状像。表面粗さRMSは、 $10 \cdot \text{nm}^2$ の範囲で3.5 nm。(b)–(c) out-of-planeとin-plane PFMによるbox-in-box圧電応答像。順に、DCで+15V、-15V、+15Vの電圧、600nNの力学ストレスをout-of-planeに印加。(d) (b)–(c)に対応するMFM像。(d)ドメインスイッチ領域におけるPFM Acos電圧の変化。(e)ドメインスイッチ領域におけるMFM位相の変化(Δ°)。Jia, Kimura et al., Sci. Rep., 6, 31867, (2016).

●筑波大学

走査型超伝導量子干渉計(SQUID)顕微鏡を用いて超高感度磁場マッピングを行うことにより、集束イオンビームで形成したタングステンカーバイド膜とNb/Au薄膜の超伝導特性の評価を行った。タングステンカーバイド膜上での磁場の低下は0.9%と小さいことが見いだされた。タングステンカーバイド膜に渦糸が侵入していることを仮定したモデル計算を行い、観測された磁場の空間分布が定性的に説明されることがわかった。

マルチフェロイック BiFeO_3 の磁性の実空間での評価のために、ダイヤモンドNVセンター広視野顕微鏡を用いた超高感度磁場イメージングシステムを産総研と筑波大とで共同で開発した。マイクロ波周波数変調により磁場感度が向上することを実証した。このダイヤモンドNVセンターを用いた磁場イメージングシステムは室温から低温までの測定が可能で、強誘電性と磁性が共存するマルチフェロイック BiFeO_3 の磁性の実空間での評価に適したものである。産総研によって示された磁気ドメインの制御の様子を実空間で観察したり、多自由度メモリの読み取りに利用したりするなど、実用化に向けた評価技術として活用されることが見込まれる。

●KEK

放射光X線を利用した BiFeO_3 単結晶の精密結晶構造解析を行った。その結果、従来から報告されてきた菱面晶(R3c)からの僅かな対称性の低下(結晶格子の変形)が検出された。このことは結晶の歪みにより磁気ドメインを安定化できる可能性を示し、多自由度メモリの情報保持に有用であることを示唆する。

●東京大学

BiFeO_3 単結晶上に表面弾性波(SAW)デバイスを試作し(図3)、伝播特性を評価した。

特定の周波数の表面弾性波のみデバイスを透過でき、SAW デバイスとして機能することを明らかにした。マルチフェロイック物質では初めての成果である。更に磁場の向きと大きさにより透過特性を変調できることを明らかにした。従来の強誘電体には見られない特徴で、磁場より変調可能な SAW デバイスとして実用化が見込まれる。

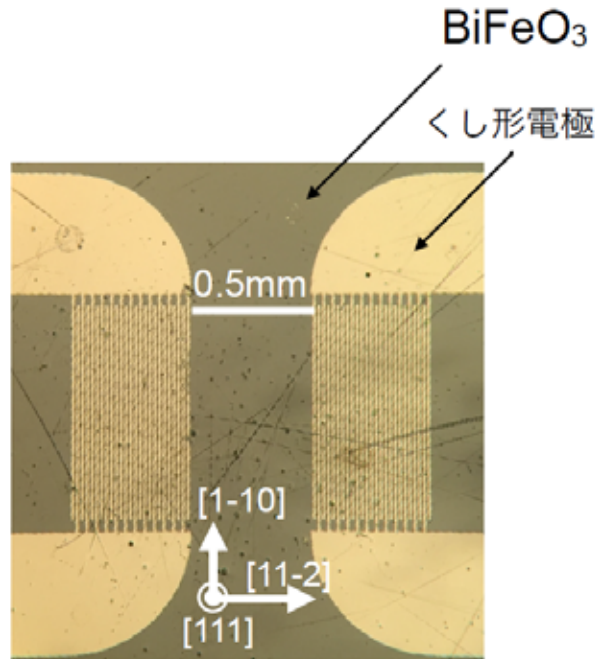


図3 作製した表面弾性波デバイス

●ブダペスト工科経済大学

BiFeO₃ 単結晶におけるテラヘルツ光の透過率が光の入射方向に応じて大きく変化することを示した。テラヘルツ光のアイソレータ（“ダイオード”）として実用化が見込まれる。例えばテラヘルツ光イメージングにおいてエコーを防止し、鮮明な映像を得ることが可能になると期待される。

論文発表

1. S. Kawachi, H. Kuroe, T. Ito, A. Miyake, and M. Tokunga
“Resistive memory effects in BiFeO₃ single crystals controlled by transverse electric fields”
Appl. Phys. Lett. **108**, 162903 (2016).
2. Tingting Jia, Hideo Kimura, Zhenxiang Cheng, and Hongyang Zhao
“Switching of both local ferroelectric and magnetic domains in multiferroic Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ thin film by mechanical force”
Sci. Rep. **6** 31867 (2016).
3. Hongyang Zhao, Kang Cai, Zhenxiang Cheng, Tingting Jia, _Hideo Kimura_, Zhibin Ma, Qiuming Fu, Zhideng Huang, Takao Matsumoto, Tetsuya Tohei, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara
“A Novel Class of Multiferroic Material, Bi₄Ti₃O₁₂ · nBiFeO₃ with Localized Magnetic Ordering Evaluated from Their Single Crystals”
Advanced Electronic Materials **3**(1), 1600254 (2017).

4. Yue Wang, Tianjun Li, Jian Wang, Takashi Harumoto, Tingting Jia, Hideo Kimura, Katuyuki Nakada, Shigeaki Nakagawa, Yoshio Nakamura, and Ji Shi
“Epitaxial growth of BiFeO₃ films on TiN under layers by sputtering deposition”
AIP ADVANCES **7**, 055815 (2017).
5. Tingting Jia, Hideo Kimura, Zhenxiang Cheng, Hongyang Zhao, Yoon-Hyun Kim, Minoru Osada, Takao Matsumoto, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara
“Mechanical force involved multiple fields switching of both local ferroelectric and magnetic domain in a Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin film”
NPG Asia Materials **9**, e349 (2017).
6. Yusuke Shibata, Shintaro Nomura, Ryosuke Ishiguro, Hiromi Kashiwaya, Satoshi Kashiwaya, Yusuke Nago and Hideaki Takayanagi
“Magnetic field imaging of a tungsten carbide film by scanning nano-SQUID microscope”
Supercond. Sci. Technol. **29** (10) 104004 (2016).
7. Y. Miura, S. Kashiwaya, and S. Nomura
“Frequency modulation technique for wide-field imaging of magnetic field with nitrogen-vacancy ensembles”
Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 04CK03 (2017).

学会発表

1. 招待講演

T. Ito, T. Ushiyama, Y. Ozaki, and Y. Tomioka

“Crystal Growth of BiFeO₃ using Laser-Diode-Heated Floating Zone (LDFZ) Technique and Physical Properties of the Crystals”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 8 Aug. 2016)

2. 招待講演

“Crystal growth of BiFeO₃ and manipulation of its multiferroic domains”

T. Ito, Y. Ozaki, and Y. Tomioka

European Materials Research Society 2016 Fall Meeting (Warsaw, Poland, 19 Sep. 2016)

3. 招待講演

「非鉛マルチフェロイック結晶・薄膜の展開」

木村秀夫, Tingting Jia, Hongyang Zhao, Zhenxiang Cheng

日本セラミックス協会第29回 秋季シンポジウム・特定セッション「誘電材料の新展開」(東広島、2016年9月7-9日)

4. 招待講演

「非鉛強誘電体の発電応用とマルチフェロイックの可能性」

木村秀夫, Tingting Jia, Hongyang Zhao, Zhenxiang Cheng

電子セラミック・プロセス研究会第158回研究会「低炭素化社会の実現にむけた電子材料・デバイスの開発」(東京、2016年10月22日)

5. 招待講演

“Aurivillius phase Bi₄Ti₃O₁₂ -nBiFeO₃ (n = 1-5) single crystals from melt”



Hideo Kimura, Tingting Jia, Hongyang Zhao, and Zhenxiang Cheng
The 5th China-Japan Crystal Growth and Crystal Technology Symposium (Fuzhou, China,
20-23 Nov. 2016)

6. 招待講演

“Ferroelectric and Magnetic Properties of Aurivillius Family Thin Films”

Tingting Jia, Hideo Kimura, Zhenxiang Cheng, and Hongyang Zhao

The 5th China-Japan Crystal Growth and Crystal Technology Symposium (Fuzhou, China,
20-23 Nov. 2016)

7. 招待講演

S. Nomura, Y. Shibata, H. Kashiwaya, S. Kashiwaya, R. Ishiguro, Y. Nago, and H. Takayanagi

“Scanning nano-SQUID microscope for investigations of properties of two-dimensional layer
of semiconductors and superconductors”

WINDS 2016 (Kohala coast, USA, 4-9, Dec. 2016)

8. U. Nagel, T. Room, D. Farkas, D. Szaller, S. Bordacs, I. Kezsmarki, H. Englekamp, Y. Ozaki,
Y. Tomioka, T. Ito, and R.S. Fishman

“Non-reciprocal directional dichroism in the AFM phase of BiFeO₃ at THz frequencies”

International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2016 (Moriyama, Shiga,
31 May 2016)

9. T. Room, J. Viirok, U. Nagel, D. Farkas, S. Bordacs, I. Kezsmarki, H. Englekamp, K.
Thirunavukkuarasu, J. Krzystek, R.S. Fishman, Y. Ozaki, Y. Tomioka, and T. Ito

“THz spectroscopy and directional dichroism in the high magnetic field AFM phase of bulk
BiFeO₃”

APS March meeting 2017 (New Orleans, USA, 14 Mar. 2017)

10. T. Jia, H. Kimura, Z. Cheng, and H. Zhao

“Local electromechanical and magnetic properties of multiferroic Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ thin film”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 8 Aug. 2016)

11. Z. Cheng, F. Hong, H. Kimura, and K. Ozawa

“Strain Engineering for Novel Multiferroic Materials”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 8 Aug. 2016)

12. Z. Wang, L. Xing, R. Zhu, and H. Kimura

“Lead-free Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Based Nanocomposite Materials For Energy
Harvesting”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 8 Aug. 2016)

13. H.-Y. Zhao, K. Cai, Z.-X. Cheng, Z.-B. Ma, H. Kimura, and T.-T. Jia

“Ferroelectric and domain characterization of K_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ crystal”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 11 Aug. 2016)

14. H.-Y. Zhao, Z.-D. Huang, Z.-X. Cheng, Z.-B. Ma, and H. Kimura

“Multiferroic properties of a series of the n=4 Aurivillius-phase single crystal: Bi₅Ti₃MO₁₅
(M= Cu, V, Ni, Mn)”

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Nagoya, 11 Aug. 2016)

15. Y. Miura, S. Kashiwaya, and S. Nomura
 “Magnetic field imaging with spin ensembles in diamond using frequency modulation of microwave”
 The 22nd International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics (July 25-29, 2016, Jozankei View Hotel, Sapporo, Japan).
16. Y. Shibata, S. Nomura, H. Kashiwaya, S. Kashiwaya, R. Ishiguro, Y. Nago, and H. Takayanagi
 “Mappings of Magnetic Field and Current Density Using Nano Superconducting Quantum Interference Device Microscope”
 International Conference on Solid State Devices and Materials (Tsukuba, 28 Sep. 2016).
17. Y. Miura, S. Kashiwaya, and S. Nomura
 “Wide-field imaging of magnetic field distribution with nitrogen-vacancy centers in diamond by frequency modulation of microwaves”
 International Conference on Solid State Devices and Materials (Tsukuba, 28 Sep. 2016).
18. 伊藤利充, 尾崎康子, 富岡泰秀, 松田雅昌, 松尾 晶, 徳永将史, 金道浩一, 木下雄斗, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本 博
 「室温マルチフェロイックBiFeO₃単結晶の磁気ドメインの性質」
 日本物理学会第72回年次大会（大阪大学、2017年3月20日）
19. 石井優太, 佐々木遼, 新居陽一, 伊藤利充, 小野瀬佳文
 「マルチフェロイック物質BiFeO₃における表面弾性波伝搬」
 日本物理学会第72回年次大会（大阪大学、2017年3月20日）
20. 河智 史朗, 三宅 厚志, 伊藤 利充A, 松田 雅昌, 宮原 慎, 古川 信夫, 徳永 将史
 「BiFeO₃の室温付近における磁場誘起逐次相転移」
 日本物理学会第72回年次大会（大阪大学、2017年3月20日）
21. 三浦幸浩、柏谷聡、野村晋太郎
 「ダイヤモンドNVセンターを用いた広視野周波数変調磁気イメージング」
 日本物理学会 2016年秋季大会（金沢市、2016年9月13日）
22. 永合祐輔, 佐藤太一, 篠崎智也, 佐久間大輔, 石黒亮輔, 柏谷聡, 柏谷裕美, 野村晋太郎, 河野公俊, 前野悦輝, 高柳英明
 「マイクロSQUIDを用いた超伝導Sr₂RuO₄に誘起される磁束量子渦の観測」
 日本物理学会 2016年秋季大会（金沢市、2016年9月15日）
23. 野村晋太郎、三浦幸浩、柏谷聡
 「ダイヤモンド NV センター中スピンアンサンブルを用いた磁場分布空間マッピング」
 第2回領域研究会(TMS2016)（東北大学、2016年12月16日-18日）
24. 永合祐輔, 篠崎智也, 佐藤太一, 石黒亮輔, 柏谷聡, 柏谷裕美, 野村晋太郎, 河野公俊, 前野悦輝, 高柳英明
 「マイクロ SQUID による Sr₂RuO₄ 中の磁束量子渦状態の観測」
 第2回領域研究会(TMS2016)（東北大学、2016年12月16日-18日）
25. 佐久間大輔, 永合祐輔, 石黒亮輔, 柏谷聡, 柏谷 裕美, 野村 晋太郎, 河野 公俊, 前野 悦輝, 高柳 英明

- 「マイクロ SQUID による Sr_2RuO_4 -Ru 共晶中磁束量子渦状態の観測」
第 2 回領域研究会(TMS2016) (東北大学、2016 年 12 月 16 日-18 日)
26. 三浦幸浩、柏谷聡、野村晋太郎
「ダイヤモンド NV センターを用いた電流がつくる磁場の周波数変調イメージング」
物理学会年次大会 18aA21-6 (豊中市、2017 年 3 月 18 日)
27. 佐久間 大輔, 永合 祐輔, 石黒 亮輔, 柏谷 聡, 野村 晋太郎, 河野 公俊, 前野 悦輝, 高柳 英明
「 Sr_2RuO_4 Ru 共晶における磁束量子渦状態」
物理学会年次大会 17aL22-6 (豊中市、2017 年 3 月 17 日)

特許申請

1 件 (公開前のため、具体的な内容は割愛)

【今後の予定】

本研究により、 BiFeO_3 は多自由度メモリ、磁場変調 SAW デバイス、テラヘルツ光アイソレータの 3 種類のアプリケーションに対して有望であることが示された。これらはデバイスとしては形状や利用方法が異なるため、今後はそれぞれ独立に研究を進める方針である。ただし、いずれも磁気ドメインの特性などとは密接に関係するため、引き続き緊密な情報交換を継続する。今後の各デバイスの連携研究推進計画および資金獲得方針は以下のとおりである。

●多自由度メモリ

実用化ポテンシャルが高いことは示されたが、実用化するためには解決すべき基礎的課題がいくつか残っている。メモリとして利用するためには実空間での磁気ドメインの分布を明らかにする必要がある、開発したダイヤモンド NV センター広視野顕微鏡を用いた超高感度磁場イメージングシステムによる磁気ドメインの観察を行う。結晶格子の対称性の低下はメモリとしての安定性を左右するため、精密結晶構造解析を更に進めて対称性を明らかにする。デバイスでは BiFeO_3 薄膜の利用が想定されるが、 BiFeO_3 は基板からのストレスにより物性が大きく変わることが報告されており、ストレスの生じない BiFeO_3 単結晶基板上の薄膜の特性を明らかにする。以上について科研費などによる基礎的研究により明らかにした上で大型研究資金獲得を目指す。

●SAW デバイス

実用化するためには磁場に対する応答を高める必要がある。科研費などによる基礎的研究により高感度化を進めた後、大型研究資金獲得を目指す。

●テラヘルツ光アイソレータ

日本・ハンガリー (または EU) 間などの二国間共同研究の制度に申請して、実用化に向けた研究を加速する。

以上。