

研究報告 2018 (KISTEC Annual Research Report, 2018)

【研究開発部】

戦略的研究シーズ育成事業

研究テーマ：革新的環境調和機能性材料の創出

◆総括・業績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 223

研究代表者 東京工業大学 東 正樹

革新的環境調和機能性材料の創出

研究代表者 東京工業大学 東 正樹

【基本構想】

全てのモノがインターネットにつながる IoT 社会の実現に向けて、電子デバイスの消費電力の低減や、環境負荷の小さい材料の開発が求められている。例えば、電流ではなく電場による磁化の制御が可能なマルチフェロイック物質は、低消費電力不揮発性メモリ材料として期待されている。また、センサーやアクチュエーターとしてインクジェットプリンターや超音波診断機などで使われている圧電体の主流材料である PZT は、毒性元素である鉛を多量に含むため、代替物質の開発が望まれている。さらに、精密加工、半導体製造、光学、計測、電子デバイスといったナノテクノロジー分野では熱膨張によるわずかな位置ズレも許容できなくなってきたり、熱膨張制御の強い要請がある。研究代表者は Co ドープ BiFeO_3 を薄膜形態で安定化させ、室温で弱強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック物質であること、分極回転の起こりうる結晶構造で圧電特性が向上することを実験的に確認した。また、サイト間電荷移動という全く新しいメカニズムで室温で巨大な負の熱膨張を示す BiNiO_3 ベースのペロブスカイト型酸化物を発見し、新聞報道されるなど注目を集めた。本プロジェクトでは、精密構造解析と電子状態解析に基づく物質設計で、低消費電力不揮発性メモリ材料につながる強磁性強誘電体や、風や振動から電気エネルギーを生む圧電発電のための非鉛圧電体、外気温の変化から生じる熱歪みを吸収する負熱膨張材料などの、革新的な環境調和機能性材料の開発を目指す。

1. 研究目的

プロジェクト1年目となる29年度は、以下の各項目を重点項目として研究を行った。

(1) 非鉛圧電体の開発

非鉛圧電体の開発には、代表的な鉛系圧電体である $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) に倣った材料設計を行う事が大切である。28年度に論文・新聞発表した、格子定数の小さな LaAlO_3 基板上に成長させた $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BFCO) 薄膜では、対称性から電気分極の方向が変化(回転)できる、 M_A と呼ばれる単斜晶の結晶構造相で、圧電応答が増大する。これは PZT の巨大圧電応答の起源であるとされているメカニズムである。 LaAlO_3 基板の方位を変え、 c 軸を面内に倒すことで、分極が回転できる余地を大きくすることでの圧電性向上も目指す。

SrTiO_3 が常誘電の立方晶ペロブスカイト構造を持つのにに対し、 Sr をイオン半径の大きな Ba で置換した BaTiO_3 は極性構造を持つ強誘電体である。さらに、立体活性を持つ Pb で置換した PbTiO_3 では、強誘電性の目安である c/a 比が 1.064 に増大する。 PbTiO_3 型の構造を持つ酸化物に、 PbVO_3 がある。ここでは d^1 電子配置を持つ V^{4+} の d_{xy} 軌道秩序のため、 $c/a=1.21$ という巨大な正方晶歪みが実現している。 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 からの類推では BaVO_3 も極性構造を持つと期待されるが、高压合成で得られた BaVO_3 は立方晶構造を持つ。そこで、基板からのエピタキシャル応力を利用できる薄膜の形で、極性の $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ の合成に挑戦する。

(2) 強磁性強誘電体の開発

$\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜を格子定数のミスマッチの小さな 111 配向 SrTiO_3 や GdScO_3 基板上に成膜すると、結晶構造が菱面体晶に変化する。この際、反強磁性秩序したスピンの方向と電気分極の方向が直交するため、両者と直交する方向に、ジャロシンスキー守谷相互作用による自発磁化が現れ、強誘電性と強磁性が共存する。電気分極と磁化方向は直交しているので、一度分極を面内に倒し、それから反対方向に向けることで、磁化を反転できると期待できる。既に GdScO_3 基板上に成膜した薄膜試料について、原子間力顕微鏡 (MFM) による磁気ドメインと圧電応答顕微鏡 (PFM) による強誘電ドメインの観測に成功している。さらに、10V の電圧印加で電気分極の方向を変える(分極処理)と、磁気ドメインの形状の変化することを確認済みである。分極処理の方向を変え、磁化が反転する条件を明らかにする。これにより、電場による磁化反転を狙っておこせるようになる。

(3) 負熱膨張物質の開発

有機錯体法で前駆体を調製する事で 3GPa までの低減に成功した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成圧力を、さらに 2GPa にまで低減し、産業化への道を拓く。クエン酸の代わりにギ酸を用いたり、熱処理条件の最適化で前駆体の結晶化を防ぐ事で目的を達成する。また、戦略的シーズ育成事業で開発した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ についても、同様に合成圧力を低減する。

還元処理した Ca_2RuO_4 は常圧下の固相反応方で合成できる上、 -123°C から 72°C に渡って $-115 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ もの負熱膨張を示す。しかしながら高価な Ru を含むため、構造材

料には適さない。また、針状結晶の長手方向が膨張し、面内方向が収縮することが焼結体の負熱膨張につながると考えられるが、異方的熱膨張の起源は不明である。放射光 X 線回折でそのメカニズムを解明する。

2. 研究成果

以下に挙げるのは、平成 29 年度の具体的な研究成果である。

(1) 非鉛圧電体の開発

単斜晶相 Co 置換 BiFeO_3 では、 c 軸長よりも a, b 軸長の方が、分極回転に対してより敏感に変化すると報告されている。そのため、(001)配向の薄膜試料よりも、これらの軸を含んだ(101)や(110)、(100)等の配向はより大きな応答を示すと期待される。(110)_{pc} 配向の LaAlO_3 基板上に作製した(101)_{pc} 配向の Ga 置換 BiFeO_3 薄膜の圧電特性を評価した結果、従来の(001)配向を 1.6 倍程度も上回る圧電応答が発現することが確認された(図 1-1)。これより、分極回転に対して敏感な軸方向への配向制御が Bi 系ペロブスカイトの圧電応答向上に有効であることが明らかとなった。

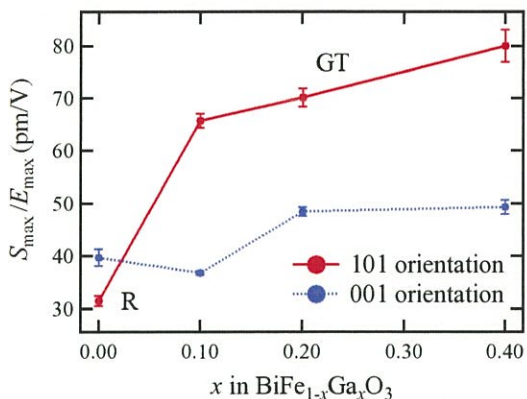


図 1-1 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 薄膜における圧電応答の Ga 置換量依存性と配向依存性

パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT)、 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$ の(001)単結晶基板上に $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ ($x = 0-1.0$)薄膜試料を作成し、結晶構造と電気抵抗率の温度依存性を調べた。その結果、基板によらず c 軸方向に配向した薄膜試料の合成に成功した。逆格子マッピング測定(RSM)から、STO 上と LSAT 上に成膜した薄膜がコヒーレントに成長していることが確認できた。一方 LAO 上に成膜した薄膜は、Ba 置換に伴い格子緩和を生じることがわかった。また、Ba 置換による c/a 比の増加が確認できた LSAT 上に成膜した薄膜で電気抵抗率の温度依存性を調べた結果、Ba 置換に伴い電気伝導率の上昇を確認し、Ba 置換量が 0.4 以上で温度変化による金属絶縁体転移を観測した。これらの結果は、Ba 置換に伴う c/a 比の増加が電気抵抗に影響を及ぼしており、 PbVO_3 と同様の軌道秩序が起きていることを示唆している(図 1-2)。

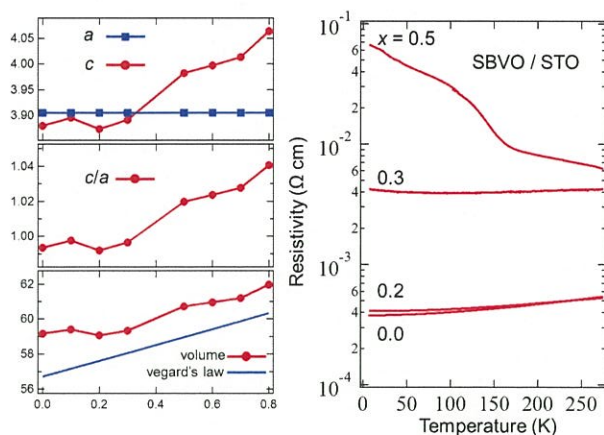


図 1-2 SBVO/LSAT の格子定数、 c/a 、単位胞体積の Ba 置換量依存性(左)と SBVO/STO の電気抵抗温度依存性(右)

(2) 強磁性強誘電体の開発

室温で強磁性の発現が期待される $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) 薄膜を PLD 法を用いて作製し、電場印加磁化反転の直接観察を試みた。(110)_o 配向の GdScO_3 基板上に作製された BFCO 薄膜は格子歪みの少ない結晶性に優れた試料であり、室温で面直の磁化成分を有すること確認された。圧電応答顕微鏡(PFM)と磁気力顕微鏡(MFM)を用いることで、強誘電および磁気ドメインの直接観察に成功した。磁気ドメインが強誘電ドメインと同じストライプ構造を持つことから、両者は相関を持つと明らかとなった。電場印加によって電気分極の面直成分を反転させたところ、ドメイン形状を維持する 71°分極反転が起きた場所では、面直磁化成分が反転していることが確認された(図 2)。これより、室温弱強磁性強誘電体 BFCO は電場による磁化制御が可能であると明らかになった。将来の低消費電力磁気メモリへの応用が期待される。この成果は特許を申請、論文も投稿中である。

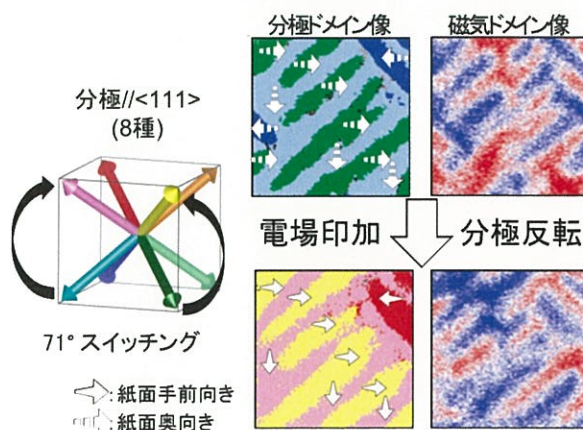


図 2 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3/\text{GdScO}_3$ 薄膜の分極反転前後の PFM 像と MFM 像。強誘電ドメインの 71°スイッチングに伴い、磁化の面外成分が反転していることがわかる。

強磁性体薄膜は記録媒体として、また、スピン流生成のために重要な材料である。A サイト秩序型四重ペロブスカ

イト $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln =希土類元素)は、平面四角形サイトの Cu^{2+} と八面体サイトの Mn^{3+} が反強磁性的に秩序するフェリ磁性体として知られる。350 K 以上の高いネール温度 (T_N)を持つこと、大きな磁気抵抗効果を示すことからスピントロニクスへの応用が期待されている。YAO(110)₆ 基板上に PLD 法で成膜することで、 $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}$ の薄膜試料の作製に成功した。中でも $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ は室温をはるかに超える 420 K の磁気転移温度と、式量あたり 9 μB の大きな飽和磁化を持つことから、スピントロニクスデバイスへの応用が期待できる。このため、特許申請を行った。

(3) 負熱膨張物質の開発

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ については、ギ酸を用いた有機錯体法で調整した原料を用いる事でも、3 GPa での合成が可能であることを確認した。また、キヤノンとの共同研究で、熱可塑性樹脂であるポリカーボネートを用いたゼロ熱膨張コンポジットの作成方法を確立した。一方で、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ においては転移が2次的になり、昇温によって連続的な体積収縮が起こるため、温度履歴が抑制される事がわかった。低温相においては Bi^{3+} と Bi^{5+} への電荷不均化が起こっているが、放射光 X 線 PDF 解析の結果、これらは長距離秩序を持たず、また、 Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対の秩序も消失した、空間群 $P2_1/m$ の構造を持つ事がわかった。この成果は Appl. Phys. Exp.誌に掲載が決定した。(論文発表 8)

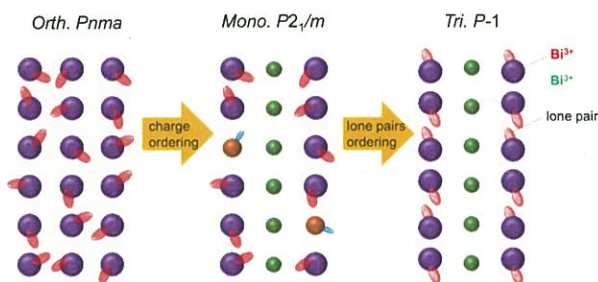


図 3-1 放射光 X 線 PDF 解析で解明した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ の結晶構造

Ca_2RuO_4 については、高価なルテニウムを 8%程安価な鉄で置換しても良好な負熱膨張特性を保つことを確認した。また、ゼロ熱膨張コンポジットの作成に成功した。 PbTiO_3 型結晶構造の PbVO_3 は、 d^1 電子配置の V^{4+} イオンのヤーンテラー効果のため、 $c/a=1.21$ と巨大な正方晶歪みを

持つ。 Pb^{2+} を Bi^{3+} で一部置換し、電子ドーピングを行った $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ は、最大 8%もの体積収縮を伴った負熱膨張を示す事を見いだした。 La^{3+} , Bi^{3+} 両置換を行った $\text{Pb}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Bi}_{0.20}\text{VO}_3$ は、230 K から 410 K の間で、6.7%の体積収縮を示す。これは、これまでに報告されている負熱膨張材料の中で最大の体積収縮である。(発表論文 10、発明届け済み)

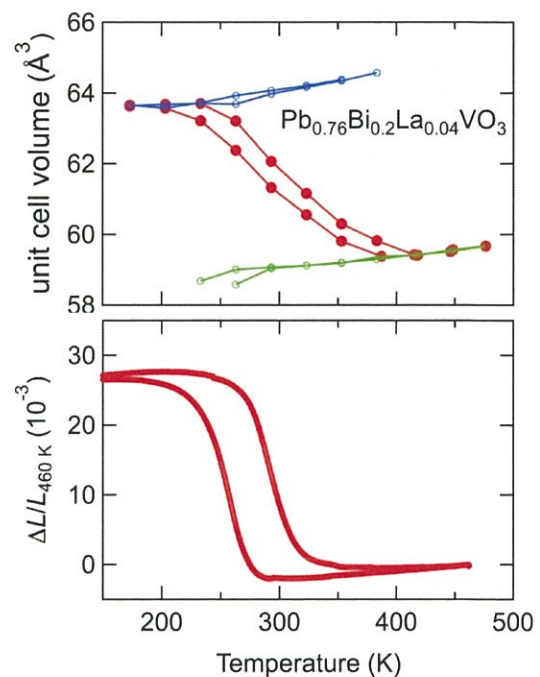


図 3-2 $\text{Pb}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Bi}_{0.20}\text{VO}_3$ の単位格子体積の温度変化 (上) と熱膨張曲線 (下)

3. 今後の展開

室温での電場印加磁化反転の観察に成功した $\text{BiFe}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$ に関し、リソグラフィーで円板上に微細加工を行い、単ドメイン化を図る。成功すれば上部電極とホール素子を成膜し、電極を用いた電場印加による分極反転と、ホール素子による磁化反転の検出を行い、メモリデバイスとしての動作を実証する。

巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ については、人造ダイヤモンドを生産している企業への製造委託を行うべく調整中である。上手くいけば、まずはサンプル品として販売を行い、各企業との共同研究へとつなげる。

業 績

【原著論文】

1. Y. Okimoto, S. Naruse, R. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Oka, M. Azuma, K. Tanaka, H. Hirori
Ultrafast Control of the Polarity of BiCoO₃ by Orbital Excitation as Investigated by Femtosecond Spectroscopy
Phys. Rev. Appl., **7**, 064016 (2017).
2. Z. Pan, J. Chen, X. Jiang, L. Hu, R. Yu, H. Yamamoto, T. Ogata, Y. Hattori, F. Guo, X. Fan, Y. Li, G. Li, H. Gu, Y. Ren, Z. Lin, M. Azuma, X. Xing
Colossal Volume Contraction in Strong Polar Perovskites of Pb(Ti,V)O₃
J. Am. Chem. Soc., **139**, 14865 (2017).
3. K. Takenaka, T. Shinoda, N. Inoue, Y. Okamoto, N. Katayama, Y. Sakai, T. Nishikubo, M. Azuma
Giant negative thermal expansion in Fe-doped layered ruthenate ceramics
Appl. Phys. Exp., **10**, 115501 (2017).
4. J. Yang, J. Dai, Z. Liu, R. Yu, H. Hojo, Z. Hu, T. Pi, Y. Soo, C. Jin, M. Azuma, Y. Long
High-Pressure Synthesis of the Cobalt Pyrochlore Oxide Pb₂Co₂O₇ with Large Cation Mixed Occupancy
Inorg. Chem., **56**, 11676 (2017).
5. L. Zhou, J. Dai, Y. Chai, H. Zhang, S. Dong, H. Cao, S. Calder, Y. Yin, X. Wang, X. Shen, Z. Liu, T. Saito, Y. Shimakawa, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma, Z. Hu, Y. Sun, C. Jin, Y. Long
Realization of Large Electric Polarization and Strong Magnetoelectric Coupling in BiMn₃Cr₄O₁₂
Adv. Mater., **29**, 1703435 (2017).
6. H. Yamamoto, Y. Sakai, K. Shigematsu, T. Aoyama, T. Kimura, M. Azuma
Reorientation of the Magnetic Easy Plane in a Co-Substituted BiFeO₃ Single Crystal
Inorg. Chem., **56**, 15171 (2017).
7. K. Oka, T. Yamauchi, S. Kanungo, T. Shimazu, K. Ohishi, U. Yoshida, M. Azuma and S. Tanusri
Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic PbVO₃ under High Pressure
J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 024801 (2018).
8. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, A. Machida, N. Maejima, S. Ueda, T. Mizokawa, and M.

Azuma

Optimized negative thermal expansion induced by gradual intermetallic charge transfer in Bi_{1-x}Sb_xNiO₃
Appl. Phys. Exp., **11**, 061102 (2018).

9. K. Shigematsu, T. Asakura, H. Yamamoto, K. Shimizu, M. Katsumata, H. Shimizu, Y. Sakai, H. Hojo, K. Mibu, and M. Azuma
Room temperature ferromagnetism in BiFe_{1-x}Mn_xO₃ thin film induced by spin-structure manipulation
Appl. Phys. Lett., **112**, 192905 (2018).
10. H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai, and M. Azuma
Colossal Negative Thermal Expansion in Electron-Doped PbVO₃ Perovskites
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., accepted (2018).

【総説】

1. 東正樹
金属間電荷移動による巨大負熱膨張材料 BiNi_{1-x}Fe_xO₃ とゼロ熱膨張コンポジット
セラミックス, **52**, 590 (2017).
2. M. Azuma, Y. Sakai, T. Nishikubo, M. Mizumaki, T. Watanuki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Hojo, M. Naka
Systematic charge distribution changes in Bi- and Pb-3d transition metal perovskites
Dalton Transactions, **47**, 1371 (2018).

【書籍】

1. 竹中康司、東正樹、扇澤敏明、石川隆司、小橋眞、山村泰久、表篤志、藤田麻哉、岡研吾、竹澤晃弘、荒井豊、大野康晴、藤田俊輔、南川弘行、河原正美、木野久志、田中徹、佐々木拓、八島正知、鈴木義和
第一章「無機材料の熱膨張と負熱膨張材料」
熱膨張制御材料の開発と応用
シーエムシー出版, 2018 年 1 月

【口頭発表】

1. 重松 圭、京兼広和、東 正樹
d¹ 電子配置の軌道秩序を利用する非鉛圧電体薄膜の開発
学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト第 1 回公開討論会、2017 年 3 月、名古屋大学
2. K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, and M. Azuma

- Enhanced piezoelectric response due to polarization rotation in Co-substituted BiFeO₃ epitaxial thin films
IEEE-ISAF-IWATMD-PFM Conference, 2017 年 5 月, ジョージア工科大学
3. 西久保匠
Bi_{1-x}Sb_xNiO₃ の局所構造変化と負熱膨張
豊田理研特定課題研究「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」平成 29 年度第 1 回研究会, 2017 年 7 月, 東工大すずかけ台キャンパス
 4. 酒井雄樹
Bi_{1-x}Pb_xNiO₃ の負熱膨張
豊田理研特定課題研究「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」平成 29 年度第 1 回研究会, 2017 年 7 月, 東工大すずかけ台キャンパス
 5. 西久保匠
負熱膨張物質 Bi_{1-x}Sb_xNiO₃ のサイト間電荷移動相転移の観察
新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓-材料科学の新展開」第 5 回若手の会, 2017 年 7 月, 晴海グランドホテル
 6. 尾形昂洋
PbTiO₃ 型酸化物 PbVO₃ の Cr 置換による c/a 比の抑制と負熱膨張の実現
新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓-材料科学の新展開」第 5 回若手の会, 2017 年 7 月, 晴海グランドホテル
 7. H. Shimizu, H. Hojo, K. Shigematsu, M. Azuma
Fabrication of negative thermal expansion material BiNi_{1-x}Fe_xO₃ epitaxial thin films by pulsed laser deposition
STAC-10, 2017 年 8 月, メルパルク横浜
 8. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, and M. Azuma
Observation of intermetallic charge transfer transition in negative thermal expansion material Bi_{1-x}Sb_xNiO₃
STAC-10, 2017 年 8 月, メルパルク横浜
 9. H. Kyokane, K. Shimizu, K. Shigematsu, H. Hojo, and M. Azuma
Fabrication of tetragonal Sr_{1-x}Ba_xVO₃ thin film with d1 configuration
STAC-10, 2017 年 8 月, メルパルク横浜
 10. T. Yamamoto, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Sakai, H. Hojo, I. Yamada, M. Mizumaki, T. Mizokawa, S. Ueda and M. Azuma
Structure and valence distribution of perovskite PbMnO₃
STAC-10, 2017 年 8 月, メルパルク横浜
 11. T. Ogata, Y. Sakai, H. Yamamoto, and M. Azuma
B-site substituted PbVO₃ with suppressed c/a ratio and negative thermal expansion
STAC-10, 2017 年 8 月, メルパルク横浜
 12. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, and M. Azuma
Observation of intermetallic charge transfer transition in negative thermal expansion material Bi_{1-x}Sb_xNiO₃
AIRAPT26, 2017 年 8 月, China National Convention Center
 13. Y. Sakai, J. Yang, R. Yu, H. Hojo, I. Yamada, P. Miao, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, M. Mizumaki, J. Komiyama, T. Mizokawa, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Hattori, K. Oka, Y. Yin, J. Dai, W. Li, S. Ueda, Z. Hu, C. Jin, Y. Long, and M. Azuma
Crystal structure, Valence Distribution and Physical Properties of A-site and B-site Charge Ordered Perovskite PbCoO₃
AIRAPT26, 2017 年 8 月, China National Convention Center
 14. T. Ogata, Y. Sakai, H. Yamamoto, T. Nishikubo, T. Imai, and M. Azuma
Suppression of c/a ratio for PbVO₃ and negative thermal expansion using chemical substitution of V for Cr
AIRAPT26, 2017 年 8 月, China National Convention Center
 15. H. Yamamoto, T. Kihara, K. Oka, M. Tokunaga, K. Mibu, T. Aoyama, T. Kimura, and M. Azuma
Spin structure change and magnetoelectric effect in the ferroelectric ferromagnet BiFe_{1-x}Co_xO₃
AIRAPT26, 2017 年 8 月, China National Convention Center
 16. Y. Sakai
Crystal structure, Valence Distribution and Physical Properties of A-site and B-site Charge Ordered Perovskite PbCoO₃
The 1st IOP-TIT Workshop on Condensed Matter Physics and Chemistry, 2017 年 8 月, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences
 17. H. Yamamoto
Spin structure change and strong magnetoelectric effect on BiFe_{1-x}Co_xO₃
The 1st IOP-TIT Workshop on Condensed Matter Physics and Chemistry, 2017 年 8 月, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences
 18. T. Nishikubo
Observation of valence states in BiNiO₃ based negative thermal expansion materials
The 1st IOP-TIT Workshop on Condensed Matter Physics

- and Chemistry, 2017 年 8 月, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences
19. T. Ogata
Suppression of c/a ratio for PbVO_3 and negative thermal expansion using chemical substitution of V for Cr
The 1st IOP-TIT Workshop on Condensed Matter Physics and Chemistry, 2017 年 8 月, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences
 20. 東正樹
Systematic Charge Distribution Change in Bi, Pb - 3d Transition Metal Perovskites
IRMRS-ICAM, 2017 年 8 月, 京都大学吉田キャンパス
 21. 東正樹
コバルト置換ビスマスフェライトの強磁場磁化過程測定の結果と、その知見を生かした室温強磁性強誘電体の開発、さらには薄膜試料を用いた電場印加磁化反転の実現について
第 4 回西日本強磁場科学研究会, 2017 年 9 月, 大阪大学待兼山会館
 22. 重松圭、清水啓佑、東正樹
パルスレーザー堆積法による四重ペロブスカイト酸化物の薄膜合成
応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 年, 福岡国際会議場
 23. 清水陽樹、清水啓佑、山本孟、北條元、重松圭、東正樹
マルチフェロイック $\text{BiFe}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜への第 3 元素置換
応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 年, 福岡国際会議場
 24. 清水 啓佑, 重松 圭, 東 正樹
四重ペロブスカイト $\text{LnCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 薄膜の作製と室温フェリ磁性
応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 年, 福岡国際会議場
 25. 前林航紀、山本孟、西久保匠、鎌田慶吾、東正樹
ソフトプロセス前駆体を用いた巨大負熱膨張物質 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成
日本セラミックス協会 第三十回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月, 神戸大学
 26. 山本孟、尾形昂洋、東正樹
巨大正方晶歪みを有するペロブスカイト型酸化物 PbVO_3 へのフィリング制御
日本セラミックス協会 第三十回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月, 神戸大学
 27. 酒井雄樹、岡研吾、西久保匠、尾形昂洋、東正樹
 Pb リッチ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の負熱膨張
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 28. 尾形昂洋、酒井雄樹、山本孟、西久保匠、今井孝、東正樹
 PbTiO_3 型酸化物 PbVO_3 の Cr 置換による c/a 比の抑制と負熱膨張の実現
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 29. 西久保匠、酒井雄樹、尾形昂洋、東正樹
元素置換による BiInO_3 の負熱膨張発現
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 30. K. Yamamoto, T. Mizokawa, M. Mizumaki, A. Yasui, E. Ikenaga, Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Yamamoto, T. Ogata, M. Azuma
Ni 2p Core-level Excitation of BiNiO_3 Studied by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 31. 室田康太、山本健登、溝川貴司、水牧仁一郎、保井晃、池永英司、西久保匠、山本樹、尾形昂洋、東正樹、酒井雄樹
X 線光電子分光による PbMO_3 の電子構造
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 32. 三田村昌哉、井上徳大、岡本佳比古、片山尚幸、竹中康司、西久保匠、酒井雄樹、東正樹
 Ca_2RuO_4 焼結体の微粒子化
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 岩手大学上田キャンパス
 33. H. Kyokane, K. Shimizu, K. Shigematsu, H. Hojo, and M. Azuma
Fabrication of Tetragonal $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ Thin Film with d1 Configuration
ICMaSS2017, 2017 年 9 月, 名古屋大学
 34. 東正樹
Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co Substituted BiFeO_3 Thin Film
The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, 2017 年 11 月, 東京大学柏の葉キャンパス

35. H. Shimizu, K. Shimizu, H. Yamamoto, H. Hojo, K. Shigematsu, and M. Azuma
Stable polarization reversal in third elements substituted multiferroic $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ thin films
The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, 2017 年 11 月, 東京大学柏の葉キャンパス
36. H. Yamamoto, T. Aoyama, T. Kimura, and M. Azuma
Electric field induced reorientation of magnetic easy plane in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ single crystal
The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, 2017 年 11 月, 東京大学柏の葉キャンパス
37. K. Shimizu, R. Kawabe, H. Yamamoto, H. Hojo, K. Shigematsu, and M. Azuma
Direct observation of magnetization reversal by polarization switching in multiferroic Co-substituted BiFeO_3 thin film
The 9th APCTP Workshop on Multiferroics, 2017 年 11 月, 東京大学柏の葉キャンパス
38. 東正樹
Room Temperature Ferromagnetism in Co Substituted BiFeO_3 Induced by Spin Structure Change
The 6th Toyota RIKEN International Workshop 2017, 2017 年 11 月, トヨタ産業技術記念館
39. K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma
Enhanced piezoelectric response due to polarization rotation in cobalt-substituted BiFeO_3 epitaxial thin films
JPSM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2017 年 11 月, 京都大学百周年時計台記念館
40. 東正樹
多元秩序制御による熱・体積機能の開拓
金研ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」, 2017 年 12 月, 東北大学金属材料研究所講堂
41. M. Azuma
Negative Thermal Expansions induced by Phase Transitions
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
42. H. Kyokane, K. Shimizu, K. Shigematsu, H. Hojo, and M. Azuma
Fabrication of Strain-induced Tetragonal $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ Thin Film
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
43. T. Yamamoto, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Okimoto, A. Ozawa, Y. Sakai, H. Hojo, I. Yamada and M. Azuma
Structure and valence distribution of perovskite PbMnO_3
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
44. Y. Sakai, J. Yang, R. Yu, H. Hojo, I. Yamada, P. Miao, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, M. Mizumaki, J. Komiyama, T. Mizokawa, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Hattori, K. Oka, Y. Yin, J. Dai, W. Li, S. Ueda, Z. Hu, C. Jin, Y. Long, and M. Azuma
Crystal structure, Valence Distribution and Physical Properties of A-site and B-site Charge Ordered Perovskite PbCoO_3
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
45. T. Ogata, Y. Sakai, H. Yamamoto, T. Nishikubo and M. Azuma
B-site substituted PbVO_3 with suppressed c/a ratio and negative thermal expansion
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
46. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, and M. Azuma
Intermetallic charge transfers and local structures in BiNiO_3 based negative thermal expansion materials
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
47. K. Shimizu, H. Hojo, and M. Azuma
Polarization rotation in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ epitaxial thin films
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
48. H. Yamamoto, M. Azuma
Physics of tetragonal distortion in perovskite vanadates
ISNTE-II, 2017 年 12 月, 東工大すずかけ台キャンパス
49. 山本 一理, 清水 啓佑, 重松 圭, 東 正樹
四重ペロブスカイト $\text{LaCu}_3\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 薄膜の作製と磁気特性
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月, 早稲田大学
50. 清水啓佑、川邊諒、北條元、山本孟、壬生攻、東 正樹
Co 置換 BiFeO_3 薄膜における電場による面外磁化の反転
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月, 早稲田大学
51. 石崎颯斗・山本孟・酒井雄樹・東正樹
巨大 c/a 相 BiCoO_3 への Ti 置換を用いた電子ドープによる常誘電相の安定化
公益社団法人日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月, 東北大学
52. 今井 孝・山本 孟・西久保 匠・尾形 昂洋・東 正樹、酒井 雄樹
La、Bi 同時置換による PbVO_3 の室温付近での巨大負熱

膨張の実現

公益社団法人日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月, 東北大学

53. 山本孟・今井孝・前林航紀・西久保匠・尾形昂洋・酒井雄樹・東正樹

巨大正方晶歪みを有するペロブスカイト型酸化物 PbVO_3 への電子ドーピングと巨大な負熱膨張

公益社団法人日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月, 東北大学

54. 東正樹

Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co Substituted BiFeO_3 Thin Film

The 6th International Symposium on Advanced Ceramics, 2018 年 3 月, 東北大学

55. 西久保匠, 前林航紀, 酒井雄樹, 岡研吾, 北條元, 溝川貴司, 綿貫徹, 町田晃彦, 東正樹

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱膨張と局所構造

一般社団法人 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018 年 3 月, 東京理科大 野田キャンパス

56. 山本孟, 尾形昂洋, 岡研吾, 西久保匠, 前林航紀, 酒井雄樹, 東正樹

ペロブスカイト PbVO_3 へのフィリング制御と正方晶歪み

一般社団法人 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018 年 3 月, 東京理科大 野田キャンパス

57. 室田康太, 山本健登, 溝川貴司, 水牧仁一朗, 保井晃, 西久保匠, 山本樹, 尾形昂洋, 東正樹, 酒井雄樹, 池永英司

PbMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) の電子構造と原子価状態

一般社団法人 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018 年 3 月, 東京理科大 野田キャンパス

58. 三田村昌哉, 井上徳大, 水野陽介, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹

負熱膨張性 Ca_2RuO_4 焼結体の微粒子化 II

一般社団法人 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018 年 3 月, 東京理科大 野田キャンパス

59. 重松 圭, 浅倉武志, 山本孟, 清水啓佑, 北條元, 壬生攻, 東正樹

学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト第 2 回公開討論会, 2018 年 3 月, 大阪大学中之島センター

【その他】

1. 雑誌 Pen+「SPRING-8 のすべて」で、2017 年の代表的な研究成果として、「コバルト酸鉛の合成に世界で初めて成功し、新規の電荷分布を発見」が取り上げられた。

2. ナノテクノロジープラットフォームの Web マガジン「NanotechJapan Bulletin」で、「SPRING-8 での微細構造解析による負熱膨張材の電荷ガラス状態解明」が紹介された。

[http://nanonet.mext.go.jp/magazine/?Vol.%2010%2C%20No.%206%2C%202017%20年%2012%20月%2027%20日%20発行%20F%20ナノテクノロジーPickUp \(第 10 回\) NIMS_QST](http://nanonet.mext.go.jp/magazine/?Vol.%2010%2C%20No.%206%2C%202017%20年%2012%20月%2027%20日%20発行%20F%20ナノテクノロジーPickUp%20(第10回)%20NIMS_QST)

3. 負熱膨張に関する国際会議「2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-II)」を 12 月 12 日～15 日に東京工業大学すずかけ台キャンパスにて主催した。

【特許】

国内特許出願 2 件