研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report, 2020)

【研究開発部】

有望シーズ展開事業

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト		
◆総括······		137
	プロジェクトリーダー 東 正樹	
◆放射光を用いた負熱膨張メカニズムの解明・・・・・・		140
	酒井 雄樹	
◆業績·····		144

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト

プロジェクトリーダー 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 10 cmの鉄の棒は、温度が 1℃上がるごとに 1.2mm の熱膨張を起こす。小型・高密度化が進む現在の LSI の配線は 10nm オーダーであり、熱膨張の制御なしに は精度を保つことができない。本プロジェクトでは、こうした熱歪みを吸収する「負」熱膨張材料のほか、 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などの、革新的な環境調和機能性材料に関する技術的シーズをさらに発展させてい く。中でも負熱膨張材料については、企業との連携により安定な材料の供給ができる体制を整え、産業化 への歩みを始めている。

1. 2019 年度の研究目的

プロジェクト1年目となる 2019 年度は、以下の各項目 を重点項目として研究を行った。

(1) 巨大負熱膨張材料高収率合成手法の開発

BiNiossFeo 15O3 は、室温近傍で既存材料の5 倍の-187ppm/Kの巨大な負熱膨張を示す。日本材料技研によっ て試験的な工業生産が始まったが、現状では前駆体の調整 を研究室で行っているため、大量生産が出来ない。これは、 原料を硝酸に融解して蒸発乾固するプロセスでの硝煙の 発生が問題となり、外注先が見つからないためである。そ こで、硝酸以外の溶媒を用いたプロセスを開発する。また、 工業生産において収率低下の原因となる、酸化剤としての KCIO4の添加を不要にする前駆体の開発も行う。現状では、 硝酸塩を蒸発乾固、空気中で熱処理した、Ni²⁺を含む前駆 体にKClO₄を20vol%加えたものを日本材料技研に提供し、 高圧高温処理を施している。残った KCI は水洗で取り除 くので、この際にもロスが生じる。共沈法で前駆体を調整、 NaClO を用いて予め Ni³⁺に酸化する事が可能である事を 発見、実験室では KClO4 を混合しなくても高圧高温処理で 巨大負熱膨張物質を得る事が出来る事を確認している。こ の手法を工業生産に展開し、低コスト化を推し進める。ま た、さらに次世代の負熱膨張物質開発のための基礎研究も 推進し、高インパクトジャーナルへの論文掲載を行う。



図1:BiNi_{0.85}Fe_{0.15}03の巨大負熱膨張

(2) 強磁性強誘電体の単一強誘電ドメイン化

HDD 等の磁気メモリは温度安定性に優れるが、書き込 みの際にコイルに電流を流して磁場を発生する必要があ るため、消費電力が大きい、という問題がある。強磁性と 強誘電性が共存するマルチフェロイック材料において、電 気分極の反転に伴って磁化も反転するならば、超低消費電 力磁気メモリへの応用が期待できる。我々は戦略シーズの 成果として、BiFe0.9Co0.1O3薄膜においては、ジャロシンス キー・守谷相互作用のために、電気分極に直交した自発磁 化が存在することを明らかにし、さらに、圧電応答顕微鏡 (PFM)と磁気力顕微鏡 (MFM)を用いて、室温での電場 印加による磁化反転の観測に成功した。この現象を用いた メモリデバイスの実現に向け、単一強誘電ドメイン化を行 う。これにより、電極を用いた分極反転が可能となり、デ バイス動作の実証に大きく前進する。具体的には、陽極酸 化ポーラスアルミナをマスクとしたナノドット成膜と、 PFM を用いて加工したストライプ状のドメインに、ナノ ギャップ電極を用いて面内方向に電場を印加する、2通り の方法でアプローチする。



図 2: GdSc0₃基板上の BiFe_{0.9}Co_{0.10}3薄膜の強誘電・強磁性ドメイン構造の観察。分極ドメイン像の色は、左の 8 つの<111>方向の 分極に相当する。紙面奥から手前への分極反転(71°スイッチン グ)の前後で、磁気ドメインのコントラストが反転している。

(3) 非鉛圧電体の研究

代表的な鉛系の圧電体である PbZr1-xTixO3 (PZT) は、 PbTiO3 リッチの正方晶相と、PbZrO3 リッチの菱面体晶相 の間の組成相境界(MPB)近傍で良好な圧電特性を示す。 これは、結晶構造が単斜相に歪んでおり、電気分極の方向 が 001 方向と 111 方向の間で変化(回転)出来るためだと 説明されている。戦略シーズの研究で、PZTの MPB 組成 で報告されているのと同じ単斜晶の結晶構造を持つBiFe1xCoxO3薄膜において、圧電応答の増大が起きることを見い だした。しかしながら構造歪みが大きすぎるために電気機 械結合が弱く、圧電定数は PZT の 1/6 程度に留まった。同 じく戦略シーズで開発したNa_{1/2}Bi_{1/2}VO₃とK_{1/2}Bi_{1/2}VO₃は、 PZT と同程度の 1.085, 1.054 の c/a 比を持つ。これらを端 成分として、菱面体晶の BiFeO3、BiAlO3 等との固溶体を 作ることで、分極回転メカニズムによる非鉛巨大圧電体を 実現する。高圧合成法による物質探索と結晶構造の温度変 化、圧電特性の評価を行う。

2. 2019 年度の研究成果

以下に挙げるのは、2019 年度の具体的な研究成果である。

(1) 巨大負熱膨張材料高収率合成手法の開発

先ずは研究室にて調製した前駆体を供給することで、良 好な負熱膨張特性を示す材料の 300g スケールでの合成に 成功している。毒性や比熱、熱伝導率といった基礎物性デ ータも整い、試験的な外販を開始した。また、前駆体調整 の外注にあたって硝煙の発生が問題となったため、検討を 進め、硝酸の代わりにエチレングリコールや酢酸、クエン 酸を用いるプロセスを開発することに成功、特許を出願し た。一方で、酸化剤を不要とする共沈法は、遠心分離の工 程が必要なため、スケールアップすると組成ずれが起きて しまうことがわかったため、特許を申請して基礎研究を進 めている。幸い追加予算で大型の遠心分離器を導入するこ とができ、外注のための工程確立に向けて、さらに研究を 重ねる予定である。共沈法による前駆体調整の改善のため、 民間企業と共同研究を始めるべく、調整中である。

基礎研究でもいくつかの大きな成果を得た。Bi_{1-x}Pb_xNiO₃ が、 $0.60 \le x \le 0.80$ では極性—非極性転移によって負熱膨張 を示す事を発見した。BiCoO₃-BaTiO₃系においては、鉛を 含まない極性—非極性転移型負熱膨張材料を実現した。さ らに BiNi_{1-x}Fe_xO₃ ($0.25 \le x \le 0.50$)では、サイト間電荷移動と 極性—非極性転移が共存することで負熱膨張が増強され ることを発見した。また、PbCoO₃ を加圧すると、スピン 状態転移とサイト間電荷移動により、不連続な体積収縮を 示す事を見いだした。これらの成果は Chemistry of Materials (IF: 10.159)、Journal of the American Chemical Society (IF: 14.695)に掲載され、内 3 つの成果が Supplementary Cover を飾った。



図3:Bi_{1-x}Pb_xNiO₃(左)、BiCoO₃-BaTiO₃(中)、PbCoO₃(右)論文の Supplementary Cover



図 4 : BiNi_{1-x}Fe_x0₃の負熱膨張メカニズム。0.20 ≤ x ≤ 0.50 では、 サイト間電荷移動と極性—非極性転移が同時に起こることによ り、負の熱膨張が増強される。

(2) 強磁性強誘電体の単一強誘電ドメイン化

二段階の陽極酸化によって、約60 nm の孔径をもつ陽極 酸化ポーラスアルミナを得た。これを Nb:STO 基板上に転 写して、マスクとして用い、パルスレーザー堆積法で BiFeo.9Coo.1O3を成膜した。その結果、規則的に配列したナ ノドット構造を得ることに成功した。現状では膜圧が 3nm 程度と薄いため、圧電性を確認することは出来ていない。 今後は成膜時間を最適化することで、圧電応答顕微鏡を用 いた強誘電ドメインの観察を目指す。



図 5:陽極酸化アルミナマスク(左)と、それを用いて成膜した BiFe0.9C00.103ナノドット

また、GdScO₃(110)。基板上に成膜した厚さ 100 nm の BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃薄膜の上に、NANOBIC でのフォトリソグラ フィーとリフトオフ工程を経て、電極間ギャップ幅 1.4 µm の Pt 上部電極を作製する事に成功した。これを用い、面 内方向にストライプドメイン構造を安定化、面内の電場印 加で 100 回もの分極反転を可能とした。



図 6: 圧電応答顕微鏡 (3D PFM) と磁気力顕微鏡 (MFM) で観察し た、BiFe_{0.9}Co_{0.1}0₃ 薄膜への面内の電場印加御の強誘電ドメインと 強磁性ドメイン構造

同じく記録媒体として、スピン流生成のために重要な材料である、強磁性体薄膜の特許申請を行った。有望シーズの研究で、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 CeCu₃Mn₄O₁₂ を YAO(110)。基板上に PLD 法で成膜することで、室温をはるかに超える420Kの磁気転移温度と、式量あたり 9µBの大きな飽和磁化を持つ薄膜を得た。さらに、バッファー層としてYCaAlO₄を用いる事で面内に圧縮応力を付与し、形状磁気異方性によって磁化困難軸になっていた面外方向の磁化が増大し、垂直磁気異方性が実現したことが確認された。この件を特許申請、さらに ACS Applied Electronic Materialsに論文が掲載され、当該号の表紙を飾った。







図 8: CeCu₃Mn₄O₁₂ 論文が掲載された巻の表紙

(3) 非鉛圧電体の研究

高圧合成法を用いて、正方晶の Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃ と、菱面体 晶の既知物質である Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃の固溶体を合成し、相図 を作成した。(1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃ - xNa_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ として、 x=0.9 近傍に多相相境界(MPB)がある事を確認した。ま た、放射光X線回折データのリートベルト解析によって、 ここでは結晶構造が MPB 組成の PZT と同じ単斜晶相であ り、組成と温度によって、分極の方向が回転することを見 いだした。この単斜晶相において、圧電応答が増加したこ とから、特許の申請を行った。



図9: (1-x) Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃ - xNa_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃の相図



図 10: (1-x) Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃ - xNa_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃の圧電定数

放射光を用いた負熱膨張メカニズムの解明

酒井 雄樹

1. はじめに

ほとんどの物質は温度が上昇すると、熱膨張によって長 さや体積が増大する。光通信や半導体製造などの精密な 位置決めが要求される局面では、このわずかな熱膨張が問 題になる。そこで、昇温に伴って収縮する"負の熱膨張"を 持つ物質により、構造材の熱膨張を補償(キャンセル)する ことが試みられている¹⁻³。

これまでに、反強磁性転移 4)、電荷移動 5-7)、極性-非極 性転移^{8,9}などの相転移が負熱膨張の起源となることがわ かってきた。ニッケル酸ビスマスは Bi³⁺0.5Bi⁵⁺0.5Ni²⁺O3 とい う特徴的な電荷分布を持つペロブスカイト型酸化物であ る。Bi³⁺とBi⁵⁺が柱状に秩序した、二つのBiサイトが存在 する三斜晶構造を持つ。 圧力下では Bi と Ni の間で電荷移 動が起き、Bi³⁺Ni³⁺O₃の価数状態へと変化する。この際、 Bi³⁺とBi⁵⁺の電荷秩序が融けることで、Bi サイトが1つの 斜方晶構造への構造相転移を伴う。さらに、Ni の価数が 2価から3価へ増大することで、ペロブスカイト構造の骨 格を担っている NiO₆八面体が縮むため、約2.2%もの巨大 な体積の収縮が起きる。Bi ビスマスの一部を3価の希土 類元素 5、またはニッケルの一部を3価の鉄で置換すると ⁶、Bi³⁺Ni³⁺O₃の価数状態が安定化されるため、昇温によっ て Bi と Ni 間でサイト間電荷移動が生じるようになる。こ の体積収縮を伴う三斜晶から斜方晶への相転移が、温度に よって相分率を変えながら、緩やかに起きるため、両相の 分率の重みを付けた平均体積が連続的に収縮する、負熱膨 張が発現する。

一方、代表的な強誘電体である PbTiO₃(チタン酸鉛)で は、極性の構造を持つ強誘電相から非極性の常誘電相への 転移に伴い、電気分極による構造歪みが解消することで、 約 1%体積が収縮することが知られている。我々のグルー プは、PbTiO₃型の結晶構造を持ち、d¹電子配置を取る V⁴⁺ 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 PbVO₃の Pb²⁺サイトを Bi³⁺で一部置換し た Pb_{1-x}Bi_xVO₃において、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⁹。

今回、我々はニッケル酸ビスマスとニッケル酸鉛の固溶 体 $Bi_{1-x}Pb_xNiO_3$ を作成し、 $0.05 \le x \le 0.25 \ge 0.60 \le x \le 0.80$ の二つの組成領域で、それぞれ負熱膨張が発現することを 発見した^{10,11)}。また、 $0.05 \le x \le 0.15$ で電荷移動による負 熱膨張が発現する、ニッケル酸ビスマスと鉄酸ビスマスの 固溶体 $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ の鉄置換の量をさらに増やした試料を 作成し、 $0.20 \le x \le 0.50$ の高鉄置換領域でも負熱膨張が発 現することを発見した¹²⁾。

本研究ではさらに、第一原理計算、第二高調波発生、大

型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 での放射光 X線回折実験、BL22XU での放射光 X線全散乱データ PDF 解析、そして BL09XU と BL47XU での硬 X線光電子分光 実験を組み合わせて、結晶構造と電子状態変化を詳細に解 析し、それぞれの固溶体における負熱膨張メカニズムの解 明を行った。

2. 実験と結果

Bi_{1-x}Pb_xNiO₃での組成によって変化する負熱 膨張メカニズム

Bi1₄Pb₄NiO3 多結晶体は、クエン酸錯体重合法で用意された前駆体に重量比 20%の KClO4 を混ぜ込み、8 万気圧・ 1200 ℃の高温高圧条件下で 30 分熱処理することで作成した。

図1に放射光 X 線回折パターンの温度依存性を、図2 に回折パターンのリートベルト解析により求めた相分率 で重み付けした平均格子体積の温度依存性を示す。x =0.10の試料では、希土類置換体や鉄置換体同様、昇温によ って負熱膨張を伴う、三斜晶から斜方性への構造転移が起 こっている様子が分かる。一方、x = 0.25では、昇温によ り、斜方晶(斜方晶I相)から体積の小さい斜方晶(斜方 晶II相)へ、対称性の変化がない相転移が起こった。0.30 $\leq x \leq 0.50$ の組成で一度負熱膨張は生じなくなるが、x =0.60では、先ほどの斜方晶I-II転移とは異なる斜方晶一斜 方晶相転移(斜方晶III-II転移)に起因する負熱膨張が観 測された。放射光 X 線回折実験の結果、図3に示す組成 - 温度相図が得られ、三つの異なる斜方晶構造が存在して いることが明らかになった。



図 1. Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の放射光 X 線回折パターン。参考文献 11)より、 American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 2. Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の格子体積の温度依存性。参考文献 11)

より、American Chemical Societyの許諾を得て転載。



図 3. Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の組成-温度相図。三つの異なる斜方晶 相が存在している。参考文献 11)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 4. Bi_{0.75}Pb_{0.25}NiO₃の PDF 解析結果。二つの Bi サイトを 持つ三斜晶モデルにより、15 Å以下の領域でのフィッティ ングが向上する結果は、局所的には Bi が 3 価と 5 価に電荷 秩序していることを示している。参考文献 10)より、 American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 5. Bi_{0.2}Pb_{0.8}NiO₃の第二高調波強度のレーザーパワー依存性。 レーザー強度の2乗に比例する第二高調波強度は、極性構造を 有していることを示している。参考文献 11)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

硬 X 線光電子分光と X 線吸収分光、放射光 X 線全散乱 データの PDF 解析から、斜方晶 I 相は Bi3+と Bi5+が短距離 秩序した(Bi³⁺0.5Bi⁵⁺0.5)1-xPb⁴⁺xNi²⁺O3の電荷分布を持ってい ることが明らかになった(図 4)。また、リートベルト解 析で精密化したそれぞれの金属イオンと酸素との結合距 離と配位数から価数を見積もる、ボンドバレンスサム計算 により、高温斜方晶相の価数状態を計算したところ、斜方 晶相 II は Bi の電荷不均化が解けた、Bi^{3+1-x}Pb⁴⁺xNi^{(3-x)+}O3 の価数状態であることが示された。これらの結果から、斜 方晶 I-II 転移で発現する負熱膨張は、希土類置換体や鉄置 換体同様の、BiとNi間のサイト間電荷移動に起因するも のだということが明らかになった。また、リートベルト解 析による結晶構造解析と第二高調波発生の測定結果から、 斜方晶 Ⅲ相は非極性構造である斜方晶 I・II 相とは異なり、 極性構造であることが明らかになった(図 5)。硬 X 線光 電子分光から求めた斜方晶 III 相の電荷分布は、斜方晶 I 相と同様の(Bi³⁺0.5Bi⁵⁺0.5)1-xPb⁴⁺xNi²⁺O3 であり、斜方晶 III 相から斜方晶I相への転移では電荷移動が起きていないこ とを示している。このことから、斜方晶 III-I 転移での負 熱膨張は電荷移動ではなく、PbTiO3や PbVO3ベースの負 熱膨張材料と同様な、極性−非極性転移であることが明ら かになった(図6)。



図 6. Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の負熱膨張メカニズム。0.05 ≤ x ≤ 0.25 ではサ イト間電荷移動により(上図)、0.60 ≤ x ≤ 0.80 では極性-非極性転 移により(下図)、負の熱膨張が発現する。

2.2 BiNi_{1-x}Fe_xO₃での異なるメカニズムの同時発 現による負熱膨張の増強

我々の研究グループはすでに、ニッケル酸ビスマスと鉄 酸ビスマスの固溶体が、サイト間電荷移動によって巨大な 負熱膨張を示す事を発見し、2015年に報告した⁶⁾。本研究 では、この固溶体について、鉄置換の量を増やした場合の 結晶構造と電子状態の変化、熱膨張特性をさらに詳細に解 析した。



図 7. BiNi_{1-x}Fe_xO₃の放射光 X 線回折パターン(左図)と硬 X 線光電子分光スペクトル(右図)。T、O、R はそれぞれ三斜晶、 斜方晶、菱面体晶相を示している。硬 X 線光電子分光スペクト ルが二つのピークに分離できることは、三斜晶相と菱面体晶相 では、Bi が 3 価と 5 価に電荷不均化していることを示している。 参考文献 12)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 8. BiNi_{1-x}Fe_xO₃の格子体積(擬立方晶表記)の温度依存性。 参考文献 12)より、American Chemical Societyの許諾を得て転載。

BiNi1-xFexO3 多結晶体は、Bi2O3 と硝酸鉄、金属 Ni を硝酸に溶かしたものを蒸発乾固し,得られた粉末を空気中750℃で熱分解することで用意された前駆体に、重量比20%の KClO4 を混ぜ込み,4-6 万気圧・850-1200℃の高温高圧条件下で30 分熱処理することで作成した。



図 9. BiNi_{1-x}Fe_xO₃の組成-温度相図。参考文献 12)より、 American Chemical Society の許諾を得て転載。

図7に放射光 X線回折パターンと硬 X線光電子分光スペ クトルを、図8に格子体積の温度依存性を示す。x = 0で の、 Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状に秩序した、2つのBiサイトを持つ 三斜晶構造が、x = 0.15ではBiが1サイトの斜方晶構造へ と変化し、x > 0.3では最終的に $BiFeO_3$ と同様の極性構造 の菱面体晶相へと転移する。そして、昇温すると、x < 0.25までは、希土類置換体と同様な三斜晶から斜方晶への負熱 膨張を伴う相転移が観測され、x > 0.25では菱面体晶から 斜方晶への相転移を伴う相転移が観測された。硬 X線光 電子分光と PDF 解析の結果から、菱面体晶相は $Bi^{3+}0.5(1+x)Bi^{5+}0.5(1-x)Ni^{2+}1-xFe^{3+}xO_3$ の電荷分布を取り、局所的 には Bi^{3+} と Bi^{5+} が電荷秩序した構造であることが明らかに なった(図9)。

この解析の結果、 $0.05 \le x \le 0.15$ での負熱膨張は、ビスマスとニッケル間の電荷移動のみによって引き起こされている一方、 $0.20 \le x \le 0.50$ では、PbTiO₃ と同様の、極性から非極性の結晶構造転移が電荷移動と同時に起こっており、そのために負熱膨張が増強されていることが明らかになった(図 10)。



図 10. BiNi_{1-x}Fe_xO₃の負熱膨張メカニズム。0.20 ≤ x ≤ 0.50 で は、サイト間電荷移動と極性-非極性転移が同時に起こる。

BiNi_{Lx}Fe_xO₃の鉄置換では、低温で2価が安定なニッケル を、3価が安定な鉄で置換するため、鉄置換量が増えるこ とに伴って、電荷移動に寄与する低温相のNi²⁺の量は減少 する。このため、低温相から高温相へ変化する場合の体積 収縮の割合は、x = 0.05 で 2.8% であるのに対し、x = 0.15では 2.5% と減少する。この減少ペースでいくと、x = 1.0で負熱膨張による体積収縮が消失することが予測される。 しかし実際には、 $0.20 \le x \le 0.50$ では極性-非極性転移が電 荷移動と同時に起こるため、負熱膨張が増強され、鉄置換 量が増えても体積収縮は 2% と一定であった (図 11)。鉄 置換量を変化させても体積収縮の割合が変化しないこと は、負熱膨張材料の特性が安定することを意味する。



図 11. 負熱膨張による体積収縮の割合。 $0.05 \le x \le 0.15$ では、電荷移動による負熱膨張が起こるが、鉄置換に伴って体積収縮の割合が減少する。一方、 $0.20 \le x \le 0.50$ では極性—非極性転移が同時に起こるため、負熱膨張が増強され、体積収縮の割合が一定になっている。参考文献 12)より、American Chemical Societyの許諾を得て転載。

3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光を用いた回折および分光実験により、 Bi_{1-x}Pb_xNiO₃と BiNi_{1-x}Fe_xO₃の負熱膨張の起源を解明した。 Bi1-xPbxNiO3の研究では、一つの材料系で、組成に応じて サイト間電荷移動と、極性-非極性転移という、2つの異 なるメカニズムで、負熱膨張を示すことを発見した。また、 x = 1.0 に対応するニッケル酸鉛は、これまで電気分極を 持たない非極性の化合物だと考えられていたが、今回の研 究で、極性の結晶構造をしていることが明らかになった。 これは、4価を持つ鉛イオンによる酸素との強いクーロン 力によるものと考えられ、Pb²⁺の孤立電子対効果や遷移金 属のヤーン・テラー効果に頼らない極性構造の安定化機構 は、今後の負熱膨張材料や強誘電体の設計指針構築につな がると期待される。また、BiNi_{1-x}Fe_xO₃の研究では、単一 の材料で、電荷移動と極性-非極性構造転移という異なる メカニズムでの負熱膨張が同時に実現し、それによって負 熱膨張が増強することが確かめられた。複数のメカニズム を組み合わせることの有用性が示されたことで、今後の負 熱膨張材料の設計指針構築につながると期待される。

【参考文献】

K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **13**, 013001 (2012).
 J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3522-3567 (2015).

3. J. P. Attfield, Front. Chem., 6, 371 (2018).

4. K. Takenaka and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 261902 (2005).

5. K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski, Y. Shimakawa, and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 061909 (2013).

6. K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).

7. Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka,

Y. Shimakawa, Nature, 458, 60-63 (2009).

8. J. Chen, K. Nittala, J. S. Forrester, J. L. Jones, J. X. Deng, R.
B. Yu and X. R. Xing, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11114 (2011)

9. H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai and M. Azuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8170-8173 (2018).

10. K. Nakano, K. Oka, T. Watanuki, M. Mizumaki, A. Machida, A. Agui, H. Kim, J. Komiyama, T. Mizokawa, T. Nishikubo, Y. Hattori, S. Ueda, Y. Sakai, and M. Azuma, *Chem. Mater.*, **28**, 6062 (2016).

11. Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Ogata, H. Ishizaki, T. Imai, M. Mizumaki, T. Mizokawa, A. Machida, T. Watanuki, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Das and M. Azuma, *Chem. Mater.*, 31, 4748-4758 (2019).

 T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama,
 Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa and M. Azuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19397-19403 (2019).

業

【原著論文】

- Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Ogata, H. Ishizaki, T. Imai, M. Mizumaki, T. Mizokawa, A. Machida, T. Watanuki, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Das, M. Azuma Polar-Nonpolar Phase Transition Accompanied by Negative Thermal Expansion in Perovskite-Type Bi_{1-x}Pb_xNiO₃ Chem. Mater., **31**, 13 4748-4758 (2019).
- 2. Z. Pan, X. Jiang, T. Nishikubo, Y. Sakai, H. Ishizaki, K. Oka,
 Z. Lin, M. Azuma
 Pronounced Negative Thermal Expansion in Lead-Free
 BiCoO₃-Based Ferroelectrics Triggered by the Stabilized
 Perovskite Structure

Chem. Mater., 31, 16, 6187-6192 (2019).

 K. Shigematsu, K. Shimizu, K. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Sakai, S. A. Nikolaev, H. Das, M. Azuma Strain Manipulation of Magnetic Anisotropy in Room-Temperature Ferrimagnetic Quadruple Perovskite CeCu₃Mn₄O₁₂ ACS Appl. Electron. Mater., 1, 12, 2514-2521 (2019).

4. H. Ishizaki, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Sakai, S. Kawaguchi, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, T.Yamamoto, M. Azuma

Robust Giant Tetragonal Distortion Coupled with High-Spin Co³⁺ in Electron-Doped BiCoO₃ Inorg. Chem., **58**, 23, 16059-16064 (2019).

5. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa, M. Azuma Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar-Nonpolar Transitions

J. Am. Chem. Soc., 141, 49, 19397-19403 (2019).

 Z. Liu, Y. Sakai, J. Yang, W. Li, Y. Liu, X. Ye, S. Qin, J. Chen, S. Agrestini, K. Chen, S. Liao, S. Haw, F. Baudelet, H. Ishii, T. Nishikubo, H. Ishizaki, T. Yamamoto, Z. Pan, M. Fukuda, K. Ohashi, K. Matsuno, A. Machida, T. Watanuki, S. I. Kawaguchi, A. M. Arevalo-Lopez, C. Jin, Z. Hu, J. Paul Attfield, M. Azuma, Y. Long

Sequential Spin State Transition and Intermetallic Charge Transfer in PbCoO₃

J. Am. Chem. Soc., 142, 12, 5731-5741 (2020).

7. Z. Pan, T. Nishikubo, Y. Sakai, T. Yamamoto, S. Kawaguchi,

M. Azuma

績

Observation of Stabilized Monoclinic Phase as a "Bridge" at the Morphotropic Phase Boundary between Tetragonal Perovskite PbVO₃ and Rhombohedral BiFeO₃ Chem. Mater., **32**, 8, 3615-3620 (2020).

- 8. 若崎翔吾,西久保匠,酒井雄樹, Hena Das,東正樹 Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃における電荷秩序と孤立電子対効果 粉体および粉末冶金, **67**, 2, 92-96 (2020).
- 9.小澤慶太,勝俣真綸,重松圭,東正樹 陽極酸化アルミなマスクを用いたBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ナノド ットの作製・評価 粉体および粉末冶金, **67**, 2, 100-102 (2020).

【総説】

 東正樹 負の熱膨張を示すセラミックス セラミックデータブック 2019/20(工業と製品),47,101, 110-113 (2019).

東正樹
 巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張制御
 配管技術, 62, 3, 6-10 (2020).

【口頭発表】

- M. Azuma
 Enhanced Piezoelectric Response due to Polarization Rotation in Cobalt-Substituted BiFeO3
 The 11th International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-11), 2019 年 5 月, 中国
- 2. K. Shigematsu, K. Shimizu, K. Yamamoto, M. Azuma Epitaxial growth and strain manipulation of functions in quadruple perovskite oxides The 2019 Collaborative Conference on Materials Research (2019CCMR), 2019 年 6 月, 韓国
- 3. Y. Sakai, T. Nishikubo, M. Mizumaki, T. Mizokawa, A. Machida, T. Watanuki, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Azuma Negative thermal expansion in $Bi_{1-x}Pb_xNiO_3$ ($0.6 \le x \le 0.8$) induced by polar-nonpolar transition

The 11th international Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11), 2019年7月, 日本

4. T. Nishikubo, Y. Sakai, A. Machida, T. Watanuki, H. Hojo, T. Mizokawa, M. Azuma

Negative thermal expansion in ferroelectric-palaelectric

transition driven by intermetallic charge transfer in $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$

The 11th international Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11), 2019年7月, 日本

5. T. Ogata, M. Azuma, Masaki, H. Yamamoto, K. Oka, Y. Sakai

Negative thermal expansion in electron doped PbVO_{3-x} F_x The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), 2019 年 10 月, 日本

- 6. Y. Sakai, M. Azuma Colossal negative thermal expansion in Bi- and Pb-3d transition metal perovskites The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), 2019 年 10 月, 日本
- T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, A. Machida, T. Watanuki, M. Mizumaki, H. Hojo, T. Mizokawa, M. Azuma Negative thermal expansion in ferroelectric-palaelectric

transition driven by intermetallic charge transfer in $BiNi_{1\text{-}x}Fe_xO_3$

The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), 2019 年 10 月, 日本

8. Z. Pan, M. Azuma

Negative Thermal Expansion in BiCoO₃-Based Lead-Free Ferroelectrics The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), 2019 年 10 月, 日本

- M. Azuma, K. Shimizu, R. Kawabe, H. Yamamoto, K. Shigematsu, H. Hojo, K. Mibu Magnetization reversal by electric field in Co substituted bismuth ferrite thin film 14th Asia-Pacific Physics Conference, 2019 年 11 月, マレ ーシア
- 10. M. Azuma, H. Yamamoto, Y. Sakai, T. Nishikubo Giant Negative Thermal Expansion Induced by Polar-Nonpolar Transitions 3rd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-3), 2019 年 12 月, イギリス
- 若崎翔吾,西久保匠,今井孝,東正樹,酒井雄樹 Bi0.5Pb0.5MnO3における電荷秩序と孤立電子対効果 粉体粉末冶金協会 2019年度春季大会,2019年6月,横浜
- 12. 小澤慶太, 勝俣真綸, 重松圭, 東正樹 陽極酸化アルミナマスクを用いた BiFe0.9Co0.1O3 ナノド

ットの作製・評価 粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会、2019 年 6 月、横浜

- 13. 東正樹
 ビスマス、鉛ペロプスカイトの系統的な電荷分布変化と
 巨大負熱膨張
 第4回固体化学フォーラム研究会,2019年6月,岡崎
- 14. 若崎翔吾, Hena Das,山本樹,酒井雄樹,西久保匠,東 正樹,町田晃彦,綿貫徹
 PbMnO3の電荷分布再検討
 日本物理学会 2019 秋季大会, 2019 年 9 月,岐阜
- 15. 勝俣真綸,清水陽樹,清水啓佑,重松圭,東正樹 BiFe0.9C00.1O3 薄膜のストライプ型強誘電・強磁性ドメ インの面内電場印加による構造変化 第80回応用物理学会秋季学術講演会,2019年9月,札幌
- 16. 小澤慶太,勝俣真綸,重松圭,東正樹
 陽極酸化アルミナマスクを用いた BiFe_{0.9}Co_{0.1}0₃ ナノド
 ットの作製・評価
 第80回応用物理学会秋季学術講演会,2019年9月,札幌
- 17. 福田真幸,東正樹
 A サイト columnar 秩序型ペロブスカイトの高圧合成と
 誘電特性
 第 60 回高圧討論会, 2019 年 10 月, 札幌
- 東正樹
 革新的負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制
 KISTEC Innovation Hub 2019, 2019 年 10 月, 海老名
- 福田真幸,西久保匠,東正樹,酒井雄樹
 非鉛強誘電体 CaMnTi₂O₆の V⁴⁺置換による自発分極増大
 日本セラミックス協会 2020 年年会,2020 年3月,東京

【特許】

- (1) 国内特許出願 5件
- (2) 国外特許出願 0件