

有望シーズ展	荆爭苿
--------	-----

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト

٠	▶総括····································	119
•	▶ 新規負熱膨張材料開発手法の確立、及び鉛含有ペロブスカイト型酸化物の特異な電荷分布の解明・・・・・・・・	122
•	▶業績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	127

「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°C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. 2020年度の研究目的

プロジェクト2年目となる2020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

BiNio.85Feo.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¹⁾。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。令和1年度に特許申請した、収率低下の原因となる酸化剤を用いずに巨大負熱膨張材料BiNio.85Feo.15O3の合成を可能とする、共沈法による前駆体合成のスケールアップを果たす。この手法をトーメイダイヤでの工業生産に展開し、低コスト化を推し進める。また、有望シーズで開発、特許申請した、温度履歴が抑制され、Bi1-3SbxNiO3の合成にも応用する。これらの応用研究と平行して、新しい負熱膨張材料の開発を進め、高インパクトファクタージャーナルへの論文掲載を目指す。



図1:BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O₃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

昨年度に引き続き、超低消費電力磁気メモリへの応用が 期待できる、電場印加で磁化反転が可能な室温強磁性強誘 電体、BiFe0.9Co0.1O3薄膜の単一強誘電ドメイン化を行う²⁾。 陽極酸化ポーラスアルミナの孔径を拡大し、成膜時の酸素 分圧を低下することで、得られるナノドットのサイズと厚 さを増やし、強誘電ドメインの観察を可能とする。同時に、 深堀りレジストや陽極酸化ポーラスアルミナをマスクパ ターンとした、BiFe0.9Co0.1O3薄膜のエッチング条件の最適 化を、電子技術部と共同で行い、メモリデバイスの具体化 をすすめる。また、ナノギャップ電極についてはギャップ 距離を縮めて、低い印加電圧で分極反転が起こるようにす る。これにより、信頼性を向上させる。さらに、第一原理 計算を用いて、Co 以外に弱強磁相を安定化する元素を探 索する。バルクの高圧合成と薄膜育成を行う。



図 2: GdSc0₃基板上の BiFe_{0.9}Co_{0.1}0₃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

現状では 42pC/N に留まっている、Na_{1/2}Bi_{1/2}V_{1-x}Ti_xO₃単斜 相相の d₃₃を向上させる。現状で d₃₃が低いのは絶縁性が低 く、分極処理が不完全なためである。絶縁性向上のため、 Na/Bi 比の変化や、V サイトへの Mn, Zn, Li の置換、さら には正方晶相の BaTiO₃ や K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃の固溶を試す。これ らはいずれも特許申請済みである。

2. 2020年度の研究成果

以下に挙げるのは、2020 年度の具体的な研究成果であ りる。

(1) 巨大負熱膨張材料高収率合成手法の開発

昨年度特許申請した、錯体重合法による巨大負熱膨張材料 BiNio.85Feo.15O3の前駆体調製が、日本材料技研の外注先によって可能となった。これで、前駆体から高圧処理まで、全ての工程を工業的に行えるようになった。また、環境負荷を低減すすると共に、酸化剤の添加を不要とする共沈法を Bi1-xSbxNiO3に応用することに成功した。



図 3: Bi_{0.5-x}La,Na_{0.5}VO₃, Bi_{0.5}Na_{0.5-x}La,VO₃の負熱膨張。PbTiO₃型構 造を持つ Bi_{0.5}Na_{0.5}VO₃の Bi³⁺をLa³⁺で置換して 6s² 孤立電子対の立 体障害効果を減少させることでも、Na⁺を La³⁺で置換して V⁴⁺に電 子ドープすることでも負熱膨張が起こる。参考文献 3)より許諾を 得て転載。



図 4: BiIn_{1-x}Zn_{x/2}Ti_{x/2}O₃の負熱膨張。BiInO₃ ではペロブスカイト の A サイトを占める Bi の変位が電気分極の起源であるのが、 Bi₂ZnTiO₆を固溶させることで B サイトの Zn_{1/2}Ti_{1/2}が変位するよ うに変化する。参考文献 4)より許諾を得て転載。

さらに次世代の負熱膨張材料として、電子ドープした Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃に関する論文と、強誘電一常誘電転移に伴う 負熱膨張を示す BiInO₃-Bi₂ZnTiO₆の論文が Chemistry of Materials に掲載された^{3,4}。後者は Supplementary Cover page にも選出されている。また、PbFeO₃ が Pb²⁺0.5Pb⁴⁺0.5Fe³⁺O₃の電荷分布を持ち、BiNiO₃ 同様電荷移 動型負熱膨張物質の母物質として期待できることを明ら かにした論文が、Nature Communications に掲載された⁵。



図 5: PbFe0₃の結晶構造と、走査透過電子顕微鏡像の比較。参考 文献 5)より許諾を得て転載。

(2) 強磁性強誘電体の単一強誘電ドメイン化

強磁性強誘電体 BiFe0.9C00.1O3 薄膜において、ストライプ 状のドメイン構造を持つ領域では、電場印加によって電気 分極を反転した際に磁化の面外成分も反転できることを 確立し、超低消費電力磁気メモリデバイスの開発を進めて いる。PFM(圧電応答顕微鏡)の帯電したカンチレバーを 掃引する際に発生する、Trailing Field と呼ばれる実効的な 電界によってストライプドメイン構造を生成できること を昨年度見いだしたが、Trailing Filed には電気的な起源を 持つものと、機械的な起源のものがあり、それらが拮抗し ている事が明らかになった。



図 6 : BiFeo. 9Coo. 103 薄膜の電場印加前後の PFM 像。カンチレバー の帯電の符合と掃引方向で、電気的・機械的 Trailing Field の 方向を制御できる。



図 7: BiFe0.9C00.103ナノドットの面内 PFM(a, b: 矢印は分極識別方 向) と面外 PFM 像(c)。全ての方向でドット内にコントラストの反 転がないことから、シングルドメインになっていることがわかる。 (d) は MFM 像。点線はドットの外径を表している。横向きの単磁 区構造になっていることがわかる。

BiFe0.9Co0.1O3は、電力を消費する磁場を用いず、電場印加 によって磁化を反転できることから、超低消費電力磁気メ モリ材料として期待している。今年度は、陽極酸化アルミ 箔をマスクとして用いたレーザーアブレーション法によ って、70Gbit/inch²に相当する、直径 60nm のナノドット化 に成功した。さらに、圧電応答顕微鏡 (PFM)、磁気力顕 微鏡 (MFM) 観察によって、電気分極、磁化共にシング ルドメインになっていることを確認した。磁気メモリデバ イス化に向けた、大きな一歩である。

(3) 非鉛圧電体の研究

PbTiO3 などの変位型強誘電体で問題になるサイズ効果 (微粒子化すると強誘電性が失われてしまうこと)がない ことから、秩序一無秩序型の強誘電体 CaMnTi2O6が注目を 集めている。ここでは酸素に平面 4 配位された Mn²⁺の安 定位置が上下 2 カ所に存在し、それらが一方向に揃うこと で反転対称性が破れる。それが引き金となって Ti⁴⁺の変位 も起こる。d⁰電子配置の Ti⁴⁺を d¹の V⁴⁺で置換すると、ヤ ーンテラー効果によって(Ti,V)の変位が増加し、自発分極 を約 2 倍にできることを見いだした^の。



図 8: CaMn (Ti_{1-x}V_x)₂O₆の結晶構造と、V 置換量に対する自発分極。 参考文献 6)より許諾を得て転載。

鉛系圧電体 PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) は、正方晶相と菱面体晶 相の間の相境界近傍に単斜相が存在し、そこでは電気分極 の方向が外場によって変化(回転)できるために良好な圧 電応答を示すと考えられている。正方晶の Na_{1/2}Bi_{1/2}VO₃ と菱面体晶の Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ の、2 種類の非鉛化合物の固 溶体において、この分極回転を示す単斜晶相を実現し、圧 電応答を向上させることに成功した ⁷。この成果は ACS Applied Materials and Interfaces 掲載された。





図 9: Na_{1/2}Bi_{1/2}V_{1-x}Ti_xO₃ (x = 0.90, 0/95, 0.98)の分極ヒステレ シスループ(a-c)と、圧電定数(d₃)の組成依存性(d)。参考文献 7) より許諾を得て転載。下図は分極回転による圧電特性増強のイメ ージ。

【参考文献】

- 1. K. Nabetani et al., , Appl. Phys. Lett., 106, 061912 (2015).
- 2. K. Shimizu et al., Nano Lett., 19, 1767 (2019).
- 3. H. Ishizaki et al., Chem, Mater., 32, 4832 (2020).
- 4. T. Nishikubo et al., Chem. Mater., 33, 1498 (2021).
- 5. X. Ye et al., Nat. Commun., 12, 1917 (2021).
- 6. M. Fukuda et al., Inorg. Chem., 59, 11749 (2020).

7. Zhao Pan et al., ACS Applied Materials & Interfaces, 13, 5208 (2021).

新規負熱膨張材料開発手法の確立、及び

鉛含有ペロブスカイト型酸化物の特異な電荷分布の解明

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。Bi³⁺0.5Bi⁵⁺0.5NiO3 の特異的な電荷分布を取る ペロブスカイト型酸化物 BiNiO3 は Bi への 3 価のランタ ノイド元素置換 5)や Sb3+置換 8)、Ni への Fe3+置換 6)等を行 い、Bi³⁺Ni³⁺O₃の電荷分布を安定化させることで、温度誘 起の Bi-Ni 間電荷移動(Bi³⁺0.5Bi⁵⁺0.5NiO3→Bi³⁺Ni³⁺O3)が 可能となる。この際に、ペロブスカイト構造の骨格を担う NiO6八面体が、Niの高価数化により収縮することで負の 熱膨張が発現する。Pb²⁺の孤立電子対による立体化学効果 と Ti⁴⁺の二次ヤン・テラー効果に起因する、 $Ps = 59 \mu C/cm^2$ の巨大な自発分極(点電荷モデル)と、c/a=1.06の巨大正方 晶歪みを有する⁹、代表的な強誘電体である PbTiO₃(チタ ン酸鉛)も負の熱膨張を示す。PbTiO3 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の際に、電 気分極による構造歪みが解消されるため、a,b 軸長がわず かに増加する一方、c 軸長が大きく減少する。その結果、 全体の体積は約1%縮む¹⁰。Pb²⁺やPb²⁺と同様の6s² 孤立電 子対を持つ Bi³⁺を含むペロブスカイト型酸化物では、

BiCoO₃($P_{s} = 126 \mu C/cm^{2}$ 、c/a = 1.27)¹¹や PbVO₃($P_{s} = 101 \mu C/cm^{2}$ 、c/a = 1.229)¹²といった PbTiO₃ を遥かに凌ぐ自発 分極値と正方晶歪みを有する物質も見つかっており、同様 の極性-非極性転移を利用することで、より大きな負の熱 膨張が期待できる。しかし、大きすぎる分極歪みは極性構 造の安定化にも繋がっているため、負熱膨張に必要な極性 -非極性転移が生じなくなる。我々のグループは、化学置 換により分極歪みの大きさを低減し、相転移温度を下げる という方法により、PbVO₃の Bi³⁺置換体で、最大 8%もの 体積収縮を伴った負熱膨張を発現させることに成功した ¹³。

今回我々は、新たな負熱膨張材料化開発手法として、分 極歪みの大きさを減少させるのではなく、電気分極を発現 させる原子の変位を別々のイオンサイトに分散させると いう方法を新たに考案した。同じペロブスカイト型酸化物 でも、構造や元素の種類などにより、分極が発現する起源 は異なり、斜方晶構造をとる BiInOs¹⁴⁾ではAサイトの Bi の変位が、正方晶構造をとる BizZnTiO₆¹⁵⁾ではBサイトの 遷移金属の酸素八面体中心からの変位が分極の起源とな っている。1サイトにおける原子変位量が大きいことが極 性構造の高安定性に寄与していると考えると、全体の変位 量を複数サイトにうまく分配することができれば、体積収 縮の量を維持したまま、負の熱膨張を発現することが可能 となる。また、それぞれのサイトで変位のしやすさに差が あるため、相転移の散漫化や温度ヒステリシスの減少など も期待できる。

そこで本研究では、BiInO3 と Bi2ZnTiO6 の固溶体を作成 し、原子変位量の複数サイトへの分散が負熱膨張特性に与 える効果を明らかにすることを目的とした。 $0.00 \le x \le 0.3$ のでは、目的としていた負熱膨張の発現と温度ヒステリシ スの低減に成功した。また、 $0.60 \le x \le 0.80$ において、BiInO3 と Bi2ZnTiO6の両構造とも異なる、LiNbO3相が存在してい ることを発見し、この相が優れた強弾性特性を示すことも 明らかにした¹⁶。

また、放射光や中性子源を利用した精密結晶構造解析及 び電荷分布評価により、ペロブスカイト型酸化物鉄酸鉛 (PbFeO₃)が、BiNiO₃ 同様に元素置換を施すことによっ て電荷移動型の負熱膨張が期待できる、Pb²⁺0.5Pb⁴⁺0.5Fe³⁺O₃ の複雑な電荷分布を持っていることも明らかになった¹⁷⁾ ので、その研究結果についても報告する。

2. 実験と結果

2.1 BiIn_{1-x}Zn_{x/2}Ti_{x/2}O₃の負熱膨張及び強弾性特性

BiInO₃とBiZn_{1/2}Ti_{1/2}O₃の固溶体、BiIn_{1-x}Zn_{x/2}Ti_{x/2}O₃多結 晶体は、6万気圧・1100 ℃の高温高圧条件下で30分熱処 理後、常圧下500 ℃で2時間アニールすることで作成した。

図1に放射光 X 線回折パターンの組成依存性を示す。 0.0 $\leq x \leq 0.3$ の試料は、BilnO₃と同様の極性の斜方晶構造 (空間群 *Pna*2₁)を、0.40 $\leq x \leq 0.80$ の試料は、菱面体晶構 造、そして x = 1.0の Bi₂ZnTiO₆では極性の正方晶構造 (*P4mm*)を取る。また、0.40 $\leq x \leq 0.80$ の試料で新たに見 つかった菱面体晶相は、放射光 X 線回折のリートベルト 解析及び第二次高調波発生測定の結果から、極性の LiNbO₃型構造(*R*3c)を有していることも明らかになった (図1)。 図2に $0.0 \le x \le 0.3$ の斜方晶相における、A サイトの Bi の分極方向の変位と、B サイトの遷移金属イオンの酸素八 面体の上下の酸素との距離、そして点電荷モデルで計算さ れた自発分極値の組成依存性を示す。置換量が増えるにつ れ、A サイトの Bi の変位は減少し、B サイトの遷移金属 の八面体中心からのズレが大きくなっていることがわか る。また、A サイト及び B サイトの原子変位の増減が拮抗 するため、全体の分極の大きさは組成を変化させても、ほ とんど変化がないことも明らかになった。以上の結果から、 目的としていた、全体の分極の大きさを維持したまま、分 極を発現させる原子変位の量を A サイトと B サイトに分 配させることに成功した。

また、温度可変の放射光 X 線回折データから求めた格 子体積の温度依存性の結果から、0.0 ≤ x ≤ 0.3 の斜方晶相 全ての組成において、負の熱膨張が発現することが明らか になった。また、置換量が増えるに従い、相転移が散漫化 され、温度ヒステリシスが減少することも確かめられた (図2)。この負熱膨張特性の変化は、分極に対する寄与 が複数のサイトに分散されることにより生じる、分極歪み によるエネルギー利得のサイトごとの大きさの違いに起 因していると考えられる。

0.40 ≤x ≤0.80 の菱面体晶相は自発分極の値が 80 μC/cm² 以上と大きく、900 K 以上の高い強誘電キュリー温度を持 つことから、温度誘起の極性-非極性転移を観測すること はできなかった。強誘電性の観測を試みたところ、積層欠 陥に起因するリーク電流により、電場による分極反転を起 こすことはできなかったが、強磁性や強誘電性と同様の強 的秩序であり、応力による結晶方位の変化を示す強弾性の 測定に成功した。

図3にBiIn1-xZnx/2Tix/2O3に対して行なった、一軸加圧時 答をしていることがわかる。この非線形の歪みの振る舞い が、相転移に起因したものではなく、強弾性に起因してい ることを明らかにするため、X線回折データのテクスチャ ー解析を行った。図4は一軸加圧前後のx=0.5の試料に対 して行った、放射光 X 線回折データのテクスチャー解析 結果を示している。一軸加圧後に、擬立方晶表記 111 反射 の積分強度が減少し、11-1 反射の積分強度が増加している ことがわかる。この挙動は強弾性現象に起因するものであ り、図4のように説明することができる。LiNbO3相は、 <111>方向に向いている自発分極により、<111>方向に伸 びた構造歪みを有している。分極方向が加圧方向と平行に 揃っているドメインは、加圧方向の長さが縮むように、 <11-1>方向への 71°ドメインスイッチングが生じる。そ して、強弾性の履歴効果により、スイッチングした一部の ドメインは減圧時にも元の状態に戻らないため、11-1 反射 の積分強度が加圧後に増加することになる。以上の歪みの 応力に対する非線形の応答及び加圧前後での結晶方位の 変化から、LiNbO3相が強弾性を示すことを確認した。

強弾性の大きさの指標の一つである、最大歪み(本測定 では、-160 MPa 時の歪み)は、置換量が増えるに従い、 劇的に大きくなり、x=0.7 と 0.8 では、アクチュエータや



図 1. BiIn_{1-x}Zn_{w2}Ti_{w2}O₃の放射光 X 線回折パターン(左)と x=0.5 の試料の放射光 X 線回折データのリートベルト解析結果(右上) と第二次高調波発生測定結果(右下)。第二次高調波の強度がレ ーザー強度の2乗に比例する振る舞いは、菱面体晶相が極性構造 であることを示している。参考文献 16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 2. BiIn_{1-x}Zn_{x/2}Ti_{x/2}O₃の Bi の原子変位量(左上)、遷移金属と 頂点酸素との結合長(左中)、自発分極値(左下)の組成依存性 及び格子体積の温度依存性(右)。頂点酸素との結合長の長短の 差は、八面体中心から変位量に相当している。参考文献 16)より、 American Chemical Society の許諾を得て転載。

センサー用途に歪み量が大きくなるようにチューニング された、ソフト系のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)¹⁸⁾の2倍 に相当する、1.0%もの巨大な最大歪みを示すことが明らか になった。これは LiNbO3相が示す巨大な自発分極の大き さに起因していると考えられる。また、x=0.8 の試料では 最大歪みの大きさが x=0.7 の試料よりも増加した一方、残 留歪み(減圧後に残る歪み)の大きさは、x=0.7 の試料よ りも減少した。この要因を調べるため、x=0.8 の試料に対 して、放射光 X 線全散乱データを利用した PDF 法による 局所構造解析を行ったところ、PbMg1/3Nb2/3O3 等のリラク サー強誘電体で見られるような、局所的な2相共存状態が 存在していることが明らかになった。71° スイッチングが 可能な LiNbO3 相の他に 90° スイッチングが可能な正方晶 相が局所的に共存することによる、ドメイン方向の自由度 が増加したため、x=0.8の試料では残留歪みが小さくなっ たのだと考えられる。



図 3. BiIn_{1-x}Zn_{x2}Ti_{x2}O₃の応力-歪み曲線。強弾性体特有の非線形 の応答を示す。参考文献 16)より、American Chemical Society の 許諾を得て転載。



図 4. Biln_{0.5}Zn_{0.25}Ti_{0.25}O₃ (*x*=0.5)の放射光 X 線回折データのテク スチャー解析結果(左)と LiNbO₃ 相で生じる 71°強弾性ドメ インスイッチング。参考文献 16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。



図 5. BiIn_{0.2}Zn_{0.4}Ti_{0.4}O₃ (*x*=0.8)の PDF 解析結果。2 Å 付近で見ら れる鋭いピークは、菱面体晶相(*R*)だけではなく、局所的には正 方晶(*T*)も共存していることを示している。参考文献 16)より、 American Chemical Society の許諾を得て転載。

2. 2 PbFeO3の電荷秩序とスピン再配列

PbFeO3 多結晶体は、8 万気圧・1150 ℃の高温高圧条件 下で 30 分熱処理することで作成した。

放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 での放射光 X線粉末回折結果から、PbFeO3はb軸に垂直なPb-O層が 短-長-短の間隔で積層した、2a_p×6a_p×2a_p(a_pは立方晶単 純ペロブスカイトの格子定数)の斜方晶構造を取っている ことが明らかになり、走査透過電子顕微鏡像でもこの積層 構造は観察された(図 6)。中性子回折により酸素の原子 座標を精密に求め、結合長と配位数から価数を見積もるボ ンドバレンスサム計算を行った。その結果、鉛は Pb²⁺のみ からなる層と、Pb²⁺と Pb⁴⁺を 1:3 で含んでいる層が積み重 なった、層状と岩塩型の中間のような電荷秩序をしている ことが明らかになり、Pb4+を含む層同士が向かい合ってい る箇所での、層間隔の拡大は Pb4+同士で働く巨大な静電反 発に起因していることがわかった。鉛が Pb²⁺と Pb⁴⁺に 1:1 で不均化していることは、SPring-8 のビームライン BL09XU での硬 X 線光電子分光実験(図 7) によって、鉄 イオンが Fe³⁺であることはメスバウアー分光実験でも確 認され、PbFeO3は Pb²⁺0.5Pb⁴⁺0.5Fe³⁺O3の複雑な電荷分布を 持つことが明らかになった。

また、PbFeO₃は600 K 以下で反強磁性を示すが、418 K で磁化の方向が a 軸方向から b 軸方向へと変化する、スピ ン再配列が発現することを中性子回折データのスピン構 造解析により明らかにした。鉄の価数は全て 3 価であるが、 Pb²⁺と Pb⁴⁺の特殊な秩序配列のために、周囲の環境の異な る 2 種類の鉄イオンが、PbFeO₃では存在している。我々



図 6. PbFeO₃の結晶構造と走査透過電子顕微鏡像。 参考文献 17)より転載。



図 7. PbFeO₃の硬 X 線光電子分光スペクトル(左)と Pb²⁺ と Pb⁴⁺それぞれのピーク成分の面積比から算出した Pb の平 均価数(右)。参考文献 17)より転載。



図8. PbFeO3の磁化率の温度依存性(上)と磁気散乱ピー クの各種磁気モデルでのフィッティング結果(下)。磁気散 乱ピークの形状から、スピン再配列温度(T_{SR})以下でスピン の向きがa軸方向からb軸方向へと変化していることが明ら かになった。参考文献17)より転載。



図9. 第一原理計算によるスピン再配列の機構解明。格子歪み により、a 軸から b 軸方向ヘスピンの向きが変化する計算結果は 実験を再現している。参考文献 17)より転載。

は、熱膨張により格子が歪むことで、周囲の環境の異なる 2種類の鉄イオンの磁気異方性の強さが変化し、そのこと がスピン再配列につながることを第一原理計算により明 らかにした。

3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光や中性子を用いた回折および分光実験により、BiIn_{1-x}Zn_{x2}Ti_{x2}O₃の負熱膨張及び強弾性の観察、PbFeO₃の特異的な電荷分布の解明に成功した。

BiIn_{1-x}Zn_{x2}Ti_{x2}O₃の研究では $0.00 \le x \le 0.30$ の斜方晶相 において、電気分極の起源となる原子変位を A サイトと B サイトに分散することで、負熱膨張の散漫化と温度ヒステ リシスの低減に成功した。また、 $0.40 \le x \le 0.80$ で現れる LiNbO₃相では、ソフト系 PZT の 2 倍の最大歪みを示す強 弾性現象が観測された。さらに、局所的な 2 相共存状態に よるドメイン方向の自由度によって、残留歪みの大きさが 減少することも明らかにした。

PbFeO3の研究では、Pb²⁺0.5Fe³⁺O3という特異な電荷分布を持つこと、Fe³⁺の1種類の磁性イオンしか持っていないのにも関わらず、低温でスピン再配列が生じることを実験と理論計算から明らかにした。複雑な電荷分布を持っていることから、PbFeO3も化学置換によりPb²⁺Fe⁴⁺O3の価数状態を安定化させることで、BiNiO3同様に電荷移動型の負熱膨張の発現が期待される。また、負熱膨張材料目的以外でも、室温をはるかに超える高い転移温度を持つことから、外場で磁化の方向を制御する新しいスピントロニクスデバイスへの応用につながることも期待される。

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

8. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, A. Machida, N. Maejima, S. Ueda, T. Mizokawa and M.

Azuma, Appl. Phys. Express, 11, 061102 (2018).

9. S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551–553 (1968).

G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, *Phys. Rev.*, 80, 1105–1106 (1950).

11. A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto,

S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and

E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater., 18, 798-803 (2006).

12. R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S.

Chizhov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, E. P.Khlybov, V.

Pomjakushin, A. M. Balagurov, J. E. Medvedeva, E. E. Kaul, C. Geibel, *Chem. Mater.*, **16**, 3267–3273 (2004).

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

14. A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, B. I. Lazoryak, E.

Takayama- Muromachi, Chem. Mater., 18, 1964-1968 (2006).

15. M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **18**, 4987–4989 (2006).

16. T. Nishikubo, T. Ogata, L. K. Venkataraman, D. Isaia, Z.

Pan, Y. Sakai, L. Hu, S. Kawaguchi, A. Machida, T. Watanuki, H. Yu, Y. Okimoto, S. Koshihara, S. Mori, J. Rödel and M.

Azuma, Chem. Mater., 33, 1498-1505 (2021).

17. X. Ye, J. Zhao, H. Das, D. Sheptyakov, J. Yang, Y. Sakai,

H. Hojo, Z. Liu, L. Zhou, L. Cao, T. Nishikubo, S. Wakazaki, C.

Dong, X. Wang, Z. Hu, H. Lin, C. Chen, C. Sahle, A. Efiminko, H. Cao, S. Calder, K. Mibu, M. Kenzelmann, L. H. Tjeng, R.

Yu, M. Azuma, C. Jin and Y. Long, *Nat. Commun.*, 12, 1917 (2021).

18. K. G. Webber, E. Aulbach, T. Key, M. Marsilius, T.

Granzow and J. Rödel, Acta Mater., 57, 4614-4623 (2009).

業績

【原著論文】

1.Zhao Pan, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Takafumi Yamamoto, Shogo Kawaguchi and Masaki Azuma Observation of Stabilized Monoclinic Phase as a "Bridge" at the Morphotropic Phase Boundary between Tetragonal Perovskite PbVO₃ and Rhombohedral BiFeO₃ Chemistry of Materials (Vol.32, No.8)、(2020)

 Hayato Ishzaki, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Kengo Oka,Hajime Yamamoto and Masaki Azuma Negative thermal expansion in lead-free La-substituted Bi_{0.5}Na_{0.5}VO₃ Chemistry of Materials (Vol.32, No.11), (2020)

 Mitsuru Nitta, Nobuaki Nagao, Yuki Nomura, Taku Hirasawa, Yuki Sakai, Takahiro Ogata, Masaki Azuma, Shuki Torii, Toru Ishigaki and Yasuhisa Inada High-Brightness Red-Emitting Phosphor La₃(Si,Al)₆(O,N)₁₁:Ce³⁺ for Next-Generation Solid-State

Light Sources

ACS Applied Materials & Interfaces (Vol.12, No.28), (2020)

4. Yoshitaka Nakamura, Yuki Sakai, Masaki Azuma, Shin-ichi Ohkoshi

Long-term heat-storage ceramics absorbing thermal energy from hot water, Science Advances (Vol.6, No.27), (2020)

- 5. Kei Shigematsu, Haruki Shimizu, Marin Katsumata, Keisuke Shimizu, Hajime Yamamoto, Ko Mibu and Masaki Azuma Stable electric polarization switching accompanied by magnetization reversal in B-site-substituted multiferroic BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ thin films, Applied Physics Express (Vol.13, No.7), (2020)
- Hajime Yamamoto, Kaoru Toda, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Ikuya Yamada, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Hajime Sagayama, Masaichiro Mizumaki, Kiyofumi Nitta and Hiroyuki Kimura

Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in (1-x)PbVO₃-xBiCoO₃ Solid Solutions, Chemistry of Materials, (Vol. 32, No. 16), (2020)

7. Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Yuki Sakai, Mao-Hua Zhang, Shogo Kawaguchi,

Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Mitsuru Itoh, Jürgen Rödel and Masaki Azuma

Enhanced Spontaneous Polarization by V^{4+} Substitution in a Lead-Free Perovskite CaMnTi₂O₆

Inorganic Chemistry (Vol.59, No.16), (2020)

- Shogo Wakazaki, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Kei Shigematsu, Hena Das, Depei Zhang, Qiang Zhang, Masaaki Matsuda and Masaki Azuma Stabilized Charge, Spin, and Orbital Ordering by the 6s² Lone Pair in Bi0.5Pb0.5MnO₃, Inorganic Chemistry (Vol.59, No.18), (2020)
- Hongwu Yu, Kou Takubo, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Masaki Hada, Toru Asaka, Keita Ozawa, Kei Shigematsu, Masaki Azuma and Yoichi Okimoto Ultrafast Nonlinear Spectroscopy in (111) Oriented Bismuth Ferrite Oxide, Journal of the Physical Society of Japan (Vol.89, No.6), (2020)
- Takumi Nishikubo, Takahiro Ogata, Lalitha Kodumudi Venkataraman, Daniel Isaia, Zhao Pan, Yuki Sakai, Lei Hu, Shogo Kawaguchi, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Shigeo Mori, Jürgen Rödel and Masaki Azuma Polarization- and Strain- Mediated Control of Negative Thermal Expansion and Ferroelasticity in BiInO₃-BiZn_{1/2}Ti_{1/2}O₃, Chemistry of Materials (Vol. 141, No. 49), (2021)
- 11. Zhao Pan, Yuki Sakai, Mao-Hua Zhang, Masayuki Fukuda, Hayato Ishizaki, Takumi Nishikubo, Hajime Yamamoto, Hajime Hojo, Satoru Kaneno, Shogo Kawaguchi, Jurij Koruza, Jürgen Rödel and Masaki Azuma Polarization Rotation at Morphotropic Phase Boundary in New Lead-Free Na_{1/2}Bi_{1/2}V_{1-x}Ti_xO₃ Piezoceramics, ACS Applied Materials & Interfaces (vol. 13, No. 4), (2021)
- 12. Xubin Ye, Jianfa Zhao, Denis Sheptyakov, Junye Yang, Yuki Sakai, Hajime Hojo, Zhehong Liu, Long Zhou, Lipeng Cao, Takumi Nishikubo, Shogo Wakazaki, Hena Das, Cheng Dong, Xiao Wang, Zhiwei Hu, Hong-ji Lin, Chien-Te Chen, Christoph Sahle, Anna Efiminko, Huibo Cao, Stuart Calder, Ko Mibu, Michel Kenzelmann, Liu Hao Tjeng, Changqing Jin, Masaki Azuma, Runze Yu and Youwen Long Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide PbFeO₃, Nature Communications (vol. 12), (2021)
- 13.Masaki Azuma, Hajime Hojo, Kengo Oka, Hajime Yamamoto, Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu and Yuki Sakai

Functional Transition Metal Perovskite Oxides with $6s^2$ Lone Pair Activity Stabilized by High-Pressure Synthesis, Annual Review of Materials Research (vo. 51), (2021) in press

14.東 正樹
 巨大負熱膨張セラミックス
 金属(Vol. 91, No. 4)、(2021)

15.東 正樹,酒井 雄樹,西久保 匠,岡 研吾,山本 孟, 圧力誘起相転移を利用した巨大負熱膨張物質の開発 高圧力の科学と技術 (Vol. 30, No. 3)、(2021)

【口頭発表】

 Zhao Pan, Yuki Sakai, Maohua Zhang, Jurij Koruza, Hajime Yamamoto, Hajime Hojo, Shogo Kawaguchi, Jürgen Rödel and Masaki Azuma

Polarization Rotation at Morphotropic Phase Boundary in a New Lead-Free Piezoelectric Ceramic $Na_{1/2}Bi_{1/2}V_{1-x}Ti_xO_3$ 、 Electroceramics XII conference、2020 年 8 月 24 日 (Online 開催)

 Masaki Azuma, Keisuke Shimizu, Ryo Kawabe, Hajime Yamamoto, Kei Shigematsu, Hajime Hojo, Ko Mibu Magnetization reversal by electric field at room temperature in Co substituted bismuth ferrite thin film Electroceramics XII conference、2020 年 8 月 28 日 (Online 開催)

- 重松圭,勝俣真綸,清水陽樹,清水啓佑,東正樹 面内電場印加における BiFe_{0.9}Co_{0.1}0₃ 薄膜の強誘電・強 磁性ドメイン相関 第 37 回強誘電体会議(FMA37)、2020 年 5 月 28 日
- 小澤慶太,勝俣真綸,重松圭,東正樹 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた強誘電強磁性 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ナノドットの作製・評価 第 37 回強誘電体会議(FMA37)、2020 年 5 月 28 日
- 5. 重松圭 超低消費電力メモリにつながるマルチフェロイック材料 JST 新技術説明会、2020 年 6 月 2 日(Web 発表)
- 6. 東正樹
 巨大負熱膨張材料 BiNi_{1-x}Fe_xO₃の硝酸を用いない合成法、 JST 新技術説明会、2020 年 6 月 2 日(Web 発表)

 若崎翔吾,西久保匠,重松圭,山本隆文,Das Hena,東正樹, Zhao Guowei,鈴木耕太,菅野了次,Jalem Randy,館山 佳尚 層状逆ペロブスカイト型 Li₄0(Br,F)₂の高圧合成と Li イオン伝導 公益社団法人日本セラミックス協会第33回秋季シンポ ジウム、2020年9月3日(Online開催)

 福田真幸,西久保匠,PAN Zhao,酒井雄樹,ZHANG Mao-hua、,河口彰吾,YU Hongwu,沖本洋一,腰原伸也,伊 藤満,RODEL Jurgen,東正樹 非鉛強誘電体 CaMnTi₂O₆の V⁴⁺置換による自発分極の変 化 公益社団法人日本セラミックス協会第33回秋季シンポ ジウム、2020 年9月3日(Online 開催)

9. 戸田薫,山本孟,木村宏之,酒井雄樹,重松圭,東正樹, 山田幾也,佐賀山基 PbV03-BiCo03 固溶体における金属間電荷移動に伴う結 晶構造変化 公益社団法人日本セラミックス協会第33回秋季シンポ ジウム、2020年9月3日(Online開催)

- 10. 松野夏奈,酒井雄樹,西久保匠,東正樹
 PbCr0₃のTi置換による負熱膨張化の試み
 粉体粉末冶金協会 2020 年度秋季大会、2020 年 10 月 27
 日 (Online 開催)
- 11. 酒井雄樹,西久保匠,水牧仁一朗,溝川貴司,町田晃彦,綿貫徹,沖本洋一,東正樹ペロブスカイト型酸化物 Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の負熱膨張第61回高圧討論会、2020年12月2日(Online 開催)
- 12. 若崎翔吾,西久保匠,酒井雄樹,松田雅昌,Das Hena、 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
 第 61回高圧討論会、2020年12月2日(Online開催)
- 13. 松野夏奈,酒井雄樹,西久保匠,東正樹
 PbCr0₃のTi置換による負熱膨張化の試み
 第61回高圧討論会、2020年12月2日(Online 開催)
- 14. 相澤遥奈,山本孟,戸田薫,山田幾也,野島勉,東正樹,酒井雄樹,西久保匠,木村宏之ペロブスカイト型酸化物(1-x)PbV03-xBiCr03 固溶体の結晶構造変化と金属電荷移動 第 61 回高圧討論会、2020 年 12 月 2 日 (Online 開催)
- 15. 福田真幸,東正樹, Yiran Wang、Kenneth Poppelmeier, 三宅厚志,徳永将史
 S=1/2 テトラマースピンギャップ物質 [Cu(4,4'-Me₂-bpy)(H₂0)]2[V₂0₂F₈]
 日本物理学会第76回年次大会、2020年3月12日 (Online開催)
- 16. 伊藤拓真, 勝俣真綸, 重松圭, 東正樹

強磁性・強誘電性が共存する BiFe_{0.9}Co_{0.1}0₃ 薄膜の
 trailing field を用いたドメイン制御
 応用物理学会春季学術講演会、2020 年 3 月 19 日 (Online
 開催)

17. 福田真幸,西久保匠, Hongwu Yu,沖本洋一,腰原伸也, 東正樹,酒井雄樹 新規Aサイト柱状秩序ダブルペロブスカイトCaZnV₂0₆の高 圧合成 公益社団法人日本セラミックス協会 2021 年年会、2020 年 3月23日 (Online 開催)

【記者発表】

鉄酸鉛の特異な電荷分布を解明 - 電荷秩序が磁化の方 向変化を誘起、負熱膨張への展開も-東京工業大学、KISTEC、九州大学、名古屋工業大学

【特許】

(1) 国内特許出願 1件(2) 国外特許出願 2件