

# 研究報告2022 目次 【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	54
◆ 新奇ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の電荷分布の解明	57
◆ $\text{PbVO}_3$ の圧力下巨大体積変化を活かした負熱膨張材料の設計と分域構造の観察	60
◆ 業績	64

# 「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 のゲート幅は 10nm 以下であり、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. 2021 年度の研究目的

プロジェクト 3 年目となる 2021 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

$\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  は、室温近傍で既存材料の 5 倍の  $-187\text{ppm/K}$  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この巨大負熱膨張材料の生産コスト削減のため、酸化剤を不要とし収率の向上に繋がる、共沈法による前駆体作成手法を、工業的合成法として確立する。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、理想的な負熱膨張特性を持つ  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$  についても、共沈法での前駆体作製を行い、工業化への道を拓く。新物質開発については、 $\text{PbFeO}_3$  に続き、 $\text{Pb-3d}$  遷移金属で最後に残った  $\text{PbMnO}_3$  の電荷分布を解明する。また、10%もの巨大な体積収縮を示す  $\text{PbVO}_3$  ベースの負熱膨張材料において、低温相と高温相が共存するドメイン構造の解明を目指す。これらに加えて、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  焼結体の巨大負熱膨張のメカニズムを解明し、新負熱膨張材料探索に展開する。

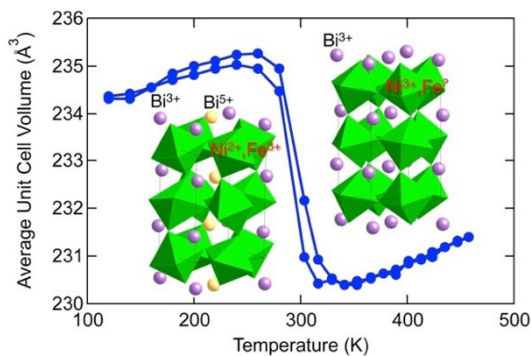


図 1 :  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  の巨大負熱膨張

### (2) 強磁性強誘電体の単一強誘電ドメイン化

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、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の単一強誘電ドメイン化を行う<sup>2)</sup>。電子技術部のドライエッチング装置使用の目処が立ったので、いよいよ  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜のエッチングでの微細加工による単一ドメイン化に挑戦する。また、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜上への  $\text{InSe}$  ホールセンサーの形成を行う。

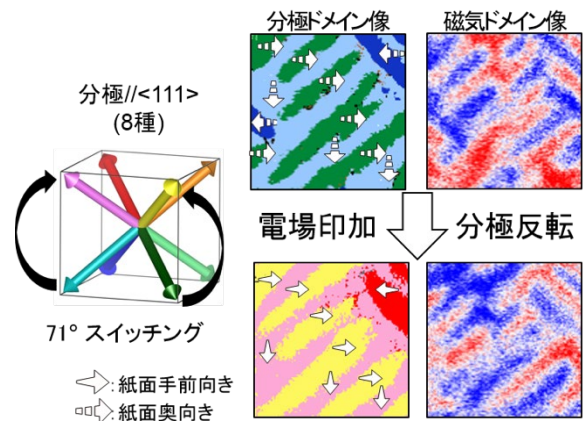


図 2 :  $\text{GdScO}_3$  基板上的  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の強誘電・強磁性ドメイン構造の観察。分極ドメイン像の色は、左の 8 つの  $\langle 111 \rangle$  方向の分極に相当する。紙面奥から手前への分極反転 ( $71^\circ$  スイッチング) の前後で、磁気ドメインのコントラストが反転している。

### (3) 非鉛圧電体の研究

現状では  $42\text{pC/N}$  に留まっている、 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3 - x\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  単斜相相の  $d_{33}$  を向上させる。これは絶縁性が低く、分極処理が不完全なためである。引き続き、V サイトへの  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Li}$  の置換、さらには正方晶相の  $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  の固溶による絶縁性の向上と、圧電特性の向上を図る。これらはいずれも特許申請済みである。また、 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3$  の薄膜化に挑戦する。

## 2. 2021 年度の研究成果

以下に挙げるのは、2021 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

$\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  の共沈法による前駆体調整については、原料である硝酸鉄に吸着した空気中の  $\text{CO}_2$  が反応することで、炭酸ビスマスが生成してしまうことが問題であることが分かった。グローブバッグ内で作業することで、遠心分離の代わりに濾過で脱水できることが判明し、技術移転に大きく前進した。 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  に加えて動作温度の高い  $\text{BiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$  をラインアップに加えるべく、日本材料技研がエチレングリコール法で調整した前駆体の評価を行い、問題なく負熱膨張材料が得られることを確認した。製品としての提供が始まり、さらなる販路拡大に繋がると期待される。

$\text{PbVO}_3$  は、 $\text{V}^{4+}$  の  $d_{xy}$  軌道秩序のために  $c/a=1.23$  という強大な正方歪みを持つ  $\text{PbTiO}_3$  型化合物で、圧力を印加すると 11% もの体積減少を伴って立方晶の常誘電相に転移する。 $\text{Pb}$  を一部  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  で置換して電子をドープすると昇温で転移が起こるようになり、負熱膨張物質化出来る事を戦略シーズの成果として報告した。しかしながら、電子ドープによって  $c/a$  比が減少するため、室温近傍で負熱膨張を起こす  $\text{Pb}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Bi}_{0.20}\text{VO}_3$  では体積変化は 6.7% に減少してしまう。これに対し、 $\text{Pb}^{2+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換すると、 $c/a$  を減少させる事なく突然立方晶への変化が起こることを見だし、 $\text{Bi}^{3+}$  置換と組み合わせた  $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  で、9.3% の体積減少を伴う負熱膨張を実現した。さらに、電子顕微鏡観察と、ブラッグコヒーレント X 線イメージングの手法で、11% の体積差を持つ立方晶相と正方晶相の相境界、そしてドメイン構造を明らかにする事に成功した<sup>3)</sup>。

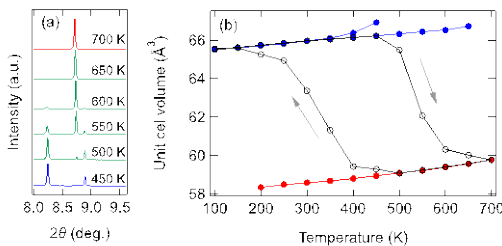


図 3 :  $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  の X 線回折パターンの温度変化(a)と、負熱膨張(b)

還元処理した層状ルテニウム酸化物  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の焼結体が、345K 以下の 200K に渡る温度範囲で 6.7% もの体積収縮を示す事が、平成 29 年に名古屋大学の竹中教授と KISTEC の酒井常勤研究員らによって発見されたが、そのメカニズムは不明であった。放射光を用いた精密な構造・電子状態解析と第一原理計算で、4 価のルテニウムを持つ d 電子が、低温では横方向に張り出した  $d_{xy}$  軌道を優先的に占有するために、ルテニウムを囲む酸素 8 面体が縦に収縮しており、さらにそれらが互いに傾斜するために縦方向 (c 軸方向) に縮み、横方向 (b 軸方向) に伸長している

こと、昇温すると、この結晶構造の歪みが徐々に解消するため、c 軸方向に伸長し、b 軸方向に収縮する異方的な熱膨張が起こることを明らかにした。材料組織を形成する針状の結晶粒は、長手方向が b 軸に対応しているため、昇温に伴って太鼓型に変形し、それによって結晶粒間の空隙が減少することで全体として大きく体積が収縮する。また、合成直後の材料は格子間位置に過剰な酸素を取り込んでおり、これが低温での選択的な電子軌道の占有と酸素 8 面体の傾斜を阻害していることもわかった<sup>4)</sup>。

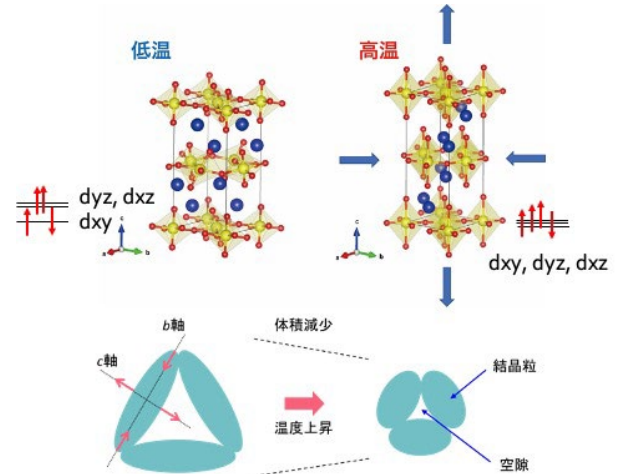


図 4 : (上)  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の低温 (左) と高温 (右) の結晶構造。低温では  $d_{xy}$  軌道のみが 2 つの電子を持つため、酸素八面体が横に伸びている。八面体が傾斜することでも c 軸 (縦) 方向に収縮している。昇温すると、これらの歪みが解消することで、c 軸 (縦) 方向に膨張、b 軸 (横) 方向に収縮する。(下) 結晶粒の異方的な熱膨張による材料組織の変化と負熱膨張の模式図。

$\text{PbMnO}_3$  は、 $\text{PbMO}_3$  ( $\text{M} : 3d$  遷移金属) で唯一その電荷分布が不明であった。第一原理計算、硬 X 線光電子分光、放射光 X 線全散乱データ PDF 解析を組み合わせることで、 $\text{PbCrO}_3$  同様、局所的には  $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{4+}$  が岩塩型に配列した、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  の電荷分布を持つ事を明らかにした。これにより、 $\text{PbMO}_3$  における系統的な電荷分布変化の全容が明らかになった。

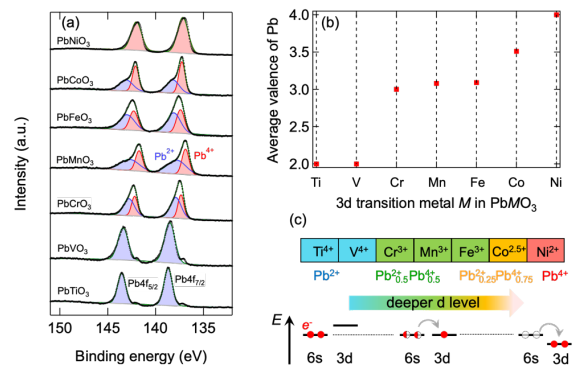


図 5 : 硬 X 線光電子分光による  $\text{PbMO}_3$  ( $\text{M} : 3d$  遷移金属) の系統的な電荷分布の解明

## (2) 強磁性強誘電体の単一強誘電ドメイン化

NANOBIIC と海老名の電子技術部の装置を併用して、ドライエッチングによる  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  ナノドットの作製に成功した。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  はエッチング耐性が高く微細加工に困難があったが、シリコンの深掘り反応性イオンエッチング (DeepRIE) 用に使用されるフォトリソグレイドを用いることで、数十 nm の深さの加工プロセスが実現できるようになった。図 6 に原子間力顕微鏡によって観察した  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  ナノドットの形状像を示す。直径 1.2–1.5  $\mu\text{m}$  程度のドット形状が規則的に整列している様子が見取れる。また、この形状像から得られたドットの厚みは 25–30 nm であった。

このナノドットに対して、圧電応答顕微鏡による強誘電ドメイン、ならびに磁気力顕微鏡による磁気ドメイン像の観察を試みたが、繰り返シスキャンをしていくと像が不明瞭になり、信頼性のあるデータを取得することはできなかった。これは、微細加工プロセスの最中に形成される側壁防護膜 (図 6 のナノドットの外縁に存在すると思われる) や、レジストの残留物などが、測定中にプローブの探針に付着する影響と考えられる。

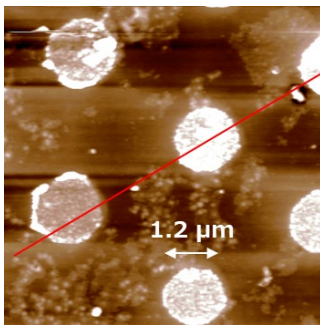


図 6 : ドライエッチングで作製した  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  ナノドットの AFM 像

上記のように、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  のナノドット形状による単一強誘電ドメイン化が進行しているため、今後の電場印加磁化反転の特性評価を見据えて、磁化反転を電氣的に検出するホール素子材料の作成に着手した。まず  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の弱強磁性が表面近傍につくる磁場の強さを見積もると、およそ 10 mT と算出された。この磁場を検出するためには、移動度にして  $10^3\text{--}10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の材料が必要であると予想された。そこで、現存する市販のホール素子でもっとも感度が高い材料であるインジウムアンチモン  $\text{InSb}$  (移動度  $> 30000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) を、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  の成膜プロセスに組み込めるように、パルスレーザー堆積法で合成することを試みた。基板には、 $\text{SrTiO}_3(001)$  と  $\text{GdScO}_3(110)$  を選定した。基板温度や成膜速度などの検討を行い、いずれの基板上でも  $\text{InSb}$  のエピタキシャル成長が確認された。面内配向を調べるために X 線回折の  $\phi$  スキャンを行ったところ、六方晶  $\text{InSb}$  が互いに  $30^\circ$  回転したダブルドメインをもつ薄膜であることがわかった。これらの  $\text{InSb}$  薄膜に対して、外部磁場  $\pm 1 \text{ Oe}$  下のホール抵抗の変化を検証したところ、磁場の反転によって符合が変化することを確認した。さらに、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜上にバッファー層として

$\text{SrTiO}_3$  を成膜し、その上に  $\text{InSb}$  を成長させる事にも成功した。こちらでも  $\pm 10 \text{ Oe}$  の外部磁場の反転を検出出来ている。

また、Co 以外の元素で Fe を置換する事で自発磁化を増大させるために、Co が果たす役割を第一原理計算とモンテカルロシミュレーションで調べ、 $\text{Co}^{3+}$  が一部高スピン状態になる事が鍵であるとわかった<sup>6)</sup>。

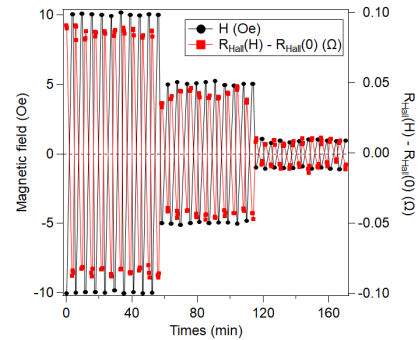


図 7 : STO 上に成膜した  $\text{InSb}$  薄膜のホール抵抗の外部磁場依存性

## (3) 非鉛圧電体の研究

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{VO}_3$  薄膜の作製を開始した。Na の揮発に伴う組成ずれが激しいため、室温でのレーザーアブレーション後に加熱することで結晶化させる、固相エピタキシー法を取り入れている。一方で、分極回転メカニズムを持つ  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜の電場印加による構造変化を、韓国のグループと共同で、放射光 X 線を用いて観察することに成功した。また、同様の構造を持つ  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  薄膜は、配向を変化させて、分極回転の余地を大きくすることで、圧電特性が 1.6 倍にも増大することを明らかにした<sup>7)</sup>。

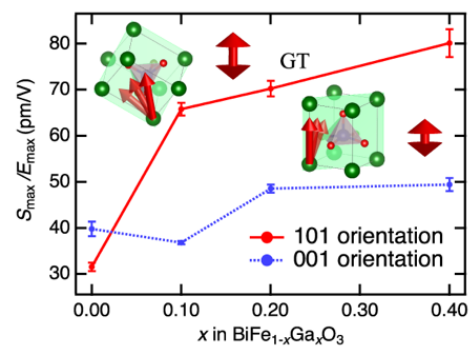


図 8 :  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  薄膜の配向と圧電応答

### 【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. T. Nishikubo, submitted.
4. L. Hu *et al.*, *Chem. Mater.*, **33**, 7665 (2021).
5. K. Lee *et al.*, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **61** 080902 (2022).
6. K. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **6**, 064401 (2022).
7. K. Shimizu *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **3**, 4459 (2021).

# 新奇ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の電荷分布の解明

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト  
酒井 雄樹

## 1. はじめに

ビスマスや鉛は典型元素であるが、 $6s^0(\text{Bi}^{5+}, \text{Pb}^{4+})$ と $6s^2(\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+})$ の電子配置を取り、その間の $6s^1(\text{Bi}^{4+}, \text{Pb}^{3+})$ の電子配置を取らないバレンスキッパーと呼ばれる電荷の自由度をもつ。ペロブスカイト構造の A サイトをビスマスや鉛が、B サイトを 3d 遷移金属が占有する、ビスマス・鉛含有ペロブスカイト酸化物では、ビスマスや鉛の 6s 軌道、遷移金属の 3d 軌道、酸素の 2p 軌道のエネルギー準位が互いに近いことから、ビスマスや鉛と遷移金属のエネルギー準位差に応じて、さまざまな電荷分布が発現する。我々のグループはこれまで、A サイトにビスマスや鉛を単独で含む、 $\text{BiMO}_3$  及び  $\text{PbMO}_3$  (M : 3d 遷移金属)の結晶構造と電荷分布を、放射光 X 線回折と硬 X 線光電子分光、X 線吸収分光等により系統的に調べ、これらの物質が周期表に沿った電荷分布変化を示すことを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。 $\text{BiMO}_3$ は、M が Cr から Co までは  $\text{Bi}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$  の価数状態を取り、 $\text{BiNiO}_3$  では Bi が 3+と 5+に電荷秩序した  $\text{Bi}^{3+0.5}\text{Bi}^{5+0.5}\text{M}^{2+}\text{O}_3$  という特徴的な電荷分布へと変わる。 $\text{BiMO}_3$ に現れる電荷分布はこの二通りだけだが、 $\text{PbMO}_3$ はさらに複雑な電荷分布の変化を示す。Pb の価数は、M が Ti 及び V では 2 価( $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ )、Cr 及び Fe では 2 価と 4 価に不均化した平均 3 価( $\text{Pb}^{2+0.5}\text{Pb}^{4+0.5}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ )、Co では  $\text{Pb}^{2+}$ と  $\text{Pb}^{4+}$ が 1:3 で電荷秩序した平均 3.5 価( $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+3}\text{Co}^{2+0.5}\text{Co}^{3+0.5}\text{O}_3$ )、Ni では 4 価( $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ )をとる。このように  $\text{BiMO}_3$ と  $\text{PbMO}_3$ では、元素周期表を右に進む、つまり遷移金属の d レベルが深くなるにつれて、遷移金属の価数が減少し、ビスマスや鉛の価数は増加する。

このような電荷分布の変化は、遷移金属の種類を変えるだけでなく、温度や圧力印加によっても起こすことが可能である。 $\text{BiNiO}_3$ を加圧すると Bi と Ni の間で電荷移動が起き( $\text{Bi}^{3+0.5}\text{Bi}^{5+0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ )、格子の収縮を伴った金属絶縁体転移を示す<sup>2)</sup>。我々のグループは、Bi の一部を 3 価のランタノイドイオン<sup>3)</sup>や  $\text{Sb}^{3+}$ に<sup>4)</sup>、Ni の一部を  $\text{Fe}^{3+}$ で置換することで<sup>5)</sup>、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を安定化させ、体積収縮を伴う温度誘起の電荷移動、つまり温めると収縮する負の熱膨張を発現させることに成功した。室温近傍で -187ppm/K と大きな負熱膨張率を示す、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ に関しては、日本材料技研のもとで試験的な工業生産が既に始まっており、樹脂コンポジット材料などの熱膨張抑制用フィラーやスイッチング材料、センサー材料としての利用が期待されている。ビスマスや鉛のペロブスカイト酸化物は、6s<sup>2</sup> 孤立電子対の立体障害効果に注目した、強誘電体としての研究が盛んに行われてきたが、電荷分布が変化するには、超伝導や巨大磁気抵抗効果、負

熱膨張が発現することが多いことから、電荷自由度の観点からも興味深い物質群である。

我々のグループは近年、電荷自由度を有するビスマスと鉛を 1:1 の割合で固溶させた  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ では、ビスマスと鉛の両方に価数変化の可能性があることから、 $\text{BiMO}_3$ と  $\text{PbMO}_3$ よりもさらに複雑な結晶構造や電荷分布を取りうるのではと考え、これらの物質の結晶構造及び電荷分布に関する研究を進めている。M = Mn については、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と同様、平均 3.5 価の Mn が 3+と 4+に秩序化しており、CE 型の電荷・軌道・磁気秩序を持つことを<sup>6)</sup>、M = Ni では Bi が電荷不均化した  $\text{Bi}^{3+0.25}\text{Bi}^{5+0.25}\text{Pb}^{4+0.5}\text{NiO}_3$ の電荷分布を取ることを<sup>7)</sup>をこれまで報告してきた。今回我々は、新たに  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の合成に成功し、放射光を利用した回折及び分光手法により、結晶構造及び電荷分布を明らかにした。この結果により、Mn から Ni に及ぶ、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の系統的な電荷分布変化が明らかになったので、その研究結果について報告する。

## 2. 実験方法と結果

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多結晶体は、6 万気圧・1000°Cの高温高压条件下で 30 分熱処理することで作成した。図 1 に放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析結果を示す。リートベルト解析と第二次高調波発生測定の結果から、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ はペロブスカイト基本格子の[001]<sub>pc</sub>方向に沿った反位相の酸素八面体のチルト( $a^0a^0c$ )を有する、空間群  $I4/mcm$ の非極性の正方晶構造を取ることが明らかになった(図 2)。この構造では、ビスマスと鉛が占有する A サイトと鉄が占有する B サイトが結晶学的にそれぞれ単一のサイトしか持ちえないことから、ビスマスと鉛の秩序配列や鉄の電荷秩序などは長距離的には存在しない。しかし、リートベルト解析によって精密化された異方性原子変位パラメーターを反映させた酸素イオンは、O1 サイトは[001]<sub>pc</sub>方向に、O2 サイトが[100]<sub>pc</sub>と[010]<sub>pc</sub>方向( $I4/mcm$ 格子での[110]<sub>r</sub>方向)に大きな伸びた形状をしており、[100]<sub>pc</sub>と[010]<sub>pc</sub>方向に沿った八面体のチルトが局所的には存在していることを示唆している。このような局所的な構造歪みはビスマスや鉛を含むペロブスカイト型酸化物で多くみられ、ビスマスが 3 価と 5 価に電荷秩序している  $\text{BiNiO}_3$ では、ビスマスサイトを鉛で一部置換すると、鉛がビスマスの長距離秩序を阻害するため、局所構造歪みを伴う短距離秩序へと変わることが知られている<sup>8)</sup>。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の局所構造歪みも、ビスマスと鉛の短距離秩序に起因するものだと考えられ、A サイトイオンと B サイトイオンともに平均構造的には単一のサイトしか持た

ないが、局所的には環境が異なる複数のサイトを有していると思われる。また、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の結果は、鉄の価数が3価であることを示唆しており、前述したバレンススキッパーという特徴により鉛は3価を取れないため、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  は鉛が2価と4価に電荷秩序した  $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  といった電荷分布を取っていると予測できる。そこで、次に $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光法による鉄の価数状態とスピン状態の、硬X線光電子分光によるビスマスと鉛の電荷分布の直接観察を行った。

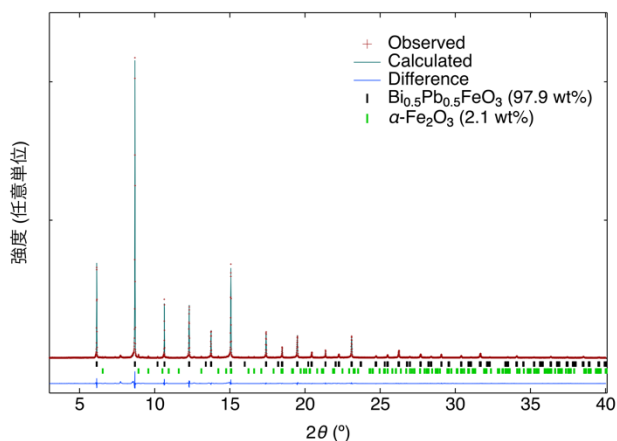


図1:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の放射光X線回折データのリートベルト解析結果。

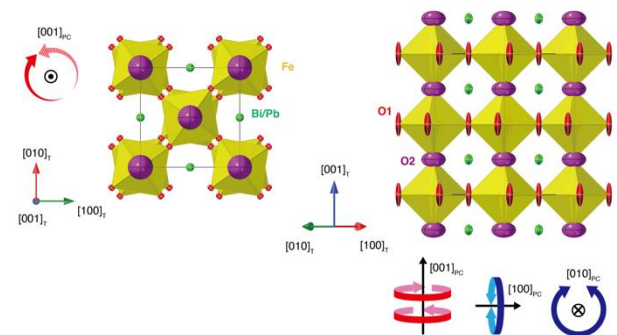


図2:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の結晶構造。平均構造的には、 $[001]_{\text{pc}}$ 方向に沿った反位相の酸素八面体のチルト(赤矢印)しか存在しないが、異方性原子変位パラメーターを反映した酸素イオンの形状は、局所的な $[100]_{\text{pc}}$ と $[010]_{\text{pc}}$ 方向のチルト(青矢印)の存在を示唆している。

図3は室温でのメスbauer分光スペクトルを示している。主成分は磁気分裂した6本のピークで構成されていることから、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ は室温でも磁気秩序を有していることが明らかになった。また、スペクトル全体の重心位置の原点からのズレを示す、アイソマーシフトの値は鉄の価数とスピン状態を反映しており、今回得られた0.4 mm/sという値は鉄が3価の高スピン状態であることを示して

いる。また、内側に少し裾を引くようなピークブロードニングは、鉄の局所環境に磁気的な乱れが生じていることを示唆しており、結晶構造解析の箇所ですべての局所構造乱れの存在と整合している。また、磁化曲線と磁化率測定の結果から(図4)、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ はスピン傾角に起因する弱い強磁性成分を持つ反強磁性体であること、磁気転移温度は400 K以上であることが明らかになった。(250 K付近で見られるキंकは、不純物相である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のモーリン転移に由来する。)

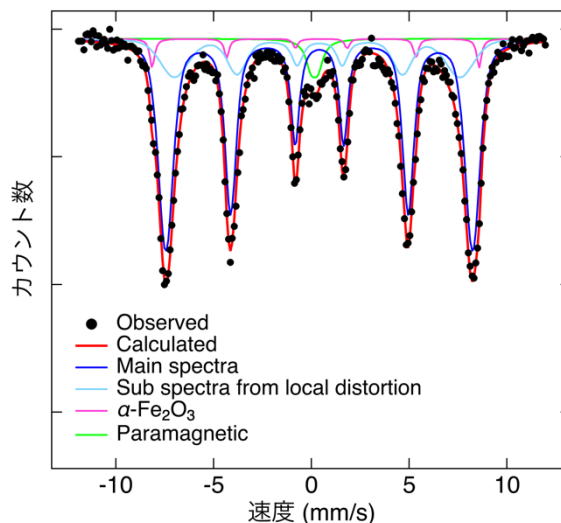


図3:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ のメスbauer分光スペクトル。磁気分裂した6本のピークは、室温でも磁気秩序を持つことを、アイソマーシフトの値は、鉄が3価の高スピン状態であることを示している。

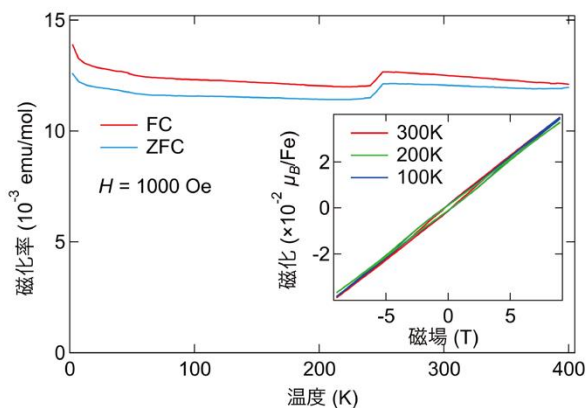


図4:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の磁化率の温度依存性と磁化曲線(挿入図)。磁場中冷却と零磁場冷却時での磁化率の値のズレは、400 Kまで磁気秩序が安定であることを示している。

図5は、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  と、ビスマス及び鉛のそれぞれの価数状態のレファレンス試料の硬 X 線光電子分光スペクトルを示している。ビスマスのスペクトルは、 $\text{BiFeO}_3$  同様にビスマス 3 価 1 成分から成り立っていることから、3 価であることがわかる。一方、鉛のスペクトルは、2 価と 4 価の 2 つの成分から構成されており、ピーク面積比から、2 価と 4 価の割合はおおよそ 1:1 であることも分かった。したがって、結晶構造解析から予測されていたように、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  は鉛が 2 価と 4 価に電荷不均化した  $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  の特異的な電荷分布を取っていることが明らかになった。局所的な構造乱れも、 $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$  といった、価数もイオンサイズも異なる 3 つのイオンが同一の A サイトを占有しているからだと考えると、うまく説明することができる。

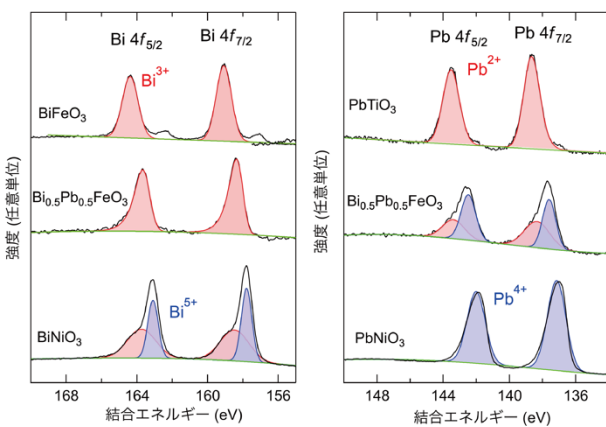


図5： $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  の硬 X 線光電子分光スペクトル。ビスマスは 3 価、鉛は 2 価と 4 価に 1:1 で電荷不均化した平均価数 3 価であることを示している。

### 3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光を用いた回折及び分光実験により、電荷の自由度を有するビスマスと鉛を同時に含んだ、新規ペロブスカイト型酸化物  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  の結晶構造及び電荷分布の解明に成功した。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  は鉛が電荷不均化した  $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  といった特異的な電荷分布を取り、スピン傾角による弱い強磁性成分を持つ反強磁性体であることが明らかになった。本研究結果により、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$  の電荷分布は、Mn から Fe そして Ni へと、周期表を左から右に行くにつれて(遷移金属の  $d$  レベルが深くなるにつれ)、遷移金属の価数は 3.5 価から 3 価、2 価と系統的に変化していくことが明らかになった。また、ビスマスと鉛の電子配置に注目すると、鉛の方がビスマスより先に  $6s^2(\text{Pb}^{2+})$  から  $6s^0(\text{Pb}^{4+})$  へと変化することも分かった(図6)。電荷不均化した系では、 $\text{BiNiO}_3$  同様に化学置換による電荷移動型の負熱膨張の発現が期待される。そこで、今後は  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$  の負熱膨張化を目指していく。

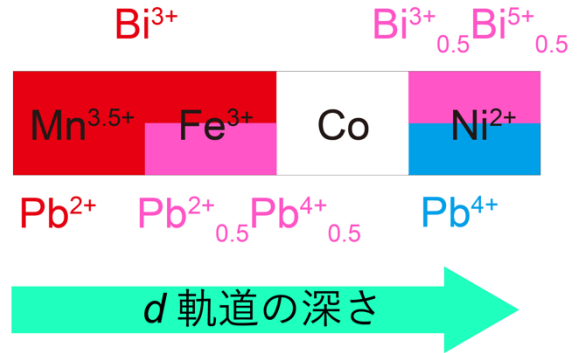


図6： $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$  の系統的な電荷分布変化。

### 【参考文献】

1. M. Azuma *et al.*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 51, 329-349(2021).
2. M. Azuma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(46), 14433–14436(2007).
3. K. Oka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 103(6), 061909 (2013).
4. T. Nishikubo *et al.*, *Appl. Phys. Express*, 11(6), 061102(2018).
5. K. Nabetani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 106(6), 061912(2015).
6. S. Wakazaki *et al.*, *Inorg. Chem.*, 59(18), 13390–13397(2020).
7. Y. Sakai *et al.*, *Chem. Mater.*, 31(13), 4748–4758(2019).
8. K. Nakano *et al.*, *Chem. Mater.* 28(17), 6062–6067(2016).

# PbVO<sub>3</sub> の圧力下巨大体積変化を活かした 負熱膨張材料の設計と分域構造の観察

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト  
西久保 匠

## 1. はじめに

航空宇宙分野など温度幅の広い環境下で用いられる材料や、半導体製造など小さな変位でも致命的となるような分野では、熱膨張による位置決めずれや、異種接合界面の剥離が大きな問題となる。そのため、熱膨張を制御する技術が求められており、多くの研究がなされている。この熱膨張抑制技術の一つとして、負熱膨張物質の利用がある。構造材料と混合することで熱膨張の抑制・制御ができる負熱膨張材料は様々な産業分野での応用が期待されている<sup>1</sup>。負熱膨張という物性は実は身近なものである。例えば、水の固相である氷が水面に浮くことは、液相よりも固相の密度が低く、固相から液相に相転移する際に負熱膨張を伴うことを表している。既に応用されている負熱膨張物質としては、ガラスの熱膨張を補償しているβ-ユークリプタイトなどが挙げられる<sup>2</sup>。この数十年で多くの負熱膨張材料が報告されており、特にペロブスカイト構造とその関連構造（逆ペロブスカイト、ルドルスデン・ポッパー型層状ペロブスカイト、ReO<sub>3</sub>型構造など）を持つ化合物が挙げられる。これらは、強誘電体から常誘電体への転移、金属間電荷移動、磁気体積効果、軌道秩序転移、フレキシブルネットワークなど、多種多様な負熱膨張の起源を有している<sup>3-7</sup>。中でも近年注目されているのは、相転移による大きな体積変化を利用した材料である。相転移型負熱膨張では、低温相と高温相の体積変化量は母物質によって決まっているため、転移温度幅と熱膨張係数はトレードオフの関係となる。そこで、体積変化量が大きい母物質を選んで、化学置換で相転移温度を調整することになるが、この際、一般に体積変化量の減少を伴ってしまう。本研究では、圧力下で極性-非極性相転移によって体積の減少を示すペロブスカイト酸化物 PbVO<sub>3</sub> に着目し、最適なドーブを施すことで巨大な体積変化量を持つ負熱膨張物質を設計した。高压高温下で合成されるペロブスカイト型化合物 PbVO<sub>3</sub> は、Pb<sup>2+</sup>の 6s<sup>2</sup> 孤立電子対の立体障害効果および d<sup>1</sup> 電子配置を持つ V<sup>4+</sup>による Jahn-Teller 効果により c/a ~1.23 という巨大な正方晶歪みをもち、高压下で-10.6%という非常に大きな体積減少を伴う極性正方晶 (P4mm) から非極性立方晶 (Pm-3m) への構造相転移を示す<sup>8-10</sup>。Pb<sup>2+</sup>サイトへの Bi<sup>3+</sup>置換により V<sup>4+</sup>への電子ドーブを行うことで、常圧下での昇温での負熱膨張を伴う構造相転移が観測され、さらに Bi<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>の両置換により、負熱膨張の動作温度を室温域まで低減可能であることが報告されている<sup>11</sup>。しかしながら、

この電子ドーブは c/a の低下を招くことから体積変化量の減少を伴うものである。そこで本研究では、Pb<sup>2+</sup>や Bi<sup>3+</sup>の持つ 6s<sup>2</sup> 孤立電子対の量を調節することで大きな c/a を保ちつつ温度誘起相転移を狙い、巨大な体積変化を伴う負熱膨張物質の設計を図った。このように設計された Pb<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.1</sub>VO<sub>3</sub> において、低温相と高温相の体積差が高压下での体積収縮に匹敵する-11.1%となる負熱膨張を実現した。さらに 10%以上の巨大な体積差を持つ 2 相の共存状態の観察を、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡観察(HAADF-STEM)と Bragg コヒーレント X 線回折イメージング(Bragg-CDI)により初めて成功した。

## 2. 実験と結果

### (1) 電子ドーブおよび孤立電子対低減の寄与

V<sup>4+</sup>へ電子ドーブした Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>、Pb<sup>2+</sup>の持つ 6s<sup>2</sup> 孤立電子対の量を低減した Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>、および両者の寄与を併せ持つ Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> は、キュービックアンビル型高压装置を用いて 8 万気圧・1200°Cの高温高压条件下で合成した。図 1(a)-(c)に放射光 X 線回折パターンの組成依存を、(d)には正方晶と立方晶の結晶構造を示す。電子ドーブした Bi 置換試料では、極性正方晶相の 001 と 100 のピークの分裂が置換度の増加とともに減少し、c/a 比が減少していることを示している。c/a 比は Bi 置換で 1.23 から 1.07 に減少し、x=0.3 以上で飽和している。x=0.3 付近から微量の不純物ピークが現れ始め、x=0.4 でさらに大きくなることから、x=0.3 付近が溶解限界であることがわかる。0 ≤ x ≤ 0.4 では立方晶相への転移は見られなかった。Bi 置換と同様に電子をドーブしながら 6s<sup>2</sup> 孤立電子対の量を減らす La<sup>3+</sup>置換では、Bi 置換と同様に c/a が減少していることがわかる。一方で、Sr<sup>2+</sup>置換の場合、001 ピークと 100 ピークの位置はほとんど変わらず、x=0.18 で PbVO<sub>3</sub> の高压安定相である立方相への相転移が急激に起こることが確認された。これらのことから、PbVO<sub>3</sub> の c/a は電子ドーブ量によって支配され、6s<sup>2</sup> 孤立電子対の量は相転移温度を低下させると考えられる。



緑破線で示した刃状転移の余剰半面は 11 セルに 1 個の周期で見られる。

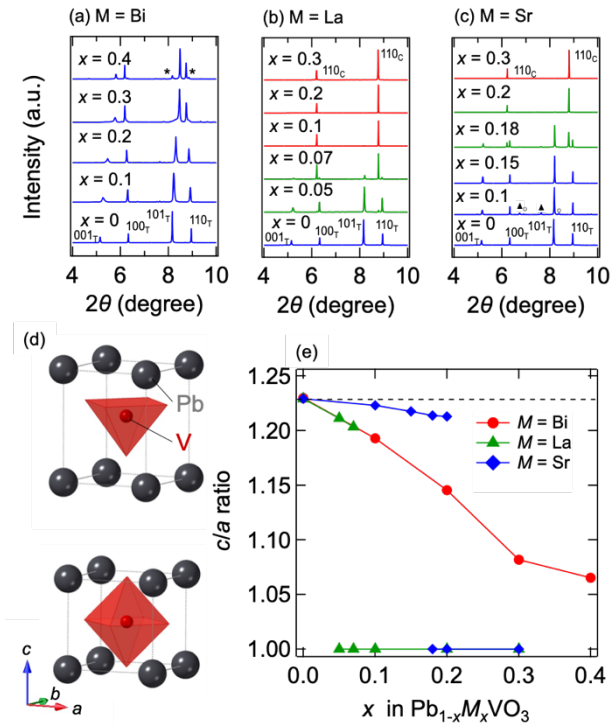


図 1 : (a-c)Pb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (M=Bi, La, Sr)の放射光 XRD パターン。(d)正方晶(上図)と立方晶(下図)の結晶構造。(e)c/a 比の組成変化

## (2) HAADF-STEM によるドメイン境界の観察

上述の通り Sr 置換した試料では 001 と 100 のピークの位置はほとんど変わらず、 $x=0.18$  で正方晶から立方晶への転移が起こった。この系では、温度による相転移は観察されなかったため、この温度的に安定な二相共存状態を利用して、HAADF-STEM による原子分解能でのドメイン境界の観察を行った。ターゲット物質として、68%が正方晶、32%が立方晶の Pb<sub>0.82</sub>Sr<sub>0.18</sub>VO<sub>3</sub> を選択した。図 2(a) に示す HAADF-STEM 像には、相境界のような構造が確認できる。この領域の拡大図を図 4(b)に示す。黄色の丸で示した Pb (Sr) 原子の距離は矢印に沿って 0.45 nm であり、これが正方晶相の  $c$  軸方向であることがわかる。赤の破線は 90 度ドメインの境界を示している。一方、図 2(c)では同一の視野内に正方晶相と立方晶相の両方が存在している。図 2(d)および(e)に示す、図 2(c)の領域 d および e のフーリエ変換像から、領域 d は  $a=0.37$  nm、 $c=0.45$  nm の正方晶相、領域 e は  $a=c=0.38$  nm の立方晶相であり、これらの格子定数は、放射光 X 線回折 (SXRD) データのリートベルト解析の結果とよく一致する。観察された立方体状の相は 001 方向から見た正方晶相である可能性もあるが、正方晶-正方晶ドメインは前述のように 90°ドメインを形成した方が安定なので、正方晶-立方晶の境界が観察されたと結論づけられる。図 2(f)に示すドメイン境界の拡大図から、正方晶相と立方晶相は {110} 面を共有して境界を接しているが、{101}T 面と {110}C 面の間隔はそれぞれ 0.291nm と 0.262nm で 10%の差があり、10 間隔ごとに欠陥が導入されてミスマッチが緩和されていると推測される。図 2(f)の

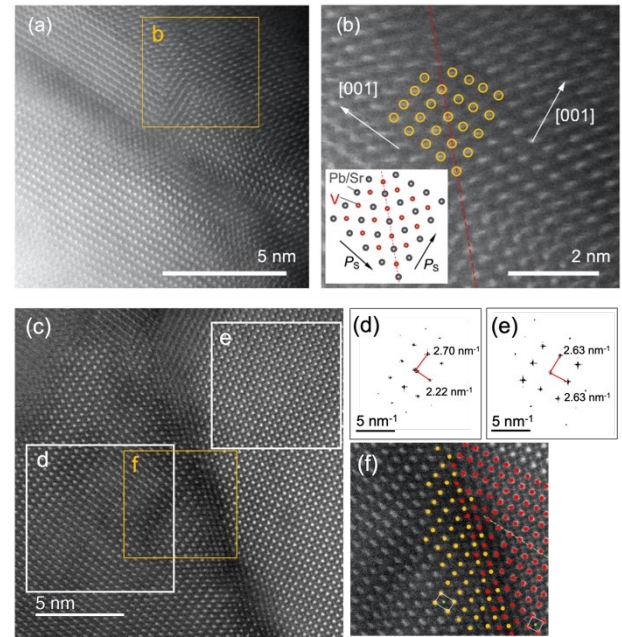


図 2:Pb<sub>0.82</sub>Sr<sub>0.18</sub>VO<sub>3</sub> の HAADF-STEM 像。(a)正方晶-正方晶境界、(b)90°ドメイン付近の拡大図、(c)正方晶-立方晶境界、(d,e)領域 d と e での FFT パターン、(f)正方晶-立方晶境界付近の拡大図。黄色は正方晶、赤は立方晶の Pb 原子位置、緑の破線は余剰半面を示す。

## (3) Bragg-CDI による粒子内サブミクロンドメインの観察

Bragg-CDI はサブミクロンサイズの粒子内のドメイン構造を 3 次元的に可視化する強力な手法である<sup>12,13</sup>。孤立粒子内のドメイン構造を調べるために本手法を採用した。図 3(a)は、立方晶 200c の 3 次元ブラッグ回折パターンを観察したものである。ブラッグ位置から散乱ベクトル  $Q_{200}$  に垂直に伸びる筋状のテールは、 $Q_{200}$  に垂直な法線ベクトルを持つ界面の存在を、ストリーク状のスポットの間隔 0.0045 nm<sup>-1</sup> は、粒子外径が 220 nm であることを示している。これは図 3(d)に示した位相回復のサイズと一致する。図 3(b)は、図 3(a)の断面高速フーリエ変換 (FFT) 像である。FFT 像は粒子画像の自己相関関数に相当するため、図 3(c)に模式的に示すように、縦縞は複数の界面が平行に存在していることを示している。前述の HAADF-STEM 像は、 $Q_{200}$  方向に対応している。図 3(d)は、図 3(a)のデータを用いて位相差計算を行い、粒子の三次元像を再構成したものである。内部の等密度面は、立方晶 200 の反射密度が高い領域を示している。図 3(e)、(f)に示す Bragg-CDI 像の断面図は、図 3(c)に示すように、011-接続界面と平行で  $Q_{200}$  方向と垂直な方向から見たものである。図 5 (d) の水平面における立方晶 200 の反射密度をプロットしたものが図 3(e)である。立方晶と正方晶が滑らかに接続するためには、弾性エネルギーが最小となる {110}接続となると考えられる<sup>14</sup>。また、立方晶密度の高い領域に挟まれた立方晶密度

の低い領域は、他の相、すなわち正方晶で満たされていると考えるのが妥当である。図 3(f)は断面位相像を示しており、位相変化が大きいことが境界部にひずみがあることを示している。相変化の縞模様は垂直であり、図 3(e)の点線で囲った立方晶密度の高い部分と重ね合わせると位相差の大きい部分が 2 相の境界に対応することから、この位相差は正方晶-立方晶間のひずみによるものであるとわかる。

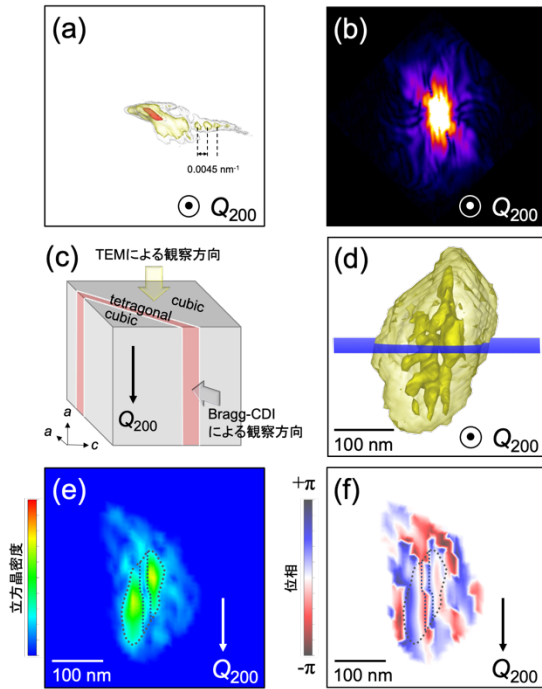


図 3 :  $\text{Pb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{VO}_3$  の Bragg-CDI (a)回折パターンと (b) FFT 像。(c)立方晶-正方晶界面の模式図。(d)粒子の位相回復 3D 像。(e)(c)で示した段面における立方晶 200 反射密度。(f)(e)と同一面での位相像。

#### (4) 11.1%の体積変化量を持つ巨大負熱膨張物質の設計

$\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_3$  と  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  では、置換に伴う電子ドーピングが起こり、置換量の増加とともに  $c/a$  比が大きく減少する一方で、 $6s^2$  孤立電子対の量が減少するのみである  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  では、 $c/a$  比の減少は無視できる程度である。冒頭で述べたように、 $c/a$  比が小さいと正味の体積収縮率 ( $\Delta V/V$ ) が小さくなるため、大きな負熱膨張を実現するには大きな  $c/a$  比が必要である。大きな体積収縮率を保ちつつ負熱膨張を実現するために、 $c/a$  が大きく、温度誘起相転移のない  $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{VO}_3$  と  $\text{Pb}_{0.875}\text{Bi}_{0.125}\text{VO}_3$  を選択し、Pb の Sr 置換により正方晶相の不安定化を図った。このように設計された  $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  と  $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  は図 4(a), (b)に示すように加熱により 2 相が共存して立方晶相へ一次相転移し、相分割で重み付けした平均単位胞体積は大きな体積収縮を示している。特に、 $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  と  $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  では、同じ温度での低温相と高温相の体積差はそれぞれ 11.1%と 10.8%と非常に大きく、

$\text{PbVO}_3$  の圧力誘起体積収縮の 10.6%に匹敵する値となった。結晶学的な体積変化量は 9.3%と 8.4%に達し、相転移型負熱膨張材料の中で最も大きいものである。HAADF-STEM と Bragg-CDI 観察により、1 つの結晶粒の中に正方晶と立方晶のドメインが共存していることが確認されたことから、加熱/冷却サイクルを繰り返すことでドメイン構造が変化し、温度ヒステリシスが抑制されると考えられる。そこで、 $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  について、5 回の加熱-冷却サイクルの XRD パターンの温度変化を測定した。大きな体積収縮は維持され、温度ヒステリシスは 5 回目の温度サイクルで 200 K から 150 K に減少することがわかった(図 4(d))。

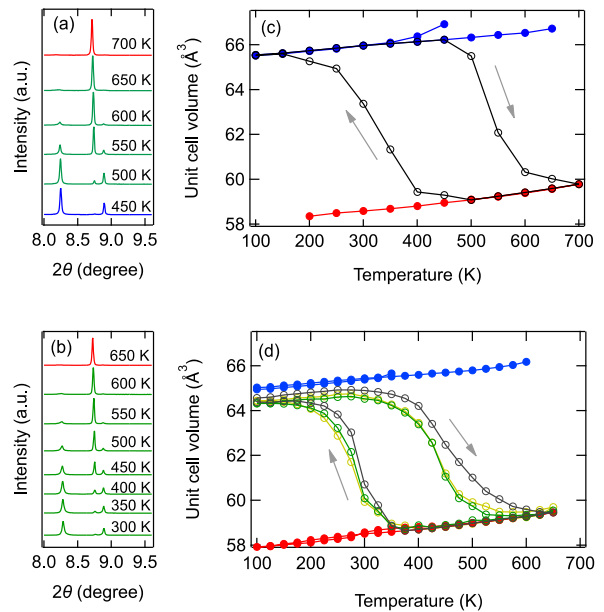


図 4 :  $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  (a) と  $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  (b) の  $110_{\text{T}}$ ,  $101_{\text{T}}$ ,  $110_{\text{C}}$  付近での放射光 XRD パターンの温度変化。 $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  (c) と  $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  (d) のユニットセル体積の温度依存。青は正方晶、赤は立方晶、黒は加重平均を示す。 $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$  は緑で示す 5 回目の加熱/冷却サイクルも合わせてプロットしている。

#### 3. 考察及び今後の展望

本研究では  $d^1$  電子配置に起因する  $d_{xy}$  軌道秩序による大きな正方晶歪み ( $c/a=1.23$ ) を持つ  $\text{PbVO}_3$  に対して、電子ドーピングと  $6s^2$  孤立電子対の減少の影響を明らかにし、巨大な体積変化量をもつ負熱膨張物質を設計した。電子ドーピングは  $c/a$  比を減少させ、 $6s^2$  孤立電子対の提言は立方晶相への転移を誘起することが判明し、これらの知見から、9.3%の巨大な体積収縮を伴う負熱膨張を実現した。さらに 10%以上の巨大な体積差を持つ 2 相の共存状態の観察を、HAADF-STEM と Bragg-CDI により初めて成功した。これらの知見は、新しい巨大な負熱膨張材料の設計に道を開くものである。今後は温度変化によるドメイン構造の変化と、それが特性にどのように寄与するかを詳細に調査することが求められる。

## 【参考文献】

1. Takenaka, K. Negative Thermal Expansion Materials: Technological Key for Control of Thermal Expansion. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2012, 13 (1), 013001.
2. Schulz, H. Thermal Expansion of Beta Eucryptite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, 57 (7), 313–318.
3. Azuma, M.; Chen, W.; Seki, H.; Czapski, M.; Olga, S.; Oka, K.; Mizumaki, M.; Watanuki, T.; Ishimatsu, N.; Kawamura, N. Colossal Negative Thermal Expansion in BiNiO<sub>3</sub> Induced by Intermetallic Charge Transfer. *Nat. Commun.* 2011, 2, 347.
4. Takenaka, K.; Takagi, H. Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Anti-Perovskite Manganese Nitrides. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87 (26), 261902.
5. Long, Y. W.; Hayashi, N.; Saito, T.; Azuma, M.; Muranaka, S.; Shimakawa, Y. Temperature-Induced A–B Intersite Charge Transfer in an A-Site-Ordered LaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Perovskite. *Nature* 2009, 458, 60.
6. Greve, B. K.; Martin, K. L.; Lee, P. L.; Chupas, P. J.; Chapman, K. W.; Wilkinson, A. P. Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure: Cubic ScF<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15496–15498.
7. Takenaka, K.; Okamoto, Y.; Shinoda, T.; Katayama, N.; Sakai, Y. Colossal Negative Thermal Expansion in Reduced Layered Ruthenate. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14102.
8. Belik, A. A.; Azuma, M.; Saito, T.; Shimakawa, Y.; Takano, M. Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO<sub>3</sub>, a New Member of PbTiO<sub>3</sub> Family. *Chem. Mater.* 2005, 17 (2), 269–273.
9. Shpanchenko, R. V.; Chernaya, V. V.; Tsirlin, A. A.; Chizhov, P. S.; Sklovsky, D. E.; Antipov, E. V.; Khlybov, E. P.; Pomjakushin, V.; Balagurov, A. M.; Medvedeva, J. E. Synthesis, Structure, and Properties of New Perovskite PbVO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* 2004, 16 (17), 3267–3273.
10. Oka, K.; Yamauchi, T.; Kanungo, S.; Shimazu, T.; Oh-ishi, K.; Uwatoko, Y.; Azuma, M.; Saha-Dasgupta, T. Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic PbVO<sub>3</sub> under High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2018, 87 (2), 024801.
11. Yamamoto, H.; Imai, T.; Sakai, Y.; Azuma, M. Colossal Negative Thermal Expansion in Electron-Doped PbVO<sub>3</sub> Perovskites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57 (27), 8170–8173.
12. Ohwada, K.; Sugawara, K.; Abe, T.; Ueno, T.; Machida, A.; Watanuki, T.; Ueno, S.; Fujii, I.; Wada, S.; Kuroiwa, Y. Development of an Apparatus for Bragg Coherent X-Ray Diffraction Imaging, and Its Application to the Three Dimensional Imaging of BaTiO<sub>3</sub> nano-Crystals. *Japanese J. Appl. Phys.* 2019, 58 (SL), SLLA05.
13. Oshime, N.; Ohwada, K.; Sugawara, K.; Abe, T.; Yamauchi, R.; Ueno, T.; Machida, A.; Watanuki, T.; Ueno, S.; Fujii, I.; Wada, S.; Sato, R.; Teranishi, T.; Yamauchi, M.; Ishii, K.; Toyokawa, H.; Momma, K.; Kuroiwa, Y. Bragg Coherent Diffraction Imaging Allowing Simultaneous Retrieval of Three-Dimensional Shape and Strain Distribution for 40–500-Nm Particles. *Jap. J. Appl. Phys.* 2021.
14. Cao, W.; Cross, L. E. Theory of Tetragonal Twin Structures in Ferroelectric Perovskites with a First-Order Phase Transition. *Phys. Rev. B* 1991, 44 (1), 5–12.

## 業績

## 【原著論文】

1. Marin Katsumata, Kei Shigematsu, Takuma Itoh, Haruki Shimizu, Keisuke Shimizu and Masaki Azuma, Stabilization of correlated ferroelectric and ferromagnetic domain structures in  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  films, *Applied Physics Letters* (Vol.119)、(2021)
2. Takahiro Ogata, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Takashi Mizokawa, Masaichiro Mizumaki, Koomok Lee, Qiumin Liu and Masaki Azuma, Intermetallic Charge Transfer in V-Substituted  $\text{PbCrO}_3$ , *Inorganic Chemistry* (Vol.60 No.13)、(2021)
3. Masaki Azuma, Hajime Hojo, Kengo Oka, Hajime Yamamoto, Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu, Yuki Sakai, Functional Transition Metal Perovskite Oxides with  $6s^2$  Lone Pair Activity Stabilized by High-Pressure Synthesis, *Annual Review of Materials Research* (Vol.51)、(2021)
4. Keisuke Shimizu, Hajime Hojo and Masaki Azuma, Enhanced Piezoelectric Response in Orientation-Controlled  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  Thin Films with Polarization Rotation, *ACS Applied Electronic Materials* (Vol.3 No.10)、(2021)
5. Lei Hu, Yingcai Zhu, Yue-wen Fang, Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Yuki Sakai, Shogo Kawaguchi, Hena Das, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Shigeo Mori, Koshi Takenaka and Masaki Azuma, Origin and Absence of Giant Negative Thermal Expansion in Reduced and Oxidized  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , *Chemistry of Materials* (Vol.33 No.19)、(2021)
6. Hajime Yamamoto, Haruna Aizawa, Ikuya Yamada, Kaoru Toda, Atsushi Tanaka, Masaki Azuma, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo and Hiroyuki Kimura, Crystal Structures and Electronic States of High-Pressure-Synthesized  $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCrO}_3$  Solid Solutions, *Journal of Asian Ceramic Societies* (Vol.9 No.3)、(2021)
7. Kazumasa Miyazaki, Masayuki Ochi, Takumi Nishikubo, Jinya Suzuki, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Kazuhiko Kuroki, Takafumi Yamamoto, and Masaki Azuma, High-Pressure and High-Temperature Synthesis of Anion-Disordered Vanadium Perovskite Oxyhydrides, *Inorganic Chemistry* (Vol.60 No.20)、(2021)
8. Takuma Itoh, Marin Katsumata, Kei Shigematsu, and Masaki Azuma, Control of ferroelectric and ferromagnetic domains in  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  thin films by utilizing trailing fields, *Applied Physics Express* (Vol.15 No.2)、(2022)
9. Shogo Wakazaki, Liu Qiumin, Randy Jalem, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Naoki Matsui, Guowei Zhao, Kota Suzuki, Kei Shigematsu, Takafumi Yamamoto, Ryoji Kanno, Hena Das, Yoshitaka Tateyama and Masaki Azuma, High-Pressure Synthesis and Lithium Ionic Conduction of  $\text{Li}_4\text{OBr}_2$  Derivatives with a Layered Inverse-Perovskite Structure, *Chemistry of Material* (Vol.33 No.23)、(2021)
10. Zhao Pan, Takehiro Koike, Takumi Nishikubo, Lei Hu, Qiumin Liu, Yuki Sakai, Shogo Kawaguchi, Masaki Azuma, Realization of Negative Thermal Expansion in Lead-Free  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{VO}_3$  by the Suppression of Tetragonality, *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.28)、(2022)
11. Jianfa Zhao, Xiao Wang, Xi Shen, Christoph J Sahle, Cheng Dong, Hajime Hojo, Yuki Sakai, Jun Zhang, Wenmin Li, Lei Duan, Ting-Shan Chan, Chien-Te Chen, Johannes Falke, Cheng-En Liu, Chang-Yang Kuo, Zheng Deng, Xiancheng Wang, Richeng Yu, Runze Yu, Zhiwei Hu, Martha Greenblatt, Changqing Jin, Magnetic Ordering and Structural Transition in the Ordered Double-Perovskite  $\text{Pb}_2\text{NiMoO}_6$ , *Chemistry of Materials* (Vol.34 No.1)、(2022)
12. Zhao Pan, Yue-Wen Fang, Takumi Nishikubo, Lei Hu, Shogo Kawaguchi, Masaki Azuma, Tolerance Factor Control of Tetragonality and Negative Thermal Expansion in  $\text{PbTiO}_3$ -Based Ferroelectrics, *Chemistry of Materials*, [Online early access] DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c00076、(2022)

## 【口頭発表】

1. Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Direct Observation of Magnetization Reversal by Polarization Switching in Multiferroic Cobalt-Substituted Bismuth Ferrite Thin

- Film, 8th International Congress on Ceramics(ICC8)、2021年4月25日
2. Takuma Itoh, Marin Katsumata, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Control of ferromagnetic and ferroelectric domains in  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  thin films by utilizing trailing fields, International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF2021)、2021年5月21日
  3. Lei Hu, Koshi Takenaka, Masaki Azuma, Origin and Absence of Giant Negative Thermal Expansion in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12)、2021年7月7日
  4. Masaki Azuma, Giant Negative Thermal Expansion Materials Derived from Pressure Induced Phase Transitions, 10th Asian Conference on High Pressure Research(ACHPR-10)、2021年11月23日
  5. Kei Shigematsu, Keita Ozawa, Marin Katsumata, Masaki Azuma, Observation of ferroelectric and ferromagnetic domains of  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  nanodot array by using anodic porous alumina mask, MATERIALS RESEARCH MEETING(MRM)2021、2021年12月15日
  6. 東正樹、Co置換  $\text{BiFeO}_3$  薄膜における電場印加磁化反転、ナノ学会第19回大会、2021年5月22日
  7. 伊藤拓真、勝俣真綿、重松圭、東正樹、強誘電性・強磁性が共存する  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の trailing field を用いたドメイン制御、強誘電体会議 FMA、2021年6月1日
  8. 東正樹、巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張制御、ニューセラミックス懇話会 第245回研究会、2021年8月31日
  9. 木原汐里(酒井雄樹、東正樹、西久保匠、若崎翔吾)、ペロブスカイト  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ (M=3d遷移金属)の電荷分布変化、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2021年9月2日
  10. Koomok Lee, 重松圭、東正樹、酸化物基板上への  $\text{InSb}$  エピタキシャル薄膜の製作、応用物理学会秋季学術講演会、2021年9月12日
  11. 西久保匠、酒井雄樹、水牧仁一朗、今井孝、東正樹、巨大な体積変化を伴う負熱膨張物質の設計、第62回高圧討論会、2021年10月19日
  12. 東正樹、西久保匠、酒井雄樹、山本孟、岡研吾、Bi、Pb-3d 遷移金属ペロブスカイトの圧力誘起相転移と負熱膨張、第62回高圧討論会、2021年10月20日
  13. 伊藤拓真、勝俣真綿、重松圭、東正樹、マルチフェロイック  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜における trailing field を用いた強誘電性・強磁性ストライプドメイン形成と制御、粉体粉末冶金2021年度秋季大会、2021年11月9日
  14. 重松圭、西久保匠、酒井雄樹、東正樹、清水啓佑、山本一理、Nikoleav Sergey、Hena Das、室温フェリ磁性体四重ペロブスカイト  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  薄膜の垂直磁化、粉体粉末冶金2021年度秋季大会、2021年11月9日
  15. 東正樹、岡研吾、山本孟、酒井雄樹、巨大負熱膨張材料の研究、粉体粉末冶金2021年度秋季大会、2021年11月9日
  16. 西久保匠、酒井雄樹、Lalitha K.V.、Jürgen Rödel、東正樹、分極・歪みによる  $\text{BiInO}_3\text{-BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  の負熱膨張と強弾性の制御、日本結晶学会令和3年度年会、2021年11月20日
  17. 酒井雄樹、松野夏奈、西久保匠、森茂生、中島宏、久留島康輔、町田晃彦、綿貫徹、東正樹、 $\text{PbCrO}_3$  の立方晶一立方晶転移における局所構造の変化、日本結晶学会令和3年度年会、2021年11月19日
  18. 鈴木仁哉、西久保匠、酒井雄樹、Pan Zhao、齋藤寛之、東正樹、山本隆文、フラックスを用いたバナジウム酸水素化物の高圧合成と反応経路のその場観察、日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会、2022年1月9日
  19. 長瀬鉄平、西久保匠、重松圭、東正樹、山本隆文、壬生攻、南部雄亮、池田陽一、松田雅昌、(111)面に酸素欠損が秩序化したペロブスカイト型酸化物の合成・同定、日本セラミックス協会2022年年会、2022年3月10日
  20. 西久保匠、今井孝、酒井雄樹、水牧仁一朗、大和田謙二、町田晃彦、綿貫徹、押目典宏、島田歩、菅原健人、久留島康輔、森茂生、溝川貴司、東正樹、 $\text{PbVO}_3$  の圧力下巨大体積変化を活かした負熱膨張設計と分域構造の観察、日本物理学会第77回年次大会、2022年3月16日

21. 酒井雄樹、木原汐里、若崎翔吾、西久保匠、福田真幸、水牧仁一郎、東正樹、ペロブスカイト型酸化物  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$  (M=3d 遷移金属) の電荷分布変化、日本物理学会第 77 回年次大会、2022 年 3 月 16 日
22. Koomok Lee、Hena Das、 Kei Shigematsu、 Masaki Azuma、 Theoretical investigations of the canted antiferromagnetism in Co doped  $\text{BiFeO}_3$ 、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、2022 年 3 月 22 日
23. 伊藤 拓真、重松 圭 、東 正樹、Water printing による マルチフェロイック  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の面外分極反転と強誘電性・強磁性 ドメイン制御、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、2022 年 3 月 25 日

**【特許】**

- (1)国内特許出願 2 件