

次世代半導体用エコマテリアルグループ

グループリーダー 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」熱膨張材料に加え、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という、次世代半導体への応用展開を望める材料の研究を行っている。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た。また、強磁性強誘電体に関しても、メモリデバイス化に必要なナノドット化の基礎技術を住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点において開発した。

1. 2025 年度の研究目的

① 巨大負熱膨張材料の社会実装と新物質開発

引きつづき日本材料技研と協同で、BNFO のさらなるラインナップ拡張を行う。広域動作品、微粒子品の販売開始を目標とする。Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Zn_xO₃ については、論文掲載と、PFM によるドメイン構造温度変化の観察を目指す。BiCoO₃ については、BiFeO₃ の負熱膨張化で実績のある、A, B サイト両置換を推進する。具体的には Bi への Ca 置換、Co への Ru, Ir, Zr 置換である。これによって、7%以上の体積収縮を実現したい。また、同様の構造を持つ Bi₂ZnVO₆ への電子ドーピングによる負熱膨張化を目指す。

② 強磁性強誘電体の磁化反転検出

電子線リソグラフィーを用いた BFCO 薄膜上へのリング電極の作製に注力する。形の整ったリングにすることで、分極反転に必要な電場を低減できると期待できる。また、Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Ru_{0.1}O₃ の薄膜化を行う。(110)配向 BFCO 薄膜における電場印加磁化反転の論文と、ナノドットの 180° 分極反転に伴う磁化反転の論文を掲載にこぎ着ける。

2. 2025 年度の研究成果

① 巨大負熱膨張材料の社会実装と新物質開発

2019 年に J. Am. Chem. Soc. に発表した、BNFO の Fe 置換量を増やすと高温での安定性が向上する知見を活かし、高耐熱グレードを 2 品目商品化した。日本材料技研からプレスリリースを行い、化学工業日報と PR TIMES で報道された。さらにバイズ最適化で組成探索を行った高温度域グレードもラインナップされた。

R5 年に報告した、共沈酸化同時法で調整した、高酸化状態アモルファス前駆体を高圧下で短時間熱処理する事で、BNFO の微粒子を得た研究が J. Am. Chem. Soc. に軽微な修正で掲載される見込みとなり、カバーアートの招待も受けた (2026 年 6 月に掲載、プレスリリース)。

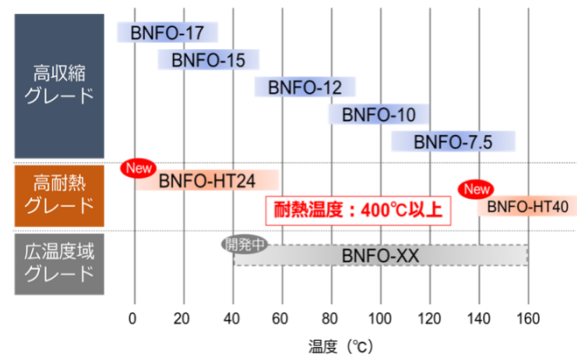


図 1: 拡充した BNFO のラインナップ

昨年度特許申請 (特願 2024-147412) した、Bi を Ca で、Fe を Ru, Ir または Zr で一部置換した BiFeO₃ の負熱膨張を、機械学習力場 (MLFF) を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションで再現することに成功した。実験的に観測された、Zr, Ru, Ir の順に負熱膨張発現温度 (強誘電転移温度) が低下する振る舞いが再現されたことから、この計算結果を加えたところ、論文が J. Am. Chem. Soc. に掲載され、プレスリリースを行った。

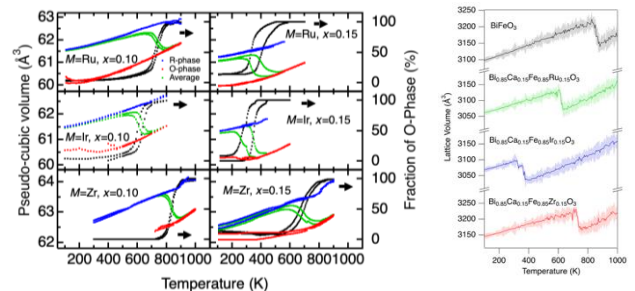


図 2: Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}M_xO₃ (M = Ru, Ir, Zr) の熱膨張特性

左図は低温相、高温相、平均の格子体積 (青・赤・緑のプロット)、高温相の分率 (黒のプロット) の実験値。右図は機械力学場 MD シミュレーションの結果

上記の、 BiFeO_3 の、 Bi^{3+} を Ca^{2+} で、 Fe^{3+} を Ru^{4+} 、 Ir^{4+} または Zr^{4+} で等量置換すると強誘電転移温度が低下し、負熱膨張が発現する、という結果に触発され、同じく強誘電-常誘電転移に伴う負熱膨張が期待される BiCoO_3 の Bi^{3+} を Ba^{2+} で、 Co^{3+} を Ru^{4+} で等量置換し、さらに Bi^{3+} への La^{3+} 置換も行った $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ が、8.26% という非鉛材料としては最大の体積収縮を示す負熱膨張材料である事を見いだした。ポスト BNFO となる可能性が大きい発見なので、Ru の他に Ir や Zr, W 置換でも負熱膨張が起こることを確認して、特許の申請を行った（特願 2025-163287）。さらに、 Sn^{4+} を用いた場合には 9.9% の体積収縮が起こることを見いだしている。転移温度を室温に近づけるべく、現在は、MLFF-MD シミュレーションとベイズ最適化を併用した組成探索を行っている。

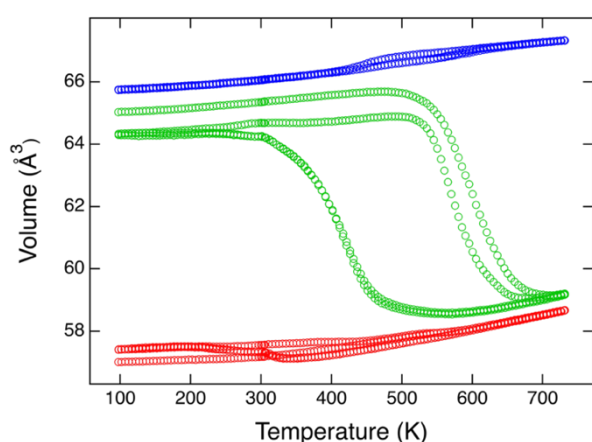


図 3 : $\text{Bi}_{0.775}\text{La}_{0.127}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ の熱膨張特性。

上記 $\text{Bi}_{0.775}\text{La}_{0.125}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ など、 BiCoO_3 ベースの負熱膨張物質は、低温から昇温して降温した際、最初の分率にまで低温相が回復しない。このことについて考察を行い、空間群 $P4mm$ の低温相と $Pbnm$ の高温相の間に部分群の関係がないために、昇降温を繰り返すことでドメインが微細化してしまう、というモデルを提案した。論文は現在投稿中である。

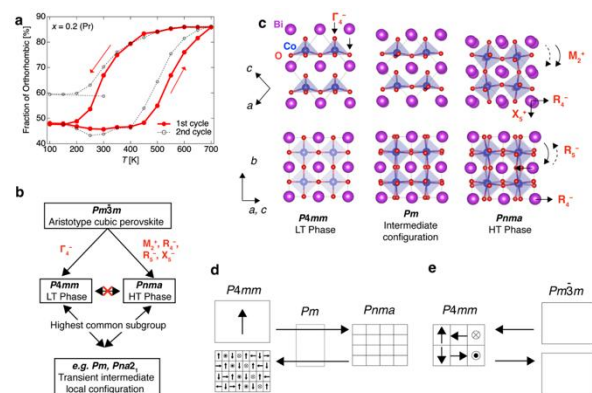


図 4 : $\text{Bi}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の熱膨張とドメイン変化に関する考察

負熱膨張物質の相分率変化や温度履歴を理解するには、ドメイン構造変化や核生成を調べる必要があることが明確に示された。その 1 つの方法として、1 粒子内の電子

密度や応力を反映して回折スポットの周りに現れるスペックルパターンからドメイン構造を再構築する、ブラッグコヒーレント回折イメージング (BCDI) を行っている。強誘電歪みが大きすぎる BiCoO_3 の前段階として、 c/a が PbTiO_3 と同程度の $\text{Bi}_{0.44}\text{La}_{0.06}\text{Na}_{0.5}\text{VO}_3$ の観察を行った。その結果、 c 軸方向に層状に積層した低温正方晶相と高温立方晶相が、昇温に伴ってその分率を変化させる様子を観察することに成功した。

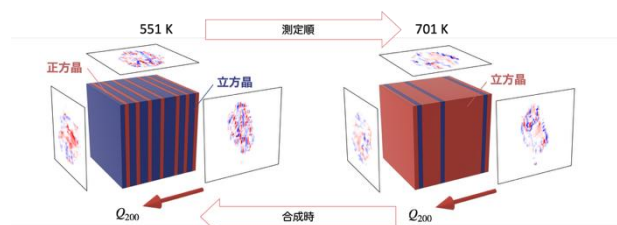


図 5 : BCDI で決定した、 $\text{Bi}_{0.44}\text{La}_{0.06}\text{Na}_{0.5}\text{VO}_3$ のドメイン構造温度変化。

強誘電転移型の負熱膨張材料では、極性の低温相と非極性の高温相が温度の関数として相分率を変化させながら共存する。上記のブラッグコヒーレント回折イメージングに加え、圧電応答顕微鏡を用いてドメイン観察ができるのではと期待して、室温で低温相。高温相がほぼ半分ずつの $\text{Bi}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{Fe}_{0.78}\text{Zr}_{0.22}\text{O}_3$ をターゲットに測定を行った。粉末の試料を銀ペーストで試料台に固定し、ラッピングフィルムで表面を研磨することで、PFM 観測に耐える平滑な試料を得ることに成功し、強誘電相と常誘電相の共存を確認した。さらに、電場印加で分極反転をした際に、常誘電相から強誘電相への電場誘起相転移が起こることも見いだした。

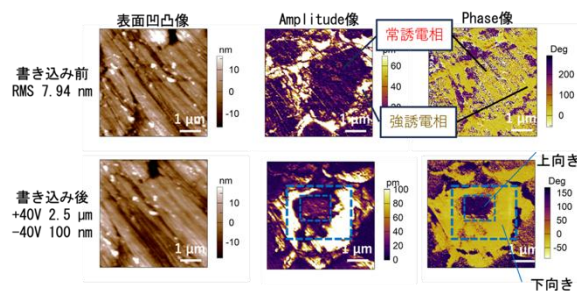


図 6 : $\text{Bi}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{Fe}_{0.78}\text{Zr}_{0.22}\text{O}_3$ の圧電応答顕微鏡 (PFM) 像

② 強磁性強誘電体の磁化反転検出

昨年度特許申請（特願 2024-1474130）した、Bi を Ca で、Fe を Ru または Ir 一部置換した BiFeO_3 の弱強磁性を第一原理計算で再現し、その計算結果を加えた結果、負熱膨張の結果と一緒にまとめた論文が J. Am. Chem. Soc. に掲載され、プレスリリースを行った。薄膜化も進めたが、室温では常誘電相になっており、低温実験を進めている。

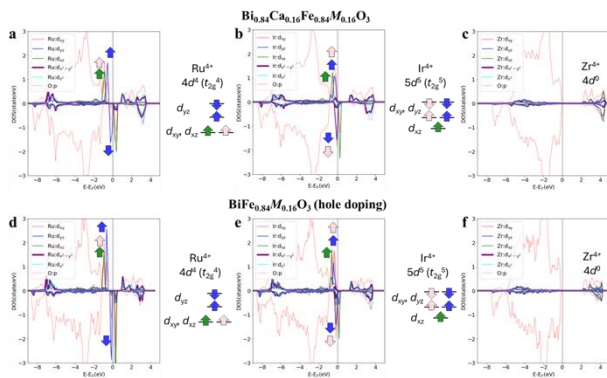


図 7 : $\text{Bi}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Fe}_{0.84}\text{M}_{0.16}\text{O}_3$ (a-c, $M = \text{Ru}, \text{Ir}$ and Zr) と $\text{BiFe}_{0.84}\text{M}_{0.16}\text{O}_3$ (d-f) の軌道分解状態密度

面内電場印加による面外磁化の反転を観測していた (110) 配向 BFCO 薄膜で、 109° 分極スイッチングに伴って磁化の反転が起こることを DFT 計算で再現した。この結果を追加して再投稿したところ、Advanced Materials に論文が掲載され、プレスリリースを行った。

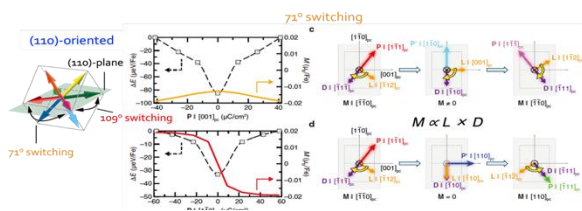
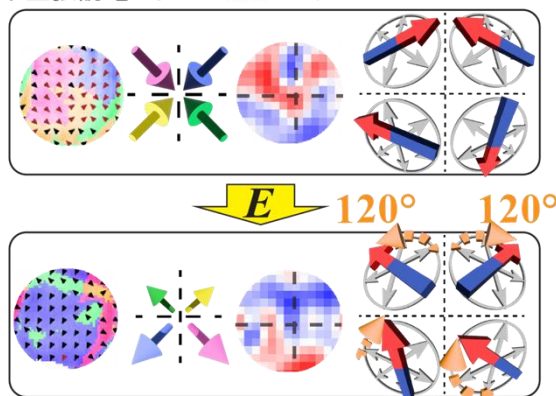


図 8 : (110) 配向 BFCO 薄膜における分極スイッチングと磁化の関係

ダイヤモンド NV センター磁気イメージングのデータを詳細に解析することで、PFM で観測されていた収束型強誘電トポロジカルドメイン構造から発散型強誘電トポロジカルドメイン構造からへの 180° 分極スイッチングに伴って、4 つの分域それぞれで磁化の方向が回転することを見いだした。この結果をまとめた論文は Science Advance に掲載され、プレスリリースを行った。

収束型強誘電トポロジカルドメイン



発散型強誘電トポロジカルドメイン 60° 120°

図 9 : 左から BFCO ナノドットの 3D PFM 像、分極方向の概念図、ダイヤモンド NV 像、そこから得られた各分域内の磁化の方向

電子技術部と共同で、HSQ マスクを用いて作製した直径 250nm の BFCO ナノドットで、トポロジカルドメイン構造の形成を確認し、電場印加による磁化反転を観察することに成功した。この結果は現在論文投稿中である。

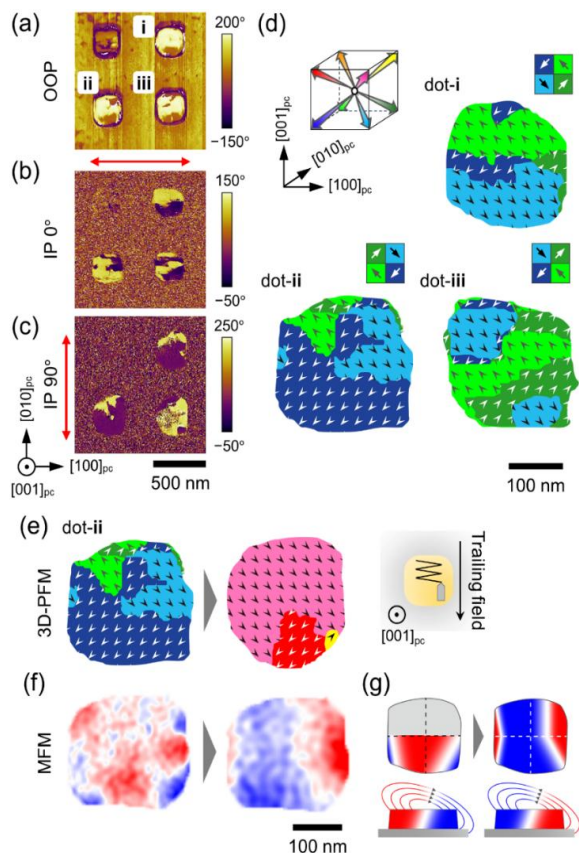


図 10 : HSQ マスクを用いて作製した直径 250nm のドットの PFM 像(a-c)と、そこから作製した 3D PFM 像(d)、電場印加前後の 3D PFM 像(e)と MFM 像(f)と、その概略図(g)

トポロジカルドメイン構造を持つナノドットにおいて、 180° スwitching で面外磁化が反転する事から、面内の電場印加でも同様の磁化反転が起こるのでは、と考えて、連続膜の上にリング状電極を作成する研究を行っている。BFCO/GdScO₃ (110) 薄膜上に金をスパッタし、AFM のチップを中心から外側へ、円を描きながらスキャンすることで金を削り取ることで直径 400 nm のリング状電極を作製した。昨年度の 800 nm から小さくすることで、分極反転に必要な電圧を 1/6 にすることができた。As grown では、GdScO₃ 表面の単斜晶歪みに由来するストライプ状の強誘電ドメインが PFM によって確認された。円の中心に PFM のカンチレバーを置き、そこから外周のリング状電極に向かって -10 V の電場を印加したところ、狙い通り湧き出し型のトポロジカルドメイン構造に変化した。さらに電場を反転したところ、吸い込み型のトポロジカルドメイン構造への変化が観測され、分極の面内成分が反転したことが確認された。これに伴い、MFM 像も As grown のストライプ状から -10 V で変化、さらに +10 V でコントラストの反転が観測され、面内電場

印加による磁化反転の確認に成功した。

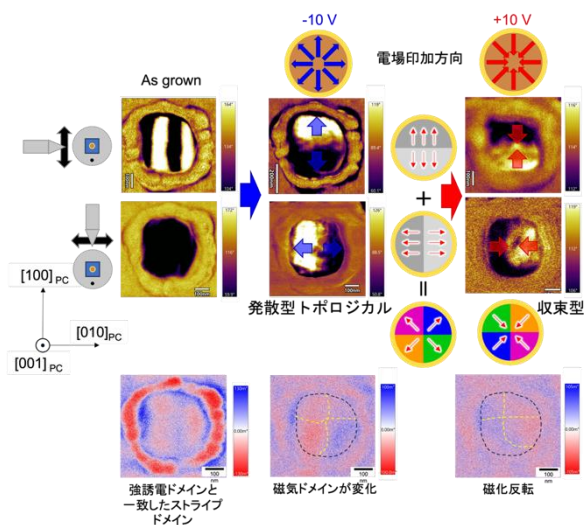


図 11：リング電極を用いた面内電場印加磁化反転

上記の結果を受けて、ダイヤモンドコート AFM カンチレバーを用いて、表面を任意の形状に切り出して微細加工する研究にも取り組んだ。試料は BFCO/SRO/GSO 薄膜で、400 nm 程度の 4 つのドット形状に切り出した後、下の 2 つのドットに面外のポーリングを行ったところ、電気分極に加え、磁気コントラストの反転が観測された。

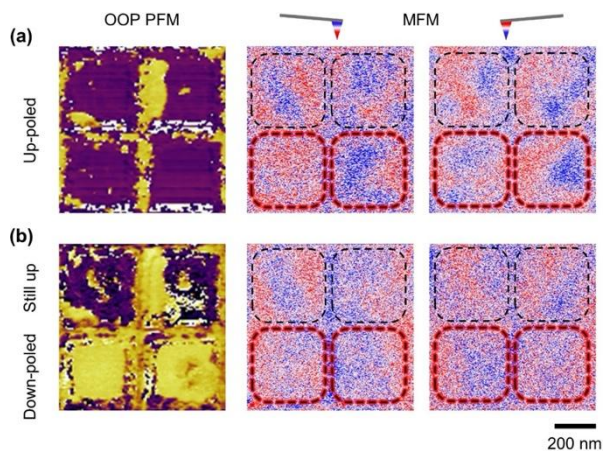


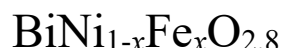
図 12：(a) 上向きポーリング後、(b) 下段のみ下向きポーリング後の、AFM リソグラフィ法ナノドットのドメイン構造。面直 PFM phase 像（左）および MFM 像（右）。各 2 枚の MFM 像は探針磁化方向を反転して測定された。

3. 今後の展望

BiCoO₃ への A-B サイト両置換による負熱膨張化の研究を加速させる。機械学習力場 MD シミュレーション・ベイズ最適化のマテリアルズインフォマティクス手法と、SPring-8 BL13XU の超高速放射光 X 線回折実験を組み合わせることで、効率的な組成探索を行い、室温近傍での 10% の体積収縮を目指す。この結果は直ちに日本材料技研へと技術移転される。また、同様の結晶構造を持つ Bi₂ZnVO₆ に対しても A-B サイト両置換による負熱膨張化を目指す。BiFeO₃ 系については高価な Ir⁴⁺ や Ru⁴⁺ の代わりに Mn⁴⁺ を使える目処が立ったので、水熱法での安価な合成を目指す。こちらは元々弱強磁性の賦与を目指して住友科学拠点で行った研究なので、住友化学への権利譲渡も検討する。

強磁性強誘電体に関しては、InSb ホールセンサーを用いて磁化反転を電氣的に検出する、プロトタイプメモリデバイスの動作実証に注力する。また、リング電極論文の掲載を目指す。さらに、ダイヤモンドコート AFM チップを用いて作成したナノドットの、ドメイン構造のサイズ依存性を詳しく調べたい。

特異な秩序を持つ新規アニオン欠損ペロブスカイト



次世代半導体用エコマテリアル 東グループ

西久保 匠

1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物は、構成元素の組み合わせによって、多様な結晶構造や、酸素イオン伝導性、二次元的な金属性、磁気抵抗効果などの特異な物理的・化学的性質を示すことから盛んに研究されている。このペロブスカイト化合物にアニオン欠損が導入されることで、B サイトカチオン周りの配位環境は八面体型 6 配位からピラミッド型 5 配位や四面体配位、平面四配位などに変化する。このように変化した BO_n 多面体が配列することでアニオン欠損が秩序化する。ブラウンミレライト構造や無限層構造では立方晶ペロブスカイト構造の(100)p に秩序化する。一方で、 $\text{SrCrO}_{2.8}$ や $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ 、 $\text{SrVO}_{2.2}\text{Nb}_{0.6}$ では BO_4 四面体と BO_6 八面体が[111]_p に互いに積層し、(111)_p に酸素欠損面を持つ¹⁻³。これらの物質は八面体配位層が 3 層、四面体配位層が 2 層積み重なった構造をとっているが、八面体配位層の数が 4 層の $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ ($X = \text{P}, \text{V}$) ($\text{BaNa}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{P}_{1/3}\text{O}_{2.67}$)や 2 層の $\text{AB}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, B = \text{Ta}, \text{Nb}$) ($A_{1/4}\square_{3/4}B_{1/2}V_{1/2}\text{O}_{2.75}$)、1 層の $\text{Na}_2\text{BaMnV}_2\text{O}_4$ といった類似構造の物質も報告されている⁴⁻⁶。

このような多彩な秩序構造を持つ化合物はペロブスカイトの A, B サイトの価数の和をとアニオンの価数を適切に調整することで得ることができる。そこで本研究ではこのような物質を合成するために A サイトが Bi である化合物に着目した。Bi や Pb はバレンススキッピングイオンと呼ばれ $6s^0$ (Bi^{5+} , Pb^{4+})と $6s^2$ (Bi^{3+} , Pb^{2+})を取るが $6s^1$ (Bi^{4+} , Pb^{3+})を取らないといった性質を持つ。さらに $6s$ 軌道の深さは第 4 周期遷移金属元素の $3d$ 軌道と近く、Bi, Pb を A サイト、遷移金属元素を B サイトに持つペロブスカイト化合物の各サイトの価数は $3d$ 軌道の深さの順、すなわち周期表の順に系統的に変化する。 BiMO_3 では BiVO_3 , BiCrO_3 , BiMnO_3 , BiFeO_3 , BiCoO_3 は $\text{Bi}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ 、 BiNiO_3 では $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ をとる。 PbMO_3 では PbTiO_3 と PbVO_3 は $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ であるが、 PbCrO_3 と PbCoO_3 は、それぞれ $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ で PbNiO_3 は $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ である⁷⁻¹³。このように Bi や Pb は電荷不均化を起こしながら平均の価数を変化していくため酸素欠損を導入した際に今まで見られなかった電荷秩序・結晶構造が得られることが期待される。

このような着想を検証する母物質として BiNiO_3 を選択した。 BiNiO_3 は 6 GPa の高圧力下で合成されるペロブ

スカイト型化合物で、常圧で $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な電荷分布を持ち、 Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状に秩序した 2 つの Bi サイトが存在する三斜晶(*P*-1)をとる¹³。およそ 3 GPa 以上の圧力印加により Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起き、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態へと変化する、 Bi^{3+} と Bi^{5+} の電荷秩序が融けることで Bi サイトが 1 つの斜方晶(*Pbnm*)への構造相転移を伴う。さらに、Ni が 2+ から 3+ となることで、ペロブスカイト構造の骨格をなす NiO_6 八面体が収縮し、およそ 3% もの巨大な体積の収縮が起きる¹⁴。Bi の一部を 3 価のランタノイド¹⁵、または Ni の一部を Fe^{3+} で置換すると^{16,17}、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態が安定化されるため、昇温によって Bi-Ni 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、なだらかに起きるため、両相の分率の重みを付けた平均格子体積が連続的に収縮する負熱膨張が発現する。 $x > 0.25$ では Bi の電荷不均化と極性を併せ持つ菱面体晶相が出現し、2 つのメカニズムで負熱膨張を起こす¹¹。本報告では、この特異な相転移と電荷の柔軟性を示す $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ に対し、トポケミカルなアニオン制御を施すことで得られた $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ の特異な電荷秩序・酸素欠損秩序について詳細を述べる。

2. 実験手法

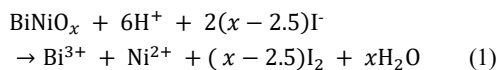
Bi_2O_3 、金属 Ni と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を化学両論比で秤量し、濃硝酸に投入した。溶液を 373 K で十分に攪拌後、973 K で 12 時間加熱することで蒸発乾固させた。このようにして得られた前駆体に 20 wt% の KClO_4 を酸化剤として混合した後に、Au カプセルに封入し高圧セルに導入、キュービクアンビル型高圧装置を用いて 6 GPa 1273 K で 30 分間高圧高温処理をした。得られた試料は残存する KCl を除去するために水洗しよく粉砕した。得られた粉末の熱重量分析(TG)により酸素の脱離する温度と脱離量を決定した。 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ の合成は $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ を 300°C で 12 時間加熱することで行った。得られた試料の酸素量決定のためヨードメトリーを行った。14 mg の試料を、過剰量の塩化カリウム (KI) とともに濃度 10% の塩酸に溶解させ、窒素ガスのバブリングと攪拌を行いながら 5 mM のチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下し電位差滴定をした。また、構造決定のため、第二光調波発生(SHG)での中心対称性の有無を確認し、

SPring-8 BL02B2 での放射光 X 線回折実験により得られたパターンのリートベルト解析を行った。Bi 及び Ni の価数を評価するために SPring-8 の BL09XU での硬 X 線光電子分光 (HAXPES) と BL27SU での軟 X 線吸収分光 (XAS) を行った。

3. 結果と考察

(1) $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ の合成と酸素量の検討

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の昇温下での放射光 X 線回折を測定したところ、350 K までに負熱膨張の由来である三斜晶から斜方晶の相転移が起こり、その後 700 K に向かうにつれて別の相になることが明らかになった。(図 1) 実験室で合成を試みたところ、この相は 350°C12 時間の加熱で得られた。合成時と同様の条件で TG を測定したところ、350°C で $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ まで、500°C までに Bi^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} になるまで酸素が脱離することが明らかになった(図 2 (a))。300°C で 12 時間加熱することで得られた試料のヨードメトリーにより酸素量を調査した。今回のヨードメトリーの全反応式は以下の式(1)のように表せる。



ヨードメトリーで得られた E - V 曲線をシグモイドでフィッティングし、その変曲点を滴定の終点とした。図 2(b) にその結果を示す。終点を示すためにフィッティング関数の $-dE/dV$ をともにプロットしている。 $x=2.7848$ に対応する点で終点を迎えることから TG の結果と同様、得られた相は $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ であると結論づけられる。

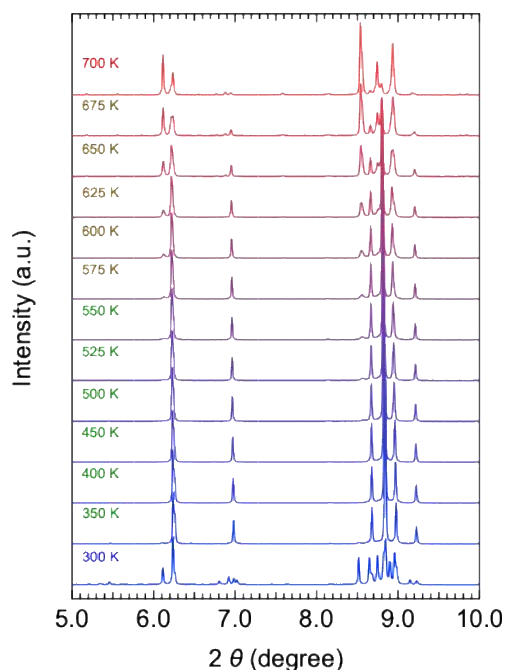


図 1 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の昇温下放射光 X 線回折パターン

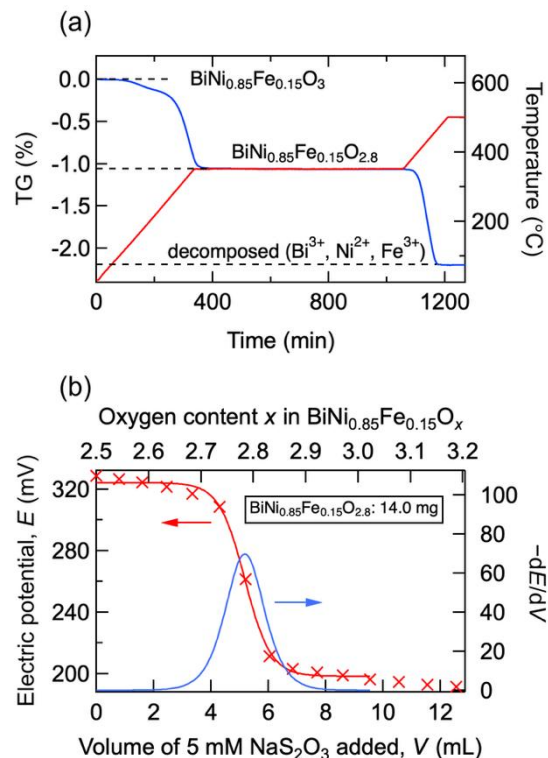


図 2 (a) TG による $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の酸素脱離観察

(b) ヨードメトリーによる $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_x$ の酸素量決定

(2) 構造と電荷分布の解明

放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析の結果、空間群 $P2/c$ もしくは Pc であることがわかった。(図 3(a)) これらは消滅則から SHG 測定の結果、レーザー強度の 2 乗に比例する 2 倍波が観測されたため対称中心がないことが示され、空間群は Pc と結論づけられる。(図 3(b)) 得られた構造は稜共有層と頂点共有層が擬立方晶の $[111]_{pc}$ 方向に沿って秩序化している。構造を見るとユニットセル内に稜共有した八面体の頂点が 4 箇所あるが、それらは 2 つの稜共有八面体のペアである。ユニットセル内に酸素原子は 30 個あり、2 箇所の頂点が酸素を共有し稜共有となることで 28 個となることで $\text{ABO}_{2.8}$ の組成比となる。これは頂点共有から稜共有になることで現れる、全く新しい酸素欠損秩序構造である。ボンドバレンスサムを計算すると、稜共有層は Bi^{5+} , Ni^{3+} 、頂点共有層は Bi^{3+} , Ni^{2+} であると示唆される。(図 4)

$\text{Bi}4f$ の HAXPES スペクトルを見ると $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ も BiNiO_3 同様、 Bi^{3+} と Bi^{5+} の 2 成分ある非対称なピークとなることがわかる。スクリーニング効果により高 Binding energy 側が Bi^{3+} 、低 Binding energy 側が Bi^{5+} である。これらのピークをガウス関数でフィッティングし各成分の面積比率を求めることで価数を決定した。 BiNiO_3 の $\text{Bi}^{3+}:\text{Bi}^{5+}$ を 1:1 とし 3 価と 5 価の比率求めると Bi の平均価数は 3.46+ となり構造解析で予想される $\text{Bi}^{3+}_{0.8}\text{Bi}^{5+}_{0.2}\text{Ni}^{2+}_{0.6}(\text{Ni,Fe})^{3+}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ と合致した。(図 5(a)) また、Ni L 端の XAS スペクトルを BiNiO_3 (Ni^{2+}), $\text{BiNi}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_3$

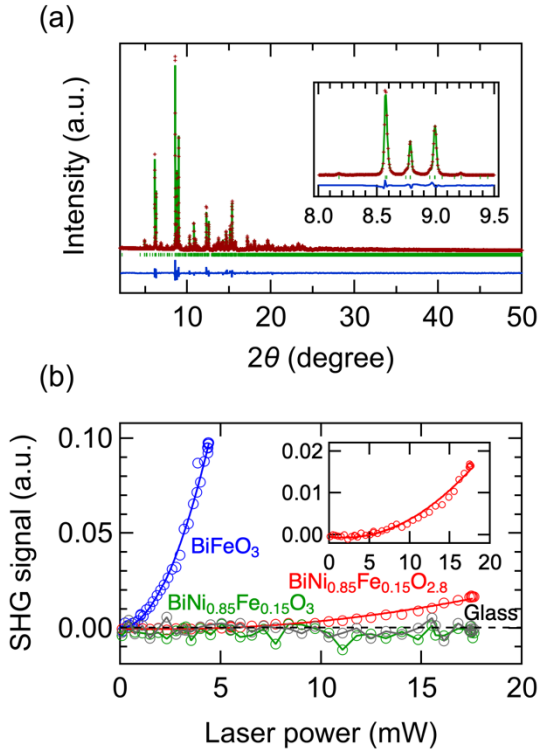


図 3 (a) $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{2.8}$ の放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析結果
(b) SHG による対称中心の有無の確認

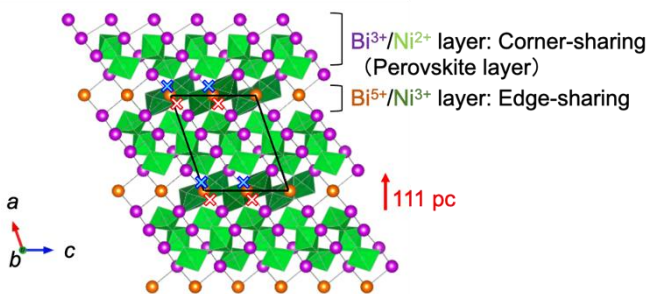


図 4 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{2.8}$ の結晶構造。黄緑、濃緑は Ni^{2+} , Ni^{3+} 、紫、黄は Bi^{3+} , Bi^{5+} を示す。×印は稜共有八面体の頂点を示し、ユニットセル内に 4 箇所存在する。

(Ni^{3+}) と比較すると両者の足し合わせのような形状が見られた。上述の価数から予想される Ni^{2+} と Ni^{3+} の比は Fe が 3+ であるとする 0.6:0.25 となることから、同比で足し合わせたスペクトルを重ねて示すと、見事にスペクトルが一致した。(図 5(b)) 以上から還元により得られた相は、結晶学的・分光学的観点の両者から電荷と酸素欠損の両者が秩序化した $\text{Bi}^{3+}_{0.8}\text{Bi}^{5+}_{0.2}\text{Ni}^{2+}_{0.6}(\text{Ni,Fe})^{3+}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ であることが示された。

この秩序構造が現れる理由を考察する。前述の通り、Bi の 6s 軌道は Ni の 3d 軌道と近い深さにある。そのため、

BiNiO_3 では Bi が 3+ と 5+ に不均化し、Fe を一部置換した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ では温度変化により Bi と Ni の間で電荷移動が起こる。 BiNiO_3 の Ni サイトへの Fe^{3+} の導入も酸素欠損の導入も Bi もしくは Ni への電子ドーピングとなることは同一である。そのため、適切な電子ドーピング(酸素欠損の導入)によって Bi の 6s と Ni の 3d の深さが変化し、この特異な電荷秩序が安定化したと考えられる。

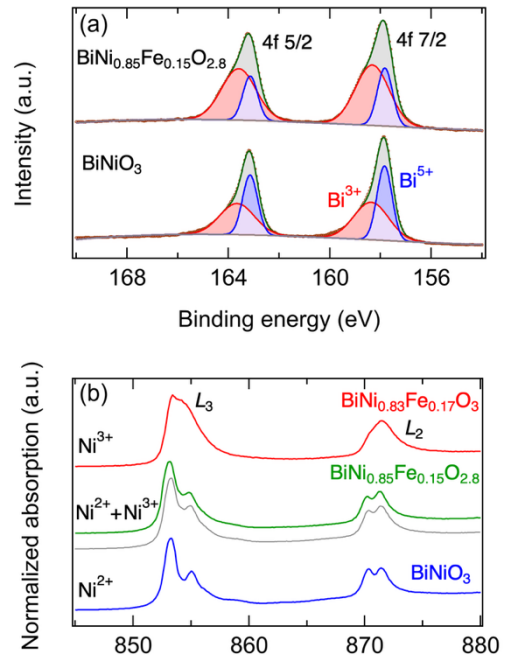


図 5 分光実験による価数の決定

(a) Bif HAXPES スペクトル。赤、青は Bi^{3+} , Bi^{5+} を示す。

(b) Ni L 端 XAS スペクトル。青、緑、赤はそれぞれ BiNiO_3 (Ni^{2+}), $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{2.8}$, $\text{BiNi}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_3$ (Ni^{3+}) のものであり、灰色は BiNiO_3 (Ni^{2+}), $\text{BiNi}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_3$ (Ni^{3+}) のものを 0.6:0.25 の比で足し合わせたものである。

3. 結論と今後の展望

本研究では $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ に対し、アニオン制御を施すことで特異な電荷秩序・酸素欠損秩序をもつ $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ を合成した。構造的・分光学的解析から、本物質は $[111]_{\text{pc}}$ に秩序化した稜共有層・頂点共有層の積層構造を持つことで酸素欠損が秩序化し、 $\text{Bi}^{3+}_{0.8}\text{Bi}^{5+}_{0.2}\text{Ni}^{2+}_{0.6}(\text{Ni,Fe})^{3+}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ というきわめて特異な電荷秩序をもつ極性単斜晶相(空間群 Pc)であることを明らかにした。単結晶育成などによる本物質の 2 次元的な高価数面での物性測定とともに、常圧では準安定となる高圧相の適切な還元により新たな相を得るこの手法の他の物質への適応が期待される。

【参考文献】

1. Arévalo-López, A. M. *et al.* ‘Hard-soft’ synthesis of $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ superstructure phases. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012, *51*, 10791–10794.
2. Arévalo-López, A. M., Sher, F., Farnham, J., Watson, A. J. & Attfield, J. P., Cation, vacancy, and spin ordered 15R-superstructures in $\text{Sr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-y}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) perovskites. *Chem. Mater.*, 2013, *25*, 2346–2351.
3. Yamamoto, T. *et al.* Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides. *Nat. Commun.*, 2020, *11*, 1–8.
4. Kuang, X., Claridge, J. B., Price, T., Iddles, D. M. & Rosseinsky, M. J. Isolation of two-dimensional 2:1 cation-ordered perovskite units by anion vacancy ordering in $\text{Ba}_6\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$. *Inorg. Chem.*, 2008, *47*, 8444–8450.
5. Paidi, A. K., Jaschin, P. W., Varma, K. B. R. & Vidyasagar, K. Syntheses and Characterization of $\text{AM}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $M = \text{Nb}, \text{Ta}$) Vanadates with Centrosymmetric and Noncentrosymmetric Structures. *Inorg. Chem.* 2017, *56*, 12631–12640.
6. Nikolova, R. & Kostov-Kytin, V. Crystal chemistry of ‘glaserite’ type compounds. *Bulg. Chem. Commun.* 2023, *45*, 418–426.
7. Belik, A. A.; Azuma, M.; Saito, T.; Shimakawa, Y.; Takano, M. Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO_3 , a New Member of PbTiO_3 Family. *Chem. Mater.* 2005, *17*, 269–273.
8. 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_3 . *Chemistry of materials* 2004, *16*, 3267–3273.
9. Yu, R.; Hojo, H.; Watanuki, T.; Mizumaki, M.; Mizokawa, T.; Oka, K.; Kim, H.; Machida, A.; Sakaki, K.; Nakamura, Y.; Agui, A.; Mori, D.; Inaguma, Y.; Schlipf, M.; Rushchanskii, K. Z.; Ležaić, M.; Matsuda, M.; Ma, J.; Calder, S.; Isobe, M.; Ikuhara, Y.; Azuma, M. Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb–Cr Charge Transfer in PbCrO_3 as the Origin of Volume Collapse. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137*, 12719–12728.
10. Ye, X.; Zhao, J.; Das, H.; Sheptyakov, D.; Yang, J.; Sakai, Y.; Hojo, H.; Liu, Z.; Zhou, L.; Cao, L.; Nishikubo, T.; Wakazaki, S.; Dong, C.; Wang, X.; Hu, Z.; Lin, H.-J.; Chen, C.-T.; Sahle, C.; Efiminko, A.; Cao, H.; Calder, S.; Mibu, K.; Kenzelmann, M.; Tjeng, L. H.; Yu, R.; Azuma, M.; Jin, C.; Long, Y. Observation of Novel Charge Ordering and Spin Reorientation in Perovskite Oxide PbFeO_3 . *Nature Communications* 2021, *12*, 1917.
11. Sakai, Y.; Yang, J.; Yu, R.; Hojo, H.; Yamada, I.; Miao, P.; Lee, S.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Ležaić, M.; Bihlmayer, G.; Mizumaki, M.; Komiyama, J.; Mizokawa, T.; Yamamoto, H.; Nishikubo, T.; Hattori, Y.; Oka, K.; Yin, Y.; Dai, J.; Li, W.; Ueda, S.; Aimi, A.; Mori, D.; Inaguma, Y.; Hu, Z.; Uozumi, T.; Jin, C.; Long, Y.; Azuma, M. A-Site and B-Site Charge Orderings in an s–d Level Controlled Perovskite Oxide PbCoO_3 . *J. Am. Chem. Soc.* 2017, *139*, 4574–4581.
12. Inaguma, Y.; Tanaka, K.; Tsuchiya, T.; Mori, D.; Katsumata, T.; Ohba, T.; Hiraki, K.; Takahashi, T.; Saitoh, H. Synthesis, Structural Transformation, Thermal Stability, Valence State, and Magnetic and Electronic Properties of PbNiO_3 with Perovskite- and LiNbO_3 -Type Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 16920–16929.
13. Ishiwata, S.; Azuma, M.; Takano, M.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M.; Kato, K. High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of a New Ni (II) Perovskite BiNiO_3 . *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 3733–3737.
14. 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_3 Induced by Intermetallic Charge Transfer. *Nat. Commun.* 2011, *2*, 347.
15. Oka, K.; Mizumaki, M.; Sakaguchi, C.; Sinclair, A.; Ritter, C.; Attfield, J. P.; Azuma, M. Intermetallic Charge-Transfer Transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ as the Origin of the Colossal Negative Thermal Expansion. *Phys. Rev. B* 2013, *88*, 014112.
16. Nabetani, K.; Muramatsu, Y.; Oka, K.; Nakano, K.; Hojo, H.; Mizumaki, M.; Agui, A.; Higo, Y.; Hayashi, N.; Takano, M.; Azuma, M. Suppression of Temperature Hysteresis in Negative Thermal Expansion Compound $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and Zero-Thermal Expansion Composite.

Appl. Phys. Lett. 2015, *106*, 061912.

17. Nishikubo, T.; Sakai, Y.; Oka, K.; Watanuki, T.; Machida, A.; Mizumaki, M.; Maebayashi, K.; Imai, T.; Ogata, T.; Yokoyama, K.; Okimoto, Y.; Koshihara, S.; Hojo, H.; Mizokawa, T.; Azuma, M. Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar–Nonpolar Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, *141*, 19397–19403.

Computational Modeling of Thermal Expansion and Its Impact on Functional Properties

次世代半導体用エコマテリアル 東グループ

Hena Das (ヘナダス)

1. INTRODUCTION

Modern electronic and energy devices operate under increasingly demanding thermal conditions. Thermal mismatch between different material components generates internal stresses, cracks, delamination, and progressive degradation, ultimately limiting device reliability and lifetime [1 - 3]. Consequently, designing materials with tailored thermal expansion has become a major challenge for advanced technologies, including microelectronics, energy conversion systems, and aerospace components.

Negative thermal expansion (NTE) materials provide an attractive strategy for compensating the positive thermal expansion (PTE) of conventional materials, enabling the fabrication of composites with near-zero or tailored thermal expansion. Despite significant progress in understanding NTE mechanisms over the past decades [4–6], several major challenges remain. Most known NTE materials exhibit narrow operating temperature ranges, contain toxic or scarce elements, possess limited chemical or mechanical stability, or show poor compatibility with polymer-based composite systems. Consequently, the discovery and design of robust, environmentally benign NTE materials with broad thermal stability remain important scientific and technological challenges.

Current theoretical and computational approaches for studying NTE rely heavily on the quasiharmonic approximation (QHA), which neglects strong anharmonic effects and breaks down near structural phase transitions and in high-temperature dynamically unstable phases. Since phase transitions, lattice dynamics, defects, and chemical disorder often govern NTE behavior [5, 7 - 12], understanding their

interplay is essential for developing predictive theories.

Our research aims to (1) elucidate the mechanisms of NTE near phase transitions, emphasizing anharmonic lattice dynamics, defects, and high-entropy chemistry; (2) benchmark and develop computational approaches beyond the QHA; and (3) perform high-throughput screening to discover thermodynamically stable NTE materials. Our long-term goal is to establish predictive computational design strategies for technologically relevant NTE materials and accelerate their practical implementation.

2. RESEARCH METHOD

To achieve the project objectives, we combine first-principles density functional theory (DFT) calculations with complementary atomistic and statistical approaches.

(1) Molecular dynamics (MD) simulations [13 - 15]. inherently capture lattice anharmonicity at finite temperatures, enabling the investigation of phase transitions, thermal expansion, and finite-temperature lattice dynamics. The anharmonic lattice model [16] is employed to extract the temperature dependence of phonon frequencies and Grüneisen parameters.

(2) Cluster expansion (CE) method [17,18] is used to construct effective anharmonic vibrational Hamiltonians for complex oxides, providing an efficient description of lattice energetics, structural disorder, and finite-temperature thermodynamic properties.

(3) Machine-learned force fields (MLFFs) [19 - 21], to overcome the computational cost of ab initio molecular dynamics and material-specific CE Hamiltonians, machine-learned interatomic potentials

are trained on DFT datasets of relaxed and thermally perturbed structures. These models enable accurate large-scale simulations and high-throughput screening of candidate NTE materials.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

(1) NTE in Ca_2RuO_4 type materials

Ca_2RuO_4 -type layered Ruddlesden–Popper oxides exhibit strong coupling among lattice, orbital, electronic, and magnetic degrees of freedom, leading to metal–insulator transitions, orbital ordering, and colossal negative thermal expansion (NTE) [22 - 24]. Their exceptional sensitivity to octahedral distortions makes them an ideal model system for investigating phase-transition-driven NTE.

During this project, we elucidated the microscopic origin of the colossal uniaxial NTE in Ca_2RuO_4 by combining *ab initio* molecular dynamics (AIMD), normal-mode decomposition, and an anharmonic Grüneisen framework [24]. Unlike the QHA, the proposed methodology explicitly captures temperature-dependent phonon renormalization and successfully reproduces the pronounced NTE along the **b** axis near the metal - insulator transition (MIT). We demonstrate that the NTE originates from the cooperative effects of elastic anisotropy and low-frequency anharmonic phonons with negative Grüneisen parameters. Furthermore, octahedral tilts, rotations, and antipolar Ca displacements collectively control the RuO_6 distortions responsible for the coupled structural and electronic transition.

We continue focusing on improving predictions of the transition temperature by investigating the impact of electron-electron correlation, spin–orbit coupling, and oxygen non-stoichiometry, while extending the methodology to other correlated oxides exhibiting coupled structural, electronic, and thermal anomalies.

Direct AIMD simulations combined with

dynamical mean-field theory (DMFT) remain computationally prohibitive for systems of this complexity. To overcome this limitation, we performed MD simulations within the DFT+ U framework over a range of Hubbard U values, followed by detailed electronic structure calculations using DMFT. We found that the MIT temperature is highly sensitive to the choice of U , as shown in Figure 1. Optimizing this parameter significantly improved agreement with experimental observations [8, 22] and, importantly, enabled the reproduction of the crystallographic negative thermal expansion in the insulating phase (see Figure 1), which was not captured in our previous study [23].

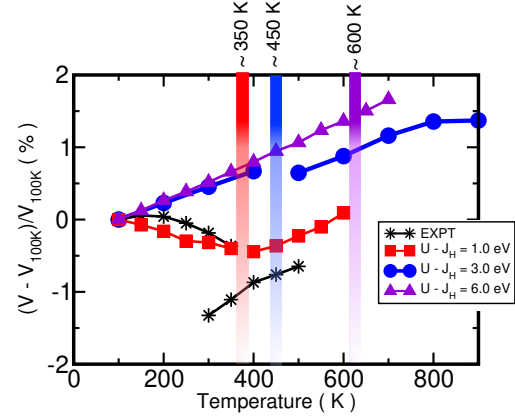


Figure 1 Comparison of the temperature-dependent unit-cell volume of Ca_2RuO_4 obtained from AIMD simulations using different Hubbard U values with experimental data from Ref. [22].

These results provide new insights into the interplay between electron correlations, lattice dynamics, and structural distortions. A comprehensive analysis of the electron–lattice coupling mechanism is currently underway and will be reported in a forthcoming publication.

(2) Bi- and Pb-Based Functional Perovskite Oxides

Bi- and Pb-based transition-metal perovskite oxides exhibit strong coupling among charge, spin, orbital, and lattice degrees of freedom, giving rise to diverse functionalities including ferroelectricity, multiferroicity, magnetoelectric coupling, pressure-

induced phase transitions, and negative thermal expansion (NTE) [5]. The stereo-chemically active $6s^2$ lone pairs of Bi^{3+} and Pb^{2+} , together with their valence-skipping behavior, drive pronounced structural distortions and electronic instabilities. High-pressure synthesis further expands the accessible compositional space, enabling metastable phases with novel functional properties. Our research employs first-principles and atomistic modeling to understand and predict the structure–property relationships in these materials.

As part of this effort, we established a theoretical framework for the magnetoelectric switching mechanism in (110)-oriented Co-substituted BiFeO_3 thin films [24]. Combining DFT+ U , nudged elastic band (NEB) calculations, and symmetry analysis, we identified the lowest-energy ferroelectric switching pathways and demonstrated that only the 109° in-plane polarization switching enables deterministic reversal of the out-of-plane ferromagnetic moment through the evolution of the Dzyaloshinskii - Moriya interaction. The calculations further quantified the switching energy barriers, clarified the role of epitaxial strain, and provided theoretical support for the experimentally observed electric-field-driven magnetization reversal.

(2)-1 NTE in ferroelectric PbTiO_3 type systems

PbTiO_3 is a prototypical ferroelectric exhibiting pronounced negative thermal expansion (NTE) and serves as a model system for understanding polarization–lattice coupling [25]. Although previous studies based on the QHA, AIMD, and parameter-free DFT thermodynamics have provided valuable insights, failed to reproduce and explain the experimental thermal expansion across the ferroelectric–paraelectric phase transition [26 - 28]. This highlights the need for computational approaches capable of accurately describing finite-temperature anharmonicity and phase-transition dynamics.

To address these limitations, we have initiated the development of machine-learned force fields (MLFFs) for large-scale finite-temperature simulations. Using PbTiO_3 as a benchmark system, we performed a comparative assessment of On-the-Fly [19 -20] and MACE-based MLFFs [20]. Both approaches show encouraging agreement with DFT results and experimental data, demonstrating their potential for accurately predicting thermal expansion and phase-transition behavior in ferroelectric NTE materials.

A ML interatomic potential was developed using a training dataset comprising approximately 1500 - 2000 DFT-generated distorted configurations of

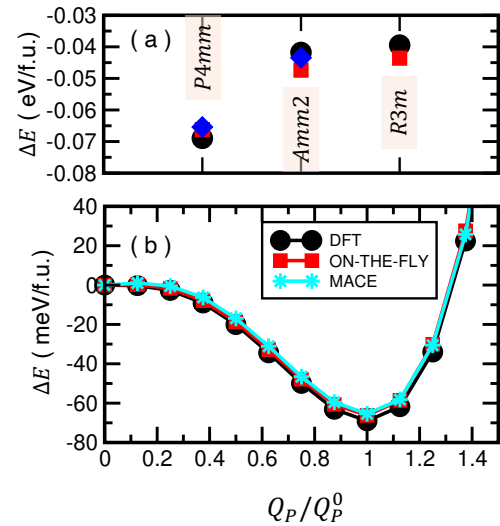


Figure 2 (a) Relative energies of the polar phases of PbTiO_3 with respect to the cubic $Pm\bar{3}m$ structure. (b) Energy profile of the ferroelectric $P4mm$ phase as a function of the polar distortion amplitude, referenced to the cubic phase.

PbTiO_3 . As shown in Figure 2, the ML potential accurately reproduces the relative energies of the various polar phases with respect to the cubic phase, with deviations below 5 meV from the DFT reference data. The agreement (energies and phonons) demonstrates that the ML potential faithfully captures the underlying potential energy surface, providing a reliable foundation for large-scale finite-temperature MD simulations of thermal expansion and FE phase transitions.

The ML based MD simulations successfully reproduce the essential thermodynamic behavior of PbTiO_3 , as summarized in Figure 3. Although the FE $\rightarrow$ PE transition temperature is underestimated (~ 650 K), the simulations capture the characteristic thermal expansion in both phases, the first-order nature of the phase transition, and the volumetric NTE in the FE

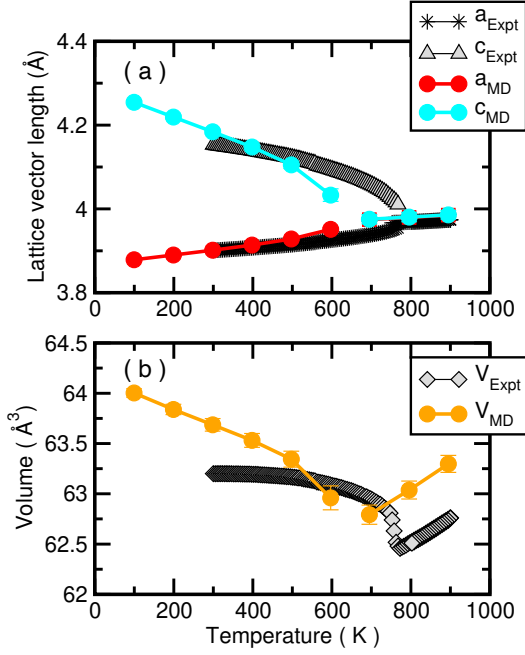


Figure 3 Comparison of the temperature dependence of the calculated lattice parameters (a) and unit-cell volume (b) of PbTiO_3 from MD simulations with experimental measurements from the Azuma-Lab (Institute of Science Tokyo).

phase. These results demonstrate that the ML potential accurately describes the finite-temperature free-energy landscape governing the structural transition. Ongoing work is focused on elucidating the microscopic origin of the NTE by determining whether it is governed solely by elastic anisotropy [18] or whether anomalous anharmonic phonon behavior also makes a significant contribution.

The developed machine-learning framework is being extended to BaTiO_3 , PbVO_3 , and related ferroelectric perovskites to establish a unified understanding of thermal expansion and phase-

transition mechanisms. Future efforts will focus on identifying materials exhibiting isotropic negative thermal expansion in cubic phases, which are particularly attractive for technological applications.

(2)-2 Charge Ordering and Spin Reorientation in PbFeO_3

Our investigations established the microscopic origin of the unusual magnetic behavior of PbFeO_3 [29]. We

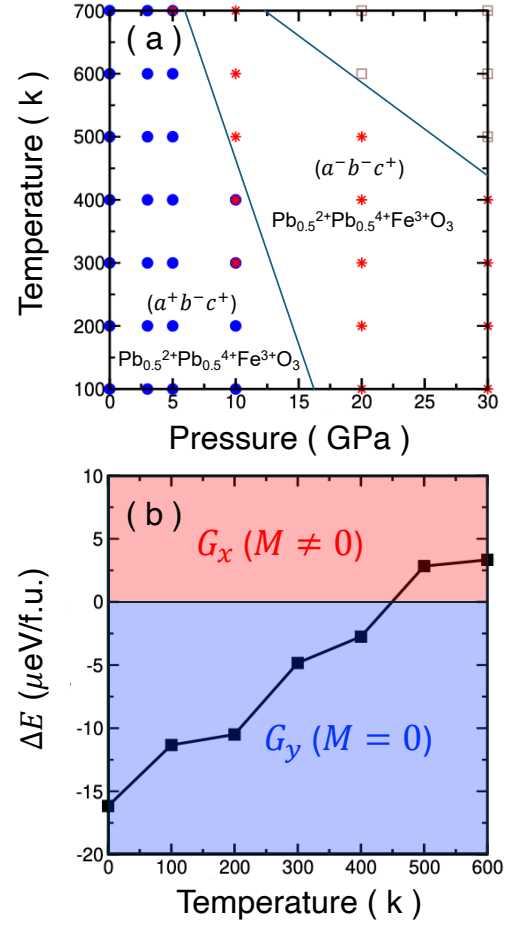


Figure 4 (a) Calculated temperature–pressure phase diagram of PbFeO_3 , showing the stability regions of the structural phases. (b) Calculated magnetic phase diagram as a function of temperature. G_x and G_y denote G-type antiferromagnetic ordering with Fe spins aligned along the x - and y -directions, respectively. demonstrated that the long-range $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ charge ordering creates two crystallographically distinct Fe^{3+} sublattices with competing magnetic anisotropies, giving rise to the high-temperature spin reorientation transition in the absence of magnetic ions on the A site.

Furthermore, our pressure-dependent DFT calculations revealed that the high-pressure phase transition is driven by a reconstruction of the FeO_6 octahedral rotation pattern, $\mathbf{a}^+\mathbf{b}^-\mathbf{c}^+ \rightarrow \mathbf{a}^-\mathbf{b}^-\mathbf{c}^+$, accompanied by the collapse of long-range Pb charge ordering into a glassy $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ distribution, rather than by the anticipated Pb - Fe charge-transfer-induced MIT [30]. These results highlight the dominant role of lattice instabilities and octahedral connectivity in governing the structural, magnetic, and electronic responses of PbFeO_3 under external stimuli.

Building on our previous first-principles studies, we carried AIMD simulations to investigate the finite-temperature structural evolution of PbFeO_3 , as summarized in Figure 4. The simulations reveal that both temperature and pressure induce structural phase transitions driven primarily by $\mathbf{a}^+\mathbf{b}^-\mathbf{c}^+ \rightarrow \mathbf{a}^-\mathbf{b}^-\mathbf{c}^+$ phase change, rather than by the charge-transfer-induced MIT (Figure 4a). Furthermore, spin-orbit-coupled electronic structure calculations demonstrate that subtle lattice distortions modify the competing magnetic anisotropies of the two Fe sublattices, thereby driving the spin reorientation transition, $\mathbf{M} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{M} \neq \mathbf{0}$ (Figure 4b). These findings establish a direct coupling between charge ordering in the Pb sublattice, octahedral distortions, and magnetic anisotropy, providing a new strategy for controlling magnetic phase transitions through manipulation of A-site charge order.

(2)-3 Competing phases in PbMnO_3

The crystal structure and electronic ground state of perovskite PbMnO_3 remain controversial, with multiple experimental studies reporting different structural models and no consensus emerging to date [31, 32]. Our investigations reveal that the Mn valence state, and consequently the crystal structure, is highly sensitive to the treatment of electron-electron correlations, as shown in Figure 5. Hybrid-functional (HSE) calculations predict two nearly degenerate

insulating monoclinic Jahn–Teller distorted phases with distinct MnO_6 octahedral rotation patterns and columnar $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ charge order pattern, $\mathbf{a}^-\mathbf{b}^-\mathbf{c}^+$ and $\mathbf{a}^+\mathbf{b}^+\mathbf{c}^-$, in agreement with the experimentally observed insulating behavior [31, 32]. The small energy difference, ~ 1 meV/f.u., between these competing phases suggests that thermal fluctuations and external pressure may stabilize a mixed-phase state, giving rise to an average tetragonal structure, as proposed in previous experimental studies. Current efforts focus on finite-temperature simulations to clarify the structural evolution and phase stability of PbMnO_3 under realistic thermodynamic conditions.

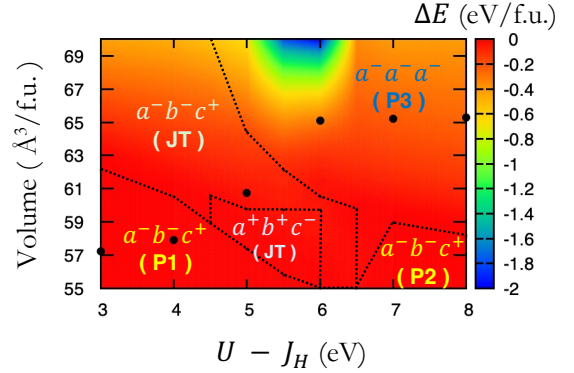


Figure 5 Computed volume – $(U - J_H)$ phase diagram for PbMnO_3 . P1, P2 and P3 phases correspond to $Pbnm$ ($\text{Pb}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$), $Pbnm$ ($\text{Pb}^{4+}\text{Mn}^{2+}\text{O}_3$) and $R3c$ ($\text{Pb}^{4+}\text{Mn}^{2+}\text{O}_3$), respectively. The JT phases correspond to $P\bar{1}$ ($(\text{Pb}^{2+})_{0.5}(\text{Pb}^{4+})_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$).

4. CONCLUSIONS AND FUTURE PLANS

This research has conducted the theoretical investigations of NTE and phase-transition phenomena in correlated transition-metal oxides by integrating first-principles calculations, anharmonic lattice dynamics and molecular dynamics. The developed computational framework has elucidated the microscopic mechanisms governing thermal expansion in representative oxides. Our results demonstrate that strong lattice anharmonicity, octahedral distortions, electron correlations, and spin-orbit coupling collectively govern the complex interplay between

structural, electronic, and magnetic degrees of freedom beyond the QHA.

Finally, this project benchmarks and employs computational methodologies capable of treating finite-temperature phenomena with near first-principles accuracy. Ongoing work focuses on extending these approaches to high-throughput discovery of NTE materials, understanding isotropic thermal expansion in cubic phases, and developing predictive design principles for technologically relevant materials for electronic, energy, and multifunctional applications.

[REFERENCES]

1. K. Takenaka, *Front. Chem.* **6**, 267 (2018)
2. P. Winiarz, A. Sultan, Y. Ling and K. Zheng, *Sustainable Materials and Technologies* **45**, e01442 (2025)
3. S. Guo, X. Li, C. Shen, Z. Han, *Applied Thermal Engineering* **279**, 128010 (2025)
4. K. Takenaka, *Materials Transactions*, **65**, 243-252 (2024)
5. M. Azuma, H. Hojo, K. Oka, H. Yamamoto, K. Shimizu, K. Shigematsu and Y. Sakai, *Annual Review of Materials Research* **51** (1), 329-349 (2021)
6. J. P. Attfield, *Front. Chem.* **6**, 371 (2018)
7. M. Azuma, Wt. Chen, H. Seki, *et al.* *Nat. Commun.* **2**, 347 (2011)
8. K. Takenaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, *et al.* *Nat. Commun.* **8**, 14102 (2017)
9. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19397–19403 (2019)
10. Z. Liu, Y. Sakai, J. Yang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5731–5741 (2020)
11. T. Isobe, Y. Hayakawa, Y. Adachi, *et al.* *NPG Asia Mater* **12**, 80 (2020)
12. H. Zhao, Z. Pan, X. Shen, *et al.* *Small* **20**, 2305219 (2024)
13. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980)
14. M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980)
15. M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981)
16. A. Carreras, A. Togo, I. Tanaka, *Computer Physics Communications* **221**, 221–234 (2017)
17. J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, *Phys. A Stat. Mech. Appl.* **128**, 334 (1984)
18. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **17**, 2926 (1978)
19. R. Jinnouchi, J. Lahnsteiner, F. Karsai, G. Kresse, and M. Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 225701 (2019)
20. R. Jinnouchi, F. Karsai, C. Verdi, R. Asahi, G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **152**, 234102 (2020)
21. <https://mace-docs.readthedocs.io/en/latest/>
22. L. Hu, Y. Zhu, Y.-W. Fang, *et al.* *Chem. Mater.* **33**, 7665–7674 (2021).
23. H. Das and M. Azuma, *npj Comput Mater* **11**, 356 (2025)
24. T. Itoh, K. Shigematsu, H. Das, *et al.* *Adv. Mater.* **2025**, **37**, 2419580
25. G. Shirane and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 265-270 (1951)
26. H. Fang, Y. Wang, S. Shang, and Z.-K. Liu, *Phys. Rev. B* **91**, 024104 (2015)
27. E. T. Ritz and N. A. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 255901 (2018)
28. Z.-K. Liu, S.-L. Shang, J. Du, Y. Wang, *Scripta Materialia* **232**, 115480 (2023)
29. X. Ye, J. Zhao, H. Das, *et al.* *Nat Commun* **12**, 1917 (2021)
30. T. Nishikubo, T. Imai, Y. Sakai, *et al.* *Chem. Mater.*, **36**, 1899–1907 (2024)
31. K. Oka, M. Azuma, S. Hirai, *et al.* *Inorg. Chem.* **48**, 2285–2288 (2009)
32. X. Li, Z. Hu, Y. Cho, *et al.* *Chem. Mater.* **33**, 92–101 (2021)

業績

【原著論文】

(投稿掲載)

1. Naïke Shi, Xuyang Yan, Longlong Fan, Meng Xu, Yiming Yang, Mengzhe Hou, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Jun Chen, “Negative thermal expansion in Ti_2O_3 -SiC composites induced by microstructural effect”, *J. Alloy. Comp.*, 1022, 180077 (2025) [IF:6.3]
2. Liang Chen, Yuming Zhang, He Qi, Ruiyu Wang, Yunxuan Ji, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Chang Zhou, Jun Chen, “Ultrahigh Capacitive Energy Storage in Lead-Free Relaxors via Localizing Distortion”, *ACS nano*, 19(18), 7738-177 (2025) [IF:16.0]
3. Zhao Pan, Fengyi Zhou, Mengqi Ye, Duo Wang, Qiumin Liu, Takumi Nishikubo, Xubin Ye, Xiao Wang, Jin Liu, Nianpeng Lu, Shogo Kawaguchi, Masaki Azuma, Youwen Long, “Realizing negative thermal expansion over an extended temperature range in PbTiO_3 -based perovskites” *J. Adv. Ceram.*, 14(7), 9221096 (2025) [IF:16.6]
4. Hajime Yamamoto, Boxuan Li, Hinako Telengut, Akari Takayama, Kenji Ishii, Hiroyuki Yamane, Suzuna Inoue, Satoshi Kobari, Ryuji Kawahara, Junya Yoshida, Susumu Yamamoto, Takuya Tsuji, Daiju Matsumura, Masaki Azuma, Takumi Nishikubo, Taiki Kosuge, Takafumi Yamamoto, Saneyuki Ohno, Tadashi Abukawa, “Absence of Long-Range V-V Dimer and Magnetic Orderings in High-Entropy ($\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{VO}_3$)”, *Inorg. Chem.*, 64(34), 7496-17502 (2025) [IF:4.7]
5. Takuma Itoh, Kei Shigematsu, Hena Das, Peter Meisenheimer, Kei Maeda, Koomok Lee, Mahir Manna, Surya Prakash Reddy, Sandhya Susarla, Paul Stevenson, Ramamoorthy Ramesh, Masaki Azuma, “Electric - Field - Driven Reversal of Ferromagnetism in (110) - Oriented, Single Phase, Multiferroic Co - Substituted BiFeO_3 Thin Films”, *Adv. Mater.*, 37(29), 2419580, (2025) [IF:26.8]
6. Zhao Pan, Yue-Wen Fang, Sergey A. Nikolaev, Lin Wu, Jie Zhang, Mengqi Ye, Jin Liu, Xubin Ye, Xiao Wang, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Runze Yu, Shogo Kawaguchi, Nianpeng Lu, Yoshihiro Kuroiwa, Jun Chen, Masaki Azuma, Xianran Xing, Youwen Long, “Anion-mediated unusual enhancement of negative thermal expansion in the oxyfluoride of PbTiO_3 ”, *Mater. Horiz.*, 12, 6804-6811 (2025) [IF:10.7]
7. Hena Das, Masaki Azuma, “Mechanistic Insights into Colossal Negative Thermal Expansion in Ca_2RuO_4 Mott insulator via Computational Modeling Approaches”, *npj Computat. Mater.*, 37, 8187-8194 (2025) [IF:11.9]
8. Kano Hatayama, Jun Miyake, Daiki Ono, Yusuke Shiono, Takumi Nishikubo, Koomok Lee, Shogo Wakazaki, Hena Das, Kei Shigematsu, Tomoko Onoue, Ko Mibu, Shogo Kawaguchi, Takafumi Yamamoto, Masaki Azuma, “Achieving Canted-spin Weak Ferromagnetism and Negative Thermal Expansion in A- and B-site Substituted Bismuth Ferrite”, *J. Am. Chem. Soc.*, 147, 44845-44851 [IF:15.6]
9. Taiki Kosuge, Chika Yamazoe, Shogo Kawaguchi, Shintaro Kobayashi, Naoto Nagata, Masaki Azuma, Saburo Hosokawa, Takafumi Yamamoto, “Designing Iron-Based Layered Perovskite Oxides with Optimized Oxygen Storage Performance and Structural Stability”, *Chem. Mater.*, in press [IF:7.0]
10. Hiroki Kobayashi, Yusuke Murata, Yurie Akiya, Tomomi Matsuoka, Hiromasa Otsuka, Akiko Tsunemi, Yoshihiro Nakamura, Masaki Azuma, Masanori Abe, “Multiple circulating inflammatory proteins are associated with pathological lesions and kidney function decline in IgA nephropathy”, *Inflammation Research*
11. Yasuhiro Fujiwara, Kota Suzuki, Satoshi Hori, Yoshiyuki Inaguma, Akitoshi Hayashi, Masaki Azuma, Yasutoshi Iriyama, Hirotohi Yamada, Tetsuhiro Katsumata, Kazunori Takada, Ryoji Kanno, Masahiko Demura, “Designing a unified data structure for solid-electrolyte research projects”, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 5, 2568365 [IF:2.8]
12. Shogo Wakazaki, Masaki Azuma, “Screening and mechanism analysis of negative thermal expansion in $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (M: tetravalent cations) via machine learning force fields”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 134, 98-102 [IF:1.1]
13. Jie Chen, Kei Shigematsu, Hajime Nakayama, Koomok Lee, Ko Mibu, Masaki Azuma, “Growth and characterization of epitaxial co-substituted bismuth ferrite thin films on silicon substrates” *AIP Advances*, 16, 035304 (2026) [IF:1.4]
14. Shogo Wakazaki, Yuki Sakai, Kazuki Takahashi, Hena Das, Masaki Azuma, “Large-scale molecular dynamics simulations of negative thermal expansion in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ using a pretrained machine learning force field”, *Sci. Rep.* accepted [IF:3.9]
15. Zhao Pan, Sergey Nikolaev, Xi Shen, Takumi Nishikubo, Lin Wu, Mengqi Ye, Xubin Ye, Shogo Kawaguchi, Yoshihiro Kuroiwa, Richeng Yu, Jun Chen, Masaki Azuma, Youwen Long, “Strong hybridization driving unusual enhanced negative thermal expansion in PbTiO_3 -based ferroelectrics”, *Mater. Horiz.*, [IF:10.7]
16. Takafumi Yamamoto, Haruki Tochizawa, Teppei Nagase,

Hiroki Sahara, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Takashi Honda, Hiroyuki Saitoh, Masaki Azuma, "Control of Anion Ordering in Perovskite Oxyhydrides by High-Pressure and High-Temperature Treatment". *Inorg. Chem.*, in press [IF:4.7]

【総説】

1. Zhao Pan, Takumi Nishikubo, Hajime Yamamoto, Xubin Ye, Masaki Azuma, Youwen Long, "Negative Thermal Expansion in Metastable PbVO_3 : High - Pressure Synthesis, Advances, and Perspectives", *cMAT*, 2(4), e70017 (2025)
2. Masaki Azuma, "Phase transition type giant negative thermal expansion materials", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 133(8), 50-454 (2025)
3. Kei Shigematsu, Masaki Azuma "Electric-field-induced magnetization reversal in cobalt-substituted BiFeO_3 : a review", *Appl. Phys. Express*, in press

【書籍】

該当なし

【口頭発表】

1. Kei Shigematsu, "Magnetization Reversal in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ -I: Magnetic Domain Change Induced by In-Plane Electric Polarization Switching in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Film", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
2. Koomok Lee, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, Yasuhito Nagase, Kei Shigematsu, Hena Das, Ramamoorthy Ramesh, Masaki Azuma, "Magnetization Reversal in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ - II: 0 Electric Field induced Magnetic Domain Change after Ferroelectric Topological Domain Switching in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ nanodots ", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
3. Hajime Nakayama, Koomok Lee, Kuniyuki Kakushima, Takuya Hoshii, Satoru Kaneko, Manabu Yasui, Masahito Kurouchi, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, "Magnetization Reversal in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ III: High-Quality Magnetoelectric $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Nanodot Array Fabricated with Electron-Beam-Lithographed HSQ Mask", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
4. Taiki Kosuge, Chika Yamazoe, Shogo Kawaguchi, Saburo Hosokawa, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto, "Time-Resolved XRD Measurement on Topotactic Reaction of Sr-Fe-Based Perovskite Oxide", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
5. Hena Das, Masaki Azuma, "Mechanism of 2D anisotropic thermal expansion in Ca_2RuO_4 Mott insulator", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
6. Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Norihiro Oshime, Kento Sugawara, Kenji Ohwada, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Kosuke Kurushima, Shigeo Mori, Masaki Azuma, "Domain Structure Observation and Design of Negative Thermal Expansion Material Induced by Polar-Nonpolar Phase Transition", 2025 MRS SPRING, アメリカ シアトル, 2025/4/7
7. 東 正樹, "Magnetization Reversal by Electric Field in Co Substituted BiFeO_3 Thin Films", 2025 Taiwan-Japan Workshop in Crystal Growth, Analysis and Calculation (TJ-CGAC), 台湾 宜蘭, 5月9日
8. 東 正樹, "Colossal negative and positive thermal expansions induced by intermetallic charge transfer in BiNiO_3 and PbCrO_3 ", 2025 International Symposium of Taiwan Consortium of Emergent Crystalline Materials, 台湾 宜蘭, 5月10日
9. Koomok Lee, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, Yasuhito Nagase, Kei Shigematsu, Ramamoorthy Ramesh, Masaki Azuma, "Electric-Field-induced Weakly Ferromagnetic Domain Change by Ferroelectric Topological Domain Switching in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Nanodots", CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2025, ベルサール半蔵門, 5月20日
10. 塩野 裕介, 西久保 匠, 重松 圭, 畑山 華野, 東 正樹, "圧電応答顕微鏡を用いた負熱膨張物質粒子のドメイン構造観察", 粉体粉末冶金協会 2025 年度春季大会, 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ, 5月29日
11. 西久保 匠, 柴田 勇介, 吉田 駿之介, 清原 慎, 熊谷 悠, 東 正樹, "ベイズ最適化を用いた多種元素置換による BiNiO_3 の負熱膨張特性制御", 粉体粉末冶金協会 2025 年度春季大会, 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ, 5月29日
12. 李 邱穆, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, 長瀬 泰仁, 重松 圭, Ramamoorthy Ramesh, 東 正樹, " $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットにおける電場印加によるトポロジカルおよび磁気ドメイン構造の変化", 第42回強誘電体会議, 京都産業会館ホール 北室, 6月13日
13. 中山 創, 吉川 浩太, Lee Koomok, 角嶋 邦之, 星井 拓也, 金子 智, 安井 学, 黒内 正仁, 重松 圭, 東 正樹, "電子線描画 HSQ をマスクに用いた $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットの作製", 第42回強誘電体会議, 京都産業会館ホール 北室, 6月13日
14. 前田 慶, Lee Koomok, 松浦 伊吹, 中山 創, 重松 圭, 東 正樹, "円環状電極を用いたマルチフェロイック $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, "薄膜のトポロジカルドメイン形成", 第42回強誘電体会議, 京都産業会館ホール 北室, 6月13日
15. Lee Koomok, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, 長瀬 泰仁, 重松 圭, Ramamoorthy Ramesh, 東 正樹, " $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットにおける電場印加による

- トポロジカルおよび磁気ドメイン構造の変化", 第7回固体化学フォーラム, 東京大学柏キャンパス物性研究所, 6月24日
16. 松島航暉、東正樹、山本隆文, "高温高压法で得られた新規有機-無機ハイブリッドハライドの構造及び光物性評価", 第7回固体化学フォーラム 東京大学柏キャンパス物性研究所, 6月24日
 17. 長瀬 鉄平, 東 正樹, 山本 隆, "[111]方向に5倍の周期性を持つ B サイトカチオン秩序ペロブスカイト酸化物の合成と特性評価", 第7回固体化学フォーラム, 東京大学柏キャンパス物性研究所, 6月24日
 18. Lee Koomok, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, 長瀬泰仁, 重松 圭, Ramamoorthy Ramesh, 東 正樹, "BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットにおける電場印加によるトポロジカルおよび磁気ドメイン構造の変化", 第7回固体化学フォーラム, 東京大学柏キャンパス物性研究所, 6月24日
 19. 長瀬鉄平、山本隆文、東正樹, "(111)欠損ペロブスカイトの積層制御", 第19回日本セラミックス協会関西支部 学術講演会 プログラム, 大阪大学 (豊中キャンパス), 7月24日
 20. Masaki Azuma, "Colossal Thermal Expansion in Ca Substituted PbCrO₃", ISNTE-5, The University of Porto, 7月30日
 21. Takumi Nishikubo, "Multiple elements substitution in BiNiO₃ based negative thermal expansion material with the aid of Bayesian optimization", ISNTE-5, The University of Porto, 7月30日
 22. Jun Miyake, Kano Hatayama, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, "Negative thermal expansion in A, B-sites substituted BiFeO₃", ISNTE-5, The University of Porto, 7月31日
 23. 永野翔也, 畑山華野, 中山創, Lee Koomok, 重松圭, 東正樹, "Ca, 4d・5d 遷移金属元素共置換 BiFeO₃ の薄膜成長", 第86回応用物理学会秋季学術講演会, 名城大学天白キャンパス, 9月8日
 24. 中山 創, 吉川 浩太, Lee Koomok, 角嶋 邦之, 星井 拓也, 金子 智, 安井 学, 黒内 正仁, 北條 元, 重松 圭, 東 正樹, "高品質 HSQ マスク法 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットのドメイン構造評価", 第86回応用物理学会秋季学術講演会, 名城大学天白キャンパス, 9月9日
 25. 前田慶, Lee Koomok, 松浦伊吹, 中山創, 重松圭, 東正樹, "リング電極を用いたマルチフェロイック BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ 薄膜のドメイン制御", 第86回応用物理学会秋季学術講演会, 名城大学天白キャンパス, 9月9日
 26. 于洪武, 作田楓斗, 藤原孝将, 金城克樹, 那波和宏, 加倉井和久, 佐藤卓, 深田幸正, 矢野優太, 朴規相, 池田直, "LuFe₂O₄ 単結晶常磁性相における磁場による短距離磁気秩序の制御", 日本物理学会第80回年次大会, 広島大学東広島キャンパス, 9月16日
 27. 東 正樹, "ビスマス、鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトの固体化学", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス, 9月18日
 28. 塩野裕介、西久保匠、重松圭、三宅潤、畑山華野、東正樹, "圧電応答顕微鏡を用いた負熱膨張物質粒子の2相共存状態の観察", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス, 9月19日
 29. 三宅 潤、畑山 華野、西久保 匠、東 正樹, "A-B-サイト両置換 BiFeO₃ の負熱膨張挙動に対する4族元素の効果", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス, 9月19日
 30. [111]方向に B サイトカチオン秩序をもつペロブスカイト酸化物の構造解析 長瀬 鉄平・西久保 匠・重松 圭・東 正樹・山本 隆文 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス 9月19日
 31. 小菅 大輝, 河川 彰吾, 小林 慎太郎, 横山 優一, 水牧 仁一朗, 細川 三郎, 東 正樹, 山本 隆文, "時分割 X 線回折測定とベイズ推定による SrCrO₃- δ の反応ダイナミクス解析", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス 9月19日
 32. 松島航暉、伊藤龍寿、大見拓也、宮田大壽、上田純平、西久保匠、東正樹、山本隆文, "高温高压法により合成される層状ハライド化合物における低温発光特性", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス, 9月19日
 33. 佐原 広樹・栃沢 晴希・長瀬 鉄平・草野 圭弘・山田 大貴・壬生 攻・桑原 彰秀・西久保 匠・東 正樹・山本 隆文, "高压法を用いた新規ペロブスカイト型鉄酸化物の合成", 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 群馬大学荒巻キャンパス, 9月19日
 34. Yusuke Shiono, Takumi Nishikubo, Kei Shigematsu, Jun Miyake, Kano Hatayama, Masaki Azuma, "Observation of the coexistence of two phases of negative thermal expansion material particles using Piezoresponse Force Microscope" The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 9月29日
 35. Kei Maeda, Koomok Lee, Ibuki. Matsuura, Hajime. Nakayama, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, "Topological Domain Control in BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ Thin Films Using Ring Electrodes", The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 10月1日
 36. Hiroki Sahara, Haruki Tochizawa, Teppei Nagase,

- Yoshihiro Kusano, Hiroki Yamada, Ko Mibu, Akihide Kuwabara, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto, “High-pressure synthesis of novel oxygen-deficient perovskite iron oxide”, The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 9月29日
37. Hajime Nakayama, Koomok Lee, Kuniyuki Kakushima, Takuya Hoshii, Satoru Kaneko, Manabu Yasui, Masahito Kurouchi, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, “High-Quality Co-Substituted BiFeO₃ Nanodot Array Fabricated with Electron-Beam-Lithographed HSQ Mask”, The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 9月30日
 38. Ibuki Matsuura, Hajime Nakayama, Koomok Lee, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Improvement of Properties in Multiferroic BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ for La Substitution The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 9月30日
 39. Shoya Nagano, Kano Hatayama, Hajime Nakayama, Koomok Lee, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, “Thin film growth of co-substituted BiFeO₃ with Ca and 4d/5d transition metals”, The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), 東京科学大学大岡山キャンパス, 9月30日
 40. Kano Hatayama, Jun Miyake, Takumi Nishikubo, Tomoko Onoue, Ko Mibu, Masaki Azuma, “Weak Ferromagnetism and Negative Thermal Expansion in A- and B-sites co-substituted BiFeO₃”, AIRATP-29, Ehime Kenmin Bunka Kaikan (Ehime Prefectural Convention Hall), Ehime, 9月30日
 41. Takumi Nishikubo, Yusuke Shibata, Shin Kiyohara, Yu Kumagai, Masaki Azuma, “Multiple elements substitution in BiNiO₃ based negative thermal expansion material with the aid of Bayesian optimization, Ehime Kenmin Bunka Kaikan (Ehime Prefectural Convention Hall), Ehime, 9月30日
 42. Qiumin Liu, Masaki Azuma, Takumi Nishikubo, “Colossal Positive and Negative Thermal Expansions in Substituted BiNiO₃ and PbCrO₃”, AIRATP-29, Ehime Kenmin Bunka Kaikan (Ehime Prefectural Convention Hall), Ehime, 9月30日
 43. Hena Das, “Theoretical Elucidation of cross-coupling between Charge and Magnetic ordering in High-Pressure Synthesized Pb-Based Perovskites”, AIRATP-29, Ehime Kenmin Bunka Kaikan (Ehime Prefectural Convention Hall), Ehime, 9月30日
 44. Takehiro Koike, Hena Das, Kengo Oka, Yoshihiro Kusano, Noboru Kimizuka, Fernando Cubillas, Francisco Brown, Masaki Azuma, “Pressure-Induced YbFe₂O₄-Type to Spinel Structural Change of InGaMgO₄” AIRATP-29, Ehime Kenmin Bunka Kaikan (Ehime Prefectural Convention Hall), Ehime, 10月1日
 45. Masaki Azuma, “Magnetization Reversal by Electric Field in Co Substituted BiFeO₃ Thin Films”, The 16th ACPTP workshop on Multiferroics, 10月19日
 46. 松浦伊吹, 前田慶, 畑山華野, Lee Koomok, 重松圭, 東正樹 “マルチフェロイック物質 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ への La 置換による特性改善”, 粉末冶金協会 2025 年度秋季大会, 九州大学 医学部 百年講堂, 10月26日
 47. 三宅潤, 畑山華野, 西久保匠, 東正樹 “A- B-サイト両置換 BiFeO₃ の負熱膨張挙動に対する 4 族元素の効果” 粉末冶金協会 2025 年度秋季大会, 九州大学 医学部 百年講堂, 10月26日
 48. 中山 創, 吉川 浩太, Lee Koomok, 角嶋 邦之, 星井拓也, 安井 学, 黒内 正仁, 金子 智, 北條 元, 重松圭, 東 正樹, “高品質 HSQ マスク法 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットのドメイン構造評価” 粉末冶金協会 2025 年度秋季大会, 九州大学 医学部 百年講堂, 10月29日
 49. 東正樹, 柴田 勇介, 西久保 匠, 清原 慎, 熊谷 悠, “ベイズ最適化を用いた負熱膨張材料の多元素化”, 粉末冶金協会 2025 年度秋季大会, 九州大学 医学部 百年講堂, 10月29日
 50. Masaki Azuma, “Bi- and Pb-Based Transition Metal Perovskite Oxides as Functional Materials”, The 10th NIMS-Rennes Univ- SG-CNRS Workshop, 11月6日
 51. Koomok Lee, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, Yasuhito Nagase, Kei Shigematsu, Ramamoorthy Ramesh, Masaki Azuma, “Electric-Field-induced Weakly Ferromagnetic Domain Change by Ferroelectric Topological Domain Switching in BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ Nanodots”, ISSSC2025, Matsue, 12月3日
 52. Yusuke Shiono, Takumi Nishikubo, Kei Shigematsu, Jun Miyake, Kano Hatayama, Masaki Azuma, “Observation of the coexistence of two phases in negative thermal expansion material particles using Piezoresponse Force Microscope”, ISSSC2025, Matsue, 12月3日
 53. Takumi Nishikubo, “Tuning of negative thermal expansion in BiNiO₃ with the aid of Bayesian optimization”, ISSSC2025, Matsue, 12月3日
 54. Koomok Lee, Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, Yasuhito Nagase, Kei Shigematsu, Ramamoorthy Ramesh, Masaki Azuma, “Electric-Field-induced Weakly Ferromagnetic Domain Change by Ferroelectric Topological Domain Switching in BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ Nanodots”, Materials Research Meeting 2025, 12月11日
 55. Hajime Nakayama, Koomok Lee, Kuniyuki Kakushima,

- Takuya Hoshii, Satoru Kaneko, Manabu Yasui, Masahito Kurouchi, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, “High-Quality Co-Substituted BiFeO₃ Nanodot Array Fabricated with Electron-Beam-Lithographed HSQ Mask”, Materials Research Meeting 2025, 12月11日
56. 大越 温斗, 西久保 匠, 東 正樹, “ペロブスカイト Bi_{0.75}Pb_{0.25}MO₃および Bi_{0.25}Pb_{0.75}MO₃の電荷分布と物性評価”, 第64回セラミックス基礎討論会, 豊橋技術科学大学, 1月10日
57. 小池 剛大, 西久保 匠, 押目 典宏, 大和田 謙二, 東 正樹, “BCDIによる Bi_{0.44}La_{0.06}Na_{0.5}VO₃の粒子内ドメイン構造変化観察”, 第64回セラミックス基礎討論会豊橋技術科学大学, 1月10日
58. 若崎 翔吾, 高橋 一樹, 酒井 雄樹, Hena Das, 東 正樹, “機械学習力場を用いた Bi_{1-x}La_xCoO₃の負熱膨張挙動の再現豊橋技術科学大学, 1月10日
59. 東正樹, “BiNiO₃の巨大負熱膨張と PbCrO₃の巨大熱膨張”, 第32回 CROSSroads Workshop 高圧中性子実験に向けた装置開発及びサイエンスへの展開, 1月8日
60. 東正樹, “相転移を利用した負熱膨張物質の開発”, 第一回負熱膨張研究会, 東京科学大学田町キャンパス
61. 西久保匠, “ベイズ最適化を用いた BNFO の動作温度拡大”, 第一回負熱膨張研究会, 東京科学大学田町キャンパス
62. 塩野 裕介, 西久保 匠, 重松 圭, 三宅 潤, 畑山 華野, 東 正樹, “圧電応答顕微鏡を用いた負熱膨張物質粒子の2相共存状態の観察”, 第73回 応用物理学会春季学術講演会, 東京科学大学大岡山キャンパス, 3月16日
63. 李 邱穆(Lee Koomok), Peter Meisenheimer, Paul Stevenson, 長瀬 泰仁, 重松 圭, Ramamoorthy Ramesh, 東 正樹, “Co 置換 BiFeO₃ ナノドットの強誘電トポロジカルドメイン変化に伴う電場誘起磁気ドメイン変化”, 第73回 応用物理学会春季学術講演会, 東京科学大学大岡山キャンパス, 3月17日
64. Kei Shigematsu, “Domain Structure and Magnetic Reversal by Electric Field in Cobalt-substituted Bismuth Ferrite Thin Films and Nanodots”, 2nd International Conference on Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2026), Nanotechnology Research Centre (NRC), SRMIST, Kattankulathur- 603203, Chennai, Tamil Nadu, India, 3月19日
65. Masaki Azuma, “Giant negative thermal expansions induced by electronic phase transitions”, International Conference on Quantum Materials: Fundamentals to Functionalities QM:F2f 2026, Bambolim Beach Resort, Goa, India, 3月26日

【記者発表, 取材】

1. KISTEC, 東京工業大学
電場による磁化反転の新たな経路を発見～素子設計の自由度拡張、低消費電力メモリ素子の実現へ弾み～
2025年5月30日
2. KISTEC, 東京科学大学
複数元素置換で鉄酸ビスマスに新しい機能を付与
2025年11月28日 公開 コンデンサと磁石の性質に加え、室温での負熱膨張を発現, 2025年11月28日

【特許】

国内特許出願 1件
国際特許出願 2件

【受賞等】

1. 于 洪 武, 2025 International Symposium on Green Processing for Advanced Ceramics Young Scientist Award Platinum Prize
2. 中山創, 粉体粉末冶金協会 2025年秋季大会優秀講演発表賞
3. 重松圭, 東京科学大学産学共創機構 優秀オープンイノベータ功労賞