

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°C 上がるごとに 1.2mm の熱膨張を起こす。小型・高密度化が進む現在の LSI のゲート幅は 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、強磁性強誘電体についても、メモリデバイス化に必須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. 2024 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

令和 1 年度に特許申請、令和 2 年度に国際出願した、収率低下の原因となる酸化剤を用いずに巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ (BNFO) の合成を可能とする、共沈法による前駆体合成のスケールアップを果たし、日本材料技研に技術移転する。これにより、収率の向上、作業工程の簡略化に加え、焼結体を用いた一般的な熱膨張測定による品質管理が可能となり、KISTEC・東工大の手を離れて、日本材料技研だけで事業を展開できるようになる。また、動作温度範囲を拡張する組成探索を行う。この応用研究と平行して、 K_2NiF_4 型構造を持つ新しい負熱膨張材料の開発や、負熱膨張候補物質である $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ (M: 3d 遷移金属) の電荷分布解明を進め、高インパクトファクタージャーナルへの論文掲載を目指す。

② 強磁性強誘電体の磁化反転検出

基板の上にスピコートで成膜した HSQ (水素シルセスキオキサン) に電子ビーム描画でマスクパターンを作製し、レーザーアブレーションでナノドットを作製する。その後 PFM と MFM で強誘電・磁気ドメインの観察と、分極反転に伴う磁化の反転を検証する。

2. 2024 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

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BNFO) は $x = 7.5, 10, 12, 15, 17$ の動作温度範囲の異なる 5 種類へとラインナップを広げた。また、一回の合成で 1kg へのスケールアップを果たした。一方でコスト削減に繋がる共沈酸化同時プロセスによる前駆体の合成法は、濾過や遠心分離による脱水法の工業化が難しい事が問題だったが、こちらでデカンテーション法の目処が立ちつつある。さらに、ベイズ最適化を用いた多元素置換によって、転移温度幅を 170 K にまで広げることが成功、日本材料技研に結果を開示して、2 組成の大量合成と商品化検討を開始した。詳しくは西久保研究

員 の原稿を参照されたい。

BNFO の母物質である BiNiO_3 は $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の特徴的な電荷分布を持ち、4GPa に加圧すると $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の高圧相に転移する。この際、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化に伴いペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O 結合が収縮するので、約 3% の体積収縮が起こる。Ni への Fe 置換でこの電荷移動転移を常圧下の昇温で起こるようにしたのが BNFO の負熱膨張である。今回は、250 K 以下の低温で圧縮すると、 Bi^{3+} と Bi^{5+} の秩序配列が消失して電荷ガラス状態になる事を見いだした。この成果は Nature Communications に掲載され、プレスリリースも行った。

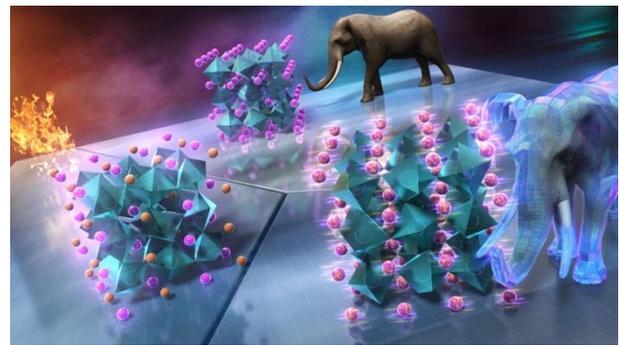


図 1: BiNiO_3 の高圧・低温での $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ 電荷ガラス転移と、高圧・高温での負熱膨張を伴う Bi-Ni 間電荷移動のイメージ

PbCrO_3 は、 BiNiO_3 に類似した $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を持ち、2.5 GPa への加圧で 9.8% の体積収縮を伴って $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の高圧相へと転移する。放射光 X 線回折その場観察で圧力-温度相図を作製したところ、常圧相・高圧相の相境界の傾きが BiNiO_3 とは逆で、圧力下で昇温すると $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ から $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ への転移が起こることが判明した。これは、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ では Bi^{3+} と Bi^{5+} が秩序配列しているために、金属伝導を示す $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ よりもエントロピーが小さいのに対し、

$\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ では Pb^{2+} と Pb^{4+} が長距離秩序を持たない電荷ガラス状態であるため、 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ よりも高エントロピーであるためだと考えられる。この結果に基づき、Pb を一部 Ca で置換することで高压相を安定化した $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ は、昇温で 11.9% もの巨大な熱膨張を示す事を確認した。この結果は Chemistry of Materials 誌に掲載された。

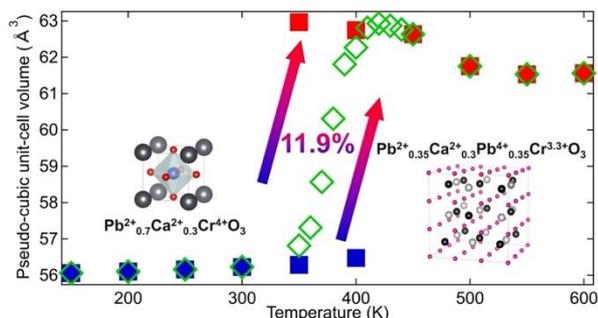


図 2 : $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ の巨大熱膨張

戦略シーズ、有望シーズで実現発見した、電子ドーピングした PbVO_3 の極性—非極性転移（強誘電転移）による最高 9.3% もの体積収縮を伴う巨大負熱膨張を非鉛物質で実現するため、 BiCoO_3 の研究を進めている。この物質は Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対と、 d^6 電子配置を持つ Co^{3+} のヤーンテラー歪みのために $cla=1.27$ と巨大な極性の正方晶歪みを持ち、圧力下では 13% の体積収縮を伴って立方晶相に転移する。昨年度 Bi を一部 La で置換する事で孤立電子対の効果を薄めた $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{CoO}_3$ では、高温立方晶相の分率が室温の 30% から 700K では 55% に増加し、2.6% の体積収縮が起こることを見だし、特許を申請した。今年度も組成探索を進め、 $\text{Bi}_{0.82}\text{Nd}_{0.18}\text{CoO}_3$ では高温立方晶相が 40% → 92% に変化、体積収縮率 6.1% を示し、非鉛物質としての記録を更新した。

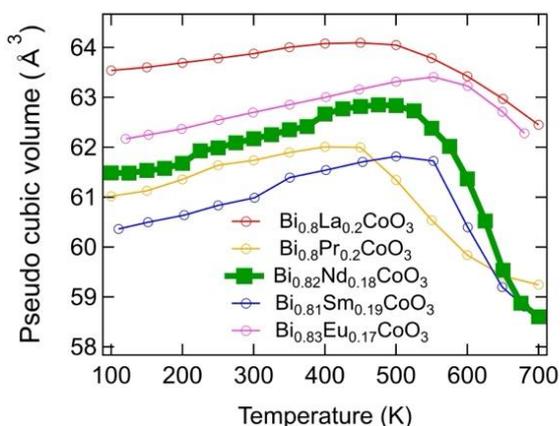


図 3 : $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_3$ (Ln : 希土類元素) の負熱膨張

PbVO_3 、 BiCoO_3 の合成には高压力が必要だが、常圧下での合成が可能で、大きな電気分極を持つ強誘電体として BiFeO_3 がある。我々は強磁性強誘電体としての興味から Fe への Co, Mn, Al 置換を行ってきたが、1100 K の強誘電転移温度の大幅な低下は起こらず、負熱膨張材料と

見なすことはできなかった。しかしながら、昨年度開発した、スピン軌道相互作用の大きい Ru^{4+} を Fe^{3+} に、電荷の中性を保つために Ca^{2+} を同量 Bi^{3+} に置換した $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ が室温で一部常誘電相になっていることに気づき、熱膨張測定を行ったところ、負熱膨張を示す事が確認された。同様に $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ や $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ も負熱膨張を示すため、併せて特許出願を行った。

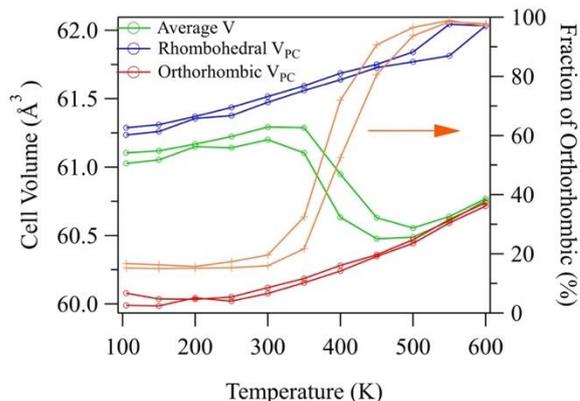


図 4 : $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ の負熱膨張

$\text{Bi}_0.5\text{Pb}_0.5\text{CoO}_3$ は、Bi, Pb の両方がそれぞれ 3+ と 5+, 2+ と 4+ に電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ という特徴的な電荷分布を持つ。100 K で金属絶縁体転移が起こることから、低温では $2\text{Co}^{2.5+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}$ の電荷秩序が起きていると予測されたが、これまで結晶学的に捉えることができなかった。今年度、NMR 測定によって、この電荷秩序を確認した。論文を急いでいる。

② 強磁性強誘電体の磁化反転検出

前年度夏に UC Berkeley と Northeastern 大で行った、直径 190nm の $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットのダイヤモンド NV イメージングの画像解析をさらに進めた。その結果、電気分極は湧き出し、または吸い込みのトポロジカルドメイン構造を形成しており、面直方向のポーリングを行ったにもかかわらず、面内の分極も反転する 180° スwitchングが起きていて、それに伴い面外磁化も反転していることが明らかとなった。この結果は現在論文投稿中である。

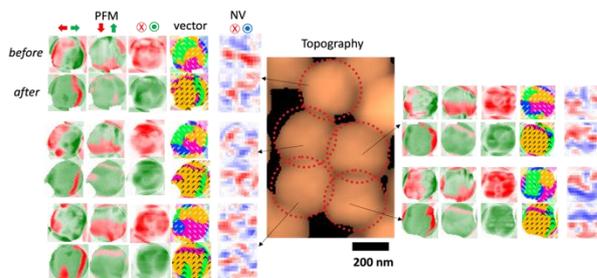


図 5 : $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットの分極前後での圧電応答顕微鏡 (PFM) 像とダイヤモンド NV センター磁気像

上記の結果を受けて、リング状の電極を用いた面内電場印加で180°スイッチングを起こした場合には磁化反転が起こるのでは、と考え、実験を行った。

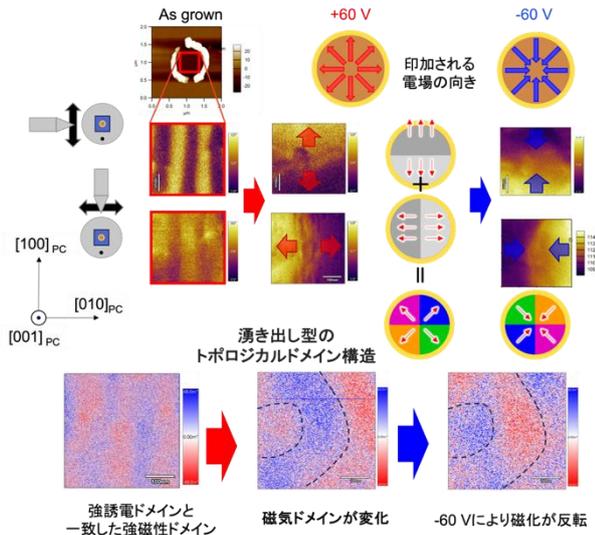


図 6：リング電極を用いた面内電場印加磁化反転

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り、リング状電極を作製した。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+60V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+60Vで円形に変化、さらに-60V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。この結果を受けて、リング状電極を利用した磁気メモリデバイスの特許を申請した。

ダイヤモンドNVイメージングに用いたナノドットは、陽極酸化アルミナ(AAO)のマスクを用いてパルスレーザー蒸着法で作製した物である。情報担体に用いるシングルドメイン化のためにはドット系を100nm以下にする必要があるが、厚さのあるAAOは詰まりやすく、ドット径を小さくすると高さが10nm程度と低くなり、分極反転状態を保てないという大きな問題があった。電子技術部で開発された、基板にスピコートした水素シラセスキオキサン(HSQ)に電子線描画を施すことでマスクを形成する手法を適用し、良好なBFCOドットを得られるようになった。直径200nmのドットではAAOマスクと同様のマルチドメイン構造を、100nmのドットでも高さ30nmを確保、シングルドメインであることを確認し、分極反転状態の保持にも成功した。

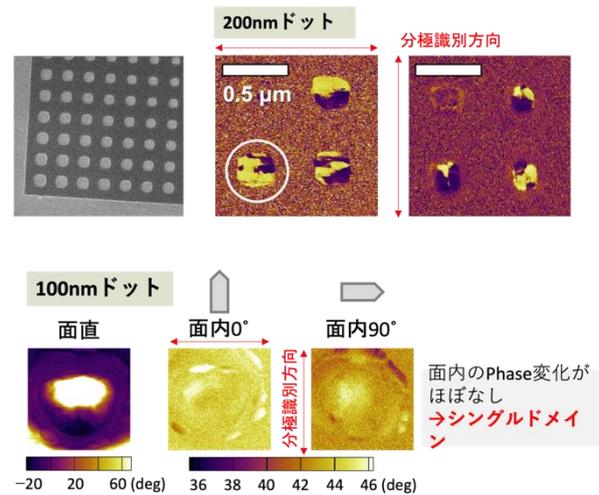


図 7：Nb-STO 基板に作成した HSQ マスク (左上)、200 nm (右上) と 100 nm (下) の BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットの PFM 像

メモリデバイスとしての応用を考えた場合、SrTiO₃やGdScO₃等の酸化物基板ではなく、Si上へのBFCOの成膜が必須である。市販されているSrRuO₃/Pt/ZrO₂/Si(001)基板へのBFCOの成膜条件を確立し、強誘電性とコリニアスピン構造による弱強磁性の共存を確認、住友化学から特許出願を行った。

3. 今後の展望

BiへのCa置換とFeへの4価元素置換を併用することで、BiFeO₃の強誘電転移温度を劇的に低下させ、負熱膨張物質化することに成功した。母物質のBiFeO₃は常圧下で合成できるので、水熱合成などのマイルドな条件で元素置換を施すことで、普及グレードの負熱膨張材料になると期待できる。日本材料技研も興味を持っているため、早期に実現したい。

ナノドットへの面外方向の電場印加によって、180度の分極反転が起こることにヒントを得て、リング型電極を用いた面内方向の電場印加で、分極反転と磁化反転を起こすことに成功した。今後は磁気センサーによる磁化反転の検出を行い、メモリデバイスとしての動作検証を急ぎたい。

機械学習を用いた

多元素置換 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の負熱膨張特性の最適化

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

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¹。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。物質設計としてはここ数十年で活発に行われており、多くの負熱膨張材料が報告されている。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が、その負の熱膨張係数の絶対値は樹脂や金属の熱膨張を補填するには小さすぎる²。これまで報告されてきた負熱膨張材料の期限は、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、多種多様である³⁻⁷。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り、代表的なものに、巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ がある。その母物質である 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⁸。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し、 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。Bi の一部を 3 価のランタノイド⁹、または Ni の一部を Fe^{3+} で置換すると^{10,11}、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ 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。 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱

膨張は $x = 0.15$ で線熱膨張係数にして $\alpha_L = -187$ ppm/K と前述の β -ユークリプタイトの $\alpha_L = -3$ ppm/K と比較して非常に大きく、また x を変化させることで動作温度域を変化させることが可能であることから、様々な応用が期待される物質である。実際、この物質は日本材料技研(株)により試験販売が開始されている。しかし、転移温度幅が 30 K 程度と動作温度が狭い点や $x > 0.25$ で BiFeO_3 由来の菱面体晶相が出現し、低温側への動作温度制御ができないことが広い分野への応用への問題となっている¹¹。そこで本研究では複数元素置換によってその解決を試みた。

複数の元素を置換することで 1 次元であった組成探索の空間は 2 次元以上に爆発的に広がるため、人力での探索は困難である。そのため、機械学習の手法であるベイズ最適化を用いて、組成の提案を行い、提案された組成を合成・評価を行うサイクルを繰り返した。

2. 実験手法

(1) 試料の合成と評価

Bi_2O_3 、金属 Ni と置換元素種となる $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、金属 Ti、 V_2O_5 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Nb_2O_5 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压セルに導入、キュービックアンビル型高压装置を用いて 6 GPa 1273 K で 30 分間高压高温処理をした。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碎した。その後、SPRing-8 の BL13XU での放射光 X 線回折 ($E \sim 33$ または 35 keV) により 5 K/min の昇降温過程での回折パターンを 2 K ステップで得た。放射光 X 線回折パターンは TOPAS により連続的にリートベルト解析を行い、算出された相分率・格子定数から各温度での平均格子体積を求め、負熱膨張特性を評価した。

(2) ベイズ最適化

置換元素の d 電子数、電子親和力、電気陰性度、最外殻 s, p, d 電子数、原子半径を記述子として、動作温度幅が広がるように最適化を行なった。初期データセットとして

15 組成を合成・評価を行い、その動作温度幅を予測された組成の合成を行い、特性評価を行なった後、そのデータを追加して再度最適化を行うサイクルを 5 回繰り返した。なお、3 サイクル目からは動作温度幅のほか、動作温度の中心が 300 K に近づくようにしている。

3. 結果と考察

(1) 初期データセットとなる組成の合成

今回、置換元素として Al, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb の 9 元素を選択した。まず初めに 6 元素を 2% ずつ置換した $\text{BiNi}_{0.88}\text{Al}_{0.02}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ を合成し、評価したところ 130 K の温度幅を持つ負熱膨張を実現した (図 1)。この組成から V を Sc, Ti, Nb のそれぞれにリプレイスしたもの、1 元素ずつ抜いたもの、V とさらに 1 元素を抜いたものの 14 組成を合成・評価し、元の組成と合わせて 15 組成を初期データセットとした。初期データセットとなる組成の負熱膨張動作温度幅を図 2 に示す。

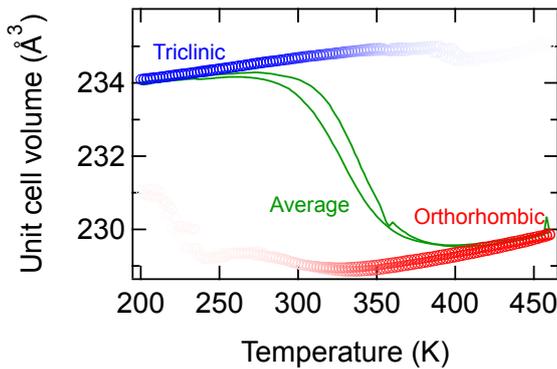


図 1 SXR D パターンのリートベルト解析から算出した $\text{BiNi}_{0.88}\text{Al}_{0.02}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ の負熱膨張挙動

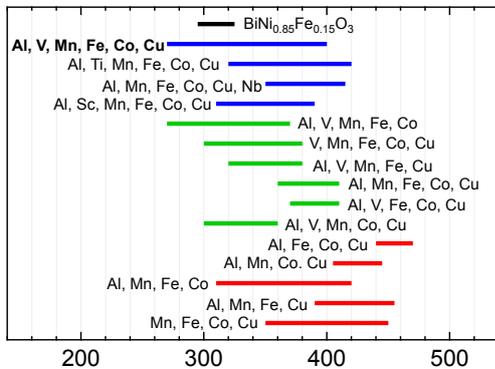


図 2 Temperat合成した初期データセットとなる組成の ure (K) 負熱膨張温度幅。置換元素は全て 0.02 置換である。比較として $\text{BiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ のものを最上部に載せている。

(2) ベイズ最適化による動作温度の拡大

9 種の元素の組成を振るため、探索空間が膨大である一方で初期のデータセットは 15 種類と少ない。そのため、1 回目と 2 回目の最適化サイクルは置換量を 0.02 に固定して組成提案を行い、合成・評価を行なった。その結果を図 3 に示す。1 サイクル目 2 サイクル目ともに全ての組成において、負熱膨張を確認できた。1 サイクル目の $\text{BiNi}_{0.94}\text{Ti}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ 、及び 2 サイクル目の $\text{BiNi}_{0.94}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ 、 $\text{BiNi}_{0.96}\text{Ti}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ 、 $\text{BiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.02}\text{Sc}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ は分解が想定される 470 K までに相転移が完了しなかった。 $\text{BiNi}_{0.96}\text{Ti}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ については 470K までで滑らかに構造相転移が起っていたため、温度範囲を広げて測定を行っている。1 サイクル目に提案された組成の平均動作温度幅は 77.8K、最高の動作温度幅は 115K であり、2 サイクル目では平均動作温度幅は 92.5K、最高の動作温度幅は 120K であった。ここでは初期データセット最高動作温度幅である 130 K を超えることはできなかった。

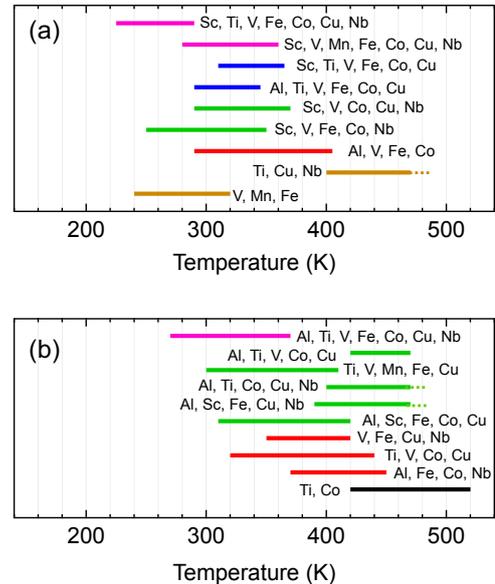


図 3 1 サイクル目 (a) と 2 サイクル目 (b) で合成したサンプルの負熱膨張動作温度域。置換元素は全て 0.02 置換である。破線は相転移を完了していないことを示す。

そこで 3 サイクル目以降では置換量を 0.02 のみならず 0.01-0.05 の間の値を取るよう組成を探索した (図 4)。また、相転移が完了しない組成を外すために動作温度の中心が 300 K に近づくようにしている。今回の提案では、測定温度範囲の 470K までにすべての組成で構造相転移が完了し、ベイズ最適化の条件追加による負熱膨張の動作温度幅の低温化を達成することに成功したことがわかる。3 サイクル目に提案された組成の平均動作温度幅は 110K、最高の動作温度幅は 150K となり、先行研究の 130K を超えることに初めて成功した。また、150K の動作温度幅を持

つ $\text{BiNi}_{0.87}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ は応用上問題となる V を含まない組成であること、負熱膨張の開始温度を 250K であることから、今後の負熱膨張材料としての様々なニーズに応えることができると考える。4 サイクル目では V を含む組成は提案されず、平均の動作温度幅は 111.4K、最高の動作温度幅は 150K で、3 サイクル目の最高の動作温度幅を持つ組成と同じ結果になった。3 サイクル目に提案された組成については負熱膨張の開始温度が 250K と低温であったのに対し、今回の組成では比較的高温側で負熱膨張を示した。
 $\text{BiNi}_{0.82}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.03}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$ 、
 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.01}\text{Cu}_{0.02}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$ について、負熱膨張の開始温度及び、動作温度幅が同じ結果となった。この 2 組成の違いは Ti, Co, Cu それぞれ 1% が追加されているかの違いである。この 3 元素については負熱膨張の動作温度幅の拡大には寄与していないことが示唆された。これは、150K の動作温度幅を持つ $\text{BiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.02}\text{Sc}_{0.01}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ に、以上の 3 元素が含

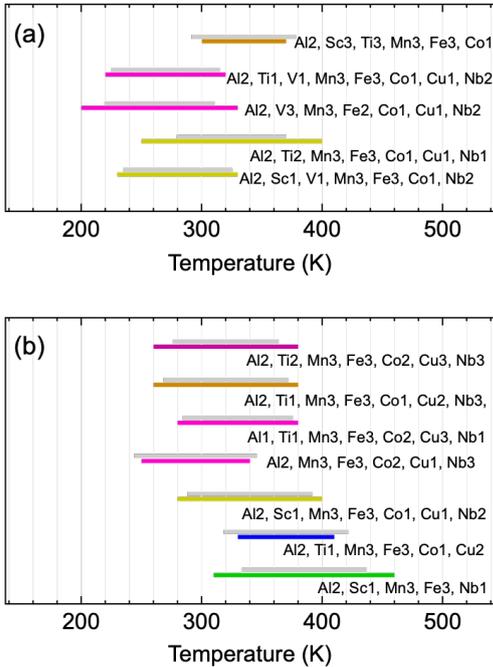


図 4 3 サイクル目 (a) と 4 サイクル目 (b) で合成したサンプルの負熱膨張動作温度域。置換元素の横の数字は置換量 (%) である。灰色に示すのは予測された温度幅を実測の温度幅の中心と合わせてプロットしたものである。

まれていないことから考えられる。

5 サイクル目は V を含む最適化と含まない最適化の 2 種類を行なった (図 5)。V を含む提案では、平均動作温度幅は 128.6K であり、平均の動作温度幅でも初期データセットの最大値 130 K に近い値まで動作温度幅を拡大することに成功した。また、最高の動作温度幅を持つ組成は動作温度幅が 170K を示し、130 K を大幅に超える組成が見つかった。また、170K を示した 2 組成

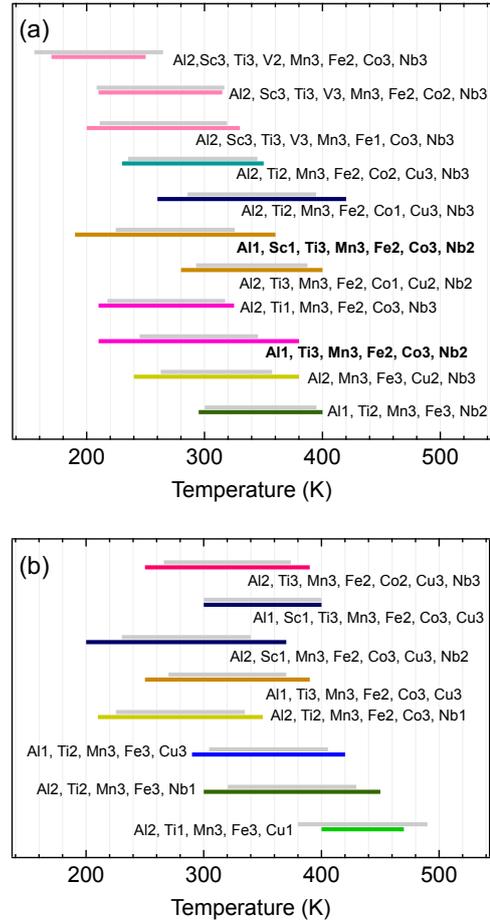


図 5 5 サイクル目で合成したサンプルの負熱膨張動作温度域。灰色に示すのは予測された温度幅を実測の温度幅の中心と合わせてプロットしたものである。置換元素の横の数字は置換量 (%) である。(a) は V を含んだ提案、(b) は V をのぞいた提案で示された組成である。

($\text{BiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.01}\text{Sc}_{0.01}\text{Ti}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{BiNi}_{0.86}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$) の違いは Sc が含まれているかいないかであり、Sc が含まれている組成のほうがより低温側で負熱膨張が開始している。このことから、Sc は少量置換することで、動作温度幅を変えずに開始温度を低温側にシフトさせることができる。このことは、他の Sc が含まれている組成の開始温度が 200K 程度と低いことから考えられる。V を含まない提案では、 $\text{BiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ で構造相転移が完了しなかった。本サイクルでの平均動作温度幅は 138.6K であり、平均の動作温度幅でも先行研究の結果である 130K を超えることに成功した。置換する元素を限定し探索空間が狭くなるため、負熱膨張の動作温度幅は縮小すると考えられるが、予想に反して拡大する結果となった。これまでの組成提案サイクルで、これはサイクル数を重ねるごとに V が含まれる組成が提案される回数は減っていたことから、V 排除の動作温度幅への効果は限定的であったと考えら

れる。図6に最大温度幅となった組成の負熱膨張特性を示す。元の負熱膨張 $\text{BiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ と比較して非常に広域で負熱膨張を示すことが見て取れる。

最後にサイクル数に対する平均の負熱膨張動作温度幅及び、最高の動作温度幅を図7に示す。サイクル数を重ねるごとに平均動作温度幅、最高動作温度幅ともに上昇する結果が得られた。1サイクル目では平均の動作温度幅が77.8 K、最高の動作温度幅が115 Kであったが、5サイクル目（元素を限定しない組成提案）では平均の動作温度幅が128.6 K、最高の動作温度幅が170 Kと、非常に幅広い動作温度幅を持つ組成を発見した。

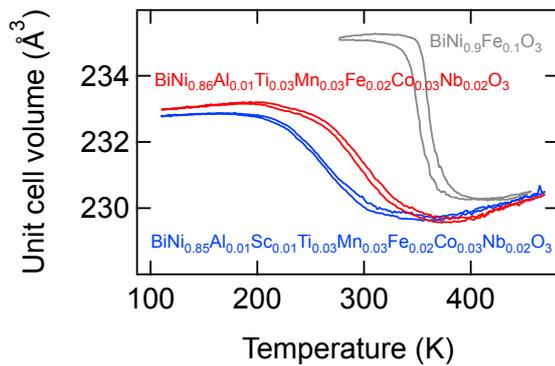


図6 最大動作温度幅を持つ2組成の負熱膨張特性。比較として $\text{BiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ のものも示している。

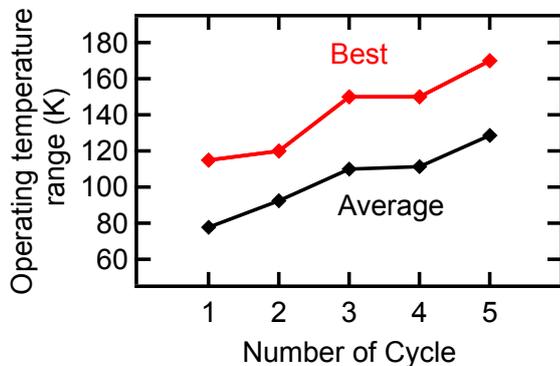


図7 サイクル数に対する平均動作温度幅および最高動作温度幅

3. 結論と今後の展望

本研究によって BiNiO_3 系負熱膨張物質の問題であった狭い動作温度幅を解決することができた。機械学習を利用することで今まで見つけることのできなかつた最適な置換・組成を発見し、さまざまなニーズに対応できる材料を合成することができた。機械学習を用いることでそのニーズに合うような組成を設計することが可能であると示され、今後の特性のチューニングの指針となった。

【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_3 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 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 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_3 . *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. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

Tailoring Negative and Directional Thermal Expansion in K_2NiF_4 Structured Materials

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

While most materials expand when heated, certain functional materials display the rare phenomenon of negative thermal expansion (NTE), contracting instead over specific temperature ranges. This unique behavior is vital for mitigating thermal stress in electronics and optics by enabling composite designs with tailored thermal responses [1]. Among various families, layered and quasi-2D systems like the Ruddlesden-Popper (RP) series have drawn special interest due to their structural and chemical flexibilities. Ca_2RuO_4 , a notable K_2NiF_4 -structured material, exemplifies this with its strong uniaxial NTE linked to a metal-to-insulator transition (MIT) near 357 K [2,3], driven by complex lattice distortions and phase transitions. In its insulating phase, it shows colossal positive and negative thermal expansions along the crystallographic **c** and **b** axes, respectively, in a sintered body achieving record volumetric NTE (6.7 %) around room temperature for lead-free RP perovskites [2]. To the best of our knowledge, this represents the strongest volumetric NTE around room temperature reported to date among both the Ruddlesden-Popper (RP) perovskite family [3-7] and lead-free materials. These effects stem from the interplay of structural anisotropy, microstructural voids, and the cooperative motion of RuO_6 octahedra.

Despite extensive experimental insights, the microscopic origin of NTE in Ca_2RuO_4 remains unclear, particularly the role of anharmonic lattice dynamics and octahedral distortions near the MIT. Conventional quasi-harmonic models fall short for such strongly anharmonic systems. To address this, we employ molecular dynamics (MD) [8-10] combined with an anharmonic model [11-13] and Grüneisen theory [14-15] to capture finite-

temperature lattice dynamics and mode evolution. By tracking temperature-dependent phonon properties and octahedral distortions, we reveal how cooperative lattice modes drive directional NTE and phase transitions. This approach highlights the crucial link between lattice anharmonicity and correlated electronic behavior, providing a pathway for tailoring negative and directional thermal expansion in K_2NiF_4 -type oxides for advanced thermal management and tunable quantum phases.

2. Results and Discussions

2.1 Ca_2RuO_4 : Uniaxial NTE studied using MD simulations

Although the ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations based on the GGA+U method and excluding Spin-Orbit Coupling (SOC) overestimate the phase transition temperature, they successfully reproduce several key features of the temperature-driven structural transition, nature of thermal expansion and electronic phase transitions in Ca_2RuO_4 , as summarized in Fig. 1. Key observations are the following: the results show a first-order structural anomaly between 500 - 600 K, as shown in Fig. 1a. Notably, this transition is symmetry-preserving, meaning the space group symmetry remains unchanged to Pbc_a across the transition, consistent with experimental observations [2-3]. The system exhibits a discontinuous change in the lattice parameters, MIT and the coefficient of thermal expansion (CTE) capturing the uniaxial NTE along the crystallographic b-axis (i.e. $\alpha_b < 0$) below the phase transition. Above the phase transition, thermal expansion in the ab-plane is negligible, while it is positive along the c-axis.

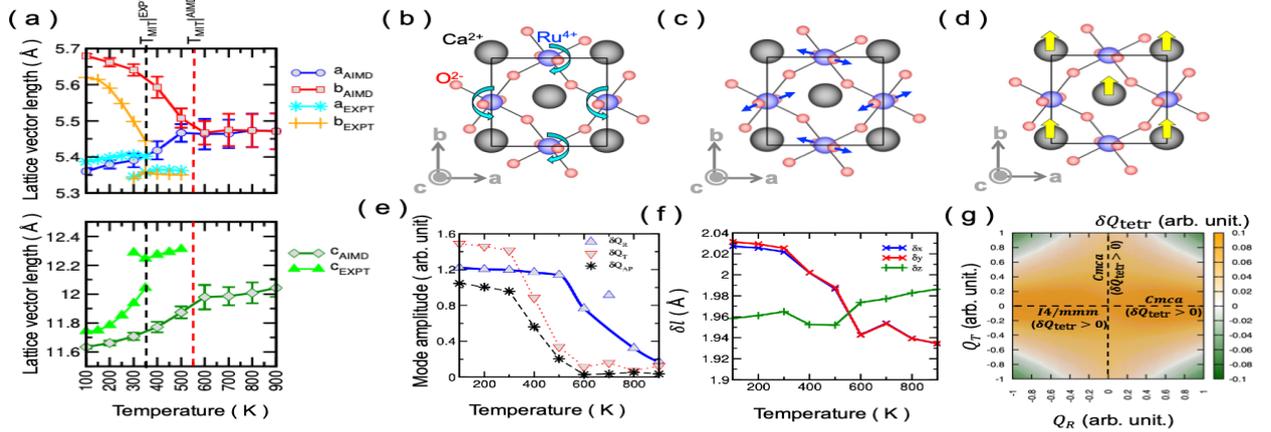


Figure 2 (a) Temperature-dependent evolution of lattice parameters obtained from AIMD simulations and experiments (Ref. 3). The upper and lower panel illustrate the modulation of the in-plane (ab-plane) and out-of-plane (c-axis) lattice vector lengths, respectively, with increasing temperature. Experimentally and AIMD determined phase transition temperatures are denoted as $T_{\text{MIT}}^{\text{EXPT}}$ and $T_{\text{MIT}}^{\text{AIMD}}$, respectively. (b) – (d) Distortion patterns of the normal modes that stabilize the Pbc_a phase. RuO₆ octahedral rotation (Q_R around c-axis) and tilt (Q_T anti-phase rotation around ab-axis) distortions transform according to the irreducible representations (IRs) X_2^+ and X_3^+ of the $I4/mmm$ phase, respectively. The anti-polar distortion of Ca²⁺ ions along b-axis (Q_{AP} associated with M_2^+) is indicated by yellow arrows. (e) Variation of the amplitude of the primary modes, Q_R , Q_T and anti-polar movement of Ca²⁺ ions, obtained from the AIMD run. (f) shows how the Ru – O bond lengths fluctuate with temperature along octahedral local x, y and z axes. (g) Variation of $\delta Q_{\text{tetr}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\delta z - \delta x - \delta y)$ (where δx , δy and δz denote Ru-O bond-lengths along the x, y and z-directions, respectively) as a function of Q_R and Q_T .

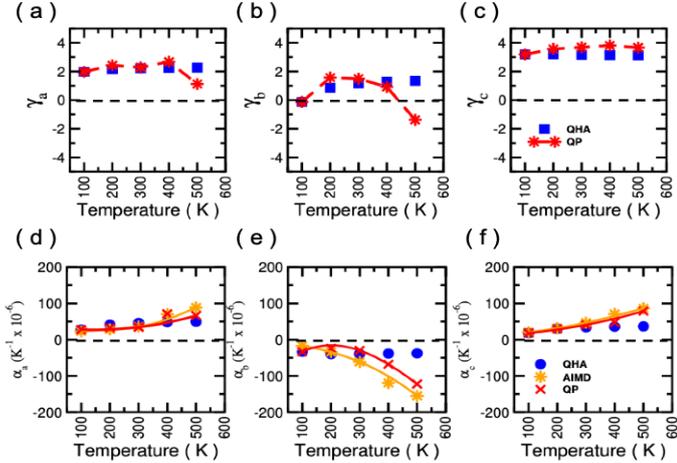


Figure 1 (a) – (c), calculated macroscopic Grüneisen parameters corresponding to the deformation which arises from the strain applied along the a-, b- and c- axes, using QHA and MD simulations. We used harmonic phonon calculations and the normal-mode-decomposition technique to characterize phonon quasiparticles and compute anharmonic free energy and the temperature-dependent macroscopic Grüneisen parameters. (d) – (f) subsequently, the calculated coefficient of thermal expansion (CTE) over $0 \leq T \leq 500$ K, using three techniques.

At low temperature, RuO₆ octahedra exhibit cooperative tetragonal distortions (Q_{tetr}), significant rotation (Q_R) and tilting (Q_T), as illustrated in Fig. 1b-c. Ca²⁺ ions are positioned between the RuO₆ layers and exhibit anti-polar distortions (Q_{AP} , see Fig. 1d). Above 300 K, AIMD simulations reveal a significant reduction in tilt distortion (see Fig. 1e) in Ca₂RuO₄, indicating that thermal fluctuations begin to suppress the tilt modes and anti-polar Ca displacements along the **b**-axis. Interestingly, the octahedral rotations remain robust and nearly constant up to 500 K, highlighting their greater energetic favorability compared to tilt modes, though they too begin to relax at higher temperatures. A notable structural signature is the inversion of the tetragonal distortion (δQ_{tetr}) near 550 K (Fig. 1f), reflecting a reordering of orbital energies driven by local bond reconfigurations. GGA+U calculations demonstrate that this sign change arises not from tilt or rotation alone but from their nonlinear coupling (see Fig. 1g), which governs both anti-polar Ca shifts and orbital rearrangement. This coupling mechanism is crucial for stabilizing the low temperature insulating phase and offers a route to tune the metal–insulator transition by

controlling Q_R and Q_T through strain, doping, or pressure.

2.2 Ca₂RuO₄: Temperature-dependent phonon renormalization and its effect on thermal expansion

By employing the normal-mode decomposition technique [13], we computed phonon quasi-particle (QP) frequencies and subsequently derived the temperature-dependent macroscopic Grüneisen parameters and CTEs, following equation given below,

$$\alpha_l = \frac{C_V}{V_0} \sum_k S_{kl} \gamma_k, \quad (l, k = 1, 2, 3) \quad (1)$$

Where, γ_k represents macroscopic Grüneisen parameters corresponding to the deformation which arises from the strain applied along the **a**-, **b**- and **c**- axes, i.e. $\gamma_1 = \gamma_a$, $\gamma_2 = \gamma_b$ and $\gamma_3 = \gamma_c$. V_0 denotes the volume of the primitive cell, C_V denotes specific heat and S represents compliance tensor. Figure 2 shows a comparative analysis between the results obtained from Quasi harmonic approximation (QHA) and the normal-mode decomposition technique which considers the temperature evolution of phonon frequencies. Even though QHA also exhibit NTE along **b**-axis, due to the presence of strong negative off-diagonal components in the compliance tensor S (as shown in Table 1), as was observed in other RP oxides [16-17],

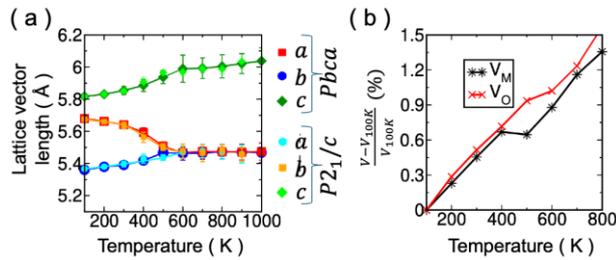


Figure 3 (a) Temperature-dependent evolution of lattice parameters obtained from MD simulations for the orthorhombic (O) and the monoclinic (M) phase. (b) Temperature-dependent evolution of volume.

the inclusion of temperature dependence of phonon frequencies shows better agreement with MD results. A key outcome of this analysis is the strong temperature dependence of the Grüneisen parameter along the **b**-axis. While values remain positive at lower temperatures, a noticeable decrease sets in above 300 K,

eventually reaching strongly negative values as the system approaches the structural and electronic phase transition temperature. This behavior indicates a dominant contribution of anharmonic phonons along the **b**-axis. In contrast, the Grüneisen parameters along the **a**- and **c**-axes remain relatively

| S_{ii} (10^{-3} GPa $^{-1}$) | | | S_{ij} (10^{-3} GPa $^{-1}$) | | |
|------------------------------------|----------|----------|------------------------------------|----------|----------|
| S_{11} | S_{22} | S_{33} | S_{12} | S_{13} | S_{23} |
| 16.9 | 14.5 | 7.1 | -10.0 | -2.9 | -2.7 |

Table 1 The components of the compliance tensor S contributing to thermal expansion were calculated for the orthorhombic $Pbca$ phase, as listed here.

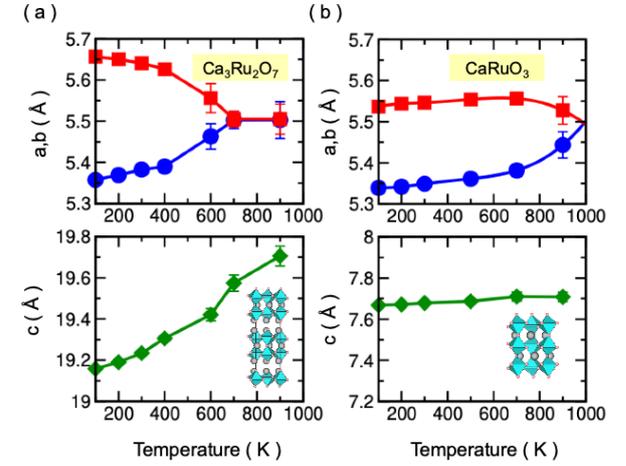


Figure 4 Temperature-dependent evolution of lattice parameters obtained from MD simulations for the polar Ca₃Ru₂O₇ (a) and non-polar CaRuO₃ (b) systems.

unchanged with respect to their QHA counterparts. We identified several Raman-active modes, having B_{1g} , B_{2g} and B_{3g} symmetries, show strong negative contributions. Although octahedral tilt distortions contribute significantly to the observed NTE, the behavior cannot be strictly categorized under rigid unit modes (RUMs), as the octahedral units themselves undergo shape changes rather than remaining rigid. Additionally, anti-polar distortions play a crucial role in the thermal response, indicating that both octahedral distortions and anti-polar displacements must be considered together. This highlights the complex interplay between different structural distortions in driving NTE behavior.

2.3 Ca₂RuO₄: Monoclinic phase

A monoclinic phase of Ca_2RuO_4 with $\text{P2}_1/\text{c}$ space group symmetry was identified at room temperature using electron diffraction, X-ray absorption fine structure (XAFS), and

oxides increases with layer thickness, while thermal expansion anisotropy decreases, consistent with trends observed in similar RP systems [4-7]. The polar compound $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ exhibits pronounced anisotropic thermal expansion similar to Ca_2RuO_4

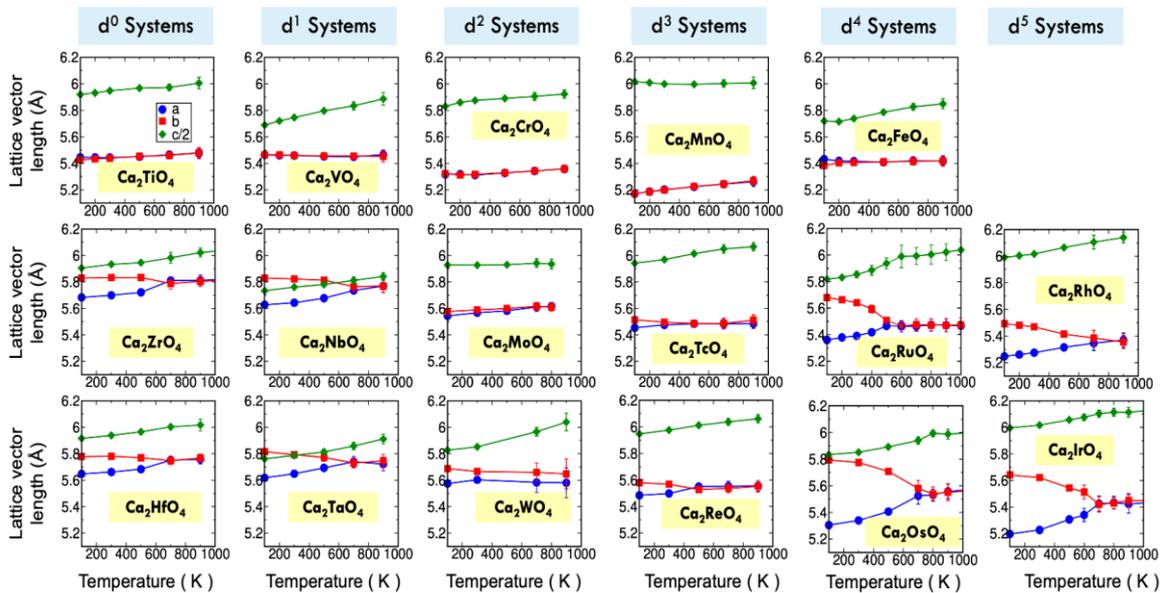


Figure 5 Temperature-dependent evolution of lattice parameters obtained from MD simulations for the Ca_2MO_4 ($M =$ Transition metal) RP oxides.

synchrotron X-ray pair distribution function (PDF) techniques [3]. To understand its thermal behavior, molecular dynamics (MD) simulations were performed considering this monoclinic structure. The simulations yielded results that closely resemble those obtained for the orthorhombic phase, as illustrated in Fig. 3a. This similarity suggests that the weak monoclinic distortion does not significantly affect the proposed mechanism of uniaxial negative thermal expansion (NTE) in Ca_2RuO_4 .

Although MD simulations indicated an overall positive volumetric thermal expansion (Fig. 3b), in contrast to the $\sim 1\%$ crystallographic NTE observed experimentally [3], the discrepancy is minor. The simulated expansion is modest ($\sim 1\%$) and appears sensitive to subtle anisotropic expansion along different crystallographic directions. Thus, fine-tuning the anisotropic thermal response may reconcile the observed and simulated behaviors.

2.4 Ca_2RuO_4 : Impact of layer thickness

As illustrated in Fig. 4, the phase transition temperature in RP

and is anticipated to undergo a MIT at elevated temperature. The end member CaRuO_3 displays negligible thermal expansion along the c -axis and strong anisotropy in the ab plane. These observations suggest that the in-plane (ab) lattice parameters are expected to critically influence the volumetric thermal expansion of CaRuO_3 perovskite. Thus, precise control of in-plane lattice dimensions may offer a route to modulate the thermal expansion properties of these systems.

2.5 Predicted thermal expansion in Ca_2MO_4 ($M =$ Transition metal) RP oxides

We observed the structural stabilization of several RP oxides in the orthorhombic Pbca phase. While a subset of these materials has been experimentally examined [3-7] for their thermal expansion behavior, a significant number remain unexplored, representing an opportunity for further investigation.

As illustrated in Fig. 5, RP oxides incorporating 4d and 5d transition metals demonstrate promising anisotropic thermal expansion behavior, with several compounds exhibiting uniaxial

NTE. This behavior is similar to that observed in Ca_2RuO_4 . Notably, late $4d/5d$ RP oxides emerge as particularly compelling, they retain the characteristic anisotropy and NTE seen in Ca_2RuO_4 but are predicted to undergo metal-insulator transitions (MIT) at higher temperatures. This shift in transition temperature could broaden the applicability of these materials in high-temperature or thermally demanding environments.

Among these, Ca_2MoO_4 also stands out due to its negligible thermal expansion along all three crystallographic axes, suggesting a near-zero volumetric expansion over a broad temperature range. Such behavior is rare and valuable for applications requiring dimensional stability.

Overall, these observations underscore the potential of $4d/5d$ RP oxides as a fertile ground for discovering new NTE materials and gaining insight into structure–property relationships. Further detailed studies, both experimental and theoretical, are essential to understand the thermal responses and to harness their properties for functional applications [18-24].

3. Conclusions

Our MD simulations reveal a symmetry-preserving, first-order structural transition in Ca_2RuO_4 , marked by abrupt lattice distortions and a striking reversal in thermal expansion behavior, coinciding with the MIT. This transition is driven by temperature-induced lattice dynamics, where coordinated octahedral tilts, rotations, and A-site anti-polar displacements lead to distortions in the RuO_6 octahedra, establishing a direct link between structural fluctuations and the electronic phase change. At low temperatures, uniaxial NTE arises from strong elastic anisotropy. In contrast, near the MIT, NTE originates from low-frequency (0–10 THz) Raman-active phonon modes with highly negative Grüneisen parameters. Importantly, although octahedral tilts play a central role, the distortions are not rigid-body in nature, excluding classification as rigid unit modes (RUMs); instead, they involve intrinsic shape deformations of the octahedra. Building on these insights from Ca_2RuO_4 , we extended our investigation to other transition metal oxides and identified promising candidates that are likely to

exhibit uniaxial NTE and colossal volumetric thermal expansion.

[References]

1. K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 013001 (2012).
2. K. Takenaka, Y. Okamoto, T. Shinoda, N. Katayama and Y. Sakai, *Nat. Commun.* **8**, 14102 (2017).
3. L. Hu, Y. Zhu, Y.-W. Fang, M. Fukuda, T. Nishikubo, Z. Pan, Y. Sakai, S. Kawaguchi, H. Das, A. Machida, T. Watanuki, S. Mori, K. Takenaka and M. Azuma, *Chem. Mater.* **33**, 7665-7674 (2021).
4. M. S. Senn, A. Bombardi, C. A. Murray, C. Vecchini, A. Scherillo, X. Luo, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 035701 (2015).
5. C. Ablitt, S. Craddock, M. S. Senn, A. A. Mostofi and N. C. Bristowe, *npj Comput. Mater.* **3**, 44 (2017).
6. N. Z. Koocher, A. B. Altman, R. A. Klein, C. D. Malliakas, S. D. Jacobsen, D. E. Freedman, J. M. Rondinelli, *Inorg. Chem.* **64**, 10761–10771 (2025).
7. C. Ablitt, A. A. Mostofi, N. C. Bristowe, and M. S. Senn, *Front. Chem.* **6**, 455 (2018).
8. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
9. M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
10. M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
11. A. McGaughey, *Annu. Rev. Heat Transf.* 49–87 (2013).
12. T. Sun, D.-Bo Zhang, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **89**, 094109 (2014).
13. A. Carreras, A. Togo, I. Tanaka, *Computer Physics Communications* **221**, 221–234 (2017).
14. E. Grüneisen, *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **344**, 257 (1912).
15. T. H. K. Barron and R. W. Munn, *Philos. Mag.* **15**, 85 (1967).
16. E. T. Ritz and N. A. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 255901 (2018).
17. C. Ablitt, H. McCay, S. Craddock, L. Cooper, E. Reynolds, A. A. Mostofi, N. C. Bristowe, C. A. Murray, and M. S. Senn, *Chem. Mater.* **32**, 605 (2020).
18. B. R. Mullaney, L. Goux-Capes, D. J. Price, G. Chastanet, J.-F. Létard and C. J. Kepert, *Nat. Commun.* **8**, 1053 (2017).
19. L. Zhang, J. Chen, L. Fan, O. Diéguez, J. Cao, Z. Pan, Y.

- Wang, J. Wang, M. Kim, S. Deng, J. Wang, H. Wang, J. Deng, R. Yu, J. F. Scott, X. Xing, *Science* **361**, 494 (2018).
20. X. G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, C. N. Xu, *Nat. Nanotech.* **3**, 724–726 (2008).
21. H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai, and M. Azuma, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **57**, 8170-8173 (2018).
22. M. Azuma, W.-tin Chen, H. seki, M. Czapski, S. olga, K. oka, M. mizumaki, T. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. Paul Attfield, *Nat. Commun.* **2**, 347 (2011). Watanuki, N.
23. J. Liao, M. Wang, F. Lin, Z. Han, B. Fu, D. Tu, X. Chen, B. Qiu and H.-R. Wen, *Nat. Commun.* **13**, 2090 (2022).
24. B. Qiu, Y. Zhou, H. Liang, M. Zhang, K. Gu, T. Zeng, Z. Zhou, W. Wen, P. Miao, L. He, Y. Xiao, S. Burke, Z. Liu, Y. Shirley Meng, *Nature* **640**, 941-946 (2025).

業績

【原著論文】

(投稿掲載)

1. S. Kaneko, T. Tokumasu, M. Yasui, M. Kurouchi, D. Shiojiri, S. Yasuhara, S.K. Sahoo, M.M. Can, R.S. Yu, K. Sardar, M. Yoshimura, M. Azuma, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, “Crystal orientation of epitaxial film deposited on silicon surface,” *Sci. Rep.* 14(1), 10891 (2024) [IF:3.8]
2. H. Zhong, Y. Song, F. Long, H. Lu, M. Ai, T. Li, Y. Yao, Y. Sakai, M. Ikeda, K. Takahashi, M. Azuma, F. Hu, X. Xing, and J. Chen, “Design of Excellent Mechanical Performances and Magnetic Refrigeration via In Situ Forming Dual-Phase Alloys,” *Adv. Mater.* 36(27), 2402046 (2024). [IF:27.4]
3. T. Ohmi, J.R. Neilson, W. Taniguchi, T. Fukui, T. Nagase, Y. Haruta, M.I. Saidaminov, T. Fukushima, M. Azuma, and T. Yamamoto, “FA₄Pb₂I_{7.5}(SCN)_{0.5}: n = 3 Member of Perovskite Homologous Series FA_{n+1}Pb_{n-1}I_{3n-1.5}(SCN)_{0.5} with Columnar Defects,” *ACS Materials Lett.* 6(5), 1913–1919 (2024). [IF:11.4]
4. K. Lee, H. Das, Y. Sakai, T. Nishikubo, K. Shigematsu, D. Ono, T. Koike, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, and M. Azuma, “High-spin Co³⁺ as a trigger of weak ferromagnetism in Co-substituted BiFeO₃,” *Phys. Rev. B* 110(2), 024422 (2024). [IF:3.2]
5. T. Yamaguchi, M. Furo, Y. Sakai, T. Nishikubo, H. Hojo, M. Azuma, K. Oka, D. Mori, Y. Inaguma, M. Mizumaki, K. Yamamoto, J. Kuneš, T. Mizokawa, and A. Hariki, “Mechanism of intermetallic charge transfer and bond disproportionation in BiNiO₃ and PbNiO₃ revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B* 109(20), 205131 (2024). [IF:3.2]
6. Z. Pan, Z. Liang, X. Wang, Y.-W. Fang, X. Ye, Z. Liu, T. Nishikubo, Y. Sakai, X. Shen, Q. Liu, S. Kawaguchi, F. Zhan, L. Fan, Y.-Y. Wang, C.-Y. Ma, X. Jiang, Z. Lin, R. Yu, X. Xing, M. Azuma, and Y. Long, “Mixed anion control of enhanced negative thermal expansion in the oxysulfide of PbTiO₃,” *Mater. Horiz.*, (2024). [IF:12.2]
7. T. Koike, H. Das, K. Oka, Y. Kusano, F. Cubillas, F.B. Bojorquez, V.E. Alvarez-Montano, S. Ito, K. Shigematsu, H. Togano, I. Yamada, H. Ishibashi, Y. Kubota, S. Mori, N. Kimizuka, and M. Azuma, “Pressure-Induced YbFe₂O₄-Type to Spinel Structural Change of InGaMgO₄,” *Solids* 5(3), 422–433 (2024). [IF:2.4]
8. M. Ai, Y. Song, F. Long, Y. Zhang, K. An, D. Yu, Y. Chen, Y. Sakai, M. Ikeda, K. Takahashi, M. Azuma, N. Shi, C. Zhou, and J. Chen, “Significantly Promoting the Thermal Conductivity and Machinability of Negative Thermal Expansion Alloy via In Situ Precipitation of Copper Networks,” *Adv. Sci.* 2404838 (2024). [IF:15.1]
9. K. Ozawa, Y. Nagase, M. Katsumata, K. Shigematsu, and M. Azuma, “Single or Vortex Ferroelectric and Ferromagnetic Domain Nanodot Array of Magnetoelectric BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16(16), 20930–20936 (2024). [IF:8.3]
10. H. Yamamoto, T. Nishikubo, S. Kobayashi, K. Takahashi, M. Azuma, S. Kawaguchi, and T. Abukawa, “ZnVO₃: an ilmenite-type vanadium oxide hosting robust V–V dimers,” *Dalton Trans.* 53(39), 16195–16201 (2024). [IF:3.5]
11. Zhao Pan, Sergey A Nikolaev, Jie Zhang, Maocai Pi, Mengqi Ye, Qiumin Liu, Xubin Ye, Xiao Wang, Takumi Nishikubo, Shogo Kawaguchi, Masaki Azuma, Youwen Long, “Z Extend the scope of negative thermal expansion in PbTiO₃-based perovskites” *Appl. Phys. Lett.* 126(7), 071901 (2024). [IF:3.5]
12. Wei-tin Chen, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Hena Das, Masayuki Fukuda, Zhao Pan, Naoki Ishimatsu, Masaichiro Mizumaki, Nomi Kawamura, Saori I Kawaguchi, Olga Smirnova, Mathew G Tucker, Tetsu Watanuki, Akihiko Machida, Shigehiro Takajo, Yoshiya Uwatoko, Yuichi Shimakawa, Mikio Takano, Masaki Azuma, J Paul Attfield, “Pressure-induced charge amorphisation in BiNiO₃” *Nat. Commun.* 16(1) 2128 (2025) [IF:14.7]
13. Qiumin Liu, Takumi Nishikubo, Kazuki Takahashi, Seiho Higashi, Yusuke Shibata, Jun Miyake, Kano Hatayama, Yuki Sakai, Teppei Nagase, Koki Matsushima, Runze Yu, Takafumi Yamamoto, Masaki Azuma “Colossal Thermal Expansion in Ca-Substituted PbCrO₃” *Chem. Mater.* (2025) [IF:7.2]

【総説】

1. T. Nishikubo, “Design and domain structure observation of phase-transition-type negative thermal expansion material”, *SPring-8 Research Frontiers* 2023, 66-67 (2024)
2. 西久保 匠, “放射光を駆使した負熱膨張物質の多角的評価・物質設計”, *SPring-8/SACLA 利用者情報* 29(4), 293-297 (2024)

【書籍】

該当なし

【口頭発表】

1. 中山 創, 吉川 浩太, Lee Koomok, 安井 学, 金子 智, 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
粉体粉末冶金協会 2024 年度春季大会 2024/5/22 東京工業大学すずかけ台キャンパス大会館
2. 高橋 一樹, 酒井 雄樹, 西久保 匠, 東 正樹
 BiCoO_3 を母物質とした新規非鉛負熱膨張材料の実現
粉体粉末冶金協会 2024 年度春季大会 2024/5/22 東京工業大学すずかけ台キャンパス大会館
3. 西久保 匠, 廣岡 孝聡, 酒井 雄樹, 東 正樹
アモルファス前駆体を用いた負熱膨張物質 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成及び粒径, 動作温度域の制御
粉体粉末冶金協会 2024 年度春季大会 2024/5/22 東京工業大学すずかけ台キャンパス大会館
4. 重松 圭 小野大樹 東 正樹
 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜のギャップ型上部電極による 強誘電ドメイン変化と磁化反転
第 41 回強誘電体会議 2024/6/13 京都産業会館 北室 (京都)
5. Kei Shigematsu, Masaki Azuma
Domain Observation and Magnetic Reversal by Electric Field in Cobalt-substituted Bismuth Ferrite Thin Films and Nanodots
The 16th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA-16) 2024/7/19 Matsue Tera Hall, Matsue, Shimane
6. Masaki Azuma
Ferroelectric and Magnetic Domain Structure Control in Co substituted BiFeO_3 Thin Films
The 15th APCTP Workshop on Multiferroics 2024/8/24 Seoul National University
7. 西久保 匠
構造相転移に起因する負熱膨張物質の設計とそのメカニズムの解明
2024 年度 構造物性研究会, 結晶化学研究会 合同研究会 2024/9/4 九州大学伊都キャンパス
8. 西久保 匠
放射光を駆使した負熱膨張物質の多角的評価, 物質設計
SPring-8 シンポジウム 2024 2024/9/6 九州大学医学部百年記念講堂
9. 小菅 大輝, 山添 睦果, 河口 彰吾, 細川 三郎, 東 正樹, 山本 隆文
Sr-Fe 系ペロブスカイト酸化物におけるトポタクティック反応の時分割 XRD 測定
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/10 名古屋大学
10. 大見 拓也, 谷口 航, 長瀬 鉄平, 東 正樹, 山本 隆文
欠陥秩序に基づく有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物系列 $\text{FA}_{n+1}\text{Pb}_{n-1}\text{I}_{3n-1.5}(\text{SCN})_{0.5}$ の合成
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/11 名古屋大学
11. 松島 航暉, 大見 拓也, 東 正樹, 山本 隆文
高圧合成法を用いた有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの新規構造探索
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
12. 谷口 航, 大見拓也, 東正樹, 山本隆文
(110)p 面欠陥ペロブスカイト $\text{FA}_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$ におけるアニオン置換効果
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/11 名古屋大学
13. 柴田 勇介, 西久保 匠, 清原 慎, 熊谷 悠, 東 正樹
ベイズ最適化を用いた多元置換による BiNiO_3 系負熱膨張材料の動作温度制御
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
14. 劉 丘民, 西久保 匠, 東 正樹
Ca 置換 PbCrO_3 の巨大熱膨張 日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/10 名古屋大学
15. 西久保 匠, 廣岡 孝聡, 酒井 雄樹, 東 正樹
新規プロセスによる負熱膨張物質 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ のアモルファス前駆体の調整及び微細粒子の合成, 評価
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
16. 高橋 一樹, 酒井 雄樹, 西久保 匠, 東 正樹
 BiCoO_3 を母物質とした新規非鉛負熱膨張材料の実現
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
17. 佐原 広樹, 大河内 寛保, 柝沢 晴希, 重松 圭, 西久保 匠, 酒井 雄樹, 東 正樹, 山本 隆文
バナジウム酸水素化物の単結晶育成と物性評価
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
18. 東 征甫, 西久保 匠, 東 正樹
負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ における Mn の価数変化
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
19. 小池 剛大, Hena Das, 岡 研吾, 草野 圭弘, 君塚 昇, Fernando Cubillas, Francisco Brown, 東 正樹
圧力誘起による YbFe_2O_4 型からスピネル構造への InGaMgO_4 の構造変化
日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム 2024/9/12 名古屋大学
20. 長瀬 鉄平, 西久保 匠, 重松 圭, 東 正樹, 山本隆文
[111]方向にカチオンが秩序した鉄系ペロブスカイト型酸化物の合成と物性評価
日本物理学会 第 79 回年次大会 2024/9/16 北海道大学
21. 三宅 潤, 畑山華野, 西久保匠, 東 正樹
A, B サイト同値置換による BiFeO_3 の負熱膨張化

- 日本物理学会 第 79 回年次大会 2024/9/16 北海道大学
22. 畑山 華野, 小野 大樹, 西久保 匠, 壬生 攻, 尾上 智子, 東 正樹 Ca, Ru 同値置換による BiFeO₃ のキヤントコリニア弱強磁性化
日本物理学会 第 79 回年次大会 2024/9/16 北海道大学
23. 李邱穆, Das Hena, 酒井雄樹, 西久保匠, 重松圭, 小野大樹, 小池剛大, 河村直己, 水牧仁一朗, 石松直樹, 東正樹
高スピン Co³⁺置換による BiFeO₃ の弱強磁性秩序の発現
日本物理学会 第 79 回年次大会 2024/9/16 北海道大学
24. 西久保 匠, 酒井 雄樹, 東 正樹
新規アニオン欠損秩序型ペロブスカイト BiNi_{1-x}Fe_xO_{2.8} の特異な電荷秩序
日本物理学会 第 79 回年次大会 2024/9/18 北海道大学
25. Jie Chen, Kei Shigematsu, Masaki Azuma
Growth and Characterization of Epitaxial Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film on Silicon Substrate
第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 2024/9/17 朱鷺メッセ (新潟)
26. 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 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットの作製 (2)
第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 2024/9/17 朱鷺メッセ (新潟)
27. 東 正樹
巨大負熱膨張物質の構造物性
第 1 回構造物性研究会 2024/9/21 名古屋大学創発工学館 3 階オーディトリウムホール
28. Kei Shigematsu, Masaki Azuma
Single or Vortex Ferroelectric and Ferromagnetic Domain Nanodot Array of Magnetoelectric BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃
The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture 2024/10/3 航空会館 7 階 Main Hall (新橋)
29. Takuya Ohmi, Wataru Taniguchi, Teppei Nagase, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto
Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Homologous Series FA_{n+1}Pb_{n-1}I_{3n-1.5}(SCN)_{0.5} with Defect-Ordering The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
30. Koki Matsushima, Takuya Ohmi, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto
Exploration of Novel Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Using High-Pressure Synthesis
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
31. Teppei Nagase, Takumi Nishikubo, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, and Takafumi Yamamoto
Synthesis, characterization, and physical property of iron-based perovskite oxide with cation ordering along [111] direction
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
32. 栢沢 晴希, 長瀬 鉄平, 西久保 匠, 重松 圭, 東 正樹, 山本 隆文
Control of anion ordering in oxyhydrides under high pressure
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
33. Hajime Nakayama, Koomok Lee, Satoru Kaneko, Manabu Yasui, Masahito Kurouchi, Kei Shigematsu, and Masaki Azuma
Fabrication of high-quality multiferroic BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ nanodot array with electron-beam-lithographed HSQ mask
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
34. 三宅 潤, 畑山 華野, 西久保 匠, 東 正樹
Negative thermal expansion in A, B-sites substituted BiFeO₃.
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
35. 佐原 広樹, 大河内 寛保, 栢沢 晴希, 重松 圭, 西久保 匠, 酒井 雄樹, 東 正樹, 山本 隆文
Single crystal growth and characterization of vanadate oxyhydrides
The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 2024/10/8 東京科学大学すずかけ台キャンパス
36. 小池 剛大, Hena Das, 岡 研吾, 草野 圭弘, 君塚 昇, Fernando Cubillas, Francisco Brown, 東 正樹
YbFe₂O₄ 型からスピネル構造への InGaMgO₄ の圧力誘起構造変化
第 65 回高圧討論会
2024/11/13 いわて県民情報センターアイーナ (盛岡市)
37. 長瀬 鉄平, 西久保 匠, 重松 圭, 東 正樹, 山本隆文
高圧下ポスト酸化反応によるカチオン秩序型ペロブスカイト酸化物の合成と特性評価
第 65 回高圧討論会

- 2024/11/15 いわて県民情報センターアイーナ（盛岡市）
38. 西久保 匠, 東 正樹,
特異な電荷秩序をもつアニオン欠損秩序型
ペロブスカイト $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$
第 65 回高圧討論会
2024/11/15 いわて県民情報センターアイーナ（盛岡市）
39. 東 正樹
高圧相機能性遷移金属酸化物の国際共同研究
第 65 回高圧討論会
2024/11/15 いわて県民情報センターアイーナ（盛岡市）
40. 西久保 匠
相転移型負熱膨張材料の物質設計と多角的な評価
粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会
2024/11/20 朱鷺メッセ（新潟市）
41. 高橋一樹、酒井雄樹、西久保匠、東正樹
新規負熱膨張材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_3$ (Ln :ランタノイド元素) の体積変化量の最大化
粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会
2024/11/20 朱鷺メッセ（新潟市）
42. 東 征甫、西久保 匠、東 正樹
負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ における Mn の価数変化
粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会
2024/11/20 朱鷺メッセ（新潟市）
43. 劉 丘民、西久保 匠、東 正樹
Ca 置換 PbCrO_3 の巨大熱膨張
粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会
2024/11/20 朱鷺メッセ（新潟市）
44. 柴田 勇介、西久保 匠、清原 慎、熊谷 悠、東 正樹
機械学習を用いた多元素置換による BiNiO_3 系負熱膨張材料の動作温度制御
粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会
2024/11/20 朱鷺メッセ（新潟市）
45. 松浦 伊吹、中山 創、Koomok Lee、重松 圭、東 正樹
マルチフェロイック物質 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ への La 置換による特性改善
第 63 回セラミックス基礎科学討論会
2025/1/9 朱鷺メッセ（新潟市）
46. メモリデバイス化に向けた Co 置換 BiFeO_3 の電場印加磁化反転の解明と微細化
重松 圭、東 正樹
第 63 回セラミックス基礎科学討論会
2025/1/9 朱鷺メッセ（新潟市）
47. 東正樹
ビスマス・鉛の特性を活かした機能性酸化物の開発
日本セラミックス協会 2025 年年会
2025/3/6 静岡大学浜松キャンパス（浜松市）
48. 三宅 潤、畑山 華野、西久保 匠、東 正樹

- A, B サイト共置換による BiFeO_3 の負熱膨張化
日本セラミックス協会 2025 年年会
2025/3/6 静岡大学浜松キャンパス（浜松市）
49. 畑山華野、小野大樹、西久保匠、壬生攻、尾上智子、重松圭、東正樹
Ca, 4d・5d 遷移金属元素共置換による BiFeO_3 の弱強磁性発現
日本セラミックス協会 2025 年年会
2025/3/7 静岡大学浜松キャンパス（浜松市）
50. 前田慶, Lee Koomok, 松浦伊吹, 中山創, 重松圭, 東正樹
マルチフェロイック $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜を用いた面内電場印加デバイスの開発
第 72 回応用物理学会春季学術講演会
2025/3/15 東京理科大学 野田キャンパス（野田市）
51. 柴田 勇介、西久保 匠、東 正樹、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
日本化学会第 105 春季年会
2025/3/29 関西大学 千里山キャンパス（吹田市）

【記者発表、取材】

1. KISTEC, 東京工業大学
マルチフェロイック酸化物の単一分域ナノドット化に成功 一次世代低消費電力磁気メモリの構築へ前進—
2024 年 5 月 23 日, 文部科学記者会、科学記者会、神奈川県政記者クラブ
2. 東京工業大学, KISTEC, CROSS, 愛媛大学, JASRI, 熊本大学, 京都大学, QST, 生産開発科学研究所, JST ニッケル酸ビスマスの圧力誘起電荷非晶質化を発見—熱膨張問題を解決する新たな負熱膨張材料の開発に期待—
2025 年 3 月 5 日

【特許】

国内出願特許 3 件

【受賞等】

1. 西久保 匠, 13th SPRUC Young Scientist Award
2. 東 正樹, 日本セラミックス協会学術賞
3. 重松 圭, 東京科学大産学共創機構オープンイノベーション功労賞
4. 高橋 一樹, 粉体粉末冶金協会 2024 年度春季大会優秀講演発表賞
5. 大見 拓也, 日本セラミックス協会秋期シンポジウム優秀発表賞
6. 高橋 一樹, 日本セラミックス協会秋期シンポジウム優秀発表賞
7. 松島 航暉, 日本セラミックス協会秋期シンポジウム優秀発表賞

8. 高橋 一樹, 粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会優秀講演発表賞
9. 三宅 潤, 粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会優秀講演発表賞