

研究概要集2023 目次 【研究開発部】

有望シーズ展開事業

「次世代機能性酸化物材料」プロジェクト

◆総括	2
◆放射光を用いた負熱膨張メカニズムの解明	7
◆新規負熱膨張材料開発手法の確立、及び鉛含有ペロブスカイト型酸化物の特異な電荷分布の解明	11
◆新奇ペロブスカイト化合物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の電荷分布の解明	16
◆ PbVO_3 の圧力下巨大体積変化を活かした 負熱膨張材料の設計と分域構造の観察	19
◆Role of Co^{3+} spin-state in the determination of multiferroic properties of Co-substituted BiFeO_3	23
◆業績	27

総 括

プロジェクトリーダー 東 正樹

【基本構想】

全てのモノがインターネットにつながる IoT 社会の実現に向けて、電子デバイスの消費電力の低減や、環境負荷の小さい材料の開発が求められている。例えば 10 cm の鉄の棒は、温度が 1°C 上がるごとに 1.2 μm 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 10 nm 以下であり、熱膨張の制御なしには精度を保つことができない。本プロジェクトでは、こうした熱歪みを吸収する「負」熱膨張材料のほか、低消費電力不揮発性メモリ材料につながる強磁性強誘電体や、風や振動から電気エネルギーを生む圧電発電のための非鉛圧電体などの、革新的な環境調和機能性材料に関する技術的シーズをさらに発展させた。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。

1. 研究目的

本研究では、いずれも環境調和機能性材料である、1. サイト間電荷移動・軌道整列・強誘電転移による巨大負熱膨張材料の産業化と、樹脂複合体による熱膨張制御技術の確立と普及、2. 強誘電強磁性体を用いた超低消費電力磁気メモリの実現、3. 非鉛圧電体の開発、の 3 つを目的として研究を展開した。以下にこれらを詳細に説明する。

(1) 負熱膨張材料の開発と実用化

原子振動の増大に起因する熱膨張は、物質共通の性質であるが、構造材料に対して、位置決めずれ、異種材料接合の剥離、という深刻な問題を起こす。例えば純鉄の線熱膨張係数は $\alpha_L = 11.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるから、10 cm の鉄の棒は、1°C の昇温で 1.16 μm 膨張する。この値は最近の LSI の線幅である 5 nm の 200 倍以上である。このため、半導体製造や光通信などの精密な位置決めが必要とされる場面では、熱膨張抑制のための高度空調に膨大なエネルギーが浪費されている。また、金属、セラミックス、樹脂などの熱膨張係数の違いは、異種接合界面の剥離や断線といった深刻な障害につながる。この問題は、パワー半導体や 3

次元集積回路素子 (3D IC) といった先端電子デバイスや、熱電変換、燃料電池などのエネルギー・環境技術において、喫緊の課題と認識されており、技術革新には熱膨張制御が不可欠である。

我々が開発したペロブスカイト型酸化物 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BNFO) は、低温ではビスマスが Bi^{3+} と Bi^{5+} に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5+x}\text{Bi}^{5+}_{0.5-x}\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_3$ の特徴的な電荷分布を持つ。昇温すると 260 - 320 K の温度範囲で Bi^{5+} と Ni^{2+} 間の電荷移動を生じ、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_3$ 高温相に転移する。この際 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化に伴ってペロブスカイト構造の骨格である Ni-O 結合が収縮するため、2.7 % の体積収縮を生じる。線熱膨張係数は -187 ppm / K と既存物質の 5 倍もの巨大な負熱膨張であり、ビスフェノール型のエポキシ樹脂にわずか 18 wt% 分散させることで、室温近傍でゼロ熱膨張を実現できる。合成に人造ダイヤモンドと同程度の 6 GPa (6 万気圧) の高压が必要であるが、2018 年の時点で、ファブレス材料メーカーの日本材料技研と共同研究を行い、国内で製造委託を行える見通しがたっていた。しかしながら、金属塩を硝酸に溶解、蒸発乾固することで得た酸化物微粒子を前駆体として高压高温処理していたため、工業的な生産のためには環境負荷の小さい前駆体調製法の開発が必須であった。有望シーズ展開事業では、産業化に適した前駆体の合成方法や、各種用途に合わせた動作温度の実現、さらには新しい負熱膨張材料の開発とメカニズムの解明を目指して研究を行った。

(2) 強磁性強誘電体を用いた低消費電力マルチフェロイックメモリの開発

スマートフォンやクラウドの普及に伴い、世界中で処理される情報量が飛躍的に増大しており、2030 年には電子機器に使われる電力が世界の総エネルギーの 25% にも達するとの予測がある。こうした中で、揮発性のダイナミックアクセスランダムメモリを置き換える不揮発メモリの

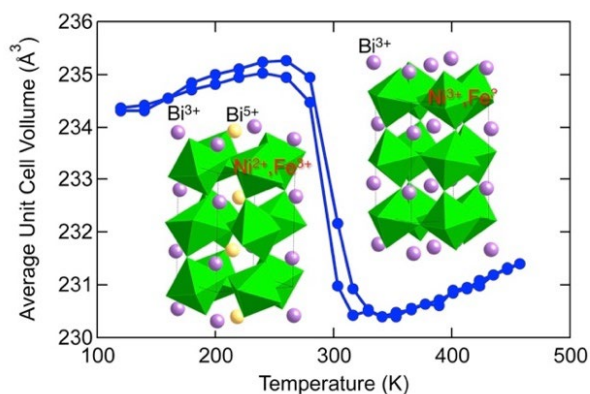


図 1 : $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の巨大負熱膨張

研究が盛んに行われている。磁気抵抗メモリ (MRAM) 等の磁気メモリは温度安定性に優れるが、書き込みの際にコイルに電流を流して磁場を発生する必要があるため、消費電力が大きい、という問題がある。強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック材料において、電気分極の反転に伴って磁化も反転するならば、超低消費電力磁気メモリへの応用が期待できる。我々は戦略シーズの成果として、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) においては、ジャロシンスキー・守谷相互作用のために、電気分極に直交した自発磁化が存在することを明らかにし、さらに、薄膜試料に対して圧電応答顕微鏡 (PFM) と磁気力顕微鏡 (MFM) を用いることで、室温での電場印加による磁化反転の観測に成功した。この現象を用いたメモリデバイスの実現に向け、ドメイン構造の制御、そして単一強誘電ドメインを持つナノドットへの加工を行った。また、磁化反転を検出するセンサー材料の開発も行った。

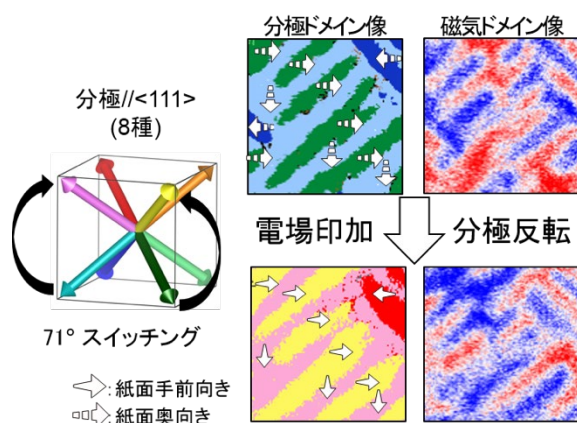


図 2: GdScO_3 基板上の $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の強誘電・強磁性ドメイン構造の観察。分極ドメイン像の色は、左の 8 つの $\langle 111 \rangle$ 方向の分極に相当する。紙面奥から手前への分極反転 (71° スイッチング) の前後で、磁気ドメインのコントラストが反転している。参考文献 1) より許諾を得て転載。

(3) 非鉛圧電体の開発

代表的な鉛系の圧電体である $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) は、 PbTiO_3 リッチの正方晶相と、 PbZrO_3 リッチの菱面体晶相の間の組成相境界 (MPB) 近傍で良好な圧電特性を示す。これは、結晶構造が単斜相に歪んでおり、電気分極の方向が 001 方向と 111 方向の間で変化 (回転) 出来るためだと説明されている。戦略シーズの研究で、PZT の MPB 組成で報告されているのと同じ単斜晶の結晶構造を持つ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜において、圧電応答の増大が起きるのを見いだしていた。しかしながら構造歪みが大きすぎるために電気機械結合が弱く、圧電定数は PZT の 1/6 程度に留まった。同じく戦略シーズで開発した $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3$ は、PZT と同程度の 1.085 の c/a 比を持つ。これを端成分として、菱面体品の菱面体品の $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ との固溶体を作ること、分極回転メカニズムによる非鉛巨大圧電体を実現することを目指した。

2. 有望シーズ展開事業 (2019~2022 年度) の研究成果

(1) 負熱膨張材料の開発と実用化

(1-1) 環境負荷の小さい前駆体調製法の開発

まずは硝酸の代わりにエチレングリコールや酢酸、クエン酸を用いる錯体重合法のプロセスを開発し、特許を出願した。この方法を日本材料技研に技術移転して、前駆体調製から高压高温処理、粉碎、水洗までの完全な製造委託を実現した。得られた製品は粉末状であり、熱機械分析装置などを用いた直接的な熱膨張評価ができない。このため、現状では合成バッチ毎に KISTEC・東工大で X 線回折データの温度変化を測定し、単位格子体積の変化から負熱膨張を確認した上で出荷している。

上記錯体重合法では、 Bi^{3+} , Ni^{3+} を含む BNFO を合成するためには酸化剤である KClO_4 を前駆体に混合することが必要で、残存 KCl の存在による収率の低下、 KCl 洗浄のための水洗の必要性などが問題であった。粉末しか得られないのもこのためである。これに対し、金属塩酸性溶液を NaOCl / NaOH 混合水溶液に滴下することで、共沈と酸化反応を同時に起こして高酸化状態のアモルファス前駆体を得る、共沈・酸化同時プロセスを開発、特許を申請した。この方法では焼結体が得られるため、直接的な熱膨張評価、即ち生産現場での品質管理が可能になる。

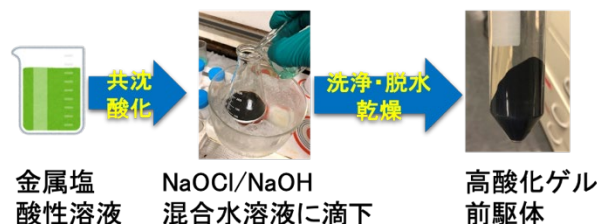


図 3: 共沈・酸化同時プロセスによる BNFO の前駆体調製

これらの成果は経済産業省の成長型中小企業等研究開発支援事業 (Go-Tech) の研究開発計画「次世代半導体産業の革新的サーマルマネジメントに不可欠な負熱膨張材料の開発」の採択に繋がり、2022 年から日本材料技研、東工大との研究を開始している。

(1-2) ビスマス・鉛ペロブスカイトにおける負熱膨張の探索

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の巨大負熱膨張は、典型元素でありながら Bi^{3+} ($6s^2$) と Bi^{5+} ($6s^0$) の電荷の自由度を持つビスマスの特性に起因する。鉛も同様に Pb^{2+} , Pb^{4+} の電荷の自由度を持つ。さらに Bi^{3+} , Pb^{2+} は極性の結晶構造 (強誘電歪み) を安定化する働きを持ち、代表的な強誘電体である PbTiO_3 は、常誘電相への転移に伴って負熱膨張を示す。こうしたことから、新しい負熱膨張材料の発見を期待してビスマス・鉛ペロブスカイトの研究を展開し、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ における電荷移動・極性-非極性転移の 2 つのメカニズムでの負熱膨張の発見、高濃度 Fe 置換 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ における負熱膨張の増強の発見、 $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{x/2}\text{O}_3$ の負熱膨張の発見、 PbFeO_3 の電荷秩序解明とスピン再配列の起源解明、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の

電荷分布の解明、 PbVO_3 置換体の分域構造の直接観察と最大性能の負熱膨張の実現、といった成果を上げることができた。これらの結果については酒井研究員、西久保研究員の報告を参照されたい。

(1-3) Ca_2RuO_4 の負熱膨張メカニズムの解明

還元処理した K_2NiF_4 型の層状ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 の焼結体が、345K 以下の 200K に渡る温度範囲で 6.7% もの体積収縮を示す事が、2017 年に名古屋大学の竹中教授と KISTEC の酒井常勤研究員らによって発見されたが、そのメカニズムは不明であった。放射光を用いた精密な構造・電子状態解析と第一原理計算で、4 価のルテニウムが持つ d 電子が、低温では横方向に張り出した d_{xy} 軌道を優先的に占有するために、ルテニウムを囲む酸素 8 面体が縦に収縮しており、さらにそれらが互いに傾斜するために縦方向（c 軸方向）に縮み、横方向（b 軸方向）に伸長していること、昇温すると、この結晶構造の歪みが徐々に解消するため、c 軸方向に伸長し、b 軸方向に収縮する異方的な熱膨張が起こることを明らかにした。材料組織を形成する針状の結晶粒は、長手方向が b 軸に対応しているため、昇温に伴って太鼓型に変形し、それによって結晶粒間の空隙が減少することで全体として大きく体積が収縮する。また、合成直後の材料は格子間位置に過剰な酸素を取り込んでおり、これが低温での選択的な電子軌道の占有と酸素 8 面体の傾斜を阻害していることもわかった。

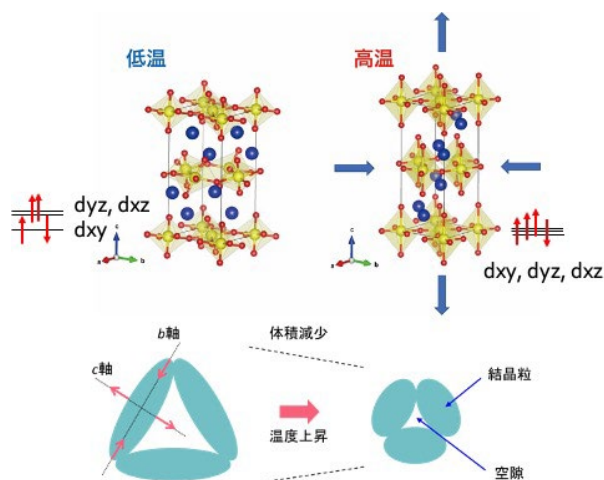


図 4：(上) Ca_2RuO_4 の低温（左）と高温（右）の結晶構造。低温では d_{xy} 軌道のみが 2 つの電子を持つため、酸素八面体が横に伸びている。八面体が傾斜することでも c 軸（縦）方向に収縮している。昇温すると、これらの歪みが解消することで、c 軸（縦）方向に膨張、b 軸（横）方向に収縮する。(下) 結晶粒の異方的な熱膨張による材料組織の変化と負熱膨張の模式図。

Ca_2RuO_4 は理想的とも言える負熱膨張特性を持つが、高価なルテニウムを含むため、高圧合成される BNFO と比べても価格競争力を持たない。そこで、ハイスループット合成・特性評価と機械学習で網羅的な探索を行い、ルテニウムを廃した K_2NiF_4 型負熱膨張物質と高難度選択酸化触

媒を探索する研究課題「非晶質前駆体を用いた高機能性ペロブスカイト関連化合物の開発」を CREST「未踏探索空間における革新的物質の開発」領域に提案したところ、採択され、2022 年から研究を開始している。

(2) 強磁性強誘電体を用いた低消費電力マルチフェロイックメモリの開発

(2-1) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜のドメイン制御

強磁性強誘電体 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜において、ストライプ状のドメイン構造を持つ領域では、電場印加によって電気分極を反転した際に磁化の面外成分も反転できることを確立し、超低消費電力磁気メモリデバイスの開発を進めている。PFM の帯電したカンチレバーを掃引する際に発生する、Trailing Field と呼ばれる実効的な電界によってストライプドメイン構造を生成できることを見だし、その大きさを 28 kV cm^{-1} (バイアス電圧 7V の場合) と定量した。

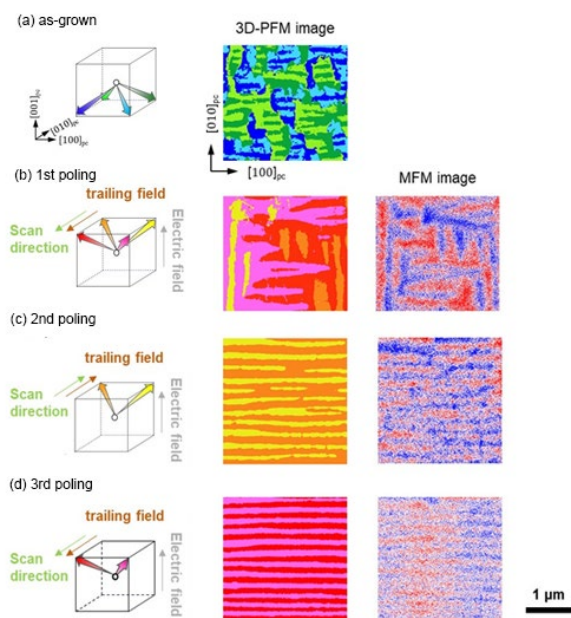


図 5： $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の電場印加前後の PFM 像。カンチレバーの帯電の符号と掃引方向で、電氣的・機械的 Trailing Field の方向を制御できる。参考文献 2) より許諾を得て転載。

また、 $\text{GdScO}_3(110)_0$ 基板上に成膜した厚さ 100 nm の $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の上に、NANOBI でのフォトリソグラフィとリフトオフ工程を経て、電極間ギャップ幅 $1.4 \mu\text{m}$ の Pt 上部電極を作製する事に成功した。これを用い、面内方向にストライプドメイン構造を安定化、面内の電場印加で 100 回もの分極反転を可能とした。

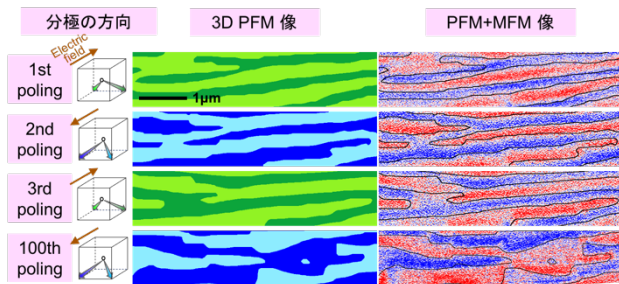


図 6：圧電応答顕微鏡（3D PFM）と磁気力顕微鏡（MFM）で観察した、 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜への面内の電場印加の強誘電ドメインと強磁性ドメイン構造。参考文献 3) より許諾を得て転載。

(2-2) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ のシングルドメインナノドット

$\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ は、電力を消費する磁場を用いず、電場印加によって磁化を反転できることから、超低消費電力磁気メモリ材料として期待している。磁気情報担体として用いるには、微細加工によって強誘電・強磁性のシングルドメイン化を実現する必要がある。陽極酸化アルミ箔をマスクとして用いたレーザーアブレーション法によって、 $70\text{Gbit}/\text{inch}^2$ に相当する、直径 60nm のナノドット化に成功した。さらに、PFM、MFM 観察によって、電気分極、磁化共にシングルドメインになっていることを確認した。

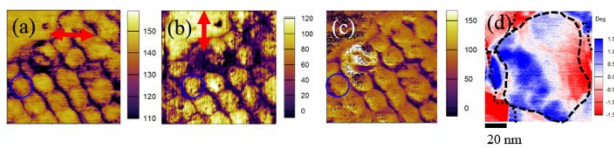


図 7： $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットの面内 PFM (a, b: 矢印は分極識別方向) と面外 PFM 像 (c)。全ての方向でドット内にコントラストの反転がないことから、シングルドメインになっていることがわかる。(d) は MFM 像。点線はドットの外径を表している。横向きの単磁区構造になっていることがわかる。

(2-3) 高感度磁気センサーの開発

BFCO の電場印加による磁化の反転を検出するための、センサー材料の開発も行っている。まずは (001) 配向 SrTiO_3 基板上に成膜した閃亜鉛型の InSb が (111) 配向でエピタキシャル成長し、 10e 程度の磁場の反転を検出出来ることを確認した。BFCO 上に成膜すると Bi と In が反応してしまうため、バッファー層として厚さ 5nm 程度の SrTiO_3 を挟む事で、 InSb (111)/ SrTiO_3 (001)/BFCO (001)/ SrTiO_3 (001) のヘテロ構造の作成に成功した。さらに、 10e までの磁場の反転をホール抵抗の符号の反転として検出出来ることが確認された。

一方、自発磁化を増大させて検出を容易にする研究も行っている。第一原理計算とモンテカルロシミュレーションで BFCO における Co 置換の効果を理論的に解明した。 Co^{3+} はヤーンテラー歪みなしに高スピン状態を取っており、スピン軌道相互作用が弱強磁性の発現に寄与する事がわかった。詳しくは DAS 研究員の報告を参照されたい。

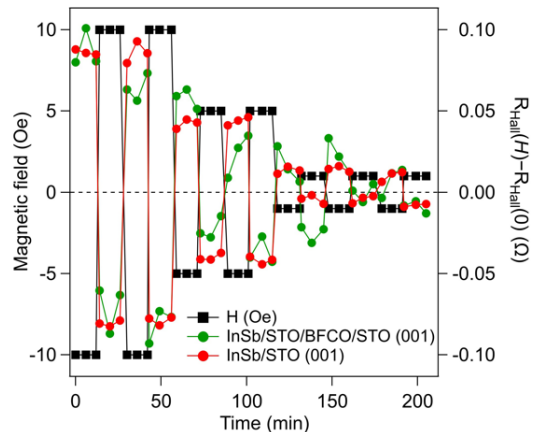


図 8：作製したヘテロ構造のホール抵抗の磁場依存。10e の外部磁場の反転をホール抵抗の符号の反転として検出出来る。参考文献 4) より許諾を得て転載。

(2-4) 垂直磁化強磁性体薄膜の開発

同じく記録媒体として、スピン流生成のために重要な材料である、垂直磁化強磁性体薄膜を開発した。有望シーズの研究で、 350K 以上の高いネール温度 (T_N) を持つこと、大きな磁気抵抗効果を示すことからスピントロニクスへの応用が期待されている $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ を YAO (110)_o 基板上に PLD 法で成膜することで、室温をはるかに超える 420K の磁気転移温度と、式量あたり $9\mu_B$ の大きな飽和磁化を持つ薄膜を得た。さらに、バッファー層として格子定数の小さい YCaAlO_4 を用いる事で面内に圧縮応力を付与し、形状磁気異方性によって磁化困難軸になっていた面外方向を磁化容易軸へと変化させ、面外の磁化が大きい垂直磁気異方性を実現した。

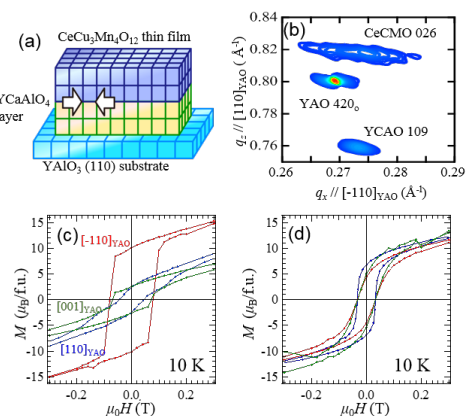


図 9： YCaAlO_4 バッファー層の上に成長した $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の磁気異方性。参考文献 5) より許諾を得て転載。

(3) 非鉛圧電体の開発

(3-1) 分極回転メカニズムを持つ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

鉛系圧電体 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) は、正方晶相と菱面体晶相の間の相境界近傍に単斜相が存在し、そこでは電気分極の方向が外場によって変化 (回転) できるために良好な圧電応答を示すと考えられている。正方晶の $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3$

と菱面体晶の $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ の、2 種類の非鉛化合物の固溶体において、この分極回転を示す単斜晶相を実現し、圧電応答を向上させることに成功した。高压合成法を用いて $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ を合成して相図を作成し、 $x=0.9$ 近傍に多相相境界 (MPB) がある事を確認した。また、放射光X線回折データのリートベルト解析によって、ここでは結晶構造が MPB 組成の PZT と同じ単斜晶相であり、組成と温度によって、分極の方向が回転することを見いだした。この単斜晶相において、圧電応答の増大を確認した

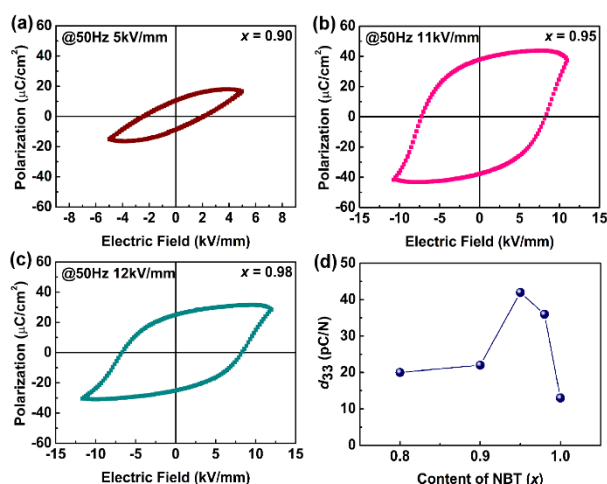


図 10 : $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.90, 0.95, 0.98$) の分極ヒステリシスループ(a-c)と、圧電定数(d_{33})の組成依存性(d)。参考文献 6) より許諾を得て転載。

(3-2) 秩序-無秩序型強誘電体の開発

PbTiO_3 などの変位型強誘電体で問題になるサイズ効果 (微粒子化すると強誘電性が失われてしまうこと) がないことから、秩序—無秩序型の強誘電体 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ が注目を集めている。ここでは酸素に平面 4 配位された Mn^{2+} の安定位置が上下 2 カ所に存在し、それらが一方方向に揃うことで反転対称性が破れる。それが引き金となって Ti^{4+} の変位も起こる。 d^0 電子配置の Ti^{4+} を d^1 の V^{4+} で置換すると、ヤーンテラー効果によって(Ti, V)の変位が増加し、自発分極を約 2 倍にできることを見いだした。

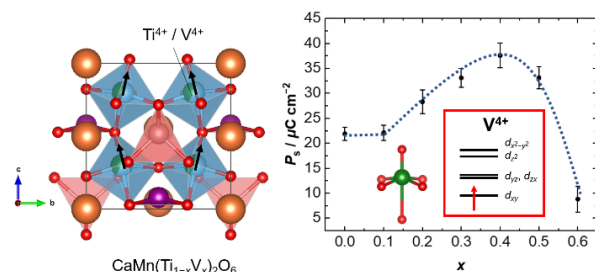


図 11 : $\text{CaMn}(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_6$ の結晶構造と、V 置換量に対する自発分極。参考文献 7) より許諾を得て転載。

3. 今後の展望

2019 年度から 2022 年度の有望シーズ展開事業を通して、巨大負熱膨張材料 BNFO の供給体制を着実に構築し、試薬としてのサンプル出荷を安定して行えるようになった。既に高温動作品をラインナップに加え、低温動作品、広温度域動作品の組成探索も進めている。また、更なる低価格化や簡便な品質管理 (熱膨張特性の評価) に繋がる、共沈・酸化同時プロセスを開発し、日本材料技研への技術移転を進めつつある。BNFO の普及を目指したこれらの研究は、経済産業省の成長型中小企業等研究開発支援事業 (Go-Tech) の助成を得て、日本材料技研、東工大と共同で推進している。

この 4 年間に、負熱膨張関連で多くの論文を高インパクトジャーナルに掲載する学術的な成果も得た。中でも Ca_2RuO_4 の負熱膨張メカニズムを解明した研究は、同様の K_2NiF_4 型負熱膨張物質を探索する CREST 研究の採択に繋がった。

強磁性強誘電体 BFCO 薄膜における電場印加磁化反転の研究を JST の新技術説明会で発表したことが住友化学の目に留まり、マルチフェロイックメモリの開発を目指す大型の研究プロジェクトに繋がった。東工大に「住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点」が設置され、その下で住友化学、東工大との 3 機関での共同研究を 2023 年から開始した。

Go-Tech、CREST、住友化学拠点の研究に KISTEC グループとして参加するために、実用化実証事業「次世代半導体用エコマテリアルグループ」へとステップアップし、引き続き酒井研究員、西久保研究員、DAS 研究員と研究を継続することになった。高い学術的インパクトと、実用化を通した社会への還元を両立しつつ、負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の普及と、低消費電力マルチフェロイックメモリの実現という目標を達成したい。

参考文献

- 1) K. Shimizu *et al.*, *Nano Lett.*, **19**, 1767-1773 (2019).
- 2) T. Ito *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **15** 023002 (2022).
- 3) K. Shigematsu *et al.*, *Adv. Physics Res.*, 2200099 (2023).
- 4) K. Lee *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.* 2022. **61**, 080902 (2022).
- 5) K. Shigematsu *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 2514 (2019).
- 6) Z. Pan *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5208 (2021).
- 7) M. Fukuda *et al.*, *Inorg. Chem.*, **59**, 11749 (2020).

放射光を用いた負熱膨張メカニズムの解明

酒井雄樹・西久保匠

1. はじめに

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

これまでに、反強磁性転移⁴⁾、電荷移動⁵⁻⁷⁾、極性-非極性転移^{8, 9)}などの相転移が負熱膨張の起源となることがわかってきた。ニッケル酸ビスマスは $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な電荷分布を持つペロブスカイト型酸化物である。 Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状に秩序した、二つのBiサイトが存在する三斜晶構造を持つ。圧力下ではBiとNiの間で電荷移動が起き、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態へと変化する。この際、 Bi^{3+} と Bi^{5+} の電荷秩序が融けることで、Biサイトが1つの斜方晶構造への構造相転移を伴う。さらに、Niの価数が2価から3価へ増大することで、ペロブスカイト構造の骨格を担っている NiO_6 八面体が縮むため、約2.2%もの巨大な体積の収縮が起きる。Biビスマスの一部を3価の希土類元素⁹⁾、またはニッケルの一部を3価の鉄で置換すると⁹⁾、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態が安定化されるため、昇温によってBiとNi間でサイト間電荷移動が生じるようになる。この体積収縮を伴う三斜晶から斜方晶への相転移が、温度によって相分率を変えながら、緩やかに起きるため、両相の相分率の重みを付けた平均体積が連続的に収縮する、負熱膨張が発現する。

一方、代表的な強誘電体である PbTiO_3 (チタン酸鉛)では、極性の構造を持つ強誘電相から非極性の常誘電相への転移に伴い、電気分極による構造歪みが解消することで、約1%体積が収縮することが知られている。我々のグループは、 PbTiO_3 型の結晶構造を持ち、 d^1 電子配置を取る V^{4+} イオンのヤーンテラー効果のため、 $c/a = 1.21$ と巨大な正方晶歪みを持つ PbVO_3 の Pb^{2+} サイトを Bi^{3+} で一部置換した $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ において、最大8%もの体積収縮を伴った負熱膨張を示す事を見いだした⁹⁾。

今回、我々はニッケル酸ビスマスとニッケル酸鉛の固溶体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ を作成し、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ と $0.60 \leq x \leq 0.80$ の二つの組成領域で、それぞれ負熱膨張が発現することを発見した^{10,11)}。また、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ で電荷移動による負熱膨張が発現する、ニッケル酸ビスマスと鉄酸ビスマスの固溶体 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の鉄置換の量をさらに増やした試料を作成し、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ の高鉄置換領域でも負熱膨張が発現することを発見した¹²⁾。

本研究ではさらに、第一原理計算、第二高調波発生、大

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

2. 実験と結果

2.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ での組成によって変化する負熱膨張メカニズム

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ 多結晶は、クエン酸錯体重合法で用意された前駆体に重量比 20%の KClO_4 を混ぜ込み、8 万気圧・1200 °C の高温高压条件下で 30 分熱処理することで作成した。

図 1 に放射光 X 線回折パターン¹¹⁾の温度依存性を、図 2 に回折パターンのリートベルト解析により求めた相分率で重み付けした平均格子体積の温度依存性を示す。 $x = 0.10$ の試料では、希土類置換体や鉄置換体同様、昇温によって負熱膨張を伴う、三斜晶から斜方性への構造転移が起こっている様子が分かる。一方、 $x = 0.25$ では、昇温により、斜方晶(斜方晶 I 相)から体積の小さい斜方晶(斜方晶 II 相)へ、対称性の変化がない相転移が起こった。 $0.30 \leq x \leq 0.50$ の組成で一度負熱膨張は生じなくなるが、 $x = 0.60$ では、先ほどの斜方晶 I-II 転移とは異なる斜方晶-斜方晶相転移(斜方晶 III-I 転移)に起因する負熱膨張が観測された。放射光 X 線回折実験の結果、図 3 に示す組成-温度相図が得られ、三つの異なる斜方晶構造が存在していることが明らかになった。

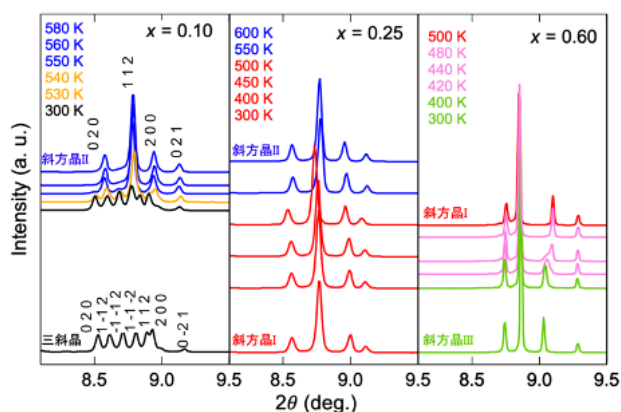


図 1. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の放射光 X 線回折パターン。参考文献 11) より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

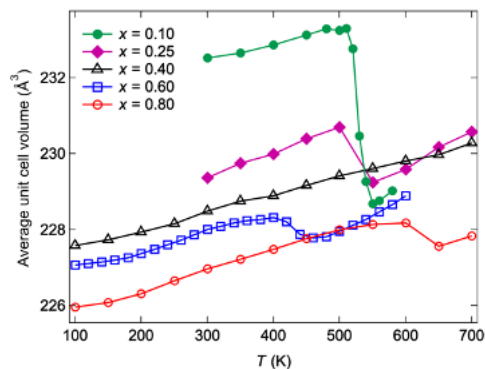


図 2. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の格子体積の温度依存性。参考文献 11) より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

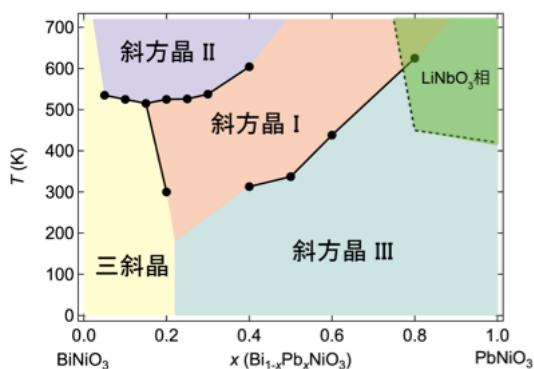


図 3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の組成-温度相図。三つの異なる斜方晶相が存在している。参考文献 11) より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

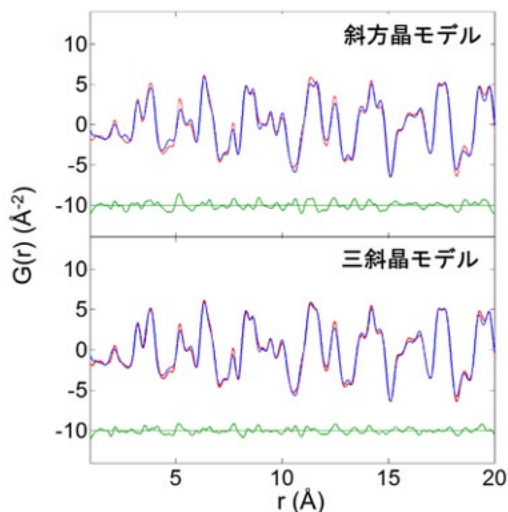


図 4. $\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{NiO}_3$ の PDF 解析結果。二つの Bi サイトを持つ三斜晶モデルにより、15 Å 以下の領域でのフィッティングが向上する結果は、局所的には Bi が 3 価と 5 価に電荷秩序していることを示している。参考文献 10) より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

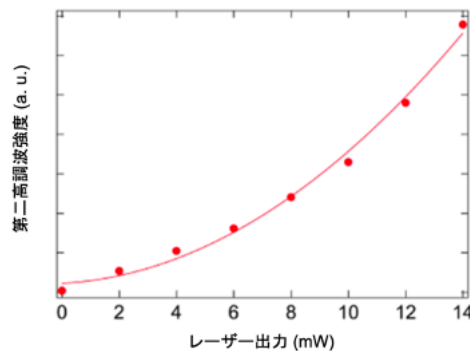


図 5. $\text{Bi}_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{NiO}_3$ の第二高調波強度のレーザーパワー依存性。レーザー強度の 2 乗に比例する第二高調波強度は、極性構造を有していることを示している。参考文献 11) より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

硬 X 線光電子分光と X 線吸収分光、放射光 X 線全散乱データの PDF 解析から、斜方晶 I 相は Bi^{3+} と Bi^{5+} が短距離秩序した $(\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}^{4+}_x\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の電荷分布を持っていることが明らかになった (図 4)。また、リートベルト解析で精密化したそれぞれの金属イオンと酸素との結合距離と配位数から価数を見積もる、ボンドバレンスサム計算により、高温斜方晶相の価数状態を計算したところ、斜方晶相 II は Bi の電荷不均化が解けた、 $\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Pb}^{4+}_x\text{Ni}^{(3-x)+}\text{O}_3$ の価数状態であることが示された。これらの結果から、斜方晶 I-II 転移で発現する負熱膨張は、希土類置換体や鉄置換体同様の、Bi と Ni 間のサイト間電荷移動に起因するものということが明らかになった。また、リートベルト解析による結晶構造解析と第二高調波発生との測定結果から、斜方晶 III 相は非極性構造である斜方晶 I-II 相とは異なり、極性構造であることが明らかになった (図 5)。硬 X 線光電子分光から求めた斜方晶 III 相の電荷分布は、斜方晶 I 相と同様の $(\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}^{4+}_x\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ であり、斜方晶 III 相から斜方晶 I 相への転移では電荷移動が起きていないことを示している。このことから、斜方晶 III-I 転移での負熱膨張は電荷移動ではなく、 PbTiO_3 や PbVO_3 ベースの負熱膨張材料と同様な、極性-非極性転移であることが明らかになった (図 6)。

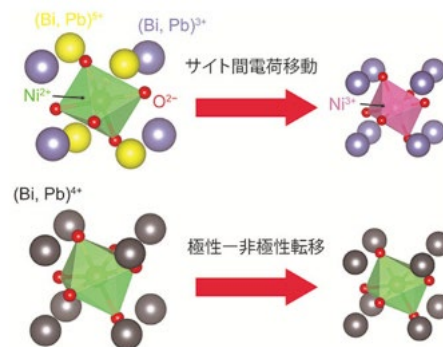


図 6. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の負熱膨張メカニズム。0.05 ≤ x ≤ 0.25 ではサイト間電荷移動により(上図)、0.60 ≤ x ≤ 0.80 では極性-非極性転移により(下図)、負の熱膨張が発現する。

2. 2 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ での異なるメカニズムの同時発現による負熱膨張の増強

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

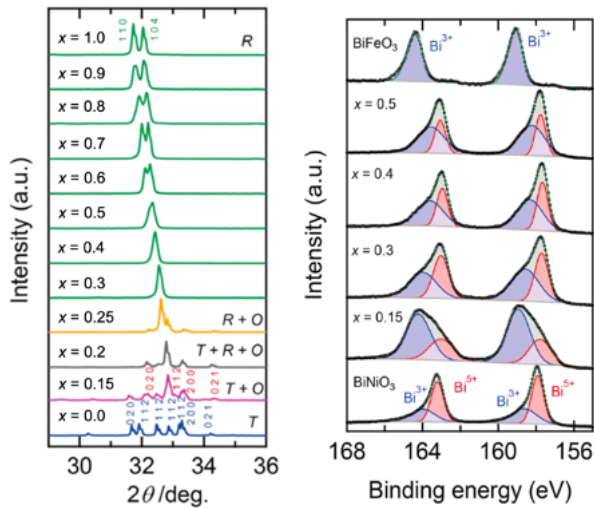


図 7. $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の放射光 X 線回折パターン（左図）と硬 X 線光電子分光スペクトル（右図）。T、O、R はそれぞれ三斜晶、斜方晶、菱面体晶相を示している。硬 X 線光電子分光スペクトルが二つのピークに分離できることは、三斜晶相と菱面体晶相では、Bi が 3 価と 5 価に電荷不均化していることを示している。参考文献 12)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

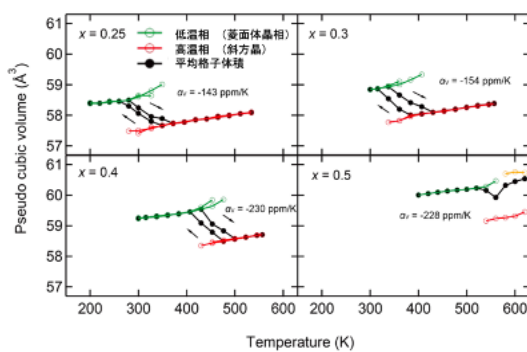


図 8. $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の格子体積（擬立方晶表記）の温度依存性。参考文献 12)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 多結晶は、 Bi_2O_3 と硝酸鉄、金属 Ni を硝酸に溶かしたものを蒸発乾固し、得られた粉末を空气中 750°C で熱分解することで用意された前駆体に、重量比 20%の KClO_4 を混ぜ込み、4–6 万気圧・ $850\text{--}1200^\circ\text{C}$ の高温高圧条件下で 30 分熱処理することで作成した。

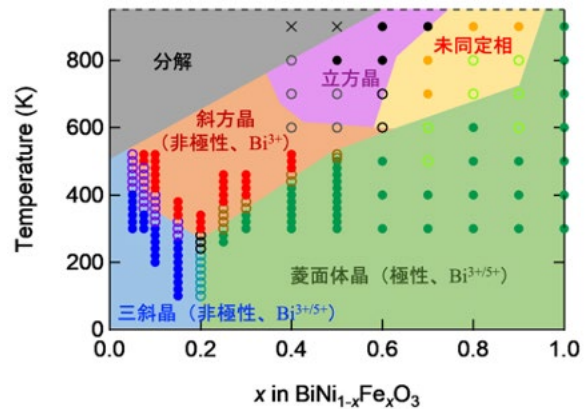


図 9. $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の組成-温度相図。参考文献 12)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

図 7 に放射光 X 線回折パターンと硬 X 線光電子分光スペクトルを、図 8 に格子体積の温度依存性を示す。 $x = 0$ の、 Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状に秩序した、2 つの Bi サイトを持つ三斜晶構造が、 $x = 0.15$ では Bi が 1 サイトの斜方晶構造へと変化し、 $x > 0.3$ では最終的に BiFeO_3 と同様の極性構造の菱面体晶相へと転移する。そして、昇温すると、 $x < 0.25$ までは、希土類置換体と同様な三斜晶から斜方晶への負熱膨張を伴う相転移が観測され、 $x > 0.25$ では菱面体晶から斜方晶への相転移を伴う相転移が観測された。硬 X 線光電子分光と PDF 解析の結果から、菱面体晶相は $\text{Bi}^{3+}_{0.5(1+x)}\text{Bi}^{5+}_{0.5(1-x)}\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_3$ の電荷分布を取り、局所的には Bi^{3+} と Bi^{5+} が電荷秩序した構造であることが明らかになった（図 9）。

この解析の結果、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ での負熱膨張は、ビスマスとニッケル間の電荷移動のみによって引き起こされている一方、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では、 PbTiO_3 と同様の、極性から非極性の結晶構造転移が電荷移動と同時に起こっており、そのために負熱膨張が増強されていることが明らかになった（図 10）。

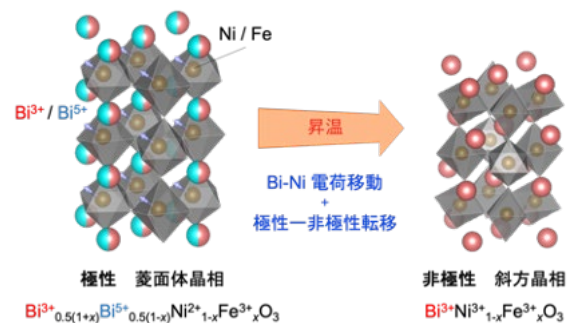


図 10. $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱膨張メカニズム。 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では、サイト間電荷移動と極性-非極性転移が同時に起こる。

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の鉄置換では、低温で 2 価が安定なニッケルを、3 価が安定な鉄で置換するため、鉄置換量が増えることに伴って、電荷移動に寄与する低温相の Ni^{2+} の量は減少する。このため、低温相から高温相へ変化する場合の体積

収縮の割合は、 $x = 0.05$ で 2.8%であるのに対し、 $x = 0.15$ では 2.5%と減少する。この減少ペースでいくと、 $x = 1.0$ で負熱膨張による体積収縮が消失することが予測される。しかし実際には、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では極性-非極性転移が電荷移動と同時に起こるため、負熱膨張が増強され、鉄置換量が増えても体積収縮は 2%と一定であった (図 11)。鉄置換量を変化させても体積収縮の割合が変化しないことは、負熱膨張材料の特性が安定することを意味する。

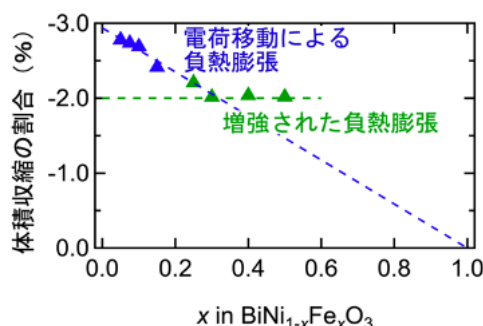


図 11. 負熱膨張による体積収縮の割合。0.05 $\leq x \leq 0.15$ では、電荷移動による負熱膨張が起こるが、鉄置換に伴って体積収縮の割合が減少する。一方、0.20 $\leq x \leq 0.50$ では極性-非極性転移が同時に起こるため、負熱膨張が増強され、体積収縮の割合が一定になっている。参考文献 12)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光を用いた回折および分光実験により、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ と $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱膨張の起源を解明した。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ の研究では、一つの材料系で、組成に応じてサイト間電荷移動と、極性-非極性転移という、2つの異なるメカニズムで、負熱膨張を示すことを発見した。また、 $x = 1.0$ に対応するニッケル酸鉛は、これまで電気分極を持たない非極性の化合物だと考えられていたが、今回の研究で、極性の結晶構造をしていることが明らかになった。これは、4価を持つ鉛イオンによる酸素との強いクーロン力によるものと考えられ、 Pb^{2+} の孤立電子対効果や遷移金属のヤーン・テラー効果に頼らない極性構造の安定化機構は、今後の負熱膨張材料や強誘電体の設計指針構築につながると期待される。また、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の研究では、単一の材料で、電荷移動と極性-非極性構造転移という異なるメカニズムでの負熱膨張が同時に実現し、それによって負熱膨張が増強することが確かめられた。複数のメカニズムを組み合わせることの有用性が示されたことで、今後の負熱膨張材料の設計指針構築につながると期待される。

【参考文献】

1. K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **13**, 013001 (2012).
2. J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3522-3567 (2015).
3. J. P. Attfield, *Front. Chem.*, **6**, 371 (2018).

4. K. Takenaka and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 261902 (2005).
5. K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski, Y. Shimakawa, and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 061909 (2013).
6. K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).
7. Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, Y. Shimakawa, *Nature*, **458**, 60-63 (2009).
8. J. Chen, K. Nittala, J. S. Forrester, J. L. Jones, J. X. Deng, R. B. Yu and X. R. Xing, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11114 (2011).
9. H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai and M. Azuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8170-8173 (2018).
10. K. Nakano, K. Oka, T. Watanuki, M. Mizumaki, A. Machida, A. Agui, H. Kim, J. Komiyama, T. Mizokawa, T. Nishikubo, Y. Hattori, S. Ueda, Y. Sakai, and M. Azuma, *Chem. Mater.*, **28**, 6062 (2016).
11. Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Ogata, H. Ishizaki, T. Imai, M. Mizumaki, T. Mizokawa, A. Machida, T. Watanuki, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Das and M. Azuma, *Chem. Mater.*, **31**, 4748-4758 (2019).
12. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa and M. Azuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19397-19403 (2019).

新規負熱膨張材料開発手法の確立、及び

鉛含有ペロブスカイト型酸化物の特異な電荷分布の解明

酒井雄樹・西久保匠・Hena DAS

1. はじめに

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

これまでに、反強磁性転移⁴⁾、電荷移動⁵⁻⁷⁾、極性-非極性転移^{8, 9)}などの相転移が負熱膨張の起源となることがわかってきた。 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{NiO}_3$ の特異的な電荷分布を取るペロブスカイト型酸化物 BiNiO_3 は Bi への 3 価のランタノイド元素置換⁵⁾や Sb^{3+} 置換⁸⁾、Ni への Fe^{3+} 置換⁶⁾等を行い、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を安定化させることで、温度誘起の Bi-Ni 間電荷移動 ($\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{NiO}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$) が可能となる。この際に、ペロブスカイト構造の骨格を担う NiO_6 八面体が、Ni の高価数化により収縮することで負の熱膨張が発現する。 Pb^{2+} の孤立電子対による立体化学効果と Ti^{4+} の二次ヤン・テラー効果に起因する、 $P_s = 59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の巨大な自発分極(点電荷モデル)と、 $c/a = 1.06$ の巨大正方晶歪みを有する⁹⁾、代表的な強誘電体である PbTiO_3 (チタン酸鉛) も負の熱膨張を示す。 PbTiO_3 では、極性の構造を持つ強誘電相から非極性の常誘電相への転移の際に、電気分極による構造歪みが解消されるため、 a, b 軸長がわずかに増加する一方、 c 軸長が大きく減少する。その結果、全体の体積は約 1% 縮む¹⁰⁾。 Pb^{2+} や Pb^{2+} と同様の $6s^2$ 孤立電子対を持つ Bi^{3+} を含むペロブスカイト型酸化物では、 BiCoO_3 ($P_s = 126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $c/a = 1.27$)¹¹⁾や PbVO_3 ($P_s = 101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $c/a = 1.229$)¹²⁾といった PbTiO_3 を遥かに凌ぐ自発分極値と正方晶歪みを有する物質も見つかっており、同様の極性-非極性転移を利用することで、より大きな負の熱膨張が期待できる。しかし、大きすぎる分極歪みは極性構造の安定化にも繋がっているため、負熱膨張に必要な極性-非極性転移が生じなくなる。我々のグループは、化学置換により分極歪みの大きさを低減し、相転移温度を下げるという方法により、 PbVO_3 の Bi^{3+} 置換体で、最大 8% もの体積収縮を伴った負熱膨張を発現させることに成功した¹³⁾。

今回我々は、新たな負熱膨張材料化開発手法として、分極歪みの大きさを減少させるのではなく、電気分極を発現させる原子の変位を別々のイオンサイトに分散させるという方法を新たに考案した。同じペロブスカイト型酸化物でも、構造や元素の種類などにより、分極が発現する起源は異なり、斜方晶構造をとる BiInO_3 ¹⁴⁾では A サイトの Bi

の変位が、正方晶構造をとる $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ ¹⁵⁾では B サイトの遷移金属の酸素八面体中心からの変位が分極の起源となっている。1 サイトにおける原子変位量が大きいことが極性構造の高安定性に寄与していると考え、全体の変位量を複数サイトにうまく分配することができれば、体積収縮の量を維持したまま、負の熱膨張を発現することが可能となる。また、それぞれのサイトで変位のしやすさに差があるため、相転移の散漫化や温度ヒステリシスの減少なども期待できる。

そこで本研究では、 BiInO_3 と $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ の固溶体を作成し、原子変位量の複数サイトへの分散が負熱膨張特性に与える効果を明らかにすることを目的とした。 $0.00 \leq x \leq 0.3$ のでは、目的としていた負熱膨張の発現と温度ヒステリシスの低減に成功した。また、 $0.60 \leq x \leq 0.80$ において、 BiInO_3 と $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ の両構造とも異なる、 LiNbO_3 相が存在していることを発見し、この相が優れた強弾性特性を示すことも明らかにした¹⁶⁾。

また、放射光や中性子源を利用した精密結晶構造解析及び電荷分布評価により、ペロブスカイト型酸化物鉄酸鉛 (PbFeO_3) が、 BiNiO_3 同様に元素置換を施すことによって電荷移動型の負熱膨張が期待できる、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の複雑な電荷分布を持っていることも明らかになった¹⁷⁾ ので、その研究結果についても報告する。

2. 実験と結果

2. 1 $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ の負熱膨張及び強弾性特性

BiInO_3 と $\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ の固溶体、 $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ 多結晶は、6 万気圧・1100 °C の高温高压条件下で 30 分熱処理後、常圧下 500 °C で 2 時間アニールすることで作成した。

図 1 に放射光 X 線回折パターンの組成依存性を示す。 $0.0 \leq x \leq 0.3$ の試料は、 BiInO_3 と同様の極性の斜方晶構造 (空間群 $Pna2_1$) を、 $0.40 \leq x \leq 0.80$ の試料は、菱面体晶構造、そして $x = 1.0$ の $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ では極性の正方晶構造 ($P4mm$) を取る。また、 $0.40 \leq x \leq 0.80$ の試料で新たに見つかった菱面体晶相は、放射光 X 線回折のリートベルト解析及び第二次高調波発生測定の結果から、極性の LiNbO_3 型構造 ($R3c$) を有していることも明らかになった (図 1)。

図 2 に $0.0 \leq x \leq 0.3$ の斜方晶相における、A サイトの Bi の分極方向の変位と、B サイトの遷移金属イオンの酸素八面体の上下の酸素との距離、そして点電荷モデルで計算された自発分極値の組成依存性を示す。置換量が増えるにつ

れ、A サイトの Bi の変位は減少し、B サイトの遷移金属の八面体中心からのズレが大きくなっていることがわかる。また、A サイト及び B サイトの原子変位の増減が拮抗するため、全体の分極の大きさは組成を変化させても、ほとんど変化がないことも明らかになった。以上の結果から、目的としていた、全体の分極の大きさを維持したまま、分極を発現させる原子変位の量を A サイトと B サイトに分配させることに成功した。

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

$0.40 \leq x \leq 0.80$ の菱面体晶相は自発分極の値が $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上と大きく、900 K 以上の高い強誘電キュリー温度を持つことから、温度誘起の極性-非極性転移を観測することはできなかった。強誘電性の観測を試みたところ、積層欠陥に起因するリーク電流により、電場による分極反転を起こすことはできなかったが、強磁性や強誘電性と同様の強制的秩序であり、応力による結晶方位の変化を示す強弾性の測定に成功した。

図3に $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ に対して行なった、一軸加圧時の応力-歪み曲線を示す。歪みが応力に対して非線形な応答をしていることがわかる。この非線形の歪みの振る舞いが、相転移に起因したものではなく、強弾性に起因していることを明らかにするため、X 線回折データのテクスチャー解析を行った。図4は一軸加圧前後の $x=0.5$ の試料に対して行なった、放射光 X 線回折データのテクスチャー解析結果を示している。一軸加圧後に、擬立方晶表記 111 反射の積分強度が減少し、11-1 反射の積分強度が増加していることがわかる。この挙動は強弾性現象に起因するものであり、図4のように説明することができる。LiNbO₃ 相は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に向いている自発分極により、 $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた構造歪みを有している。分極方向が加圧方向と平行に揃っているドメインは、加圧方向の長さが縮むように、 $\langle 111 \rangle$ 方向への 71° ドメインスイッチングが生じる。そして、強弾性の履歴効果により、スイッチングした一部のドメインは減圧時にも元の状態に戻らないため、11-1 反射の積分強度が加圧後に増加することになる。以上の歪みの応力に対する非線形の応答及び加圧前後での結晶方位の変化から、LiNbO₃ 相が強弾性を示すことを確認した。

強弾性の大きさの指標の一つである、最大歪み(本測定では、-160 MPa 時の歪み)は、置換量が増えるに従い、劇的に大きくなり、 $x=0.7$ と 0.8 では、アクチュエータやセンサー用途に歪み量が大きくなるようにチューニングされた、ソフト系のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)¹⁸⁾の2倍に相当する、1.0%もの巨大な最大歪みを示すことが明らかになった。これは LiNbO₃ 相が示す巨大な自発分極の大き

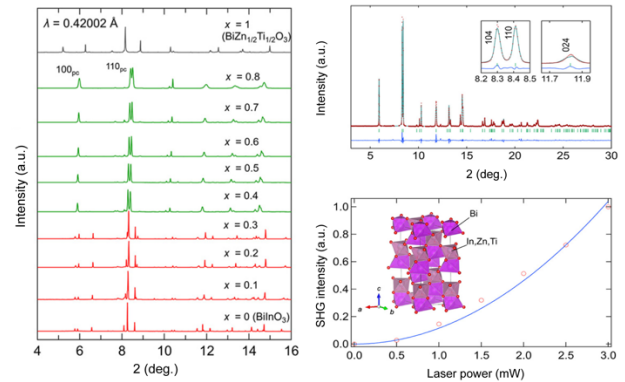


図1. $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ の放射光 X 線回折パターン(左)と $x=0.5$ の試料の放射光 X 線回折データのリートベルト解析結果(右上)と第二次高調波発生測定結果(右下)。第二次高調波の強度がレーザー強度の2乗に比例する振る舞いは、菱面体晶相が極性構造であることを示している。参考文献16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

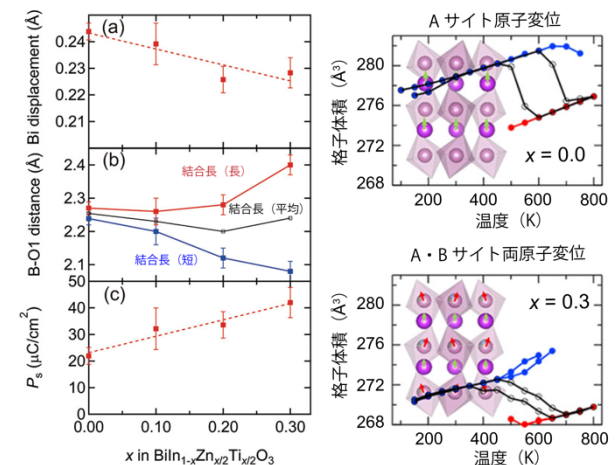


図2. $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ の Bi の原子変位量(左上)、遷移金属と頂点酸素との結合長(左中)、自発分極値(左下)の組成依存性及び格子体積の温度依存性(右)。頂点酸素との結合長の長短の差は、八面体中心から変位量に相当している。参考文献16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

さに起因していると考えられる。また、 $x=0.8$ の試料では最大歪みの大きさが $x=0.7$ の試料よりも増加した一方、残留歪み(減圧後に残る歪み)の大きさは、 $x=0.7$ の試料よりも減少した。この要因を調べるため、 $x=0.8$ の試料に対して、放射光 X 線全散乱データを利用した PDF 法による局所構造解析を行ったところ、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 等のリラクサー強誘電体で見られるような、局所的な2相共存状態が存在していることが明らかになった。 71° スwitchingが可能な LiNbO₃ 相の他に 90° スwitchingが可能な正方晶相が局所的に共存することによる、ドメイン方向の自由度が増加したため、 $x=0.8$ の試料では残留歪みが小さくなったのだと考えられる。

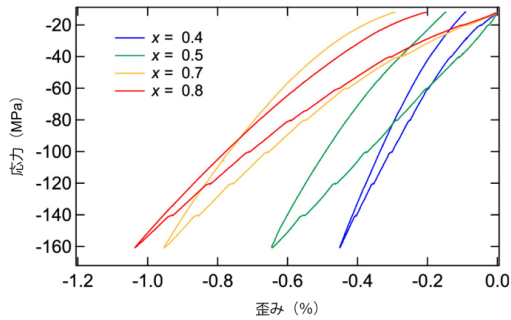


図 3. $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_3$ の応力-歪み曲線。強弾性体特有の非線形の応答を示す。参考文献 16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

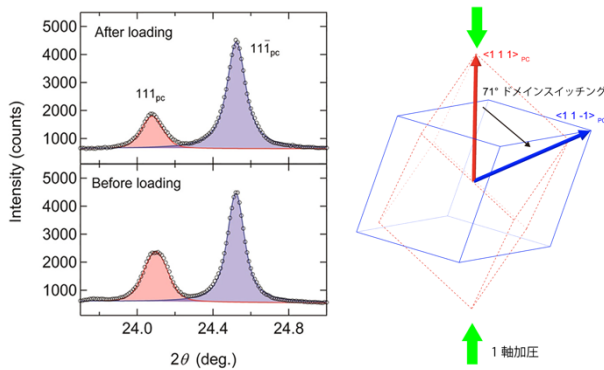


図 4. $\text{BiIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ ($x=0.5$) の放射光 X 線回折データのテクスチャー解析結果 (左) と LiNbO_3 相で生じる 71° 強弾性ドメインスイッチング。参考文献 16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

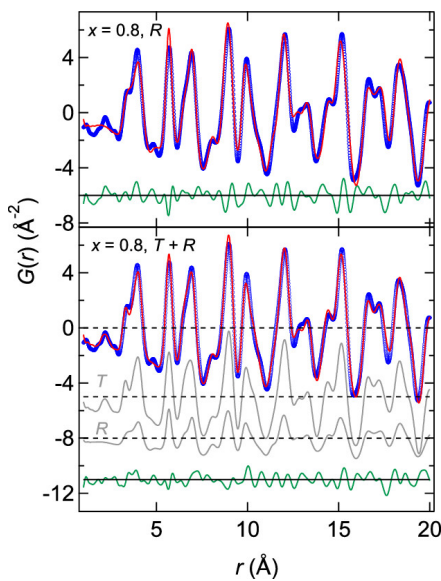


図 5. $\text{BiIn}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ($x=0.8$) の PDF 解析結果。2 Å 付近で見られる鋭いピークは、菱面体晶相(R)だけではなく、局所的には正方晶(T)も共存していることを示している。参考文献 16)より、American Chemical Society の許諾を得て転載。

2. 2 PbFeO_3 の電荷秩序とスピン再配列

PbFeO_3 多結晶体は、8 万気圧・1150 °C の高温高压条件下で 30 分熱処理することで作成した。

放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 での放射光 X 線粉末回折結果から、 PbFeO_3 は b 軸に垂直な Pb-O 層が短-長-短の間隔で積層した、 $2a_p \times 6a_p \times 2a_p$ (a_p は立方晶単純ペロブスカイトの格子定数) の斜方晶構造を取っていることが明らかになり、走査透過電子顕微鏡像でもこの積層構造は観察された (図 6)。中性子回折により酸素の原子座標を精密に求め、結合長と配位数から価数を見積もるボンドバレンスサマ計算を行った。その結果、鉛は Pb^{2+} のみからなる層と、 Pb^{2+} と Pb^{4+} を 1:3 で含んでいる層が積み重なった、層状と岩塩型の間のような電荷秩序をしていることが明らかになり、 Pb^{4+} を含む層同士が向かい合っている箇所での、層間隔の拡大は Pb^{4+} 同士で働く巨大な静電反発に起因していることがわかった。鉛が Pb^{2+} と Pb^{4+} に 1:1 で不均化していることは、SPring-8 のビームライン BL09XU での硬 X 線光電子分光実験 (図 7) によって、鉄イオンが Fe^{3+} であることはメスバウアー分光実験でも確認され、 PbFeO_3 は $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の複雑な電荷分布を持つことが明らかになった。

また、 PbFeO_3 は 600 K 以下で反強磁性を示すが、418 K で磁化の方向が a 軸方向から b 軸方向へと変化する、スピン再配列が発現することを中性子回折データの spin 構造解析により明らかにした。鉄の価数は全て 3 価であるが、 Pb^{2+} と Pb^{4+} の特殊な秩序配列のために、周囲の環境の異なる 2 種類の鉄イオンが、 PbFeO_3 では存在している。我々

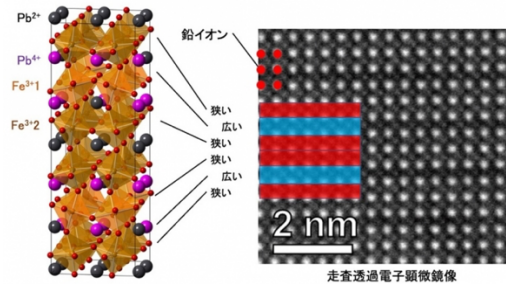


図 6. PbFeO_3 の結晶構造と走査透過電子顕微鏡像。参考文献 17)より転載。

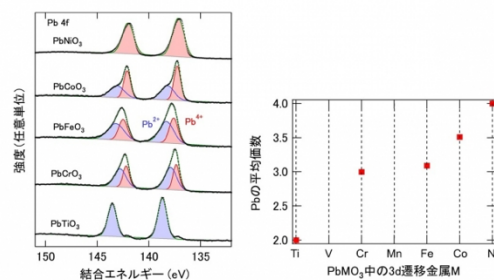


図 7. PbFeO_3 の硬 X 線光電子分光スペクトル (左) と Pb^{2+} と Pb^{4+} それぞれのピーク成分の面積比から算出した Pb の平均価数 (右)。参考文献 17)より転載。

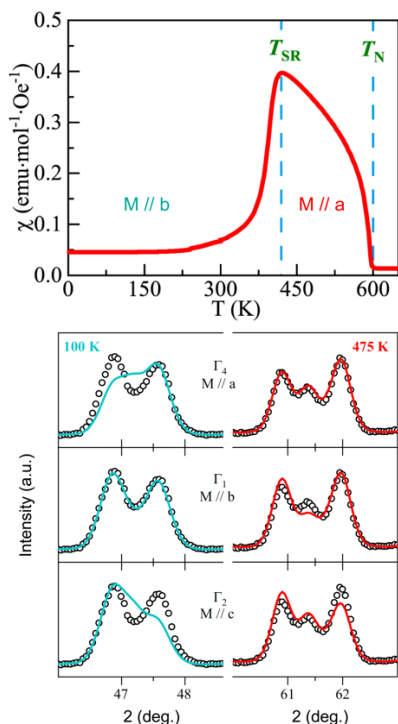


図8. PbFeO_3 の磁化率の温度依存性 (上) と磁気散乱ピークの各種磁気モデルでのフィッティング結果 (下)。磁気散乱ピークの形状から、スピン再配列温度 (T_{SR}) 以下でスピンの向きが a 軸方向から b 軸方向へと変化していることが明らかになった。参考文献 17) より転載。

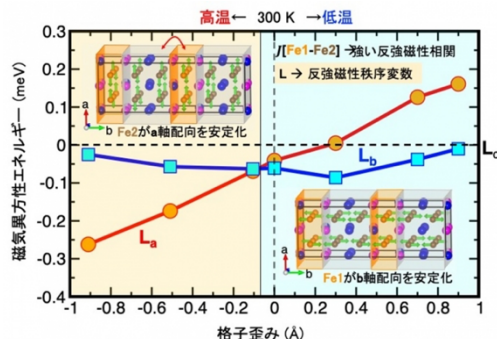


図9. 第一原理計算によるスピン再配列の機構説明。格子歪みにより、 a 軸から b 軸方向へスピンの向きが変化する計算結果は実験を再現している。参考文献 17) より転載。

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

3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光や中性子を用いた回折および分光実験により、 $\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_3$ の負熱膨張及び強弾性の観察、 PbFeO_3 の特異的な電荷分布の解明に成功した。

$\text{BiIn}_{1-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_3$ の研究では $0.00 \leq x \leq 0.30$ の斜方晶相において、電気分極の起源となる原子変位を A サイトと B サイトに分散することで、負熱膨張の散漫化と温度ヒステ

リシスの低減に成功した。また、 $0.40 \leq x \leq 0.80$ で現れる LiNbO_3 相では、ソフト系 PZT の2倍の最大歪みを示す強弾性現象が観測された。さらに、局所的な2相共存状態によるドメイン方向の自由度によって、残留歪みの大きさが減少することも明らかにした。

PbFeO_3 の研究では、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ という特異な電荷分布を持つこと、 Fe^{3+} の1種類の磁性イオンしか持っていないのにも関わらず、低温でスピン再配列が生じることを実験と理論計算から明らかにした。複雑な電荷分布を持っていることから、 PbFeO_3 も化学置換により $\text{Pb}^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_3$ の価数状態を安定化させることで、 BiNiO_3 同様に電荷移動型の負熱膨張の発現が期待される。また、負熱膨張材料目的以外でも、室温をはるかに超える高い転移温度を持つことから、外場で磁化の方向を制御する新しいスピントロニクスデバイスへの応用につながることも期待される。

【参考文献】

1. K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **13**, 013001 (2012).
2. J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3522-3567 (2015).
3. J. P. Attfield, *Front. Chem.*, **6**, 371 (2018).
4. K. Takenaka and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 261902 (2005).
5. K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski, Y. Shimakawa and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 061909 (2013).
6. K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).
7. Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka and Y. Shimakawa, *Nature*, **458**, 60-63 (2009).
8. T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, A. Machida, N. Maejima, S. Ueda, T. Mizokawa and M. Azuma, *Appl. Phys. Express*, **11**, 061102 (2018).
9. S. C. Abrahams, S. K. Kurtz and P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551-553 (1968).
10. G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, *Phys. Rev.*, **80**, 1105-1106 (1950).
11. A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.*, **18**, 798-803 (2006).
12. R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S. Chizhov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, E. P. Khlybov, V. Pomjakushin, A. M. Balagurov, J. E. Medvedeva, E. E. Kaul, C. Geibel, *Chem. Mater.*, **16**, 3267-3273 (2004).
13. H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai and M. Azuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8170-8173 (2018).
14. A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, B. I. Lazoryak, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.*, **18**, 1964-1968 (2006).
15. M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, **18**, 4987-4989 (2006).

16. T. Nishikubo, T. Ogata, L. K. Venkataraman, D. Isaia, Z. Pan, Y. Sakai, L. Hu, S. Kawaguchi, A. Machida, T. Watanuki, H. Yu, Y. Okimoto, S. Koshihara, S. Mori, J. Rödel and M. Azuma, *Chem. Mater.*, **33**, 1498-1505 (2021).
17. X. Ye, J. Zhao, H. Das, D. Sheptyakov, J. Yang, Y. Sakai, H. Hojo, Z. Liu, L. Zhou, L. Cao, T. Nishikubo, S. Wakazaki, C. Dong, X. Wang, Z. Hu, H. Lin, C. Chen, C. Sahle, A. Efiminko, H. Cao, S. Calder, K. Mibu, M. Kenzelmann, L. H. Tjeng, R. Yu, M. Azuma, C. Jin and Y. Long, *Nat. Commun.*, **12**, 1917 (2021).
18. K. G. Webber, E. Aulbach, T. Key, M. Marsilius, T. Granzow and J. Rödel, *Acta Mater.*, **57**, 4614–4623 (2009).

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

酒井 雄樹

1. はじめに

ビスマスや鉛は典型元素であるが、 $6s^0(\text{Bi}^{5+}, \text{Pb}^{4+})$ と $6s^2(\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+})$ の電子配置を取り、その間の $6s^1(\text{Bi}^{4+}, \text{Pb}^{3+})$ の電子配置を取らないバレンススキッパーと呼ばれる電荷の自由度をもつ。ペロブスカイト構造のAサイトをビスマスや鉛が、Bサイトを3d遷移金属が占有する、ビスマス・鉛含有ペロブスカイト酸化物では、ビスマスや鉛の6s軌道、遷移金属の3d軌道、酸素の2p軌道のエネルギー準位が互いに近いことから、ビスマスや鉛と遷移金属のエネルギー準位差に応じて、さまざまな電荷分布が発現する。我々のグループはこれまで、Aサイトにビスマスや鉛を単独で含む、 BiMO_3 及び PbMO_3 (M: 3d遷移金属)の結晶構造と電荷分布を、放射光X線回折と硬X線光電子分光、X線吸収分光等により系統的に調べ、これらの物質が周期表に沿った電荷分布変化を示すことを明らかにしてきた¹⁾。 BiMO_3 は、MがCrからCoまでは $\text{Bi}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態を取り、 BiNiO_3 ではBiが3+と5+に電荷秩序した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{M}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な電荷分布へと変わる。 BiMO_3 に現れる電荷分布はこの二通りだけだが、 PbMO_3 はさらに複雑な電荷分布の変化を示す。Pbの価数は、MがTi及びVでは2価($\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$)、Cr及びFeでは2価と4価に不均化した平均3価($\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{M}^{3+}\text{O}_3$)、Coでは Pb^{2+} と Pb^{4+} が1:3で電荷秩序した平均3.5価($\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_3\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$)、Niでは4価($\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$)をとる。このように BiMO_3 と PbMO_3 では、元素周期表を右に進む、つまり遷移金属のdレベルが深くなるにつれて、遷移金属の価数が減少し、ビスマスや鉛の価数は増加する。

このような電荷分布の変化は、遷移金属の種類を変えるだけでなく、温度や圧力印加によっても起こすことが可能である。 BiNiO_3 を加圧するとBiとNiの間で電荷移動が起き($\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$)、格子の収縮を伴った金属絶縁体転移を示す²⁾。我々のグループは、Biの一部を3価のランタノイドイオン³⁾や Sb^{3+} に⁴⁾、Niの一部を Fe^{3+} で置換することで⁵⁾、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を安定化させ、体積収縮を伴う温度誘起の電荷移動、つまり温めると収縮する負の熱膨張を発現させることに成功した。室温近傍で-187ppm/Kと大きな負熱膨張率を示す、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ に関しては、日本材料技研のもとで試験的な工業生産が既に始まっており、樹脂コンポジット材料などの熱膨張抑制用フィラーやスイッチング材料、センサー材料としての利用が期待されている。ビスマスや鉛のペロブスカイト酸化物は、 $6s^2$ 孤立電子対の立体障害効果に注目した、強誘電体としての研究が盛んに行われてきたが、電荷分布が変化する際には、超伝導や巨大磁

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

我々のグループは近年、電荷自由度を有するビスマスと鉛を1:1の割合で固溶させた $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ では、ビスマスと鉛の両方に価数変化の可能性があることから、 BiMO_3 と PbMO_3 よりもさらに複雑な結晶構造や電荷分布を取りうるのではと考え、これらの物質の結晶構造及び電荷分布に関する研究を進めている。M=Mnについては、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と同様、平均3.5価のMnが3+と4+に秩序化しており、CE型の電荷・軌道・磁気秩序を持つことを⁶⁾、M=NiではBiが電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{NiO}_3$ の電荷分布を取ることを⁷⁾をこれまで報告してきた。今回我々は、新たに $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の合成に成功し、放射光を利用した回折及び分光手法により、結晶構造及び電荷分布を明らかにした。この結果により、MnからNiに及ぶ、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の系統的な電荷分布変化が明らかになったので、その研究結果について報告する。

2. 実験方法と結果

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多結晶体は、6万気圧・1000℃の高温高压条件下で30分熱処理することで作成した。図1に放射光X線回折パターンのリートベルト解析結果を示す。リートベルト解析と第二次高調波発生測定の結果から、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ はペロブスカイト基本格子の $[001]_{\text{pc}}$ 方向に沿った反位相の酸素八面体のチルト(a^0a^0c)を有する、空間群 $I4/mcm$ の非極性の正方晶構造を取ることが明らかになった(図2)。この構造では、ビスマスと鉛が占有するAサイトと鉄が占有するBサイトが結晶学的にそれぞれ単一のサイトしか持ちえないことから、ビスマスと鉛の秩序配列や鉄の電荷秩序などは長距離的には存在しない。しかし、リートベルト解析によって精密化された異方性原子変位パラメーターを反映させた酸素イオンは、O1サイトは $[001]_{\text{pc}}$ 方向に、O2サイトが $[100]_{\text{pc}}$ と $[010]_{\text{pc}}$ 方向($I4/mcm$ 格子での $[110]_{\text{r}}$ 方向)に大きな伸びた形状をしており、 $[100]_{\text{pc}}$ と $[010]_{\text{pc}}$ 方向に沿った八面体のチルトが局所的には存在していることを示唆している。このような局所的な構造歪みはビスマスや鉛を含むペロブスカイト型酸化物で多くみられ、ビスマスが3価と5価に電荷秩序している BiNiO_3 では、ビスマスサイトを鉛で一部置換すると、鉛がビスマスの長距離秩序を阻害するため、局所構造歪みを伴う短距離秩序へと変わることが知られている⁸⁾。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の局所構造歪みも、ビスマスと鉛の短距離秩序に起因するものだと考えられ、AサイトイオンとBサイトイオンともに平均構造的には単一

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

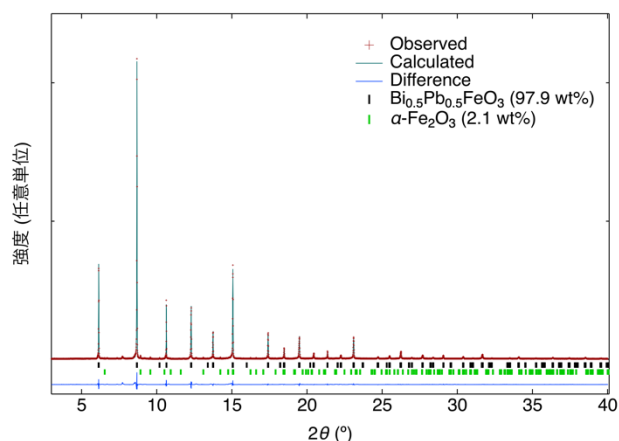


図1 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の放射光X線回折データのリートベルト解析結果。

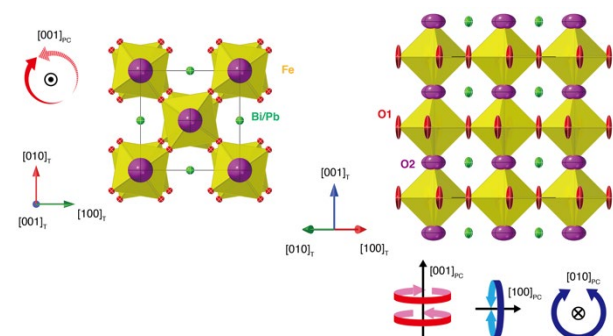


図2 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の結晶構造。平均構造的には、 $[001]_{\text{pc}}$ 方向に沿った反位相の酸素八面体のチルト(赤矢印)しか存在しないが、異方性原子変位パラメーターを反映した酸素イオンの形状は、局所的な $[100]_{\text{pc}}$ と $[010]_{\text{pc}}$ 方向のチルト(青矢印)の存在を示唆している。

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

0.4 mm/s という値は鉄が3価の高スピン状態であることを示している。また、内側に少し裾を引くようなピークブロードニングは、鉄の局所環境に磁気的な乱れが生じていることを示唆しており、結晶構造解析の箇所です述べた局所構造乱れの存在と整合している。また、磁化曲線と磁化率測定の結果から(図4)、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ はスピン傾角に起因する弱い強磁性成分を持つ反強磁性体であること、磁気転移温度は400 K以上であることが明らかになった。(250 K付近で見られるキंकは、不純物相である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のモーリン転移に由来する。)

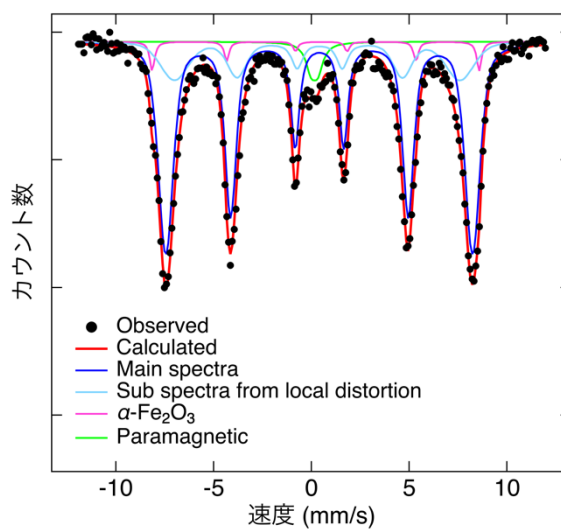


図3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ のメスbauer分光スペクトル。磁気分裂した6本のピークは、室温でも磁気秩序を持つことを、アイソマーシフトの値は、鉄が3価の高スピン状態であることを示している。

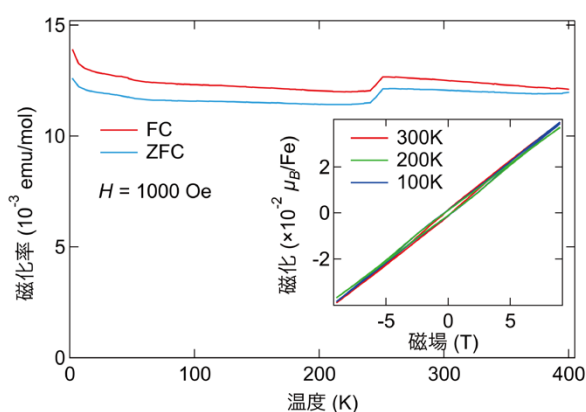


図4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の磁化率の温度依存性と磁化曲線(挿入図)。磁場中冷却と零磁場冷却時での磁化率の値のズレは、400 Kまで磁気秩序が安定であることを示している。

図5は、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ と、ビスマス及び鉛のそれぞれの価数状態のレファレンス試料の硬X線光電子分光スペクトルを示している。ビスマスのスペクトルは、 BiFeO_3 同様にビスマス3価1成分から成り立っていることから、3価であることがわかる。一方、鉛のスペクトルは、2価と4価の2つの成分から構成されており、ピーク面積比から、2価と4価の割合はおおよそ1:1であることも分かった。したがって、結晶構造解析から予測されていたように、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ は鉛が2価と4価に電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の特異的な電荷分布を取っていることが明らかになった。局所的な構造乱れも、 Bi^{3+} と Pb^{2+} 、 Pb^{4+} といった、価数もイオンサイズも異なる3つのイオンが同一のAサイトを占有しているからだと考えると、うまく説明することができる。

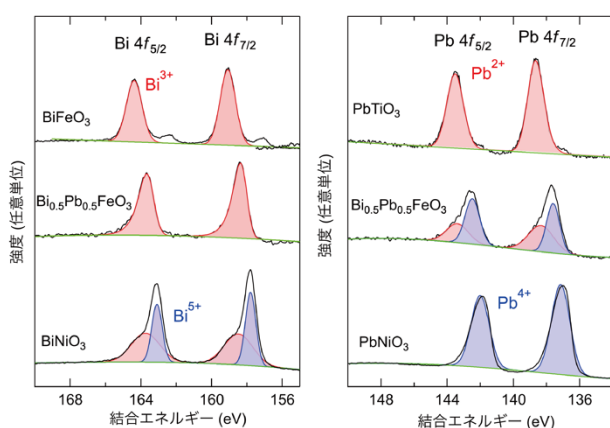


図5 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の硬X線光電子分光スペクトル。ビスマスは3価、鉛は2価と4価に1:1で電荷不均化した平均価数3価であることを示している。

3. 考察及び今後の展望

本研究では、放射光を用いた回折及び分光実験により、電荷の自由度を有するビスマスと鉛を同時に含んだ、新規ペロブスカイト型酸化物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の結晶構造及び電荷分布の解明に成功した。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ は鉛が電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ といった特異的な電荷分布を取り、スピン傾角による弱い強磁性成分を持つ反強磁性体であることが明らかになった。本研究結果により、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の電荷分布は、MnからFeそしてNiへと、周期表を左から右に行くにつれて(遷移金属のdレベルが深くなるにつれ)、遷移金属の価数は3.5価から3価、2価と系統的に変化していくことが明らかになった。また、ビスマスと鉛の電子配置に注目すると、鉛の方がビスマスより先に $6s^2(\text{Pb}^{2+})$ から $6s^0(\text{Pb}^{4+})$ へと変化することも分かった(図6)。電荷不均化した系では、 BiNiO_3 同様に化学置換による電荷移動型の負熱膨張の発現が期待される。そこで、今後は $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ の負熱膨張化を目指していく。

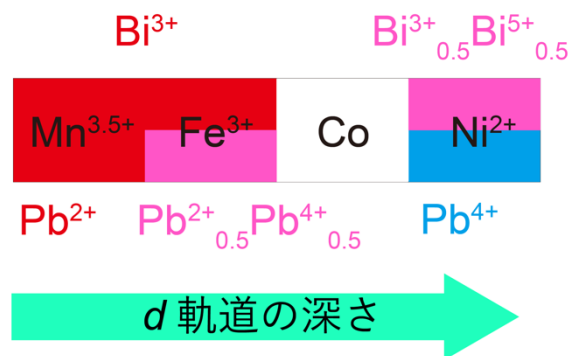


図6 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の系統的な電荷分布変化。

【参考文献】

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

PbVO₃ の圧力下巨大体積変化を活かした 負熱膨張材料の設計と分域構造の観察

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。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²。この数十年で多くの負熱膨張材料が報告されており、特にペロブスカイト構造とその関連構造（逆ペロブスカイト、ルドルスデン・ポッパー型層状ペロブスカイト、ReO₃型構造など）を持つ化合物が挙げられる。これらは、強誘電体から常誘電体への転移、金属間電荷移動、磁気体積効果、軌道秩序転移、フレキシブルネットワークなど、多種多様な負熱膨張の起源を有している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る。相転移型負熱膨張では、低温相と高温相の体積変化量は母物質によって決まっているため、転移温度幅と熱膨張係数はトレードオフの関係となる。そこで、体積変化量が大きい母物質を選んで、化学置換で相転移温度を調整することになるが、この際、一般に体積変化量の減少を伴ってしまう。本研究では、圧力下で極性-非極性相転移によって体積の減少を示すペロブスカイト酸化物 PbVO₃ に着目し、最適なドーブを施すことで巨大な体積変化量を持つ負熱膨張物質を設計した。高圧高温下で合成されるペロブスカイト型化合物 PbVO₃ は、Pb²⁺ の 6s² 孤立電子対の立体障害効果および d¹ 電子配置を持つ V⁴⁺ による Jahn-Teller 効果により $c/a \sim 1.23$ という巨大な正方晶歪みをもち、高圧下で -10.6% という非常に大きな体積減少を伴う極性正方晶 ($P4mm$) から非極性立方晶 ($Pm-3m$) への構造相転移を示す⁸⁻¹⁰。Pb²⁺ サイトへの Bi³⁺ 置換により V⁴⁺ への電子ドーブを行うことで、常圧下での昇温での負熱膨張を伴う構造相転移が観測され、さらに Bi³⁺, La³⁺ の両置換により、負熱膨張の動作温度を室温域まで低減可能であることが報告されている¹¹。しかしながら、この電子ドーブは c/a の低下を招くことから体積変化量の減少を伴うものである。そこで本研究では、Pb²⁺ や Bi³⁺ の

持つ 6s² 孤立電子対の量を調節することで大きな c/a を保ちつつ温度誘起相転移を狙い、巨大な体積変化を伴う負熱膨張物質の設計を図った。このように設計された Pb_{0.8}Bi_{0.1}Sr_{0.1}VO₃ において、低温相と高温相の体積差が高圧下での体積収縮に匹敵する -11.1% となる負熱膨張を実現した。さらに 10% 以上の巨大な体積差を持つ 2 相の共存状態の観察を、高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡観察 (HAADF-STEM) と Bragg コヒーレント X 線回折イメージング (Bragg-CDI) により初めて成功した。

2. 実験と結果

2.1. 電子ドーブおよび孤立電子対低減の寄与

V⁴⁺ へ電子ドーブした Pb_{1-x}Bi_xVO₃、Pb²⁺ の持つ 6s² 孤立電子対の量を低減した Pb_{1-x}Sr_xVO₃、および両者の寄与を併せ持つ Pb_{1-x}La_xVO₃ は、キュービックアンビル型高圧装置を用いて 8 万気圧・1200°C の高温高圧条件で合成した。図 1(a)-(c) に放射光 X 線回折パターンの組成依存を、(d) には正方晶と立方晶の結晶構造を示す。電子ドーブした Bi 置換試料では、極性正方晶相の 001 と 100 のピークの分裂が置換度の増加とともに減少し、 c/a 比が減少していることを示している。 c/a 比は Bi 置換で 1.23 から 1.07 に減少し、 $x=0.3$ 以上で飽和している。 $x=0.3$ 付近から微量の不純物ピークが現れ始め、 $x=0.4$ でさらに大きくなることから、 $x=0.3$ 付近が溶解限界であることがわかる。 $0 \leq x \leq 0.4$ では立方晶相への転移は見られなかった。Bi 置換と同様に電子をドーブしながら 6s² 孤立電子対の量を減らす La³⁺ 置換では、Bi 置換と同様に c/a が減少していることがわかる。一方で、Sr²⁺ 置換の場合、001 ピークと 100 ピークの位置はほとんど変わらず、 $x=0.18$ で PbVO₃ の高圧安定相である立方相への相転移が急激に起こることが確認された。これらのことから、PbVO₃ の c/a は電子ドーブ量によって支配され、6s² 孤立電子対の量は相転移温度を低下させると考えられる。

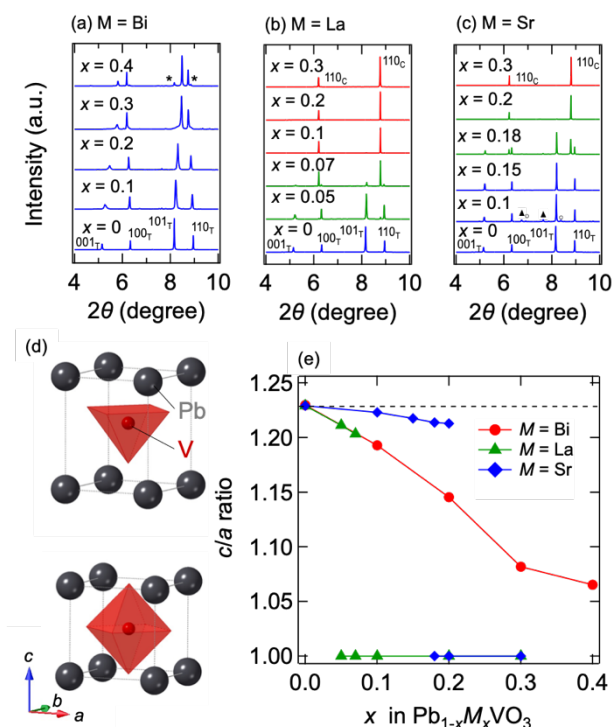


図 1 (a-c) $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ (M=Bi, La, Sr) の放射光 XRD パターン。 (d) 正方晶(上図)と立方晶(下図)の結晶構造。 (e) c/a 比の組成変化

2.2. HAADF-STEM によるドメイン境界の観察

上述の通り Sr 置換した試料では 001 と 100 のピークの位置はほとんど変わらず、 $x=0.18$ で正方晶から立方晶への転移が起こった。この系では、温度による相転移は観察されなかったため、この温度的に安定な二相共存状態を利用して、HAADF-STEM による原子分解能でのドメイン境界の観察を行った。ターゲット物質として、68%が正方晶、32%が立方晶の $\text{Pb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{VO}_3$ を選択した。図 2(a) に示す HAADF-STEM 像には、相境界のような構造が確認できる。この領域の拡大図を図 4(b)に示す。黄色の丸で示した Pb (Sr) 原子の距離は矢印に沿って 0.45 nm であり、これが正方晶相の c 軸方向であることがわかる。赤の破線は 90° ドメインの境界を示している。一方、図 2(c)では同一の視野内に正方晶相と立方晶相の両方が存在している。図 2(d)および(e)に示す、図 2(c)の領域 d および e のフーリエ変換像から、領域 d は $a=0.37 \text{ nm}$ 、 $c=0.45 \text{ nm}$ の正方晶相、領域 e は $a=c=0.38 \text{ nm}$ の立方晶相であり、これらの格子定数は、放射光 X 線回折 (SXR) データのリートベルト解析の結果とよく一致する。観察された立方体状の相は 001 方向から見た正方晶相である可能性もあるが、正方晶-立方晶ドメインは前述のように 90° ドメインを形成した方が安定なので、正方晶-立方晶の境界が観察されたと結論づけられる。図 2(f)に示すドメイン境界の拡大図から、正方晶相と立方晶相は $\{110\}$ 面を共有して境界を接しているが、 $\{101\}$ T 面と $\{110\}$ C 面の間隔はそれぞれ 0.291 nm と 0.262 nm で 10%の差があり、10 間隔ごとに欠陥が導入さ

れてミスマッチが緩和されていると推測される。図 2(f)の緑破線で示した刃状転移の余剰半面は 11 セルに 1 個の周期で見られる。

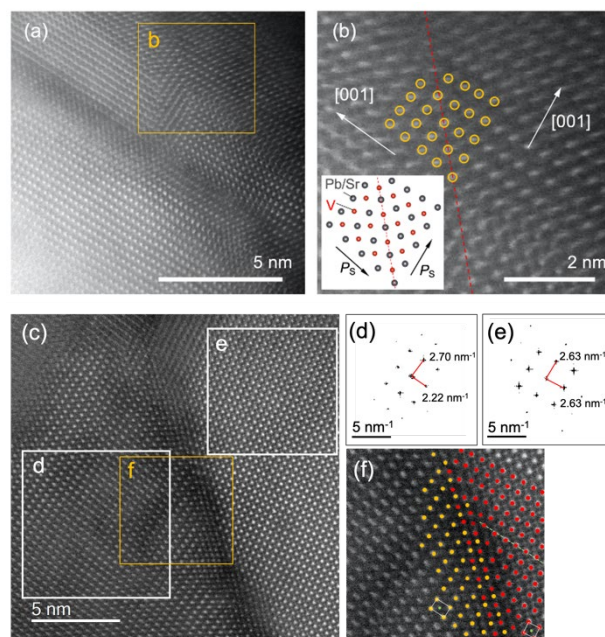


図 2 $\text{Pb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{VO}_3$ の HAADF-STEM 像。 (a) 正方晶-正方晶境界、(b) 90° ドメイン付近の拡大図、(c) 正方晶-立方晶境界、(d, e) 領域 d と e での FFT パターン、(f) 正方晶-立方晶境界付近の拡大図。黄色は正方晶、赤は立方晶の Pb 原子位置、緑の破線は余剰半面を示す。

2.3. Bragg-CDI による粒子内サブミクロンドメインの観察

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

る¹⁴。また、立方晶密度の高い領域に挟まれた立方晶密度の低い領域は、他の相、すなわち正方晶で満たされていると考えるのが妥当である。図 3(f)は断面位相像を示しており、位相変化が大きいことが境界部にひずみがあることを示している。相変化の縞模様は垂直であり、図 3(e)の点線で囲った立方晶密度の高い部分と重ね合わせると位相差の大きい部分が 2 相の境界に対応することから、この位相差は正方晶-立方晶間のひずみによるものであるとわかる。

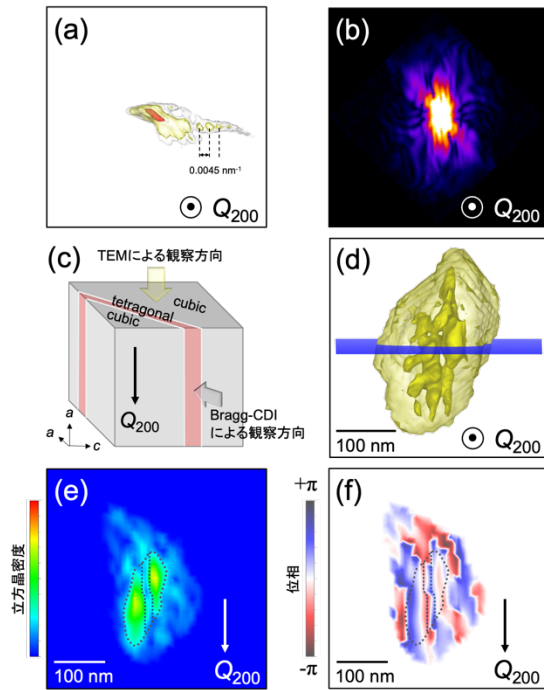


図 3 $\text{Pb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{VO}_3$ の Bragg-CDI (a) 回折パターンと (b) FFT 像。 (c) 立方晶-正方晶界面の模式図。 (d) 粒子の位相回復 3D 像。 (e) (c) で示した段面における立方晶 200 反射密度。 (f) (e) と同一面での位相像。

2. 4. 11.1%の体積変化量を持つ巨大負熱膨張物質の設計

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

PbVO_3 の圧力誘起体積収縮の 10.6% に匹敵する値となった。結晶学的な体積変化量は 9.3% と 8.4% に達し、相転移型負熱膨張材料の中で最も大きいものである。HAADF-STEM と Bragg-CDI 観察により、1 つの結晶粒の中に正方晶と立方晶のドメインが共存していることが確認されたことから、加熱/冷却サイクルを繰り返すことでドメイン構造が変化し、温度ヒステリシスが抑制されると考えられる。そこで、 $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$ について、5 回の加熱-冷却サイクルの XRD パターンの温度変化を測定した。大きな体積収縮は維持され、温度ヒステリシスは 5 回目の温度サイクルで 200 K から 150 K に減少することがわかった(図 4(d))。

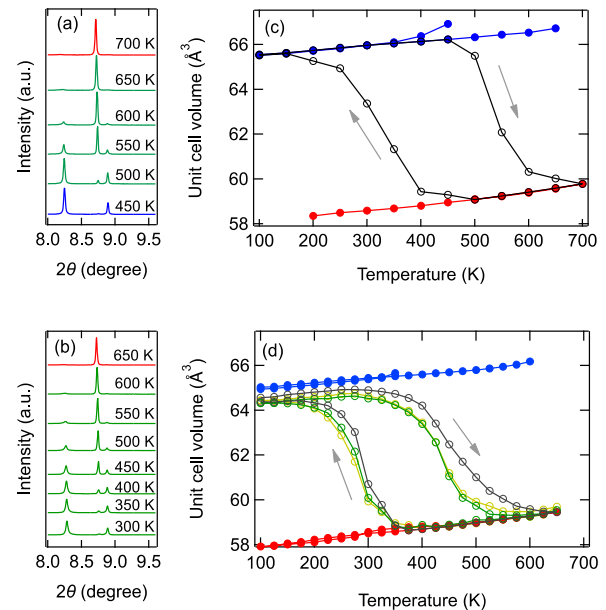


図 4 $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$ (a) と $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$ (b) の 110_T、101_T、110_C 付近での放射光 XRD パターンの温度変化。 $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$ (c) と $\text{Pb}_{0.775}\text{Bi}_{0.125}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$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

3. 考察及び今後の展望

本研究では d^1 電子配置に起因する d_{xy} 軌道秩序による大きな正方晶歪み ($c/a=1.23$) を持つ PbVO_3 に対して、電子ドーブと $6s^2$ 孤立電子対の減少の影響を明らかにし、巨大な体積変化量をもつ負熱膨張物質を設計した。電子ドーブは c/a 比を減少させ、 $6s^2$ 孤立電子対の提言は立方晶相への転移を誘起することが判明し、これらの知見から、9.3% の巨大な体積収縮を伴う負熱膨張を実現した。さらに 10% 以上の巨大な体積差を持つ 2 相の共存状態の観察を、HAADF-STEM と Bragg-CDI により初めて成功した。これらの知見は、新しい巨大な負熱膨張材料の設計に道を開くものである。今後は温度変化によるドメイン構造の変化と、それが特性にどのように寄与するかを詳細に調査することが求められる。

【参考文献】

1. Takenaka, K. Negative Thermal Expansion Materials: Technological Key for Control of Thermal Expansion. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2012, 13 (1), 013001.
2. Schulz, H. Thermal Expansion of Beta Eucryptite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, 57 (7), 313–318.
3. Azuma, M.; Chen, W.; Seki, H.; Czapski, M.; Olga, S.; Oka, K.; Mizumaki, M.; Watanuki, T.; Ishimatsu, N.; Kawamura, N. Colossal Negative Thermal Expansion in BiNiO₃ 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 LaCu₃Fe₄O₁₂ 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 ScF₃. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15496–15498.
7. Takenaka, K.; Okamoto, Y.; Shinoda, T.; Katayama, N.; Sakai, Y. Colossal Negative Thermal Expansion in Reduced Layered Ruthenate. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14102.
8. Belik, A. A.; Azuma, M.; Saito, T.; Shimakawa, Y.; Takano, M. Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO₃, a New Member of PbTiO₃ Family. *Chem. Mater.* 2005, 17 (2), 269–273.
9. Shpanchenko, R. V.; Chernaya, V. V.; Tsirlin, A. A.; Chizhov, P. S.; Sklovsky, D. E.; Antipov, E. V.; Khlybov, E. P.; Pomjakushin, V.; Balagurov, A. M.; Medvedeva, J. E. Synthesis, Structure, and Properties of New Perovskite PbVO₃. *Chem. Mater.* 2004, 16 (17), 3267–3273.
10. Oka, K.; Yamauchi, T.; Kanungo, S.; Shimazu, T.; Ohishi, K.; Uwatoko, Y.; Azuma, M.; Saha-Dasgupta, T. Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic PbVO₃ under High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2018, 87 (2), 024801.
11. Yamamoto, H.; Imai, T.; Sakai, Y.; Azuma, M. Colossal Negative Thermal Expansion in Electron-Doped PbVO₃ Perovskites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57 (27), 8170–8173.
12. Ohwada, K.; Sugawara, K.; Abe, T.; Ueno, T.; Machida, A.; Watanuki, T.; Ueno, S.; Fujii, I.; Wada, S.; Kuroiwa, Y. Development of an Apparatus for Bragg Coherent X-Ray Diffraction Imaging, and Its Application to the Three Dimensional Imaging of BaTiO₃ nano-Crystals. *Japanese J. Appl. Phys.* 2019, 58 (SL), SLLA05.
13. Oshime, N.; Ohwada, K.; Sugawara, K.; Abe, T.; Yamauchi, R.; Ueno, T.; Machida, A.; Watanuki, T.; Ueno, S.; Fujii, I.; Wada, S.; Sato, R.; Teranishi, T.; Yamauchi, M.; Ishii, K.; Toyokawa, H.; Momma, K.; Kuroiwa, Y. Bragg Coherent Diffraction Imaging Allowing Simultaneous Retrieval of Three-Dimensional Shape and Strain Distribution for 40–500-Nm Particles. *Jap. J. Appl. Phys.* 2021.
14. Cao, W.; Cross, L. E. Theory of Tetragonal Twin Structures in Ferroelectric Perovskites with a First-Order Phase Transition. *Phys. Rev. B* 1991, 44 (1), 5–12.

Role of Co^{3+} spin-state in the determination of multiferroic properties of Co-substituted BiFeO_3

Hena Das (ヘナダス)

1. Introduction

Coexistence of (Multiferroic (MF)) and cross-coupling between (Magnetoelectric (ME)) ferroelectric (FE) orders (which create spontaneous and switchable electric polarization ($\mathbf{P}$)) and ferromagnetic (FM) orders (which create spontaneous and switchable magnetization ($\mathbf{M}$)), offer promising avenues to develop the next generation of memory, sensing, and actuation applications. Various mechanisms to circumvent the incompatibility between magnetic and FE orders have been discovered in last two decades¹⁻³. However, in order to harness the potential of MF and ME phenomena and to bring a paradigm shift in current technology, a host of challenges need to be overcome^{4,5}.

(1) Room temperature multiferroic BiFeO_3

Bismuth ferrite (BiFeO_3), which exhibits FE and antiferromagnetic (AFM) orders at room temperature, has received immense attention. The system stabilizes in the polar $R3c$ phase (Fig.1 (a)) below ~ 1100 K, which corresponds to the condensation of the $a^-a^-a^-$ FeO_6 tilt distortion around the cubic $[111]_c$ axis and the polar displacement of the Bi^{3+} ions along the same direction in the cubic $Pm\bar{3}m$ structure, resulting in a considerably large electric polarization of value $P \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^{6,7}. On the other hand, below ~ 640 K, cycloidal rotation of Fe magnetic moments propagating along the perpendicular direction of $\mathbf{P}$ (in the $(111)_c$ plane) has been observed in BiFeO_3 ⁸⁻¹⁰. The period of the cycloidal order $\lambda \sim 62 \text{ nm}$ ¹⁰. A G-type AFM order with a canted FM component in the $(111)_c$ plane lies energetically close to the cycloidal order. The system therefore exhibits significant response to external stimuli, such as strain/pressure, electric, magnetic and optical fields^{7,11}.

(2) Co-substituted BiFeO_3

Various attempts have been made to stabilize the canted AFM phase by partially substituting Fe^{3+} ions with other transition metal (TM) ions¹²⁻¹⁵. $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ systems, obtained by the substitution of Fe^{3+} ions with trivalent cobalt ions, was found to be highly effective in this regard¹⁶⁻¹⁹. Neutron powder diffraction measurements and Mössbauer spectroscopy reported magnetic phase transition from low-temperature cycloidal to canted collinear G-type phase at ~ 120 K, resulting in a weak ferromagnetic behavior with $M \sim 0.02 - 0.06 \mu_B$ per magnetic ion¹⁶⁻¹⁹. Magnetization reversal by electric field was demonstrated in thin film samples²⁰⁻²¹.

The trivalent cobalt ions Co^{3+} in octahedral oxygen coordination can exhibit various spin-state configurations as depicted in Fig. 1 (b). Moreover, on account of the

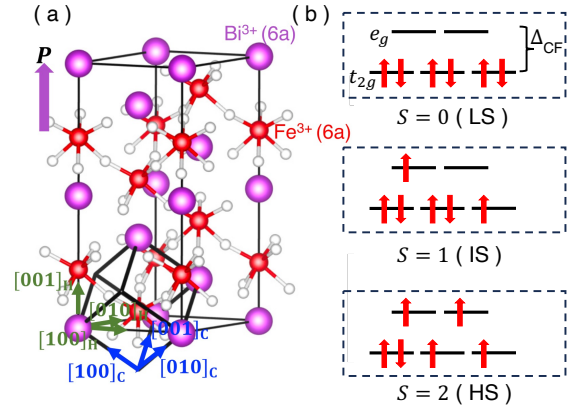


Fig. 1 (a) Polar $R3c$ crystal structure of BiFeO_3 . Electric polarization ($\mathbf{P}$) is directed along the pseudo-cubic $[111]_c$ (hexagonal $[001]_H$) axis. (b) Electronic structure of low spin (LS), intermediate spin (IS) and high spin (HS) state of Co^{3+} ions. Δ_{CF} denotes crystal field splitting of five-fold degenerate $3d$ states into three- and two-fold degenerate t_{2g} and e_g levels, respectively.

complex interplay between the Hund's coupling (J_H) and crystal field splitting (Δ_{CF}), spin crossover transitions are common phenomena in the trivalent cobalt based compounds²²⁻²³. Notably, when $J_H \gg \Delta_{CF}$, the energy gain due to the FM Hund's exchange tends to stabilize the HS state configuration. Conversely, formation of the LS configuration is expected for $\Delta_{CF} \gg J_H$. However, when these two energy scales are at par with each other, the likelihood of spin crossover transitions becomes high²²⁻²³.

The spin state of the Co^{3+} ions in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions is still ambiguous. While various experimental observations and the theoretical findings for $x \leq 0.2$ have indicated the formation of LS state¹⁶⁻¹⁸, a LS $\rightarrow$ IS state transition at around $T_S \sim 150$ K was also reported²⁴⁻²⁵. On the other hand, the measured Co $2p$ x-ray absorption spectra (XAS) for $0 < x \leq 0.3$ indicated the formation of HS state at room temperature¹⁴. Incidentally, the value of T_S is also close to the reported cycloidal to canted G-type phase transition temperature T^* , indicating a possible correlation between the spin-state configurations and the magnetic orders, which, we have explored in the present study by employing first-principles density functional theory (DFT)+U electronic structure

calculations, spin Hamiltonian and finite temperature Monte Carlo (MC) simulations²⁶.

2. Results and discussions

We investigated structural stability and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions considering both the polar $R3c$ and $P4mm$ structures by substituting the trivalent Fe ions at the $6a$ and $1b$ Wyckoff positions, respectively, by trivalent Co ions. Because, while BiFeO_3 stabilizes in the polar $R3c$ phase, the other end member, BiCoO_3 crystallizes in the $P4mm$ structure, forming CoO_5 pyramidal coordination with high spin state of Co^{3+} ²⁷⁻²⁸. In addition to the Fe/Co ordered structures, we investigated disordered configurations by constructing special quasirandom structures (SQS)²⁶.

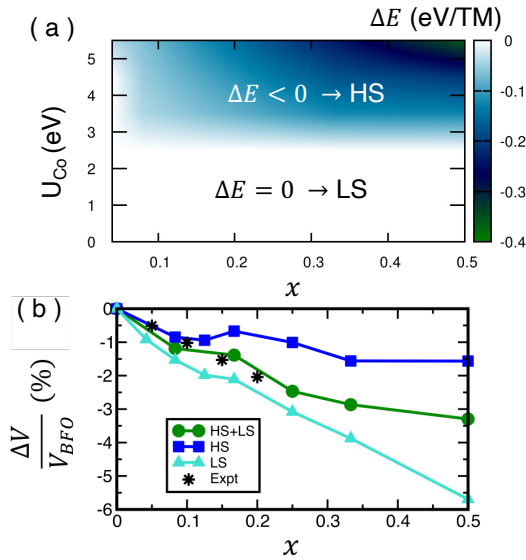


Fig. 2 (a) calculated energy ΔE of the ground state spin configuration with respect to the LS configuration as a function of x and Hubbard parameter U_{Co} . Negative value of ΔE represents formation of the HS state. (b) calculated change in volume with respect to V_{BFO} as functions of x and Co spin configuration for $U_{\text{Co}} = 3.5$ eV and $U_{\text{Fe}} = 4.5$ eV. V_{BFO} represents volume of BiFeO_3 polar phase. The experimental data from Ref. [16] are shown with black stars.

(1) Correlation driven LS $\rightarrow$ HS state transition

While the high spin state of Fe^{3+} ions is robust and relatively independent of the effective Hubbard parameter (U_{Fe}) at the Fe $3d$ orbitals, the same at the trivalent Co $3d$ orbitals (U_{Co}) plays a crucial role in the determination of the electron occupancy of the d orbitals and hence in the spin-state configuration. We, therefore, calculated and analyzed various properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ indicative of spin crossover transitions²⁶, such as (1) the change in the average magnetic moment (m_{Co}), (2) modulation of volume and lattice parameters, and (3) electronic

structures, as functions of x and U_{Co} . For low cobalt concentration ($x \leq 0.08$) region, our results show that the system tends to configure in the LS state (see Fig. 2(a)). However, for higher Co concentrations, our results show a change in m_{Co} from $\sim 0.2 \rightarrow \sim 3.01 \mu_B$ at around $U_{\text{Co}} = 3.0$ eV, which corresponds to LS $\rightarrow$ HS transition (see Fig. 2(a)), like BiCoO_3 . This phenomenon has been observed for both cation ordered and disordered configurations. The IS state was found to be higher in energy for the whole range of x and U_{Co} .

As expected, the volume of the CoO_6 octahedra gradually decreases as one moves from HS $\rightarrow$ IS $\rightarrow$ LS state configuration. Therefore, a magneto-volume effect is expected to be observed at the spin crossover transition. Interestingly, detailed comparative analysis of the first-principles data and the experimentally observed volume reduction phenomena at room temperature indicates probability of the formation of multiple spin states, as depicted in Fig. 2(b). Further investigations around the electron correlation induced spin-state crossover transition window $2.5 \leq U_{\text{Co}} \leq 3.5$ eV for $x = 1/6$ indicate the same²⁶.

(2) Simulated magnetic phase diagrams

To explore the influence of the Co^{3+} spin state configuration on the resultant magnetic order, we conducted Monte Carlo simulations by employing a spin model consisting of symmetric isotropic exchange (SE) and antisymmetric anisotropic Dzyaloshinskii-Moriya (DM) exchange interactions between spins. While the former bilinear coupling between spins tends to orient them in a collinear parallel/antiparallel pattern, the latter favors orthogonal arrangements between them. We also considered the single ion anisotropy (SIA) of the magnetic ions²⁶. The nearest-neighbor (NN) and next-nearest-neighbor (NNN) SE interactions between the magnetic ions were considered. We incorporated the effect of the transverse ($\mathbf{D}$) component in the $(111)_{\text{C}}$ plane and longitudinal ($\mathbf{D}'$) component along $[111]_{\text{C}}$ axis of the NN DM vectors. While $\mathbf{D}$ creates cycloidal rotation of the spins, $\mathbf{D}'$ induces canted FM spin components in the G-type AFM structure in the $(111)_{\text{C}}$ plane. We also considered a single SIA parameter α . The negative and the positive values of α tend to align the spins in the $(111)_{\text{C}}$ plane and along the $[111]_{\text{C}}$ axis, respectively. A detail description of the spin model and the DFT estimated values of the magnetic parameters are given in Ref. [26].

(2)-1 Magnetic properties of BiFeO_3

As shown in Fig. 3, in BiFeO_3 , magnetic phase transition from the canted G-type AFM $\rightarrow$ cycloidal order occurs at around $D \sim 0.18$ meV corresponding to the DFT estimated

values of SE interactions and SIA²⁶. A cycloidal order with period ~ 63 nm, as observed from experimental measurements¹⁰, gets stabilized for $D \sim 0.22$ meV. On the other hand, in the AFM G phase, a net magnetization of value $M \sim 0.03 \mu_B/\text{Fe}$, at par with experiment, develops for $D' \sim 0.08$ meV. The calculated Néel temperature $T_N \sim 605$ K also agrees well with experiment^{8,9}. The key observation is that, while increase in the single-ion magnetic anisotropy enhances the stability of the G-type AFM phases, increase in the strength of the transverse DM component $\mathbf{D}$ energetically favors the cycloidal order. Additionally, our results show that the reduction of magnetic frustration due to the AFM Fe-Fe NNN SE interactions also enhances the feasibility of formation of canted AFM G phase²⁶. Our results indicate towards a possible stabilization of the this order with a net

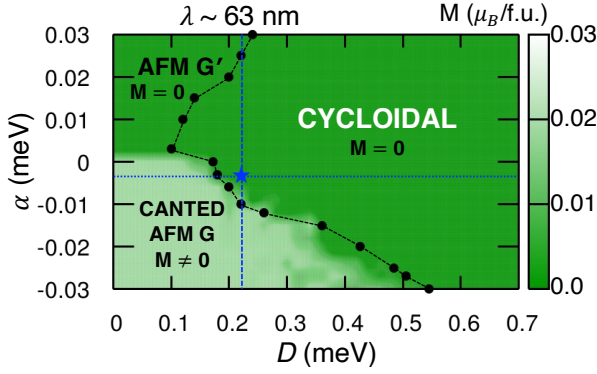


Fig. 3 Calculated net magnetization $\mathbf{M}$ of the most stable magnetic phase as functions of $\mathbf{D}$ and SIA parameter α at 5 K using MC simulations. The magnetic transitions from G-type AFM to cycloidal phase are denoted by solid-black circles. G and G' represent G-type AFM order of Fe spins oriented in the $(111)_C$ plane and along the $[111]_C$ axis, respectively. G allows canted FM spin components induced by $\mathbf{D}'$ leading to a nonzero value of $\mathbf{M}$ in the $(111)_C$ plane. Blue star denotes the values of $\mathbf{D}$ and α resulting in the cycloidal phase with $\lambda = 63$ nm.

magnetization $\mathbf{M}$ by the substitution of Fe^{3+} ions with appropriate magnetic ions having strong in-plane magnetic anisotropy or/and FM NNN SE interactions.

(2)-2 Magnetic properties of Co-substituted BiFeO_3

LS configuration ($S=0$): The effect of the formation of LS state configuration was simulated by the mere substitution of the Fe spins with nonmagnetic ions and the corresponding MC results are summarized in Fig. 4(a). The key observation is that, with the gradual increase in the cobalt concentration, the system tends to form cycloidal order with a gradual decrease in T_N . We did not observe any trace of a second magnetic phase transition with the increase in temperature, as was indicated in the experiment¹⁶. Incorporation of the effect of the volume

reduction and the change in the hybridization of the Co-3d orbitals with the O-2p in the LS state configuration, which induce subtle changes in the magnetic interactions, was also found to stabilize the cycloidal order. The formation of the LS state, therefore, is not associated with any dominating magnetic interaction that can unambiguously ensure the stabilization of the canted AFM order over the cycloidal order.

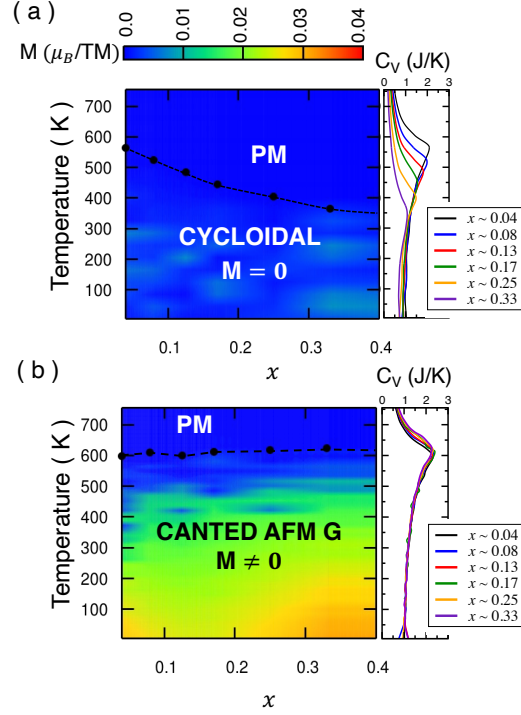


Fig. 4 Calculated net magnetization $\mathbf{M}$ and specific heat (C_V) of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ systems as functions of x and temperature (T). (a) and (b) correspond to the results of MC simulations for the LS ($S=0$) and HS ($S=2$) configurations, respectively.

HS configuration ($S=2$): In order to conduct a simulated study of the influence of the HS state on the magnetic order we considered the Fe-Co and Co-Co interactions in addition to the interactions between Fe spins. Detail description of the spin Hamiltonian and DFT evaluated values of magnetic interactions are given in Ref. [26]. The key point is to note that the HS state exhibits strong spin-orbit coupling with the orbital moment $m_O^{HS} \sim 0.18 \mu_B$, order of magnitude higher than that of the LS configuration ($m_O^{LS} \sim 0.04 \mu_B$) and Fe ions ($m_O^{Fe} \sim 0.02 \mu_B$). Also, HS state exhibits strong in-plane $(111)_C$ magnetic anisotropy with, $\alpha^{HS}/\alpha^{Fe} \approx (m_O^{HS})^2/(m_O^{Fe})^2$. Where $\alpha^{HS} \sim -0.11$ meV and $\alpha^{Fe} \sim -0.003$ meV. As shown in Fig. 4(b), the formation of the canted AFM order is more favorable compared to the cycloidal phase for the whole cobalt concentration range ($0 < x \leq 0.5$) under the present study. Notably, the values of $\mathbf{M}$ and T_N did not record any significant variation with the change in cobalt concentration. We also observed that, in the mixed spin

state configuration, even the presence of a small fraction of the HS state leads to the stabilization of the canted AFM phase over the cycloidal order with $M \sim 0.03 \mu_B/\text{TM}$. Thus, our investigations indicate that the substitution of the Fe ions with magnetic ions having high in-plane magnetic anisotropy, can effectively stabilize the desirable canted AFM order.

3. Conclusions

We have presented an investigation into the microscopic origins of the experimentally reported canted AFM order with a net magnetization $\mathbf{M}$ that was formed as a result of substitution of the Fe ions with Co ions in the $R3c$ polar BiFeO_3 structure. Our results indicate that in this hexagonal structure, various spin states of the trivalent Co ion energetically compete with each other. This phenomenon was attested by the detection of an electron correlation induced spin crossover transition from LS $\rightarrow$ HS state. A detailed analysis of our results and their comparative study with the experimental observations indicate towards a simultaneous coexistence of multiple spin states at room temperature. The LS state does not exhibit any particular tendency to stabilize the canted AFM phase. This is sharply in contrast with the behavior of the HS state, which indicates its strong correlation with this particular AFM phase. However, the formation of neither of these spin states leads to any significant enhancement in the magnitude of $\mathbf{M}$. Interestingly, the formation of a finite fraction of an intermediate spin state was found to considerably influence the net magnetization. Therefore, these investigations are expected to initiate further research for suitable magnetic substitutes in order to enhance the functionalities of this system.

[References]

1. Y. Tokura, S. Seki and N. Nagaosa, Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
2. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, D. *et al.* Nat. Rev. Mater. **1**, 16046 (2016).
3. N. A. Spaldin and R. Ramesh, Nat. Mater. **18**, 203-212 (2019).
4. F. Matsukura, Y. Tokura, and H. Ohno, Nature Nanotech **10**, 209-220 (2015).
5. S. Manipatruni, D. E. Nikonov, CC. Lin *et al.* Nature **565**, 35-42 (2019).
6. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, and M. Viret, Appl. Phys. Lett. **91**, 022907 (2007).
7. G. Catalan and J. F. Scott, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
8. C. Blaauw and F. Van der Woude, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1422 (1973).
9. S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, Sov. Phys. Dokl. **7**, 742 (1963).
10. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, J. Phys. C **15**, 4835 (1982).
11. YD. Liou, YY. Chiu, R. T. Hart *et al.* Nat. Mater. **18**, 580–587 (2019).
12. H. Naganuma, J. Miura, and S. Okamura, Appl. Phys. Lett. **93**, 052901 (2008).
13. I. Coondoo, N. Panwar, A. Tomar, I. Bdikin, A. L. Kholkin, V. S. Puli, and R. S. Katiyar, Thin Solid Films **520**, 6493 (2012).
14. V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, Y. Yamazaki, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami *et al.*, J. Appl. Phys. **114**, 103905 (2013).
15. X. Xue, G. Q. Tan, W. L. Liu, and H. F. Hao, Mater. Lett. **128**, 303 (2014).
16. H. Hojo, R. Kawabe, K. Shimizu, H. Yamamoto, K. Mibu, K. Samanta, T. Saha-Dasgupta, and M. Azuma, Adv. Mater. **29**, 1603131 (2017).
17. H. Hojo, K. Oka, K. Shimizu, H. Yamamoto, R. Kawabe, and M. Azuma, Adv. Mater. **30**, 1705665 (2018).
18. K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Azuma, Nano Lett. **19**, 1767 (2019).
19. M. Azuma, H. Hojo, K. Oka, H. Yamamoto, K. Shimizu, K. Shigematsu, and Y. Sakai, Annu. Rev. Mater. Res. **51**, 329 (2021).
20. K. Shigematsu, H. Shimizu, M. Katsumata, K. Shimizu, H. Yamamoto, K. Mibu, and M. Azuma, Appl. Phys. Express **13**, 071001 (2020).
21. M. Katsumata, K. Shigematsu, T. Itoh, H. Shimizu, K. Shimizu, and M. Azuma, Appl. Phys. Lett. **119**, 132901 (2021).
22. A. Georges, L. d. Medici, and J. Mravlje, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **4**, 137 (2013).
23. A. Ikeda, Y. H. Matsuda, and K. Sato, Phys. Rev. Lett. **125**, 177202 (2020).
24. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka, I. S. Glazkova, T. V. Gubaidulina, M. E. Matsnev, A. A. Belik, and I. A. Presniakov, Phys. Rev. B **101**, 224409 (2020).
25. J. Ray, A. K. Biswal, S. Acharya, V. Ganesan, D. K. Pradhan, and P. N. Vishwakarma, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 4084 (2012).
26. K. Lee, K. Shigematsu, H. Das, and M. Azuma, Phys. Rev. Materials **6**, 064401 (2022).
27. A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S.-I. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, and E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater. **18**, 798 (2006).
28. H. Ishizaki, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Sakai, S. Kawaguchi, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S.-Y. Koshihara, T. Yamamoto, and M. Azuma, Inorg. Chem. **58**, 16059 (2019).

業績

【原著論文】

1. Harry Morgan (Takafumi Yamamoto, Takumi Nishikubo, Takuya Ohmi, Takehiro Koike, Yuki Sakai, Masaki Azuma, Hirofumi Ishii, Genki Kobayashi, John McGrady), Sequential pressure-induced B1–B2 transitions in the anion-ordered oxyhydride Ba_2YHO_3 , *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.18), (2022)
2. Hajime Yamamoto (Sachiko Kamiyama, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Ikuya Yamada, Hiroyuki Kimura), Large negative thermal expansion induced by cation dimerization in ilmenite-type vanadate ceramic, *Applied Physics Letters* (Vol.120 No.20), (2022)
3. Sachiko Kamiyama (Ikuya Yamada, Masayuki Fukuda, Yuichi Okazaki, Takashi Nakamura, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Hiroyuki Kimura, Hajime Yamamoto), V-V Dimerization and Magnetic State of Cobalt Ions in Ilmenite-Type CoVO_3 , *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.20), (2022)
4. Koomok Lee (Kei Shigematsu, Hena Das, Masaki Azuma), Exploring the correlation between the spin-state configuration and the magnetic order in Co-substituted BiFeO_3 , *Physical Review Materials* (Vol.6 No.6), (2022)
5. Teppei Nagase (Takumi Nishikubo, Masayuki Fukuda, Yuki Sakai, Kei Shigematsu, Yoichi Ikeda, Yusuke Nambu, Qiang Zhang, Masaaki Matsuda, Ko Mibu, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto), $\text{SrV}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.8}$: A Vacancy-Ordered Iron-Based Perovskite Exhibiting Room-Temperature Magnetoresistance, *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.24), (2022)
6. Yiran Wang (Masayuki Fukuda, Sergey Nikolaev, Atsushi Miyake, Kent J. Griffith, Matthew L. Nisbet, Emily Hiralal, Romain Gautier, Brandon L. Fisher, Masashi Tokunaga, Masaki Azuma, Kenneth R. Poeppelmeier), Two Distinct Cu(II)–V(IV) Superexchange Interactions with Similar Bond Angles in a Triangular “ CuV_2 ” Fragment, *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.26), (2022)
7. Zhao Pan (Xingxing Jiang, Runze Yu, Yang Ren, Zheshuai Lin, Jun Chen, Masaki Azuma, Xianran Xing), Transformation of Thermal Expansion from Large Volume Contraction to Nonlinear Strong Negative Thermal Expansion in $\text{PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ Perovskites, *ACS Applied Materials & Interfaces* (Vol.14 No.20), (2022)
8. Takuya Ohmi (Tomoaki Miura, Kei Shigematsu, Alexandra A. Koegel, Brian S. Newell, James R. Neilson, Tadaaki Ikoma, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto), Temperature-induced structural transition in an organic-inorganic hybrid layered perovskite $(\text{MA})_2\text{PbI}_{2-x}\text{Br}_x(\text{SCN})_2$, *CrystEngComm* (Vol.24 No.30), (2022)
9. Koomok Lee (Kei Shigematsu, Hena Das, Masaki Azuma), Heteroepitaxial growth of InSb thin film on SrTiO_3 (001) by pulsed laser deposition for magnetic Hall sensor application, *Japanese Journal of Applied Physics* (Vol.61 No.8), (2022)
10. Takehiro Koike (Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Hirofumi Ishii, Masaki Azuma), Negative thermal expansion in PbTiO_3 -type perovskites oxide $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{VO}_3$, *Journal of the Ceramic Society of Japan* (Vol.130 No.8), (2022)
11. Masayuki Fukuda (Hidenobu Murata, Takumi Nishikubo, Qiumin Liu, Koomok Lee, Takehiro Koike, Yuma Takahashi, Saori I. Kawaguchi, Naohisa Hirao, Hiroshi Funakubo, Masaki Azuma), Suppression of Pressure-Induced Phase Transitions in a Monoclinically Distorted LiNbO_3 -Type CuNbO_3 by Preference for a CuO_3 Triangular Coordination Environment, *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.32), (2022)
12. Shiori Kihara (Yuki Sakai, Shogo Wakazaki, Takumi Nishikubo, Takehiro Koike, Ko Mibu, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Masaki Azuma), $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ with Unusual Pb Charge Disproportionation: Indication of a Systematic Charge Distribution Change in $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ (M : 3d Transition Metal), *Inorganic Chemistry* (Vol.61 No.32), (2022)
13. Kengo Oka (Miho Takasu, Wataru Nishiki, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Naoki Noma, Mitsunobu Iwasaki), Negative Thermal Expansion in Fluoroapatite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ Enhanced by the Steric Effect of Pb^{2+} ,

Inorganic Chemistry (Vol.61 No.32)、(2022)

14. Hiroshi Nakajima (Akihiro Osako, Noriharu Yodoshi, Yoshiharu Yamada, Hirofumi Tsukasaki, Ken Harada, Yuki Sakai, Kei Shigematsu, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Shigeo Mori)、Magnetization controlled by crystallization in soft magnetic Fe-Si-B-P-Cu alloys、Microscopy (Vol.00 No.00)、(2022)
15. Takumi Nishikubo (Takashi Imai, Yuki Sakai, Masaichiro Mizumaki, Shogo Kawaguchi, Norihiro Oshime, Ayumu Shimada, Kento Sugawara, Kenji Ohwada, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Kosuke Kurushima, Shigeo Mori, Takashi Mizokawa, Masaki Azuma)、Polar-Nonpolar Transition-Type Negative Thermal Expansion with 11.1% Volume Shrinkage by Design、Chemistry of Materials (Vol.35 No.3)、(2023)
16. Yuki Sakai (Kana Matsuno, Takumi Nishikubo, Masayuki Fukuda, Shogo Wakazaki, Masahito Ikeda, Kazuki Takahashi, Zhao Pan, Lei Hu, Masaki Azuma)、Two types of negative thermal expansion observed in $\text{PbCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 、Chemistry of Materials、(Vol.35 No.3)、(2022)
17. Hena Das、Coupling between improper ferroelectricity and ferrimagnetism in the hexagonal LuFeO_3 type ferrite systems、Physical Review Research (Vol.5 No.1)、(2023)

【口頭発表】

(国外)

1. Masaki Azuma、Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co Substituted Bismuth Ferrite Thin Film、CIMTEC 2022、2022 年 6 月 24 日
2. Masaki Azuma、Giant Negative Thermal Expansion Materials、New Energy Chemistry and Device Seminar 2022、2022 年 7 月 13 日
3. Teppei Nagase (Takumi Nishikubo, Kei Shigematsu, Ko Mibu, Yusuke Nambu, Yoichi Ikeda, Masaaki Matsuda, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto)、Synthesis and Characterization of Vacancy-Ordered Iron-Based Perovskite、The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022)、2022 年 8 月 3 日
4. Takuya Ohmi (Tomoaki Miura, Tadaaki Ikoma, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto)、Structural and Photophysical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Containing Thiocyanate Anion、The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022)、2022 年 8 月 4 日
5. Masaki Azuma (Kei Shigematsu, Keisuke Shimizu, Takuma Ito, Marin Katsumata, Keita Ozawa, Hajime Hojo, Ko Mibu)、MAGNETIZATION REVERSAL BY ELECTRIC FIELD AT ROOM TEMPERATURE IN Co SUBSTITUTED BISMUTH FERRITE THIN FILM、International Materials Research Congress 2022、2022 年 8 月 15 日
6. Kei Shigematsu (Takuma Itoh, Marin Katsumata, Masaki Azuma)、Magnetization reversal by electric field in Co-substituted BiFeO_3 under a control of domains by trailing fields、15th International Symposium on Ferroic Domains & Micro- to Nano-scope Structures (ISFD-15)、2022 年 8 月 29 日
7. Takumi Nishikubo (Takashi Imai, Yuki Sakai, Masaichiro Mizumaki, Shogo Kawaguchi, Norihiro Oshime, Ayumu Shimada, Kento Sugawara, Kenji Ohwada, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Kosuke Kurushima, Shigeo Mori, Takashi Mizokawa, Masaki Azuma)、Domain Structure Observation and Design of Phase Transition-type Negative Thermal Expansion Materials、15th International Symposium on Ferroic Domains & Micro- to Nano-scope Structures (ISFD-15)、2022 年 8 月 31 日
8. Kei Shigematsu (Keisuke Shimizu, Ryo Kawabe, Hajime Hojo, Haruki Shimizu, Marin Katsumata, Hajime Yamamoto, Ko Mibu, Masaki Azuma)、Magnetization Reversal in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin films 1 - Spin Structure and Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film、2022 MRS FALL MEETING、2022 年 11 月 30 日
9. Takuma Itoh (Marin Katsumata, Kei Shigematsu, Masaki Azuma)、Magnetization Reversal in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Films 2 -Control of Ferroelectric and Ferromagnetic Domains by Trailing Fields-、2022 MRS FALL MEETING、2022 年 11 月 30 日
10. Koomok Lee (Kei Shigematsu, Das Hena, Masaki Azuma)、Exploring the Correlation Between the Spin-

State Configuration and the Magnetic Order in Co-Substituted BiFeO₃, 2022 MRS FALL MEETING, 2022 年 11 月 30 日

11. Masaki Azuma, Giant Negative Thermal Expansion Materials, International Workshop on Physics and Chemistry of Electronic Materials, 2022 年 12 月 12 日
12. Hena Das, Coupling between improper ferroelectricity and ferrimagnetism in the hexagonal LuFeO₃ type ferrite systems, the American Physical Society (APS) March meeting 2023, 2023 年 3 月 6 日

(国内)

1. 小池 剛大 (東 正樹、西久保 匠、酒井 雄樹)、PbTiO₃ 型ペロブスカイト酸化物 Bi_{0.5+x}Na_{0.5-x}VO₃ の負熱膨張、粉体粉末冶金協会 2022 年度春季大会、2022 年 5 月 26 日 (Online 開催)
2. Koomok Lee (重松 圭、東 正樹)、Co 置換 BiFeO₃ 上への InSb 磁気センサ薄膜の製作、第 39 回強誘電体応用会議 (FMA39) 2022 年 6 月 3 日
3. 伊藤 拓真 (重松 圭、東 正樹)、強誘電性・強磁性を併せ持つ BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ 薄膜の Water printing による面外分極反転とドメイン制御、第 39 回強誘電体応用会議 (FMA39) 2022 年 6 月 3 日
4. 伊藤 龍寿 (大見 拓也、西久保 匠、酒井 雄樹、重松 圭、東 正樹、山本 隆文)、Co²⁺を利用したチオシアン酸アニオンを含む新規有機-無機ハイブリッド化合物の構造と磁性、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 14 日
5. 小池 剛大 (西久保 匠、酒井 雄樹、東 正樹)、PbTiO₃ 型ペロブスカイト酸化物 Bi_{0.5+x}Na_{0.5-x}VO₃ の負熱膨張、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 14 日
6. 西久保 匠 (若崎 翔吾、山本 樹、酒井 雄樹、DAS Hena、町田 晃彦、綿貫 徹、東 正樹)、ペロブスカイト PbMnO₃ の局所構造と電荷秩序状態の解明、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 14 日
7. 上山 幸子 (山本 孟、福田 真幸、岡崎 湧一、中村 崇司、西久保 匠、東 正樹、山田 幾也、木村 宏之)、CoVO₃ における V-V 二量体化と磁気基底状態、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 15 日
8. 山本 孟 (上山 幸子、山田 幾也、東 正樹、西久保 匠、木村 宏之)、イルメナイト型酸化物 MgVO₃ における構造相転移と負熱膨張、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 15 日
9. 酒井 雄樹 (西久保 匠、ダス ヘナ、東 正樹、水牧 仁一郎、溝川 貴司、町田 晃彦、綿貫 徹、沖本 洋一)、放射光を用いたペロブスカイト型酸化物 Bi_{1-x}Pb_xNiO₃ の負熱膨張メカニズムの解明、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 15 日
10. 長瀬 鉄平 (西久保 匠、酒井 雄樹、重松 圭、東 正樹、山本 隆文、壬生 攻、南部 雄亮、池田 陽一、松田 雅昌)、酸素欠損型ペロブスカイト SrV_{0.3}Fe_{0.7}O_{2.8} における磁気抵抗効果、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 16 日
11. 李 邱穆 (重松 圭、東 正樹)、Co 置換 BiFeO₃ 上への InSb 磁気センサ薄膜の製作、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、2022 年 9 月 20 日
12. 長瀬 泰仁 (伊藤 拓真、重松 圭、東 正樹) マロン酸陽極酸化アルミナマスクを用いた BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ ナノドットの作製、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、2022 年 9 月 20 日
13. 伊藤 拓真 (重松 圭、東 正樹)、(110)配向マルチフェロイック BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ 薄膜の面内 電場印加による強誘電性・強磁性ドメイン構造変化、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、2022 年 9 月 20 日
14. 廣岡 孝聡 (西久保 匠、東 正樹)、共沈酸化同時プロセスを用いた巨大負熱膨張材料 BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O₃ の合成、粉体粉末冶金協会 2022 年度秋季大会、2022 年 11 月 16 日
15. 西久保 匠 (酒井 雄樹、東 正樹)、複数メカニズムの共存による負熱膨張特性の強化、粉体粉末冶金協会 2022 年度秋季大会、2022 年 11 月 16 日
16. 岡島 慈英 (東 正樹、重松 圭)、マルチフェロイック BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ 薄膜のデバイス化に向けたフォトリソグラフィによるナノドット作製、粉体粉末冶金協会 2022 年度秋季大会、2022 年 11 月 16 日
17. 西久保 匠 (若崎 翔吾、山本 樹、酒井 雄樹、DAS Hena、町田 晃彦、綿貫 徹、東 正樹)、Design and Domain Structure Observation of Phase Transition-type Negative Thermal Expansion Materials、第 32 回日本

MRS 年次大会、2022 年 12 月 6 日

18. 西久保 匠、圧力誘起巨大体積変化を活かした巨大負熱膨張物質の開発と実用化、第 63 回高压討論会、2022 年 12 月 14 日
19. 酒井 雄樹 (木原 汐里、若崎 翔吾、西久保 匠、福田 真幸、水牧 仁一郎、東 正樹)、ペロブスカイト型酸化物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ ($\text{M} = 3\text{d}$ 遷移金属) の系統的な電荷分布変化、第 63 回高压討論会、2022 年 12 月 15 日
20. 大河内 寛保 (西久保 匠、酒井 雄樹、東 正樹、山本 隆文)、高温高压下のフラックス法を用いたバナジウム酸水素化物の単結晶育成、第 61 回セラミックス基礎討論会、2023 年 1 月 7 日
21. 英 遼太郎 (西久保 匠、東 正樹、山本 隆文)、ペロブスカイト型バナジウム酸窒化物のアニオン欠損面の制御、第 61 回セラミックス基礎討論会、2023 年 1 月 7 日
22. 長瀬 鉄平 (西久保 匠、東 正樹、山本 隆文)、室温で磁気抵抗効果を示す $\text{SrV}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.8}$ における元素置換効果、第 61 回セラミックス基礎討論会、2023 年 1 月 8 日
23. 東 正樹、巨大負熱膨張材料の高压合成、第 9 回愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) シンポジウム、2023 年 2 月 28 日
24. 劉 丘民 (西久保 匠、酒井 雄樹、ヘナ ダス、壬生 攻、尾上 智子、川上 隆照、町田 晃彦、綿貫 徹、東 正樹)、 PbFeO_3 の圧力誘起相転移、日本セラミックス協会 2023 年年会、2023 年 3 月 9 日
25. 小野 大樹 (西久保 匠、酒井 雄樹、重松 圭、東 正樹)、マルチフェロイック物質 BiFeO_3 の 4 d、5 d 元素置換による弱強磁性化、日本セラミックス協会 2023 年年会、2023 年 3 月 9 日

【特許】

- (1)国内特許出願 2 件
- (2)国際特許出願 1 件