

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. 2023 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。その後に 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. 2023 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

共沈酸化同時プロセスによる BNFO 前駆体の合成法の日本材料技研への技術移転を開始した。この手法で調整した前駆体は反応性が高いため、短時間の熱処理で BNFO に転換可能で、微粒子を得られることも見いだした。

実用化が始まりつつある BNFO だが、動作温度幅が 50K 程度と狭く、動作温度範囲を広げてほしい、とのユーザーからの要求がある。

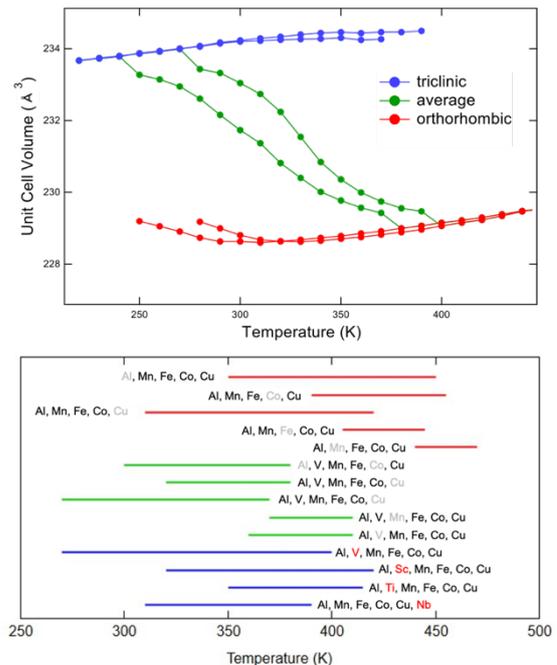


図 1 : (上) $\text{BiNi}_{0.88}\text{Al}_{0.02}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ の負熱膨張と、(下)多元素置換試料の負熱膨張動作温度範囲

我々は組成開発を進め、Fe のサイトを Al, V, Mn, Fe, Co, Cu の 6 元素で置換する高エントロピー効果によって、転移温度幅を 270-400 K の 130K に広げる事に成功した。しかしながら、 V^{3+} が毒性である事からこの元素を除外した組成の開発を日本材料技研から求められ、種々の組成を検討した。その結果、 $\text{BiNi}_{0.12}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ でも良好な結果が得られることがわかった。CREST のテーマとして、東北大学金属材料研究所の熊谷教授と協力してベイズ最適化での組成予測提案を受けながら進めている。粉末 X 線回折データからの格子定数導出に関して、

SPring-8の新しいビームラインであるBL13XUの高輝度X線と高感度検出器を活用して、わずか30分で200 Kから500 Kの往復の回折データを取得できるようになった。また、解析も酒井研究員の開発したリートベルト解析スクリプトを利用して自動化した。

有望シーズでその負熱膨張メカニズムの解明を行ったCa₂RuO₄は、材料組織を形成する針状の結晶粒の、長手方向が収縮、円周方向が膨張する異方的な熱膨張のため、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。DASによる第一原理計算とMDシミュレーションで、この振る舞いを再現することに成功した。今後の物質探索の指針を与えることができる。

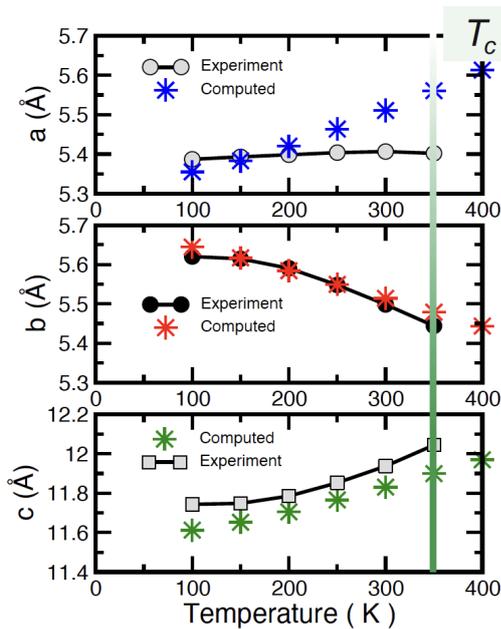


図2：第一原理計算によるCa₂RuO₄の熱膨張予測

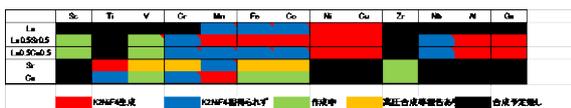


図3：作製したK₂NiF₄相一覧

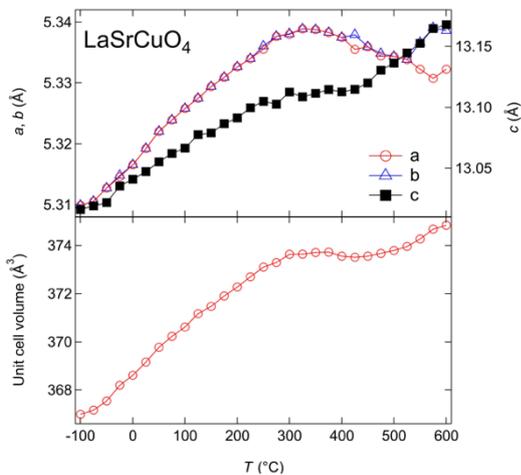


図4：LaSrCuO₄の異方的熱膨張

同様の材料組織効果による巨大負熱膨張の発現を期待して、同じくK₂NiF₄型構造を持つ化合物の実験的サーベイを行った。K₂NiF₄相はペロブスカイトに比べて低温安定相であるため、金属酢酸塩とアミノ酸の配位子交換でアモルファスの前駆体を得る「アミノ酸法」でハイスループットの合成を行った。中でも、これまでは3000気圧の高酸素圧下での合成の報告しかなかったLaSrCuO₄の常圧での合成に成功し、Ca₂RuO₄同様の異方的な熱膨張を確認することができた。

戦略シーズ、有望シーズの研究で、電子ドーピングしたペロブスカイトPbVO₃が、最高9.3%もの体積収縮を示す巨大負熱膨張材料になる事を報告してきた。しかしながら、実用化のためには毒性元素である鉛を廃する必要がある。そこで同様の結晶構造を持つBiCoO₃に注目した。この物質はBi³⁺の6s²孤立電子対と、d⁶電子配置を持つCo³⁺のヤーンテラー歪みのためにc/a=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。Biを一部Laで置換する事で孤立電子対の効果を薄めたBi_{0.8}La_{0.2}CoO₃では、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。その後、Bi_{0.8}Pr_{0.2}CoO₃で立方晶相の分率変化を45%から85%に増大し、非鉛物質としては最大の4.1%の体積収縮を実現した。

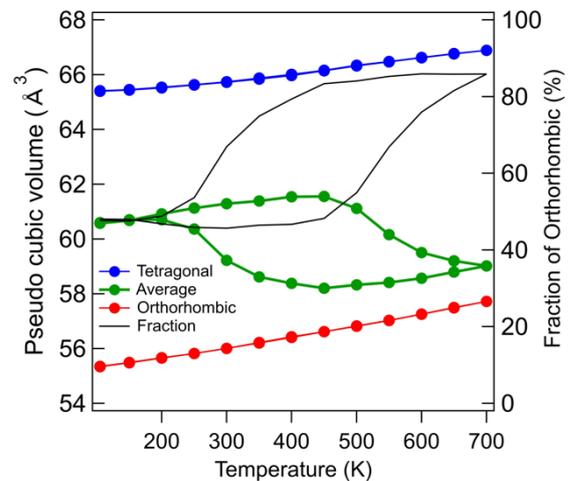


図5：Bi_{0.8}Pr_{0.2}CoO₃の負熱膨張

②強磁性強誘電体の磁化反転検出

R4年度に作製した、陽極酸化アルミナ(AAO)をマスクに用いた直径190 nmのBFCOナノドットのMFM像を見直し、強誘電ドメインと同じドメイン構造を仮定することで磁気像を再現できることを見いだした。この結果はACS Applied Materials and Interfacesに掲載され、Supplementary Coverにも選出された。

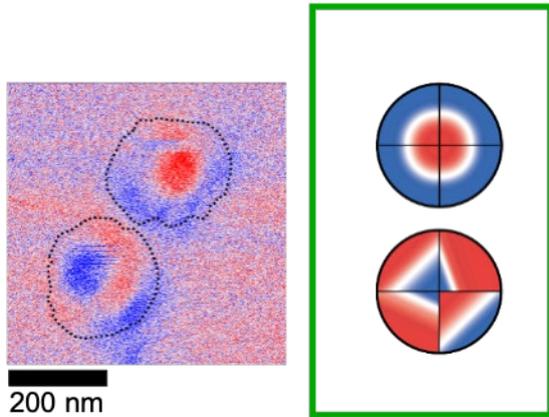


図 6 : AAO マスクを用いて作製した BFCO ナノドットの MFM 像

GdScO₃ 基板上に下部電極として SrRuO₃ (SRO)を成膜した上に HSQ をスピコートし、電子ビーム描画で一辺 200nm の穴を作成した。HSQ をマスクとしてレーザーアブレーションで BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ (BFCO)を成膜し、フッ酸溶液を用いて HSQ を除去した。その結果、BFCO ナノドットが得られる事がわかったが、SRO、BFCO もかなりダメージを受けていた。

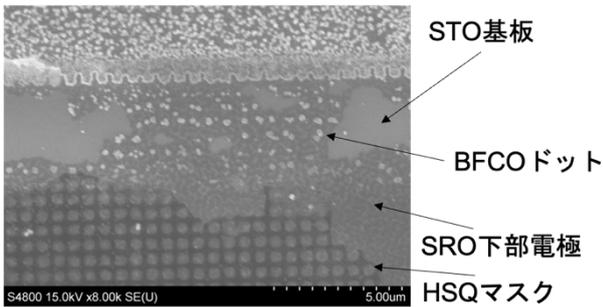


図 7 : HSQ マスクを用いて SRO/GSO 基板上に作成した試料のリフトオフ後の SEM 写真

基板を Nb-STO に、エッチング溶液を加温した 3M~5M の NaOH 溶液に変更したところ、良好なリフトオフに成功した。PFM と MFM による強誘電、磁気ドメイン観察もできている。

また、SrRuO₃/Pt/ZrO₂/Si 基板上への BFCO 薄膜の作製に成功、強誘電性、弱強磁性を持つ事も確認した。住友化学、東京工業大学との共願で、特許申請をおこなった。

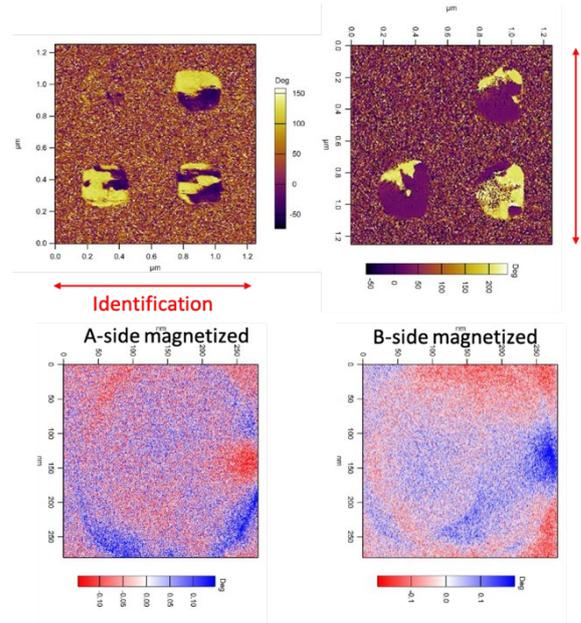


図 8 : HSQ マスクを用いて Nb-STO 上に作製した BFCO ナノドットの PFM 像 (上) と MFM 像 (下)

3. 今後の展望

K₂NiF₄ 型化合物については、DAS 研究員が第一原理計算で異方的負熱膨張の再現に取り組んでいる。Ca₂RuO₄ で実験結果を再現できたので、現在 Sr₂VO₄、Sr₂CrO₄、Sr₂CoO₄ の計算に取り組んでいる。これらの化合物は高圧合成で得られるとの報告があるので、平行して実験も行っている。また、B サイトを複合化した組成に関して、バイズ最適化で合成の可能性を予測しながら実験を行っている。

HSQ マスクを用いた BFCO ナノドットの作製手法を確立したので、100 nm のドットを作製し、シングルドメインドットでの電場印加による磁化反転に挑戦する。また、ドットのサイズとドメイン構造の関連を明らかにする。

アモルファス前駆体を用いた

異常高原子価ニッケル酸化物 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成と評価

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、 ReO_3 型構造など)を持つ化合物において多くの報告がある。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。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

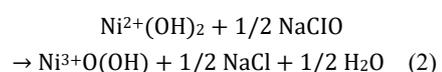
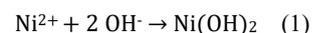
発現する。この物質の合成には数万気圧もの高圧を要するが、ダイヤモンドを生産しているメーカーへの製造委託により高圧合成の問題であった合成スケールが研究室のものと比較しておよそ 2000 倍のスケールアップに成功した一方で、合成前駆体の作成プロセスには問題が残されている。

従来、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成前駆体の作成には、酸化ニッケルが反応しづらいことから金属塩の硝酸溶液の蒸発乾燥による元素分散を必要とし、この際、公害の要因となる窒素酸化物を多量に放出することから工業生産には難がある。また、得られた合成前駆体は Bi3 価、Ni2 価の化合物であるため、高圧下での激しい酸化が必要となり、体積にしておよそ 1/3 にもなる酸化剤の混合と合成後の洗浄が不可欠であり、発生する多量の酸素により合成中のブローアウトの危険を伴うものであった。本研究では元素分散の手法として逆共沈法に着目し、これらの問題の解決を図った。

2. 実験と結果

(1) 前駆体調整法の確立

前述の通り $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の合成には高圧合成を要する。まずは高圧合成に用いる前駆体調整法を確立した。逆共沈法の酸性溶液としてビスマス・ニッケル・鉄の各硝酸塩を化学両論比で希硝酸に溶解させたものを調整した。共沈の際、ニッケルは水酸化ニッケル(II)として沈殿する(1)が、BNFO の高圧相のニッケルイオンは 3 価であるため、酸化剤を添加しない場合は前駆体の段階で Ni^{3+} まで酸化する必要がある。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化を共沈と同時に起こすことでオキシ酸化ニッケルとして沈殿させた(2)。反応式は以下のとおりである。



このようにして得られた沈殿を分離回収後、乾燥し反応前駆体を得た。X 線回折パターンから、得られた前駆体は非晶質であることが明らかとなった(図 1)。

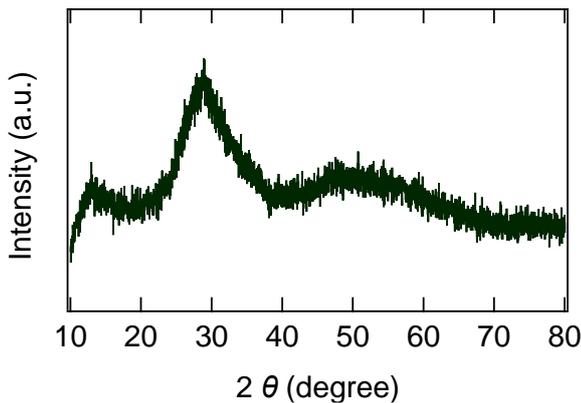


図 1 アモルファス前駆体の実験室系 X 線回折パターン

(2) アモルファス前駆体の Bi, Ni の価数の決定

前駆体がアモルファスであるため X 線回折から結晶相を特定し価数を見積もることができない。そこで SPring-8 の BL27SU での軟 X 線吸収分光実験により Bi と Ni の価数を決定した。Bi *K* 端を見ると、532 eV 付近のエッジの低エネルギー側(529 eV)にプレエッジピークが見られる (図 2(a))。これは BiNiO₃ にも見られることから Bi³⁺(Bi³⁺L₂)に由来するものと考えられる。また、Ni *L* 端では NiO とは異なるスペクトルが見られ、前駆体のスペクトルが NiOOH のものと類似している¹²。以上のことからアモルファス前駆体は Bi³⁺と Ni³⁺を含むため酸化剤を添加せず BiNi_{1-x}Fe_xO₃を合成できると期待される。

(3) 結晶相の生成過程の観察

次に、高温高压処理によって、アモルファス前駆体から BiNi_{1-x}Fe_xO₃ が生成するかを調べるために、SPring-8 の BL14B1 に設置されたキュービックアンビル型高压装置 SMAP-II を用いて、反応過程のその場観察を行った。比較のために、硝酸塩の蒸発乾固による従来の前駆体の観察も行った。

この測定では、通常の X 線回折と異なり、試料に白色光を照射し、2θを固定した検出器でエネルギー分散で回折光をとらえる。6 GPa の高压下で昇温したところ、従来前駆体からの反応では、Bi₂₅FeO₄₀からはじまり、2つ以上の中間体を介し、950°Cまでに徐々に反応が進行して BiNi_{1-x}Fe_xO₃ 単相になっていくのに対し、今回のプロセスを用いて調整したアモルファス前駆体では、中間体をほとんど挟まずに徐々にペロブスカイト相が形成し、750°Cでシャープなピークとなることが明らかとなった。このことから、予想通り、アモルファス前駆体を用いることで、酸化剤を要さず、低温・短時間で直接 BiNi_{1-x}Fe_xO₃ が生成したことがわかる。

(4) 負熱膨張性微粒子の合成

セラミックス材料は、複数の原料粉体を混合し高温で

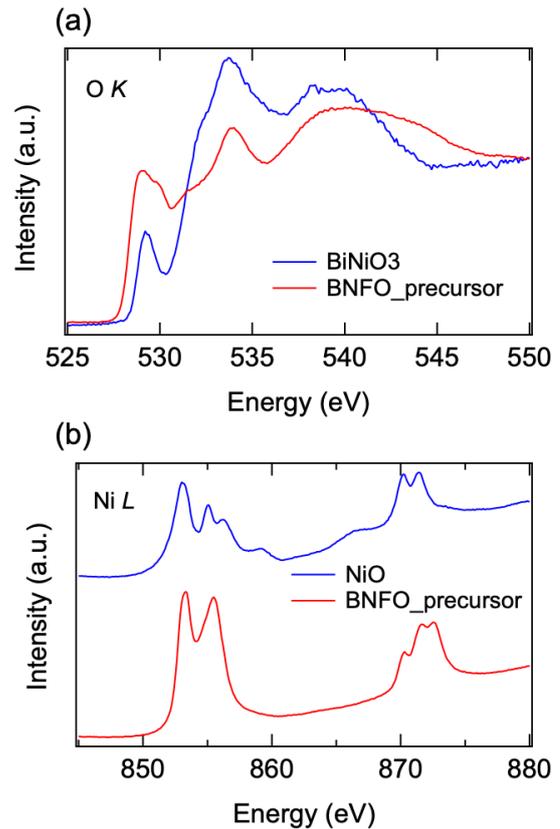


図 2 アモルファス前駆体の軟 X 線吸収分光スペクトル (a) O *K* 端, (b) Ni *L* 端

焼成する固相合成により得ることが一般的である。しかしながら、固相反応法では原料粒子界面での元素拡散のための熱エネルギーが必要な上、反応過程で生成する中間生成物の存在のため、目的の相を得るまでに長時間の焼成と、途中での解砕・混合が必要となる。その際に粒成長を引き起こすが、今回得られた前駆体はアモルファスから直接目的相が生成する。そこで、短時間の加熱により、微粒子が得られることを期待し、加熱時間を変えた合成を試みた。6 GPa の高压下で 900°Cまで 5 分間で昇温、温度をキープする時間を 30 分、5 分、0 分と変えて合成を行った。その結果、いずれの試料においても BiNi_{1-x}Fe_xO₃ が生成した (図 4(a))。また走査電子顕微鏡での粒子の観察を行ったところ、30 分加熱では 15 μm 程度が大半であった粒径が 5 分加熱では 5 μm、0 分加熱では 2 μm まで縮小することがわかった (図 4(c-e))。各温度での放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析から負熱膨張を示すことが確認された。30 分の加熱により合成された BNFO の線熱膨張係数は -158 ppm/K であるが、加熱時間を減らすことによって相転移が緩慢になり、5 分加熱の試料では -76.8 ppm/K、0 分加熱の試料では、-66.6 ppm/K となった。体積変化の幅は変わらないため、微粒子化することで、より広い温度域で負の熱膨張を示すようになったことがわかる。今まで機械的な粉砕による微粒子化では試料が劣化し負熱膨張を示さないこともあったが、本手法で得られた微粒子ではそ

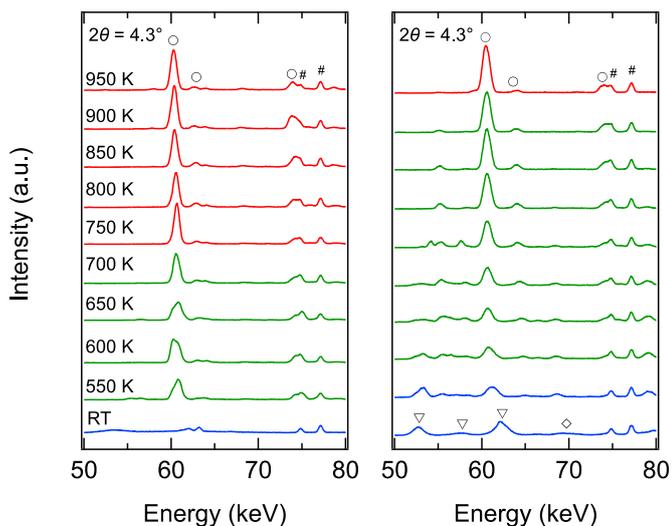


図 3 アモルファス前駆体 (左) と従来法前駆体 (右) の高圧下 X 線その場回折実験結果
○は目的相, ▽は $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, ◇は NiO , #は $\text{Bi K}\alpha$ 線を示す

のような劣化が見られない。このような微粒子合成法はアモルファス前駆体からの直接結晶化させることを活かした手法であると言える。

3. 考察及び今後の展望

本研究ではダイヤモンド製造設備を用いた工業的な生産と、試験的な販売が始まっている $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の高圧合成の前駆体の調整法を検討した。硝酸塩の水溶液を水酸化ナトリウム・次亜塩素酸ナトリウム混合水溶液に滴下し、共沈と酸化を同時に行うことで、異常高原子価の Bi^{5+} , Ni^{3+} を含むアモルファス前駆体を得られることを見出した。さらに、このアモルファス前駆体を高圧下で加熱することで直接目的相が得られ、短時間の加熱により微粒子を作製することに成功した。

得られた負熱膨張微粒子の合成スケールアップが期待されるほか、この合成手法は他の異常高原子価イオンを含む酸化物の合成にも活かされると期待している。

【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

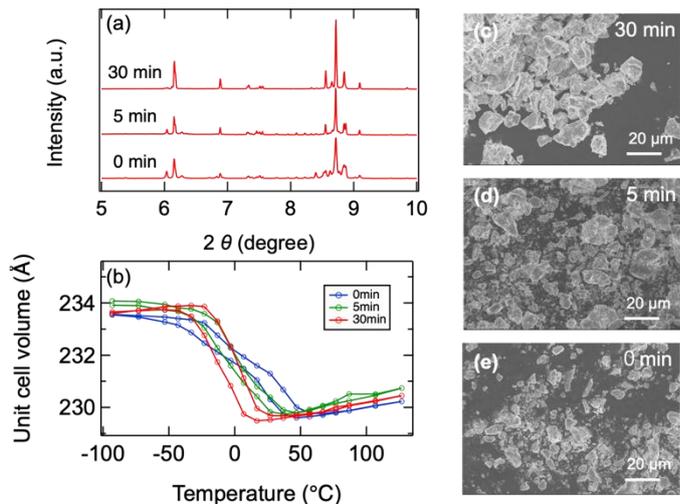


図 4 6 GPa 900°C 30 分, 5 分, 0 分の各加熱時間で得られた $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の (a) 放射光 X 線回折パターン ($\lambda = 0.413854 \text{ \AA}$), (b) リートベルト解析により算出した平均格子体積温度変化, (c-e) 走査電子顕微鏡像

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.
12. Aa Samarai, M.; Hahn, A. W.; Abbas.; Askari, B.; Cui, Y.; Yamazoe, K.; Miyawaki, J.; Harada, Y.; Roediger, O.; DeBeer, S.; Elucidation of structure–activity correlations in a nickel manganese oxide oxygen evolution reaction catalyst by operando Ni L-edge X-ray absorption spectroscopy and 2p3d resonant inelastic X-ray scattering. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, *11*, 38595–38605.

Determination of the charge state configuration of PbMnO₃

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

Properties of transition metal oxides are greatly influenced by the charge state and the ordering of the constituent multi-valent transition metal (M) ions. Change in the charge state induces changes in the overall properties of the system. Therefore, external manipulation of the charge state through carrier doping, is an effective means of controlling and designing the properties of these materials [1-4]. In complex oxides, like PbMO₃ and BiMO₃ perovskite oxides, which consist of multiple multivalent ions, this process of external manipulation and determination of charge state are rendered somewhat challenging and intriguing, on account of the multiple charge degrees of freedom exhibited by the main-group elements, Pb and Bi. The multiple charge degrees of freedom exhibit $6s^2$ (Pb²⁺) and $6s^0$ (Pb⁴⁺) electronic configurations. As the $6s$ level of Bi and Pb are close to the d -level of $3d$ transition metals and oxygen $2p$ level, subtle change in the crystal structure itself can lead to spontaneous exchange of charge between the cations leading to the generation of interesting properties in the material, such as metal-insulator transition, negative thermal expansion and colossal magnetoresistance [5-8]. Even though, both BiMO₃ and PbMO₃ series of materials exhibit systematic charge distribution change depending on the depth of the d -level of $3d$ transition metal M, this phenomenon is more profound in the later series [5], as shown in Table 1. Colossal negative thermal expansion (NTE) was observed in Pb²⁺V⁴⁺O₃ based systems, originating from the polar \rightarrow non-polar phase transitions [9]. Polar \rightarrow non-polar phase transitions accompanied with NTE has also been observed in Pb⁴⁺Ni²⁺O₃ type systems [10]. R. Yu. et al., showed formation of a charge glassy phase in PbCrO₃, where charge Pb²⁺/Pb⁴⁺ disproportionation with 1:1 ratio occurs [11]. The pressure induced charge transfer transition is accompanied by metal-to-insulator transition and NTE. On the other hand, even though PbFeO₃ has a valence state configuration of Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5}Fe³⁺O₃, charge transfer transitions and NTE have not been observed yet [12-13]. Interestingly,

this system shows spin-orientation transition at high temperature rooted in the nontrivial charge pattern of the Pb²⁺ and Pb⁴⁺ ions [13]. Most interestingly, PbCoO₃ shows multiple temperature and pressure induced phase transitions originating from the complex change in the charge and spin states of Co ions [14]. As

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Bi	Bi ³⁺ V ³⁺ O ₃	Bi ³⁺ Cr ³⁺ O ₃	Bi ³⁺ Mn ³⁺ O ₃	Bi ³⁺ Fe ³⁺ O ₃	Bi ³⁺ Co ³⁺ O ₃	Bi ³⁺ _{0.5} Bi ⁵⁺ _{0.5} Ni ²⁺ O ₃
Pb	Pb ²⁺ V ⁴⁺ O ₃	Pb ²⁺ _{0.5} Pb ⁴⁺ _{0.5} Cr ³⁺ O ₃	?	Pb ²⁺ _{0.5} Pb ⁴⁺ _{0.5} Fe ³⁺ O ₃	Pb ²⁺ _{0.25} Pb ⁴⁺ _{0.75} Co ²⁺ _{0.5} Co ³⁺ _{0.5} O ₃	Pb ⁴⁺ Ni ²⁺ O ₃

Table 1 Experimentally observed charge states of main-group and transition metal ions. The yellow and orange regions denote the presence of charge disproportionation in A-sublattice and both cation sublattices, respectively, in AMO₃ oxides.

to the charge-property relationship of compounds in the PbMO₃ series, least is known about PbMnO₃, whose charge state is still shrouded in ambiguity.

The first case of synthesis of tetragonal perovskite phase of PbMnO₃ was reported in 2009 when the 6H hexagonal phase was treated at 15 GPa and 1273 K [15]. Here, both the perovskite 3C and hexagonal 6H phases, were found to be antiferromagnetic insulators. The value of Curie constant in the former phase, however, was 2.38 emu·K/mol which was significantly larger compared to the value expected for Mn⁴⁺ ($S = 3/2$) ions. The hexagonal 6H phase, on the other hand, had a Curie constant of value 1.87 emu·K/mol indicating the Pb²⁺Mn⁴⁺O₃ charge distribution. Interestingly, recent surface sensitive X-ray absorption spectroscopy (XAS) studies have reported a Pb²⁺_{0.875}Pb⁴⁺_{0.125}Mn³⁺_{0.25}Mn⁴⁺_{0.75}O₃ charge configuration [16], which is not in agreement with previous experimental observations. We, therefore, have examined the stability of charge state and structural phases of PbMnO₃ as functions of temperature and applied pressure by combining first-principles density functional theory (DFT) calculations, self-consistent phonon (SCP) theory and genetic algorithm, to develop higher insights into this direction.

Our findings have been experimentally investigated by means of bulk sensitive hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES), high-frequency electron spin resonance (ESR) measurement and local structural investigation employing atomic pair distribution function (PDF) analysis of synchrotron X-ray total scattering, by Azuma Group.

2. Methods

To determine the ground state structure of PbMnO_3 , we investigated more than 100 candidate structures selected on the basis of the dynamical instability at the high temperature, high symmetry phase. First, we calculated phonon dispersion curve of the cubic $Pm\bar{3}m$ phase of PbMnO_3 perovskite structure using harmonic approximation based on the first-principles density functional theory (DFT) + U [17] method as functions of electron-electron correlation factor (U) and occupancy level of the $3d$ orbital of Mn ions to determine structural distortions leading to symmetry and energy lowering. Second, based on the determined pool of initial structures, the phase stability was evaluated based on calculated enthalpy. Finally, for each optimized structure, we calculated a corresponding phonon dispersion curve to make a thorough assessment of their dynamic instability. Parallely, we adopted a complementary approach, relying on a genetic algorithm combined with DFT+U calculations. In the set of initial structures supplied to the genetic algorithm, around 42 PbMnO_3 candidate structures which exhibit cooperative Jahn-Teller distortions and tilting of BO_6 octahedra, as reported in Ref[18] were considered to prepare seeds which are to be used for determination of ground state structure utilizing genetic algorithm. Since structural differences have a larger impact on the resulting free energy compared to the magnetic configurations, within the seed preparation step, all calculations are limited to ferromagnetic configurations.

3. Results and discussions

3.1 Identification of candidate structures: By investigating and analyzing the phonon dispersion of the cubic PbMnO_3 phase, *i.e.* with $Pm\bar{3}m$ symmetry, as this is expected to be the high pressure and high temperature phase, as a function of the effective increase in the occupancy of the e_g level of the Mn ions, we identified more than 100 candidate structural

phases of PbMnO_3 and performed full structural optimization as a function of electron-electron correlation factor ($U - J_H$) at the Mn $3d$ states. The evaluated phase diagram as a function of $U - J_H$ is shown in Figure 1. Our results indicate a strong correlation between the electronic and structural phases of PbMnO_3 and the effective Hubbard parameter at the Mn $3d$ orbitals that plays an important role to stabilize these phases. Along with the known phases, such as $P4/mmm$, $Pnma$ and $R3c$, two new structures, $P\bar{1}$ and $Pmnm$, having competing energies and exhibit cooperative Jahn-Teller (JT) distortions along with octahedral tilts were identified, which were not considered in the previous studies[15,16], having competing energies and exhibit cooperative Jahn-Teller (JT) distortions along with octahedral tilts. Based on the calculated enthalpy at 0 K and zero pressure $P4/mmm$ phase was found to be unstable compared to the cubic structure. According to the DFT+U density

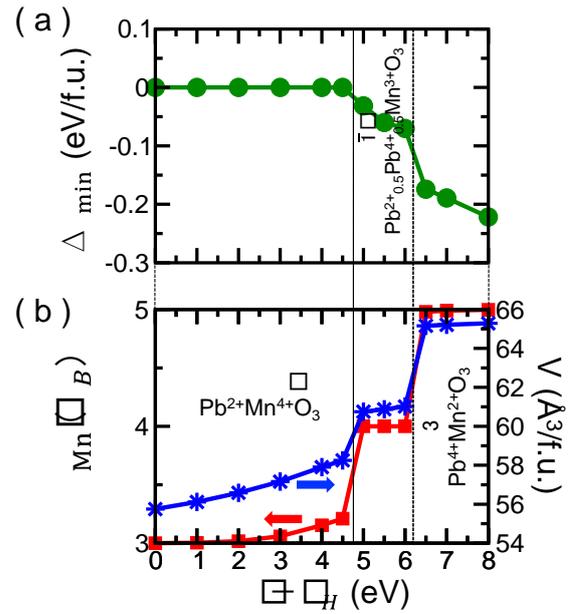


Figure 1 (a) The relative energy (ΔE) of the lowest energy phase with respect to $Pnma$ structure as a function of effective Hubbard parameter ($U - J_H$). (b) The calculated value of the net magnetization m_{Mn} and the volume of the FM state of the lowest energy structure as a function ($U - J_H$) of the PbMnO_3 system.

of states (DOS), the charge state of Mn (Pb) ions in $Pbnm$ and $R3c$ phases are expected to be $4+$ ($2+$) and $2+$ ($4+$), respectively. Both structures are metallic and FM in nature within the level of GGA (PBEsol) [19], met-GGA ($r^2\text{SCAN}$) [20] and hybrid HSE06 [21,22] exchange-correlation functional, which is not in

agreement with experimentally observed insulating phase [15,16]. In addition to $P\bar{1}$ and $Pmnm$, various JT distorted patterns as observed in LaMnO_3 [23] and TbMnO_3 [24], have also been taken into consideration. The $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ columnar ordering within these JT distorted lattice frameworks tends to stabilize in the $P2_1/m$ symmetry. However, the most stable $P2_1/m$ structure is 49 meV/f.u. higher in energy than the $P\bar{1}$ structure. The layered and the rock-salt $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ ordered phases are also higher in energy than the $P\bar{1}$ structure with values 100 and 24 meV/f.u., respectively. We cross-checked the energetics of the assumed structural phases of PbMnO_3 by using hybrid exchange-correlation functional (HSE06) and by considering common AFM orders, like G-type, A-type and C-type, along with the FM configuration. The lowest energy structure was pinned down to $P\bar{1}$ phase, where Mn spins are ordered in FM pattern. This indicates that, PbMnO_3 does not form a trivial collinear AFM order and further investigation is required to achieve insights into this direction.

3.2 Electronic structure of DFT predicted ground-state phase: The cooperative JT lattice distortion pattern of the $P\bar{1}$ phase is complex in nature where each MnO_6 octahedron is composed of pairs of long, medium and short bonds. As a direct consequence, two types of Pb ions ordered in a columnar pattern were formed. The calculated DOS indicates that one half of the Pb ions (Pb1) have almost filled 6s orbitals and form 2+ valence state while the other half (Pb2) form ligand holes. Computed crystal orbital Hamiltonian population (COHP) (Figure 2) shows that in both spin channels, the bands above Fermi level (within 3 eV) are composed of strongly hybridized $\text{Pb2} - \text{O}$ sp^* antibonding states and the corresponding bonding states form at around 10 eV below the Fermi level. This indicates the formation of $6s^2\bar{L}^2$ configuration, where \bar{L} denotes ligand hole. The ligand holes are therefore localized in the $\text{Pb2} - \text{O}$ bonds and form 4+ valence state. The calculated magnetic moment at the Mn site is $m_{\text{Mn}} \sim 4.02 \mu_B$ and the net magnetization of the FM state is $M \sim 4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ We also observe that while t_{2g} states of Mn ions are almost filled and completely vacant in the majority and the minority spin channels, respectively, the e_g states are half filled in the majority spin channel. These observations indicate the formation of 3+ valence states of Mn ions. At the level of GGA PBEsol and meta-GGA $r^2\text{SCAN}$ exchange correlation functional, the $P\bar{1}$ phase was found to be half-metallic.

At the level of HSE06, this system is observed to be insulating in nature with a band gap of value 1.6 eV, which is in good agreement with previous experimental reports. Interestingly, using genetic algorithms we found the same ground state structure having $P\bar{1}$ symmetry. Therefore, our theoretical investigation strongly indicates the formation of Mn^{3+} charge state along with 1:1 $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ charge disproportionation. $P\bar{1} \rightarrow Pnma$ phase transition is expected to be accompanied by the charge transfer and metal-to-insulator transitions (see Figure 2). In the proximity of the Fermi level, under the influence of the $\text{Pb} - \text{O}$ bonds, the states assume an antibonding sp^* character, where the ligand holes are delocalized in the $\text{Pb} - \text{O}$ covalent bond. This is in sharp contrast to BiNiO_3 , the states crossing the Fermi level have predominantly $\text{Ni} - \text{O}$ pd^* antibonding character. Therefore, transition to the orthorhombic $Pnma$ phase in PbMnO_3 , in contrast to the similar transition in BiNiO_3 [Ref], is not expected to change the character of ligand hole from $\text{Pb} - \text{O}$ to $\text{Mn} - \text{O}$ bonds and pressure induced weak negative thermal expansion is not expected.

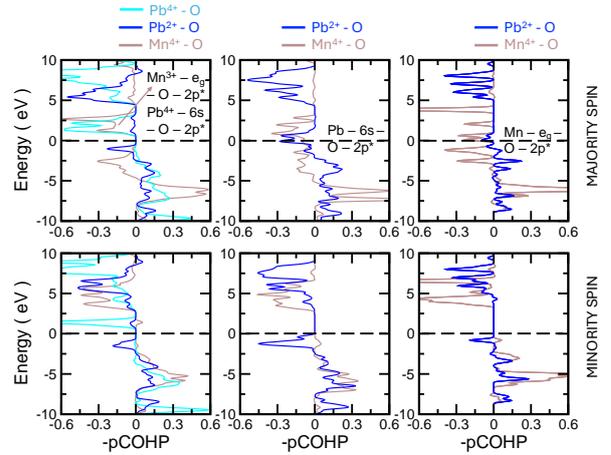


Figure 2 Computed partial pCOHP for the Mn – O and Pb – O bonds of the ground state $P\bar{1}$ (left panel), $Pnma$ (middle panel) and $Pm\bar{3}m$ (right panel) phases of PbMnO_3 . While $-\text{pCOHP}(E) > 0$ indicates a bonding character between a pair of atomic orbitals, $-\text{pCOHP}(E) < 0$ denotes antibonding interactions.

3.3 Temperature Vs Pressure phase diagram: To investigate the stability of the predicted structural phases as a function of temperature and applied pressure, we conducted self-consistent phonon (SCP) [25-27] calculations by incorporating lattice anharmonic effects. We studied $P\bar{1} \rightarrow Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ phase transitions. The results of SCP

calculations considering up to 4th order anharmonic terms, are summarized in Figure 3. Our results show temperature and pressure induced $P\bar{1} \rightarrow Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ transitions, where the first transition is accompanied by charge transfer ($Mn^{3+} \rightarrow Pb^{4+}$) and metal-to-insulator transitions. The $P\bar{1}$ phase exhibits much smaller stability range compared to $Pnma$ and $Pm\bar{3}m$ at the level of GGA PBEsol exchange-correlation functional. Note that we have conducted SCP calculations by fixing the cell parameters to the DFT evaluated values. To develop a comprehensive analysis of the thermodynamic stability of the perovskite $PbMnO_3$ structure, other energetically close phases that have been predicted by DFT calculations and change in lattice parameters need to be taken into consideration. Additionally, at the level of hybrid functional the stability of the $P\bar{1}$ phase compared to $Pnma$ and other phases significantly enhance. Therefore, the effect of $e-e$ exchange-correlation needs to be carefully investigated.

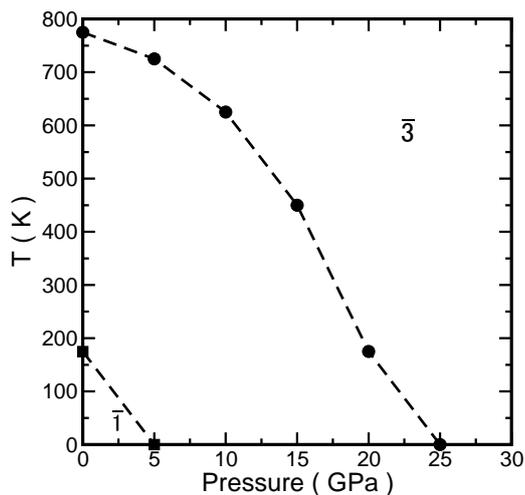


Figure 3 Computed Temperature Vs Pressure phase diagram of $PbMnO_3$ using self-consistent phonon (SCP) methods.

3. Conclusions

In summary, we have conducted detailed theoretical investigations to determine the ground state crystal structure and charge configuration of $PbMnO_3$. The predicted ground state structure has $P\bar{1}$ symmetry exhibiting cooperative Jahn–Teller (JT) distortions along with octahedral tilts, and forming $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Mn^{3+}O_4$ charge configuration. Interestingly, by combining genetic algorithms with DFT calculations we found the same ground state structure having $P\bar{1}$ symmetry. Therefore, our

theoretical investigation strongly indicates the formation of Mn^{3+} charge state along with 1:1 Pb^{2+}/Pb^{4+} charge disproportionation. However, the thermodynamic stability of the $P\bar{1}$ phase was found to be much weaker compared to the $Pnma$ and $Pm\bar{3}m$. Therefore, further investigations are required to gain deeper insights in this direction.

[References]

1. M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
2. B. Keimer *et al.*, Nature **518**, 179–186 (2015).
3. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
4. E. Dagotto and T. Hotta, Physics reports, **344**, 1–153 (2001).
5. M. Azuma *et al.*, M. Dalton Trans. **47**, 1371–1377 (2018).
6. M. Azuma *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 14433–14436 (2007).
7. M. Azuma *et al.*, Science and Technology of Advanced Materials **16** (3), 034904 (2015).
8. T. Nishikubo *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **141**, 19397–19403 (2019).
9. Z. Pan *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 14865–14868 (2017).
10. Y. Sakai *et al.*, Chem. Mater. **31**, 4748–4758 (2019).
11. R. Yu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 12719–12728 (2015).
12. X. Ye *et al.*, Nat. Commun. **12**, 1917 (2021).
13. Q. Liu *et al.*, Chem. Mater. **36**, 1899–1907 (2024).
14. Y. Sakai *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 4574–4581 (2017).
15. K. Oka *et al.*, Inorg. Chem. **48** (5), 2285–2288 (2009).
16. X. Li *et al.*, Chem. Mater. **33**, 92–101 (2021).
17. S. L. Dudarev *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
18. M. A. Carpenter and C. J. Howard. Acta Cryst, **65**, 134–146 (2009).
19. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
20. J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, and J. Sun, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 8208 (2020).
21. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
22. A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
23. J. Rodríguez-Carvajal *et al.*, Phys. Rev. B **57**,

R3189(R) (1998).

24. T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003).

25. D. J. Hooton, Philos. Mag., **3**, 4954 (1958).

26. T. Tadano and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B, **92**,

054301 (2015).

27. T. Tadano, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, J. Phys.-
Condens. Mat., **26**, 225402 (2014)

業績

【原著論文】

1. Jinya Suzuki, Hiroyasu Okochi, Naoki Matsui, Teppei Nagase, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Takuya Ohmi, Zhao Pan, Takashi Saito, Hiroyuki Saitoh, Atsunori Ikezawa, Hajime Arai, Ryoji Kanno, Takafumi Yamamoto, Masaki Azuma, Selective Synthesis of Perovskite Oxyhydrides Using a High-Pressure Flux Method, *Journal of the American Chemical Society*, 145(30), 16398–16405 (2023)
2. Kengo Oka, Tomoyuki Ogawa, Hajime Yamamoto, Chika Sakaguchi, Ruwan Gallage, Naoya Kobayashi, Masaki Azuma, Compaction of α'' -Fe₁₆N₂ particles by high-pressure treatment at several gigapascals, *Scripta Materialia*, 229, 115390 (2023)
3. Blair W. Lebert, Benjamin Bacq-Labreuil, Mark P. M. Dean, Kari Ruotsalainen, Alessandro Nicolaou, Simo Huotari, Ikuya Yamada, Hajime Yamamoto, Masaki Azuma, Nicholas B. Brookes, Flora Yakhou, Hu Miao, David Santos-Cottin, Benjamin Lenz, Silke Biermann, Matteo d'Astuto, Paramagnon dispersion and damping in doped Na_xCa_{2-x}CuO₂Cl₂, *Physical Review B*, 108 (2), 024506 (2023)
4. Takuya Ohmi, Iain W. H. Oswald, James R. Neilson, Nikolaj Roth, Shunta Nishioka, Kazuhiko Maeda, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto, Thiocyanate-Stabilized Pseudo-cubic Perovskite CH(NH₂)₂PbI₃ from Coincident Columnar Defect Lattices, *Journal of the American Chemical Society*, 145 (36), 19759-19767 (2023)
5. Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Kazunari Yamaura, Masaki Azuma, A-Site Columnar-Ordered Perovskite CaZnV₂O₆ as a Pauli-Paramagnetic Metal, *Inorganic Chemistry*, 62(21), 8372-8378 (2023)
6. Takafumi Yamamoto, Shogo Kawaguchi, Taiki Kosuge, Akira Sugai, Naoki Tsunoda, Yu Kumagai, Kosuke Beppu, Takuya Ohmi, Teppei Nagase, Kotaro Higashi, Kazuo Kato, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Seiji Yamazoe, Fumiyasu Oba, Tsunehiro Tanaka, Masaki Azuma, Saburo Hosokawa, Emergence of dynamically-disordered phases during fast oxygen deintercalation reaction of layered perovskite, *Advanced Science*, 10 (19), 2301876 (2023),
7. Takuma Itoh, Kei Shigematsu, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Out-of-plane polarization reversal and changes in in-plane ferroelectric and ferromagnetic domains of multiferroic BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ thin films by water printing, *Scientific Reports*, 13, 7236, (2023)
8. Kei Shigematsu, Marin Katsumata, Takuma Itoh, Keita Ozawa, Haruki Shimizu, Keisuke Shimizu, Masaki Azuma, Magnetic domain change induced by in-plane electric polarization switching in Bi(Fe, Co)O₃ thin film, *Advanced Physics Research*, 2(12), 2200099 (2023)
9. 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-BP-Cu alloys, *Microscopy*, 72(4), 274-278 (2023)
10. Haoting Zhao, Zhao Pan, Xi Shen, Jianfa Zhao, Dabiao Lu, Jie Zhang, Zhiwei Hu, Chang-Yang Kuo, Chien-Te Chen, Ting-Shan Chan, Christoph J. Sahle, Cheng Dong, Takumi Nishikubo, Takehiro Koike, Zun-Yi Deng, Jiawang Hong, Runze Yu, Pu Yu, Masaki Azuma, Changqing Jin, Youwen Long, Antiferroelectricity-Induced Negative Thermal Expansion in Double Perovskite Pb₂CoMoO₆, *Small*, 20(2), 2305219 (2023)
11. Qiumin Liu, Hena Das, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Ko Mibu, Tomoko Onoue, Takateru Kawakami, Tetsu Watanuki, Akihiko Machida, Xubin Ye, Jianhong Dai, Zhao Pan, Lei Hu, Satoshi Nakano, Masayuki Fukuda, Shiori Kihara, Koomok Lee, Takehiro Koike, Youwen Long, Masaki Azuma, Pressure-induced amorphization of Pb²⁺ and Pb⁴⁺ in perovskite PbFeO₃, *Chemistry of Materials*, 36(4), 1899-1907 (2023)
12. Feiyu Qin, Lei Hu, Yingcai Zhu, Yuki Sakai, Shogo Kawaguchi, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Yue-Wen Fang, Jun Sun, Xiangdong Ding, Masaki Azuma, Integrating abnormal thermal expansion and ultralow thermal conductivity into (Cd,Ni)₂Re₂O₇ via synergy of local structure distortion and soft acoustic phonons, *Acta Materialia*, 264(1), 119544 (2024)
13. Botao Gao, Zhengyang Zhou, Shiqing Deng, Koomok Lee,

Masayuki Fukuda, Lei Hu, Masaki Azuma, Hui Liu, Jun Chen,
Emergent Three-Dimensional Electric Dipole Sinewave in Bulk Perovskite Oxides
Nano Letters, 24(10), 3118-3124 (2024)

14. Takafumi Yamamoto, Yuya Otsubo, Teppei Nagase, Taiki Kosuge, Masaki Azuma,
Synthesis and Structure of Vacancy-Ordered Perovskite $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ ($X = \text{P}, \text{V}$): Significance of Structural Model Selection on Discovered Compounds
Inorganic Chemistry, 63(10), 4482-4486 (2024)
15. Takuya Ohmi, James R. Neilson, Wataru Taniguchi, Tomoya Fukui, Teppei Nagase, Yuki Haruta, Makhud I. Saidaminov, Takanori Fukushima, Masaki Azuma, Takafumi Yamamoto
 $\text{FA}_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$: $n = 3$ Member of Perovskite Homologous Series $\text{FA}_{n+1}\text{Pb}_{n-1}\text{I}_{3n-1.5}(\text{SCN})_{0.5}$ with Columnar Defects
ACS Materials Letters, 6(5), 1913-1919, (2024)
16. Keita Ozawa, Yasuhito Nagase, Marin Katsumata, Kei Shigematsu, Masaki Azuma
Single or vortex ferroelectric and ferromagnetic domain nanodot array of magnetoelectric $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$
ACS Applied Materials and Interfaces, 16(16), 20930-20936 (2024)

【総説】

1. 重松 圭, 清水啓佑, 北條 元, 東 正樹
コバルト置換ビスマスマフェライト薄膜における電場印加磁化反転, 日本物理学会誌, 78(12), 706 (2023)
2. 西久保 匠
圧力下体積収縮を活かした負熱膨張物質の設計
高圧力学会誌, 33(2), 125-132 (2023)
3. 東 正樹
巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ とゼロ熱膨張コンポジット, マテリアルステージ, 23(12), 44-47 (2024)

【口頭発表】

1. Masaki Azuma,
Giant negative thermal expansion materials,
International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC2023), 7月3日, Vienna
2. Yuki Sakai, Masaki Azuma,
A-site and B-site charge ordering in perovskite-type PbCoO_3 ,
Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in

emerging materials (SOLC23), 7月3日, Rome

3. Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Kengo Oka, Masaichiro Mizumaki, Tetsu Watanuki, Takashi Mizokawa and Masaki Azuma,
Systematic charge distribution changes in Bi, Pb-3d transition metal perovskite oxides,
Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in emerging materials (SOLC23), 7月4日, Rome
4. Hena Das,
Competing magnetic phases and spin-reorientation transitions in ortho- and hexa- ferrites,
Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in emerging materials (SOLC23), 7月4日, Rome
5. Masaki Azuma, Kei Shigematsu, Hajime Hojo, Keisuke Shimizu, Takuma Itoh, Ko Mibu,
Magnetization reversal by electric field in Co substituted BiFeO_3 ,
Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in emerging materials (SOLC23), 7月4日, Rome
6. Hena Das, Masaki Azuma,
Understanding the mechanisms responsible for the anisotropic thermal expansion in Ca_2RuO_4 ruthenates through quantum mechanical calculations,
The 4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-4), 7月6日, Padua
7. Yuki Sakai, Shiori Kihara, Shogo Wakazaki, Takumi Nishikubo, Masayuki Fukuda, Hena Das, Masaichiro Mizumaki, Ko Mibu, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Masaki Azuma,
Systematic charge distribution change in perovskite-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ ($M = 3d$ transition metal),
The 4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-4), 7月7日, Padua
8. 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 and Masaki Azuma,
Domain structure observation and design of phase transition-type negative thermal expansion materials,
The 4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-4), 7月7日, Padua
9. Masaki Azuma
Magnetization reversal by electric field at room temperature in Co substituted bismuth ferrite thin film,

International Conference on Materials Science, Engineering and Technology, 9月8日, Singapore

10. Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Masaichiro Mizumaki, Shogo Kawaguchi, Norihiko Oshime, Kento Sugawara, Ayumi Shimada, Kenji Ohwada, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Kosuke Kurushima, Shigeo Mori, Takashi Miokawa, Masaki Azuma

Domain Structure Observation and Design of Phase Transition-type PbVO_3 Based Negative Thermal Expansion Materials

International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, Kyoto (JSPMIC2023), 10月18日, Kyoto

11. Qiumin Liu, Hena Das, Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Ko Mibu, Tomoko Onoue, Takateru Kawakami, Tetsu Watanuki, Akihiko Machida, Masaki Azuma
Phase transition of PbFeO_3 under high pressure
International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, Kyoto (JSPMIC2023), 10月18日

12. Hena Das

Designing multiferroic magnetoelectric hexagonal oxide materials

The 14th APCTP Workshop on Multiferroics, 10月19日, Tokyo

13. Masaki Azuma, Kei Shigematsu, Hajime Hojo, Keisuke Shimizu Takuma Itoh

Magnetization reversal by electric field at room temperature in Co substituted bismuth ferrite thin film (invited)

The 14th APCTP Workshop on Multiferroics, 10月19日, Tokyo

14. Koomok Lee, Kei Shigematsu, Hena Das, Naomi

Kawamura, Masaichiro Mizumaki, Naoki Ishimatsu, and Masaki Azuma

Emergence of weak ferromagnetism in High Spin Co^{3+} substituted BiFeO_3

Materials Research Society of Japan 2023/ the International Union of Materials Research Societies 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), 12月13日, Kyoto

15. Masaki Azuma

Systematic Charge Distribution Changes in Bi, Pb - 3d Transition Metal Perovskite Oxides

3rd International Symposium on Solid State Chemistry: Applications & Sustainable Development, 11月28日, Panama

16. Takumi Nishikubo, Yuki Sakai, Masaki Azuma

Unusual Charge Distribution and Physical Properties Induced By Bi, Pb 6s Electrons

3rd International Symposium on Solid State Chemistry: Applications & Sustainable Development, 11月29日, Panama

(国内)

1. 重松圭, 長瀬泰仁, 伊藤拓真, 東正樹, 陽極酸化アルミナマスクの孔径変化による Co 置換 BiFeO_3 の強誘電・強磁性ドメイン変化, 第40回強誘電体会議, 5月24日, 京都
2. 高橋一樹, 酒井雄樹, 西久保匠, 東正樹, PbTiO_3 型巨大 c/a 相 BiCoO_3 の負熱膨張化の試み, 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会, 6月7日, 東京
3. 吉田駿之介, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹, BiNiO_3 系負熱膨張材料の動作温度範囲の制御, 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会, 6月7日, 東京
4. 劉丘民, 西久保匠, 酒井雄樹, Hena Das, 壬生攻, 尾上智子, 川上隆輝, 町田晃彦, 綿貫徹, 東正樹, PbFeO_3 の圧力誘起相転移, 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会, 6月7日, 東京
5. 柄沢 晴希, 西久保 匠, 酒井 雄樹, 重松 圭, 東 正樹, 山本 隆文
圧力を利用した酸水素化物におけるアニオン配列の制御, 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム, 9月6日, 京都
6. 西久保 匠, 今井 孝, 酒井 雄樹, 水牧 仁一朗, 河口 彰吾, 押目 典宏, 島田 歩, 菅原 健人, 大和田 謙二, 町田 晃彦, 綿貫 徹, 久留島 康輔, 森 茂生, 溝川 貴司, 東 正樹,
 PbVO_3 の圧力下巨大体積変化を活かした負熱膨張設計と分域構造の観察, 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム, 9月7日, 京都
7. 高橋 一樹, 酒井 雄樹, 西久保 匠, 東 正樹,
 PbTiO_3 型巨大正方晶歪みを持つ BiCoO_3 の負熱膨張物質化
日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム, 9月7日, 京都
8. 長瀬 鉄平, 西久保 匠, 酒井 雄樹, 重松 圭, 東 正樹, 山本 隆文,
カチオン秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{SrV}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ の合成と物性評価,

日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム, 9月8日, 京都

9. 西久保匠, 今井孝, 酒井雄樹, 水牧仁一朗, 河口彰吾, 押目典宏, 島田歩, 菅原健人, 大和田謙二, 町田晃彦, 綿貫徹, 久留島康輔, 森茂生, 溝川貴司, 東正樹, PbVO_3 の圧力下巨大体積変化を活かした負熱膨張設計と分域構造の観察, 物理学会, 9月16日, 仙台
10. 酒井雄樹, 松野夏奈, 西久保匠, 東正樹
ペロブスカイト型酸化物 $\text{PbCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の負熱膨張粉体粉末冶金協会 2023 年度秋季大会, 10月20日, 京都
11. 三宅潤, 小池剛大, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹
非晶質前駆体を用いた K_2NiF_4 型負熱膨張材料の合成および探索
粉体粉末冶金協会 2023 年度秋季大会, 10月20日, 京都
12. 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 4d, 5d 元素置換による弱強磁性化粉体粉末冶金協会 2023 年度秋季大会, 10月20日, 京都
13. 西久保匠, 酒井雄樹, DAS Hena, 東正樹
ペロブスカイト PbMnO_3 の電荷秩序状態の解明
第64回高圧討論会, 11月1日, 千葉
14. 酒井雄樹, Sergey A. Nikolaev, 西久保匠, 中島宏, 森茂生, 町田晃彦, 綿貫徹, 沖本洋一, 松田雅昌, 東正樹
ペロブスカイト型酸化物 PbCoO_3 の温度誘起相転移
第64回高圧討論会, 11月1日, 千葉
15. 劉丘民, 西久保匠・酒井雄樹・Hena Das・壬生攻・尾上智子・川上隆輝・町田晃彦・綿貫徹・東正樹
 PbFeO_3 の圧力誘起相転移
第64回高圧討論会, 11月3日, 千葉
16. 西久保匠, 酒井雄樹, 大和田謙二, 押目典宏, 久留島康輔, 森茂生, 東正樹
 PbVO_3 ベース負熱膨張物質の立方晶-正方晶相間ドメイン構造の観察 (Domain Structure Observation of PbVO_3 based Negative Thermal Expansion Material)
日本 MRS 年次大会, 11月14日, 横浜
17. 重松圭, 勝俣真綸, 伊藤拓真, 小澤慶太, 清水陽樹, 清水啓佑, 東正樹
 $\text{Bi}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ の面内電場印加によって生じる磁気ドメイン変化の観察 (Magnetic Domain Change Induced

by In-Plane Electric Polarization Switching in $\text{Bi}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ Thin Film)

日本 MRS 年次大会, 11月14日, 横浜

18. 柴田勇介, 吉田駿之介, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹
高エントロピー効果による B サイト置換 BiNiO_3 の負熱膨張の拡大 (Broadening Negative Thermal Expansion in BiNiO_3 Derivative by High-Entropy Effect)
日本 MRS 年次大会, 11月14日, 横浜
19. 東正樹, 酒井雄樹, 西久保匠, 岡研吾, 山本孟
ビスマス, 鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト酸化物の系統的な電荷分布変化 (Systematic Charge Distribution Changes in Bi, Pb - 3d Transition Metal Perovskite Oxides)
日本 MRS 年次大会, 11月14日, 横浜
20. 三宅潤, 小池剛大, 池田政仁, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹
非晶質前駆体を用いた K_2NiF_4 型負熱膨張材料の探索
第62回セラミックス基礎科学討論会, 1月8日, 東京
21. 小池剛大, 西久保匠, 酒井雄樹, 東正樹
 K_2NiF_4 型化合物 $\text{Sr}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Sr}_2\text{CoO}_4$ の高圧合成と熱膨張評価
第62回セラミックス基礎科学討論会, 1月8日, 東京
22. HENA DAS, Masaki Azuma
Mechanism of anisotropic thermal expansion phenomena in Ca_2RuO_4
第62回セラミックス基礎科学討論会, 1月8日, 東京
23. 酒井雄樹, Sergey A. Nikolaev, 西久保匠, 中島宏, 森茂生, 町田晃彦, 綿貫徹, 沖本洋一, 松田雅昌, 東正樹
ペロブスカイト型酸化物 PbCoO_3 の温度誘起相転移
日本セラミックス協会 2024 年年会, 3月16日, 熊本
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 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.8}$ の構造と特異な電荷秩序
日本セラミックス協会 2024 年年会, 3月16日, 熊本
25. Hena Das, Masaki Azuma
Anisotropic thermal expansion phenomena in Ca_2RuO_4 type systems
日本セラミックス協会 2024 年年会, 3月16日, 熊本
26. 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

2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 3 月 23
日, 東京

【特許】

- (1)国内特許出願 2 件
- (2)国際特許出願 1 件