

課題番号	GR032
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	ビスマスの特性を活かした環境調和機能性酸化物の開発
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授
氏名	東 正樹

1. 当該年度の研究目的

本研究は正電荷と負電荷の重心をずらして強誘電体・圧電体を生み出す、 Bi^{4+} は不安定で Bi^{3+} と Bi^{5+} に不均化する、というビスマスの特性を活かして、環境調和型機能性酸化物を開発することを目的とする。当該年度は以下を明らかにする。

非鉛圧電体： $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の PLD 高品質薄膜を用い、圧電定数と結晶構造の関係を明らかにする。

強磁性強誘電体：前年度、薄膜資料の MCD 測定によって、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ における強磁性は不純物のためではなく、本質的であることを確認した。今年度はバルク試料の中性子回折によって、強磁性を引き起こすスピン配列の変化を明らかにする。

負の熱膨張物質： $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M: Al, Cr, Fe など、3+が安定な元素)を樹脂に分散させた、ゼロ熱膨張材料を実現する。

2. 研究の実施状況

非鉛圧電体： $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の PLD 高品質薄膜について構造評価を行った。 SrTiO_3 上に成膜した薄膜は単斜晶に歪んでいるが、Co 置換量の増大に伴って、歪みが解消され、正方晶へ近づくことがわかった。このため、 $x=0.12$ までは圧電定数が増加していく。一方 $x=0.15$ では正方晶相の上部に、 $c/a=1.2$ の巨大正方晶相が成長することがわかった。また、 LaAlO_3 上に成膜した薄膜では、PZT の PMB 組成とおなじ、 Cm の対称性を持つ単斜相が確認された。抗電界が大きすぎて分極反転が困難であるが、圧電性の更なる増大が期待される。

強磁性強誘電体： $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ について中性子回折実験を行い、スピン構造が低温でのサイクロイダルから 100K 以上でコリニア型に変化することを見いだした。結晶構造は強誘電の BiFeO_3 を保っており、コリニア相ではスピンキャントによる弱強磁性が生じるため、室温で強誘電性と強磁性が共存している。また、ジャロシンスキー守谷相互作用を通じて極性の結晶構造と弱強磁性はつながっているため、電気分極の反転で磁化も反転すると期待される。単結晶試料、単結晶薄膜を育成し、その確認を急いでいる。

負の熱膨張物質：ビスフェノール型のエポキシ樹脂中に $\text{BiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末を分散させることで、昇温過程、300～320K の温度域で、ゼロ熱膨張を実現した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文</p> <p>計 12 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 11 件</p> <p>Intermetallic charge-transfer transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ as the origin of the colossal negative thermal expansion Kengo Oka, Masaichiro Mizumaki, Chika Sakaguchi, Alexandra Sinclair, Clemens Ritter, J. Paul Attfield, Masaki Azuma PHYSICAL REVIEW B Vol. 88 2013年 7月 29日</p> <p>Tuning negative thermal expansion in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ (Ln=La,Nd,Eu,Dy) Kengo Oka, Koichiro Nabetani, Chika Sakaguchi, Hayato Seki, Michel Czapski, Yuichi Shimakawa, Masaki Azuma APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 103 pp. 061909-1-3 2013年 8月</p> <p>Structure and Magnetic Properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Makoto Kubota, Kengo Oka, Hisato Yabuta, Kaoru Miura, Masaki Azuma Inorganic Chemistry Vol. 52 pp. 10698-10704 2013年 9月 4日</p> <p>Enhanced ferromagnetic moment in Co-doped BiFeO_3 thin films studied by soft x-ray circular dichroism V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, Y. Yamazaki, A. Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Y. Nakamura, M. Azuma, Y. Shimakawa JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. 114 pp. 103905-1-6 2013年 9月 12日</p> <p>Effect of Oxygen Pressure on Electrical Properties of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Hajime Hojo, Ko Onuma, Yuichi Ikuhara, Masaki Azuma Japanese Journal of Applied Physics Vol. 52 pp. 09KD09-1-3 2013年 9月 20日</p> <p>$\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の分極回転現象 岡 研吾, 東 正樹, 森 茂生 日本結晶学会誌 Vol. 55 No. 5 pp. 278-284 2013年 10月</p> <p>Crystal and Magnetic Structure in Co-Substituted BiFeO_3 Izabela Sosnowska, Masaki Azuma, Radosław Przeniosło, Dariusz Wardecki, Wei-tin Chen, Kengo Oka, Yuichi Shimakawa Inorganic Chemistry Vol. 52 pp. 13269-13277 2013年 11月 1日</p> <p>$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ のサイト間電荷移動誘起負の熱膨張における温度履歴の抑制 奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 粉体および粉末冶金 Vol. 61 No. 1 pp. 35-37 2014年 1月</p> <p>PLD 法により作製した $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ エピタキシャル薄膜の結晶構造および電気特性 大沼 航, 北條 元, 幾原 雄一, 東 正樹 粉体および粉末冶金 Vol. 61 No. 1 pp. 44-49 2014年 1月</p> <p>巨大な負の熱膨張を示すペロブスカイト BiNiO_3 を用いたゼロ熱膨張コンポジットの作製 村松 裕也, 奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 粉体および粉末冶金 Vol. 61 No. 1 pp. 39-43 2014年 1月</p> <p>Five-dimensional visualization of phase transition in BiNiO_3 under high pressure Yijin Liu, Junyue Wang, Wendy L. Mao, Masaki Azuma, Wenge Yang APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 104 pp. 043108-1-4 2014年 1月 29日</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <p>BiNiO_3 の圧力誘起サイト間電荷移動と負熱膨張への展開 東 正樹 化学と工業 Vol. 67 pp. 18-20 2014年 1月</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
---------------------------	---

様式19 別紙1

<p>会議発表 計 44件</p>	<p>専門家向け 計 43件 Hojo, H. Onuma, K. Ikuhara, Y. Azuma, M. Crystal Structure and Electrical Properties of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition 沖縄 2013/4/15-19 ICF11</p> <p>東正樹,岡研吾,奈部谷光一郎,村松裕也 ペロブスカイト BiNiO_3 における圧力誘起サイト間電荷移動と巨大負の熱膨張 東工大 2013/5/17-19 日本材料学会第 62 期学術講演会</p> <p>北條元・大沼航・幾原雄一・東正樹 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ エピタキシャル薄膜の結晶構造と電気特性 京都 2013/5/22-25 第 30 回強誘電体応用会議</p> <p>村松裕也・奈部谷光一郎・岡研吾・東正樹 巨大な負の熱膨張を示すペロブスカイト BiNiO_3 を用いたゼロ熱膨張コンポジットの作製 早稲田 2013/5/27-29 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会</p> <p>奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M : 金属元素) の巨大負の熱膨張 早稲田 2013/5/27-29 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会</p> <p>大沼航、北條元、東正樹 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ エピタキシャル薄膜の結晶構造および電気特性 早稲田 2013/5/27-29 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会</p> <p>Onuma, K., Hojo, H. Azuma, M, Ikuhara, Y. Enhanced piezoelectric response in Co-substituted BiFeO_3 横浜 2013/6/19 STAC-7</p> <p>Y.Muramatsu, K.Nabetani, K.Oka, M.Azuma Reduced thermal expansion of epoxy resin/BiNiO_3 composites 横浜 2013/6/19 STAC-7</p> <p>Runze Yu , Kengo Oka , Hajime Hojo , Masaki Azuma , Masaichiro Mizumaki , Akane Agui , Yoshiyuki Inaguma and Daisuke Mori Unusual volume change in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 横浜 2013/6/19 STAC-7</p> <p>K. Nabetani, K. Oka, C. Sakaguchi, M. Azuma Negative Thermal Expansion of $\text{BiNi}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M : trivalent metal ions) 横浜 2013/6/19 STAC-7</p> <p>村松裕也・奈部谷光一郎・岡研吾・東正樹 巨大な負の熱膨張を示すペロブスカイト BiNiO_3 を用いたゼロ熱膨張コンポジットの作製 長野 2013/9/4-6 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム</p> <p>Hajime Hojo, Ko Onuma, Yuichi Ikuhara and Masaki Azuma Enhanced piezoelectric response in Co-substituted BiFeO_3 Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition 京都 2013/9/16-20 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会</p> <p>東正樹 BiNiO_3 におけるサイト間電荷移動誘起巨大負の熱膨張 徳島 2013/9/25-28 日本物理学会 2013 年秋季大会</p> <p>岡研吾, 中野紀穂, 東正樹 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{1-x}\text{NiO}_3$ における電荷移動現象と負の熱膨張 徳島 2013/9/25-28 日本物理学会 2013 年秋季大会</p> <p>奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ のサイト間電荷移動誘起負の熱膨張における温度履歴の抑制 徳島 2013/9/25-28 日本物理学会 2013 年秋季大会</p> <p>東 正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ における Fe^{4+} の可能性と PbCrO_3 の電荷移動転移 京都 2013/10/19 Fe^{4+}-酸化物研究会</p> <p>大沼航・北條元・東正樹・幾原雄一 Enhanced piezoelectric response in Co-substituted BiFeO_3 船堀 2013/10/21-23 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013</p> <p>奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ のサイト間電荷移動誘起負の熱膨張における温度履歴の抑制 船堀 2013/10/21-23 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013</p> <p>村松裕也・奈部谷光一郎・岡研吾・東正樹 巨大な負の熱膨張を示すペロブスカイト BiNiO_3 を用いたゼロ熱</p>
-----------------------	--

	<p>膨張コンポジットの作製 船堀 2013/10/21-23 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013</p> <p>H. Hojo, K. Onuma, Y. Ikuhara and M. Azuma Enhanced Piezoelectricity and Stabilization of Giant Tetragonal Phase in $\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ 品川 2013/11/13-16 FIRST-QS2C Workshop on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”</p> <p>R. Z. Yu, K. Oka, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, D. Mori Y. Inaguma, and M. Azuma Pb-Cr charge transfer in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ as the origin of volume collapse 品川 2013/11/13-16 FIRST-QS2C Workshop on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”</p> <p>Hajime Yamamoto, Kengo Oka, Izabela Sosnowska, Radoslaw Przenioslo, Dariusz Wardecki, Takumi Kihara, Masashi Tokunaga, Wei-Tin Chen, Yuichi Shimakawa and Masaki Azuma Weak ferromagnetism in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ induced by the spin structure change. 品川 2013/11/13-16 FIRST-QS2C Workshop on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”</p> <p>岡 研吾, 奈部谷 光一郎, 中野 紀穂, 坂口 智可 関 隼人, Czapski Michal, 島川 祐一 東 正樹 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$における負の熱膨張のチューニング 新潟 2013/11/14-16 第54回高圧討論会</p> <p>清水啓佑、大沼航、北條元、東正樹 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$エピタキシャル薄膜の電気的特性の酸素分圧依存性 名古屋 2013/11/27-29 粉体粉末冶金 秋季大会</p> <p>山本孟・岡研吾 木原工・東正樹・徳永将史 マルチフェロイック物質 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$の高圧合成と磁氣的・電 特性 名古屋 2013/11/27-29 粉体粉末冶金 秋季大会</p> <p>中野紀穂, 奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$の電荷移動相転移と巨大負の熱膨張 名古 屋 2013/11/27-29 粉体粉末冶金 秋季大会</p> <p>Masaki Azuma, Kengo Oka, Koichiro Nabetani, Wei-tin Chen), Hayato Seki, Michal Czapski, Smirnova Olga), Masaichiro Mizumaki, Tetsu Watanuki, Naoki Ishimatsu, Naomi Kawamura, Shintaro Ishiwata, Matthew G. Tucker, Yuichi Shimakawa, J. Paul Attfield Tunable Giant Negative Thermal Expansion Induced by Intermetallic Charge Transfer in A- or B-Site Substituted Perovskite BiNiO_3 Boston 2013/12/1-6 2013 MRS Fall Meeting</p> <p>Kengo Oka, Tsukasa Koyama, Tomoatsu Ozaki, Shigeo Mori, Yuichi Shimakawa, Masaki Azuma Polarization Rotation in a Monoclinic Perovskite Boston 2013/12/1-6 2013 MRS Fall Meeting</p> <p>Runze Yu, Kengo Oka, Hajime Hojo, Masaichiro Mizumaki, Akane Agui, Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma, Masaki Azuma Pb-Cr charge transfer in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ Boston 2013/12/1-6 2013 MRS Fall Meeting</p> <p>Hajime Hojo, Kengo Oka, Wataru Sakamoto, and Masaki Azuma The Development of Bismuth based Novel Lead-free Piezoelectric Materials 名古屋 2013/12/13-15 ISETS' 13-AMDI-4</p> <p>北條 元、大沼 航、幾原 雄一、東 正樹 Co 置換した BiFeO_3 薄膜の結晶構造と電気特性 仙台 2014/1/6 Bi 系マルチフェロイック研究会</p> <p>大沼航・北條元・東正樹 LaAlO_3 基板上に作製した $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 薄膜の結晶構造解析 名古屋 2014/1/9-10 第52回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>中野 紀穂・奈部谷光一郎・岡 研吾・東 正樹 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiONiO}_3$ の電荷移動相転と巨大負熱膨張の 電荷移動相転と巨大負熱膨張 名古屋 2014/1/9-10 第52回セラミックス基礎科学討論会</p>
--	--

様式19 別紙1

	<p>清水 啓佑・大沼 航・北條 元・東 正樹 BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ エピタキシャル薄膜の電気特性の酸素分圧依存性 名古屋 2014/1/9-10 第52回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>山本孟・岡研吾 木原工・東正樹・徳永将史 マルチフェロイック物質 BiFe_{1-x}CoxO₃の高圧合成と磁氣的・電特性 名古屋 2014/1/9-10 第52回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>東 正樹 巨大な負の熱膨張を示すペロブスカイト酸化物 仙台 2014/2/21-22 東北大学リーディング大学院研究「金属錯体の固体物性最前線-金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして-」</p> <p>Masaki Azuma Pb^{2+/4+} Charge Glass in Perovskite PbCrO₃ and Pressure Induced Intermetallic Charge Transfer as the Origin of Volume Collapse 京都 2014/3/11-12 Solid State Chemistry Potpourri in Kyoto</p> <p>大沼航, 北條元, 幾原雄一, 東正樹 LaAlO₃ 基板上に作製した(1-x)BiFeO₃-xBiCoO₃ 薄膜の結晶構造 相模原 2014/3/17-20 第61回応用物理学会春季学術講演会</p> <p>Masaki Azuma Weak Ferromagnetism in BiFe_{1-x}CoxO₃ Induced by Spin Structure Change 東京本郷 2014/3/24-25 The 6th Indo-Japan Seminar Physics and Design of Multi-Functional Correlated Materials</p> <p>H. Hojo, K. Onuma, Y. Ikuhara, and M. Azuma Structural Evolution and Enhanced Piezoresponse in Cobalt-substituted BiFeO₃ Thin Films 東京本郷 2014/3/24-25 The 6th Indo-Japan Seminar Physics and Design of Multi-Functional Correlated Materials</p> <p>K. Oka, T. Koyama, T. Ozaki, S. Mori, Y. Shimakawa, and M. Azuma Polarization rotation in a monoclinic perovskite BiCo_{1-x}FexO₃ 東京本郷 2014/3/24-25 The 6th Indo-Japan Seminar Physics and Design of Multi-Functional Correlated Materials</p> <p>東 正樹 材料化学における結晶学 名古屋 2014/3/27-30 日本化学会</p> <p>中野 紀穂, 奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹 Bi_{1-x}PbxNiO₃ の巨大負の熱膨張 平塚 2014/3/27-30 日本物理学会</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>東正樹 「温めると縮むセラミックス」 田町 2013年8月28日 東工大一般向け公開講演会</p>
<p>図書</p> <p>計1件</p>	<p>化学便覧 応用科学編 14. 6. 1熱機能セラミックス(熱膨張抑制セラミックス) 東 正樹 化学便覧 応用科学編 Vol. 2 No. 14.6.1 pp. 836-838 2014年1月</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計1件</p>	<p>(取得済み) 計1件</p> <p>ANTI-THERMALLY-EXPANSIVE RESIN AND ANTI-THERMALLY-EXPANSIVE METAL Makoto Kubota, Kaoru Miura, Hisato Yabuta, Yoshihiko Matsumura, Yuichi Shimakawa, Masaki Azuma US8664316 3013 3/4(前年度取得だが未記載のもの)</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>東京工業大学応用セラミックス研究所プレスリリース「分極の回転を観察ー鉛フリーの圧電材に道(岡研吾特任助教、東正樹教授)」 http://www.msl.titech.ac.jp/pasr_press_main/past_pr_2012/pr2012_july5_2.html</p> <p>東京工業大学 最近の研究成果「圧電体内での分極回転の観察に成功ー巨大圧電メカニズムの解明、非鉛材料の開発に道ー」 http://www.hyoka.koho.titech.ac.jp/eprd/recently/research/research.php?id=293</p>

様式19 別紙1

<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>「温めると縮むセラミックス」 2013年8月28日 東京工業大学田町キャンパスイノベーションセンター(4階 410号室)一般向け公開講演会 参加者 58名</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計2件</p>	<p>「新超伝導体を発見 金属酸化物、低温で生成」 鉄鋼新聞 2014年3月7日 「新しい規則性持つ新超伝導材料を発見」 化学工業日報 2014年3月10日</p>
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

