BiCo_{1-x}Fe_xO₃ の分極回転現象

東京工業大学応用セラミックス研究所 岡 研吾, 東 正樹
大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学科 森 茂生

Kengo OKA, Masaki AZUMA and Shigeo MORI: Polarization Rotation in BiCo_{1-x}Fe_xO₃

Polarization rotation is the key for interpretation of the piezoelectricity in Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (PZT) and other piezoelectric ceramics. We found the monoclinic phase in BiCo_{1-x}Fe_xO₃ ($x \sim 0.7$) that is isostructural with the low temperature phase of PZT at the morphotropic phase boundary (MPB). Precise structural analysis by electron diffraction and powder synchrotron X-ray diffraction revealed that the monoclinic perovskite BiCo_{1-x}Fe_xO₃ exhibits *Cm* symmetry and showed polarization rotation as functions of composition and temperature. The second order structural transition from tetragonal to monoclinic structures was accompanied by a rotation of the polarization vector from the [001] to [111] directions of a pseudo cubic cell.

1. はじめに

圧電体とは、加えられた力を電圧に変換する、あるいは電圧を力に変換する材料である。応力を加えると、それに比例した分極（表面電荷）が現れる現象を正圧電効果と呼び、逆に電界を印加すると圧電体自体が変形する現象を逆圧電効果と呼ぶ。正圧電効果は加速度センサーや発電床（人が歩いたり、物が移動したりする際に生じる圧力を利用する床型の発電機）などに、逆圧電効果はインクジェットプリンターのプリントヘッドやアクチュエーターなどに利用されている身近な材料である。

PbTiO₃ と PbZrO₃ の固溶体である Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (PZT)¹⁾ などの、鉛を成分として含むペロブスカイト酸化物が、圧電特性の良さと化学的安定性から、広く利用されている。圧電効果は反転対称性をもたない（すなわち自分分極をもつ）結晶構造に付随して現れるが、鉛を含むペロブスカイトでは、Pb²⁺ のもつ 6S² 孤立電子対の存在のために歪んだ構造が安定化されており、常誘電相への転移温度が室温に比べて高いため、高温まで良好な圧電性を保つという特長がある。PZT は、相図中において PbTiO₃ 由来の正方晶相と PbZrO₃ 由来の菱面体晶相が接する $x = 0.5$ 付近のモルフォトローピック相境界 (MPB) で最も高い圧電性を示す (図 1)。長らくの間、MPB 付近では正方晶相と菱面体晶相の二相が共存していると考えられてきた。そうした中、Noheda らは 2000 年、放射光 X 線回折実験による構造解析結果から、 $x = 0.50, 0.52$ の MPB 組成において低温領域に単斜晶相が存在することを報告した。^{2),3)} 図 1 に示すように、この単斜晶相は $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times a$ の単位格子 (a は擬立方晶ペロブスカイト単位格子の a 軸) をもち、空間群は *Cm* である。この単斜晶相の発見が鍵となり、PZT の高い

圧電特性は電場による結晶中の分極方向の連続的な変化（分極回転）によるものであるとして説明された。^{4),5)} しかしながら、PZT で分極回転が実験的に観測された例はない。また、MPB 付近の結晶構造自体、いまだに議論が交わされている。本稿では、このような PZT の研究背景に触れつつ、同じ結晶構造である単斜晶 BiCo_{1-x}Fe_xO₃ において、初めて実験的に分極回転を観測した研究について紹介する。⁶⁾

図 1 Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ の旧来の相図と MPB 付近に存在するとされる 3 つの相の結晶構造. (The old phase diagram and illustrations of the crystal structures of Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃.) 結晶構造の図は、左から正方晶 (*P4mm*), 単斜晶 (*Cm*), 菱面体晶 (*R3m*). 単斜晶相中の破線は擬立方晶の単位格子を示している.

2. 圧電セラミックス PZT の単斜晶相

2.1 単斜晶相中での分極の回転

PZT の分極回転を説明するにあたり、まず正方晶相、菱面体晶相、そして単斜晶相の結晶構造と空間群を整理する。なお、各相における表記の統一のため、擬立法晶ペロブスカイトの単位格子を用いて分極方向を表現していく。結晶中における分極の方向は、空間群によって決定される。正方晶ペロブスカイト（空間群： $P4mm$ ）では、分極は擬立方晶ペロブスカイト単位格子における $[001]_c$ 方向を向いている。一方、菱面体晶相ペロブスカイト（空間群： $R3m$ ）では $[111]_c$ 方向を向いている。対称性の高い空間群の制約により、両者の分極方向は一方に固定されている。しかし、PZT の MPB で発見された単斜晶相（空間群： Cm ）では、対称性が下がることにより制約が解け、分極は $[001]_c$ と $[111]_c$ の間の自由な方向を向くことが可能となる。空間群 Cm は $P4mm$, $R3m$ の部分群であり、単斜晶相は正方晶相と菱面体晶相の間を繋ぐ中間的な結晶構造と言える。ここで、電場によって単斜晶相中の分極方向が連続的に回転すると考えれば、巨大な圧電応答を説明できる（図2）。同様の単斜晶相は、鉛を含むほかの圧電材料 $(1-x)[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)⁷⁾ や $(1-x)[\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT)⁸⁾ にも存在すると報告されている。さらに、PZT の母物質である PbTiO_3 において、圧力下での単斜晶相の存在が発見されたことも大きな注目を集めた。⁹⁾

2.2 MPB 付近における構造解析の現状

単斜晶相の発見、そして分極回転というメカニズムによって、PZT の高い圧電特性の起源が説明された。しかし、分極回転はいまだ実験的には観測されていない。その大きな理由の1つとして、MPB 付近での構造解析が困難であることが挙げられる。Jin らは、理論計算より MPB 近傍における強誘電相は不安定解であり均一な相としては存在しないと結論づけている。¹⁰⁾ 巨視的には単相に見えても、

図2 単斜晶相中での分極の回転の図。(The illustration of the polarization rotation in the monoclinic phase.) 対称性の低下により、破線で示した擬立法晶 (110) 面内で矢印で示した分極が回転することが可能となる。

微視的には複数の相が共存しているという指摘である。実際に、マイクロドメインの中にさらに小さなナノドメインが存在することが透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察されている。¹¹⁾⁻¹³⁾ ここで、複数の相が存在していることが構造解析にとって大きな問題となる。それは PZT における正方晶相、菱面体晶相、単斜晶相の構造の違いが非常に小さいためである。³⁾ 正方晶 $\text{PbTi}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$ (325 K) の c 軸長と a 軸長の比は $c/a = 1.01$ であり、ほぼ等方的である。一方、菱面体晶 $\text{PbTi}_{0.40}\text{Zr}_{0.60}\text{O}_3$ (295 K) の α 角は 90.45° と垂直に近い。加えて、単斜晶は両者の中間的な結晶構造をとっている。さらに、以上の3相に加え、別の相も存在している。菱面体晶 $R3m$ 相は、低温で Zr/Ti 八面体が傾斜することにより、もう1つの菱面体晶相（空間群： $R3c$ ）に構造相転移する。¹⁾ また、同様の傾斜により、単斜晶 $\text{PbTi}_{0.485}\text{Zr}_{0.515}\text{O}_3$ は 189 K 以下で、もう1つの単斜晶相（空間群： Cc ）に構造相転移することも報告されている。^{14),15)} つまり、PZT の MPB 付近には、構造のよく似た5つの相が存在しうることとなる。回折実験においては、各相のパターンが重なり合うため、解析が難しい。以下に過去に報告された構造解析結果を紹介していく。Cox らは単斜晶 Cm , Cc 相と菱面体晶 $R3c$ 相の存在を仮定して中性子回折パターンのリートベルト解析を行い、 $\text{PbTi}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$ (20 K) は単斜晶 Cm 相と Cc 相の共存状態であると結論づけた。¹⁶⁾ また、Frantti らによる中性子回折実験では、 $\text{PbTi}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$ (10 K) は主相である単斜晶 Cm 相と微量の菱面体晶 $R3c$ 相の共存状態であると提案されている。¹⁷⁾ Ragini らによる構造解析では、室温の $x = 0.515 \sim 0.530$ の組成は、正方晶 $P4mm$ 相と単斜晶 Cm 相の二相共存状態であると報告されている。¹⁸⁾ 横田らによって行われた中性子回折実験では、MPB 付近で Cm , $R3m$, $P4mm$ の3相が温度・組成に対して分率を変化させながら共存する複雑な相図が提案されている。¹⁹⁾⁻²¹⁾ この相図では、単斜晶相の単相領域は存在しないが、逆に単斜晶相はキュリー点以下のすべての組成領域に存在するとされている。また、単斜晶相格子定数の組成および温度に対する振る舞いが独立していることから、ナノドメイン構造による見かけの相としてではなく実在していることを指摘している。以上のように、PZT の単斜晶相は、単相ではなくほかの相との共存した状態で存在していると考えられている。

3. BiCo_{1-x}Fe_xO₃ の分極回転現象

3.1 BiCoO₃-BiFeO₃ の単斜晶相

3.1.1 鉛を代替しうるビスマスを含むペロブスカイト酸化物

筆者の属する研究グループでは、これまでの PZT の MPB に関する研究状況を踏まえて、ビスマスを含むペロブスカイト酸化物の研究を行っている。PZT に重量比にして 60 % も含まれる鉛は、生体毒性をもち、環境への影響が

図5 室温におけるMPB領域 ($x = 0.60 \sim 0.72$) での $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の粉末X線回折パターン ($\text{Cu K}\alpha$). (XRD patterns for $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.60 \sim 0.72$) collected at room temperature with $\text{Cu K}\alpha$ radiation.) 指数の添え字 T, M, R はそれぞれ正方晶, 単斜晶, 菱面体晶の反射であることを示している.

図6 室温におけるMPB領域 ($x = 0.60 \sim 0.73$) での単斜晶相格子定数の組成変化. (The composition dependence of the lattice parameters of monoclinic $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.60 \sim 0.73$).)

次的である。その理由として、単斜晶相に対して菱面体晶相の体積は9%も小さいため、連続的には構造変化できないことが考えられる。この振る舞いは、連続的に正方晶、単斜晶、菱面体晶への構造変化が起こるとされるPZTとは異なる。PZTとのもう1つの違いは、菱面体晶相がR3cの空間群をもつことである。この構造はPZTの低温菱面体晶相と同じである。

3.3 BiCo_{1-x}Fe_xO₃ 単斜晶相の分極回転

3.3.1 組成による分極回転

単斜晶相中の分極回転を調べるには、分極の大きさと方向を見積もる必要がある。BiCo_{1-x}Fe_xO₃ の分極はイオン変位によるものであるため、結晶構造を精密化すれば計算す

図7 $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ の室温放射光X線回折パターン ($\lambda = 0.42290 \text{ \AA}$) とリートベルト解析結果. (Synchrotron XRD pattern of $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ at room temperature and the result of Rietveld fit.) 実測値 (ドット), 計算値 (実線), 差分曲線 (下側実線). ティックマークは上から単斜晶相, 菱面体晶相の反射を示している. インセットは単斜晶相の結晶構造の図. 点線は単斜晶の単位格子, 実線は擬立方晶の単位格子.

表1 単斜晶 $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ ($Z = 2$) の精密化した室温での構造パラメーター. 空間群 Cm (No. 8). (Refined crystallographic parameters for the monoclinic $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ ($Z = 2$) at room temperature. Space group is Cm (No. 8).)

Atom	Site	g	x	y	z	B/ $\text{\AA}^2$
Bi1	2a	1	0	0	0	1.00(4)
Co1	2a	0.30	0.538(1)	0	0.426(1)	0.40(10)
Fe1	2a	0.70	0.538	0	0.426	0.40
O1	2a	1	0.557(4)	0	0.810(3)	1
O2	4b	1	0.293(3)	0.244(3)	0.289(2)	1

$a = 5.3059(2) \text{ \AA}$, $b = 5.3000(2) \text{ \AA}$, $c = 4.7080(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.364(3)^\circ$, $V = 132.36(1) \text{ \AA}^3$, $R_{\text{WP}} = 7.41\%$, $R_1 = 2.99\%$.

ることが可能である。そこで、PZTの単斜晶相(空間群: Cm)と同じ構造モデルを使用して、放射光X線回折パターンをRIETAN-2000²⁷⁾ プログラムを用いてリートベルト解析し、構造パラメーターの精密化を行った。 $x = 0.63$ の組成は単斜晶 Cm 相のみを、 $x = 0.70, 0.72$ の試料の解析は単斜晶 Cm 相と菱面体晶 $R3c$ 相の二相の存在を仮定して行った。 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の単斜晶相と菱面体晶相の体積は大きく異なっており、回折パターンが重ならないため、PZTとは違い、信頼性の高い単斜晶相の構造パラメーターが得られる。 $x = 0.63, 0.70, 0.72$ それぞれの組成について、 $R_{\text{WP}} = 6.18\%, 7.41\%, 7.97\%$ と良好な解析結果が得られた。 $x = 0.70$ の解析結果および精密化した構造パラメーターを図7と表1にまとめる。精密化した構造パラメーターから、点電荷モデルを用いて分極の計算を行った。点電荷モデルとは、イオンを価数に対応した電荷をもつ点と仮定して、対称位置からの変位量と電荷を掛け合わせて分極

図8 室温における擬立方晶単位格子中での分極方向の組成依存性。(A schematic illustration of the polarization vectors in the pseudo-cubic unit cell.)

を見積もるモデルである。このモデルで見積もられた分極の大きさは $117 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。これは PZT の単斜晶相 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (20 K) の構造パラメーターから計算された値 ($54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) の約 2 倍の大きさであり、母物質である BiCoO_3 について計算された $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に匹敵する。^{2),3)} この計算結果は、単斜晶相が正方晶相から連続的に変化した結晶構造であることを反映している。また、分極の方向も同様に見積もることが可能である。単斜晶相中では、正方晶の分極方向である $[001]_c$ 方向から、菱面体晶相の分極方向である $[111]_c$ 方向へと傾いている。 $x = 0.70$ の傾きの大きさは 13° と見積もられた。巨大な c 軸方向の歪みにより、単斜晶相 PZT で見積もられた傾き 24° と比べて小さい。ここで、正方晶相から単斜晶相への二次的な構造変化の間における分極方向の組成変化を調べるため、 $x = 0.63, 0.72$ についても計算を行った。見積もられた分極の大きさはそれぞれ $121 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x = 0.63$), $117 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x = 0.72$) であり、傾きは、 -1° ($x = 0.63$), 17° ($x = 0.72$) であった。この単斜晶相中での分極方向の組成変化を図8に図示する。Feの置換量が増えるにつれ、分極方向は $[111]_c$ へと連続的に変化、つまり回転していることがわかる。これは高い圧電特性の起源とされた分極回転が、組成変化によって起こっていることを初めて実験的に確かめた成果である。

3.3.2 温度による分極回転

$\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 単斜晶相は PZT と同様に、高温で正方晶相へと構造相転移する。²⁶⁾ 昇温によって引き起こされる構造相転移においても、組成変化の場合と同様に、分極方向が回転することが期待できる。図9aに $x = 0.70$ の放射光 X 線回折パターンの温度変化を示す。加熱するにつれて単斜晶相の 111, -111 反射が徐々に1本の正方晶の 101 反射へと収束しており、673 K の高温で完全に正方晶相になっている。図9bに示す単斜晶相の格子パラメーターも温度に対して連続的に変化しており、組成変化の場合と同様、正方晶相と単斜晶相の構造相転移は二次的である。各温度における回折パターンをリートベルト解析し、精密化した構造パラメーターから点電荷モデルで分極の温度変化を計算した。見積もられた電気分極の温度変化を図9cに図示

図9 (a) $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ の放射光 X 線回折パターン温度変化 ($\lambda = 0.4229 \text{ \AA}$). (b) $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ 単斜晶相の格子パラメーター温度変化. (c) 擬立方晶単位格子中での分極方向温度変化. ((a) Synchrotron XRD patterns of $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$ at elevated temperatures ($\lambda = 0.4229 \text{ \AA}$). (b) The temperature dependence of the lattice parameters of monoclinic $\text{BiCo}_{0.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_3$. (c) A schematic illustration of the temperature dependence of the polarization vector.)

する。 $[001]_c$ 方向から $[111]_c$ 方向への傾きは 13° (300 K), 6° (373 K), 2° (423 K), 0° (673 K) と減少しており、温度によっても分極回転が起こることが明らかとなった。電場中での構造解析を行うのは困難であるものの、温度という外場によって分極の連続的な変化が起こったことを実験的に観測したことは、PZT における巨大圧電応答のメカニズムとして提案された分極回転を、強く支持する結果である。

4. おわりに

圧電セラミックスにおける巨大圧電特性の起源を明らかにすることは、新しい圧電材料を探索するうえで非常に重要である。PZT の MPB において単斜晶相が発見されたことで、分極回転モデルによる高い圧電性の説明がなされたが、実験的な実証はなされていなかった。その中で、ピスマスをベースとしたセラミックスで、PZT の単斜晶相と同様の結晶構造を発見し、さらに分極の回転が組成および温度の関数で起こることを実験的に観測したことは、圧電セラミックスの機構解明および今後の物質探索において

重要な研究成果である。このような単斜晶 *Cm* 相はほかのビスマスを含むペロブスカイト酸化物でも見つかっている。BiGaO₃ は常圧ではパイロキシン構造をもつが、3.2 GPa の高圧下で単斜晶 *Cm* 相が現れる。²⁸⁾ さらに BiGaO₃ の Ga をほかの金属元素で一部置換した BiAl_{0.75}Ga_{0.25}O₃²⁹⁾ や BiGa_{0.4}Fe_{0.6}O₃, BiGa_{0.7}Mn_{0.3}O₃³⁰⁾ が単斜晶 *Cm* 構造をもつことが報告されている。巨大圧電特性の実証を目指し、BiCo_{1-x}Fe_xO₃ の薄膜作製が、化学蒸着 (CVD) 法,^{31),32)} 化学溶液堆積 (CSD) 法,^{33),34)} パルスレーザー堆積 (PLD) 法³⁵⁾ によって行われている。合成の簡便な CSD 法によって LaAlO₃ 基板上に作製された薄膜では、 $x = 0.90$ の組成で、 $d_{33} = 100$ pm/V に達する高い圧電特性が報告されている。

本研究で見出した、単斜晶中での分極回転による高い圧電応答、という物質設計指針をもって、現行の鉛酸化物を代替しうる性能をもつ非鉛圧材料の開発を目指していきたい。

謝 辞

本研究は、京都大学化学研究所 島川祐一教授との共同研究である。また、最先端・次世代研究開発支援プログラム「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」、6 大学連携特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト、村田学術振興財団、学術創世研究「物質新機能開発戦略としての精密固体化学」、科学研究費補助金・基盤研究 A「ビスマスの特性を活かした機能性材料の開発」、基盤研究 B「s 電子を利用した特異な磁性・電気伝導・誘電現象の探索」、特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」の支援を受けて行った。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe: *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, New York 148 (1971).
- 2) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S. E. Park: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- 3) B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. E. Park, D. E. Cox and G. Shirane: *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
- 4) L. Bellaiche, A. García and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5427 (2000).
- 5) D. Vanderbilt and M. H. Cohen: *Phys. Rev. B* **63**, 094108 (2001).
- 6) K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azuma: *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7977 (2012).
- 7) A. Singh and D. Pandey: *Phys. Rev. B* **67**, 064102 (2003).
- 8) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, L. E. Cross and Z. Zhong: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
- 9) M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liemann and Z. Wu: *Nature* **451**, 545 (2008).
- 10) Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachaturyan, J. F. Li and D. Viehland: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 4 (2003).
- 11) A. M. Glazer, K. Z. Baba-Kishi, G. K. H. Pang and C. W. Tai: *Phys. Rev. B* **70**, 184123 (2004).
- 12) K. A. Schonau, L. A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R. A. Eichel, H. Kungl and M. J. Hoffmann: *Phys. Rev. B* **75**, 184117 (2007).

日本結晶学会誌 第 55 巻 第 5 号 (2013)

- 13) T. Asada and Y. Koyama: *Phys. Rev. B* **75**, 214111 (2007).
- 14) Ragini, S. Mishra, D. Pandey, H. Lemmens and G. Tendeloo: *Phys. Rev. B* **64**, 054101 (2001).
- 15) D. M. Hatch, H. T. Stokes, R. Ranjan, Ragini, S. K. Mishra, D. Pandey and B. J. Kennedy: *Phys. Rev. B* **65**, 212101 (2002).
- 16) D. E. Cox, B. Noheda and G. Shirane: *Phys. Rev. B* **71**, 134110 (2005).
- 17) J. Frantti, S. Ivanov, S. Eriksson, H. Rundlöf, V. Lantto, J. Lappalainen and M. Kakihana: *Phys. Rev. B* **66**, 064108 (2002).
- 18) Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra and D. Pandey: *J. Appl. Phys.* **92**, 3266 (2002).
- 19) N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer and P. A. Thomas: *Acta Cryst. B* **67**, 386 (2011).
- 20) N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer and P. A. Thomas: *Acta Cryst. B* **67**, 461 (2011).
- 21) 横田紘子: 日本結晶学会誌 **54**, 332 (2012).
- 22) 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 (2006).
- 23) K. Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M. Takano and Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.* **47**, 7355 (2008).
- 24) K. Oka, M. Azuma, W. Chen, H. Yusa, A. Belik, E. Takayama-Muromachi, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimoto, M. Tucker, J. Attfield and Y. Shimakawa: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9438 (2010).
- 25) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh: *Science* **299**, 1719 (2003).
- 26) M. Azuma, S. Niitaka, N. Hayashi, K. Oka, M. Takano, H. Funakubo and Y. Shimakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7579 (2008).
- 27) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-3**, 198 (2000).
- 28) H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, N. Hirao and Y. Ohishi: *Phys. Rev. B* **80**, 214103 (2009).
- 29) A. A. Belik, T. Wuemisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi: *Chem. Mater.* **18**, 133 (2006).
- 30) A. A. Belik, D. A. Rusakov, T. Furubayashi and E. Takayama-Muromachi: *Chem. Mater.* **24**, 3056 (2012).
- 31) S. Yasui, K. Nishida, H. Naganuma, S. Okamura, T. Iijima and H. Funakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6948 (2007).
- 32) S. Yasui, O. Sakata, M. Nakajima, S. Utsugi, K. Yazawa, T. Yamada and H. Funakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KD06 (2009).
- 33) Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma and Y. Shimakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 051501 (2010).
- 34) Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, M. Kubota, M. Shimada, T. Aiba and Y. Shimakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09NE08 (2011).
- 35) H. Hojo, K. Onuma, Y. Ikuhara and M. Azuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09KD09 (2013).

プロフィール

岡 研吾 Kengo OKA
東京工業大学応用セラミックス研究所
Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503 Japan
e-mail: koka@msl.titech.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院博士課程
専門分野：固体化学
現在の研究テーマ：機能性酸化物の高圧合成
趣味：週末にふらっとライブハウスに遊びに行くこと

東 正樹 Masaki Azuma
東京工業大学応用セラミックス研究所
Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute
of Technology
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503 Japan
e-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院博士課程
専門分野：固体化学
現在の研究テーマ：機能性酸化物の探索とメカニ
ズム解明
趣味：昔はヨット, 今は銭湯と, ビールを飲みな
がらの阪神戦観戦

森 茂生 Shigeo Mori
大阪府立大学院工学研究科マテリアル工学科
Department of Materials Science,
Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka
599-8531 Japan
e-mail: mori@mtr.osakafu-u.ac.jp
最終学歴：早稲田大学大学院博士課程
専門分野：材料物理
現在の研究テーマ：電子顕微鏡を用いた微細構造
解析