

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600086

研究課題名(和文)フェロアクティブイオンの電子状態を立脚点とする相転移論構築のための構造物性研究

研究課題名(英文)Crystal structural study of ferroelectrics to reveal the phase-transition mechanism from the view point of electronic state of ferroactive ions

研究代表者

黒岩 芳弘 (Kuroiwa, Yoshihiro)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40225280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体の相転移温度を、結晶構造に関する情報だけから純粋に類推する指標を見出すために、放射光粉末X線回折実験により、ペロブスカイト型酸化物(ABO<sub>3</sub>)を中心に様々なセラミックス材料の価電子の空間分布を博物学的に可視化する研究を行った。Bサイトにd<sup>0</sup>-nessな電子配置をもつフェロアクティブイオンが配置した場合、B-O間の共有結合性と相転移温度との間に密接な関係があることを明らかにした。一方、Aサイトに孤立電子対をもつイオンが配置した場合、特異な熱振動をするを見出した。このようなAサイトイオンも格子歪みを誘起するフェロアクティブイオンのように振舞うという実験的証拠を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Valence electron density studies are carried out by synchrotron radiation X-ray diffraction to find an analogical indicator which points to the phase transition temperature in ferroelectrics, mainly with a perovskite-type (ABO<sub>3</sub>) structure, purely only from the information of their crystal structures. In the case that a ferroactive ion with the d<sup>0</sup>-ness electron configuration is located at the B-site, we have revealed that there is a close relation between the phase transition temperature and the covalency on the B-O bonding. In the case an ion with the lone electron pairs at the A-site, the ion shows a specific thermal motion. Direct experimental evidence is obtained that the A-site ion drives a lattice distortion like a ferroactive ion.

研究分野：構造物性

キーワード：誘電体物性 ペロブスカイト X線回折 放射光 電子密度

## 1. 研究開始当初の背景

立方晶のプロトタイプ構造をもつペロブスカイト型酸化物 (一般式  $ABO_3$ ) は、強誘電体の中でも最も重要な物質群の一つである。A および B サイトの原子を適当な原子で置換することにより、多種多様な構造相転移を示し、それに伴い誘電特性が大きく変化する。このことを利用して、従来、様々な強誘電体材料が発見されてきた。例えば、チタン酸バリウム  $BaTiO_3$  は 403 K で正方晶の強誘電相に相転移することが最初に見いだされた。一方、Ba を Pb で置換したチタン酸鉛  $PbTiO_3$  も同じ正方晶に相転移し強誘電性を示したが、その相転移温度  $T_C$  は 763 K と高かった。

なぜ、 $PbTiO_3$  の  $T_C$  は高いのか? 1990 年代になり、誘電体の相転移を第一原理計算から説明する試みが始まった。そこでは結晶の結合状態と強誘電不安定性との間の密接な関係が示唆された。一方、実験サイドでは 2001 年に、本研究代表者らが、放射光粉末 X 線回折実験により  $PbTiO_3$  の精密な全電子密度分布を可視化することに成功した [Kuroiwa *et al.*, PRL **87**, 217601 (2001)]. さらに、H20-22 の基盤研究(C)「強誘電体の精密な価電子密度分布を実験的に可視化する技術の開発」(代表: 黒岩)により、第一原理計算の結果と比較検討できるレベルの価電子密度分布を X 線回折データから抽出する技術を開発した。これらの成果は、大変注目され、2012 年にポルトガルで開催された強誘電体応用国際シンポジウム(ISAF)の基調講演に黒岩が招待された。そこでは、この実験技術を単なる結晶構造解析の成果にとどめず、広く誘電体研究に応用することが求められた。

## 2. 研究の目的

本研究では、開発した価電子密度分布可視化技術を使って、ペロブスカイト型酸化物を中心に様々なセラミックス材料の化学結合の状態を調べる。まずは、二次の(擬)ヤンテラー効果により  $BO_6$  酸素八面体の ferrodistorive な歪みを誘起すると考えられている  $Ti^{4+}$  や  $Nb^{5+}$  等の  $d^0$ -ness の電子配置をもつ ferroactive な B サイトイオンの価電子の振る舞いに注目し、相転移温度を支配している化学結合の特徴を見出すことを目指す。

実空間に可視化された価電子密度分布を眺めながら、強誘電体の相転移を電子論的に議論するための実験研究基盤を確立することが最終目的である。本研究により、どの原子の電子状態が相転移に最も影響するかが整理できると期待する。また、得られた知見は、材料合成の現場においても、明解な物質設計指針に基づき材料合成するという新しい開発経路の開拓に有益と考える。

## 3. 研究の方法

ペロブスカイト型強誘電体を中心に、様々なセラミックス材料に対して、SPring-8 の高エネルギー放射光を用いて粉末回折データ

を測定した。得られた回折データを最大エントロピー法で解析し、価電子密度分布を抽出し可視化した。ferroactive な B サイトイオンにまず注目し、プロトタイプ構造における他の類似物質との相対的な価電子密度の差あるいは相転移温度近傍で結合状態が変化する様子などを博物学的に整理することから開始した。

## 4. 研究成果

本研究に関連して、結晶構造から相転移を類推する様々な指針を得ることができた。ここでは、主に、ペロブスカイト型強誘電体について、B-O 間の共有結合性と相転移温度との関係、および、孤立電子対をもつ A サイトイオンの特異な熱振動と相転移について紹介する。

本研究を通して、研究組織以外の研究グループと共同研究を始めるきっかけを作ることができた。

格子不安定性に関する物理学は、現象論はよく整備されているが電子論的な解釈はまだ整備されていない。特に、古典的な誘電体の物理学は、第一義に格子系の物理学と考えられてきたため、 $T_C$  に近づくにつれてフォノンがソフト化するという実験証拠はたくさんある一方、電子系が変化するという実験証拠を直接可視化して示した例はない。本研究で得られる実験結果を電子構造論の専門家と共有することにより、電子論の観点から誘電体の相転移を議論する新しい相転移論構築へと発展させ、この分野の研究をリードしていきたい。

## (1) B-O 間の共有結合性と相転移温度

B サイトに Ti イオンを含む  $BaTiO_3$  は、約 400 K で強誘電相転移をする。 $BaTiO_3$  について、強誘電相における正方晶歪は、B サイトの  $d^0$ -ness の電子配置をもつ ferroactive な  $Ti^{4+}$  イオンによる 2 次 (擬) ヤン・テラー効果により生じると表現されることがある。一方、B サイトの Ti イオンを Zr イオンで置換した  $BaZrO_3$  は絶対零度まで立方晶相のままに相転移をしない。 $BaZrO_3$  についても、B サイトの Zr イオンは  $d^0$ -ness の電子配置をもつ  $Zr^{4+}$  イオンと考えられているが、この場合  $Zr^{4+}$  イオンは ferroactive イオンとして振舞わない。B サイトに Zr イオンを含む固溶体でないペロブスカイト型酸化物において強誘電性を示すものの報告はなく、Zr イオンは強誘電相転移を誘起しないイオンとして知られている。

価電子密度分布を放射光粉末回折実験から精密に決定することにより、 $BaTiO_3$  と  $BaZrO_3$  の相転移を支配する化学結合の特徴を電子系の観点から調べた。

実験は放射光実験施設 SPring-8 で行われた。 $BaTiO_3$  が立方晶相である 473 K で両者の粉末回折パターンを測定した。全電子密度分布を与える構造因子は粉末回折パターンをリートベルト法で解析することにより得られた。

Ba, Zr, Ti, O 原子の内殻電子構造をそれぞれ、 $Ba^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $O^{4+}$ と仮定し、第一原理計算によりこの内殻電子の構造因子を計算し、実験により得られた構造因子から差し引くことで、 $BaTiO_3$ と  $BaZrO_3$  の価電子の構造因子を得た。この構造因子から最大エントロピー法を用いて価電子の空間分布を可視化した。

その結果、両者とも A サイトに価電子はなく、Ba イオンは+2 価にほぼイオン化していることがわかった。一方、B サイトには価電子が存在したが、Zr サイトにはほとんど価電子が残っておらず、Zr 原子は Ti 原子よりもイオン的であった。Ti-O 間は Zr-O 間よりも共有結合性が高いことがわかった。この B サイト原子の結合状態の違いが両者の  $T_C$  の違いを生み出す要因の 1 つと考えられる。

図 1 に、 $BaTiO_3$ と  $BaZrO_3$  の全電子密度分布を示す。一見すると、Zr-O 間の電子密度の方が Ti-O 間より高いため、 $BaZrO_3$  の共有結合性の方が  $BaTiO_3$  のそれよりも高いと思うかもしれない。しかし、これは Zr の原子番号が Ti よりも大きく、Zr のまわりにより多くの電子が存在するためである。この成果は極めて教育的で、価電子密度レベルで構造解析をしないと共有結合性についてきちんと議論できないことを示している。

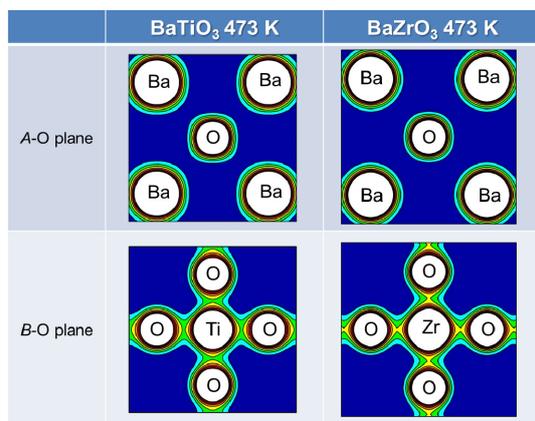


図 1.  $BaTiO_3$  と  $BaZrO_3$  の立方晶構造の全電子密度分布。

様々なペロブスカイト型酸化物に対して価電子密度解析を行った結果、B-O 間の共有結合性の高いものほど強誘電相転移温度が高いという結論を得た。

(2) A サイトイオンの特異な熱振動と相転移  
 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  (BNT) は強誘電性を示す複合ペロブスカイト型酸化物の一つである。近年、BNT をベースとする固溶体や BNT 単結晶のもつ高い誘電・圧電特性が報告され、BNT は鉛フリーの材料としても注目されている。BNT は  $T_C = 843$  K 以上では立方晶構造をもつ。温度が下がると正方晶、菱面体晶相へ相転移する。しかし、広い温度範囲で二相共存領域が存在したり、複雑な分域構造に

起因すると思われる対称性の低下が観測されたりするなど、相転移の様相は単純ではない。BNT の結晶構造中の原子の熱的振る舞いを明らかにすることを目的とし、放射光粉末 X 線回折実験を行った。

従来の構造解析では、0.5 個に相当する Bi と Na イオンをペロブスカイト型構造のユニットセルのコーナー位置に配置して同じ熱振動を仮定していた。今回の実験では非常に精密な回折データを測定できたので、それぞれのイオンの位置や熱振動を個別に解析することができた。構造解析の結果を図 2 に示す。Na イオンがコーナー位置に対してオンセンターの位置に、一方、Bi イオンはコーナー位置から  $\langle 100 \rangle$  方向に約  $0.3 \text{ \AA}$  オフセンターした位置に配置していることを見出した。このような Bi イオンの特異な振る舞いが BNT の複雑な相転移を引き起こしている可能性がある。

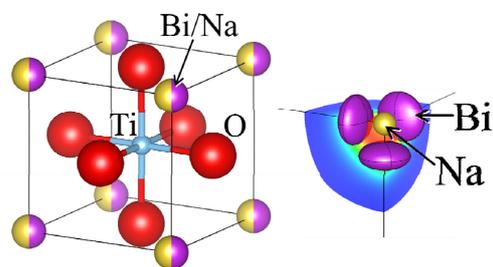


図 2.  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  (BNT) の立方晶構造の結晶構造。

$BiFeO_3$ - $BaTiO_3$  固溶体の立方晶相でも BNT と同様の Bi イオンのオフセンターを観測している。このような Bi イオンの性質は、Bi 原子と O 原子との軌道混成を考慮することによって説明できる。 $BiFeO_3$  のような B サイトに ferroactive イオンを含まない強誘電体に対して価電子密度分布をもとめ、 $Bi^{3+}$  イオンの孤立電子対の空間分布や Bi-O 間の共有結合の形成を可視化することに成功した。 $BiFeO_3$  場合、Bi イオンが格子歪みを誘起する ferroactive イオンのように振舞うと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

(1) E. Magome, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, Y. Hirose, S. Ueno, K. Nakashima and S. Wada, Role of Structure Gradient Region on Dielectric Properties in  $Ba(Zr, Ti)O_3$ - $KNbO_3$  Nanocomposite Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 10NB04/1-5. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.54.10NB04

(2) 久保田佳基, 西堀英治, 黒岩芳弘, 平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (2), SPring-8 利用者情報 20 (2015) 26-38. 査

読有

DOI:

<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=32136>

(3) C. Moriyoshi, S. Takeda, Y. Kuroiwa and M. Goto, Off-centering of a Bi ion in Cubic Phase of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 09PD02/1-4. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.09PD02

(4) S. Kawamura, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N. Taniguchi, H. Tanaka and S. Wada, SXR Charge Density Study of  $\text{KNbO}_3$  Ferroelectric Perovskite, Ferroelectrics 462 (2014) 1-7. 査読有

DOI: 10.1080/00150193.2014.890463

(5) K. Inaba, I. Fujii, K. Nakashima, H. Hayashi, Y. Yamamoto, Y. Kuroiwa and S. Wada, Preparation of Grain-oriented Ceramics with Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate and Their Piezoelectric Properties, Key Engineering Materials 582 (2014) 80-83. 査読有

DOI:

10.4028/www.scientific.net/KEM.582.80

(6) I. Fujii, K. Yamashita, K. Nakashima, Y. Fujikawa, D. Tanaka, M. Furukawa, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and S. Wada, Preparation of Potassium Niobate/Barium Titanate Nano-composite Ceramics with a Wide Barium Titanate Particle Size Distribution and Dielectric and Piezoelectric Properties, Key Engineering Materials 582 (2014) 76-79. 査読有

DOI:

10.4028/www.scientific.net/KEM.582.76

[学会発表] (計 48 件)

(1) 竹田翔一, 安田智史, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 本多淳史, 井上徳之, 檜貝信一, 安藤陽, 希土類・マグネシウム置換したチタン酸バリウム結晶にみられる希土類原子のオフセンター, 第 33 回強誘電体応用会議 (FMA-33), コープイン京都 (京都), 2016 年 5 月 25-28 日.

(2) 笠谷祐史, 出口潔, 鈴木祥一郎, 安藤陽, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $(\text{Sr}, \text{Sn})\text{TiO}_3$  の結晶構造と強誘電性, 第 33 回強誘電体応用会議 (FMA-33), コープイン京都 (京都), 2016 年 5 月 25-28 日.

(3) 安部友啓, 森吉千佳子, 馬込栄輔, 黒岩芳弘, 花戸雄太, 田中宏志, 強誘電体  $\text{BiFeO}_3$  の精密電子密度解析, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (仙台), 2016 年 3 月 19-22 日.

(4) 水流大地, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 花戸雄太, 田中宏志, 酸素八面体を構成する金属イオンの価電子密度解析, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (仙台), 2016 年 3 月 19-22 日.

(5) 抜水一輝, 上野慎太郎, 中島光一, 熊田伸弘, 和田智志, 鈴木達, 打越哲郎, 目義雄, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 六方晶-正方晶 2 相共存粒子を用いた強磁場電気泳動法による (111) 配向チタン酸バリウムセラミックスの作製, 日本セラミックス協会 2016 年会, 早稲田大学西早稲田キャンパス (新宿区大久保), 2016 年 3 月 14-16 日.

(6) 坂本康直, 上野慎太郎, 中島光一, 和田智志, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, ソルボサーマル固化法による絶縁体/導電体ナノ複合セラミックスの作製とその誘電特性, 日本セラミックス協会 2016 年会, 早稲田大学西早稲田キャンパス (新宿区大久保), 2016 年 3 月 14-16 日.

(7) 竹田翔一, 安田智史, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 本多淳史, 井上徳之, 檜貝信一, 安藤陽, 希土類・マグネシウム置換したチタン酸バリウムの精密構造解析, 第 29 回日本放射光学会年会, 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト他 (柏), 2016 年 1 月 9-11 日.

(8) 黒岩芳弘, 酸化物強誘電体の極性構造歪みに関する放射光精密構造物性研究, 第 15 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 東北大学片平さくらホール (仙台), 2015 年 12 月 22 日.

(9) 深澤主樹, 上野慎太郎, 中島光一, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 和田智志, ソルボサーマル固化法によるアルカリニオブ系ナノ複合セラミックスの作製とその圧電特性, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜市開講記念会館 (横浜市), 2015 年 12 月 8-10 日.

(10) S. Wada, R. Iizuka, S. Ueno, K. Nakashima, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Piezoelectric Enhancement of New Bismuth-based Piezoelectric Materials with Pseudo-cubic Symmetry and Its Origin Based on Nano/Macro Complex-domain Configurations, The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-9), Guilin (China), November 4-7, 2015.

(11) 花戸雄太, 田中宏志, 水流大地, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $d_{xy}$  軌道は観測できるか?, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス (吹田), 2015 年 9 月 16-19 日.

(12) Z. Zhang, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Hanato, S. Kawamoto and H. Tanaka, Electrostatic Potential Study of  $\text{LiTaO}_3$  Ferroelectric by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス (吹田), 2015 年 9 月 16-19 日.

(13) 笠谷祐史, 出口潔, 鈴木祥一郎, 安藤陽, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, Sr を 5%Sn 置換した  $(\text{Sr}, \text{Sn})\text{TiO}_3$  の放射光粉末 X 線回折, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス (吹田), 2015 年 9 月 16-19 日.

- (14) 黒岩芳弘, ペロブスカイト型強誘電体の放射光精密構造物性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2015 年 9 月 13-16 日.
- (15) S. Wada, H. Kawashima, S. Ueno, K. Nakashima, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Dielectric and Piezoelectric Enhancement of Niobium Oxide-Coated Barium Titanate Nano-Complex Ceramics based on High-Density Strained Interfaces, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Jeju (Korea), August 30 - September 4, 2015.
- (16) S. Wada, H. Kawashima, Y. Hirose, S. Ueno, K. Nakashima, E. Magome, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Low Temperature Preparation of Barium Titanate-Based Nano-Complex Ceramics by Solvothermal Solidification Method and Their Dielectric and Piezoelectric Enhancement, 2015 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), Biopolis (Singapore), May 24-27, 2015.
- (17) 笠谷祐史, 出口 潔, 鈴木祥一郎, 安藤陽, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sn})\text{TiO}_3$  の放射光粉末 X 線回折, 第 32 回強誘電体応用会議 (FMA-32), コープイン京都 (京都), 2015 年 5 月 20-23 日.
- (18) 馬込栄輔, 黒岩芳弘, 森吉千佳子, 廣瀬吉進, 上野慎太郎, 中島光一, 和田智志,  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-KNbO}_3$  複合セラミックスの構造傾斜領域と誘電特性, 第 32 回強誘電体応用会議 (FMA-32), コープイン京都 (京都), 2015 年 5 月 20-23 日.
- (19) 廣瀬吉進, 上野慎太郎, 中島光一, 和田智志, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, ソルボサーマル固化法によるヘテロエピタキシャル界面を持つ種々のナノ複合セラミックスの作製とその誘電特性, 第 32 回強誘電体応用会議 (FMA-32), コープイン京都 (京都), 2015 年 5 月 20-23 日.
- (20) 川島秀人, 上野慎太郎, 中島光一, 和田智志, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 常誘電体/強誘電体ヘテロ界面に由来するチタン酸バリウムナノ複合セラミックスの誘電特性向上とその応用, 第 32 回強誘電体応用会議 (FMA-32), コープイン京都 (京都), 2015 年 5 月 20-23 日.
- (21) 川村翔人, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 河本智史, 谷口尚, 田中宏志, B サイトに Zr イオンを含むペロブスカイト型酸化物の相転移に関する構造物性研究, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス (新宿区大久保), 2015 年 3 月 21-24 日.
- (22) 笠谷祐史, 出口 潔, 鈴木祥一郎, 安藤陽, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sn})\text{TiO}_3$  の放射光粉末 X 線回折, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス (新宿区大久保), 2015 年 3 月 21-24 日.
- (23) Y. Kuroiwa, Valence Electron Density Study on Phase Transitions in Perovskite-type Ceramics by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Ceramics, FL (USA), January 26-29, 2015.
- (24) 黒岩芳弘, ペロブスカイト型強誘電体の価電子の空間分布と構造相転移, 大阪府立大学物理科学セミナー, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (堺), 2014 年 11 月 11 日.
- (25) 黒岩芳弘, ペロブスカイト型酸化物の価電子密度分布と極性格子歪み, 第 21 回山梨エレクトロセラミックスセミナー, 山梨大学情報メディア館 (甲府), 2014 年 11 月 4 日.
- (26) Y. Kuroiwa, D Valence Electron Distributions of Ferroactive ions in Perovskite Oxides and Polar Lattice Distortions, 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Riga (Latvia), September 29-October 2, 2014.
- (27) 藤井一郎, 鈴木哲平, 伊藤豊, 和田隆博, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 和田智志,  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$  系非鉛圧電セラミックスの作成, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島), 2014 年 9 月 9-11 日.
- (28) 河本智史, 田中宏志, 山本凌子, 川村翔人, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $\text{LaAlO}_3$  の MEM 価電子密度解析, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 (春日井市), 2014 年 9 月 7-10 日.
- (29) S. Kawamura, M. Yamada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Kawamoto, H. Tanaka and S. Wada, Electron Density Study of Ferroelectric Perovskite Nanopowders by using SXRD, The Summer School on Ferroelectricity (Future Ferroelectrics 2014), Hiroshima University (Higashihiroshima), August 20-22, 2014.
- (30) S. Takeda, S. Yasuda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai and A. Ando, Substitution Effects of Gd and Mg on Cubic Structure of Barium Titanate, The Summer School on Ferroelectricity (Future Ferroelectrics 2014), Hiroshima University (Higashihiroshima), August 20-22, 2014.
- (31) I. Fujii, T. Suzuki, Y. Ito, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Wada and T. Wada, Fabrication of Lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$  Piezoelectric Ceramics, 10th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), International Conference Center Hiroshima (Hiroshima), August 17-20, 2014.
- (32) E. Magome, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, H. Kawashima and S. Wada, Structural Study of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -coated  $\text{BaTiO}_3$  Nanocomposites

Ceramics by Synchrotron Radiation Powder Diffraction, 10th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), International Conference Center Hiroshima (Hiroshima), August 17-20, 2014.

(33) S. Takeda, S. Yasuda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai and A. Ando, Substitution Effects of Gd and Mg on Cubic Structure of BaTiO<sub>3</sub> by High Energy Synchrotron Radiation Powder Diffraction, 10th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), International Conference Center Hiroshima (Hiroshima), August 17-20, 2014.

(34) S. Kawamura, M. Yamada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Kawamoto, H. Tanaka and S. Wada, Electron Density Study of Ferroelectric Perovskite Nanopowders by SXRD, 10th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), International Conference Center Hiroshima (Hiroshima), August 17-20, 2014.

(35) H. Kasatani, S. Suzuki, A. Ando, Y. Nishihata, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and K. Deguchi, Study of Crystal Structure and Ferroelectric Phase Transition of Sn-doped SrTiO<sub>3</sub> by means of Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction and Sn:K-edge Transmission XAFS Study, 10th Japan - Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), International Conference Center Hiroshima (Hiroshima), August 17-20, 2014.

(36) Y. Kuroiwa, M. Yamada, E. Magome, C. Moriyoshi, H. Tanaka and S. Wada, Valence Electron Distributions in Ferroelectric Barium Titanate Nanopowders, XXIII Congress and General Assembly of the Int' l Union of Crystallogr. (IUCr 2014), Montréal (Canada), August 5-12, 2014.

(37) S. Takeda, S. Yasuda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai and A. Ando, Substitution Effects of Gd and Mg on Cubic Structure of Barium Titanate, XXIII Congress and General Assembly of the Int' l Union of Crystallogr. (IUCr 2014), Montréal (Canada), August 5-12, 2014.

(38) E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Sumitani, K. Ishiji and T. Okajima, Fabrication of Barium Titanate Based Ferroelectrics by Containerless Processing, XXIII Congress and General Assembly of the Int' l Union of Crystallogr. (IUCr 2014), Montréal (Canada), August 5-12, 2014.

(39) H. Kasatani, S. Suzuki, A. Ando, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and K. Deguchi, Structural Study of Ferroelectric Phase Transition of Sn-doped SrTiO<sub>3</sub>, XXIII Congress and

General Assembly of the Int' l Union of Crystallogr. (IUCr 2014), Montréal (Canada), August 5-12, 2014.

(40) S. Kawamura, E. Magome and Y. Kuroiwa, Visualization of Electron Density Distribution in Perovskite-type Crystals by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction, 2014 Japan-Korea Student Workshop, Hiroshima University (Higashihiroshima), July 11-13, 2014.

(41) D. Tsuru, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Visualization of Electric Conduction Path in Nonstoichiometric Layered Semiconductor Molybdenum Oxide  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, 2014 Japan-Korea Student Workshop, Hiroshima University (Higashihiroshima), July 11-13, 2014.

(42) 黒岩芳弘, 放射光 X 線回折による強誘電体の分極状態可視化, 岡山大学極限量子研究コア講演会, 岡山大学津島キャンパス (岡山), 2014 年 6 月 25 日.

(43) 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 後藤正人, (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> の立方晶相にみられる Bi オフセンター, 第 31 回強誘電体応用会議 (FMA-31), コープイン京都 (京都), 2014 年 5 月 28-31 日.

(44) 笠谷祐史, 出口潔, 鈴木祥一郎, 安藤 陽, 馬込栄輔, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, Sn ドープ SrTiO<sub>3</sub> の強誘電性と結晶構造, 第 31 回強誘電体応用会議 (FMA-31), コープイン京都 (京都), 2014 年 5 月 28-31 日.

〔図書〕 (計 1 件)

(1) 黒岩芳弘, 日本結晶学会出版, 日本の結晶学 (II) 一輝かしき発展一, 2014 年初版, pp. 71-72 (「ペロブスカイト型酸化物の結合状態と強誘電特性」を分筆).

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/xtalphys/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒岩 芳弘 (KUROIWA YOSHIHIRO)  
広島大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 40225280

### (2) 研究分担者

和田 智志 (WADA SATOSHI)  
山梨大学・総合研究部・教授  
研究者番号: 60240545