

巨大負熱膨張材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ の連続的な電荷移動転移の確認 Confirmation of Successive Intermetallic Charge Transfer Transition in Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$

酒井 雄樹^a, 東 正樹^b, 西久保 匠^b
Yuki Sakai^a, Masaki Azuma^b, Takumi Nishikubo^b

^a(公財)神奈川科学技術アカデミー, ^b東工大フロンティア材料研
^aKAST, ^bMSL, Tokyo Tech

BiNiO_3 ベースの負熱膨張材料では一次転移に起因する温度履歴が大きな問題となっている。 Bi を Sb で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ では、 Sb が持つ 3 価・5 価の電荷の自由度による温度履歴の解消が期待できる。本実験では、単位格子体積の連続した温度変化を細かい温度間隔で測定した粉末 X 線回折パターンから求め、 Sb 置換によって転移が 2 次的になること及び温度履歴が抑制されることを明らかにした。

キーワード： 負熱膨張材料、放射光 X 線回折、リートベルト解析

背景と研究目的：

温めると縮む負熱膨張材料は、構造材の熱膨張を相殺できるため、精密な位置決めが要求される半導体製造や光通信、精密光学機器などでの応用が期待されている。我々が発見した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ は、室温近傍で従来材料の 3 倍もの負の線熱膨張を示す[1]。この物質の母物質であるペロブスカイト BiNiO_3 は、 Bi が 3 価と 5 価に不均化した、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な価数状態を持つ。 Bi を 3 価しかとらない La で一部置換すると、昇温によって Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動がおこり、 $(\text{Bi},\text{La})^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の高温相に転移するようになる。 Ni^{2+} から Ni^{3+} の酸化に伴って、ペロブスカイト構造の骨格を造る Ni-O 結合が収縮するため、単位格子体積が約 3% 収縮する。この転移は一次だが、体積の大きい低温相と体積の小さい高温相が、温度に対して分率を変化しながら共存するため、重みをつけた平均単位格子体積が線型に減少する、負の熱膨張が起きる。この研究はキャノンとの共同で行われ、共願の特許が日、米、欧で成立している。また、 Ni を Fe^{3+} で置換した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ でも同様の負熱膨張を見いだしている[2]。 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ では熱膨張係数が $-198 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ にも達する。この化合物をビスフェノール型のエポキシ樹脂に分散、わずか 18% のフィラー添加で $80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ というエポキシの熱膨張をゼロに抑制することができることを示した。

上記の負熱膨張物質は、巨大な負の線熱膨張係数に加え、 La , Fe 濃度で負熱膨張が起きる温度域を自在にコントロールできる特徴がある一方で、一次転移に起因する、約 50K もの温度履歴が大きな問題である。最近 La^{3+} の代わりに Sb^{3+} , Sb^{5+} の電荷の自由度を持つ Sb で Bi を置換する物質探索を進め、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ では温度履歴が抑制される事を見いだした。ここでは Bi , Ni 間の電荷移動に Sb も関与しているため、転移が 2 次的になることで温度履歴が抑制されたと考えている。2016A で BL02B2 にて予備的な放射光 X 線粉末回折を行った。解析を進め、結晶構造を精密化した結果、ボンドバレンスサムの計算から低温相から高温相への転移に伴い電荷移動が起きている事を確認出来た。そこで、連続的な体積変化が起こる高温相の粉末回折パターンの温度変化を測定し、連続的な単位格子体積の変化を観察した。

実験：

測定には粉末試料を使用し、粉末試料は直径 0.1 mm のガラスキャピラリーに封入した。測定はデバイセラーカメラによって行い、検出器にはイメージングプレートを用いた。また、高温及び低温での測定をするため、窒素噴きつけ型の低温・高温装置を利用した。得られた回折パターンに対してリートベルト解析を行うことで、低温相と高温相の単位格子体積と分率、重みをつけた平均の単位格子体積を算出した。

結果および考察：

図 1 に $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{NiO}_3$ 粉末X線回折データのリートベルト解析で求めた低温相(青)と高温相(赤)の単位格子体積と分率、重みをつけた平均の単位格子体積(点線)の温度変化を示す。注目すべきは高温相の単位格子体積が昇温と共に減少していることで、これは2次的な、連続の電荷移動転移が起きていることを示す。このため、点線の様に、温度履歴のない負熱膨張を観測することができた。

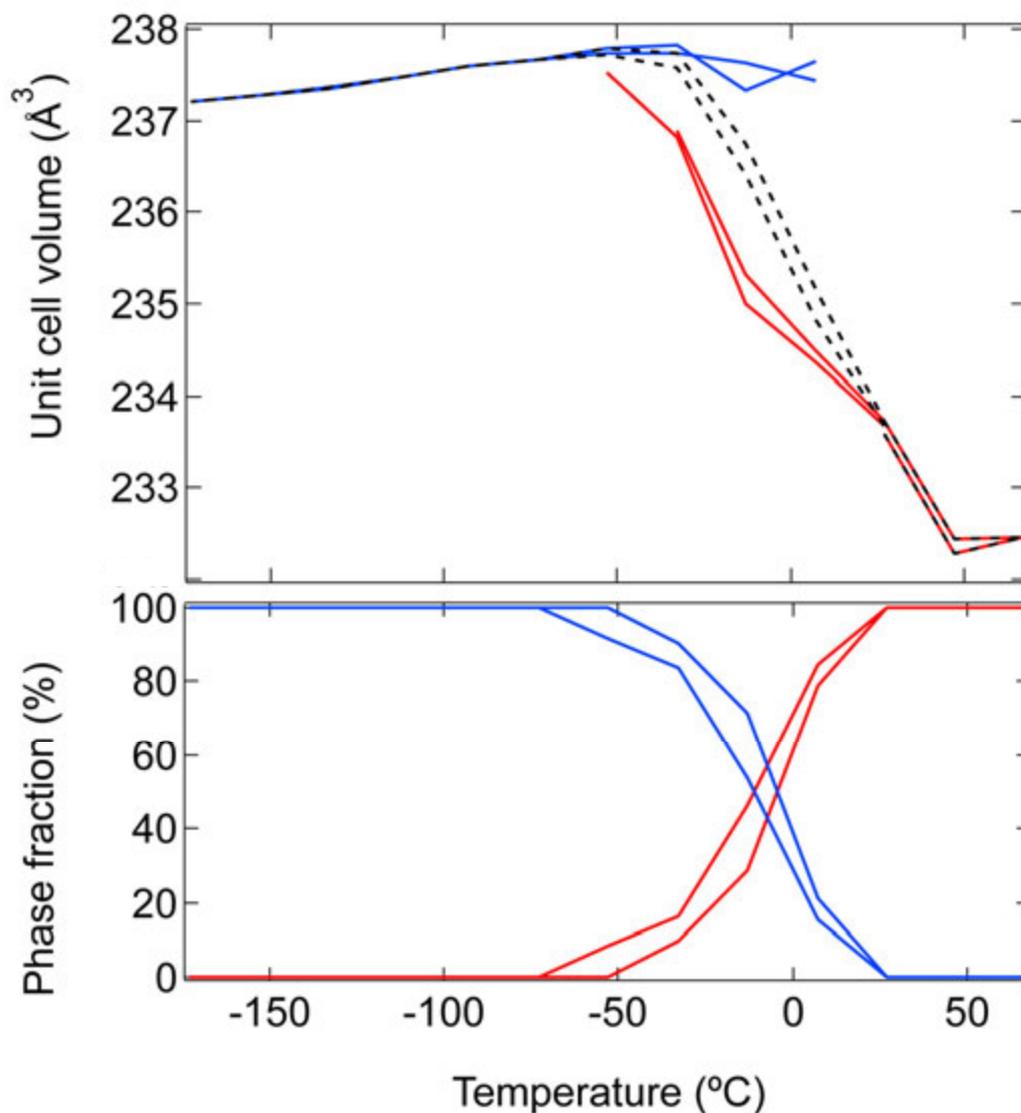


図 1. $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{NiO}_3$ の低温相(青)及び高温相(赤)の格子体積(上)及び体積分率(下)の温度変化。平均の単位格子体積(点線)は温度履歴のない負熱膨張を示す。

参考文献：

- [1] M. Azuma et al., *Nat. Commun.* **2**, 347 (2011).
- [2] K. Nabetani, M. Azuma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).