

新材料の“温めると縮む”効果、2つのメカニズムの同時発生で高まる

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の西久保匠大学院生、酒井雄樹特定助教、東正樹教授らの研究グループは、ニッケル酸ビスマス (BiNiO_3) と鉄酸ビスマス (BiFeO_3) の固溶体において、金属間電荷移動と極性-非極性転移という2つの異なるメカニズムが同時に起こることによって、温めると縮むという負熱膨張(用語4)が増強されることを発見した。

負熱膨張材料は、光通信や半導体製造装置など精密な位置決めが求められる局面で、構造物の熱膨張を打ち消した(キャンセルした)ゼロ熱膨張物質を作製するのに使われる。今回の成果は、特性がより安定した負熱膨張材料の設計につながると期待される。

研究成果は11月18日付で米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に掲載された。

本研究では、[参考文献1]と同じ固溶体について、鉄置換の量を増やした場合の結晶構造と電子状態の変化をさらに詳細に解析した。ニッケル酸ビスマスと鉄酸ビスマスの固溶体「 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 」を作成し、第二高調波発生(用語8)、大型放射光施設 SPring-8(用語9)のビームライン BL02B2での放射光 X線回折実験(用語10)、BL22XUでの放射光 X線全散乱データ PDF 解析(用語11)、そして BL09XUでの硬 X線光電子分光実験(用語12)を組み合わせて、解析を行った。

この解析の結果、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ (x は鉄置換量)では、ビスマスとニッケル間の電荷移動による負熱膨張のみが観測された。一方、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では、 PbTiO_3 と同様の、極性から非極性の結晶構造転移が電荷移動と同時に起こっており、そのために負熱膨張が増強されていることがわかった(図1)。

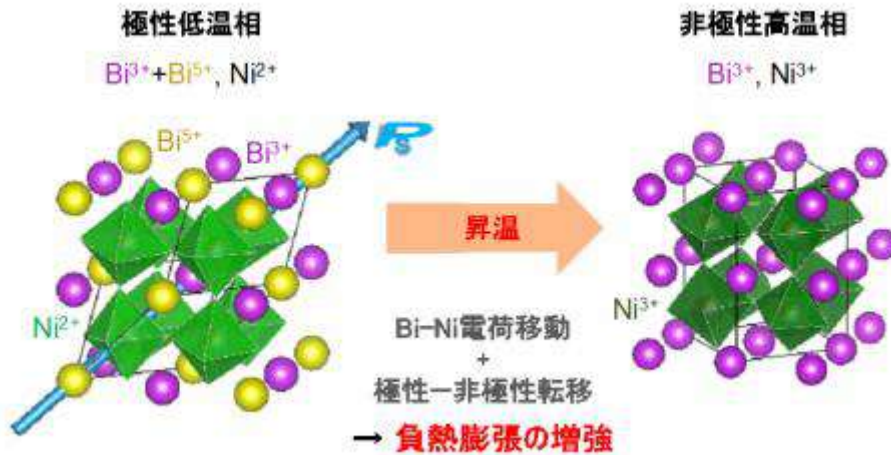


図 1 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱膨張メカニズム。 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では、サイト間電荷移動と極性-非極性転移が同時に起こることにより、負の熱膨張が増強される。

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の鉄置換では、低温で 2 価が安定なニッケルを、3 価が安定な鉄で置換するため、鉄置換量が増えるのに伴って、電荷移動に寄与する低温相の Ni^{2+} の量は減少する。このため、低温相から高温相へ変化する場合の体積収縮の割合は、 $x = 0.05$ で 2.8% であるのに対し、 $x = 0.15$ では 2.5% と減少する (図 2)。この減少ペースでいくと、 $x = 1.0$ では負熱膨張による体積収縮が消失することが予測される。しかし実際には、 $0.20 \leq x \leq 0.50$ では極性-非極性転移が電荷移動と同時に起こるため、負熱膨張が増強され、鉄置換量が増えなくても体積収縮は 2% と一定であった (図 2)。鉄置換量を変化させても体積収縮の割合が変化しないことは、負熱膨張材料の特性が安定することを意味する。

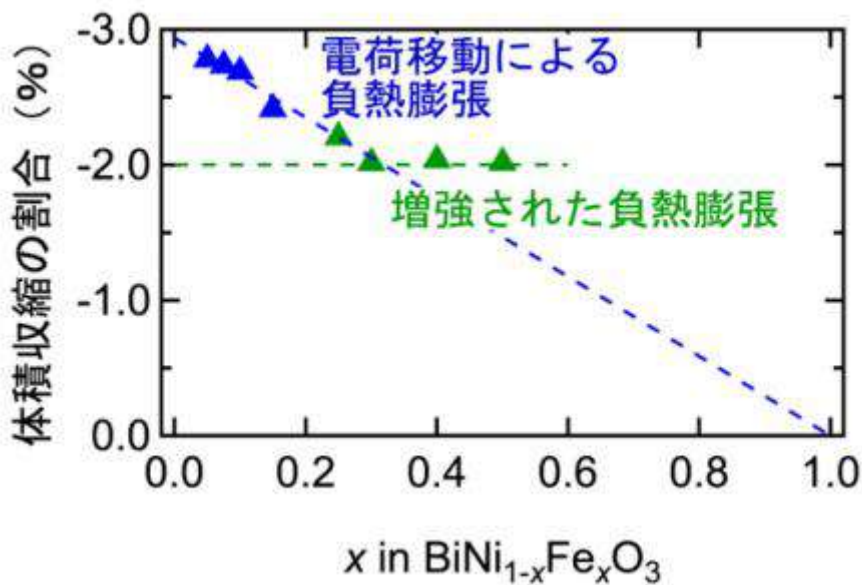


図 2 : 負熱膨張による体積収縮の割合。x は鉄置換量を示す。0.05 ≤ x ≤ 0.15 では、電荷移動による負熱膨張が起こるが、鉄置換に伴って体積収縮の割合が減少する。一方、0.20 ≤ x ≤ 0.50 では極性-非極性転移が同時に起こるため、負熱膨張が増強され、体積収縮の割合が一定になっている。

日文新闻发布全文 <https://www.qst.go.jp/site/press/35675.html>

文: JST 客观日本编辑部翻译整理