

巨大負熱膨張材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ の金属間電荷移動直接観察 Direct observation of Intermetallic Charge Transfer 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, 水牧仁一朗^c, 溝川貴司^d, 西久保 匠^b
Yuki Sakai^a, Masaki Azuma^b, Masaichiro Mizumaki^c, Takashi Mizokawa^d, 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,
^c(公財)高輝度光科学研究センター, ^d早稲田大学
^aKAST, ^bMSL, Tokyo Tech. ^cJASRI, ^dWaseda Univ.

BiNiO_3 ベースの負熱膨張材料は、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の低温相から $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の高温相への相転移で起きる Bi-Ni 間の電荷移動を利用したものである。本実験では、室温で低温相を取る BiNiO_3 と高温相を取る $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ の硬 X 線光電子分光のスペクトルを比べることで、Bi-Ni 間電荷移動の直接観察に成功した。

キーワード： 負熱膨張材料、硬 X 線光電子分光、電荷不均化

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。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[1]。 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。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 期で 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が示唆された。そこで、HAXPES を用いて Bi, Sb, Ni の価数の変化を分光学的に確かめた。

実験：

粉末試料と焼結体の両方で測定を行った。粉末試料はカーボンテープ上に薄く貼り付けることで測定し、焼結体はグローブボックス内でやすりがけを行った後に大気に触れないようにして装置に取り付けた。使用した X 線のエネルギーは 8 keV で、光電子検出角度は 80 度で固定して行った。また、今回の実験では中和銃は使用しなかった。

結果および考察：

図1はBiFeO₃、BiNiO₃、Bi_{0.9}Sb_{0.1}NiO₃の室温でのHAXPESスペクトルの比較である。Bi_{0.9}Sb_{0.1}NiO₃ではBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃で見ていたBi⁵⁺の成分が消え、Bi³⁺Fe³⁺O₃同様のスペクトル形状であることから、(Bi,Sb)³⁺Ni³⁺O₃へと転移していることが分かる。

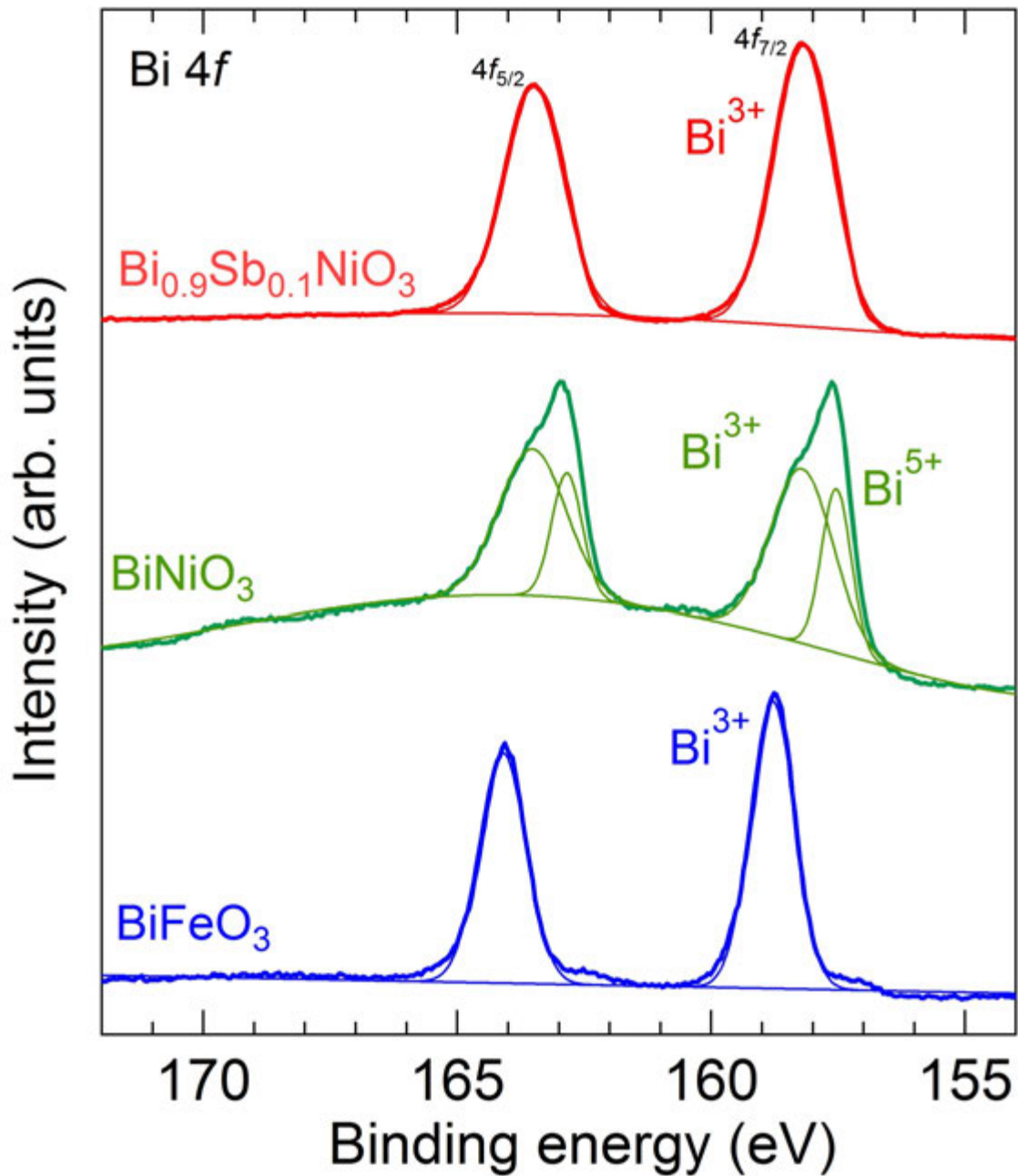


図1. BiFeO₃、BiNiO₃、Bi_{0.9}Sb_{0.1}NiO₃の室温でのHAXPESスペクトル。Bi_{0.9}Sb_{0.1}NiO₃はBi⁵⁺の成分を持たない(Bi,Sb)³⁺Ni³⁺O₃の価数状態を取っている。

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).