

ペロブスカイトBiNiO₃における サイト間電荷移動と巨大負の熱膨張

東京工業大学 応用セラミックス研究所
東 正樹

京都大学 化学研究所

島川 祐一

財団法人高輝度光科学研究センター

水牧 仁一朗

独立行政法人日本原子力研究開発機構

綿貫 徹

Abstract

BiNiO₃は、Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃という特徴的な価数状態を持つペロブスカイト酸化物である。圧力下の中性子粉末回折とX線吸収実験によって、加圧、または圧力下で昇温すると、ビスマスイオンとニッケルイオンの間で電荷移動を生じ、格子の収縮を伴った構造相転移を起こす事が明らかになった。ビスマスを一部ランタンで置換して高压相を安定化したBi_{0.95}La_{0.05}NiO₃は、常圧下の昇温によって体積と長さが減少する、負の熱膨張を示す。歪みゲージで測定した熱膨張係数は、 $\alpha_L = -82 \times 10^{-6}/K$ と、既存の負の熱膨張材料の3倍以上である。

1. はじめに

低温の水などのごくわずかな例外をのぞき、物質は加熱すると膨張する。ガラスのコップに熱湯を注ぐと割れるのは、内側のみが急激に膨張するためであるし、鉄道のレールの継ぎ目に隙間があいているのは、夏場に膨張したレールが曲がるのを防ぐためである。電車の乗り心地が多少悪いのは我慢できるが、光通信や半導体製造などの精密な位置決めが要求される場面では、わずかな熱膨張さえも致命的である。そこで、温めると収縮する、負の熱膨張率を持つ材料を組み合わせることで、ゼロ熱膨張材料を作る、という事が行われる。

負の熱膨張材料としては、ZrW₂O₈の様な、多面体構造ユニット間の角度が小さくなる事で収縮が起こる物質^[1]と、逆ペロブスカイト型マンガ窒化物等の、磁気転移に伴って体積が変化する物質^[2]が良く知られており、商品化もされている。後者に属する(Mn_{0.96}Fe_{0.04})₃(Zn_{0.5}Ge_{0.5})Nの $\alpha_L = (1/L)(\Delta L/\Delta T) = -25 \times 10^{-6}/K$ (1 K温度が上昇すると長さが 25×10^{-6} 縮む)が、本研究の時点では最大の負の線熱膨張係数であった^[2] (現在では、Mn₃(Zn_{0.55}Sn_{0.45})(N_{0.85}C_{0.10}B_{0.05})で $-30 \times 10^{-6}/K$ が

報告されている^[3])。本稿では、これらとは全く異なるメカニズムである、サイト間電荷移動によって負の熱膨張を示す新物質、Bi_{1-x}La_xNiO₃を紹介する^[4]。

2. ペロブスカイトBiNiO₃とサイト間電荷移動

BiNiO₃は、筆者が在籍していた京都大学化学研究所の大学院生だった石渡晋太郎氏が2002年に報告したペロブスカイト化合物である^[5]。図1(a)にBL02B2の放射光X線粉末回折実験で決定した結晶構造を示す。6 GPaの高压下で合成されるこの物質には、結晶学的に異なったサイトを占める2種類のビスマスイオンがあり、それらは柱状に秩序化している。精密化した陽イオン-陰イオン結合距離と配位数から陽イオンの価数を見積もる、ボンドバレンスサムという計算を行ったところ、2つのサイトのビスマスイオンはそれぞれ3価、5価であることが分かった。すなわち、BiNiO₃はBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃という特徴的な酸化状態を持つ。平均価数4価のビスマスが3価と5価に分かれているので、こうした状態を電荷不均化と呼ぶ。多くのペロブスカイト化合物ABO₃は、BO₆八面体が互い違いに傾くことによって斜方晶に歪み、単位格子が立方晶ペロブスカ

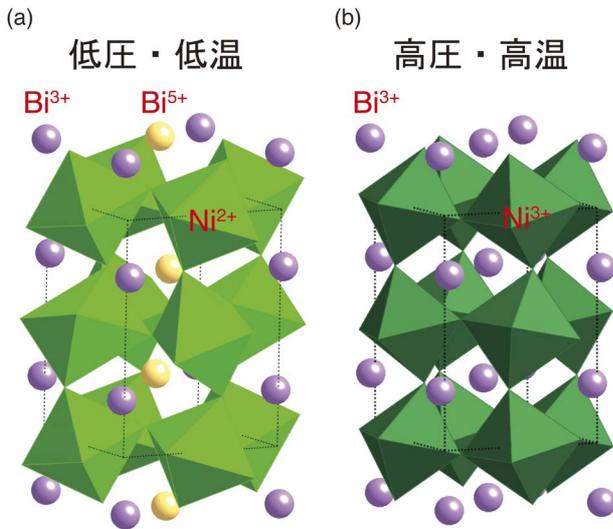
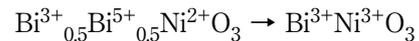


図1 BiNiO₃の低圧・低温相 (a) と高圧・高温相 (b) の結晶構造。常圧・室温ではBi³⁺とBi⁵⁺が秩序化したBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃だが、高圧・高温環境下ではビスマスイオンとニッケルイオンの間で電荷移動が起こり、Bi³⁺Ni³⁺O₃になっていることが分かる。

イトの $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ 倍 (aは立方晶ペロブスカイトの格子定数) になった、GdFeO₃型と呼ばれる超格子構造を持つ (図1 (b) 参照)。ここではAイオンの結晶学的サイトは1つしかない。ところがBiNiO₃では電荷不均化したビスマスのサイトが2つ必要なため、結晶構造はさらに三斜晶に歪んでいる。また、Ni²⁺を含む酸化物は電荷移動型絶縁体であるため、この物質は反強磁性絶縁体である。

BiNiO₃を加圧すると、約3.5 GPaで絶縁体から金属への転移が起こる。BL10XUで行った放射光X線回折実験の結果から、高圧金属相はGdFeO₃型の構造を持っており、Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}の不均化が解けていることが示唆された^[6]。しかしながら、少量の試料を用いるダイヤモンドアンビルセルの実験では、酸素位置を決定してボンドバレンスサムを計算するだけの高精度のデータを収集することはできず、高圧相がBi⁴⁺Ni²⁺O₃なのか、Bi³⁺Ni³⁺O₃なのかは不明であった。この謎を解くため、ラザフォードアップルトン研究所の中性子施設ISISのビームラインPEARLで、パリーエジンバラプレスを用いた圧力下のTOF粉末中性子回折実験を行った^[7]。図2 (a) に回折パターンの一部を示す。常圧では $d=2.8$ Å付近に5本のメインピークが観察される。これは三斜晶相の特徴で、2つのビスマスサイトがあることに対応している。絶縁体から金属に転移する3.5 GPa

以上ではメインピークが3本で、斜方晶のGdFeO₃型構造への変化が起こっていることが分かる。リートベルド解析で精密化した結晶パラメータからボンドバレンスサムを計算し、ビスマス、ニッケルの価数を見積もったところ、高圧相の酸化状態はBi³⁺Ni³⁺O₃であることが分かった。これは、Bi⁵⁺とNi²⁺の間で電荷のやりとり、すなわち圧力誘起サイト間電荷移動が起こったことを示している。絶縁体-金属転移の起源は



と表される酸化状態の変化だったのである。単位格子の体積を圧力の関数としてプロットすると、図2 (c) のように、高圧相への転移に伴って体積が2.5%不連続に減少していることが分かる。これは、Niの価数が増えることで、ペロブスカイト構造の骨格を作るNi-O距離が縮むためであると理解できる。

同様のサイト間電荷移動が温度変化で起こる事が、京都大学化学研究所のLongらによって、Aサイト秩序型ペロブスカイトと呼ばれるLaCu₃Fe₄O₁₂で見いだされている^[8]。BL02B2での粉末構造解析とメスバウアー分光による研究の結果、この物質は室温では異常高原子価状態であるCu³⁺を含むLaCu³⁺₃Fe³⁺₄O₁₂の酸化状態を持つが、昇温すると393 Kで銅イオンと鉄イオンの間で電荷移動が起こり、LaCu²⁺₃Fe^{3.75+}₄O₁₂に転移することが明らかに

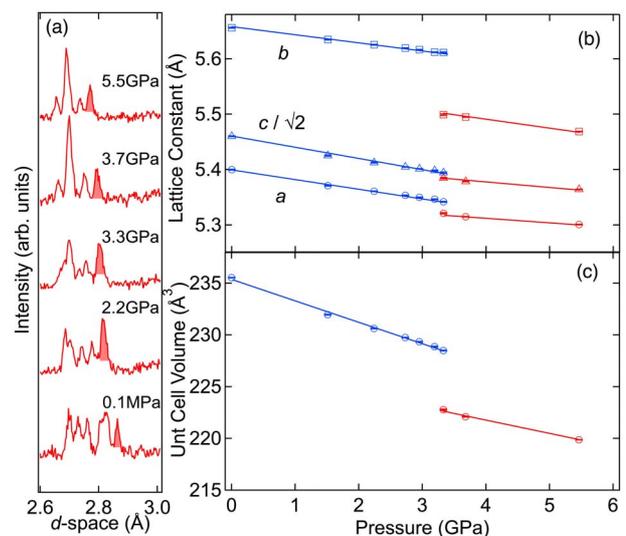


図2 BiNiO₃の圧力下中性子粉末回折パターンの一部 (a) と、格子定数 (b)、単位胞体積 (c) の圧力依存性。3.3 GPaで不連続な格子の収縮が起こっている事が分かる。(a) の影をつけたピークは、圧力マーカーとして用いた鉛からの回折線。

なった。ここでもFe-O結合の収縮に伴って約1%の不連続な体積収縮が観測される。また、絶縁体-金属転移と反強磁性-常磁性転移という電子状態の大きな変化が起こる、興味深い物質である。最近になって、愛媛大学の山田らによって、 La^{3+} を Sr^{2+} で置換すると、この温度誘起の格子収縮がなだらかに起こるようになり、200 Kから230 Kの温度範囲で、 $-23 \times 10^{-6}/\text{K}$ という、マンガン窒化物逆ペロブスカイトに迫る負の線熱膨張係数(ただし、格子定数から算出された値で、実測値ではない)が観測されることが示された^[9]。詳しくは本年度の利用者情報3号を参照されたい^[10]。

それでは $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ を加熱するとどうなるのだろうか。ビスマスの電荷不均化が融け、高压相と同じ $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ となることが期待される。残念ながら常圧下では BiNiO_3 はこうした相転移を起こすことなく、約500 Kから酸素の離脱を起こして分解してしまうため、圧力下での測定を行った。図3は1.8 GPaの圧力下での粉末中性子回折実験から求めた、格子定数と単位格子体積の温度変化である。昇温に伴って格子は膨張するが、500 K近傍で3.4%の不連続な体積収縮を起こす。この値は、常圧相から高压相への変化の際の体積収縮と同程度で、高温相が $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ であることを示唆している。ニッケル

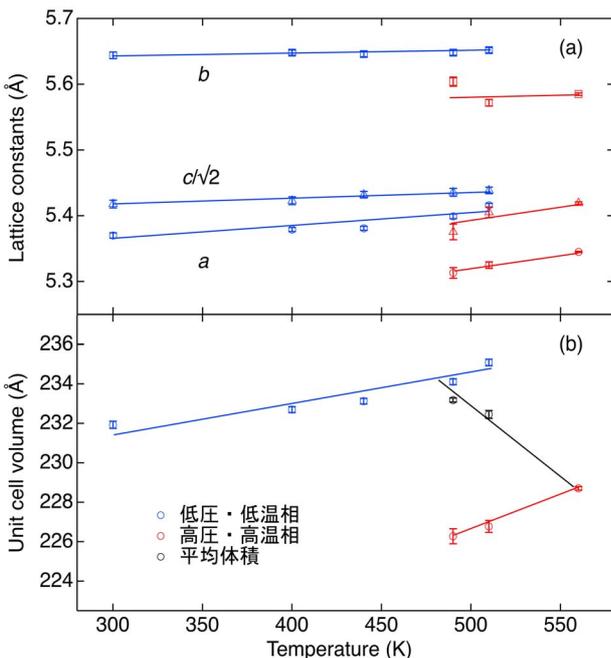


図3 BiNiO_3 の1.8 GPaでの格子定数(a)と単位胞体積(b)の温度依存性。

イオンの価数変化は、BL39XUで圧力下のX線吸収実験を行う事で確認した^[3, 11]。図4はダイヤモンドアンビルセルを用い、加圧下の高温条件下で行ったNi-K端近傍のX線吸収スペクトルと、吸収端エネルギーの温度変化である。2.3 GPa、3.0 GPaでは昇温によって吸収端の高エネルギーへのシフトが観測され、 Ni^{2+} から Ni^{3+} への価数変化が起こっていることが分かる。構造解析とX線吸収の結果を圧力-温度相図にまとめたのが図5である。 $\text{Bi}^{3+}_{0.3}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ と $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の相境界が負の傾きを持っているため、密度の高い高压相が昇温によっても現れる。この相境界を低圧-低温側へシフトすることができれば、常圧下での昇温によって格子が収縮する、負の熱膨張を観測できると期待される。

3. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ の巨大負の熱膨張

高温・高压相の安定化はBiを一部Laで置換することで可能で、常圧下での昇温によって転移を生じる様になる^[6]。これは、3価しか取り得ないランタンイオンがビスマスのサイトを置換することで、 Bi^{3+} と Bi^{5+} への不均化が抑制されたためだと理解できる。

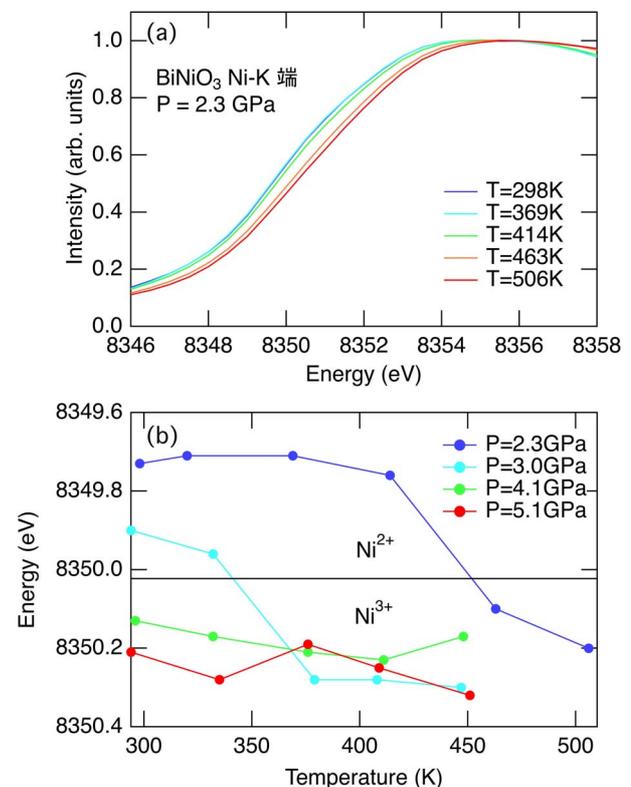


図4 BiNiO_3 のNi-k端近傍のX線吸収スペクトル (a) と、吸収端エネルギーの各圧力での温度変化 (b)。

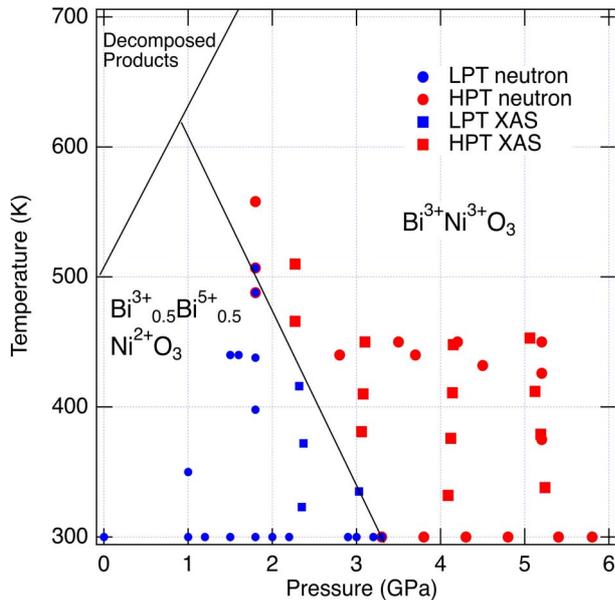


図5 中性子粉末回折とX線吸収実験で決定した、 BiNiO_3 の圧力-温度相図。相境界が負の傾きを持っているため、高密度の高圧相が圧力下の昇温でも出現する。常圧下、500 K以上では分解する。

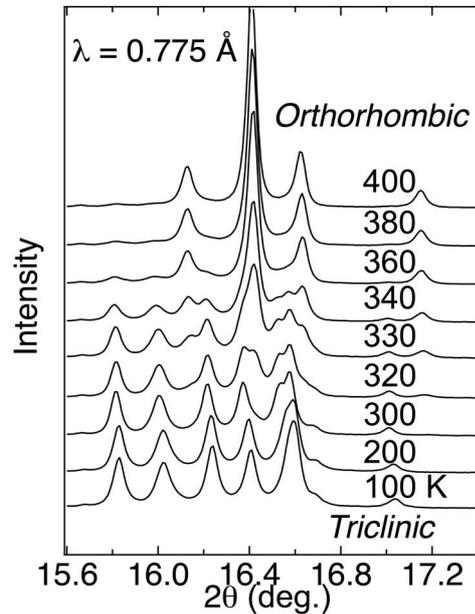


図6 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ の放射光X線粉末回折パターンの一部。電荷不均化の融解に対応する、温度誘起の三斜晶-斜方晶構造転移が起きていることが分かる。

図6は $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ の粉末X線回折パターンの温度依存性である。低温では5本のメインピークが観察されており、ピスマスが不均化した三斜晶だが、室温以上では斜方晶の $(\text{Bi,La})^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へと転移している様子が見取れる。このデータから単位胞体積を求め、その温度依存性をプロットしたのが図7 (a)である。三斜晶から斜方晶への変化に伴って、2.9%の体積収縮が起きていることが分かる。低温相と高温相は約50 Kの温度範囲に渡って共存しているので、この温度範囲では見かけの体積が連続的に収縮する、負の熱膨張と呼ぶべき現象が期待される。リートベルド解析で低温相と高温相の分率を見積り、重みをつけた平均の体積を計算すると、直線的に変化しており、その体積熱膨張係数は $\alpha_V = -413 \times 10^{-6}/\text{K}$ と見積もられる。線熱膨張係数はこの値の1/3なので、 $\alpha_L = -137 \times 10^{-6}/\text{K}$ と期待される。ここでは格子定数変化というミクロな変化から熱膨張係数を見積もったが、試料長さの温度変化は、歪みゲージを用いてマクロに測定することができる。こうして測った実際の試料長さの温度変化を図7 (b)に示す。100 Kから昇温すると、まずは長さが増大する正の熱膨張が観察されるが、280 K以上では試料長さは減少に転じる。320 Kから400 Kの間の変化率は $-82 \times 10^{-6}/\text{K}$ で、これは結晶学的に期待された値よりはやや小さいものの、既存材料の3倍以上の大

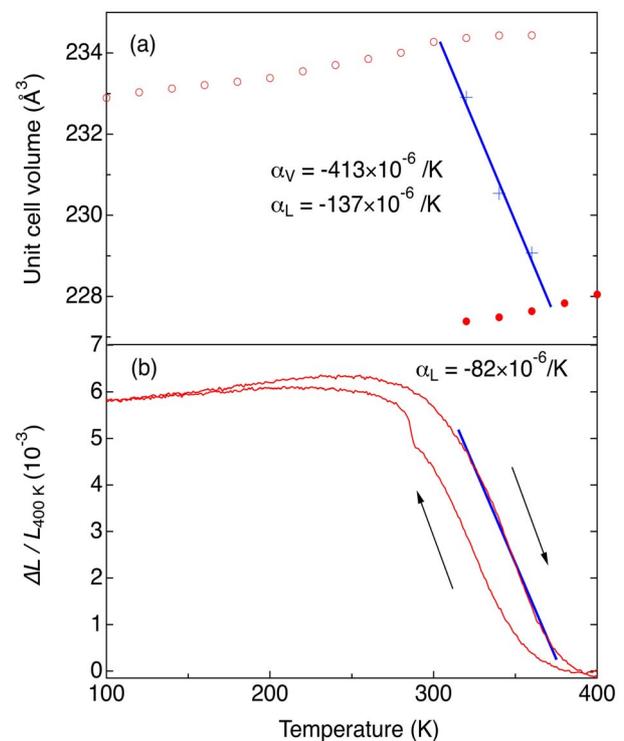


図7 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ の単位胞体積の温度変化 (a) と、歪みゲージで測定した基準温度400 Kの線熱膨張 (b)。+記号は、リートベルド解析で求めた低温相、高温相の分率を用いて重みをつけた平均体積。2相が分率を変化させながら徐々に転移していくことで巨大な負の熱膨張が起きている。

きさである。また、ランタンによるビスマスの置換量を調節することで、負の熱膨張が現れる温度域を自由にコントロールできるという特長もある。

4. おわりに

$-82 \times 10^{-6}/\text{K}$ という負の熱膨張率を持つ $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ は、エンジニアリングプラスチックの熱膨張を補償するのに使えると期待される。例えばポリカーボネートの熱膨張係数は $70 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるので、同程度の体積の $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ を添加すれば熱膨張係数をゼロにできるし、ポリベンゾイミダゾールに至っては熱膨張係数が $23 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるから、約1/4の $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ 添加でゼロ熱膨張を実現できる。一方で昇温と高温で履歴を持つ、という問題もある。これは転移が一次であることに起因しているので、実用化のためにはリラクサー的な二次転移に変化させる材料開発が必要である。

高压下合成される微量の粉末試料を用いての精密構造解析、圧力誘起構造相転移の観察、X線吸収による価数変化の直接観察など、この一連の研究はSPring-8の放射光無しにはあり得なかった。元々は圧力下での電荷不均化の融解を観察したい、という純粋な学術的興味で始まった研究であるが、思いがけず負の熱膨張という機能性への発展を楽しむことができ、幸運であった。

謝辞

本研究は、京都大学化学研究所の石渡晋太郎博士（現東京大学大学院工学研究科特任准教授）、陳威廷博士、関隼人氏、Michal Czapski氏、Smirnova Olga博士、岡研吾博士（現東京工業大学応用セラミックス研究所特任助教）、高野幹夫教授（現京都大学物質-材料統合システム拠点教授）、広島大学大学院理学研究科の石松直樹助教、高輝度光科学研究センターの河村直己副主幹研究員、ラザフォードアップルトン研究所のMatthew G. Tucker博士、エジンバラ大学のJ. Paul Attfield教授との共同研究です。

本研究の一部は、内閣府・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」（代表・東正樹東京工業大学教授）、文部科学省・科学研究費補助金・特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」（代表・川村光大阪大学教授）、文部科学省・科学研究費補助金・学術創成研究「物質新機能開発戦略として

の精密固体化学」（代表・島川祐一京都大学教授）、元素戦略プロジェクト「圧電フロンティア開拓のためのバリウム系新規巨大圧電材料の創成」（代表・和田智志山梨大学教授）、独立行政法人科学技術振興機構・「戦略的国際科学技術協力推進事業：日英研究協力「極限条件を用いた新規機能性酸化物の探索」（代表・島川祐一京都大学教授、J. P. Attfieldエジンバラ大学教授）」の援助を受けて行いました。また、本稿で用いた粉末X線回折データはSPring-8 BL02B2（課題番号2003A0474）で、X線吸収スペクトルはBL39XU（課題番号2008A1283）において得られました。謹んで御礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt and A. W. Sleight: *Science* **272** (1996) 90-92.
- [2] K. Takenaka and H. Takagi: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 261902-1-3.
- [3] T. Hamada and K. Takenaka: *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 07E309-1-3.
- [4] M. Azuma et al.: *Nature Commun.* **2** (2011) 347-1-5.
- [5] S. Ishiwata et al.: *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 3733-3737.
- [6] S. Ishiwata et al.: *Phys. Rev. B* **72** (2005) 045104-1-7.
- [7] M. Azuma et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 14433-14436.
- [8] Y. Long et al.: *Nature* **458** (2009) 60-63.
- [9] I. Yamada et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 6579-6582.
- [10] 山田幾也: SPring-8利用者情報 **16** (2011) 186-190.
- [11] M. Mizumaki et al.: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 233104-1-4.

東 正樹 AZUMA Masaki

東京工業大学 応用セラミックス研究所
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
TEL : 045-924-5315
e-mail : mazuma@msl.titech.ac.jp

島川 祐一 SHIMAKAWA Yuichi

京都大学 化学研究所
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
TEL : 0774-38-3110
e-mail : shimak@scl.kyoto-u.ac.jp

水牧 仁一朗 MIZUMAKI Masaichiro

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-0802

e-mail : mizumaki@spring8.or.jp

綿貫 徹 WATANUKI Tetsu

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-2632

e-mail : wata@spring8.or.jp