

放射光で解き明かすサイト間電荷移動誘起巨大負熱膨張

岡 研吾

中央大学理工学部応用化学科 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

東 正樹

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 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259

要旨

放射光を用いた回折実験や、X線吸収、光電子分光などの分光手法は、結晶構造の微小な変化の検出や、イオンの価数の決定に欠かせない。2011年に報告した $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ における巨大負熱膨張は、3価と5価に不均化したBiと2価のNiの間で昇温による電荷移動が起こり、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化に伴いNi-O結合が収縮する事が起源である。Biの電荷不均化解消による結晶構造変化の検出と、ポンドバレンスサム計算による価数見積のためには、高分解能、かつ重元素のビスマスを含んでいても強度の信頼性が高い、透過配置での放射光粉末回折実験が非常に有効であった。さらに、負熱膨張の鍵である価数変化を直接的に観察するには、放射光を用いた元素選択的な分光測定が不可欠である。本稿では、 BiNiO_3 をベースとした巨大負熱膨張材料と、放射光X線吸収分光法を用いて解明してきたそのメカニズムについて紹介する。

1. はじめに

原子振動の非調和性に起因する熱膨張は、気体、液体、固体の別を問わない物質の基本的性質である。熱膨張の大きさは線熱膨張係数 α_L (dL/dT) もしくは体積熱膨張係数 α_V (dV/dT) で表され、 $\alpha_V = 3\alpha_L$ の関係が成り立つ。例えば、純鉄の線熱膨張係数 α_L は $11.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるから、10 cm の鉄の棒は、1 K の昇温で $1.16 \mu\text{m}$ 膨張する。技術の発展により高精度化の著しい光通信や半導体製造産業などの精密な位置決めが要求される場面では、わずかな温度変化さえも問題になる。また、熱膨張の大きさが物質によって大きく異なっているのも厄介である。プラスチックの線熱膨張係数は $100 \times 10^{-6}/\text{K}$ 程度である一方、強固な共有結合やイオン結合を持つセラミックスの熱膨張係数は数 $10^{-6}/\text{K}$ 程度と小さい。熱膨張率の異なる材料を接合した場合、温度変化によって接合部分に発生する応力により、反りや割れなどの問題が起こってしまう。これらの問題を解決するために、熱膨張を制御する技術の確立が強く求められている。

近年、熱膨張の問題を解決するために、温めると縮む負熱膨張現象が大きな注目を集めている。負熱膨張で正の熱膨張を相殺することにより、材料全体の熱膨張を制御し、ゼロ熱膨張材料までも実現することが可能である。実際に、ガスレンジやIHヒーターのトッププレートとして用いられる低熱膨張材料の結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を主成分とするガラスマトリックス中に、結晶構造の異方性に起因する小さな負の熱膨張を示す β -ユークリプタイトと呼ばれるセラミックス、 LiAlSiO_4 の微結晶を析出させたものである¹⁾。また、 ZrW_2O_8 は、0.3~1350 K

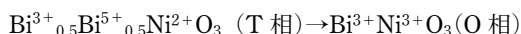
の非常に広い温度範囲で直線的に体積が収縮する、代表的な負熱膨張材料として知られている²⁾。 β - LiAlSiO_4 、 ZrW_2O_8 の負熱膨張は、結合の異方性や多面体構造ユニット間の角度の変化など結晶構造の特徴に由来し、線熱膨張係数は数 $10^{-6}/\text{K}$ 程度である。もともと熱膨張が小さいガラスに対しては、これらの材料でも、正の熱膨張を抑制できる。しかしながら、線熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 程度の金属や、 $100 \times 10^{-6}/\text{K}$ 程度の樹脂をホスト剤にした、加工が容易で機械的特性に優れたゼロ熱膨張複合体を実現するためには、より大きな負熱膨張を示す物質が求められる^{3,4)}。

2000年代に入ってから、体積が大きく収縮する相転移現象を応用するアプローチにより、従来材料を凌駕する第二世代の負熱膨張物質が発見されている。2005年に、竹中らによって、磁気体積効果により体積が収縮する逆ペロプスカイト型マンガン窒化物を用いた負熱膨張物質が報告された⁵⁾。急峻な体積収縮が起こることは以前から知られていたが、組成を制御し、相転移を広い温度範囲でなだらかに起こすことによって、 $\alpha_L = -30 \times 10^{-6}/\text{K}$ の巨大負熱膨張を室温付近で実現している。Chenらも、 PbTiO_3 の強誘電転移に伴う体積収縮を利用し、同様に組成を制御することにより、負熱膨張特性を自在にコントロールすることに成功している⁶⁾。

次世代の巨大負熱膨張材料に注目が集まる中、我々の研究グループは、 BiNiO_3 の電荷移動現象に伴う大きな体積収縮を利用し、従来材料を凌駕する負熱膨張の実現に成功した。本稿では、 BiNiO_3 をベースとした材料の巨大負熱膨張と、そして放射光を用いて明らかにしてきたそのメカニズムについて紹介する。

2. ペロブスカイト BiNiO₃ の 圧力誘起電荷移動転移

巨大負の熱膨張材料のベースとなる BiNiO₃ は、石渡らが2002年に高压法を用いて初めて合成したペロブスカイト酸化物である⁷⁾。SPring-8 BL02B2 ビームラインで行った放射光 X 線回折 (SXRD) 実験より決定した、常圧室温での結晶構造を Fig. 1(a) に示す。この物質の結晶学的な特徴は、対称性が三斜晶 (T 相) と低く、2つの Bi サイトが存在していることである。二種類の Bi は柱状に秩序化して存在している。リートベルト解析で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 (BVS) という計算を行ったところ、2つのサイトの Bi イオンはそれぞれ 3 価、5 価であると示された。すなわち、BiNiO₃ は常圧室温では Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ という特徴的な酸化状態を持つ。これは、Bi が 6s 軌道に電子を持つことに由来し、しばしばバレンススキッパーとして称されるように、Bi³⁺ (6s²) と Bi⁵⁺ (6s⁰) が安定で、Bi⁴⁺ (6s¹) は不安定である、というビスマスの特性による。そして、BiNiO₃ は高压下で絶縁体-金属相転移を起こすことから、英国の中性子施設 ISIS の PEARL ビームラインで、圧力下の粉末中性子回折実験を行い、高压下での結晶構造を調べたところ、Fig. 1(b) に示す GdFeO₃ 型の斜方晶ペロブスカイト (O 相) に構造相転移していることがわかった⁸⁾。この結晶構造中には Bi は 1 サイトのみしか存在せず、BVS の結果から、Bi³⁺ Ni³⁺O₃ の価数状態が示された。つまり高压下では Bi の電荷不均化が解け、Bi と Ni の間で



という式で表される、圧力誘起サイト間電荷移動が起こっていることを示している。BVS は経験的なパラメーター

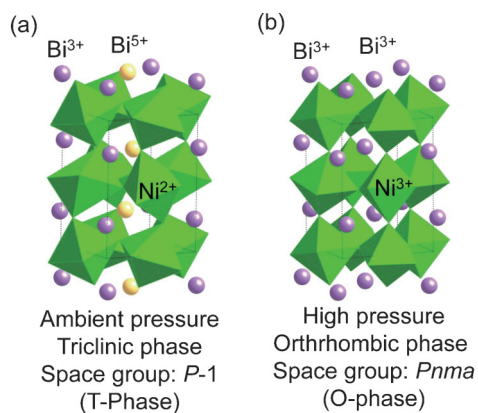


Fig. 1 (Color online) The crystal structures of (a) triclinic and (b) orthorhombic phases of BiNiO₃. The unit cell is $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$, in which a represents the lattice parameter of a cubic perovskite.

から価数を推定する手法であり、直接価数変化を観測しているとは言いがたい。そこで、SPring-8 BL39XU でダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力下放射光 X 線吸収分光 (XAS) 実験を透過配置で行った⁹⁾。その結果、T 相から O 相への構造相転移に伴う Bi *L* 吸収端スペクトルの変化と、Ni の 2 価から 3 価への変化を示す Ni *K* 吸収端のシフトを直接観測し、Bi と Ni の間で圧力誘起サイト間電荷移動が起こっていることを確かめた。

このサイト間電荷移動による価数状態の変化が、巨大負熱膨張の鍵となる。Ni の価数が 2 価 (T 相) から 3 価 (O 相) に増大することに対応し、ペロブスカイト構造の骨格を作っている Ni-O 結合が縮むため、両者の間では約 2.2% もの巨大な体積の収縮が起きる。昇温によって、サイト間電荷移動誘起構造相転移がなだらかに起これば、それが負の熱膨張として観測される。しかし、残念ながら、常圧での昇温では相転移を起こす前に 500 K 以上の温度で試料が分解してしまう。BiNiO₃ は高压高温条件下で得られる準安定相であるため、比較的低温で分解してしまうと考えられる。それではどうやって負の熱膨張を実現するか。その指針を示したのが、高压下での中性子回折実験および放射光 XAS 実験で決定された BiNiO₃ の圧力温度相図 (Fig. 2) である。体積の大きな T 相と体積の小さな O 相の相境界が負の傾きを持っているため、1.8 GPa の圧力下では、昇温によってサイト間電荷移動が起こっている。つまり、何らかの化学置換によってこの相境界を低压-低温側へシフトすることができれば、昇温によって格子が収縮する、負熱膨張を観測できると期待できる。

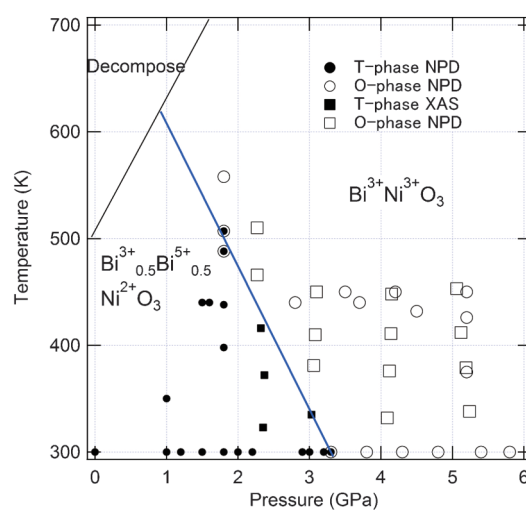


Fig. 2 (Color online) The pressure-temperature phase diagram for BiNiO₃ determined by neutron powder diffraction (NPD) and synchrotron X-ray absorption (XAS) techniques. The blue line represents the phase boundary between T and O phases.

3. Bi_{1-x}La_xNiO₃ の巨大負熱膨張

BiNiO₃ の Bi を一部 La で置換した Bi_{1-x}La_xNiO₃ (BLNO) では、常圧下での昇温によって Bi と Ni 間でサイト間電荷移動転移を生じるようになる^{10,11})。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、Bi³⁺ と Bi⁵⁺ への不均化が抑制されたためだと理解できる。Fig. 3(a) は Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ の SXR D 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、ビスマスが不均化した T 相だが、室温以上では二相共存領域を経て、O 相の (Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃ へと転移している様子を見て取れる。このデータから単位格子体積を求め、その温度依存性をプロットしたのが Fig. 3(b) である。T 相から O 相への変化に伴って、2.9% の体積収縮が起きていることがわかる。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ため、この温度範囲では、リートベルト解析で見積もった両相の分率の重みを付けた平均体積が連続的に収縮する、負熱膨張が観測される。傾きから見積もられる熱膨張係数は、 $\alpha_V = -413 \times 10^{-6}/K$ および $\alpha_L = -137 \times 10^{-6}/K$ と、樹脂の熱膨張に匹敵する大きさである。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、試料片長さの温度変化は、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 Fig. 3(c) 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測されるが、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 $-82 \times 10^{-6}/K$ 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、既存材料では最大の負熱膨張を示す Mn₃(Zn_{0.55}Sn_{0.45})

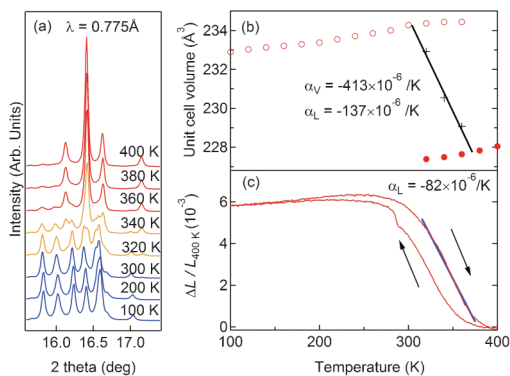


Fig. 3 (Color online) (a) Temperature dependence of SXR D patterns of Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ indicating temperature induced phase transition from T to O phases. (b) Temperature dependence of the unit cell volumes of T and O phases drawn as open and closed circles on heating. The crosses show the weighted average volume in the transition region. Thermal expansion coefficients over the linear regions are indicated. (c) The dilatometric linear thermal expansion of Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ on heating and cooling showing a 30 K temperature hysteresis.

(N_{0.85}C_{0.10}B_{0.05})¹²)の $-30 \times 10^{-6}/K$ の約 3 倍の大きさである。しかし、昇温時と降温時の間に一次転移に由来する約 30 K の温度履歴が存在することが応用上の大きな問題となっていた。

La の置換量を調整した試料の負熱膨張の起源を実験的に確認するため、フランス ILL D2B, D1B ビームラインにて中性子回折、そして SPring-8 BL01B1 ビームラインにて透過配置で Ni K 吸収端の XAS を行った¹³)。BLNO の $x=0.05, 0.10, 0.20$ の中性子回折パターンリートベルト解析の結果から求めた BVS は、T 相の (Bi, La)³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ および O 相の (Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃ という価数状態を示した。Fig. 4 にリートベルト解析から求めた T 相と O 相の格子体積、および相分率と重みを付けた平均格子体積を示す。La 置換量が増えるにつれ、負熱膨張を示す温度は低温に、そして転移温度幅は広くなることを見いだした。 $x=0.20$ まで置換量が増えると、T 相と O 相の相分率は温度に対してほぼ一定となり、負熱膨張は示さなくなった。Fig. 5 に 10 K での $x=0.05$ の Ni K 吸収端 XANES スペクトルと、10 K から 498 K までの吸収端エネルギーの温度変化を示す。吸収端エネルギーのシフトから、Ni の価数の変化が直接的に見て取れる。 $x=0.05, 0.10$ では温度変化に対して、サイト間電荷移動が起こるため、Ni の価数の増大に伴い、吸収端が高エネルギー側にシフトしている。また、昇温過程と降温過程の変化から、

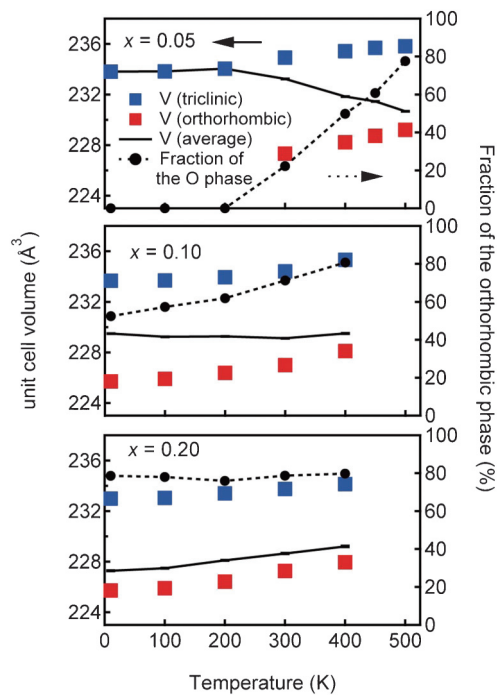


Fig. 4 (Color online) Temperature dependences of the unit cell volumes of the T and O phases, the phase fraction of the orthorhombic phase, and the weighted average volume of BLNO with $x=0.05, 0.10$, and 0.20 determined by NPD technique.

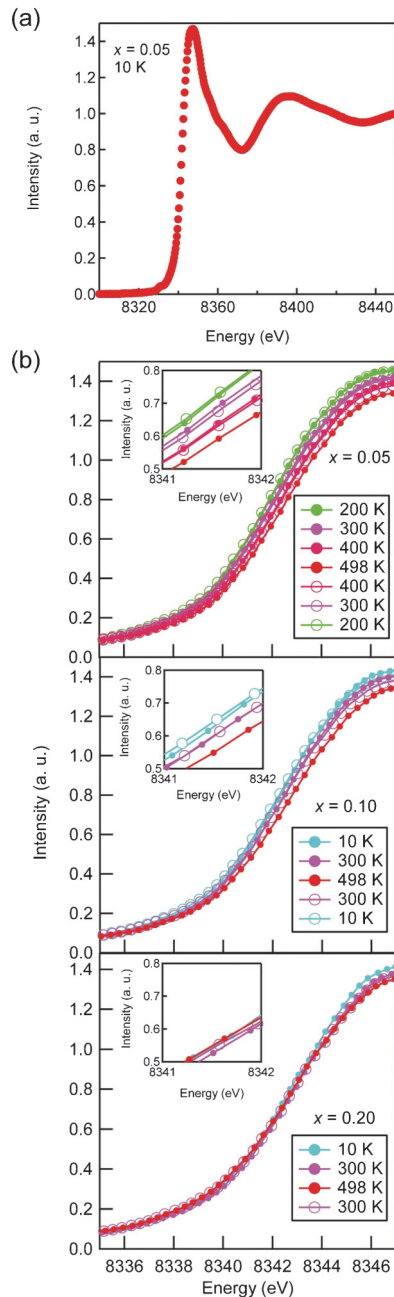


Fig. 5 (Color online) (a) XAS spectra for $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ at 10 K. (b) Temperature dependence around the Ni K -edge for BLNO with $x=0.05, 0.10,$ and 0.20 . Insets show magnified views. Solid and open circles represent heating and cooling processes, respectively.

Ni の価数変化が可逆的であることもわかる。吸収端エネルギーの変化にも温度履歴が存在し、バルクの熱膨張の振る舞いと一致していた。一方、 $x=0.20$ では T 相と O 相の分率は温度変化しないため、吸収端のシフトは見られなかった (Fig. 5(b))。この振る舞いは中性子回折実験から得られたデータと一致している。また、 $x=0.05$ 試料の 200 K と 498 K の吸収端エネルギーを比較すると、0.8 eV のシフトがあり、この大きさは BiNiO_3 の圧力誘起サイト間電

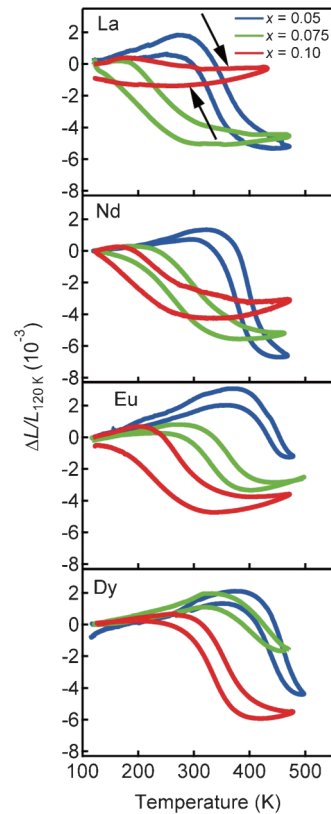


Fig. 6 (Color online) Temperature dependence of the dilatometric linear thermal expansion of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}; x=0.05, 0.075, 0.10$) on heating and cooling.

荷移動相転移の際の変化量とほぼ等しい⁹⁾。以上より、BLNO における巨大負熱膨張は、常圧下で起こった温度誘起サイト間電荷移動相転移によるものであることが確認された。さらに、Fig. 6 に示すように La の置換量を調整、あるいは La 以外の希土類元素 (Nd, Eu, Dy) や 3 価の典型金属元素 (Al, Ga) を用いることで、負熱膨張が起こる温度域を自由にコントロールできることも見いだした^{14,15)}。一方、Bi を希土類元素で置換した系では、一次相転移に伴う大きな温度履歴が応用上の問題であった。

4. $\text{BiNi}_{1-x}\text{FexO}_3$ の巨大負熱膨張と温度履歴の抑制

BLNO の負熱膨張は、 BiNiO_3 の Bi を一部 La^{3+} で置換することで、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}$ の電荷不均化が抑制されて起きる。Ni を一部 3 価が安定な元素で置換することでも Ni^{3+} の相である $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni}, M)^{3+}\text{O}_3$ が安定化され、同様の負熱膨張が発現すると期待できる。また、Bi サイトをランタノイドで置換した試料は、負熱膨張に温度履歴が存在することが問題である。ここで、ペロブスカイトの B サイトに乱れを導入することで、リラクサー強誘電体の様に、転移が 2 次的になり、温度履歴が抑制される事も考えられる。そこで、Ni を Fe^{3+} で置換することを試みた¹⁶⁾。

Fig. 7は $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BNFO, $x=0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) の XRD パターンの温度依存性である。 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ 同様、昇温によって三斜晶から斜方性への構造転移が起こっている様子が分かる。 Fig. 8は、これらのデータのリートベルト解析で求めた、BNFOの T相、O相の単位格子体積、高温相の相分率、並びに平均単位格子体積の温度変化である。何れも温度履歴が殆どないことに気づく。 $x=0.15$ では、昇温に伴い、約250 Kから体積の小さい高温相が出現する。高温相の分率は320 Kまで連続的に増加し、これに伴って平均体積は線型に減少する。注目すべきは転移温度域で、低温相、高温相共、温度の上昇に伴って若干ではあるが体積が減少していることである。これは転移が二次的になっていることを示しており、そのため昇温時と降温時の温度履歴が解消していると考えられる。 Fig. 9に示す TMA (熱機械特性評価装置) で測定した焼結体試料の負の線熱膨張係数は、 $-187 \times 10^{-6}/\text{K}$ にも達した。これはプラスチック材料の熱膨張をも超える大きさであ

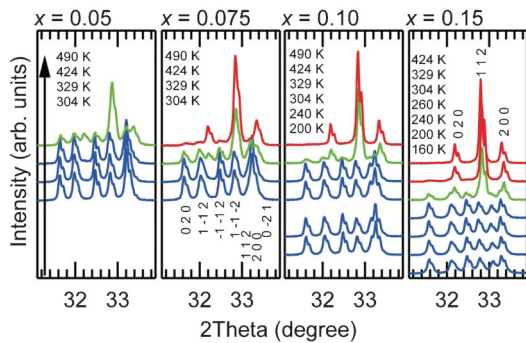


Fig. 7 (Color online) Temperature variation of the magnified powder XRD ($\text{Cu K}\alpha$) patterns around the prominent peaks of BNFO ($x=0.05, 0.075, 0.10, 0.15$, and 0.20) on heating.

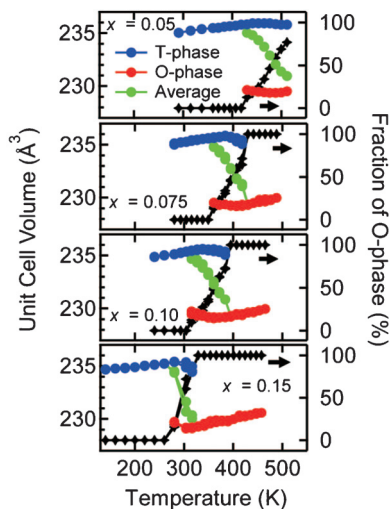


Fig. 8 (Color online) Temperature dependence of the unit cell volumes of the T- and O-phases and weighted average value of these phases, and the fraction of O-phase for BNFO.

る。実際、 Fig. 10に示すように、この負熱膨張材料を、 $\alpha_L = 80 \times 10^{-6}/\text{K}$ のビスフェノール型エポキシ樹脂にフィラーとして分散させ、たった18 vol%の添加量で、ゼロ熱膨張コンポジットを作成することに成功した¹⁶⁾。

BNFOは温度履歴のない巨大負熱膨張を示す優れた材料である。ここで疑問となってくるのが、転移が二次的なものに変化した理由である。その謎を解く鍵は、サイト間電荷移動相転移におけるNiとFeの価数にあると考えられる。サイト間電荷移動に関与しているのはNiのみなのか、それともNiもFeも価数が変化しているのか。 SPring-8 BL02B2 ビームラインで測定した $x=0.10, 0.15, 0.20$ の SXR D パターンのリートベルト解析結果から求めた BVSは、T相の $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}(\text{Ni, Fe})^{2+}\text{O}_3$ からO相の $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni, Fe})^{3+}\text{O}_3$ へのサイト間電荷移動が負熱膨張の起源であることを示した。しかし、XRDから得られる情報は平均化されたものであり、NiとFe個別の状態を知ることが出来ない。そこで、元素選択的な分光学的手法が力を発揮する。Niの価数を明らかにするために、SPring-8 BL27SU ビームラインでNi L吸収端領域のXASを、全電子収量法で、測定温度300 Kの条件で行った。測定試料

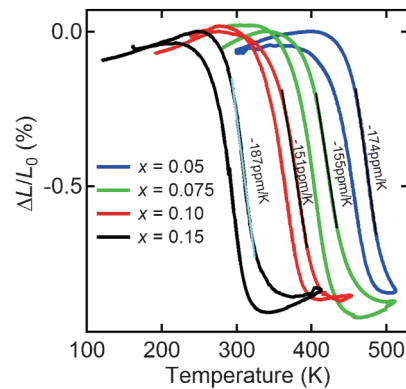


Fig. 9 (Color online) Temperature dependence of the dilatometric linear thermal expansion of BNFO.

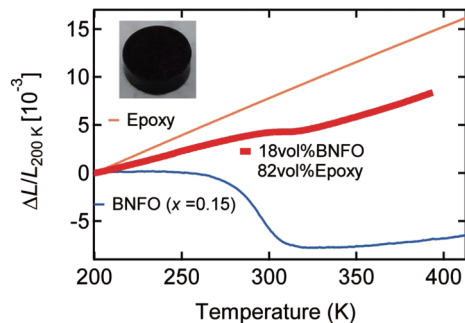


Fig. 10 (Color online) Dilatometric linear thermal expansion of epoxy resin, $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$, and 18 vol% $\text{BiNi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ /epoxy resin composite measured with strain gauges on heating. Thermal expansion of the composite around room temperature is suppressed to 0. Inset is the photo of the composite.

は、粉末をカーボンテープに塗布したものを使用した。 $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$ の試料のスペクトルをFig. 11に示す。Feの置換量が増え、室温でのO相の割合が大きくなるにつれ、スペクトルが変化していることが見て取れる。2価および3価の参照試料としてのNiO, PrNiO₃のスペクトルとの比較から、853, 871 eVの二つのピーク強度の増大は、Niの価数が2+から3+への変化を示しているとわかる。 $x = 0.20$ はほぼO相であることから、BNFO中のNiの価数は、T相ではNi²⁺、O相ではNi³⁺であると結論づけられる。では、Feの価数もNiと同様に2価から3価へと変化しているのだろうか。この間に答えるため、Feの価数決定に有効なメスバウアー分光実験を行った。Fig. 12(a, b)は、それぞれ $x = 0.10, 0.15$ の⁵⁷Feメスバウアー分光スペクトル温度変化である。低温での6重項への分裂は、磁気秩序による内部磁場(Hyperfine field, HF)の発達に対応する。ここで着目すべきは、 α -Feを基準としたアイソマーシフト(Isomer shift, IS)の温度変化である。ISの大きさは主にFeの価数に依存する。4 Kでは、 $x = 0.10, 0.15$ ともに、HF = 51.0 T, IS = 0.52 mm/sの成分が主であり、この値は高スピンFe³⁺(S = 5/2)に典型的な大きさである。さらに、Fig. 12(c, d)に $x = 0.10, 0.15$ のISの温度変化を示す。観測されたT相およびO相におけるISは、八面体配位中の高スピンFe³⁺について実験的に報告されている値(IS = 0.35~0.5 mm/s)の範囲内であり、八面体配位中の高スピンFe²⁺(IS = 1.0~1.5 mm/s)には相当しない¹⁷⁾。二次ドブラー効果によるISの連続的な温度変化を考慮すれば、T相とO相の両方において、Feは3価であると決定できる。また、T相とO相の間の不連続な~0.1 mm/sのISの減少は、体積収縮によりFeとOの共有結合性が増大したことに由来すると考えられる。つまり、BNFOのサイト間電荷移動においては、Ni

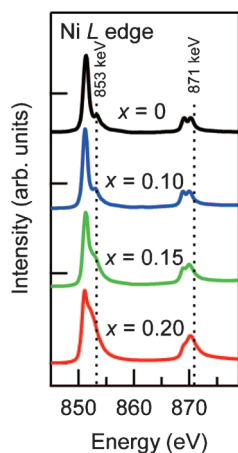


Fig. 11 (Color online) Ni L-edge XAS spectra of BNFO with $x = 0, 0.10, 0.15,$ and 0.20 at RT. The two vertical lines located at 853 and 871 eV in the figure stand for the characteristic peaks for Ni³⁺.

の価数は変化しているが、Feの価数は3価のままであるということがわかった。二次的な転移には、NiとFeの振る舞いの違いが強く関与していると考えられるが、現時点ではまだ確固たるメカニズムは見いだせていない。他の系にも目を向け、さらなる放射光を用いた実験を行い、その謎を解明していく必要がある。

5. Bi, Pb ペロブスカイトにおける系統的な電荷分布

BiNiO₃のサイト間電荷移動転移は、中らによるモデル計算で理論的に説明されている¹⁸⁾。BiMO₃(M: 3d遷移金属)ペロブスカイトの価数状態は、Bi 6s軌道とM 3d軌道のエネルギー差 Δ から予言することが出来る。 Δ が小さいとき、つまり3d軌道のレベルの浅い場合には、Bi³⁺M³⁺O₃の価数状態をとる。一方、 Δ が大きい場合、つまり3d軌道のレベルが深い場合には、Bi⁵⁺M⁺O₃の価数状態となる。そして、この中間領域において、Bi^{3+0.5}Bi^{5+0.5}M²⁺O₃の電荷不均化状態が存在する。この計算結果より、Niより周期表で左に位置する、つまりd軌道のレベルがより浅いFe, Mn, Coを含むペロブスカイトは、Bi³⁺M³⁺O₃の価数状態であることを説明できる。一方、Niの右隣はCuだが、BiCuO₃の合成報告はなく、指摘された系統的な電荷分布の全容は見えない。そこで、周期表でBiの隣に位置し、同じくバレンススキッパーとしての挙動を示すPbを含んだペロブスカイトに着目してみる。周期表の左の元素ではPb²⁺Ti⁴⁺O₃, Pb²⁺V⁴⁺O₃だが、稀

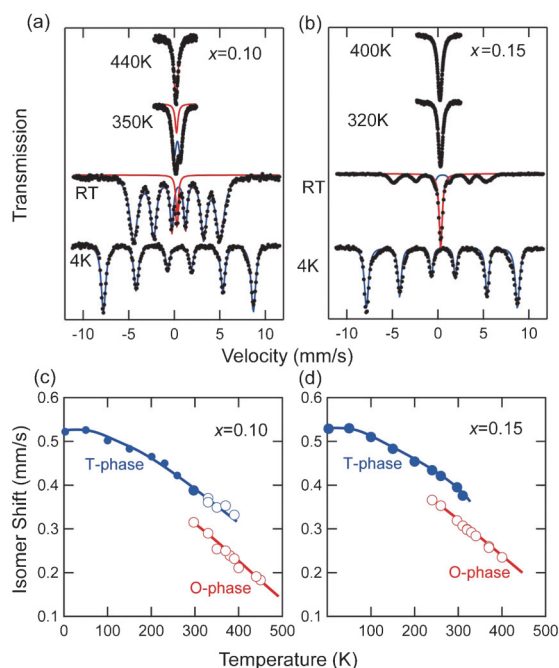


Fig. 12 (Color online) Temperature variation of the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of BNFO with $x = 0.10$ (a) and 0.15 (b) samples and the Isomer shift (IS) upon heating (c), (d).

熊らが発見した PbNiO_3 は $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ であり¹⁹⁾、確かに周期表を右に、d レベルが深くなると、Pb と M の間で電荷の移動が起こることが分かる。さらに最近、我々のグループが SPring-8 BL47XU で行った硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験により、中間に位置する PbCrO_3 が、発見から50年間信じられていた $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ ではなく、Pb の2価と4価が短距離秩序配列した電荷ガラス状態の $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ である事が明らかになった²⁰⁾。圧力を印加すると、 BiNiO_3 と同様、絶縁体金属転移と10%もの体積収縮を伴って $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の高圧相に転移する。すなわち、何らかの元素置換によって、昇温による転移を実現できれば、 BiNiO_3 をベースとした材料の、さらに3倍以上の超巨大負熱膨張が期待される。

系統的な電荷分布の変化が存在するならば、Cr と Ni の間に位置する、Mn, Fe, Co を含む Pb ペロブスカイトについて興味を持たれる。しかし、ペロブスカイト PbMnO_3 , PbFeO_3 について合成報告はあるものの、 PbMnO_3 には微量の酸素欠損があり²¹⁾、 PbFeO_3 は結晶構造がまだ決定されていない²²⁾。 PbCoO_3 と合わせ、再調査が必要である。Fig. 13に Bi, Pb ペロブスカイトの電荷分布をまとめる。中らによって予言された Bi, Pb ペロブスカイトの系統的な電荷分布を考えると、 PbMnO_3 , PbFeO_3 , PbCoO_3 でも巨大負熱膨張の起源となりうる Pb 価数の不均化が起こっている可能性が高い。Bi, Pb を含むペロブスカイト酸化物の価数状態に残された実験的に確認すべき課題はまだ多く、放射光施設を利用し、さらに研究を進めていく必要がある。

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\text{Bi}^{3+?}$			Bi^{3+}			$\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$	$\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+?}$
Pb^{2+}		$\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{4+}$	$\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{4+?}$			Pb^{4+}	$\text{Pb}^{4+?}$

Fig. 13 (Color online) Valence distribution diagram for Bi and Pb in BiMO_3 and PbMO_3 perovskites.

6. おわりに

放射光を用いた回折・分光実験により、 BiNiO_3 をベースとした材料の巨大負の熱膨張の起源を解明してきた。3+, 5+に不均化した Bi イオンと Ni^{2+} の間のサイト間電荷移動が巨大負熱膨張の鍵であり、同様の電荷分布が PbCrO_3 にも存在する。さらに Bi, Pb ペロブスカイト全体に目を向けると、周期表中の順番、すなわち d レベルの深さに応じた系統的な電荷分布の変化が起こっていることが明らかとなった。また、ここに新たな負熱膨張材料が存在している可能性が高い。今後も積極的に放射光施設を利用し、Bi, Pb を持つペロブスカイトの多様な電荷分布を解明すると共に、新しい負熱膨張物質を開発したい。

謝辞

本研究は、東京工業大学応用セラミックス研究所の奈部谷光一郎氏、村松裕也氏、中野紀穂氏、北條元助教、高輝度光科学研究センターの水牧仁一朗副主幹研究員、河村直己副主幹研究員、肥後祐司研究員、原子力機構の綿貫徹研究主幹、安居院あかね研究主幹、東京大学工学研究科の石渡晋太郎准教授、京都大学化学研究所の陳 威廷博士研究員、関 隼人氏、Michal Czapski 氏、島川祐一教授、高野幹夫名誉教授（現一般財団法人 生産開発科学研究所機能性酸化物研究室室長）、京都大学物質-細胞統合システム拠点の林直顕研究員、広島大学大学院理学研究科の石松直樹助教、ラザフォードアップルトン研究所の Matthew G. Tucker 博士、ILL の Clemens Ritter 博士、エジンバラ大学の Alexandra Sinclair 氏、J. Paul Attfield 教授との共同研究です。感謝します。

参考文献

- 1) 中根慎護: セラミックス **44**, 203 (2009).
- 2) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt and A. W. Sleight: Science **272**, 90 (1996).
- 3) K. Takenaka: Sci. Tech. Adv. Mater. **13**, 013001 (2012).
- 4) J. Chen, L. Hu, J. Deng and X. Xing: Chem. Soc. Rev. **44**, 3522 (2015).
- 5) K. Takenaka and H. Takagi: Appl. Phys. Lett. **87**, 261902 (2005).
- 6) J. Chen, X. R. Xing, G. R. Liu, J. H. Li and Y. T. Liu: Appl. Phys. Lett. **89**, 101914 (2006).
- 7) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and K. Kato: J. Mater. Chem. **12**, 3733 (2002).
- 8) M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano and J. P. Attfield: J. Am. Chem. Soc. **129**, 14433 (2007).
- 9) M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano and T. Uozumi: Phys. Rev. B **80**, 233104 (2009).
- 10) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki and M. Takano: Phys. Rev. B **72**, 045104 (2005).
- 11) M. Azuma, W.-t. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. P. Attfield: Nat. Commun. **2**, 347 (2011).
- 12) T. Hamada and K. Takenaka: J. Appl. Phys. **109**, 07E309 (2011).
- 13) K. Oka, M. Mizumaki, C. Sakaguchi, A. Sinclair, C. Ritter, J. P. Attfield and M. Azuma: Phys. Rev. B **88**, 014112 (2013).
- 14) K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski, Y. Shimakawa and M. Azuma: Appl. Phys. Lett. **103**, 061909 (2013).
- 15) M. Azuma, K. Oka and K. Nabetani: Sci. Tech. Adv. Mater. **16**, 034904 (2015).
- 16) K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma: Appl. Phys. Lett. **106**, 061912 (2015).
- 17) 藤田英一編著: メスバウア分光入門—その原理と応用—(アグネ技術センター, 1999).

- 18) M. Naka, H. Seo and Y. Motome: Phys. Rev. Lett. **116**, 056402 (2016).
- 19) Y. Inaguma, K. Tanaka, T. Tsuchiya, D. Mori, T. Katsumata, T. Ohba, K. -i. Hiraki, T. Takahashi and H. Saitoh: J. Am. Chem. Soc. **133**, 16920 (2011).
- 20) R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara and M. Azuma: J. Am. Chem. Soc. **137**, 12719 (2015).
- 21) K. Oka, M. Azuma, S. Hirai, A. A. Belik, H. Kojitani, M. Akaogi, M. Takano and Y. Shimakawa: Inorg. Chem. **48**, 2285 (2009).
- 22) T. Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui and M. Shikano: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 988E, Warrendale, PA, 0988-QQ09-16 (2007).

著者紹介



岡 研吾

中央大学理工学部応用化学科 助教

E-mail: koka@kc.chuo-u.ac.jp

専門：固体化学

【略歴】

2010年3月京都大学理学研究科博士課程修了，博士（理学）。2010年4月より日本学術振興会特別研究員PD，東京工業大学特任助教を経て，2014年4月より現職。



東 正樹

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 教授

E-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp

専門：固体化学

【略歴】

1995年3月京都大学理学研究科博士課程研究指導認定退学，博士（理学）。京都大学化学研究所助手，助教授，准教授を経て，2010年10月より現職。

Investigation of colossal negative thermal expansion induced by intermetallic electron transfer transition using synchrotron radiation

Kengo OKA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Masaki AZUMA

Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

Abstract Investigations of crystal structures and electronic states by means of synchrotron radiation X-ray diffraction, X-ray absorption and photoemission spectroscopies are quite useful for the detection of tiny structural change and determinations of ionic valence states. The colossal negative thermal expansion (NTE) in $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ we reported in 2011 originates from the oxidation of Ni from 2+ to 3+ accompanied by the shrinkage of Ni-O bond as a result of intermetallic charge transfer between Bi ions disproportionated into 3+ and 5+ and divalent Ni ion. High-resolution synchrotron X-ray diffraction in transmission geometry with reliable intensity ratio even for a compound with heavy elements such as Bi is indispensable for the determination of such a valence change by bond valence sum calculations based on structural parameters determined by Rietveld analysis. Element selective synchrotron radiation spectroscopies are necessary for the direct observation of valence state change, the key of NTE. In this review, we describe the colossal NTE in BiNiO_3 based materials and its origin revealed by synchrotron diffraction and spectroscopies.