研究論文

BiNi_{1-x}Fe_xO₃のサイト間電荷移動誘起負の熱膨張における温度履歴の抑制

奈部谷 光一郎, 岡 研吾, 東 正樹

東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259.

Suppression of Temperature Hysteresis of Negative Thermal Expansion Induced by Charge Transfer in BiNi_{1-x}Fe_xO₃

Koichiro NABETANI, Kengo OKA and Masaki AZUMA

Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan.

Received August 30, 2013

ABSTRACT

BiNiO₃ is a perovskite compound with a triclinic crystal structure and an unusual oxidation state of Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ at ambient condition. Partial substitution of La³⁺ for Bi destabilizes the charge disproportionation of Bi into Bi³⁺ and Bi⁵⁺ and orthorhombic (Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃ state appears at high temperature. Because of the shrinkage of the Ni-O bond length, the high-temperature phase has smaller volume. The coexistence of both phases changing their fractions in Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ leads to a negative thermal expansion (NTE) with a dilatometric thermal expansion coefficient of -82×10^{-6} /K, three times as large as the existing compound. This phenomenon is generally observed in Bi_{1-x}Ln_xNiO₃ (Ln: lanthanide ions). NTE is also expected for BiNi_{1-x}M_xO₃ (M: trivalent ions) because Ni substitution with other trivalent ion stabilizes Bi³⁺(Ni, M)³⁺O₃ state. The presence of 50 K hysteresis between the heating and cooling cycles of Bi_{1-x}Ln_xNiO₃ owing to the first order nature of the transition might be a problem for the practical application. From an analogy to relaxer ferroelectrics, suppression of the temperature hysteresis is also expected for BiNi_{1-x}M_xO₃. BiNi_{1-x}Fe_xO₃ samples showed NTE with reduced hysteresis compared with Ln substituted samples. This result strongly suggests that the phase transition is approaching to the second-order like.

KEY WORDS

negative thermal expansion, high pressure synthesis, perovskite

1 緒 言

通常の物質は暖めると膨張し、冷やすと収縮する。精密な位置決めが要求される光通信や半導体製造の場面では、わずかな熱膨張さえも致命的である。そこで、暖めると縮み冷やすと膨らむ負の熱膨張物質を、通常の熱膨張を示す物質を組み合わせることで、温度変化による体積変化のない、ゼロ熱膨張材料を作ることが試行されている¹⁻⁴⁾。

近年我々は、Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃が320 Kから380 Kの間で -82 ppm/Kの線熱膨張係数をもつ、負の熱膨張物質であることを報告した⁵⁾。母物質であるBiNiO₃は6 GPaの高圧下で合成されるペロブスカイト型の化合物で、結晶学的に異なったサイトを占める2種類のBiイオンを持つ。これらのBiイオンは電荷の不均化-を起こしており、BiNiO₃はBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃という特異な酸化状態をもつ⁶⁾。単位胞の大きさは、GdFeO₃と同一

じくペロブスカイトの一辺をaとして $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ だが、二つのBiサイトが存在するために、三斜晶P-1に対称性が低下している。Biイオンを一部Laイオンで置換したBi_{1-x}La_xNiO₃では、昇温により、Ni²⁺からBi⁵⁺への電子の移動が起こり、Biイオン、Niイオン共に3価となる⁵⁾。これは、3価しか取らないLaがBiのサイトに入ること、(Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃の状態が安定化されるためと理解できる。このとき、Biサイトが1つになり、GdFeO₃型の斜方晶相への構造相転移が起こる。また、Niイオンの価数が2価から3価へと増大することで、Oイオンとの結合距離が短くなり、約2.6%の単位胞体積の収縮が起こる⁵⁾。低温三斜晶と高温斜方晶の格子定数は不連続に変化するが、2相は分率を温度の関数として変化させながら共存するため、平均体積がなだらかに減少する、負の熱膨張が実現する。また、Biを置換するランタノイド(La, Nd, Eu, Dy)の

種類や置換量を調整することで、負の熱膨張を示す温度域や線熱膨張係数の制御が可能である⁷⁾。しかし、これらの負の熱膨張材料には1次転移に伴う約50 Kの温度履歴があり、応用上問題となり得る⁷⁾。

そこで我々は、BiではなくNiの一部を3価の金属イオンMで置換した $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の研究を行った。Niサイトの置換によっても $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni}/\text{M})^{3+}\text{O}_3$ の価数状態が安定化され、電荷移動に伴う負の熱膨張が起ることを期待できる。Biの置換に用いられるランタノイドよりも、Niを置換するFe等は安価である他、リラクサー強誘電体からの類推により、ペロブスカイトのBサイトにランダムネスを導入することで転移が二次的になり、温度履歴が解消されると期待される⁸⁾。

2 実験方法

2.1 試料合成

金属組成を合わせた Bi_2O_3 , Niの粉末, Feの硝酸水和物を硝酸に溶解させ、蒸発乾固させた。得られた粉末を大気中1023 Kで熱処理した物を出発原料として使用した。酸化剤の KClO_4 を20重量%加え混合し、キュービックアンビル型高压合成装置を用い、6 GPaの圧力下において30分間1273 Kで加熱した。得られた粉末は水で洗浄することで過剰な酸化剤やKClを除き、乾燥を経て粉末試料を得た。

2.2 試料評価

ブルカー社D8 ADVANCEを用い、粉末X線回折(XRD)パターンを低温から昇温、冷却の1サイクルにわたって得た。線源としてCuを用い、 $K\alpha$ 線を照射した。得られた粉末XRDパターンは同社のTOPASプログラムでリートベルト解析を行い、低温三斜晶、高温斜方晶の分率、各相の単位胞体積を精密化した。また、粉末試料を6 GPaの圧力下、10分間973 Kで再焼結することでペレット状の試料を作成し、リガク社の熱機械分析(TMA)装置TMA8310及び、共和電業社の歪ゲージKFL-02-120-C1-16を用い、試料長の変化の温度依存性を測定した。温度は各々5 K/min., 1 K/min.で変化させた。

3 実験結果および考察

3.1 粉末X線回折解析

Fig. 1に、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.075, 0.10, 0.15$)の粉末XRDパターンの昇温による変化を、特徴的なピークが表れる $2\theta=31^\circ$ から 34° の範囲を拡大して示した。全ての組成において、低温では三斜晶の特徴である5本のメインピークがみられ、昇温につれて斜方晶の特徴である3本のメインピークに二相共存を経て構造相転移していることがわかる。この構造相転移はBiのランタノイド置換系でも観察されており、二相が共存していることから、一次転移である⁷⁾。これらの結果は、 $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni}/\text{Fe})^{3+}\text{O}_3$ が安定化され、常圧下で昇温により Bi^{5+} から Ni^{2+} へ電子が移動し、構造相転移が起きたことを示している。Fig. 2は $x=0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ の各組成の粉末XRDパターンのリートベルト解析で求めた、三斜晶相と斜方晶相の単位胞体積、斜方晶相の分率、各々の単位胞体積に分率の重みを

つけた平均の単位胞体積の温度変化を、昇温と降温にわたりプロットしたものである。 $x=0.05$ では、昇温の過程で約520 Kで酸素が遊離し試料が分解したため、冷却過程は示していない。全ての組成において、昇温につれ高温斜方晶相の分率が増大、平均の単位胞体積が約2%減少しており、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負の熱膨張が確認された。特に、 $x=0.15$ の試料は室温付近で負の熱膨張を示した。Feの置換量が増えるほど負の熱膨張を示す温度が低下しており、ランタノイド置換系と同じく、負の熱膨張特性をFeの置換量を変化させることで制御可能であることを示している。また、温度履歴が ~ 20 K程度と、ランタノイド置換系に比べて小さくなっている。低温三斜晶相と高温斜方晶相の単位胞体積を別々に見ると、どちらも昇温に伴って減少している。これは転移が2次的になっていることを示唆しており、ランタノイド置換系では観察されなかったものである⁷⁾。高温における三斜晶相、低温における斜方晶相の電子状態を調査する必要がある。

3.2 負の熱膨張の直接的な測定

負の熱膨張を直接的に測定すべく、得られた粉末試料を再焼結し、ペレット状の試料を作成した。Fig. 3(a), (b)はTMA、歪ゲージを用いて測定した試料長の温度変化をプロットしたものである。 L は試料長を表している。どちらの測定でも、試料が縮小する温度域が、上記の平均の単位胞体積が縮小する

Fig. 1 Temperature variation of the magnified powder XRD patterns around the prominent peaks of $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ on heating.

Fig. 2 The temperature dependence of the unit cell volumes of triclinic and orthorhombic phases of BiNi_{1-x}Fe_xO₃ and weighted average value of these. The fraction of orthorhombic phase is also plotted.

温度域と一致している。 $x = 0.05, 0.075$ の試料長の変化量が $x = 0.10, 0.15$ のものに比べて小さいのは、実験設備の都合上、高温斜方晶相の分率が飽和するまで昇温できなかったためである。 Fig. 3 (b) に示す歪ゲージで測定した $x = 0.10, 0.15$ の試料の線熱膨張係数は、各々 -96 ppm/K 、 -215 ppm/K に達し、急峻な相転を示すことがわかる。また、温度履歴は各々約 24 K, 18 K で、ランタノイド置換系よりも小さな値を示した⁷⁾。

4 結 論

本研究では、より温度履歴の小さく、低コストな負の熱膨

Fig. 3 Dilatometric linear thermal expansion of BiNi_{1-x}Fe_xO₃ analyzed by: (a) thermal mechanical analysis and (b) strain gauge.

張材料の合成を目指し、BiNi_{1-x}Fe_xO₃ ($x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) を高压合成法により作成した。温度を変化させながら観測した粉末XRDパターンをリートベルト解析し、低温三斜晶相と高温斜方晶相の単位胞体積、各々の単位胞体積に分率の重みをつけた平均の単位胞体積を見積もったところ、昇温につれて平均の単位胞体積が減少する、負の熱膨張現象が観測された。Biのランタノイド置換系に比べ温度履歴は減少していた。また、三斜晶相、斜方晶相それぞれの単位胞体積も温度変化しており、転移が2次的になっていることが示唆された。TMA装置及び、歪ゲージを用いて焼結体の線熱膨張測定を行い、X線回折による微視的測定と一致する温度域での負の熱膨張を確認することができた。

文 献

- 1) S. Nakane: "Chourikiyou no tainetubouchoukessyoukaglass", Ceramics, 44 (2009) 203-205.
- 2) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight: "Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈", SCIENCE, 272(2000)90-92.
- 3) K. Takenaka, H. Takagi: "Giant negative thermal expansion in Ge-doped anti-perovskite manganese nitrides", Appl. Phys. Lett., 87(2005)261902.
- 4) J. Chen, L. Fan, Y. Ren, Z. Pan, J. Deng, R. Yu, X. Xing:

- "Unusual Transformation from Strong Negative to Positive Thermal Expansion in PbTiO_3 - BiFeO_3 Perovskite", *Phys. Rev. Lett.*, **110**(2013)115901.
- 5) M. Azuma, W. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa, J. P. Attfield: "Colossal negative thermal expansion in BiNiO_3 induced by intermetallic charge transfer", *Nature Commun.*, **2**(2011)347.
- 6) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato: "High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO_3 ", *J. Mater. Chem.*, **12**(2002)3733-3737.
- 7) K. Oka, K. Nabetani, C. Sakaguchi, H. Seki, M. Czapski: "Tuning negative Thermal expansion in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}$)", *Appl. Phys. Lett.*, **103**(2013)061909.
- 8) K. Ohwada: "Effects of Randomness and Frustration on the Relaxor Nature in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ", *Journal of the Crystallographic Society of Japan*, **54**(2012)147-154.