

革新的負熱膨張材料を用いた熱膨張制御

Novel Negative Thermal Expansion Materials for Thermal Expansion Control

課題番号：19H05625

東 正樹（AZUMA Masaki）

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授



研究の概要

熱膨張による位置決めずれや異種接合界面の剥離は喫緊の課題と認識されており、技術革新には熱膨張制御が不可欠である。固体物質の持つ電荷・軌道・スピン・フォノンの自由度とその秩序相の制御によって巨大な負熱膨張を発現する、革新的負熱膨張材料の開発と、巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張制御技術の確立を目指した研究を推進する。

研究分野：無機材料化学

キーワード：負熱膨張、相転移、局所構造解析、ドメイン構造、複合材料

1. 研究開始当初の背景

熱膨張による位置決めずれや異種接合界面の剥離は、パワー半導体や3次元集積回路素子といった先端電子デバイスや、熱電変換、燃料電池などのエネルギー・環境技術において、喫緊の課題と認識されており、技術革新には熱膨張制御が不可欠である。しかしながら、隙間の多い結晶構造に起因するオープンフレーム型の従来型負熱膨張物質では、負の線熱膨張係数が $-10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下に留まり、金属や樹脂の熱膨張を相殺することは出来ない。近年東・竹中らにより、線熱膨張係数が $-100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超える相転移型負熱膨張物質が次々と発見され、負熱膨張研究は新しい段階に入っていた。

2. 研究の目的

固体物質の持つ電荷・軌道・スピン・フォノンの自由度とその秩序相の制御によって巨大な負熱膨張を発現する、革新的負熱膨張材料の開発と、巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張制御技術の確立が本研究の目的である。

3. 研究の方法

1. 負熱膨張特性を左右する相転移挙動の理解と、材料探索へのフィードバック
2. 電荷移動、軌道秩序、強誘電転移の相転移型巨大負熱膨張材料の探索
3. 複合材料の熱膨張係数の設計と検証の3つの項目について研究を展開する。図1に示す様に、第一原理計算を活用した原子レ

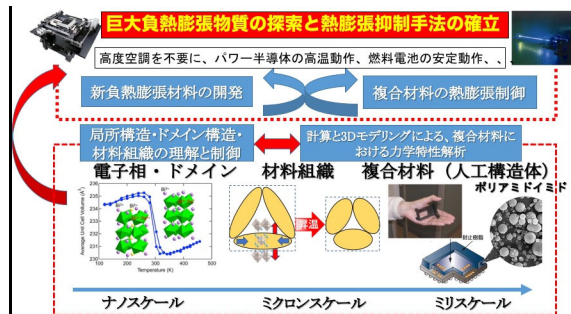


図1：研究の概要

ベルの物質開発と局所構造解析、電子顕微鏡観察とコヒーレント放射光イメージングによるナノスケールのドメイン構造評価、ミクロンスケールの材料組織設計、そして、トポロジー最適化計算と3Dプリンティングによる、ミリからセンチスケールの複合材料・人工構造体の熱膨張特性設計という、マルチスケールの手法を用いる。

4. これまでの成果

1. 負熱膨張特性を左右する相転移挙動の理解と、材料探索へのフィードバック

$\text{BiNi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.50$)において、 Bi^{5+} と Ni^{2+} の間電荷移動と、極性→非極性転移という2つの相転移が共存することで、負熱膨張が増強されることを見いだした(図2)。また、極性→非極性構造転移による巨大負熱膨張をしめす $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ において、電子顕微鏡観察で、低温正方晶相と高温立方晶相のドメイン構造の観察に初めて成功した。

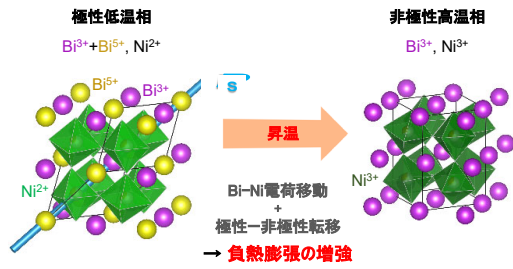


図 2 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.50$)における、サイト間電荷移動と極性-非極性転移の共存による、負熱膨張の増強

2. 電荷移動、軌道秩序、強誘電転移の相転移型巨大負熱膨張材料の探索

$\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ という特徴的な電荷分布を持つ PbCoO_3 を加圧すると、スピン状態転移とサイト間電荷移動により、不連続な体積収縮を示す事を発見した。 BiNiO_3 同様、化学置換でこの転移が常圧下の昇温で起こるようになれば、新しい負熱膨張材料に繋がる。

PbFeO_3 では、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布をもつ図 3 の結晶構造を初めて決定した。さらに、 Pb^{2+} と Pb^{4+} の秩序化のために環境の異なる 2 種類の Fe^{3+} が存在し、熱膨張による格子歪みによってそれらの磁気異方性が変化して、スピン再配列が起こる事を見いだした。

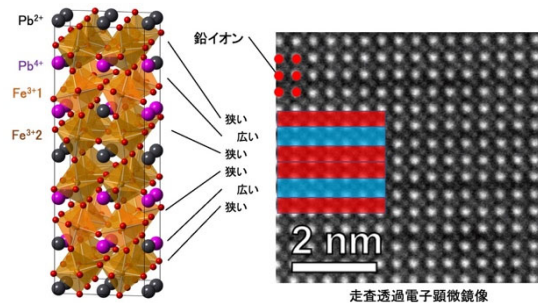


図 3 : PbFeO_3 の電荷秩序

Ca_2RuO_4 について、低温では d_{xy} 軌道秩序を伴って RuO_6 八面体が c 軸方向に潰れたヤンテラー歪みを生じており、それが解消することで、 ab 面内は収縮、 c 軸方向は膨張という異方的な熱膨張がおき、材料組織効果で巨大負熱膨張を生じるメカニズムを明らかにした。

等方物質としては最大の負熱膨張を示す硫化サマリウム $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ について、負熱膨張の動作温度の上限は、 $4f$ 軌道と $5d$ 軌道のオーバーラップで決まることを明らかにした。

この他にも、 BiInO_3 - $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ や $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{VO}_3$ といった新しい負熱膨張材料を発見している。

3. 複合材料の熱膨張係数の設計と検証

負熱膨張材料を含有する樹脂複合材料の熱膨張係数の予測に、Eshelby の等価介在物モデ

ルが有効であることを明らかにした。

材料組織効果により、100 K から 700 K にわたる広い温度域で大きな負熱膨張を示す $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ と、 $-187 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の巨大な負熱膨張を示す $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の工業的合成手法を確立し、それぞれ材料ベンチャーによってサンプル出荷が始まった。これにより巨大負熱膨張材料が安定的に供給され、ゼロ熱膨張複合材料の研究が加速される。

5. 今後の計画

電子顕微鏡観察と、放射光コヒーレント回折イメージングで、温度変化時の低温相・高温相のドメイン構造変化を直接観察し、相転移熱力学を明らかにする。また、 Ca_2RuO_4 の知見を生かして、高価な Ru を廃した新しい負熱膨張材料を開発する。さらに、3D プリンティングによって、負熱膨張フィラーを最適配置した人工構造体を実現する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

X. Ye, J. Zhao, H. Das, D. Sheptyakov, J. Yang, Y. Sakai, H. Hojo, Z. Liu, L. Zhou, L. Cao, T. Nishikubo, S. Wakazaki, C. Dong, X. Wang, Z. Hu, H.-J. Lin, C.-T. Chen, C. Sahle, A. Efiminko, H. Cao, S. Calder, K. Mibu, M. Kenzelmann, L.H. Tjeng, R. Yu, *M. Azuma, C.Q. Jin, and *Y.W. Long, Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide PbFeO_3 , *Nature Communications*, 2021, **12**, 1917

Z. Liu, Y. Sakai, J. Yang, W. Li, Y. Liu, X. Ye, S. Qin, J. Chen, S. Agrestini, K. Chen, S.-C. Liao, S.-C. Haw, F. Baudalet, H. Ishii, T. Nishikubo, H. Ishizaki, T. Yamamoto, Z. Pan, M. Fukuda, K. Ohashi, K. Matsuno, A. Machida, T. Watanuki, S. I. Kawaguchi, A. M. Arevalo-Lopez, C.Q. Jin, Z. Hu, J. P. Attfield, *M. Azuma and *Y.W. Long, Sequential Spin State Transition and Intermetallic Charge Transfer in PbCoO_3 , *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**, 5731–5741.

T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa and *M. Azuma, Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar-Nonpolar Transitions, *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**, 19397–19403. 他

西久保匠 応用物理学会論文奨励賞
東 正樹、岡研吾、山本孟、酒井雄樹 粉体粉末冶金協会 R1 年度研究進歩賞
竹中康司、山田展也 粉体粉末冶金協会 R2 年度技術進歩賞

7. ホームページ等

<https://www.msl.titech.ac.jp/~azumalab/>