

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	Co のスピン状態転移を利用した新規相転移型巨大負熱膨張材料の合成		
研究テーマ (英文)	Synthesis of new phase transition type colossal negative thermal expansion material induced by Co spin state transition		
研究期間	2019年 ~ 2020年	研究機関名 東京工業大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	酒井 雄樹
		(カタカナ)	サカイ ユウキ
		(英文)	Yuki Sakai
	所属機関・職名	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・特定助教	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字~800字程度にまとめてください。)

光学材料の部品、精密加工機器、エレクトロニクス用の基盤などといった現代社会を支えるナノテクノロジーの分野では、熱膨張によるわずかな位置ズレも大きな問題となる。そこで、昇温により体積が収縮する負熱膨張材料を構造材料に混ぜることで、構造材料の熱膨張を抑制する方法が近年注目されている。

本研究では、高スピンの Co^{3+} と Sb^{5+} が岩塩型に秩序配列した、B サイト秩序ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_6$ 及び $\text{Ba}_2\text{CoSbO}_6$ を母物質として、A サイトへ同価数で立体化学的に活性な孤立電子対を持つ、Pb を置換することで、 Co^{3+} の配位環境を八面体配位から低温で低スピン状態よりも高スピン状態が安定化する可能性がある BiCoO_3 と同様のピラミッド型配位へと変え、昇温による Co^{3+} の高スピンから低スピンへのスピン状態転移という新しい負熱膨張メカニズムによる、新規巨大負熱膨張材料の開発を目指した。

高圧合成法を用いると、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoSbO}_6$ 及び $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoSbO}_6$ の多結晶試料を得ることに成功した。得られた試料に対して温度可変 X 線回折測定を行い、格子体積の温度依存性から熱膨張特性を評価したところ、不可逆ではあるが、目的としていた昇温による体積収縮を示すことが明らかになった。また、昇温前後の試料に対して SQUID 磁束計による磁化率測定を行ったところ、昇温後の試料では有効磁気モーメントのわずかな低下が見られたことから、Co のスピン状態もしくは配位環境の変化と体積収縮との関連が示唆される。今後は、X 線吸収分光による Co のスピン状態変化の直接観察と局所構造解析による Co の配位環境の解明、そして体積収縮を伴う相転移を可逆化させることに取り組む予定である。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）					
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

Nanoscale manufacture of electronic devices and optical communications require precise positioning, and thus, even small amounts of thermal expansion can be a problem. For this reason, materials showing negative thermal expansion have attracted much attention because composites made from them are expected to be able to compensate for the thermal expansion. In this study, I aimed to establish a new giant negative thermal expansion material induced by spin state transition from high spin to low spin of Co^{3+} .

Polycrystalline samples of $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoSbO}_6$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoSbO}_6$ were prepared by using the high-pressure synthesis method. Temperature dependences of the lattice volume obtained from the variable temperature X-ray diffraction measurements show irreversible volume shrinkages. The temperature dependences of magnetic susceptibilities of the samples before and after the irreversible transitions measured by a SQUID magnetometer show a slight decrease of the effective magnetic moment after the transition. These results suggest that there is the relation between the volume shrinkage and the changes of the coordination or spin state of Co^{3+} .