

奨励金No.1488

地球上に豊富な元素で構成される負熱膨張材料の機構解析と実験実証

望月 泰英

東京工業大学 物質理工学院・材料系 助教

Elucidation of earth-abundant negative-thermal-expansion materials and its realization

Yasuhide Mochizuki,

Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology,
Department of Materials Science and Engineering, Assistant Professor



近年の半導体の小型化・高性能化に伴った大きな発熱により、亀裂生成や材料剥離が深刻な課題であり続けてきた。この課題を解決しうる材料の1つが、温度上昇に伴い体積が減少する負熱膨張材料であり、その学術的・産業的課題は、負熱膨張性の発現機構が不明であること、毒性元素・希少金属を用いることにあり、安心・安価な元素を用いた負熱膨張材料の開発は急務である。本研究では、豊富な元素で構成される NASICON 型の負熱膨張材料 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に関して、その負熱膨張性の発現機構と起源を見出した。

The thermal cracking and separation in semiconductors, induced by large amount of heat due to their high performance and minimization, has presented a challenge. One of the key materials for the issue is negative thermal expansion materials. In this study, we found the mechanism and origin of the negative thermal expansion property of $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, a NASICON-type negative thermal expansion material composed of abundant elements.

1. 研究内容

近年、半導体の小型化に伴う高性能化により発熱量が増加しており、発光ダイオードや、高温環境で使用される自動車制御ユニット（ECU, Electronic Control Unit）、自動車のプリント基板（PCB, Printed Circuit Board）などの様々な材料において、熱膨張による亀裂生成と剥離が問題となっている。この問題点を解消しうる材料の1つとして、温度上昇によって体積が収縮する、負熱膨張材料が注目を浴びている。1897年に低熱膨張材料であるインバー合金が Charles E. Guillaume により報告（1920年ノーベル物理学賞）されて以降、負熱膨張材料は1世紀以上に亘って精力的に研究されてきた分野である。しかし、その負熱膨張性の詳細な機構が不明であること、多くの負

熱膨張材料が希少金属や毒性元素を含むという課題を常に抱えてきた。その中、近年、地球上に豊富な元素で構成され、NASICON（Na超イオン伝導体）型構造を有する負熱膨張材料 $\text{Zr}_2\text{SP}_2\text{O}_{12}$ が報告されたが、依然とその機構は不明であった。本研究では、安価で豊富な元素で構成される NASICON 型負熱膨張材料 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に関して第一原理格子動力学計算を行い、その機構解明を行った。

図1に、負熱膨張性の大きな機構として1980年から提唱されている RUM（Rigid Unit Mode）を示す。基本的に、RUMは原子間結合が強い固体内原子の格子振動（フォノン）であり、負の Grüneisen 定数を持つことが知られている。ここで、Grüneisen 定数とは、フォノン振動数 ω の体

積微分のことであり、 $-(V/\omega)(\partial\omega/\partial V)$ と定義される。通常、体積が膨張すると、固体は軟化するためフォノン振動数は減少する。すなわち、通常、Grüneisen 定数は正の値を取る。しかし、稀に体積が膨張するとフォノン振動数が上昇する固体が存在するが、この時、Grüneisen 定数は負である。この負の Grüneisen 定数を有するフォノンが、負熱膨張挙動に大きく寄与することが、理想固体の

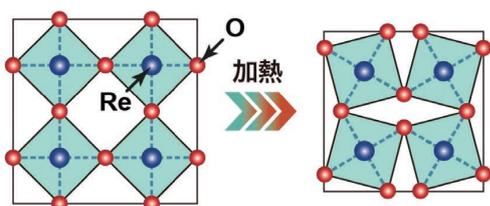


図1. 負熱膨張材料 ReO_3 における、Rigid Unit Mode (RUM) の模式図。温度上昇により、格子振動が生じるが、金属元素と酸素の強い結合により結合長がほぼ変化しないために、体積が減少するというもの。

状態方程式 (Mie-Grüneisen の状態方程式) から知ることができる。ここで、様々な負熱膨張材料において、どのような格子振動が負熱膨張性を誘発しているのか? が古来より不明なのである。本研究課題は、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の負熱膨張性に最も大きく寄与するフォノンを突き止めることを目指したものである。図2に、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造 (空間群 R-3c)、フォノン分散、熱膨張係数の計算結果を示す。 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の熱膨張係数の計算値は、擬調和近似法 (Quasi-harmonic approximation) により計算され、概ね実験値を再現していると言える。また、第一ブリルアン域の中心 (Γ 点) にある、既約表現 Γ_2^+ (A_{2g}) に従うフォノンが最も強く負の Grüneisen 定数を有することがわかった。従来まで、代表的な負熱膨張材料 ReO_3 、 ZrW_2O_8 において、横波音響フォノンがその負熱膨張性に最も寄与するとされてきたが、興味深いことに

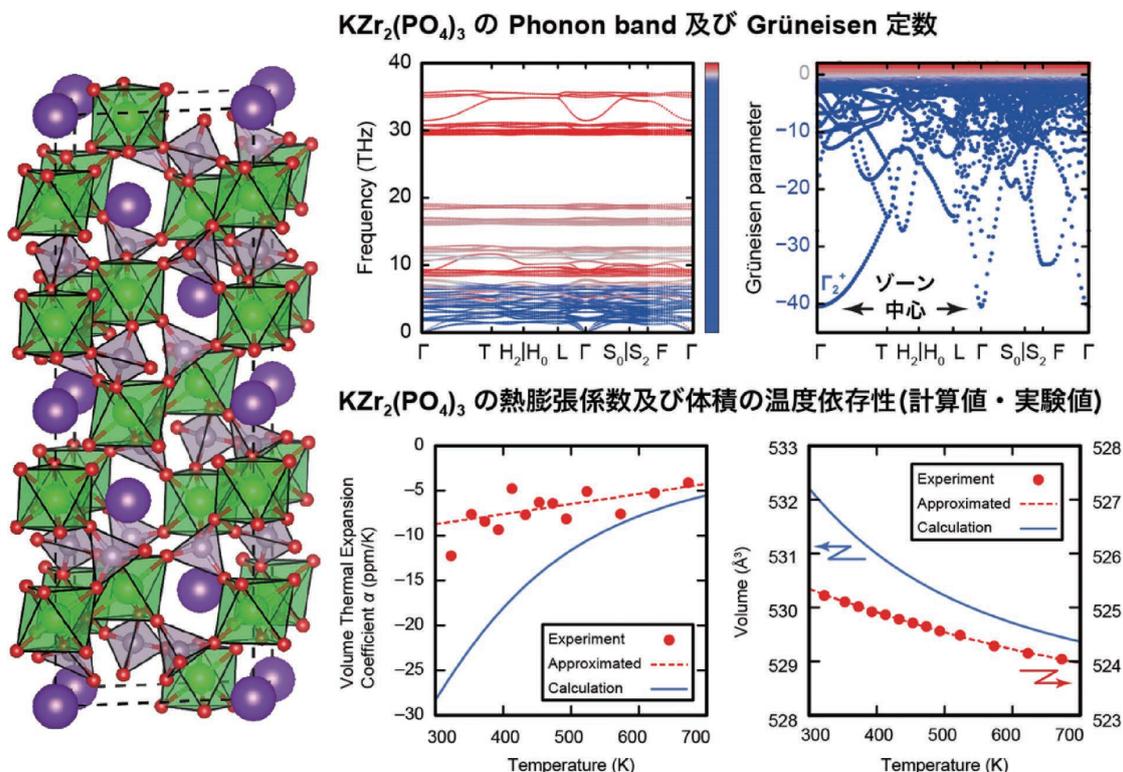


図2. (左) $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造 (空間群 R-3c)。 (右上) $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の計算されたフォノン分散と Grüneisen 定数。赤色、青色はそれぞれ正、負の Grüneisen 定数を示唆する。 (右下) $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の体積熱膨張係数及び体積の温度依存性の計算値及び実験値。計算値は、擬調和近似法を用いて計算され、実験値は温度変化粉末 X 線回折結果から見出したものである。

$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の Γ_2^+ フォノンは横波光学フォノンであることがわかった。図3に、 Γ_2^+ フォノンの様子を示す。これは本質的に RUM であり、 ZrO_6 八面体と PO_4 四面体が回転することによって折り畳まれ、ab 面内が温度上昇に伴い収縮することを本研究の第一原理計算から突き止めた。事実、図4に示すように、温度変化 X 線回折実験により得られた、格子定数の温度変化を見ても、a、b 軸 (c 軸) は温度上昇により収縮 (膨張) することがわかった。最後に、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の遷移金属元素である Zr 原子を典型元素である Ge に置換するとどのよう

になるか?についても第一原理格子力学計算により調べた。図5に、 $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (空間群 R-3c) のフォノン分散を示す。Ge 置換により、フォノン振動数が虚数の状態が出現し、空間群 R-3c に属する構造は動的に不安定であり、相転移が生じることを示唆する。ここで、虚数振動数を有するようになったフォノンが、前述の既約表現 Γ_2^+ に従うフォノンであるため、空間群 R-3 に属する構造に相転移し、負熱膨張性を引き起こす Γ_2^+ フォノンの Grüneisen 定数も正の値に近づき、対称性の低下した $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ は、正熱膨張性を示すようになる (図5) こともわかった。たまたまではあるが、この、遷移金属元素 (今回の例では Zr) を典型元素 (Ge) に置換することで、八面体と四面体が回転する構造歪みができるという知見を、別の分野 (フェロアキシャル物質) に応用することで、その物性の設計指針に繋げることもできた。まとめると、遷移金属元素を典型元素に置換することで、対称性の高い結晶構造の中に含まれた、最も強く負熱膨張性を与える格子振動が虚数振動数を有するようになり、対称性の低い結晶構造へと相転移することで、負熱膨張性が弱体化するという、本研究で明らかにした内容は、NASICON に限らず、他の負熱膨張材料に関しても適用できる内容である可能性は高い。このような、結晶構造の安

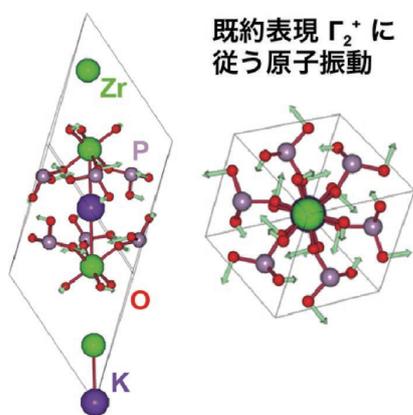


図3. $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造 (空間群 R-3c) における、既約表現 Γ_2^+ に従う原子振動の様子。紫色、緑色、ラベンダー色、赤色は、それぞれ、K、Zr、P、O の原子を示唆する。 ZrO_6 八面体と PO_4 四面体が回転により折りたたまれている様子がわかる。

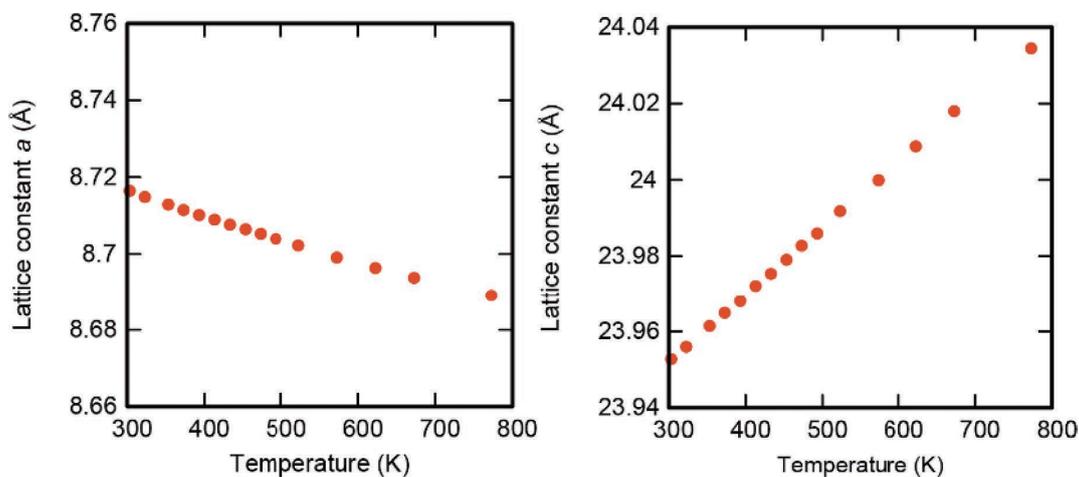


図4. 合成した $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の温度別の粉末 X 線回折結果から見出した、格子定数の温度変化。

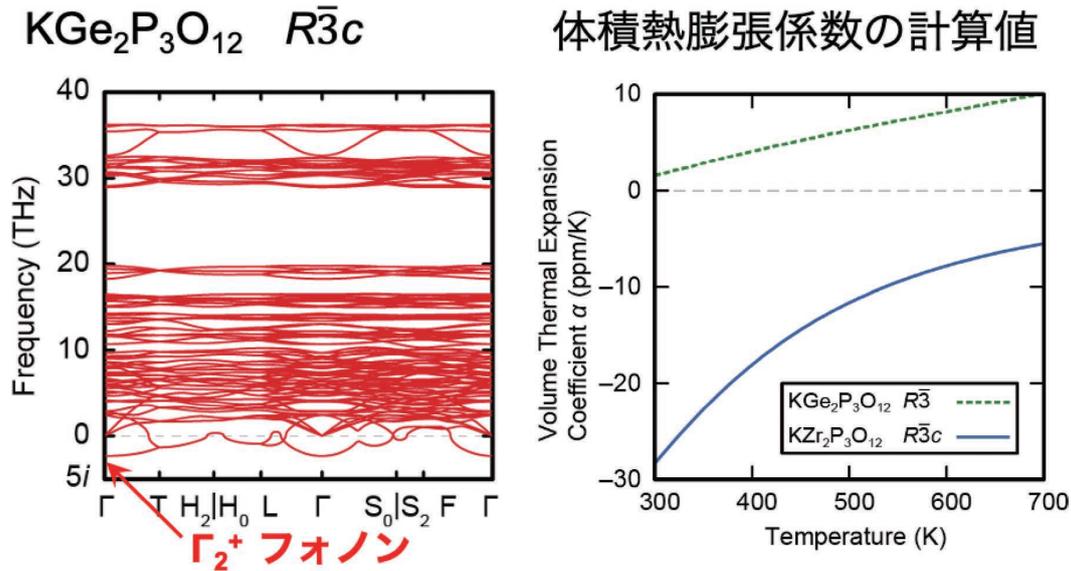


図5. (左) $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と同型構造 (空間群 $R\bar{3}c$) を有する $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ のフォノン分散の計算結果。 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の負熱膨張性に最も寄与する Γ_2^+ フォノンが、 $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ では虚数振動数を有するようになり、空間群 $R\bar{3}c$ の構造を保てず、空間群 $R\bar{3}$ の構造へと相転移することを示唆する。(右) $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (空間群 $R\bar{3}c$) 及び $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (空間群 $R\bar{3}$) の体積熱膨張係数の計算結果。Zr を Ge に置換することによって、負熱膨張材料から正熱膨張材料になることが理論予測された。

定性と元素選択性の関係性があるために、d 電子系に含まれる希少金属が使われざるを得ないものと推察されることがわかった。

動力学に基づく NASICON 型構造における負熱膨張性の機構解析”、日本セラミックス協会 2023 年年会 (横浜、2022 年度)

2. 発表 (研究成果の発表)

[Research Paper]

1. T. Nagai, Y. Mochizuki, S. Yoshida, and T. Kimura, Chemical Aspect of Displacive-Type Ferroaxial Phase Transition from Perspective of Second-Order Jahn–Teller Effect: NASICON Systems as an Example, *J. Am. Chem. Soc.* 145, 14, 8090 (2023).

[Conference Presentation]

2. 望月 泰英、金田 涼、斐 星旻、磯部 敏宏、松下 祥子、中島 章、“計算・実験を通じた NASICON 型構造における負熱膨張性の機構解析”、第 32 回日本 MRS 年次大会 (横浜、2022 年度)
3. 望月 泰英、金田 涼、斐 星旻、永井 隆之、磯部 敏宏、松下 祥子、中島 章、“第一原理格子