

図 1:  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の負熱膨張メカニズム。0.20  $\leq$   $x$   $\leq$  0.50 では、サイト間電荷移動と極性-非極性転移が同時に起こることにより、負の熱膨張が増強される。

$\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の鉄置換では、低温で 2 価が安定なニッケルを、3 価が安定な鉄で置換するため、鉄置換量が増えるのに伴って、電荷移動に寄与する低温相の  $\text{Ni}^{2+}$  の量は減少する。このため、低温相から高温相へ変化する場合の体積収縮の割合は、 $x = 0.05$  で 2.8% であるのに対し、 $x = 0.15$  では 2.5% と減少する (図 2)。この減少ペースでいくと、 $x = 1.0$  では負熱膨張による体積収縮が消失することが予測される。しかし実際には、0.20  $\leq$   $x$   $\leq$  0.50 では極性-非極性転移が電荷移動と同時に起こるため、負熱膨張が増強され、鉄置換量が増えても体積収縮は 2% と一定であった (図 2)。鉄置換量を変化させても体積収縮の割合が変化しないことは、負熱膨張材料の特性が安定することを意味する。

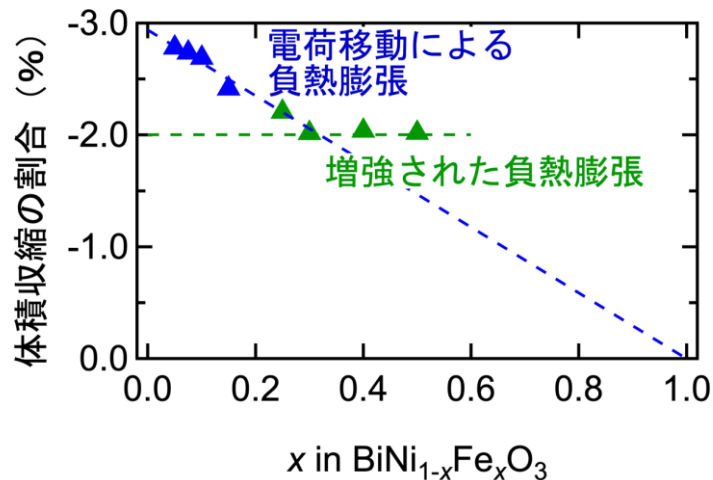


図 2: 負熱膨張による体積収縮の割合。 $x$  は鉄置換量を示す。0.05  $\leq$   $x$   $\leq$  0.15 では、電荷移動による負熱膨張が起こるが、鉄置換に伴って体積収縮の割合が減少する。一方、0.20  $\leq$   $x$   $\leq$  0.50 では極性-非極性転移が同時に起こるため、負熱膨張が増強され、体積収縮の割合が一定になっている。