



無機硫化物における負熱膨張特性

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学科

キーワード : 負熱膨張, 層状化合物

1. 背景と研究目的

温度低下によって生じる熱収縮は、多くの物質において一般的に現れる。これに対して、温度低下に伴って逆に体積膨張する材料、すなわち、負熱膨張材料を複合させることにより、実質的な体積温度変化を生じない材料を創成することが可能となる。このような負熱膨張材料となりうる物質系として、層状バナジウムカルコゲナイド LiVS_2 に着目した。 LiVS_2 は室温付近で大きな体積変化を伴う構造相転移を生じることから、相転移を元素置換等を用いてブロードニングさせることにより、広い温度領域で使用可能な材料になりうると期待される。本研究では、 LiVS_2 の S を一部 Se で置換した $\text{LiVS}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$ について、BL5S2 における回折実験を行い、格子定数温度依存性を詳しく調べた。

2. 実験内容

実験室において作成した $\text{LiVS}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$ 粉末試料を封入した複数本のリンデマンキャピラリを準備した。19 keV での測定を念頭に、試料による X 線の吸収の影響を考慮してキャピラリ径は 0.2 mm ϕ を用いた。実験には低温吹き付けを用い、200 K から 350 K の範囲内における複数の温度領域において測定を実施した。

3. 結果および考察

LiVS_2 母体の相転移温度 314 K に対して、S を Se で置換することにより相転移温度が低下し、260-290 K の範囲に広げることが成功した。重要な点として、 19.5° 付近に現れる超格子反射が LiVS_2 では 314 K の相転移に伴って高温では消失するのに対し、 $\text{LiVS}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$ では高温相でもブロードなピークとして生き残る。このことは、少量の Se 置換によって高温相の電子状態が大きく変化した可能性を示唆しており、電子物性の観点からも興味深い。

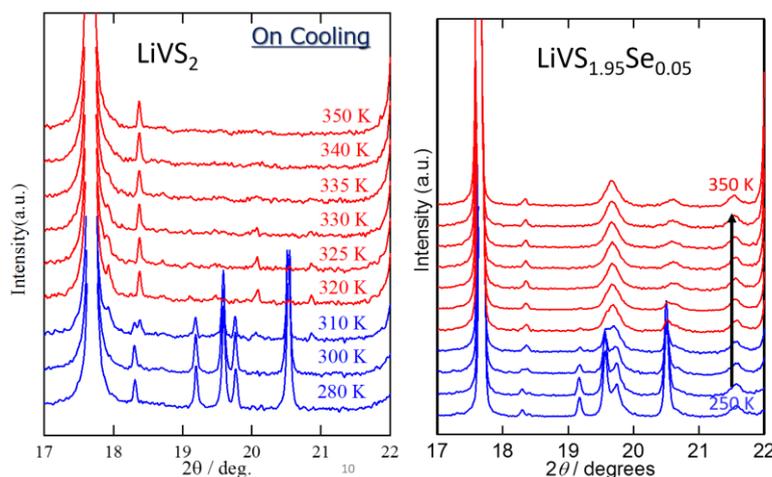


図 1 左: LiVS_2 の回折プロファイル温度依存性.
右: $\text{LiVS}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$ の回折プロファイル温度依存性.