



負熱膨張材料の高温回折実験

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード：負熱膨張, 異方的格子歪

1. 背景と研究目的

負熱膨張（NTE）材料は、加熱により収縮する特性から、基礎学術研究の枠を超えて重要性を増している。タングステン酸塩、ジルコン酸塩、リン酸塩系など多くの材料が NTE 材料として知られているが、より優れた機能や代替材料を求めて、さらなる物質探索が活発に行われている。ホウ素化合物は結晶格子の異方性熱変形を示すことが知られている。酸素との親和性の高いホウ素を含むホウ素化合物は、 sp^2 混成軌道を持つ BO_3 三角形と、 sp^3 混成軌道を持つ BO_4 四面体を形成する。この空間的結合は多様な化学組成をもたらし、これらの化学結合によって形成される剛性構造の一部は、時に熱膨張の異常を引き起こすことがある。本研究の対象化合物である Co_3BO_5 は、空間群 $Pbam$ をもつ直方晶系に属する。300～550 K の温度範囲では直方晶の対称性が維持されるが、加熱により異方性熱変形が生じる： b 軸と c 軸が伸長する一方、 a 軸は収縮する。結果として、温度上昇に伴い結晶全体の体積は膨張する。しかし焼結体の熱膨張特性を測定すると、不可解な負の熱膨張（NTE）を示すという特異な特性が現れる。我々は以前、BL5S2 における回折実験を通じて、結晶格子の正の熱膨張にもかかわらず、結晶格子の大きな異方性熱変形が焼結体で NTE を引き起こすメカニズムを研究し論文で報告した[1]。今回はこの特性を改善することを目指し、BL5S2 で粉末回折実験を行い、Co-Cu 置換体の特性を調査した。

2. 実験内容

BL5S2 ビームラインにて、Cu ドープ Co_3BO_5 の回折実験を行った。20keV の X 線を用い、300-700 K の範囲における詳細な回折データの温度依存性を調べた。吸収を念頭に、キャピラリは $\phi 0.3$ mm を用いた。

3. 結果および考察

これまでの研究で、焼結体の示す負熱膨張特性の現れる温度域は Cu 置換によって低下し、室温付近の使いやすい温度領域を含むように改善されることが判明している。対応する 300-700 K で回折実験を行ったところ、対応する温度領域で構造パラメータの異方的な温度依存性が現れることを突き止めた。今後は詳細な解析を行い、格子構造の変化と焼結体の負熱膨張特性の変化が異なる原因の解明に努めたい。

4. 参考文献

[1] K. Yagi, Y. Mineno, N. Katayama, D. Hirai, and K. Takenaka, AIP Advances 15 (2025) 105208.