

負の熱膨張物質 ZrW_2O_8 と HfW_2O_8 の低温熱容量 —熱容量から見積もった格子振動の状態密度分布とモードの特定—

ZrW_2O_8 は、1000 K にわたる広い温度で等方的に熱収縮するという「負の熱膨張」の性質を持ちます。 ZrO_6 八面体と WO_4 四面体が頂点の酸素原子を共有して繋がった複雑な結晶構造をとります。これまでラマン分光測定、中性子散乱測定、熱容量測定、格子振動計算等を使った研究が行われ、 ZrW_2O_8 の「負の熱膨張」には低エネルギー領域の格子振動が深く関わっていることが指摘されています。しかし、エネルギー領域の議論だけで実際の振動モードの特定はなされていませんでした。私達は、この「負の熱膨張」の発現機構に深く関係するモードの特定を目的に、 ZrW_2O_8 の熱容量測定を行いました。

熱容量にはすべての格子振動モードの寄与が入ってくるので、精密な熱容量測定をし詳細な解析をしてフォノンの状態密度分布を再現したとしても、振動モードの特定は困難です。そこで、 ZrW_2O_8 と等構造をとる HfW_2O_8 と比較することで、モードの特定を試みました。 Hf^{4+} イオンは、ランタニド収縮により Zr^{4+} よりわずかに小さいイオン半径を持つ一方で、質量が約 2 倍です。この質量差とイオン半径のわずかな差に起因する格子振動の違いからモードの特

定を試みました。

ZrW_2O_8 と HfW_2O_8 の室温以下における熱容量を Fig. 1 に示します。ほとんど同じ曲線に見えますが、200 K 付近から低温側では HfW_2O_8 の熱容量が小さく、高温側では ZrW_2O_8 の熱容量が大きいという逆転現象が見られました。

格子振動を検討するためには熱容量からフォノンの情報を取り出さなければなりません。通常、デバイ関数とアインシュタイン関数を用いて熱容量のスペクトル分解を行います。広いエネルギー領域にまたがる状態密度分布は再現が困難です。そこで、新たに箱型関数 (Fig. 2) を導入し、両者の熱容量からフォノンの状態密度分布を導きました (Figs. 2 & 3)。簡易な手法にもかかわらず、得られた状態密度分布は中性子散乱測定で報告された状態密度分布をよく再現しました。

アインシュタイン関数、箱型関数について、 ZrW_2O_8 から HfW_2O_8 への変化を示したのが図中の矢印です。この矢印に相当するフォノンの変化はラマンスペクトルからも支持されます。2つの箱型関数のうち R2 が特に大きく変化し、高エネルギー側に分布が偏ります。この変化は

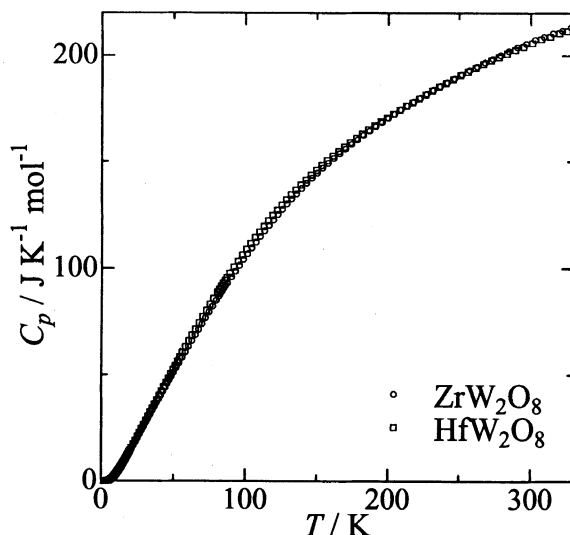


Fig. 1. Heat capacities of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 .

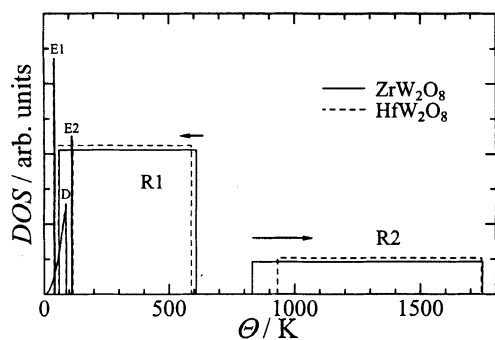


Fig. 2. Calculated effective phonon densities of states of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 .

この R2 に起因する熱容量がより高温で飽和することを意味し、 ZrW_2O_8 と比べて同じ温度での熱容量が小さくなります。すなわち、この状態密度分布の R1, R2 の間のギャップが開くことが先ほど述べた熱容量の逆転に対応します。E1, E2 モードについては、 ZrW_2O_8 から HfW_2O_8 への変化において E1 は低エネルギー側（ソフト化）へ、E2 は高エネルギー側（ハード化）へと逆方向にシフトします。この2つの異なる変化をするモードには対応する重要なラマンピークが確認されており、両者とも「負の熱膨張」の重要な鍵を握る「負のモードグリユナイゼン定数」を示すことが報告されています。では、この挙動の違いから振動の特定が行えるでしょうか？まず、E1 のソフト化は Zr と Hf の質量の違いで説明できます。構成元素の質量が大きい方がより低エネルギーの振動をすることは「バネにつながれた質点の運動」から明らかなので、この E1 は Zr 原子、もしくは ZrW_2O_8

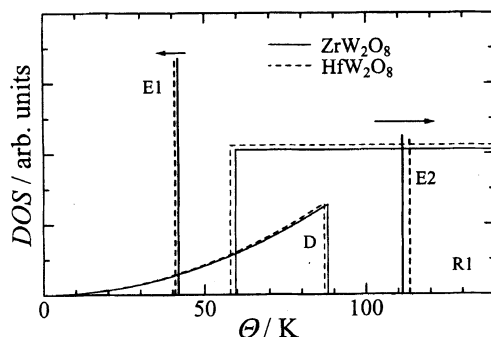


Fig. 3. Calculated effective phonon densities of states of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 in the low energy region.

を構成する多面体の並進運動に対応すると考えられます。一方、E2 のハード化は質量の違いからだけでは説明できません。ですが、イオン半径が極わずかに Hf^{4+} の方が小さいことから、E2 は多面体の稈動運動に由来するモードであると推測できます。

熱容量は、格子振動のすべての情報を含んでいます。個々のモードの情報を検討することは非常に困難な物理量です。しかし、ちょっとした工夫でそれらを取り出し、格子振動の理解を深めることができますようになります。

(山村泰久, 齋藤一弥)

発表

Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, M. Koyano, Y. Iwasa, S. Katayama, K. Saito & M. Sorai, *Phys. Rev. B*, **66**, 014301 (2002).

Low temperature Heat Capacities of Negative Thermal Expansion Materials ZrW_2O_8 and HfW_2O_8

ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 show negative thermal expansion, which are deeply related to a lattice vibration at low energy region. In order to obtain the information of the lattice vibration, the heat capacities of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 were measured from 1.8 to 330 K. Frequency distributions of lattice vibrations were estimated through an analysis of the heat capacities for ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 . Two characteristic optical phonon modes were found. The change of the modes going from ZrW_2O_8 to HfW_2O_8 suggests that one mode (E1) originates from the vibrations including the translational motion of Zr atoms or ZrO_6 units, and the other from the vibrations including the librational motion of the ZrO_6 units.

(by Y. Yamamura & K. Saito)