

負の熱膨張を示す $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の低温熱容量

ここ数年、広い温度範囲で負の熱膨張を示す酸化物 ZrW_2O_8 についての研究が数多く行われ、負の熱膨張機構の発現機構やその相転移現象、さらに応用面についても関心が寄せられています。立方晶をとる ZrW_2O_8 はその高い対称性のために負の熱膨張を示す化合物の中でも注目を集めていますが、負の熱膨張を示す相は準安定相であるために合成過程で急冷する必要があります。一方、結晶の対称性は ZrW_2O_8 より低いものの、広い温度範囲で負の熱膨張を示す安定な物質はこれまでにいくつか報告されています。その中でも $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{3 価の陽イオン}$) 酸化物は、A サイトのイオン種が変わることで、熱膨張率や物性の挙動が大きく変わる興味深い物質群で、A サイトのイオン種や $\text{W} \cdot \text{Mo}$ の組成比を制御した固溶体をつくることで、熱膨張率を始めとする物性の制御ができます。この物

質群の中で最も広い温度範囲で負の熱膨張を示す $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と、室温ではそれと等構造ですが低温で構造相転移を示す $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ を取り上げます。

$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ は ScO_6 八面体と WO_4 四面体とで構成され、両多面体は頂点の酸素原子を共有することで繋がった複雑な結晶構造をとります (Fig. 1)。この $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ は 10 K から 1073 K の温度範囲で熱収縮を示すことが報告されています。しかし、 ZrW_2O_8 とは異なり、等方的な熱収縮をせず異方性を示します。一方、 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ は室温で $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と等構造をとりますが、低温で大きな体積減少を伴う構造相転移を示し、斜方晶から単斜晶へと結晶構造が変化します。高温相では $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と同様な負の熱膨張を示しますが、逆に低温相では正の熱膨張を示します。この $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ に見られる構造相転移について構造解析の報告はありますが、熱的な研究はありません。そこで、これら $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 化合物の室温以下にお

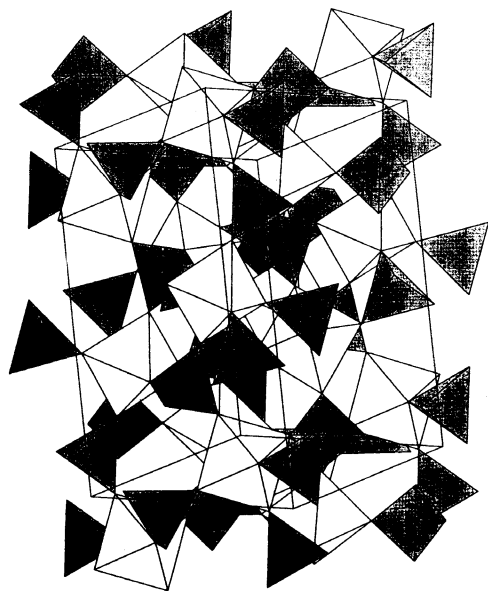


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ in an orthorhombic phase. These compounds consist of ScO_6 octahedra and WO_4 (MoO_6) tetrahedra.

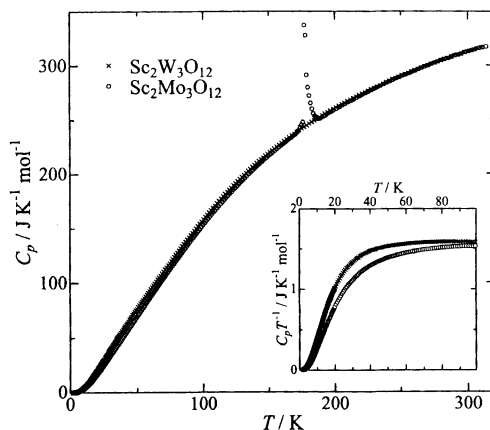


Fig. 2. Measured heat capacities of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ below room temperature. There is an anomaly in the heat capacity of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. This anomaly at 178 K is due to the monoclinic-orthorhombic phase transition. The inset shows a comparison of the heat capacities of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ below 100 K.

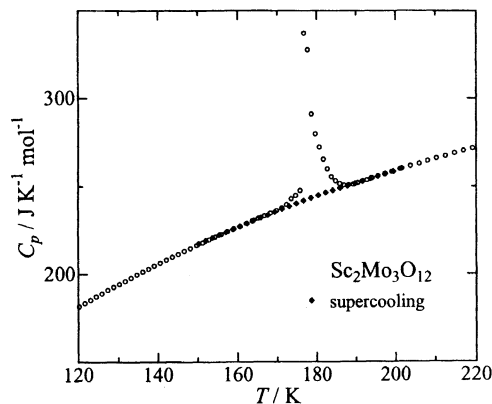


Fig. 3. The enlarged plot of the thermal anomaly in the heat capacity of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. The data shown by diamond were measured after slow cooling from the high temperature phase to 150 K. The heat capacity data indicate a supercooling phenomenon around the phase transition temperature.

る精密な熱容量測定を断熱型熱量計により行い、 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の相転移ならびに両者の構造の違いに起因する熱容量の違いについて検討しました。

$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の熱容量を Fig. 2 に示します。 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の熱容量には室温以下に熱異常は見られませんでした、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の熱容量には 178 K 付近に鋭い異常が見られました。この熱異常は、斜方晶から単斜晶への結晶構造の変化を伴う構造相転移によるものと考えられます。相転移温度よりも高い温度から 150 K までゆっくり冷やした後、昇温方向に測定をすると熱異常は観測されませんでした (Fig. 3)。こ

れは過冷却現象であり、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の構造相転移が一次転移であることを意味します。ピークの積算値を取ることで転移エントロピーを求めると、 $(2.0 \pm 0.1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でした。転移エントロピーが秩序-無秩序型相転移の理論値である $R \ln 2$ ($\approx 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, R は気体定数) よりも十分小さいことから、この構造相転移は変位型であると考えられます。

この相転移温度より高い温度では、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の熱容量はほぼ同じ値を示しますが、相転移温度以下では、相転移を示さない $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の熱容量の方が高い値を示しました。両者の差は構成原子である W 原子と Mo 原子の質量差だけでなく、低温における結晶構造の違いにも起因すると考えられます。 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の低温相は高温相に比べ格子体積が小さくなります。これにより、結晶を構成する多面体の並進・秤動振動が制限され、フォノンの状態密度分布が変化することで熱容量が小さくなったと考えられます。この多面体の振動の制限は、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の低温相が負の熱膨張を示さないことと深い関係があると考えられます。

(山村泰久, 齋藤一弥)

発表

山村泰久, 中島典行, 辻 利秀, 加藤雅之, 小矢野幹夫, 片山信一, 池内賢朗, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 38 回熱測定討論会 (金沢), P04 (2002).

Heat Capacities of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ at Low Temperature

$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ show negative thermal expansion. $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, however, undergoes a structural phase transition at 178 K, and show positive thermal expansion below the temperature. Heat capacity of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ shows a thermal anomaly due to the structural phase transition at 178 K. The structural phase transition is of first order as evidenced by a supercooling phenomenon around the phase transition temperature. There was no thermal anomaly in the heat capacity of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. The heat capacity of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ is larger than that of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ below the phase transition temperature. The difference is thought to be closely related to signs of thermal expansion coefficients of both compounds at low temperature.

(by Y. Yamamura & K. Saito)