

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560672

研究課題名 (和文) フレーム構造と負の熱膨張特性との相関に関する研究

研究課題名 (英文) Study on relation between framework structure and negative thermal expansion property

研究代表者

山村 泰久 (YAMAMURA YASUHISA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号：80303337

研究成果の概要：

温度上昇に伴い熱収縮する“負の熱膨張”を示す物質に共通する特徴を見出すために、様々な負の熱膨張物質の原子の協動的な振動に由来する格子振動を検討した。その結果、負の熱膨張物質に共通する三つの格子振動の特徴を明らかにすることに成功した。その三つの格子振動の特徴は、物質の化学的・結晶構造的特徴と密接に関係することが明らかとなった。この研究成果により、新しい負の熱膨張物質を創造する基礎を与えることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物性物理化学・材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・(無機材料・物性)

キーワード：負の熱膨張・フォノン・熱物性・フレームワーク構造・熱収縮

## 1. 研究開始当初の背景

材料の熱膨張率制御を目的に、熱収縮をする「負の熱膨張材料」の研究が活発になりつつあり、中でも等方的に熱収縮する稀有な負の熱膨張特性を示す  $ZrW_2O_8$  関連化合物の研究は、基礎研究だけでなく実用化に向けた研究が始まっていた。しかしながら、材料設計の観点から見た場合、負の熱膨張を発現する物質を創造・設計する明確な指針は見出されていなかった。

負の熱膨張を示す物質に見られる共通な特徴として、①フレーム構造、②共有結合と同等な強い原子間結合力、の2つが挙げられるが、この2点を満たしても、同じフレーム構造でありながら構成原子が少し変わると負の熱膨張特性が失われる場合や、同一物質でも構造相転移による構造のわずかな変化で熱膨張率の正負が入れ替わる場合があり、必ずしもこの2点の特徴だけでは「なぜ負の熱膨張が起こるのか」という疑問には答えられなかった。理論面でも、この2点の特徴に

基づいたモデルが提案されていたが、多数の負の熱膨張物質が適用条件から外れるため、モデル自身の再構築が必須であるのが実態であった。

これらの疑問を解き、新たな負の熱膨張物質を創造・設計の指針を確立することが、負の熱膨張物質の研究の重要な課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、物質のフレーム構造が低エネルギーフォノンダイナミクスに果たす役割を明らかにすることを第一の目的とした。系統性を考慮して選択したフレーム構造を有する無機化合物のフォンスペクトルを得、そのダイナミクスを検討する。既報のデータがあるものについてはデータを再検討し、各種のフレーム構造に由来するフォノンダイナミクスを整理・分類して、フレーム構造と低エネルギーフォノンとの系統的な関係を見出すことにより、新たな負の熱膨張物質を創造・設計の指針を見出すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 物質の選定

研究の対象とする物質を材料設計の見地から選択することが重要である。負の熱膨張を示す物質で見ついている酸化物の  $\{M-O-M'\}$  とシアン化物の  $\{M-CN-M'\}$  の2種類の架橋構造を持つフレームワーク構造を持つ化合物群に着目した。既報の結晶構造・物性データを考慮し、先の化合物群の中から検討対象物質を選定した。このとき、同じ結晶構造をとりながら、正・負の熱膨張をとる化合物群がある場合、それを優先した。

### (2) 試料合成と評価

選定した試料を合成し、粉末 X 線回折装置を用いて不純物の有無、格子定数を評価した。

### (3) 熱容量測定とデータの解析

フォンスペクトルを得るためには、非常に高い精度の熱容量の絶対値を必要とするため、研究室既設の断熱型熱量計を用いて、試料の低温熱容量を測定した。測定した熱容量の絶対値からフォンスペクトルを求めた。

### (4) 測定結果全体に対する考察

フォンスペクトルの比較・検討を行った。特徴的な低エネルギーフォノンモードを抽出し、類似の結晶構造を取る物質間におい

て構成原子の変化に対する低エネルギーフォノンモードの変化を精査した。結晶構造・フレーム構造・架橋構造・構成金属原子の違いに対して、低エネルギーフォノンモードの変化の類似点・相違点を系統的に整理分類し、負の熱膨張の発現にかかわる特徴的なフォノンモードとフレーム構造との関係を見出した。

### (5) 総括

結果を総合的に判断し、物質のフレーム構造が低エネルギーフォノンダイナミクスに果たす役割を検討した。その結果を元に、新たな負の熱膨張物質を創造・設計の指針を検討した。

## 4. 研究成果

(1) フレームワーク構造を有する典型的な負の熱膨張物質である  $ZrW_2O_8$  について、高温相のフォノン状態密度分布を求めることに成功した(図1)。酸素欠陥を導入することにより低温極限でも高温相が部分的に安定な状態を作り出し、熱容量の精密な解析により、高温相のフォノン状態密度を求めた。この成果から、負の熱膨張特性におけるフレームワーク構造の重要性が明らかとなった。

(*Journal of the Physical Society of Japan*, **76** (2007) 123603-1 - 123603-4)

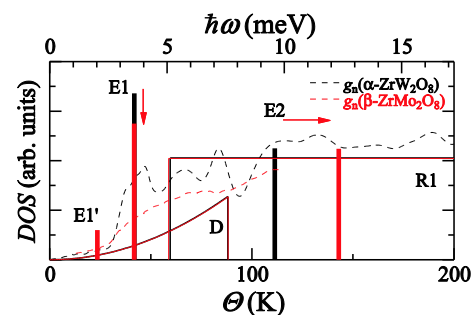


図1.  $ZrW_2O_8$  の高温相と低温相の有効フォノン状態密度分布

(2) フレームワーク構造を有する  $Sc_2W_3O_{12}$  系化合物に着目し、そのフォノン状態密度分布を熱容量から求めた。 $Sc_2W_3O_{12}$  系化合物は、構成元素の種類に依存して正・負の熱膨張特性を示す化合物群であり、このうち負の熱膨張を示す  $Sc_2W_3O_{12}$  と低温で正の熱膨張を示す  $Sc_2Mo_3O_{12}$  を取り上げた。両者のフォノンの状態密度分布(図2, 図3)を求め比較したところ、両者共にフレームワーク構造に由来する特徴的なフォノン状態密度分布を有し、低エネルギーフォノンモード、高エネルギーフォノンモード、バンドギャップという三つの

特徴があることがわかった。得られたフォノン状態密度分布と実験値から求められたグリュナイゼン関数から、各振動モードのモードグリュナイゼン定数を求め、その符合と大きさ、および相対的なグリュナイゼン関数への寄与を検討することにより、負の熱膨張特性を引き起こす低エネルギーモードの特定に成功した。さらに、高エネルギーモードおよびバンドギャップの役割についても明らかにした。

得られたフォノン状態密度分布の解析から、低温相で正の熱膨張を示す  $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  にも負のモードグリュナイゼン定数をもつ低エネルギーフォノンが存在することが明らかとなった。これは、潜在的に負の熱膨張特性を持つ物質にも、負の熱膨張物質に見られる特徴的なフォノン特性が存在することを意味する。(Chemistry of Materials, in print)

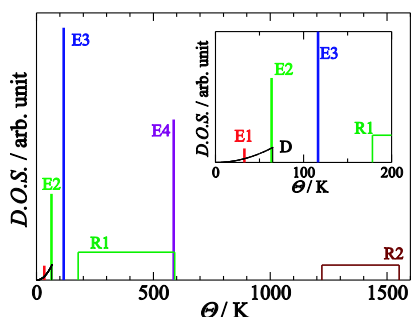


図2.  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  の有効フォノン状態密度分布

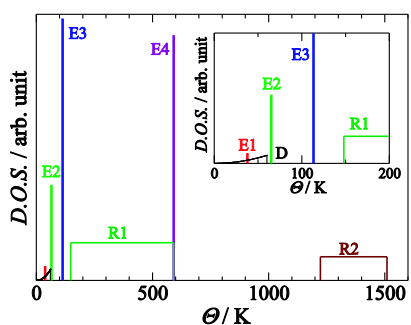


図3.  $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  の有効フォノン状態密度分布

(3) フレームワーク構造を有する負の熱膨張酸化物およびシアノ錯体に代表される負の熱膨張金属錯体のフォノンの状態密度分布の精査し、その構造的特徴とフォノンの状態密度分布について整理した(図4)。これらの結果から(2)で見出された三つのフォノンの特徴が負の熱膨張物質に共通し、それらは“フレームワーク構造”と“強い原子間結合”に起因することが明らかとなった。その結果、化学的・構造的な特徴と負の熱膨張物質に特有のフォノン特性との関係が明らかとな

った。この研究成果は、負の熱膨張物質の設計指針となり、新たな負の熱膨張物質の創出および探索を可能にする研究成果である。(Chemistry of Materials, in print)

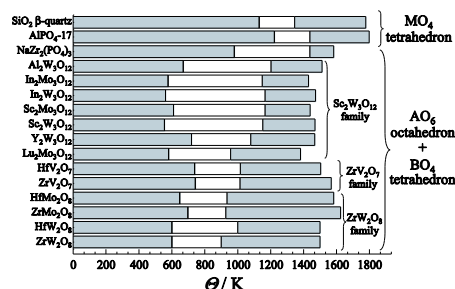


図4. フレームワーク構造を持つ負の熱膨張物質のフォノン状態密度分布。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yasuhisa Yamamura, Satoaki Ikeuchi, and Kazuya Saito, “Characteristic phonon spectrum of negative thermal expansion materials with framework structure through calorimetric study of  $\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  (M = W and Mo)”, *Chemistry of Materials*, 査読有, (2009) 印刷中.
- ② 山村 泰久, “負の熱膨張物質の熱力学的特性と相転移現象”, *Netsu Sokutei*, 査読有, **35** (2008) 2-9.
- ③ Yasuhisa Yamamura and Kazuya Saito, “Possible Phonon Density of States of High-Temperature Phase Structure of the Negative Thermal Expansion Compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, **76** (2007) 123603-1 - 123603-4.
- ④ Yasuhisa Yamamura, Kenichi Masago, Masayuki Kato, and Toshihide Tsuji, “Comprehensive Interpretation of Substitution Effect on an

Order-Disorder Phase Transition in  $A_{1-x}M_xW_2O_8-y$  (A = Zr, Hf; M = Trivalent Cations) and Other  $ZrW_2O_8$ -Based Solid Solutions”,  
*The Journal Physical Chemistry B*, 査読有, 111 (2007) 10118-101221.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 山村 泰久, 池内 賢朗, 齋藤 一弥,  
“負の熱膨張物質の設計についての熱力学的アプローチ”,  
第44回熱測定討論会, 2008年10月16日, つくば.
- ② Yasuhisa Yamamura,  
“Calorimetric Study of Negative Thermal Expansion Oxides”,  
The 63<sup>rd</sup> Calorimetry Conference (CALCON2008), 2008年7月5日, Jersey City, New Jersey, USA.
- ③ 山村 泰久, 池内 賢朗, 齋藤 一弥,  
“フレームワーク構造を有する負の熱膨張物質における特徴的なフォノン状態密度分布”,  
日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008 年 3 月 21 日, 長岡.
- ④ 山村泰久,  
“負の熱膨張物質の熱力学特性と相転移現象”,  
第43回熱測定討論会, 2007年10月3日, 札幌.
- ⑤ Yasuhisa Yamamura and Kazuya Saito,  
“Phonon Property of High Temperature Phase Structure of Negative Thermal Expansion Materials  $ZrW_2O_8$ ”,  
62<sup>nd</sup> Calorimetry Conference (CALCON2007), 2008年8月7日, Hawaii USA.

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

山村 泰久 (YAMAMURA YASUHISA)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師  
研究者番号: 80303337

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし