

負の熱膨張材料 ZrW_2O_8 の微構造解析

Microstructural Analysis of a Negative Thermal Expansion Material ZrW_2O_8

佐藤 幸生^a, 山村 泰久^b, 幾原 雄一^c

Yukio Sato, Yasuhisa Yamamura and Yuichi Ikuhara

^a九州大学大学院工学研究院材料工学部門

^b筑波大学数理物質系

^c東京大学大学院工学系研究科総合研究機構

要旨 タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) は通常材料とは異なる負の熱膨張性を有しており、その体積収縮と結晶構造内の WO_4 四面体の配向状態には密接な関連があるとされている。本稿では、暗視野透過型電子顕微鏡法 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) を用いた WO_4 四面体の配向分布可視化について紹介する。秩序化した WO_4 四面体の $\langle 111 \rangle$ 配向が 180 度反転している領域および $\langle 111 \rangle$ 配向が無秩序化した領域の形成が明らかとなり、本材料の微構造ならびに添加元素効果が解明された。

キーワード: ZrW_2O_8 , 負の熱膨張, 暗視野, TEM, 電子回折

1. 負の熱膨張材料

世の中にある多くの材料は温度の上昇に伴って、その体積が増加して熱膨張する。すなわち、熱膨張の程度を示す熱膨張率は通常正の値を示す。一方で氷などのようにある特定の温度領域で熱膨張率が負の値を示す材料も存在する。タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) は代表的な負の熱膨張材料の 1 つで、1996 年に 0.3 K から 1050 K に亘る広い温度領域で温度の上昇に伴って等方的に熱収縮することが報告された¹⁾。この報告により ZrW_2O_8 は注目を集め、工業的応用²⁾ および基礎科学的側面³⁾ から研究対象とされている。

ZrW_2O_8 の結晶構造⁴⁾ を図 1 に示す。 ZrW_2O_8 は約 440 K 以下の温度では図 1 (a) に示す空間群 $P2_13$ の結晶構造 (以下、低温相とする) を持つ。この結晶構造は ZrO_6 八面体および WO_4 四面体の連結による頂点共有ネットワークとして理解される。 WO_4 四面体における 4 つの O イオンのうち、3 つは ZrO_6 八面体と連結し W-O-Zr... と繋がっている一方で残り 1 つの O イオン (他の O イオンと区別するため、 O^* イオン

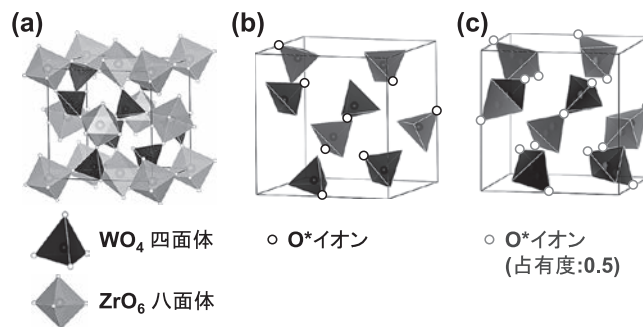


図 1 ZrW_2O_8 の結晶構造. 低温相を (a) ZrO_6 八面体および WO_4 四面体で表記したもの, (b) 低温相を WO_4 四面体のみで表記したもの, (c) 高温相を WO_4 四面体のみで表記したものをそれぞれ示す. 高温相では、 WO_4 四面体の $\langle 111 \rangle$ 配向が無秩序化されているため、2 つの反平行の状態が占有度 0.5 ずつで共存する表記となっている。

と呼称する。) は ZrO_6 八面体と共有されていない。W-O* 結合は $\langle 111 \rangle$ 方向に配向しており、その配向は長周期に亘って秩序化されている (図 1 (b))^{5,6)}。 ZrW_2O_8 は約 440 K 以上の温度になると空間群 $Pa\bar{3}$ の結晶構造 (以下、高温相とする) に相転移し、体積が大きく収縮する⁴⁾。構造の大枠は低温相とほぼ同じであるが、高温相では W-O* 結合の $\langle 111 \rangle$ 配向が無秩序化され、2 つの互いに反平行な $\langle 111 \rangle$ 方向を向くようになる (図 1 (c))⁵⁾。相転移温度は異種元素の添加により変化し、スカンジウム (Sc) を約 4% 添加した材料では相転移温度が約 80 K 低下する⁶⁾。

ZrW_2O_8 における負の熱膨張性の発現はその結晶構造、特に金属イオンと酸素イオンで形成される配位多面体の挙動が密接に関連するとされている³⁾。正の熱膨張性を示す通常材料と同様に ZrW_2O_8 においても温度の上昇に伴い金属イオンと酸素イオンの間の距離は大きくなる。しかしながら、それに付随して起こる格子振動や配位多面体の回転およびシフトなど^{7~11)} により、W-O-Zr の連結における Zr-O 結合と W-O 結合のなす角度が小さくなる。その結果、Zr イオンと W イオンとの距離は短くなり、結晶格子の体積は小さくなるとされる。

これらの背景から、 ZrW_2O_8 における負の熱膨張性および相転移挙動を理解する上で金属イオンと酸素イオンがなす配位多面体の微視的な状態およびその空間的な分布を把握することが 1 つの重要なポイントと考えられる。次節で説明するようにその目的において、透過型電子顕微鏡法 (TEM) は非常に強力なツールとなりうる。本稿では、暗視野 TEM 法を用いて ZrW_2O_8 における WO_4 四面体の配向状態分布を明らかにした研究¹²⁾ について紹介する。

2. WO_4 四面体配向の空間分布

X 線回折実験の結果から ZrW_2O_8 における 310 反射の回折ピーク強度が異種元素の添加によって減少し、ピーク強度の減少は高温相の形成に依ると報告されていた¹³⁾。しかしながら、高温相の存在は直接確認されてはならず、その微視的な

¹⁾ 〒 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744
TEL: 092-802-2971
E-mail: sato@zaiko.kyushu-u.ac.jp
2015 年 8 月 18 日受付

構造に関するより詳細な知見を得ることが求められていた。高温相と低温相の構造的な違いは WO_4 四面体 $\langle 111 \rangle$ 配向の秩序化・無秩序化であるため、 WO_4 四面体の配向状態と 310 反射のピーク強度には密接な関連があると考えられる。この傾向は電子回折においても同様であると考えられるため、TEM 内で 310 反射を用いた暗視野像を取得すれば配向状態の空間分布が可視化されると予測して以降の実験を行った。

実際に ZrW_2O_8 の暗視野 TEM 像を観察した結果を図 2 に示す。TEM 観察には汎用の透過型電子顕微鏡（日本電子製、JEM-2010HC 型）を用いた。加速電圧 200 kV、室温の条件下で観察を行った結果である¹²⁾。310 反射を使って取得した像では試料内で明るい領域、暗い領域およびその境界部分のコントラストが明瞭に観察された（図 2 (a)）。一方で 310 以外の反射を用いた場合のコントラストは図 2 (a) ほど強くない（図 2 (b)）。以下に、暗視野像において明暗のコントラストが観察された理由を説明する。

ZrW_2O_8 は室温で低温相を取っており、その中では W-O* 結合の $\langle 111 \rangle$ 配向が長周期に亘って秩序化されている。しかしながら、高温相の例にもあるように結晶構造の観点からは W-O* 結合が反平行な $\langle 111 \rangle$ 方向に配向することも可能である。このような構造は結晶格子内の原子位置を原点に対して反転することで得られ、反転操作を行った領域における結晶格子面 (hkl) は元の領域での格子面 ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) に対応する。ここで、原子位置を反転させていない領域を A、反転させた領域を B として、この 2 つの領域が隣接している場合を考

える（図 2 (c)）。2 つの領域を含む視野から得た電子回折図形において 1 つの反射を領域 A における hkl 反射と指数付け (hkl_A とする) したとすると、この反射は領域 B では $\bar{h}\bar{k}\bar{l}_B$ に相当する。

ZrW_2O_8 のような中心対称性が無い結晶の回折においては hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度が等しく無くなることが知られている。この現象は「 hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度は等しい」というフリーデル則の破綻を意味することから「フリーデル則の破れ」と呼ばれている¹⁴⁾。もし、W-O* 結合の $\langle 111 \rangle$ 配向が異なる領域が存在しないのであれば、図 2 (a) および (b) のようなコントラストは TEM 像中には現れない。また、もし W-O* 結合の $\langle 111 \rangle$ 配向が異なる 2 つの領域が共存していても、フリーデル則の破れが起こっていなければ（よって、 hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度が等しい）、2 つの領域は TEM 像中では区別されないはずである。よって、暗視野 TEM 像（図 2 (a) および (b)）中で観察されたコントラストは W-O*

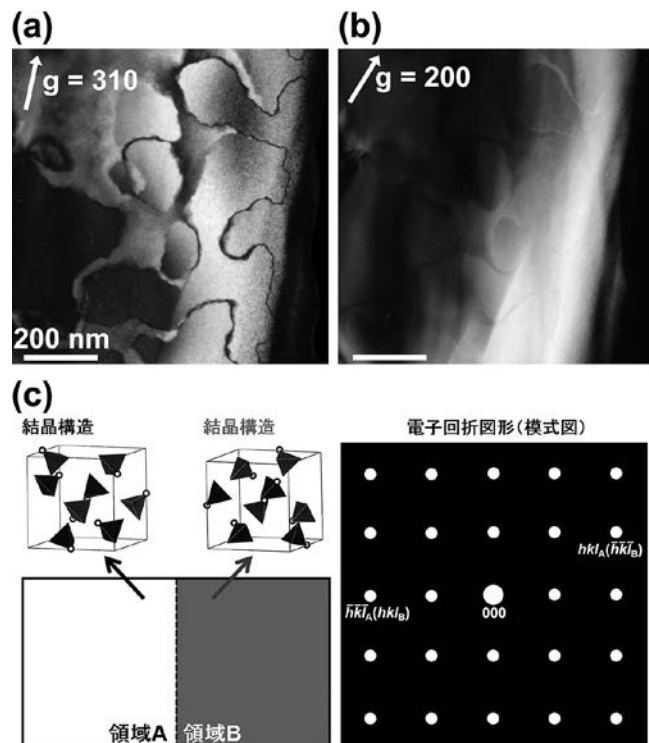


図 2 無添加 ZrW_2O_8 の (a) 310 暗視野 TEM 像および (b) 200 暗視野 TEM 像¹²⁾。 (c) フリーデル則の破れによる像コントラスト形成機構の説明図。

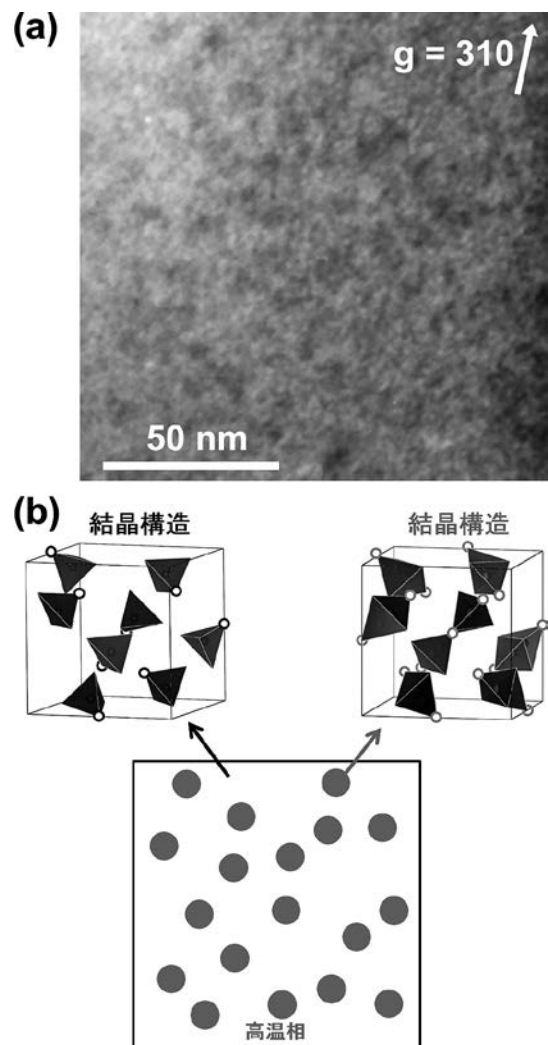


図 3 (a) 無添加 ZrW_2O_8 の 310 暗視野 TEM 像¹²⁾。 (b) 高温相による像コントラスト形成機構の説明図。簡単のため、電子回折図形の模式図中には透過波および 1 つの 310 回折波のみを示す。

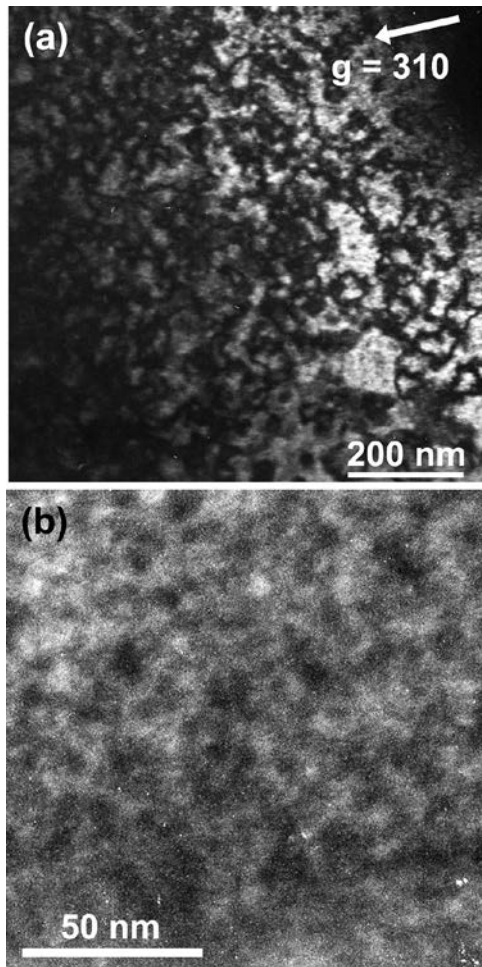


図4 Sc 1%添加 ZrW₂O₈ の 310 暗視野 TEM 像¹²⁾. (a) 低倍像および (b) 高倍像.

結合の $\langle 111 \rangle$ 配向が異なる領域が回折点の強度が異なるためである. 一方で, これらの記述からは図 2 (a) と (b) のコントラストの強さの違いは議論されない. これは本節冒頭の議論より, 310 系統の反射は WO₄ 四面体の配向状態により敏感であることから図 2 (a) でより強いコントラストが観察されたものと考えられる. 電子回折におけるフリーデル則の破れは ZnS¹⁴⁾, BaTiO₃^{15,16)}, PbTiO₃¹⁷⁾ など他の材料においても観察されており, その起源は動力学的な回折^{18,19)}, 熱散漫散乱¹⁷⁾, 吸収²⁰⁾ などの効果で説明されている.

さらに, 単一の WO₄ 配向領域を拡大してみるとコントラストは均一ではなく数 nm 程度の大きさの暗い点状の組織が認められる (図 3 (a)). この結果は暗点の領域で高温相が形成され, 310 反射の強度が減少していることを示している. この結果から, 低温相のマトリックス中にナノスケールの高温相が分散した微構造であることが明らかとなった (図 3 (b)).

ここまで無添加の ZrW₂O₈ における暗視野 TEM 観察結果について説明してきた. 簡単に結論をまとめると①秩序化した WO₄ 四面体が互いに反平行に配向している領域が観察されたこと② WO₄ 四面体の配向が無秩序化したナノスケールの領

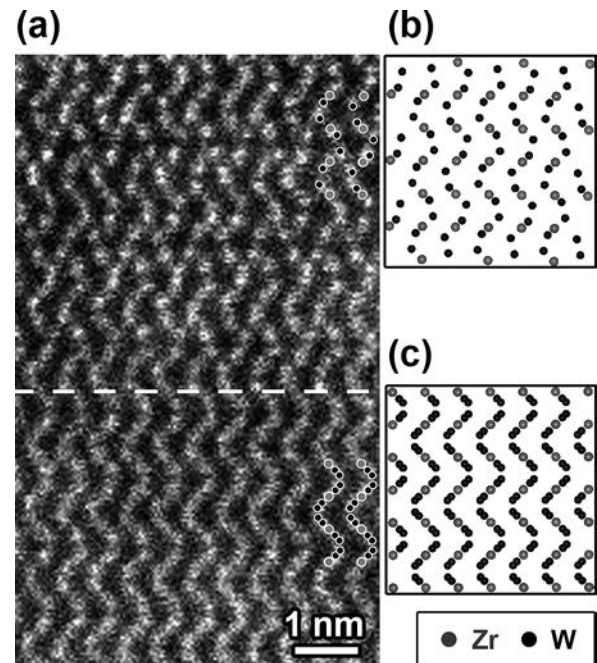


図5 (a) Sc 1%添加 ZrW₂O₈ の ADF-STEM 像¹²⁾. [001] 方向に投影した (b) 低温相および (c) 高温相の結晶構造モデル. STEM 像と対応させるため, モデルには陽イオン位置のみを示している. また, 低温相と高温相のおおよその境界位置を点線で示している.

域が観察されたことの 2 点である. 次に示す Sc 添加 ZrW₂O₈ 試料においては, これら 2 つの微構造的特徴はより顕著に観察された¹²⁾. 同様の暗視野 TEM 像において WO₄ 四面体が反平行に配向している領域が観察された (図 4 (a)) が, 無添加材と比較すると単一の配向領域の大きさが数 10 nm 程に縮小されている. また, 局所的な高温相の形成も認められており, そのコントラストは無添加材の場合と比べるとより強く大きい (図 4 (b)). 無添加の材料では高温相は存在しないか無視できるほど微量である一方, Sc 1%添加材では 100 K の低温で体積分率が 20%程度であると推測されており¹³⁾, Sc 添加で高温相が増加する傾向は整合している.

この局所的な高温相の形成は高分解能観察からも確認されている (図 5). 環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像で Zr イオンおよび W イオンの位置を直接観察したところ, 像の上部では W カラム位置が独立しているように観察されたのに対して, 下部ではジグザグの線状として観察された (図 5 (a)). これらの像コントラストの特徴は低温相 (上部 (図 5 (b))) と高温相 (下部 (図 5 (c))) の結晶構造と良く対応している. これらの TEM/STEM 観察の結果はいずれも Sc の添加が WO₄ 四面体の $\langle 111 \rangle$ 配向を無秩序化させる効果をもたらすことを示しており, 添加元素が相転移挙動に与える微視的な効果が明らかとなった.

3. 最後に

本稿では主に暗視野 TEM 法を用いて, 負の熱膨張性材料

の1つである ZrW_2O_8 中の WO_4 四面体の配向状態を解明した研究について紹介した。近年、電子顕微鏡分野では高空間分解能での構造観察・組成分析の技術向上が著しいが、こと材料研究に行うにあたってはより広い視野をカバーできる低倍率の観察が依然として重要であることは論を待たない。本研究の例が示すように低倍率・高倍率の観察を相補的に組み合わせた解析で、今後より多くの材料で材料物性の微視的な起源が解明され材料物性の向上ならびに新規材料の開発につながる知見が得られることを期待する。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省特定領域研究「機能元素のナノ材料科学」(領域番号:474)および科学研究費助成事業若手研究(B)(課題番号:23760632)による支援の下に行われました。また、TEM観察用試料の作製に関しては東京大学・斉藤夏美氏の支援に感謝申し上げます。

文 献

- 1) Mary, T.A., Evans, J.S.O., Vogt, T. and Sleight, A.W.: *Science*, **272**, 90–92 (1996)
- 2) 橋本拓也, 森戸祐幸: 熱測定, **33**, 66–73 (2006)
- 3) Miller, W., Smith, C.W., Mackenzie, D.S. and Evans, K.E.: *J. Mater. Sci.*, **44**, 5441–5451 (2009)
- 4) Evans, J.S.O., Mary, T.A., Vogt, T., Subramanian, M.A. and Sleight, A.W.: *Chem. Mater.*, **8**, 2809–2823 (1996)
- 5) 山村泰久: 熱測定, **35**, 2–9 (2008)
- 6) Yamamura, Y., Masago, K., Kato, M. and Tsuji, T.: *J. Phys. Chem. B*, **111**, 10118–10122 (2007)
- 7) Yamamura, Y., Tsuji, T., Saito, K. and Sorai, M.: *J. Chem. Thermodyn.*, **36**, 525–531 (2004)
- 8) Ernst, G., Broholm, C., Kowach, G.R. and Ramirez, A.P.: *Nature*, **396**, 147–149 (1999)
- 9) Hancock, J.N., Turpen, C., Schlesinger, Z., Kowach, G.R. and Ramirez, A.P.: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 225501-1-4 (2004)
- 10) Tucker, M.G., Goodwin, A.L., Dove, M.T., Keen, D.A., Wells, S.A. and Evans, J.S.O.: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 255501-1-4 (2005)
- 11) Evans, J.S.O., David, W.I.F. and Slight, A.W.: *Acta Crystallogr. Sect. B*, **55**, 333–340 (1999)
- 12) Sato, Y., Yamamura, Y., Saito, K. and Ikuhara, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13942–13945 (2012)
- 13) Yamamura, Y., Nakajima, N., Tsuji, T., Tatsunokuchi, A., Kojima, A., Kuroiwa, Y., Sawada, A., Aoyagi, S. and Kasatani, H.: *Phys. Rev. B*, **70**, 104107-1-6 (2004)
- 14) Miyake, S. and Uyeda, R.: *Acta Cryst.*, **3**, 314 (1950)
- 15) Tanaka, M. and Honjo, G.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 954–970 (1964)
- 16) Gevers, R., Blank, H. and Amelinckx, S.: *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 449–465 (1966)
- 17) Tanaka, M.: *Acta Crystallogr. A*, **31**, 59–63 (1975)
- 18) Miyake, S. and Uyeda, R.: *Acta Crystallogr.*, **8**, 335–342 (1955)
- 19) Kohra, K.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 690–701 (1954)
- 20) Serneels, R., Snykers, M., Delavignette, P. Gevers, R. and Amelinckx, S.: *Phys. Stat. Sol. b*, **58**, 277–292 (1973)