

高分解能電子顕微鏡による 酸化タングステン針状晶の成長過程の観察

芝原 寛泰・瀬尾 普子

High Resolution Electron Microscope Observation on the Growth Process of Needle Crystals of Tungsten Oxide

Hiroyasu SHIBAHARA and Hiroko SEO

Received April 8, 1992

抄録: タングステン酸アンモニウムを真空中で $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、先端及び側面に液滴酸化物や層状の非晶質を伴った、 $\text{WO}_{2.90}$ または $\text{WO}_{2.72}$ の組成をもつ針状晶が生成した。 $\text{WO}_{2.90}$ から $\text{WO}_{2.72}$ への構造変化は、shear 面でのすべりによる W 原子の移動だけでは不可能で、O 原子の点欠陥に伴う W 原子の移動及び shear 面による W 原子の移動の両方により可能であることがわかった。また、 $\text{WO}_{2.90}$ の高分解能電子顕微鏡像では、(001) 面に酸素欠損を示す白いコントラストが観察された。 $\text{WO}_{2.90}$ の (001) 面は ReO_3 構造の $(\bar{3}01)$ 面に対応することから、 $\text{WO}_{2.90}$ から $\text{WO}_{2.72}$ への構造変化に $(\bar{3}01)$ shear 面が関係することがわかった。

索引語: 酸化タングステン, 電子顕微鏡, 針状晶

Abstract: By heating ammonium tungstate at $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ in vacuo over the range $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa, needle crystals of β -tungsten oxide ($\text{WO}_{2.90}$) and γ -tungsten oxide ($\text{WO}_{2.72}$) grew by the aid of drops or thin layers of molten oxides at the tip or the sides. High-resolution electron microscope images of $\text{WO}_{2.90}$ showed oxygen vacancies in the (001) plane, which corresponds to the $(\bar{3}01)$ plane in ReO_3 structure. The {103}-shear plane in ReO_3 structure could contribute to the transformation of $\text{WO}_{2.90}$ into $\text{WO}_{2.72}$. It was found that $\text{WO}_{2.72}$ structure could not be formed by transferring tungsten atoms with a slip of CS-plane, but by shift of tungsten atoms due to oxygen point defects followed by a slip of CS-plane.

Key Words: Tungsten Oxide, Electron Microscope, Needle Crystal

1. 緒 言

タングステン酸アンモニウムを真空中で加熱すると $\text{WO}_{2.72}$ ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$: γ -tungsten oxide) の組成をもつ針状晶が成長し、その際、針状晶の先端には球状の非晶質が存在し、さらに冷却すると球状の非晶質中に微結晶が生成することが橋本らによって報告されている¹⁾。球状の非晶質は加熱時には液体状態であることから液滴酸化物と呼ばれ、針状晶の成長に関与していると考えられている。これまでに液体状態の物質を介して結晶が成長する機構としては、DG 機構¹⁾ (Droplet Growth: 結晶先端に形成された球状の液体状態の物質を介して結晶が成長する機構) や VLS 機構^{2), 3)} (Vapor-Liquid-Solid: 物質が気相、液相、固相の順序で輸送されて成長する機構) が報告されている。一方、 WO_3 と WO_2 の化学組成の間には、 WO_{3-x} で示される多数の非化学量論的化合物が存在する。 WO_3 から WO_{3-x} への構造変化は CS 構造 (Crystallographic Shear Structure) によって連続的に起こることが報告されている。最初に W-O 系の CS 構造を報告したのは Magnéli で、 WO_3 から一般式 $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ (特に $n=20$ の時、 $\text{WO}_{2.90}=\text{W}_{20}\text{O}_{58}$: β -tungsten oxide) への構造変化は、(103) shear 面によることが明らかにされた^{4), 5)}。そのほか一般式 $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ の構造変化については、(102) shear 面、(001) shear 面、(100) shear 面が報告されている⁶⁾⁻⁸⁾。また、 WO_3 を還元し得られた $\text{WO}_{2.72}$ の高分解能電子顕微鏡観察も行なわれ、{102}-CS、{103}-CS、PC (Pentagonal Columns, $\text{W}_{12}\text{O}_{34}=\text{WO}_{2.83}$) 構造が報告されている⁹⁾⁻¹¹⁾。PC 構造を持つことは $\text{WO}_{2.72}$ に特有な構造であるが、CS 構造のみで PC 構造をつくるのは不可能である。したがって、 WO_3 から $\text{WO}_{2.72}$ 、及び $\text{WO}_{2.90}$ から $\text{WO}_{2.72}$ への構造変化についてはまだ明らかにされていない。本研究で扱う WO_3 、 $\text{WO}_{2.90}$ 及び $\text{WO}_{2.72}$ の格子定数等を表 1 にまとめる。

本研究では、真空蒸着装置中でタングステン酸アンモニウムを加熱して得られた化合物の高分解能電子顕微鏡観察を行うことにより、生成した酸化タングステン針状晶の成長機構、液滴酸化物の組成及び $\text{WO}_{2.90}$ と $\text{WO}_{2.72}$ の結晶学的関係を明らかにすることを目的とした。

表 1

化学組成	型	格子定数	空間群	文献
WO_3	α	$a=0.728$, $b=0.752$ $c=0.383$ (nm) $\beta=90^\circ 90'$	$C^5_{2H}-P2_1/a$	12)
$\text{WO}_{2.90}$ ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$)	β	$a=1.205$, $b=0.378$ $c=2.359$ (nm) $\beta=94^\circ 72'$	$C^1_{2H}-P2/m$	4) 5)
$\text{WO}_{2.72}$ ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$)	γ	$a=1.828$, $b=0.378$ $c=1.398$ (nm) $\beta=115^\circ 14'$	$C^1_{2H}-P2/m$	13)

2. 実験方法

タングステン酸アンモニウム（特級，ナカライテスク）を粉碎後，エタノールで懸濁し，上澄み液を白金メッシュ上のカーボンまたは SiO_2 マイクログリッドにのせ乾燥させた。次に，真空蒸着装置内の白金ボートに，試料が付着した白金メッシュをのせ，真空度 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Pa， $680 \sim 800^\circ\text{C}$ で加熱後，真空を保ったまま室温まで徐冷した。試料によっては室温まで冷却後， $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で再加熱を行った。加熱後の試料の観察には高分解能透過型電子顕微鏡（JEM-2000 EX，サイドエントリーゴニオステージ）を用いた。観察した高分解能像と，multi-slice 法¹⁴⁾にもとづく計算像との比較により像解釈を行なった。

また，上記と同じ条件で少量のタングステン酸アンモニウム粉末を白金ボートに直接のせ加熱し，色の変化を見た後，電子顕微鏡観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 加熱による試料の色の变化と生成物の組成

白金ボート上に直接，タングステン酸アンモニウム粉末をのせて真空雰囲気中で加熱すると，試料の色の变化は次のようであった。

白 → 黄 → 緑 → 青 → 灰色 → 黒

白色のタングステン酸アンモニウム粉末から生成した黄色物質は，粉末 X 線回折法により WO_3 であることが分かった^{12), 15)–18)}。加熱が進むと試料は黄色から緑，さらに青色へと変化する。これは加熱により WO_3 が還元され， WO_{3-x} の組成を持つ中間物質が生成したためである^{19)–22)}。緑色及び青色の生成物はいずれも多結晶性で，電子回折像の解析結果から両者の格子面間隔は近い値を示した。測定された主な面間隔は 0.42 nm ， 0.29 nm ， 0.21 nm で，このうち 0.42 nm の面間隔をもつ回折強度が最も大きかった。しかし，すでに報告されている W-O 系化合物には該当せず同定不可能であった。さらに加熱すると試料は青色から灰色に変化した。灰色の生成物は電子線照射をうけて $\text{WO}_{2.72}$ ^{13), 20)} の針状晶に成長した。最終的に得られた黒色の粉末は電子顕微鏡観察の結果，明瞭な晶癖をもった $\text{WO}_{2.90}$ ^{4), 20)} の針状晶であった。

3.2 針状晶の組成

Fig. 1 a, b は，真空度 1.2×10^{-2} Pa， $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で 2 分間，さらに $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で 4 分間加熱して得られた針状晶の高分解能像とその拡大像である。入射方向は $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の $[\bar{1}01]$ 方向で， (010) 面（面間隔 0.38 nm ，以下同様）と (101) 面（ 0.85 nm ）の格子像が直交している。針状晶の先端には非晶質がみられる。Fig. 1 b の拡大像中には $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の計算像（膜厚 10.92 nm ，不足焦点量 90 nm ）も示してある。計算像では白いコントラストの部分が，b 軸方向から投影した W 原子の配列に対応する。Fig. 2 a, b に Fig. 1 a, b の試料と同じ条件で得られた，径の比較的小さい針状晶の高分解能像とその拡大像を示す。先端には，矢印 A のように，液滴酸化物がついている。入射方向は $\text{WO}_{2.90}$ 結晶の $[50\bar{1}]$ 方向で， (010) 面（ 0.38 nm ）と (105) 面（ 0.43 nm ）の格子像が直交している。Fig. 2 b 中に $\text{WO}_{2.90}$ 結晶の計算像（膜厚 13.3 nm ，不足焦点量 120 nm ）を示す。計算像における白いコントラストの列は b 軸方向から投影した W

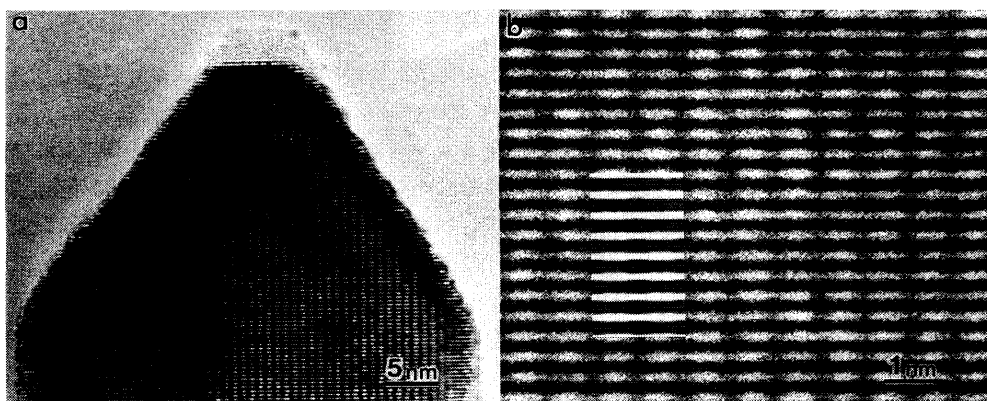


Fig. 1 a: 1.2×10^{-2} Pa, 300~400°Cで2分間, さらに700~800°Cで4分間加熱し得られた $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の高分解能像。入射方向は $[\bar{1}01]$ で (010) 面と (101) 面の格子像が直交している。また, 針状晶先端には液滴酸化物がみられる。b: aの拡大像と入射方向 $[\bar{1}01]$ の計算像。

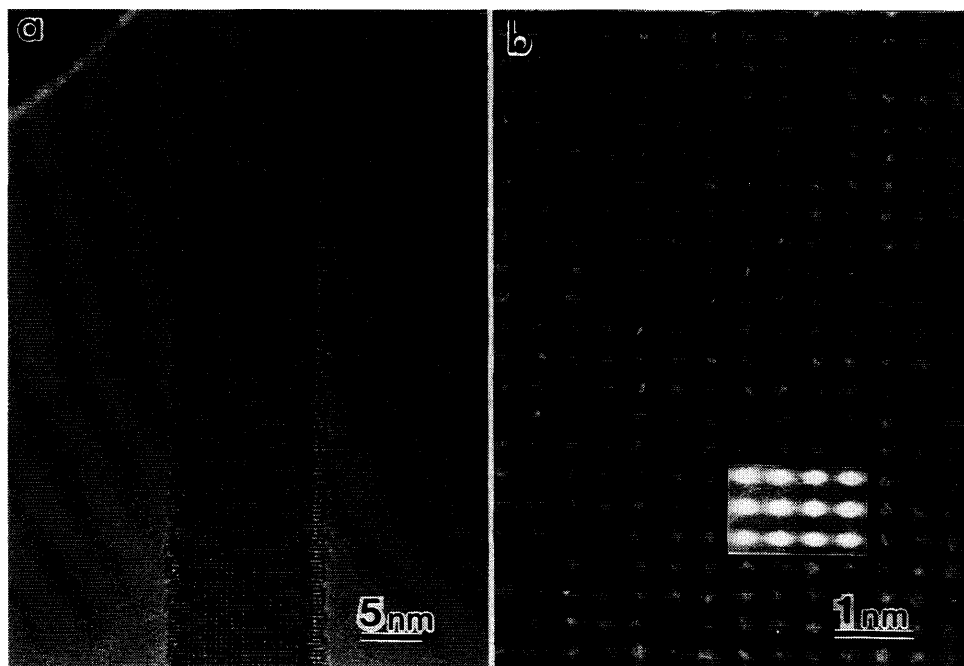


Fig. 2 a: Fig. 1と同じ条件で得られた $\text{WO}_{2.90}$ 結晶の高分解能像。入射方向は $[50\bar{1}]$ で (010) 面と (105) 面の格子像が直交している。針状晶先端には液滴酸化物 (矢印A), 側面 (矢印B) には層状の非晶質がみられる。矢印Bでは液滴酸化物が側面に沿って非晶質層をつくっている。b: aの拡大像と入射方向 $[50\bar{1}]$ の計算像。

原子の配列に対応している。Fig. 1 a, b, 2 a, b は各々 $\text{WO}_{2.72}$, $\text{WO}_{2.90}$ に特有な面で反射が起こる入射方向となっている。Fig. 1 と Fig. 2 の針状晶はいずれも先端に向かって (010) 面が積層していることから、 $\text{WO}_{2.72}$ 及び $\text{WO}_{2.90}$ の針状晶における伸長方向は b 軸であることがわかる。

3.3 液滴酸化物について

タングステン酸アンモニウム粉末を、Fig. 1 a, b 及び Fig. 2 a, b の場合と同じ条件で加熱すると、針状晶先端あるいは側面に薄い非晶質層が観察される場合があった。Fig. 3 a, b は、その例を示す針状晶の高分解能像である。Fig. 3 a では図中の電子回折像から、入射方向は $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の $[10\bar{3}]$ で、(010) 面と (301) 面 (0.45 nm) の格子像が交差していることがわかる。針状晶先端の液滴酸化物は、針状晶の径が小さい場合には、Fig. 2 a, b の矢印 A で示すように球状だが、針状晶の径が大きくなると、Fig. 3 a 中の矢印で示すように層状であった。Fig. 3 b も同条件で生成した $\text{WO}_{2.72}$ 結晶であるが、(010) 面と (101) 面 (0.85 nm) が交差している。低倍観察と (010) 面の積層方向から、Fig. 3 b の結晶は図中の矢印 A の方向に伸長していることがわかる。また Fig. 3 b では、図中の矢印 B のように、針状晶側面に球状の非晶質が観察された。すなわち、針状晶の側面には Fig. 2 a 中の矢印 B のように、層状の非晶質がある場合と、Fig. 3 b 中の矢印 B のように球状の非晶質を伴う場合があった。また、Fig. 3 b では針状晶側面に液滴をつけた部分 (矢印 B) は b 軸と直角な方向にも成長している。

一方、最高温度での加熱時間を長くすると、例えば $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で 5 分以上の加熱では、径の大きい針状晶だけが観察された。その時、液滴酸化物は一部の針状晶の側面にだけ層状でわずか

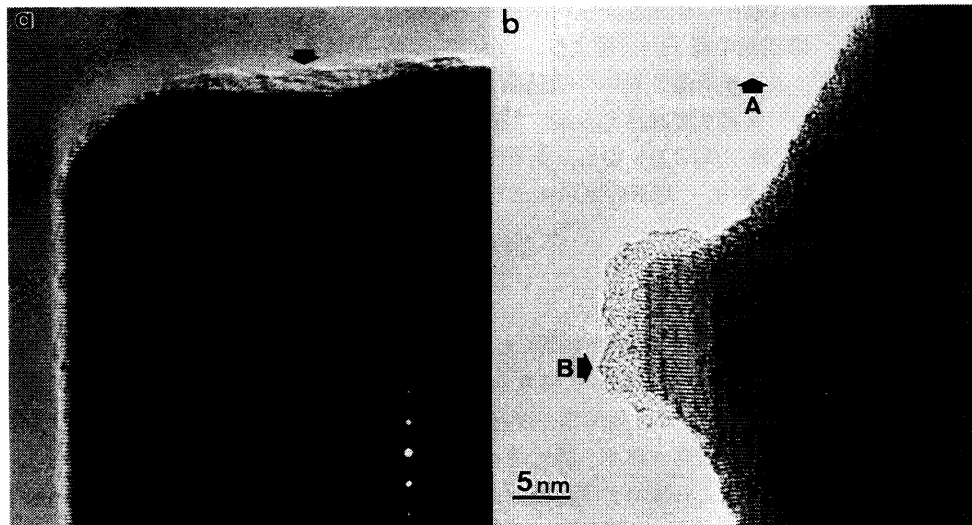


Fig. 3 a: Fig. 1 と同じ生成条件で得られた $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の高分解能像と電子回折像。電子回折像から入射方向は $[10\bar{3}]$ で (010) 面と (301) 面が直交しているのがわかる。また、針状晶先端 (矢印) と側面には層状の非晶質がみられる。b: Fig. 1 と同じ生成条件で得られた $\text{WO}_{2.72}$ 結晶の高分解能像。(010) 面と (101) 面が交差している。矢印 A は針状晶の伸長方向を示す。また、矢印 B は針状晶側面にある液滴状の非晶質を示し、伸長方向と直角な方向にも部分的な成長が起こっている。

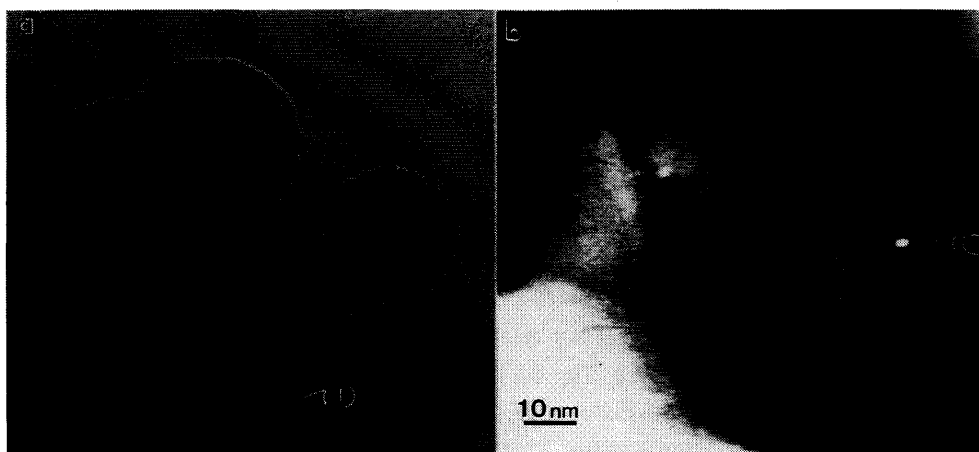


Fig. 4 a: 1.5×10^{-2} Pa, 680°C で 3 分間再加熱して得られた針状晶。針状晶先端の液滴酸化物からさらに液滴酸化物をのせて針状晶が成長している。b: a の暗視野像。液滴酸化物中に微結晶が存在することがわかる。

にみられた。さらに、 800°C 以上に加熱すると、針状晶の先端あるいは側面に液滴酸化物はみられなかった。

最高温度 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で加熱後、真空度を変えずに $300 \sim 400^\circ\text{C}$ まで冷却し、約 3 分間一定温度に保つと、液滴酸化物中に微結晶が生成するのが観察された。さらに電子線照射により微結晶の数は増加した。微結晶の電子回折像より、主な格子面間隔は 0.24 nm 、 0.21 nm 及び 0.15 nm で、橋本らの報告による液滴酸化物中の微結晶の面間隔と近い値を示した¹⁾。

また試料を真空中で室温まで徐冷した後、 1.5×10^{-2} Pa, 680°C で 3 分間再加熱すると、Fig. 4 a のように液滴酸化物（矢印 D）から、針状晶がさらに先端に液滴酸化物をのせながら成長した。Fig. 4 b は暗視野像で、矢印 C で示すように、液滴酸化物が結晶化の進んだ微結晶を含んでいるのがわかる。

3.4 支持膜上の生成物

Fig. 1 a, b, 2 a, b の場合より真空度を高くして 1.2×10^{-3} Pa で加熱すると、支持膜上には微粒子や針状晶が観察された。支持膜としてカーボン膜を用いると微粒子が生成し易く、一方、 SiO_2 膜を用いると、微粒子と針状晶が常に混在していた。微粒子は未分解のタングステン酸アンモニウム²³⁾の近くほど多く観察された。Fig. 5 a, b はカーボン支持膜上の微粒子の低倍像と電子回折像である。電子回折像より求めた面間隔は、 0.24 nm 、 0.20 nm 、 0.14 nm 及び 0.12 nm で、すでに報告されている $\text{W}_3\text{O}^{23), 24)}$ の面間隔の値に近く、回折強度もほぼ一致した。また、微粒子は 350°C 以上で再加熱すると蒸発してなくなった。Fig. 6 は SiO_2 支持膜上で針状晶と微粒子が混在している様子を示している。微粒子の電子回折像は W_3O の場合と一致した。

真空度の低い (7.0×10^{-2} Pa 以下) 生成条件では、支持膜上に WO_3 の微粒子が観察された。Fig. 7 a, b はカーボン支持膜上に生成した微粒子の低倍像と電子回折像である。面間隔及び回折強度は Magnéli の報告による WO_3 の値¹²⁾と一致した。Fig. 6 及び Fig. 7 a, b の各々で観察さ

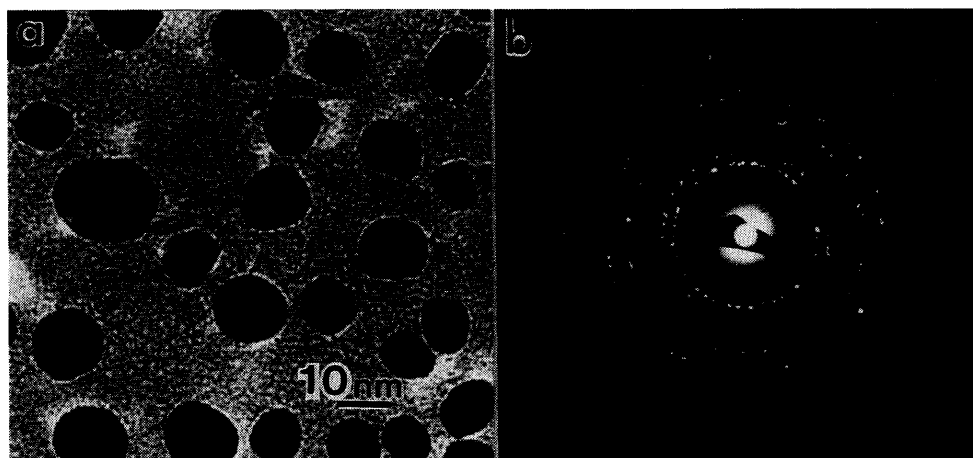


Fig. 5 a: Fig. 1より高真空 (1.2×10^{-8} Pa) の生成条件で得られたカーボン膜上の微粒子の低倍像。b: aの電子回折像。0.24nmの面間隔をもつ回折強度が最も強い。また, 面間隔及び回折強度は W_3O_8 の場合に一致する^{23), 24)}。

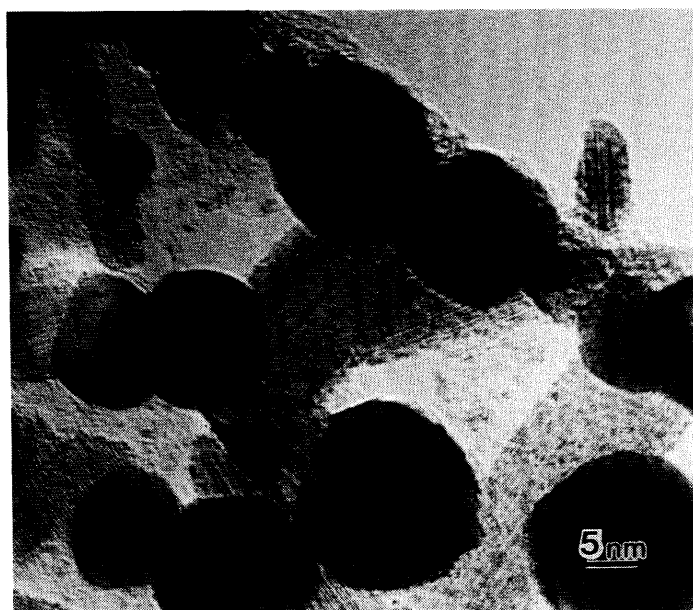


Fig. 6 SiO_2 支持膜上に針状晶と微粒子が混在する様子を示す。微粒子の組成は W_3O_8 である。

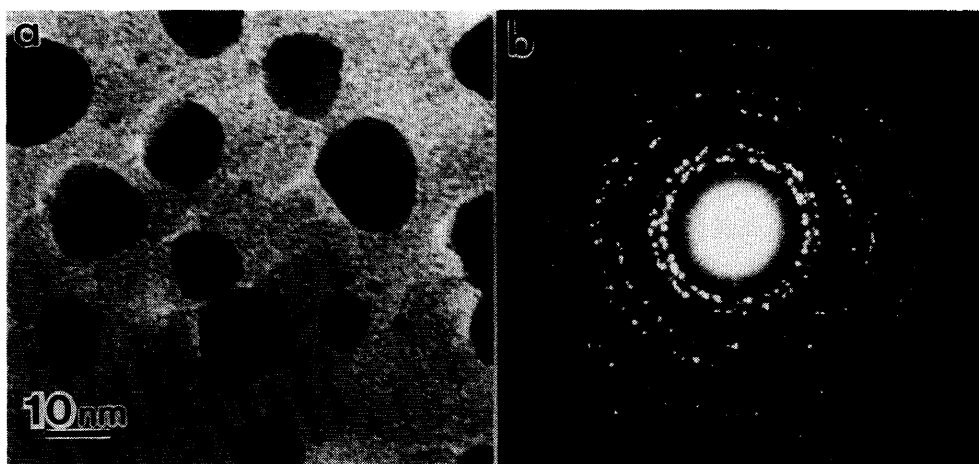


Fig. 7 a: 7.0×10^{-2} Pa, $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で 2 分間, $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で 4 分間加熱し得られた微粒子の低倍像。支持膜としてカーボン膜を使用した。b: a の電子回折像。Magnéli の報告による WO_3 の値と一致する¹²⁾。

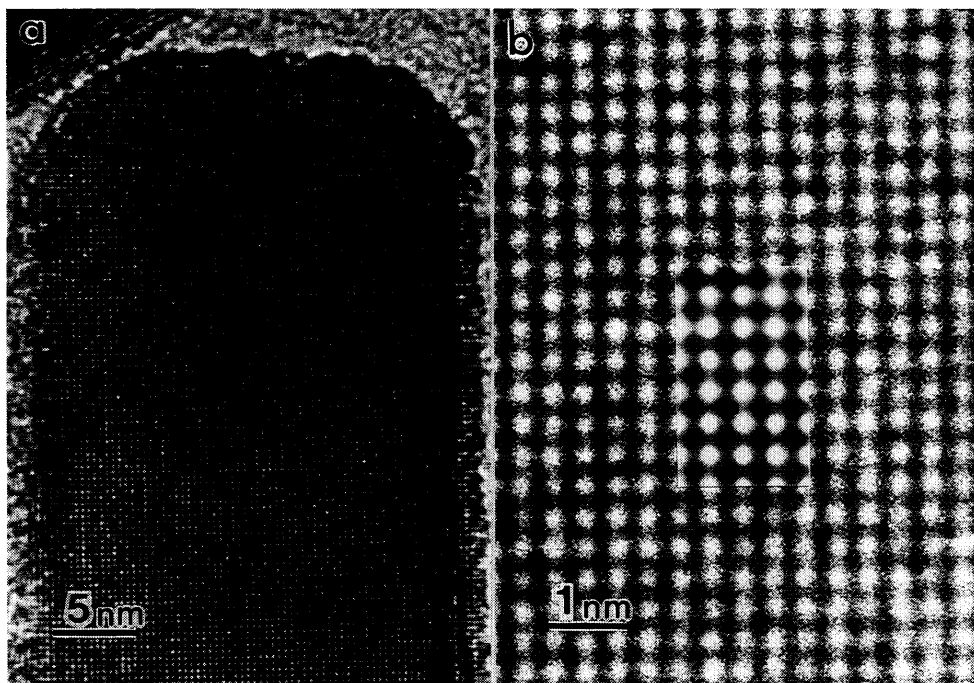


Fig. 8 a: SiO_2 支持膜上の針状晶の高分解能像。 $\text{WO}_{2.90}$ 結晶の (010) 面と (106) 面が直交しており, 入射方向 $[60\bar{1}]$ である。b: a の拡大像と入射方向 $[60\bar{1}]$ の計算像。

れた W_3O と WO_3 の微粒子は、晶癖、粒径（共に $6.8 \sim 21.3$ nm）が似ているため電子回折像以外では区別がつかない。

支持膜上に付着した針状晶は、タングステン酸アンモニウムから直接に成長した針状晶と比して非常に細く、先端には希に液滴酸化物をつけていた。Fig. 8 a, b は SiO_2 支持膜上の針状晶の高分解能像とその拡大像である。入射方向は $WO_{2.90}$ 結晶の $[60\bar{1}]$ で、 (010) 面と (106) 面 (0.36 nm) が交差している。また、Fig. 8 b 中に $WO_{2.90}$ の計算像（膜厚 7.82 nm, 不足焦点量 70 nm）を示す。高分解能像におけるコントラストとよく一致していることがわかる。支持膜上では $WO_{2.90}$ 以外の針状晶は観察されなかった。

4. 考 察

4.1 針状晶の組成

タングステン酸アンモニウムの加熱によって生成する針状晶の組成には $WO_{2.90}$ と $WO_{2.72}$ がある。3.1 で述べた試料の色の变化から、真空中では加熱が進むにつれて試料は還元され、 WO_3 から $WO_{2.90}$ 、あるいは $WO_{2.72}$ に組成が変化すると考えられる。報告では $WO_{2.90}$ は青色、 $WO_{2.72}$ は赤紫色であるが²⁰⁾、本実験で得られた試料は黒色であった。これは種々の組成をもつ生成物が混在していたためと考えられる。3.2 で述べた緑色及び青色の多結晶は、各々 WO_3 と $WO_{2.90}$ 、及び $WO_{2.90}$ と $WO_{2.72}$ の中間生成物と考えられる。

4.2 液滴酸化物

3.2 及び 3.3 の観察結果から、針状晶先端の液滴酸化物は b 軸方向への成長に関与している。また、側面の液滴状あるいは層状の非晶質も先端と同じ物質で、針状晶の側面方向への成長に関与していると考えられる。また、Fig. 2 a のように、先端に球状の液滴酸化物をもつ針状晶の径は小さい。また、Fig. 3 a のように針状晶の径が大きい場合には、液滴酸化物が針状晶の側面に層状で観察された。このことから先端の球状の液滴酸化物は、加熱が進むにつれて、針状晶側面を沿って非晶質の層を形成すると考えられる。Fig. 2 a 中の矢印 B は、この過程を示している。

3.3 で述べたように、さらに加熱時間が長いと液滴酸化物は、先端や側面に層状にわずかに観察される程度であった。これは液滴酸化物がすべて針状晶の成長に使われたためで、その結果、径の大きい針状晶が成長した。一方、加熱温度が高いと液滴酸化物は蒸発し、そのため成長物質は供給されず、径の小さい針状晶が多く観察されたことになる。

液滴酸化物が、融点の低いタングステン酸化物からなり、 WO_3 と $WO_{2.90}$ の中間組成をもつと考えると、針状晶の成長機構は次のように説明できる。液滴酸化物は加熱時には液体状態で、徐々に還元され組成が変化し、 $WO_{2.90}$ の針状晶を生成する。 $WO_{2.90}$ の針状晶は液体状態である中間物質から成長物質を供給され成長を続ける。 $WO_{2.90}$ と $WO_{2.72}$ の中間組成にも、加熱時に液体状態の相があるとすれば、その成長過程は $WO_{2.90}$ の針状晶の場合と同じ様に説明できる。 $WO_{2.90}$ と $WO_{2.72}$ の間には、非晶質状態の $WO_{2.75}$ (W_4O_{11}) の組成をもつ物質の存在が報告^{25)–28)}されているが、本実験では観察されなかった。

4.3 支持膜上の生成物

3.4 で示したように、試料を 350°C 以上に再加熱すると、 W_3O の組成をもつ支持膜上の微粒子

は蒸発していた。このことから、 W_3O の微粒子の融点は 350°C 付近以下で、他のタングステン酸化物と比較して非常に不安定である。また、支持膜上の微粒子が蒸発しても、針状晶先端の液滴酸化物は残っていたことから、液滴酸化物と膜上の微粒子の組成は異なる。支持膜上の微粒子は液滴酸化物の一部が蒸発して付着し、さらに還元されて生成した可能性が高い。支持膜にカーボン膜を用いると、 SiO_2 膜を用いた時よりも膜上に多くの微粒子が生成したのは、カーボン膜のほうが還元性が高く、そのため液滴酸化物が還元されやすいからである。しかし、 SiO_2 膜の場合でも、真空度が高いと、針状晶の他に微粒子も観察された。このことから微粒子の生成には支持膜による還元だけでなく、真空雰囲気による還元も影響する。針状晶が生成する前に、融点の低い液滴酸化物は、蒸発して支持膜上に付着、その後還元されて針状晶や微粒子を生成したと考えられる。また、支持膜上に蒸発、付着して針状晶や微粒子の成長に寄与する液滴酸化物は、 WO_3 と $\text{WO}_{2.90}$ の中間組成を持つと考えられる。

4.4 $\text{WO}_{2.72}$ ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$: γ -tungsten oxide) と $\text{WO}_{2.90}$ ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$: β -tungsten oxide) の関係

Magnéli によって報告された $\text{WO}_{2.72}$ の構造では、W 原子を中心にもち、各頂点に酸素原子が位置する各八面体が頂点共有によって配列し、その2列おきに2個のW原子が配置している。酸素欠損が生じた後の再配列により、余剰のW原子が移動し、 $\text{WO}_{2.72}$ 結晶に特有のPC構造⁹⁾が形成される。2個のW原子が八面体列間の2列おきに入ることが可能な構造を考えると Fig. 9a になる。Fig. 9a は b 軸方向からの投影図である。また、Fig. 9a に PC 構造を形成するのに必要な酸素欠損が起こる位置を×で、移動するW原子を番号で示す。×の位置に酸素空孔が生じると、2と4、及び2'と4'の位置にあるW原子が、Fig. 9b 中に示す矢印の方向に移動する。その際、1と3、及び1'と3'の位置にあるW原子もそれぞれFig. 9bの矢印の方向に移動する。以上の結果より、Fig. 9c に示すように、2のW原子を含む八面体は、3のW原子を含む八面体と稜共有を形成することになる。(2'のW原子を含む八面体は、3'のW原子を含む八面体と稜共有を形成する)。また、2(2')のW原子を含む八面体は、4(4')のW原子を含む八面体とも稜共有を形成する。5(5')及び6(6')のW原子は、1(1')及び3(3')のW原子の移動に伴い原子配置が変化するが、1(1')、3(3')及び4(4')のW原子を含む八面体とは頂点共有を保っている。以上のような方法で、2列間の4個のW原子は2方向に分かれ移動するため、 $\text{WO}_{2.72}$ 結晶が示す特有の八面体の頂点共有をとり六角対称の配置になる。また、3(3')のW原子を含む八面体は、2(2')のW原子を含む八面体との稜共有を形成するため、頂点共有を保っている1(1')のW原子を含む八面体と比較して原子の移動が大きい。したがって、隣接した3と3'のW原子間の距離は、他のW原子間の距離と比較して非常に接近する。このようなW原子の接近は、 $\text{WO}_{2.72}$ の構造にもみられ、 $\text{WO}_{2.72}$ の構造では最も接近したW-W間の距離は0.26 nmと報告されている¹³⁾。

一方、 $\text{WO}_{2.90}$ の構造に、どのようなshear面を入れてもFig. 9aの構造は得られない。そこでFig. 10に示すように、×の位置のW原子を矢印の向きに移動すると、Fig. 11の構造になる。Fig. 11では八面体が頂点及び稜共有によって六角対称の配置になり、規則正しく配列している。 $\text{WO}_{2.90}$ におけるO-O間の距離及びW-W間の距離が保たれ、また、b軸の大きさが $\text{WO}_{2.90}$ の場合と同じであるとすると、Fig. 11の構造の規則性から単位胞の大きさは、 $a = 0.7 a_0 \text{nm}$, $b = b_0 \text{nm}$, $c = 2.7 c_0 \text{nm}$, $\beta = 1.2 \beta_0^{\circ}$ (ただし、 a_0 , b_0 , c_0 , β_0 は $\text{WO}_{2.90}$ の格子定数を示す)で表われ、組成式は $\text{WO}_{2.73}$ ($\text{W}_{19}\text{O}_{52}$)となる。したがって、Fig. 11は $\text{WO}_{2.90}$ から $\text{WO}_{2.72}$ に構造

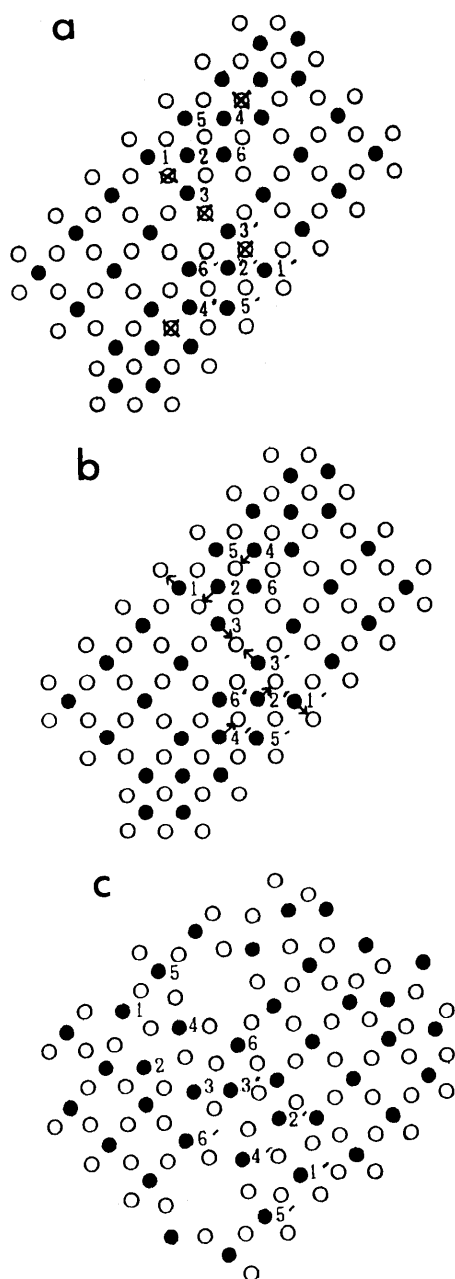


Fig. 9 a: $\text{WO}_{2.72}$ に最も近い構造をb軸方向からの投影で示す。酸素欠損が起こる位置を“×”で、移動するW原子を番号で示す。b: aで番号をつけたW原子の移動の方向を矢印で示す。c: bでW原子が矢印の方向に移動した後のW原子、及びO原子の配列を示す。原子の移動によって $\text{WO}_{2.72}$ 構造がつくられる。 $\text{WO}_{2.72}$ の構造に特有のPC構造が形成されたのがわかる。

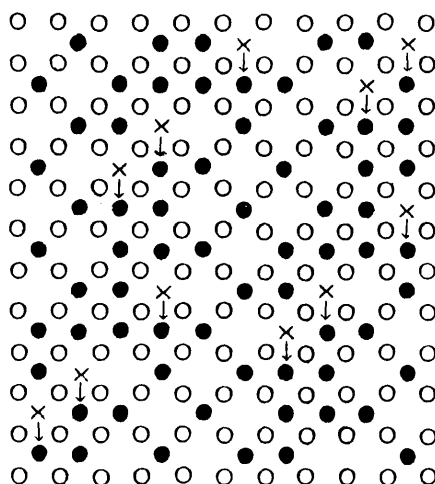


Fig. 10 “x”で示した位置のW原子が矢印の方向に移動すると、Fig. 9aで示した原子配列から、Fig. 11の構造になる。

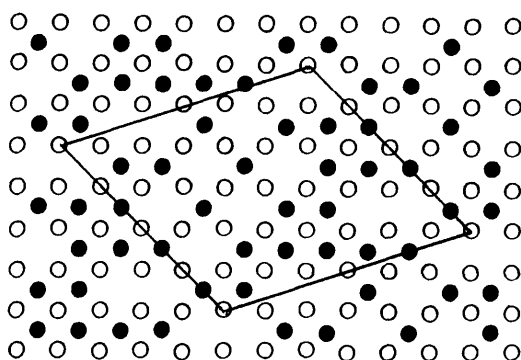


Fig. 11 Fig. 10で示したW原子の移動後の構造。酸素八面体が頂点及び稜共有によって六角対称に規則正しく配列している。また、Fig. 11はFig. 10で示した矢印と逆向きのW原子の移動により、 $\text{WO}_{2.72}$ に最も近い構造であるFig. 9aに変化する。

変化するときの中間の構造と考えられる。Fig. 2の観察像で、(105)面に平行に周期的な白いコントラストが観察されている。これは酸素欠損が周期的に生じたためで、約2.3 nmの間隔は $\text{WO}_{2.90}$ の(001)面に相当する。 $\text{WO}_{2.90}$ の(001)面は、頂点共有による八面体配列からなる WO_3 結晶の $(\bar{3}01)$ 面に相当する。このことから、 WO_3 から $\text{WO}_{2.72}$ への構造変化には{103} shear面が関係することがわかる。しかし、{103} shear面だけではFig. 11の構造にはならない。また、他のshear面によってもFig. 11の構造にはならない。したがって、酸素欠損により構造変化が引き起こされたと考えられる。Fig. 10において、W原子の移動は規則的に起こっている。したがって、Fig. 11からFig. 9aの構造に変化するときには、Magnéli相にみられるshear面でのすべりではなく、規則的に生じた酸素の点欠陥に伴うW原子の移動が起こると考えられる。しかし、Fig. 11においてどの酸素が欠損するのかは不明である。

5. ま と め

タングステン酸アンモニウムを真空中で加熱すると WO_3 が生成する。 WO_3 は加熱が進むにつれて還元され組成が変化し、 $\text{WO}_{2.90}$ 及び $\text{WO}_{2.72}$ の組成をもつ針状晶に成長する。組成が WO_3 から $\text{WO}_{2.90}$ に変化するまでに、いろいろな中間物質を生じる。 $\text{WO}_{2.90}$ に近い組成と 350°C 以下の融点をもち、針状晶の成長温度では液体状態の中間生成物ができ、加熱が進むにつれて $\text{WO}_{2.90}$ に変化する。生成した $\text{WO}_{2.90}$ の針状晶は、先端に液滴酸化物をのせながら成長する。また、針状晶側面にも液滴酸化物は層を形成し、側面方向の成長に関与すると考えられる。 WO_3 と $\text{WO}_{2.90}$ の中間組成をもつ液滴酸化物の一部は、蒸発し冷却されて針状晶側面や支持膜上に再び液体状態で付着する。また、支持膜上に付着した液滴酸化物は、支持膜による還元と真空雰囲気による還元で $\text{WO}_{2.90}$ の針状晶を生成する。支持膜としてカーボン膜を使うと、膜による還元が大きいので液滴酸化物は W_3O の組成をもつ微粒子まで還元される。 WO_3 から生成した $\text{WO}_{2.90}$ は、加熱が進むにつれてさらに $\text{WO}_{2.72}$ まで変化する。 $\text{WO}_{2.90}$ と $\text{WO}_{2.72}$ の中間組成をもつ物質は、加熱時に液体状態であると考えられる。 $\text{WO}_{2.72}$ が先端に液滴酸化物をのせて成長する過程は $\text{WO}_{2.90}$ の場合と同じである。一方、 $\text{WO}_{2.90}$ から $\text{WO}_{2.72}$ への構造変化は従来の Magnéli 相による shear 構造では説明できず、酸素の点欠陥に伴う W 原子の移動によって起こると考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. Hashimoto, A. Kumao, J. Crystal Growth, **7**, 113 (1970)
- 2) R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Letters, **4**, 89 (1964)
- 3) R. S. Wagner, W. C. Ellis, Trans. Met. AIME, **223**, 1053 (1965)
- 4) A. Magnéli, Ark. Kem., **1**, 513 (1949)
- 5) A. Magnéli, Acta Cryst., **6**, 495 (1953)
- 6) R. J. D. Tilley, Chem. Sch., **14**, 147 (1978-1979)
- 7) S. Amelinckx, J. van Landuyt, The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 295
- 8) T. Miyano, M. Iwanishi, C. Kaito, M. Shiojiri, Jpn. J. Appl. Phys., **22**, 863 (1983)
- 9) M. Lundberg, Chem. Comm. Univ. Stockholm, No. XII (1971)
- 10) W. Sahle, J. Solid State Chem., **45**, 324 (1982)
- 11) W. Sahle, J. Solid State Chem., **45**, 334 (1982)
- 12) A. Magnéli, Arkiv Kemi. Mineral. Geol., **24A**[2] 1 (1946)
- 13) A. Magnéli, Arkiv Kemi., **1**, 223 (1949)
- 14) J. M. Cowley, A. F. Moodie, Acta Crystallor., **10**, 609 (1957)
- 15) W. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl, J. Appl. Phys., **23**, 212 (1952)
- 16) B. L. Crowder, M. J. Svenko, Inorg. Chem., **4**, 73 (1965)
- 17) S. Tanisaki, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 573 (1960)
- 18) S. Tanisaki, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 566 (1960)
- 19) M. S. Farag, Z. Hanafi, M. A. Khillia, Z. Phys. Chem. Neue Folge, **76**, 265 (1971)

- 20) V. K. Sarin, J. Mater. Sci., **10**, 593 (1975)
- 21) E. Ogata, Y. Kamiya, J. Catal., **29**, 293 (1973)
- 22) B. S. Hobbs, A. C. C. Tseung, J. Electro. Chem. Soc., **122**, 1174 (1975)
- 23) G. Hägg, N. Schönberg, Acta Cryst., **7**, 351 (1954)
- 24) H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, Z. Anorg. Allgem. chem., **198**, 116 (1931)
- 25) H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. London, **A 196**, 445 (1956)
- 26) L. G. Austin, Ind. Eng. Chem., **53**, 660 (1961)
- 27) H. W. Kohn, M. Boudart, Science, **145**, 149 (1964)
- 28) S. Khoobiar, J. Phys. Chem., **68**, 411 (1964)