

複合チタン硫化物に関する研究

1 9 8 2

科 学 技 術 庁

無機材質研究所研究報告書第31号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 研究概要	1
1. 2 研究グループ構成員	4
1. 3 不定比化合物研究会	4
1. 4 執筆分担	5
2. 相平衡の研究	6
2. 1 Ti-S系の相関係	6
2. 2 Fe-M-S系(M=V, Ti)の相平衡と相転移	17
2. 3 Cr-V-S系の相平衡	26
2. 4 V-Ti-S系の相関係	29
3. 単結晶育成の研究	33
3. 1 Ti-S系化合物の結晶育成	33
4. 結晶構造の研究	42
4. 1 積層不整を有する $Ti_{1+x}S_2$ の構造解析	42
4. 2 $Ti_{1+x}S_2$ 多形の超構造	52
4. 3 V-Ti-S系及びFe-V-S系化合物の中性子回折	60
4. 4 Ti-S系化合物の構造とラマン散乱	64
4. 5 Fe-V-S系化合物のラマン分光法による研究	68
5. 電気的, 磁氣的性質の研究	73
5. 1 Ti-V-S系における金属分布と磁性	73
5. 2 Fe-V-S系における金属分布と磁性	78
5. 3 V-S系の磁性と金属結合	81
6. 残された問題点と将来への展望	85
7. 研究成果	86
7. 1 発表論文	86
7. 2 試料提供	88

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

本報告は、第2研究グループが昭和52年度より5年間にわたって行った「複合チタン硫化物に関する研究」を中心とする遷移金属硫化物の研究について述べるものである。

Ti-S系の研究には大きく分けて二つの方向があると言える。一つは層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 (M = 遷移金属, X = S, Se, Te) において TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ などがバンド構造や電荷密度波(CDW)等、物性的な面で研究されており、これらの化合物群の中における TiS_2 の位置づけであり、層状構造の中のファン・デル・ワールス層間へのアルカリ金属イオンのインターカレーションなどが更に問題となって来る。他方は、これらよりも相平衡、構造、多形などに重点を置く研究で、安定相の存在領域、硫黄原子の充填状態、Ti原子の秩序状態などが問題となって来る。

前者の研究の方向としては、現在、各所で行われている多数の物性的研究及びインターカレーションの研究がそうであり、枚挙にいとまがない。ここでは二、三の総合報告の文献¹⁻⁵⁾を挙げるに止める。研究室の例としては、アメリカのExxon社、Bell社の研究所、我国では東大、物理工学の田中研究室などがその例で、その他多くの研究室がある。

後者の研究の方向としては、主なところとしては、フランスのENSCP (École National Supérieure de Chimie de Paris) の研究室、オランダのグロニンゲン大学の無機化学教室、我国では東工大、化学工学の谷口研究室などがある。我々の研究グループも、前者の研究方向の趨勢を意識しつつも、後者の方向で研究を行って来たと言える。両者の方向はしかし、無関係ではなく、互いに相関するものである。

チタンの硫化物(TiS - TiS_2 の領域)は $NiAs$ 型の TiS から CdI_2 型の TiS_2 まで、S原子が密充填する間の八面体空隙の中にTi原子が入る層状構造をと

る。Tiの層について見てみると、可能な位置すべてが満たされている層と、それらの位置がすべては満たされていない層があって、その場合も、空孔とTi原子の存在が秩序化されている場合と、それらに、ある範囲の秩序度がある場合、あるいは無秩序に存在している場合とがある。Sの密充填の状態も、六方密充填に似た場合と立方密充填に似た場合が出現し、それらの出現も規則的である場合と、ある確率をもった規則性を有する場合とがあり、これらの事柄がこの系の安定相の存在に複雑な様相を与えている。

TiS_2 の場合には、S層の間に、理想的にはTiの存在しない層が存在するわけで、二つのS層がファン・デル・ワールス力で結合され、その層間にLiなどのアルカリ金属やピリジンなどの有機分子をインターカレートすることが可能で、イオンや電子の出入が容易で、電極材としての利用を目的として、各方面で研究が行われているが、このためにもTi-S系化合物の上述の複雑性を理解することが肝要である。

前述の、後者の研究方向においては、19世紀からいくつかの報文が出ているが、ここでは、現代に直接影響を及ぼしている1950年代後半からの論文を挙げてみる。

Hahn & Harder(1956)は TiS , Ti_3S_4 及び TiS_3 の格子および構造の提唱を行い⁶⁾、Wadsley(1957)はこれらの $Ti_{1+x}S_2$ ($0.2 < x < 1$) において、Tiの満たされた層と空孔の存在する層が交互に積み重なったモデルを立てている⁷⁾。ほぼこの組成領域における超構造についてはBartram(1958)が初めて見出して、大きな単位胞における構造解析の結果を述べている⁸⁾。 H_2S/H_2 のガス圧コントロールによるTi-S系の熱力学的研究がAbendrothら(1959)によりなされている⁹⁾。1960年代初頭になると、フランスのENSCPのJeanninらのTi-S系化合物の不定比性についての仕事が Ti_2S_3 (1960), TiS - TiS_2 (1962, 1963)についてなされている¹⁰⁻¹³⁾。またこの頃オランダのGroningen大学でFlink, Wiegers & Jellinekによる Ti_5S_8 の

構造の研究(1966)¹⁴⁾及び Wiegiers & Jellinek による Ti_3S_4 及び Ti_4S_5 の構造の研究(1970)¹⁵⁾がある。ここで彼等は、空孔を含むTiの層は一層おきのみではなく、他の場合もあり得ることを述べている。またこの頃、Norrby & Franzen (1970) の $Ti_{2+x}S_4$ の構造精密化が行われ、Wadsleyの結果を支持している¹⁶⁾。

1970年代になると、前述の ENSCP のグループで研究が盛んになる。まず Tronc & Huber (1971, 1973) が $TiS_{1.70}$ 近傍において 12H, 48R, 8H, 10H のポリタイプを報告している^{17,18)}。この後、Legendre, Moret, Tronc & Huber (1975) は、いくつかの多形が共生している結晶にX線束をしばって照射するカメラを開発し¹⁹⁾、菱面体晶系のポリタイプ 12R, 24R 等について報告している(1975)²⁰⁾。そして、12R- Ti_8S_{12} の構造の精密化を行っている(1975)²¹⁾。その後、電子線回折とX線回折に表われる散漫散乱の研究により、この原因は部分的に満たされたTiの層内の短範囲秩序であるとしている(1976, 1977)^{22~24)}。更に彼等は24Rの構造を解析し(1976)²⁵⁾、26Hについて新しい構造解析の方法を叙述し(1976)²⁶⁾、六方晶系のTi-S系化合物のポリタイプの生成メカニズムについて論じている(1977)²⁷⁾。また、16Hと18Hのポリタイプの構造の研究(1978)²⁸⁾や、 $Ti_{1+x}S_2$ ポリタイプにおける二次元モデルの計算機シミュレーション(1978)²⁹⁾、また4Hタイプを熱した場合のポリタイプの変化の追求(1980)³⁰⁾を行っている。また、この頃から、我々の研究グループからの論文も出始めているので、それに対するコメント(1980)³¹⁾も出している。最近では彼等は $Ti_{1.083}S_2$ の構造解析(1981)³²⁾や、Ti-Ti相互作用について論じている(1981)³³⁾。

我国においては、1970年に東北大、金研の竹内・勝田による TiS_2 相の欠陥構造、電気的・磁気的特性及び平衡硫黄圧の統計熱力学的研究の三部作があり^{34~36)}、 $TiS_{2.00}$ においても2.7%のTiが、Tiで満たされた層から空孔を含む層に移っているとしている。また秋田大の栗原の報告³⁷⁾もある。Ti-S系の相平衡については東工大・谷口研究室において最近研究が行われている(1981, 1982)^{38,39)}。

三成分系のM-Ti-Sにおいては、Plovnickらの研究(1968, 1969)^{40,41)}、高橋、山田らの研究(19

73)⁴²⁾、村中らの研究(1973)^{43~46)}またDanotらの研究(1974)^{47~49)}がある。Mがアルカリ金属の場合のインターカレーションの問題は、先に述べたように多数の論文があるのでここでは列挙しない。

Ti-S系の相関係については、先に述べた Jellinekら^{50,14)}、Abendrothら⁹⁾、Jeanninら¹¹⁾による安定相領域の存在の不一致の解明を一つの目的として我々のグループは研究を開始した。

先ず、 TiS_2 相の化学輸送の報告(1977)⁵¹⁾及び TiS_x ($x=1.40\sim1.70$) にVを添加して行った場合の化学輸送の状況(1978)⁵²⁾の報告の後、 Ti_2S_3 の4Hポリタイプの超構造(4H)₂, (4H)₃の報告(1979)⁵³⁾を行った。これらはまた高分解能電子顕微鏡により構造観察も行われた(1979)^{54,55)}。更に、積層不整を有するTi-S系化合物の粉末X線回折パターンに見られる、特定の指数のピーク幅の広がり解析し、積層不整の様相を解明する理論的な計算がなされた(1980)^{56~58)}。ポリタイプの生成については、6R型の Ti_2S_3 が発見され(1980)⁵⁹⁾、2H型の超構造の(2H)₂型 $TiS_{1.62}$ が高分解能電子顕微鏡により観察され(1980)⁶⁰⁾、2H型の $Ti_{1+x}S_2$ ($x=0.11\sim0.33$) についての報告(1981)⁶¹⁾がある。更に、12R型の Ti_6S_8 が単一相として合成され(1982)⁶²⁾、また12R及び6Rの短範囲秩序を有する超構造についていくつかを見出した(1982)⁶³⁾。これら相関係及び多形の報告の他に(V, Ti)₃S₄の局部磁気モーメントの生成についての報告(1981)⁶⁴⁾等がある。

以上、Ti-S系を中心とした相関係、多形等の世界の研究状況を概観した。かなり注意はしたつもりであるが、重要な報文の見落とし等がある場合は本章執筆者の責である。これらの研究は、始めに述べた第一の研究方向、すなわち物性及びインターカレーションの研究へも反映して、電極材料等、有用な材料の開発の基礎データをなすものである。

なお、後続の章、節において、各執筆者が、不定比性の表示を TiS_x , $Ti_{1+x}S_2$ 等の型で書いているが、それらの表記をあえて統一はしなかった。必要な場合は換算をして読みたい。

また、無機材質の理解のために、グループ活動において若干の関連物質についての研究も行ったが、それらについては本文としては取り上げず、

第7章の発表論文リストに入れるだけに止めた.

参考文献

- 1) J.A.Wilson, F.J.DiSalvo and S.Mahajan: Adv. Phys. 24, 117~201(1975).
- 2) W.Bronger: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures vol.2. Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures (ed. F.Lévy) D. Reidel Publ. Co. Dordrecht-Holland (1976) pp. 93-125.
- 3) J. Rouxel: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures vol.6. Intercalated Layered Materials (ed. F. Lévy) D. Reidel Publ. Co. Dordrecht-Holland (1979) pp.201-250.
- 4) A.R. Beal: *ibid.* pp. 251-305.
- 5) 田中昭二: 応用物理 48, 806-822(1979).
- 6) H. Hahn und B. Harder: Z. anorg. allg. Chemie 288, 241-256 (1956).
- 7) A.D. Wadsley: Acta Cryst. 10, 715-716 (1957).
- 8) S.F. Bartram. Dissertation, Rutgers University, New Jersey 1958.
- 9) R.P. Abendroth and A.W. Schlechten: Trans. Metal Soc. AIME 215, 145-151 (1959).
- 10) Y. Jeannin: C.R. Acad. Sci. Paris 251, 246-248 (1960).
- 11) Y. Jeannin: Ann. Chim. 7, 57-83 (1962)
- 12) Y. Jeannin: C.R.Acad. Sci. Paris 256, 3111-3113 (1963).
- 13) Y. Jacquin et Y. Jeannin: C.R. Acad. Sci. Paris 256, 5362-5365 (1963)
- 14) E. Flink, G.A. Wieggers and F. Jellinek: Rec. trav. chim. pays-bas, 85, 869-872 (1966)
- 15) G.A. Wieggers and F. Jellinek: J. Solid State Chem. 1, 519-525 (1970).
- 16) L.-J. Norrby and H.F. Franzen: J. Solid State Chem. 2, 36-41 (1970).
- 17) E. Tronc et M. Huber: C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C, 272, 1018-1021 (1971).
- 18) E. Tronc et M. Huber: J. Phys. Chem. Solids 34, 2045-2058 (1973).
- 19) J.J. Legendre, R. Moret, E. Tronc et M. Huber: J. Appl. Cryst. 8, 352-355 (1975).
- 20) J.J. Legendre, R. Moret, E. Tronc et M. Huber: J. Appl. Cryst. 8, 603-608 (1975).
- 21) E. Tronc, R. Moret, J.J. Legendre et M. Huber: Acta Cryst. B31,2800-2804 (1975).
- 22) R. Moret, M. Huber and R. Comès: phys. stat. sol. (a) 38, 695-700 (1976).
- 23) J.J. Legendre, M. Huber and M. Sauvage: phys. stat. sol. (a) 40, K101-K103 (1977).
- 24) R. Moret, M. Huber and R. Comès: J. de Phys. Colloque C7, Supple. au n° 12, 38, C7-202 ~206 (1977).
- 25) R. Moret et M. Huber: Acta Cryst B32, 1302-1303 (1976)
- 26) J.J. Legendre et M. Huber: Acta Cryst. B32, 3209-3213 (1976).
- 27) J.J. Legendre and M.Huber: Acta Cryst. A33, 971-975 (1977).
- 28) J.J. Legendre et M. Huber: Acta Cryst. A34, 982-986 (1978).
- 29) R. Moret, E. Tronc, M. Huber and R. Comès: Phil. Mag. B, 38, 105-119 (1978).
- 30) J.J. Legendre and M. Huber: Acta Cryst. A36, 1031-1032 (1980).
- 31) R. Moret and E. Tronc: Acta Cryst. B36, 2854-2855(1980).
- 32) E. Tronc and R. Moret: Synthetic Metals, 4, 113-118 (1981).
- 33) E. Tronc and R. Moret: J. Solid State Chem. 36, 97-106 (1981).
- 34) 竹内栄, 勝田博司: 日本金属学会誌, 34,758-763 (1970)
- 35) 竹内栄, 勝田博司: 日本金属学会誌, 34,764-771 (1970)
- 36) 竹内栄, 勝田博司: 日本金属学会誌, 34, 1040-1047(1970)
- 37) 栗原二郎: 電気化学, 38,842-848(1970)
- 38) 水口寿則, 谷口雅男, 脇原将孝: 日本化学会第44秋季年会 講演予稿集 I, 243(1981)
- 39) 谷口雅男, 脇原将孝: 熱測定, 9, 8-17(1982)
- 40) R.H. Plovnick, D.S. Perloff, M. Vlasse and A. Wold: J. Phys. Chem. Solids 29, 1935-1940 (1968).
- 41) B.L. Morris, V. Johnson and R.H. Plovnick: J.Appl. Phys. 40, 1299-1300 (1969).
- 42) T. Takahashi and O. Yamada: J Solid State Chem. 7, 25-30 (1973)
- 43) S. Muranaka: J. Phys. Soc. Japan 35, 616 (1973)
- 44) S. Muranaka: J. Phys. Soc. Japan 35, 1553 (1973)
- 45) S. Muranaka: Mat. Res. Bull. 8, 679-686 (1973)
- 46) S. Muranaka and T. Takada: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 51, 287-294 (1973)
- 47) M. Danot, J. Rouxel et O. Gorochoy: Mat. Res. Bull. 9,1383-1392 (1974)

- 48) A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet et J. Rouxel: Mat. Res. Bull. 9, 191-198 (1974)
- 49) M. Danot et R. Brec: C.R. Acad. Sc. Paris 279 Ser. C. 1133-1135 (1974)
- 50) F. Jellinek: Arkiv för Kemi, 20, 447-480 (1963)
- 51) M. Saeki: Mat. Res. Bull. 12, 773-779 (1977)
- 52) M. Saeki, M. Ishii, I. Kawada and M. Nakahira: J. Cryst. Growth 45, 25-28 (1978)
- 53) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada: Z. anorg. allg. Chem. 457, 62-74 (1979)
- 54) Y. Bando, M. Saeki, Y. Sekikawa, Y. Matsui, S. Horiuchi and M. Nakahira: Acta Cryst. A35, 564-569 (1979)
- 55) Y. Bando, M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira: Acta Cryst. B35, 2522-2525 (1979).
- 56) M. Onoda and I. Kawada: Acta Cryst. A36, 134-139 (1980)
- 57) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada: Acta Cryst. A36, 952-957 (1980)
- 58) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada: Physica 105B, 200-204 (1981)
- 59) M. Onoda and M. Saeki: Chem. Lett. 1980, 665-666
- 60) Y. Bando, M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira: J. Solid State Chem. 34, 381-384 (1980)
- 61) M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira: J. Less-Common Metals 77, 131-135 (1981)
- 62) M. Saeki and M. Onoda: Bull. Chem. Soc. Japan. 55, 113-116 (1982).
- 63) M. Onoda and M. Saeki: Acta Cryst. B. 投稿

中

- 64) H. Nozaki: Mat. Res. Bull. 16, 861-868 (1981)

1.2 研究グループ構成員

複合チタン硫化物($M_xTi_yS_z$) 研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第2研究グループ

昭和52年4月発足

総合研究官

川田 功 (昭和52年4月～57年3月)

主任研究官

芝田 研爾 (昭和52年4月～57年3月)

石井 紀彦 (昭和52年4月～57年3月)

中沢 弘基 (昭和52年4月)

(昭和52年5月超高圧カステーションへ)

和田 弘昭 (昭和52年4月～57年3月)

小野田みつ子 (昭和52年4月～57年3月)

(昭和53年1月主任研究官)

佐伯 昌宣 (昭和52年4月～57年3月)

(昭和54年1月主任研究官)

野崎 浩司 (昭和52年4月～57年3月)

(昭和54年10月主任研究官)

客員研究官

桂 敬 (昭和52年4月～53年3月)

国谷 保雄 (昭和53年4月～57年3月)

溝口 正 (昭和53年4月～57年3月)

中平 光興 (昭和52年4月～57年3月)

1.3 不定比化合物研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
20	52. 9. 8	Prediction Possibilities in Solid State Chemistry	P. Hagenmuller (フランス, ボルドー大学) J. M. Dance (フランス, ボルドー大学) G. Siclet (フランス大使館・科学アタッシュェ) 中 平 光 興 (岡山理科大学)
21	52. 11. 16	遷移金属硫化物の合成について	大 政 正 明 (筑波大学) 留 岡 和 重 (東京大学大学院)
22	53. 5. 11	欧米における化学輸送法の研究の現状について	国 谷 保 雄 (山梨大学)
23	53. 5. 29	高分解能電子顕微鏡による最近の研究	飯 島 澄 男 (アメリカ・アリゾナ州立大学)
24	53. 12. 12	パルス中性子源による物性研究	石 川 義 和 (東北大学) 渡 辺 昇 (東北大学)

複合チタン硫化物に関する研究

回	年 月 日	議 題	出 席 者
			新 村 信 雄 (東北大学)
27	56. 10. 5	Chalcogen rich chalcogenides of transition metals	J. Rouxel (フランス, ナント大学) 中 平 光 興 (岡山理科大学)

1.4 執筆分担

本報告はグループ員全員が分担して執筆した.

各担当区分は次のとおりである.

第1章 川田 功

第2章 2.1.1~2.1.4 2.1.6 佐伯 昌宣

2.1.5 小野田みつ子

2.2 和田 弘昭

2.3 芝田 研爾

2.4 小野田みつ子

第3章 佐伯 昌宣

第4章 4.1~4.2 小野田みつ子

4.3 川田 功

4.4~4.5 石井 紀彦

第5章 野崎 浩司

第6章 川田 功

2. 相 平 衡 の 研 究

2.1 Ti-S系の相関係

2.1.1 Ti-S系の相平衡

2.1.1.1 はじめに

前節で述べたように、チタン-硫黄系の相図に関しては、いくつかの報告があるが、その結果が不一致のために信頼するに足る相図は、未だ確立されていない。この不一致の原因として、次の二つの可能性が考えられる。(1)もし、硫化チタンの相間の転移が著しく緩慢であれば、平衡状態に達し難い。それ故、同じ状態に保持しても、試料の合成経路に依存して異った相が存在し、不一致の原因となる可能性がある。(2)一番目の場合とは逆に、もし相間の転移速度が大きければ、高温状態から室温に急冷した場合、高温状態が正しく凍結されない。そのため急冷速度の相異により、結果が不一致となる可能性がある。

従来行なわれた研究では、チタンと硫黄を石英ガラス管に真空封入し、高温で反応させた後、室温に急冷して、組成と構造が調べられた。そのため、(1)、(2)の何れかの原因により、相図の結果に不一致が生じたと考えられる。ここでは、上述の二つの原因の可能性を排除するために、高温状態で熱天秤を用いて、in-situに平衡硫黄圧($P_{S_2}^*$)と組成の関係を測定し、相関係を調べた。((2)の可能性を排除)。又、出発物の組成や構造を変えて実験し、同じ $P_{S_2}^*$ で、同じ組成と構造が再現性良く得られるか否かに留意して、すなわち、平衡に達していることを確認して、この系の相関係を調べた((1)の可能性を排除)。その結果、 $Ti_{1.38}S$ — $Ti_{1.96}S$ の組成間の相図を確立し、同時に、従来の相図では報告されていないチタン原子の面内規則配列による新たな相の存在を報告する。

2.1.1.2 試料の合成と化学分析

熱天秤測定に用いた Ti_2S_3 (4H型)と TiS_2 (2H型)は、次のようにして合成した。チタン金属粉末(純度99.0%)と硫黄(純度99.9999%)を計算量秤量し、石英ガラス管中に真空封入し、350℃1日加熱した後、室温に取り出した。この試料を粉碎

し、再び石英ガラス管中に真空封入して、徐々に昇温し、900℃、3日間反応させた後、水中に入れて急冷した。

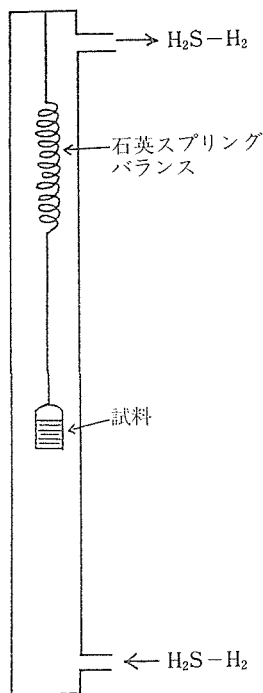
このようにして合成した試料の組成を決定するために、約0.5gを石英ルツボに入れ、空気中で800℃、1日間加熱して、 TiO_2 とし、その重量からチタンの量を求めた。一方、試料の採取量から、チタンの量を引いた値を硫黄の量とした。試料の組成を TiS_x で標示した場合、定量分析の再現性は $x=\pm 0.003$ であった。この分析法の妥当性を確認するために、チタンと硫黄を他の分析法で定量し、比較した。最初、チタンを酸化還元滴定で定量し、次いで、硫黄を $BaSO_4$ として、沈澱させ、その重量から硫黄を定量した。その結果、 TiO_2 とする方法よりも、 x の値で0.01だけ硫黄豊富組成となった。この値は誤差範囲以上ではあるが、 TiO_2 に酸化する重量分析法が妥当であることを証明している。以下の実験では、すべて、 TiO_2 に酸化する方法で硫化チタンの定量分析を行った。

2.1.1.3. 平衡硫黄圧($P_{S_2}^*$)の測定

このようにして合成し、化学組成の決った Ti_2S_3 (4H型)と TiS_2 (2H型)の $P_{S_2}^*$ を測定した。チタン豊富組成の $P_{S_2}^*$ は、 H_2S — H_2 混合気体法により測定し、硫黄豊富組成は石英ブルドン管法により測定した。以下に、これらの実験方法について述べる。

1) H_2S — H_2 混合気体法による $P_{S_2}^*$ の測定

図1に示したように、石英バネ秤り(感度=6 cm/g)に吊した石英ルツボに、試料約2gを入れ、これを900℃に保持した縦型電気炉に入れる。電気炉の下方から、種々の混合比の H_2S — H_2 を2.5cm³/秒の速度で導入する。試料は気相中の硫黄圧と平衡になるために、硫黄を吸収、又は、放出して、重量が変化する。この試料の重量は、石英バネ秤りの伸びをカセットメータで読みとることにより秤られる。このようにして測定した H_2S/H_2 の比と試料の重量の関係から、Ti-S系の

図1 H₂S-H₂混合気体法による $P_{S_2}^*$ 測定装置

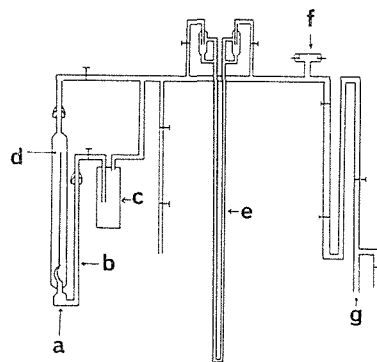
$P_{S_2}^*$ -組成の関係を求めた。ここで、気相中の硫黄圧は、H₂S/H₂の割合と熱化学データ (JANA-F) を用いて計算した。

この実験で試料が周囲の雰囲気中の硫黄圧と平衡に達しているか否かの判定は、次の方法で行った。(1)試料の重量が時間とともに変化しない。(2)硫黄過剰組成の試料から出発し、それを脱硫しても、或いは、チタン豊富組成の試料から出発し、それを硫化しても、同じ硫黄圧では、同じ組成になることを確認した。

硫化チタンは、非常に酸化され易いので、実験に用いる水素や硫化水素中の酸素及び水分は、充分に除去しなければならない。水素中の不純物酸素は水にし、又、水素や硫化水素中の水分は、五酸化リンにより除去した。もし、この操作を行わなければ、400°~500℃ 数時間で TiO₂ が生成する。一旦生じた TiO₂ は、900℃、H₂S-H₂ 中では容易に硫化されないで酸化物が生成しないように注意しなければならない。我々の実験では、実験の最初と最後の $P_{S_2}^*$ -組成データが、良く一致したので、実験中に酸化物が生成したとしても秤量の誤差範囲内であり無視できる。

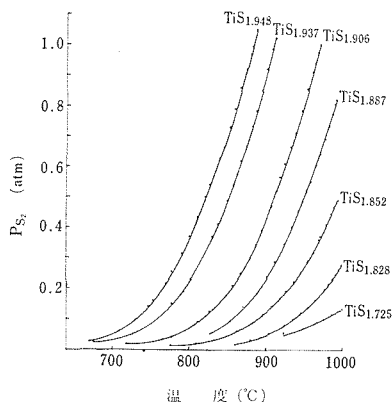
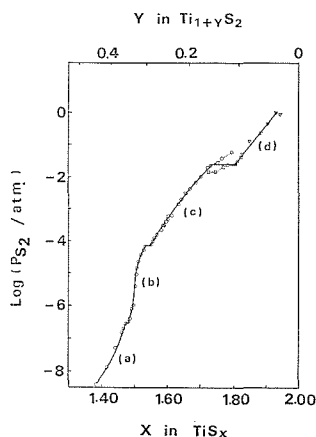
2) 石英ブルドン管による $P_{S_2}^*$ 測定

硫化チタンの硫黄豊富組成の $P_{S_2}^*$ は大きく、上記の H₂S-H₂ 混合気体法では、測定不可能である。そのため、各温度で試料が示す全圧を石英ブルドン管で測定し、この値を $P_{S_2}^*$ とした。次に、この方法による $P_{S_2}^*$ の測定方法を述べる。(1) 図2に示

図2 石英ブルドン管法による $P_{S_2}^*$ 測定装置

した石英ガラス製のブルドン管の a の部分を真空にし、900℃、3時間加熱して、石英ガラス表面に付着している水分を除去する。(2) 室温に冷却して a の部分に、試料約 1.0 g を入れ、b で真空封入する。(3) a の部分を炉に入れ、温度を上げると硫化物から放出される硫黄ガスのために、内圧が増大し、針 d が中心点から変位する。この針を元の位置に戻すために g から空気を導入し、a の内圧と外圧を均合させ、その外圧をマンオメータ e で読みとる。これが、温度 T で硫化物相が示す全圧である。この全圧は、硫黄ガス $S_i (1 \leq i \leq 8)$ 、Ti 蒸気、硫化チタン蒸気等によるものである。しかし、1000℃ 以下では、チタンや硫化チタンの蒸気圧は無視できる²⁾。又、700℃ 以上、1 気圧以下では、 S_2 以外の硫黄分子の圧力も無視できる³⁾。それ故、測定した全圧は S_2 分子だけによるものであり、硫化チタンの $P_{S_2}^*$ である。この方法で測定した硫黄圧が固体硫化物と平衡か否かのチェックは、低温側から昇温しても、高温側から降温しても、同じ温度と組成で同じ硫黄圧になることにより行った。この方法により測定した結果を図3に示す。

2.1.1.4 TiS_{1.38}-TiS_{1.96}の組成範囲に存在する相

図3 石英ブルドン管法により測定 $P_{S_2}^*$ —温度の関係図4 $P_{S_2}^*$ —組成の関係

上述した2方法により $\text{TiS}_{1.38}$ — $\text{TiS}_{1.96}$ の組成範囲の $P_{S_2}^*$ —組成の関係を測定し、図4に示した。 $\text{TiS}_{1.38}$ よりもチタン豊富組成では、平衡に達する速度が小さく、又、硫化物の蒸発のために正確な値は得られなかった。 $\text{TiS}_{1.96}$ よりも硫黄豊富組成では、 $P_{S_2}^*$ が高く、測定不可能であった。図4から、この組成範囲には、次の4つの相が存在することが分る。(a) $\sim \text{TiS}_{1.475}$, (b) $\text{TiS}_{1.483} \sim \text{TiS}_{1.535}$, (c) $\text{TiS}_{1.550} \sim \text{TiS}_{1.730}$, (d) $\text{TiS}_{1.810} \sim$ 。次に、これらの相の構造を述べる。

(a) $\text{TiS}_{1.475}$ よりもチタン豊富組成

$\text{TiS}_{1.38}$ — $\text{TiS}_{1.475}$ の組成の試料を室温に急冷して、粉末X線回折を測定した結果、これらの構造は従来報告されている Ti_2S_3 (4H型) と同じであった。しかし、この試料の電子線回折測定では、 c 軸に平行な入射線に対して、超構造による回折点が観測される。この超構造の単位格子を六方晶

型にとると、格子定数 a は、元の Ti_2S_3 (4H型) の $\sqrt{3}$ 倍である。次に c 軸に垂直な入射線に対して、超構造による回折点は、その点列に沿って広幅化を起している。このことは、チタン空孔は面内で規則配列しているが、 c 軸に沿った方向には短距離規則配列していることを示している。この構造を $4\text{H-PH}/\sqrt{3}a/\sqrt{3}a(\text{SRO})$ と命名し、構造の詳細は4.2節で述べる。

(b) $\text{TiS}_{1.483}$ — $\text{TiS}_{1.535}$ の組成範囲

この組成範囲の試料のX線回折は、 Ti_2S_3 (4H型) の回折ピーク以外に、いくつかの小さなピークを示した。又、電子線回折も超構造による回折点を示した。これらを詳細に検討した結果、硫黄の配列は、 Ti_2S_3 (4H型) であるが、上記(a)の $4\text{H-PH}/\sqrt{3}a/\sqrt{3}a(\text{SRO})$ 型とは異ったチタン空孔の規則配列による新しい構造であることが判明した。さらに、この組成領域内の種々の組成の粉末X線回折測定と電子線回折測定の結果、この組成範囲にはチタン空孔の配列の仕方の異った2つの構造の存在が判明した。これらの2つの構造を $(4\text{H})_2$, $(4\text{H})_3$ と命名し、その詳細な構造は、4.2節で述べる。

しかし、図4は、この組成領域 ($\text{TiS}_{1.483}$ — $\text{TiS}_{1.535}$) に2つの相 $(4\text{H})_2$ と $(4\text{H})_3$ の存在を示していない。900℃で急冷した試料の粉末X線回折測定によれば、 $(4\text{H})_3$ は $\text{TiS}_{1.50}$ に極く近い組成でのみ得られ、僅かでもチタン豊富組成、或いは、硫黄豊富組成に寄ると $(4\text{H})_2$ と $(4\text{H})_3$ の2相共存の試料が得られた。又、 $\text{TiS}_{1.48} \sim \text{TiS}_{1.49}$, $\text{TiS}_{1.51} \sim \text{TiS}_{1.52}$ の組成では $(4\text{H})_2$ が得られた。それ故、 $(4\text{H})_3$ の存在については、次の2つの可能性が考えられる。(1) 900℃で $(4\text{H})_3$ は $\text{TiS}_{1.50}$ 付近の非常に狭い組成範囲で存在する。しかし、図4では実験誤差のために存在範囲が明確に表われていない。 $(4\text{H})_3$ のチタン豊富組成側と硫黄豊富組成側に $(4\text{H})_2$ が存在する。(2) 900℃で(b)の全組成領域は $(4\text{H})_2$ 1相であり、 $(4\text{H})_3$ は存在しない。しかし、900℃以下の温度では、 $\text{TiS}_{1.50}$ の組成で $(4\text{H})_3$ が安定に存在する。我々の実験では、試料の急冷が完全でなかったために $(4\text{H})_3$ 型が得られた。

上記の何れの可能性にしても、 $(4\text{H})_3$ は非常に狭い組成範囲で存在するので、チタンと硫黄を混合して合成する場合には、単一相として得るのは困難である。しかし、封管の化学輸送法で結晶育

成すると狭い組成範囲で存在する(4H)₃も、しばしば単結晶として容易に得られる。

(c) $\text{TiS}_{1.550} \sim \text{TiS}_{1.730}$ の組成範囲

急冷試料の粉末X線回折と電子線回折測定から、この組成範囲の相の構造は、従来 Ti_2S_3 (4H型)として知られている構造と同じであった。超構造の存在は、みられなかった。

(d) $\text{TiS}_{1.810}$ よりも硫黄豊富組成

この相は、よく知られている TiS_2 (2H型)相である。

2.1.1.5 Ti_2S_3 (4H型)と TiS_2 (2H型)の相境界の決定

出発物として Ti_2S_3 (4H型)を用い、 P_{S_2} -組成の関係を測定すると $\log P_{\text{S}_2}^* = -1.64$ 以下、すなわち、 Ti_2S_3 (4H型)が安定な組成領域では、硫化物は周囲の硫黄雰囲気と容易に平衡に達する。しかし、 $\log P_{\text{S}_2}^* = -1.64$ 以上になると硫化物が硫黄を吸収、又は、放出する速度が著しく減少し、平衡状態に達し難くなる。これらの試料を急冷して粉末X線回折測定すると Ti_2S_3 (4H型)と TiS_2 (2H型)の2相共存であった。すなわち、 Ti_2S_3 (4H型)相を脱硫した場合、 $\log P_{\text{S}_2}^* = -1.64$ で、(或いは $\text{TiS}_{1.73}$ の組成で)、 TiS_2 (2H型)が生成し始める。しかし、転移速度が小さいために、平衡に達し難く、 $P_{\text{S}_2}^*$ -組成図の中に2相共存領域を意味する平坦な部分は観測されなかった。

次に TiS_2 (2H型)から出発して、 P_{S_2} -組成関係を調べた。前述の Ti_2S_3 (4H型)から出発した場合と同様に、 $\log P_{\text{S}_2}^* = -1.64$ 以下になると(あるいは $\text{TiS}_{1.81}$ よりもチタン豊富組成になると)、周囲の雰囲気から硫黄を吸収、又は放出する速度が著しく低下し、平衡に達し難い。粉末X線回折測定の結果、この試料は、やはり、 TiS_2 (2H型)中に Ti_2S_3 (4H型)が生成し始めていることを示している。

上述のように、 Ti_2S_3 (4H型) $\rightleftharpoons \text{TiS}_2$ (2H型)の転移速度が極端に小さいために、平衡状態で相境界を決定し得なかった。しかしながら、 Ti_2S_3 (4H型)から硫化しても、あるいは、 TiS_2 (2H型)から脱硫しても、同じ硫黄圧で他の相が析出し始める事から、この硫黄圧が、2相共存の $P_{\text{S}_2}^*$ と考えられる。従って、十分長時間後に平衡状態が得

られると仮定するならば、図4の点線で示した結果が得られる。それ故、この結果から、 Ti_2S_3 相(4H型)の硫黄豊富境界は $\text{TiS}_{1.73}$ であり、 TiS_2 (2H型)のチタン豊富境界は $\text{TiS}_{1.81}$ である。その間の組成領域($\text{TiS}_{1.73} \sim \text{TiS}_{1.81}$)は、2相共存領域である。

まとめ

(1) $\text{TiS}_{1.38} \sim \text{TiS}_{1.96}$ の組成範囲には、次の4つの相の存在が判明した。(a)4H-PH/ $\sqrt{3}a/\sqrt{3}a$ (SRO)、(b)(4H)₂又は(4H)₃、(c) Ti_2S_3 (4H)、(d) TiS_2 (2H)。従来、Ti-S系では、チタン空孔の規則配列は、広く知られていなかったで、(a)(b)(c)は、 Ti_2S_3 (4H)の1相と考えられていた。

(2)Jeannin⁴⁾やFlink⁵⁾らにより報告されている Ti_5S_8 (12R型)は、900℃で安定相として存在する証拠は得られなかった。

(3)図4の P_{S_2} -組成の実験から、900℃の反応の標準自由エネルギーを計算した。

$$\begin{aligned} \text{TiS}_{1.475}(4\text{H}) + ((1.483 - 1.475)/2)\text{S}_2(\text{g}) \\ = \text{TiS}_{1.483}((4\text{H})_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= (1/2)(1.483 - 1.475)\text{RTLn}P_{\text{S}_2} \\ &= -600(\text{J/mol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TiS}_{1.535}((4\text{H})_2) + ((1.550 - 1.535)/2)\text{S}_2(\text{g}) \\ = \text{TiS}_{1.550}(4\text{H}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= (1/2)(1.550 - 1.535)\text{RTLn}P_{\text{S}_2} \\ &= -700(\text{J/mol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TiS}_{1.730}(4\text{H}) + (1/2)(1.810 - 1.730)\text{S}_2(\text{g}) \\ = \text{TiS}_{1.810}(2\text{H}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= (1/2)(1.810 - 1.730)\text{RTLn}P_{\text{S}_2} \\ &= -1500(\text{J/mol}) \end{aligned}$$

2.1.2 Ti_5S_8 (12R型)の合成

2.1.2.1 はじめに

Ti_5S_8 (12R型)の存在が報告されているにもかかわらず、前節で述べた900℃の相平衡実験では、 $\text{TiS}_{1.38} \sim \text{TiS}_{1.96}$ の組成範囲内に Ti_5S_8 (12R型)が安定に存在する証拠はなかった。Jeannin⁴⁾、Flink⁵⁾、Tronc⁶⁾らは、 Ti_5S_8 の存在を報告しているが、単一相として合成できず、常に Ti_2S_3 (4H型)等との混合物として得ている。我々もチタンと硫黄を石英ガラス管中に真空封入し、種々の組成と温度で Ti_5S_8 (12R型)の単一相を得ようと試みたが、すべて失敗に終わった。しかし、化学輸送法により、単一相として合成することに成功した。ここでの目的は、 Ti_5S_8 (12R型)を単一相と

して合成するための実験条件と存在可能な組成範囲について報告することである。

2.1.2.2 化学輸送法による Ti_5S_8 (12R型)の合成

出発物としての硫化チタン粉末(組成, 構造等は(a), (b)項で述べる) 1.5gと沃素約100mgを, 長さ150mm, 内径12mmの透明石英ガラス管に真空封入し, 温度勾配を付けた水平型電気炉中に入れると硫化チタンは低温側(500℃)から高温側(600℃)に輸送され, Ti_5S_8 (12R型)として析出する。この方法により Ti_5S_8 (12R型)を単一相として得るためには, 次の4つの条件が重要な要素である。(a)出発物硫化チタンの合成温度, (b)出発物硫化チタンの組成, (c)輸送温度, (d)輸送剤(沃素)添加量。次に Ti_5S_8 (12R型)を単一相として合成するための条件を述べる。

(a) 出発物硫化チタンの合成温度

化学輸送の出発物として用いた硫化チタンは次のようにして合成した。チタン粉末と硫黄を計算量秤量し, 石英ガラス管に真空封入し, 500~900℃の温度で1日反応させた後, 室温に急冷した。 $\text{TiS}_{1.45}\sim\text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲では, 試料の構造は合成温度に依存した。500℃で合成した試料の構造は2H型, 600~700℃では, 硫黄層が不規則に配列した構造, 800℃以上では, 4H型であった。500℃で合成した2H型は, 反応時間が不十分なために, 不均質な硫化物である可能性もある。

この500℃で合成した2H型硫化チタンを出発物に用いると低温側から高温側へ化学輸送される。しかし, 600℃以上の温度で合成した試料を出発物にすると硫化チタンは化学輸送されない。表1は, これらの要約である。

表1 出発物の合成温度と輸送速度の関係

沃素添加量: 5.96mg/cm³

輸送時間: 144時間

出発物組成: $\text{TiS}_{1.65}$

輸送温度: 500℃(低温側)→600℃(高温側)

Temp/℃	Structure	Transport rate/mgh ⁻¹
500	TiS_2 (2H)type	0.8
600	Random	Negligibly small
700	Random	Negligibly small
800	Ti_2S_3 (4H)type	0
900	Ti_2S_3 (4H)type	0

(b) 出発物硫化チタンの組成

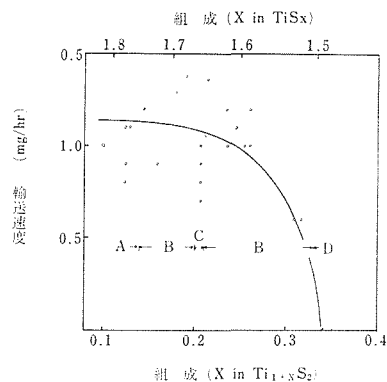


図5 輸送速度と出発物の組成の関係

硫化チタンが低温側から高温側へ化学輸送されるために必要な組成範囲を調べた。図5は出発物の組成と輸送速度の関係である。図に示したように, 出発物の組成が $\text{TiS}_{1.50}$ よりも, チタン豊富組成では輸送されない。 $\text{TiS}_{1.50}\sim\text{TiS}_{1.64}$, $\text{TiS}_{1.68}\sim\text{TiS}_{1.75}$ の組成の出発物を用いると, 輸送された硫化チタンは, Ti_2S_3 (4H型)と Ti_5S_8 (12R型)の混合物である。 $\text{TiS}_{1.65}$ 付近の組成を出発物に用いた場合のみ, 輸送された硫化チタンは Ti_5S_8 (12R型)の単一相として得られる。

(c) 輸送温度

Ti_5S_8 (12R型)を単一相として得る最適条件を決定するために種々の温度で化学輸送を行った。表2に示したように, 低温側が500℃, 高温側が

表2 輸送温度と輸送された結晶の相の関係

沃素添加量: 5.96mg/cm³

輸送時間: 144時間

出発物組成: $\text{TiS}_{1.65}$

Temp/℃	Transported crystal
400→500	—
500→600	Ti_5S_8
600→700	$\text{Ti}_5\text{S}_8 + \text{Ti}_2\text{S}_3$
700→800	$\text{Ti}_5\text{S}_8 + \text{Ti}_2\text{S}_3$

600℃の場合にのみ, Ti_5S_8 (12R型)が, 単一相として得られた。この温度より高温では, 輸送された硫化チタンは Ti_2S_3 (4H型)と Ti_5S_8 (12R型)の混合物であり, 主に板状結晶が Ti_5S_8 (12R型), 針状結晶が Ti_2S_3 (4H型)であった。

(d) 沃素添加量

図6に示すように輸送速度は, 沃素添加量とともに増大する。しかし, 12mg/cm³以上の添加量

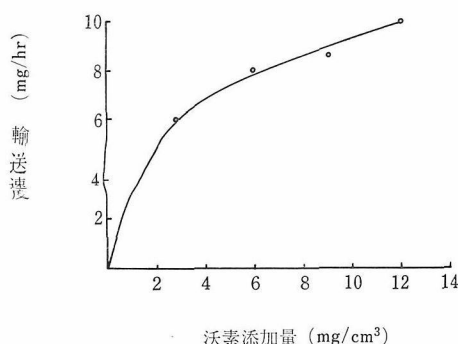


図6 輸送速度と沃土添加量の関係

で輸送された Ti_5S_8 (12R型) は、硫黄層の積み重なりで乱れが生じるので、この添加量以下で実験を行うべきである。

2.1.2.3 Ti_5S_8 (12R型) の同定

化学輸送された Ti_5S_8 (12R型) を電子線回折と粉末X線回折により同定した。図7は輸送された

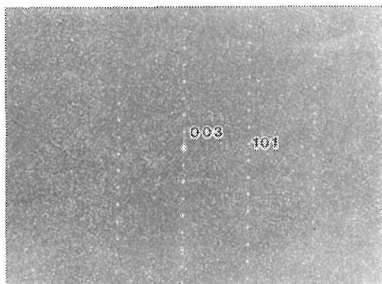


図7 結晶の電子線回折図

結晶の (010) に平行な入射線の電子線回折図である。単位格子を六方晶系にとった場合、 c 軸方向の繰返し単位は 34\AA であり、12枚の硫黄層を含む。又、 $-h+k+l \neq 3n$ の指数が消滅し、菱面体の対称性を示している。それ故、この結晶の構造は、ラムスデル標示で12Rと表わされ、Flink⁴⁾やTronc⁶⁾らによる報告と一致する。

輸送された Ti_5S_8 (12R型、組成 $\text{TiS}_{1.53}$) 粉末X線回折測定の結果を表3に示す。回折ピークは、六方晶系で指数付けされ、 $-h+k+l \neq 3n$ の指数が消滅し、電子線回折の結果と同じであった。Tronc⁵⁾らによって報告されている Ti_5S_8 (12R型) の構造に基づいて、組成 $\text{TiS}_{1.53}$ の回折強度を計算した値と実測値を表3に示す(温度因子 $B=1.0$ として計算)。表3から計算したR-因子は0.39であり、大き過ぎる。しかし、この試料は板状結晶であるために、選択配向の影響を受ける (00 ℓ) と

表3 指数、面間距離・強度

h	k	l	d_{calcd}	d_{obsd}	I_{calcd}	I_{obsd}
0	0	6	5.709	5.719	64	*247
1	0	-2	2.928	2.929	21	26
0	0	12		2.857		*9
1	0	4	2.808	2.811	16	12
1	0	-5	2.727	2.728	51	44
1	0	7	2.540	2.542	98	94
1	0	-8	2.442	2.443	62	68
1	0	10	2.245	2.246	100	100
1	0	-11	2.150	2.151	9	12
1	0	13	1.972	1.973	7	6
0	0	18	1.903	1.904	3	*15
1	0	-14	1.889	1.889	54	50
1	0	16	1.737	1.737	19	18
1	1	0	1.716	1.717	87	*59
1	0	17	1.668	1.668	21	26
1	1	6	1.643	1.639	10	9
1	0	19	1.541	1.541	6	9
1	0	20	1.484		4	
2	0	2	1.481			
2	0	-4	1.464		2	
2	0	5	1.452		5	
0	0	24	1.427	1.428	14	*65
2	0	-7	1.422	1.418	12	9
2	0	8	1.404	1.403	8	9
1	0	22	1.379		2	
2	0	-10	1.363	1.363	15	21
2	0	11	1.341		2	
2	0	-13	1.244		1	
1	1	18	1.274	1.274	4	6
2	0	14	1.270	1.270	11	6

* Indicates the indices affected by the preferred orientation.

(110)の指数を除去し、計算したR-因子は0.14である。それ故、この試料は先にTroncらによって報告されている Ti_5S_8 (12R型) と同じであることが確認された。さらに、この試料は Ti_2S_3 (4H型) や TiS_2 (2H型) を含まない単一相であることが電子線回折やX線回折から明らかであった。

2.1.2.4 Ti_5S_8 (12R型) の存在範囲

Ti_5S_8 (12R型) が存在可能な温度範囲を調べるために、 Ti_5S_8 (12R型、組成: $\text{TiS}_{1.63}$) を石英ガラス管中に真空封入し、800℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃で3日間アニールした。1000℃以下の温度では変化は見られなかったが、1100℃と1200℃

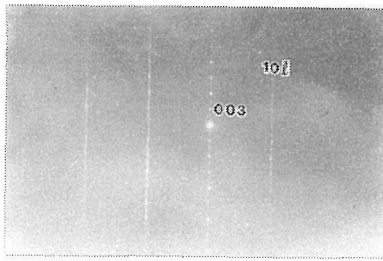


図8 1200℃でアニールした試料の電子線回折図

℃では硫黄層の積重なりに乱れが生じた。図8は、1200℃でアニールした試料の電子線回折写真である。この写真で $h-k=3n+1$ の点が広幅化が起っていることは、硫黄層の積重なりが不規則であることを示す⁷⁾。1100℃で Ti_5S_8 (12R型)は、他の構造に変化し始めるが、転移速度が小さいために、どの構造に転移するか不明である。

次に、900℃で Ti_5S_8 (12R型)が存在可能な組成範囲を調べるために、 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で硫化、脱硫を行った。得られた種々の組成の試料を急冷し、格子定数を測定した結果を図9に示した。そ

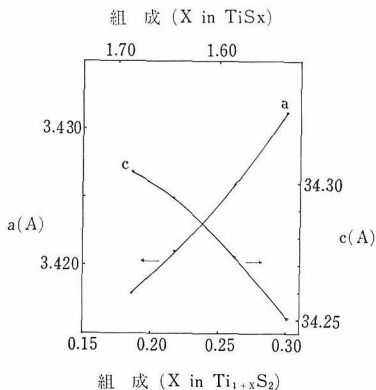


図9 格子定数と組成の関係

の結果、 Ti_5S_8 (12R型)は、900℃で $\text{TiS}_{1.53} \sim \text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲で存在することが判明した。

まとめ

以上を要約する。(1) Ti_5S_8 (12R型)は、次の条件で単一相として合成可能である。輸送剤：沃素(6~9mg/cm³)、出発物：500℃で合成した2H型硫化チタン(組成 $\text{TiS}_{1.65}$ 付近)、輸送温度：低温側(500℃)→高温側(600℃)、(2) Ti_5S_8 は、900℃で $\text{TiS}_{1.53}$ から $\text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲で存在可能である。(安定相か否かは、次節で検討する)。

2.1.3 4H型と12R型の安定関係

2.1.3.1 はじめに

2.1.1節で述べたTi-S系の相平衡では、900℃、 $\text{TiS}_{1.55} \sim \text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲には、 Ti_2S_3 (4H型)が1相として安定に存在することを報告した。一方、2.1.2節では、化学輸送で合成した Ti_5S_8 (12R型)も同じ温度と組成で1相として存在可能であることを示した。(今後、 Ti_2S_3 (4H型)を単に4H型と表わし、 Ti_5S_8 (12R型)を12R型と表わす)。すなわち、4H型と12R型は、同じ組成範囲で、ともに1相として存在し、一方から他方へ転移しない。そのため、両型の安定関係の決定は困難である。又、4H型と12R型は多形の関係にある。他の物質でも観察されるように、多形間の転移の活性化エネルギーは大きく、安定相に転移し難く、準安定相として留まる例が多い。その上、自由エネルギー差は小さく、測定誤差範囲内に入り、安定関係の決定は難しい。

ここでは、硫化チタンの4H型と12R型が互いに転移しない性質を利用して、両型の硫黄活量を測定することにより、自由エネルギー差を算出し、12R型は、900℃では $\text{TiS}_{1.55} \sim \text{TiS}_{1.72}$ の全組成領域に渡って準安定相であることを証明する。

2.1.3.2 原理

もし、4H型、あるいは、12R型の硫黄の化学ポテンシャルと組成の関係が測定されれば、次式によって任意の組成(B)の自由エネルギーが計算される。

$$G(B) = X_{\text{Ti}(B)}\mu_{\text{Ti}(B)} + X_{\text{S}(B)}\mu_{\text{S}(B)} \cdots \cdots (1)$$

G は、1グラム原子当りの自由エネルギー、 X_{Ti} 、 X_{S} は、チタンと硫黄の原子分率、 μ_{Ti} 、 μ_{S} は、チタンと硫黄の化学ポテンシャル、添字(B)は、任意の組成(B)における値を示す。

(1)式で $\mu_{\text{Ti}(B)}$ 以外は、実験により求められる。

一方、Gibbs-Duhem式、 $X_{\text{Ti}}d\mu_{\text{Ti}} + X_{\text{S}}d\mu_{\text{S}} = 0$ を用いると、 $\mu_{\text{Ti}(B)}$ は次式のようにになる。

$$\mu_{\text{Ti}(B)} = \mu_{\text{Ti}(A)} + \int_B^A \frac{X_{\text{S}}}{X_{\text{Ti}}} d\mu_{\text{S}} \cdots \cdots (2)$$

(2)式を(1)式に代入

$$G(B) = X_{\text{Ti}(B)}(\mu_{\text{Ti}(A)} + \int_B^A \frac{X_{\text{S}}}{X_{\text{Ti}}} d\mu_{\text{S}}) + X_{\text{S}(B)}\mu_{\text{S}(B)} \cdots \cdots (3)$$

ここで、4H型と12R型の μ_{S} が別々に測定され、組成(A)で両方とも2H型に転移するならば、組

成(A)を標準にとることができる。従って、組成(A)の $\mu_{Ti(A)}$ は、4H型と12R型の共通項として、消去される。その結果組成(B)における4H型と12R型の自由エネルギー差($\Delta G_{(B)}$)は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{(B)} &= G_{(B \cdot 12R)} - G_{(B \cdot 4H)} \\ &= X_{Ti(B)} \left(\int_{B \cdot X_{Ti}}^A X_S d\mu_S(12R) \right. \\ &\quad \left. - \int_{B \cdot X_{Ti}}^A X_S d\mu_S(4H) \right) \\ &\quad + X_{S(B)} (\mu_{S(B \cdot 12R)} - \mu_{S(B \cdot 4H)}) \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

ここで、添字4H, 12Rは、4H型、12R型の値を示す。

(4)式から、4H型と12R型の組成- μ_S の関係を測定すれば、両型の自由エネルギー差が算出可能である。以下に組成- μ_S を求めるために組成-硫黄活量(又は平衡硫黄圧)を測定した。

2.1.3.3 硫黄活量の測定

硫黄活量(a_{S_2})を測定するための試料2H型と4H型は、2.1.1項で述べた封管法で、12R型は2.1.2項の化学輸送法で合成した。又、硫黄活量は2.1.1項で述べた H_2S-H_2 混合気体法で測定した。図10

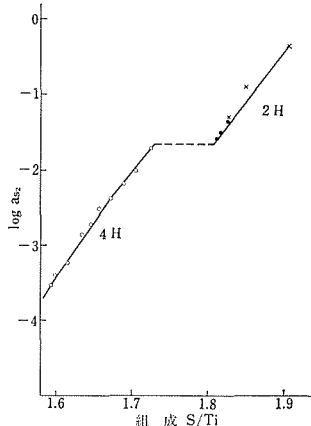


図10 硫黄活量と組成の関係

は、4Hと2Hの硫黄活量と組成の関係である。同じ方法で12R型の硫黄活量を測定したが、4H型と12R型の硫黄活量の差は微小であり、測定誤差範囲内であった。それ故、実験精度を高めるために、次の方法で4H型と12R型の硫黄活量の差を測定した。U字管の一方に4H型を、他方に12R型を真空封入し、900℃炉中に数日置いて、両型の組成が平衡に達した後、水中に入れて急冷し、化学分析により組成の相異を調べた。このようにして、

管内の同じ硫黄活量に対応する4H型と12R型の組成の相異を得た。この場合、雰囲気調節の誤差が入らず、化学分析の誤差のみを含むので、高精度の値が得られる。

2.1.3.4 4H型と12R型の硫黄活量

図10に示したように、4H型は $TiS_{1.730 \pm 0.003}$ の組成で2H型に転移する。この転移速度は小さく、2.1.1.5に述べたように、完全には2H型に転移しない。一方、2H型は $TiS_{1.810}$ で4H型に転移する。やはり、転移速度は小さく、完全に4H型にならない。次に、U字管法で測定した4H型、12R型の硫黄活量-組成の関係を図11に示す。図

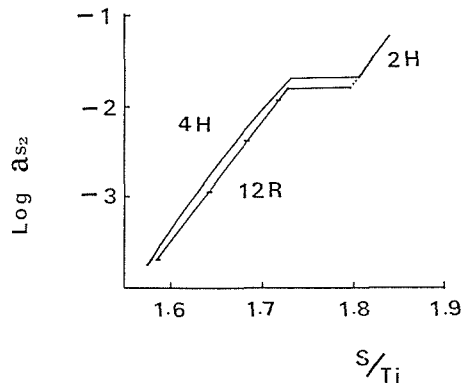


図11 4H, 12R, 2H型の硫黄活量と組成の関係

に示すように、同じ硫黄活量では、12R型の方が硫黄豊富組成である。又、12R型は、 $TiS_{1.725 \pm 0.003}$ の組成で、2H型へ転移し始めた。

これらのデータと(4)式から、12R型と4H型の $\Delta G_{(B)}$ を計算した。その結果、 $TiS_{1.55} \sim TiS_{1.72}$ の全組成領域に渡って、 $\Delta G_{(B)} > 0$ であった。すなわち、12R型は準安定相である。その $\Delta G_{(B)}$ は非常に小さく、 $TiS_{1.60}(4H) = TiS_{1.60}(12R)$ 。 $\Delta G = 76 \pm 20 \text{ cal}$ であった。

2.1.3.5 考察

以上の結果から、4H型が安定相であり、12R型が準安定相である事が明らかとなった。次に、これらの自由エネルギー曲線(G.E曲線)を想像し、それから導かれる結論と実験結果を比較する。

Jacquin⁸⁾らによると、4H型のチタン豊富組成側隣接相は21R型である。それ故、21R, 4H, 12R, 2H型のG.E曲線の関係を図12に模式的に表わした。これらの曲線には、次の関係が成立している。(1)硫黄豊富組成では、2H型が安定であり、

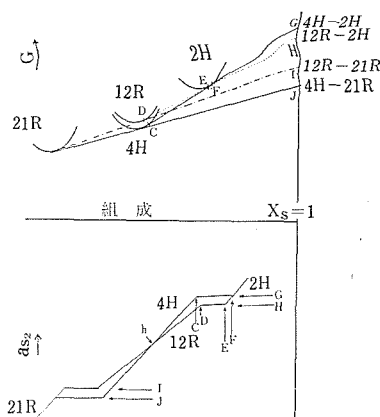


図12 自由エネルギー曲線の模式図

チタン豊富組成では、21R型が安定である。(2)4H型は安定相であるから、G.E曲線の底は、2H型と21R型の共通接線よりも下位にある。もし、上位であれば、4H型は準安定相で、2H型のチタン豊富組成側隣接相は21R型になる。(3)4H型と12R型の硫黄活量—組成の関係が、ほとんど同じ勾配を示す事から、これらのG.E曲線は、ほぼ同形である。又、12R型は準安定相であるので4H型よりも僅かに上位にある。

上記の関係にあるG.E曲線(図12)から導かれる結果と実験値との比較を行う。

(1) 相境界

4H型と2H型のG.E曲線の共通接線(CF)と4H型のG.E曲線の交点Cが、4H型の硫黄豊富側の境界組成である。同様に、交点Dが12R型の硫黄豊富側の境界組成である。図から4H(C)の方が12R(D)よりも硫黄豊富組成である。実験結果では、C点は $\text{TiS}_{1.730 \pm 0.003}$ 、D点は $\text{TiS}_{1.725 \pm 0.003}$ であり、両相の差は微小で、誤差の範囲内で同じである。

(2) 二相共存の硫黄活量

G.E曲線の共通接線が $X_S = 1$ 軸と交わる点が二相共存の硫黄活量(a_{S_2})である。図12から、4H-2Hの2相共存の $a_{S_2}(G)$ は12R-2Hの $a_{S_2}(H)$ よりも大きい値である。図11の実験値と一致する。

次に、チタン豊富組成隣接相21R型と4H、12R型の二相共存 a_{S_2} を考える。12R型が $\text{TiS}_{1.53}$ の組成で崩壊するため、実験的には、この a_{S_2} を求められない。しかし、図12から、4H-21Rの二相共存 $a_{S_2}(J)$ の方が、12R-21Rの $a_{S_2}(I)$ よりも小さい。もし、12R、或いは4Hの a_{S_2} —組成の関係を21Rの安定存在組成まで測定可能ならば、図12に

示したように、4Hと12R型の a_{S_2} の値が、中間組成hで逆転し、左右の面積が等しい値が得られると考えられる。

まとめ

4Hと12R型の硫黄活量を測定することにより、900℃、 $\text{TiS}_{1.55} \sim \text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲で、12R型は準安定相であることが明らかになった。

2.1.4 $\text{TiS}_{1.50} \sim \text{TiS}_{1.80}$ の組成範囲の2H型

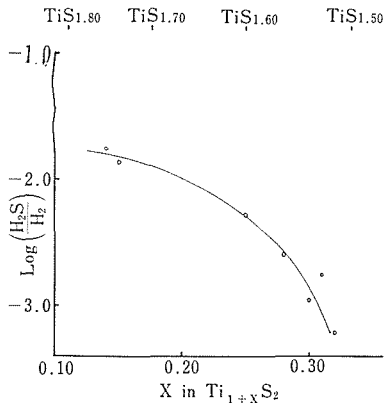
2.1.4.1 はじめに

前節で述べたようにTi-S系では、一度、準安定相の12R型が生成すると安定相の4H型に転移し難く、準安定相として留まる。この理由として考えられるのは、12R型から4H型へ転移するためには、硫黄層の滑りが必要である。この硫黄層の滑りが起り難いために準安定相として留まることを余儀無くされる。それ故、Ti-S系では、同じ条件下でも出発物の構造に依存して、あるいは合成経路に依存して異った相が存在する。Ti-S系の相図が研究者により異った結果となり、現在に至るまでも信頼に足る相図が確立されなかったのは、この理由によると考えられる。ここでは合成経路に依存して異った相が現われ、準安定相として留まる性質を利用して、今までに報告されていなかった $\text{TiS}_{1.50} \sim \text{TiS}_{1.80}$ の組成の2H型の合成を行った。

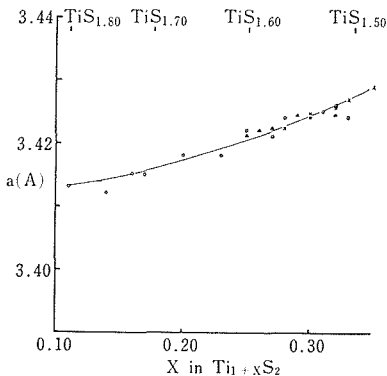
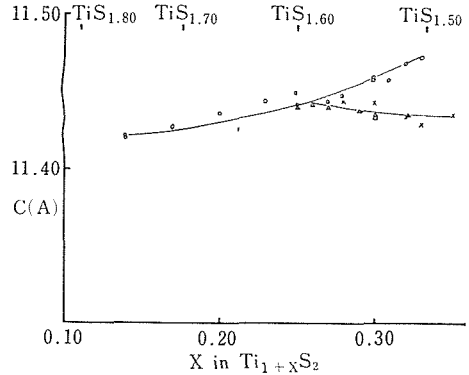
Ti-S系では、2H型は $\text{TiS}_{1.81}$ よりも硫黄豊富組成で TiS_2 相として、又、 $\text{TiS}_{1.0}$ 付近の組成でTiS相として存在することが知られている。その中間の組成は、より複雑な硫黄の積重なりを持つ構造である。それ故、 TiS_2 (2H型)を900℃で $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 雰囲気中で脱硫し、 $\text{TiS}_{1.81}$ よりもチタン豊富組成にすると、4H型に転移し始める。しかし、より低温で脱硫すると転移(又は、硫黄層の滑り)に必要なエネルギーが獲得できず、硫黄の積重なりが、2H型を保持した状態で、よりチタン豊富組成まで脱硫される可能性がある。この観点に立って、 TiS_2 (2H型)を低温で、4H型の安定組成まで脱硫し、 $\text{TiS}_{1.50} \sim \text{TiS}_{1.80}$ の組成の2H型の合成を試みた。

2.1.4.2 合成法

$\text{TiS}_{1.50} \sim \text{TiS}_{1.80}$ の組成範囲の2H型の合成方法を次に述べる。封管法により、チタンと硫黄から、900℃で合成した TiS_2 (2H型)を水素気流中で350℃、2日脱硫すると $\text{TiS}_{1.80}$ の組成の2H型が生

図13 H_2S/H_2 と組成の関係(410°C)

成する。この試料を出発物として、410°C、 $H_2S/H_2=10^{-2}\sim 10^{-3}$ の種々の雰囲気中で、8時間脱硫した。得られた試料の粉末X線回折は2H型であるが、 $d=5.5\text{\AA}$ の位置に弱い余分のピークが現われる。これは、チタン空孔の面内規則配列によるものであり、構造の詳細は、4.2節で述べる。このようにして合成した2H型の組成と雰囲気の関係を図13に示す。この図は平衡状態下での硫黄圧と組成の関係を表わしているのではなく、単に、410°C、8時間の反応時間の条件下で合成される2H型の組成と雰囲気の関係を示すのみである。図14に示すように、 H_2S/H_2 の比の減少とともに、チタン豊富組成の2H型が得られる。しかし、この実験条件下では、水素だけの雰囲気中で $TiS_{1.50}$ の組成が、得られるチタン豊富組成の限界である。又、チタン豊富組成では、試料の粉末X線回折図の(00 ℓ)と(110)以外のピークが、ブロードになり、2H型に属さないピーク($d=2.44\text{\AA}$)が生成し始める。これは硫黄の積重なりに乱れが生じたことを示している。

図14 格子定数aと組成の関係
○: 2H型, ×: 4H型,
△: Jeanninのデータ図15 格子定数Cと組成の関係
○: 2H型, ×: 4H型,
△: Jeanninのデータ

ードになり、2H型に属さないピーク($d=2.44\text{\AA}$)が生成し始める。これは硫黄の積重なりに乱れが生じたことを示している。

図14, 図15は、2H型と4H型の格子定数と組成の関係を示す。ここでは、チタン空孔の面内規則配列は無視した。又、図15で、2H型の格子定数は、4H型との比較のために2Cで表わした。

次に2H型から4H型への転移を調べるために、2H型試料を石英ガラス管中に真空封入し、600°, 800°, 1000°Cの各温度で1週間加熱した。その結果、600°と800°Cでアニールした試料は硫黄層の積重なりが乱れ、1000°Cでアニールした試料は4H型に転移した。この4H型試料を410°Cでアニールすると、4H型の超構造が生じ、再び2H型には返らなかった。

まとめ

$TiS_{1.50}\sim TiS_{1.80}$ の組成では、2H型は安定相として存在しないが410°Cで TiS_2 (2H型)を脱硫すると、硫黄層の積重なりは、2H型を保持し、 $TiS_{1.50}\sim TiS_{1.80}$ の組成となった。

2.1.5 6R型 Ti_2S_3 の合成

2.1.5.1 目的

$TiS-TiS_2$ の組成領域の硫化チタンは層状構造を取り、層の積み重なり方によって区別される相が存在する。このような相間の転移には積層の変化が必要であり、温度によっては平衡に到達するのが速度的に困難な場合があると予想される。特定の硫化チタンを出発物質として比較的低温で脱硫または硫化によって組成を変化させれば速度の制約から他の方法では現れない構造が実現できる

可能性がある。ここでは TiS_2 -2H 相を出発物質として 600°C で Ti_2S_3 付近の組成まで脱硫したときに得られた試料について報告する。

2.1.5.2 実験および結果

TiS_2 粉末は Ti と S より真空封管法で合成された。これをシリカガラス製ボートに入れ H_2S と H_2 の比を 1 : 500 に制御した混合ガス流中で 600°C で 6 時間加熱した後急冷した。分析は他の硫化チタンと同様の手順で行った。粉末 X 線回折法および碎片の電子線回折の実験を行った。分析値が $\text{TiS}_{1.49} (= \text{Ti}_{1.34}\text{S}_2)$ の試料の粉末 X 線回折パターンは表 1 に示したように数本の強い回折線と多くの弱い回折線から成る。強い回折線すべてと弱い回折線の数本は $a = 3.440(1)\text{\AA}$ と $c = 17.100(5)\text{\AA}$ の格子定数の六方格子で指数づけできる。 $-h$

表 1 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ -6R の粉末 X 線回折データ

d_{obs}	d_{calc}	hkl	I_{obs}	I_{calc}
5.72	5.70	003	34	18
5.16*			7	
4.97*			4	
4.73*			1	
4.40*			1	
2.97**				
2.936	2.935	101	13	11
2.85**				
2.814	2.813	$10\bar{2}$	3	1
2.73***				
2.64***				
2.57*			2	
2.54***				
2.444	2.444	104	100	100
2.245	2.246	$10\bar{5}$	23	5
2.07**				
1.901	1.900	009	6	1
1.887	1.889	107	8	3
1.737	1.737	$10\bar{8}$	29	29
1.719	1.720	110	69	28
1.67***				
1.646	1.646	113	6	3
1.484	1.484	$20\bar{1}$	4	1
1.425	1.425	$00\bar{12}$	12	5
1.407	1.406	$20\bar{4}$	18	13

* 超格子の存在を示す回折線ピーク

** Ti_2S_3 -2H の回折線位置にある弱い広幅ピーク

*** Ti_2S_3 -12R の回折線位置にある弱い広幅ピーク

$+k \pm \ell \neq 3n$ という消滅則が現れることから構造が菱面体晶系に属することがわかる。このことは入射線が $[010]$ に平行な場合の電子線回折パターンからも確かめられた。 $h-k \neq 3n$ の X 線回折ピークは広幅化を起しており積層不整の存在が推定される。

格子定数と菱面体晶系であることからラムズデル法を用いて 6R 型と名付けられる。 Ti_2S_3 付近の硫化チタンは S の密充填層と六配位位置に入った Ti とから成るという特徴を考慮すると 6R 型の可能なモデルは表 2 の通りである。この構造は図 1 に示すように S の立方密充填層を基にし Ti 層は一層おきに空位が入っている。

粉末 X 線回折強度の計算値は表 2 のモデルを基にして全体温因子の $B = 1.0$ として求めた。表 1 に示したように実測値との一致は悪く $R = 0.33$ であった。この一致の悪い理由としては、積層不整が存在することと選択配向があることとの二点が考えられる。

表 1 の弱い回折線のうち * の印で表示された数本は、 $A = \sqrt{3}a$, $B = \sqrt{3}b = 3a$, $C = 2c$, $\beta = 90^\circ$ の超格子で指数づけできる。電子線回折パターンでも超格子の存在は見いだされ解析の結果 4.2.5 項に記述されるような超構造であることがわかった。表 1 の残りの弱い回折線は 2H 型または 12R 型で指数づけできる位置に表われるが $d = 2.94\text{\AA}$ より $d = 2.24\text{\AA}$ の間の回折プロファイルを 4.1.7 項に述べる方法で解析した結果、積層不整の存在によりこれらの位置に弱い広幅回折線が現

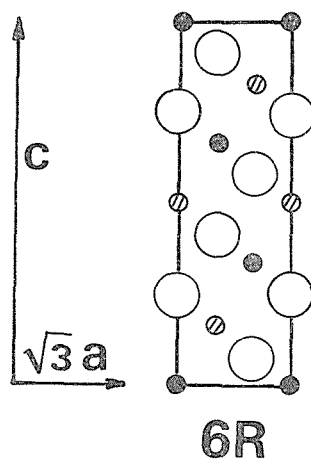


図 1 6R 型構造の (110) 断面。○硫黄；●チタン；
⊙部分的に占められるチタン位置。

表2 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ -6R (空位が層内では無秩序に分布) の結晶学データと原子パラメータ

結晶学データ				
菱面体晶系, 空間群 $R\bar{3}m$ (No. 166)				
六方格子軸				
$a=3.440(1)\text{\AA}$, $c=17.100(5)\text{\AA}$, $V=175.2(2)\text{\AA}^3$, $Z=3(\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{基準})$				
原子パラメータ				
等価位置の座標				
$(0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) \}$ 空間群より $+x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$				
原子	重み	x	y	z
Ti(1)	0.5	0	0	0
Ti(2)	0.17	0	0	$\frac{1}{2}$
S (1)	1.0	0	0	$\frac{1}{4}^*$

* 層の間隔が等しいと仮定したモデルの z の値を用いた。

れるとして説明できた。

この6R型の試料を石英ガラス管に封入して1000℃と1200℃で3日間加熱した。1000℃の場合の試料の粉末X線回折図は、鋭くて強度の大きい4H型の回折パターンと広幅で弱い12R型の回折パターンから成る。6R型の微結晶の構造が4章12図のモデルのようになっているとすれば、結晶の大部分は4H型の構造に変わり、積層不整のために一部12R様の構造になっている部分は4H型への転移速度が小さいために完全には転移できないとして説明できる。1200℃の場合の試料は、完全に4H型の回折パターンを示し、結晶がすべて4H型構造に転移したことがわかる。

2.1.6 おわりに

以上の実験結果から、Ti-S系化合物は、平衡状態に達し難いことが判明した。そのため、不安定相となる条件下に置かれても、安定相に転移せず、準安定相として留まる。又、同じ条件下でも、合成経路に依存して、異った相が存在する。各研究者により報告された結果が不一致で、現在に至るまで、信頼に足る相図が確立されなかった理由は、このためである。

一方、硫黄層の積重なりは固定して、硫黄の吸収、離脱による組成変化は容易に起り得る。そのため、各相とも広い固溶領域を有する。又、同じ組成で、いくつかの異った相を合成し得る。

Troncらは、 $\text{TiS}_{1.7}$ の組成で多形の存在を報告しているが、我々の実験では、この多形は広い組成範囲に渡って存在する事を示した。

従来、Ti-S系の各相の名前は、組成によって表現された。例えば、 Ti_2S_3 相は、4H型相であり、 Ti_5S_8 相は、12R型相を意味した。しかし、 Ti_2S_3 の組成で、2H, 4H, 3R, 12R (600℃以下で $\text{TiS}_{1.50}$ で存在可能)等が存在し、組成による相の命名は混乱を招く。又、Ramsdell表示も不十分である。何故ならば、4.2で述べるように、同じ4H型においても、(4H), (4H)_{SRO}, (4H)₂, (4H)₃相が、又、同じ12R型においても、(12R), (12R)_{SRO}, (12R)₁, 相が、Ti空孔の層内規則配列に起因して存在する事が、我々の実験から明らかとなったからである。それ故、Ti-S系の相の命名は、硫黄層の積み重なり方と、チタン空孔の配列の仕方を明示しなければならない。しかしながら、これらのすべての相の安定関係を実験的に決定する事は容易な事ではない。我々は、900℃, $\text{TiS}_{1.38}$ — $\text{TiS}_{1.96}$ の相図を確立し、又、900℃, $\text{TiS}_{1.55}$ — $\text{TiS}_{1.72}$ の組成範囲で、12R型が準安定相である事を証明した。

参 考 文 献

- 1) JANAF Thermochemical Table, Thermal Research Laboratory, DOW Chemical Co. Midland, Michigan (1965).
- 2) J. G. Edwards, H. F. Franzen and P. W. Gilles, J. Chem. Phys. 54 (1971) 545.
- 3) H. Braune, S. Peter and V. Neveling, Z. Naturforsch, 6a (1951) 32.
H. Braune and Steinbacher, Z. Naturforsch, 7a (1953) 486.
- 4) Y. P. Jeannin, Ann. Chim. 7 (1962) 57.
- 5) E. Flink, G. A. Wieggers and F. Jellinek, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 85 (1966) 869.
- 6) E. Tronc, R. Moret, J. J. Legendre and M. Huber, Acta Crystallogr., Sect. B, 31(1975)2800.
- 7) M. Onoda and I. Kawada, Acta Crystallogr., Sect. A, 36 (1980) 134.
- 8) Y. Jacquin and Y. Jeannin, Compt. Rend., 256 (1963) 5362.

2.2 Fe-M-S系(M=V, Ti)の相平衡と相転移

遷移金属硫化物の多くは、その酸化物とは全く

異なった結晶構造 NiAs 型を基本構造として持つ。これは、金属-硫黄間の結合が金属-酸素結合に比べてより強い共有性をおびるため、結合に方向性のある特徴的な構造をとることによる。この化学結合の相違を反映して、酸化物と硫化物ではその熱化学ならびに熱力学的性質は、全く異なっている。例えば、遷移金属酸化物では、定比相が支配的であり、ある相の均一組成範囲は狭くほとんど不定比性を示さないのに対して、その硫化物ではむしろ不定比相が重要になる。その結果、硫化物のある相の安定領域は一般に広い組成幅を有し、組成-分圧曲線は line とはならず組成と共に徐々に変化する S 字を横に少し傾けて伸ばしたような形を示す特徴がある。

鉄族遷移金属硫化物二成分系については、これまでに相平衡実験に関する多くの報告があり、一応は基礎的データは集積されている。しかしながら、硫黄分圧制御に関する技術的な問題と実験的厄介さのために、ある種の系の場合には組成-分圧曲線の関係が得られていず、十分に信頼性のあるデータが与えられているかどうか疑問である。分圧制御技術の改良と同時に注意深い実験を行って、より精度の高いデータを得る努力が必要であろう。

硫化物の研究の最近の動向は、研究対象が二成分系からより複雑な三成分系へと移行していることを示している。そのなかには、二種の遷移金属を含んだ Fe-Ni-S, Fe-Mn-S, Fe-Cu-S 系等の三成分系の高温での相平衡に関する報告がある。しかしながら、Fe を中心とした系に限ってみても、Fe-V-S, Fe-Ti-S 系等まだ相平衡実験の報告がなく、今後の課題として残されているものも数多い。本研究では、この点に着目し遷移金属硫化物 Fe-M-S 系 (M=V, Ti) の相平衡をとりあげ、組成-分圧曲線から基礎的な熱力学諸量を得ることと、高温での相関係すなわち、正確な相図の確立を主要目的として実験を実施し検討してみた。さらに、高温での相転移現象の解明と存在する安定相の結晶化学的考察も合わせて試みた。

2.2.1 実験方法

試料の合成：H₂S 雰囲気中での硫化反応と石英封管法による合成を並用。Fe-V-S 系では、FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O と VOSO₄·3H₂O の機械的混合物を H₂S 気流中 1050°~1100℃ で 4 時間加熱して

出発原料とした。封管法では、高純度金属粉末 (Fe 4n, V 2n, Ti 2n) と高純度硫黄 (6n) から目的試料を得た。

化学分析：金属については、試料を溶解後比色法により、硫黄については、燃焼法を採用、試料を完全に酸化後 (Fe-V-S 系では 600℃ 以下) 前後の重量変化から計算により組成を求めた。精度 ± 0.1%。

相平衡実験：石英スプリングによる熱天秤法を採用。

500~820℃ での実験を行った。なお P_{S₂} 分圧制御は N₂-S 蒸気混合ガス系による。

相転移現象の観察：高温 X 線 と DTA 法を用いた。

2.2.2 Fe-M-S 系の相平衡

(1) 硫黄分圧制御システムについて

硫黄蒸気中には S₁ から S₈ までの多数の分子種が存在し、それらは互いに平衡関係にある¹⁾。現在まだ雰囲気中の硫黄分圧を直接測定する手段が無いため、相平衡実験温度での分圧 P_{S₂} 値は、熱力学計算に基いて決定せざるを得ない。この研究では、装置末端で測定した単位流量当りの硫黄回収量の値から、次式により P_{S₂} 値を求めた。

$$(2A+1)P_{S_2} + \sum_{i=3}^8 (iA+1)P_{S_i}^{i/2}/K_i - 1 = 0$$

ただし、 $A = 32.064n/W$ n : N₂ のモル数 W : 硫黄回収量, K : S 分子種間平衡定数

一例として、実験温度 521℃ の場合に得られた硫黄分子種の分圧と最低温帯温度の関係を図 1 に示す。

(2) Fe-S 系について

石英スプリングによる熱天秤法を Fe-S 系に適

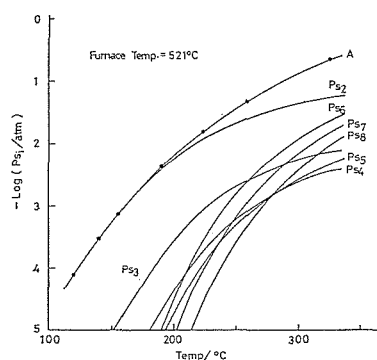
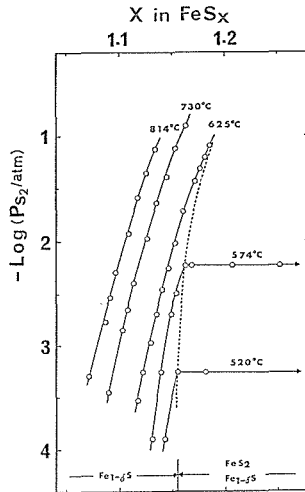


図 1 各種硫黄分子種の分圧と最低温帯温度の関係
注) A は S₂ のみとした場合の計算値


 図2 FeS_x試料の硫黄分圧と組成の関係

用し相平衡実験を行い、この方法の可否について検討してみた。得られたFeS_xの組成-分圧曲線を図2に示す。-4 < log P_{S₂} ≤ -1, 520~814°Cの条件での組成の変動幅は、1.07 < X < 1.25である。570°Cでの相関係は、急冷試料の粉末X線による同定結果から、X < 1.16…Fe_{1-δ}S (Pyrrhotite), X ≥ 1.16…Fe_{1-δ}S + FeS₂ (Pyrite) である。また二相共存領域の平坦部の現れる組成は、520°CでX = 1.155, 570°CでX = 1.160, 625°CではX = 1.19以上であり、この事はFe_{1-δ}S相の均一組成域が温度の上昇と共に硫黄豊富側に拡大していることを示す。

ここで注意せねばならぬのは、速度論の問題である。520°C, 574°Cでの結果は、いずれも硫黄分圧の低い側から高い側へと、徐々に分圧を変えた際に得られた。従って組成-分圧曲線上での水平方向への急激な移行は、二相領域でのFeS₂の生成による。この反応のために活性化エネルギーが供給されねばならないから、得られたP_{S₂}値は真の二相共存のP_{S₂}値を示すのではなく、むしろ平衡硫黄分圧の上限を意味する。真の平衡P_{S₂}値を求めるには、逆方向での分圧の高い側から低い側への実験が不可欠である。FeS₂試料を出発物質として、このことについて検討してみた。熱天秤法により得られたFeS₂相の分解圧と温度の関係を、表1にまた図3に示す。結果は実験式

$$\log(P_{S_2}/\text{atm}) = -16477/(T/K) + 16.96$$

でよく表わされ、Toulmin & Barton²⁾のものと

表1 Pyriteの分解圧と温度の関係

温度°C	-log(P _{S₂} /atm)
520	3.84
574	2.47
620	1.47
628	1.31
646	0.99
652	0.88

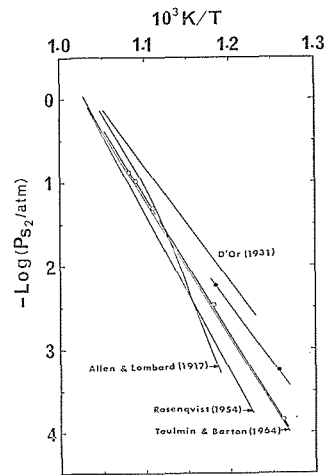


図3 Pyriteの分解圧と温度の関係

○ : 本研究での実験値
 ● : 相平衡での上限値

非常に良く一致した。比較のため図には、試料を硫化する方向での相平衡実験で得られたFe_{1-δ}S-FeS₂共存の平衡硫黄分圧値を黒丸で示してある。574°Cの硫化過程でのlog P_{S₂}値は、FeS₂分解に際してのそれよりも約0.25程大きい。Fe_{1-δ}SとFeS₂の二相共存の真の平衡硫黄分圧値は、実験データの上限と下限の平均値に等しいものと考えて、次式で表わされる反応のGibbs自由エネルギー変化を求めてみた、2/(1-2δ)Fe_{1-δ}S + S₂ = 2(1-δ)/(1-2δ)FeS₂計算の結果520~580°Cでは、ΔG_r⁰として、

$$\Delta G_r^0 = (-67,100 \pm 500) + 68.5T \text{ calth}$$

が得られた。FeS₂の分解圧の測定から得られるΔG_r⁰については多く報告があるが、そのデータに関しては必ずしも一致が良くなくばらついていいる。本実験の値は、Bog & Rosenqvist³⁾のものに近い。このΔG_r⁰値を用いて、熱力学の第3法則による計算からFeS₂の標準生成熱を求めた。

$\Delta H_f^0_{298} = -39.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ となり, 種々のデータの平均として FeS_2 に関して報告されている Mills⁴⁾ の値 $-41.0 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と矛盾していない. これらの結果から, 種々の硫化物の相平衡実験への石英スプリングによる熱天秤法の適用は可能であり, 速度論的な考察を省かない限り定量的な議論もまた可能であると結論しうる.

(3) Fe-V-S系について

Fe-V-S系の九種のFe/V比の異なる試料を用いて相平衡実験を行い分圧-組成の関係を調べた. また急冷試料の粉末X線による同定結果に基づいてFe-V-S系の相関係, 固溶体の存在領域等について検討した. 多くの詳細なデータについては, ここでは省略するものとし, 主として 570°C で作成した相図について述べる. 図4に示される様に, $P_{S_2} \leq 1 \text{ atm}$ 下で安定なFe-V-S系の相は, $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ 六方晶 NiAs型, FeS_2 立方晶パイライト型, $\text{V}_{1-\delta}\text{S}$ 六方晶 NiAs型, V_3S_4 単斜晶 $I2/m$, V_2S_3 (V_3S_4 と同じ), V_5S_8 単斜晶 $F2/m$ である. FeとVは同族の遷移金属であり原子半径もそれ異ならないことから, Fe-S系とV-S系のNiAs型を

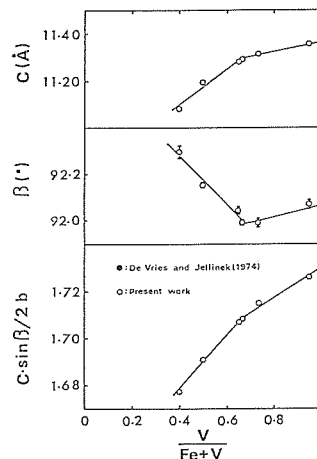


図4 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ の格子パラメーターと金属組成比の関係

基本構造とした相同土は互いに良く固溶しあう傾向にある. 570°C での相図では, 数種の固溶体相が広い組成域にわたって安定に存在している. 特にVS側端成分よりFe豊富側へと固溶域が広がっており, V_5S_8 相では, FeV_4S_8 に, また V_3S_4 相では

表2 Results of X-ray identification of the quenched specimens

Composition		Temp °C	Time h	Product
V/(Fe+V)	S/(Fe+V)			
1.000	1.162	950	48	NiAs:3c-type
	1.147	850	168	CdI ₂ -type
	1.135	1000	96	CdI ₂ -type
	1.112	1000	87	NiAs-type
0.900	1.184	1000	126	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
	1.261	900	74	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
0.833	1.229	900	13	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
0.800	1.111	570	240	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4 + \text{Fe}$
	1.171	900	141	$(\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$:3c-type
	1.192	570	192	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
	1.235	570	192	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
0.750	1.201	570	96	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$
0.670	1.139	900	24	$(\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$:3c-type
0.600	1.165	900	5	$(\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$:3c-type
	1.260	570	19	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4 + (\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$
	1.300	570	19	$(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4 + (\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$
	1.006	800	16	$\text{Fe} + (\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$
0.500	1.111	570	240	$(\text{Fe}, \text{V})_{1-\delta}\text{S}$

表3 Lattice constants of iron vanadium sulfides ((Fe, V)₃S₄ phase)

Fe/(Fe+V)	<i>x</i>	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β / °	volume	$c \sin \beta / 2b$
0.05	1.354	5.868±2	3.287±1	11.357±7	92.07±2	218.9±2	1.726
	1.405	5.862±4	3.286±2	11.36±1	91.96±4	218.6±3	1.727
	1.432	5.850±3	3.280±2	11.336±9	91.91±3	217.4±2	1.727
	1.467	5.843±3	3.277±2	11.336±7	91.85±3	216.9±2	1.728
	1.506	5.826±4	3.277±2	11.315±8	91.71±3	216.0±2	1.724
	1.525	5.812±3	3.277±2	11.297±7	91.57±3	215.1±2	1.723
	1.543	5.809±3	3.278±2	11.300±7	91.52±3	215.1±2	1.723
	1.578	11.40±1	6.667±7	11.31±1	91.48±7	859±2	1.695
0.264	1.336	5.870±2	3.296±1	11.313±5	91.99±2	218.8±1	1.715
	1.380	5.855±4	3.290±2	11.30±1	91.91±3	217.4±3	1.715
	1.440	5.838±4	3.284±2	11.26±1	91.78±4	215.7±3	1.713
	1.482	5.817±4	3.279±2	11.225±8	91.65±3	214.0±3	1.710
	1.500	5.793±4	3.280±3	11.19±1	91.39±4	212.6±3	1.704
0.349	1.306	5.876±3	3.303±1	11.296±7	91.94±2	219.1±2	1.709
	1.338	5.872±1	3.302±1	11.279±4	92.06±1	218.6±1	1.707
	1.353	5.865±2	3.297±1	11.277±5	92.04±2	218.0±1	1.709
	1.388	5.849±2	3.291±1	11.238±4	91.95±1	216.2±1	1.706
	1.422	5.835±1	3.286±1	11.203±4	91.87±1	214.7±1	1.704
0.500	1.312	5.873±1	3.310±1	11.228±4	92.06±1	218.1±1	1.695
	1.325	5.871±2	3.311±1	11.214±6	92.10±2	217.8±2	1.692
	1.334	5.870±1	3.308±1	11.195±4	92.15±1	217.2±1	1.691
	1.347	5.859±2	3.299±1	11.176±6	92.16±2	215.9±2	1.693
	1.361	5.849±1	3.296±1	11.142±4	92.15±1	214.7±1	1.689
	1.381	5.842±1	3.291±4	11.126±3	92.12±1	213.8±1	1.689
0.600	1.315	5.853±4	3.309±3	11.13±2	92.10±5	215.5±4	1.681
	1.333	5.850±3	3.301±2	11.081±4	92.30±3	213.8±2	1.677
	1.336	5.843±3	3.299±2	11.076±9	92.24±3	213.3±2	1.677
	1.353	5.840±3	3.297±2	11.070±9	92.25±3	213.0±2	1.678
	1.362	5.839±3	3.298±2	11.078±9	92.21±3	213.2±3	1.678

Fe₂VS₄にFe豊富限界組成が位置している。54.5S原子%以下の低硫黄組成側では、V-SとFe-S側とで完全固溶域がある。この領域での相関係に於ける情報は平衡硫黄分圧が低いために主として石英封管法での結果によった。これを表2に示す。特に注目されねばならないのは、FeSとVS相互間ではほとんど固溶が無く、FeSとVSを共存させておくとFeSはVSにより完全に還元され金属Feが析出してくるという事実である。V-S系の低硫黄組成側での相関係にはまだ問題があるが、VS近傍ではNiAs型相が570℃で安定として図のような相図となる。

(4) (Fe, V)₃S₄固溶体の結晶構造

V₃S₄相の構造は、Cr₃S₄構造(単斜晶I2/m)と同じで、NiAs構造の金属原子が一層おきに抜けて空位を作り、この空位の秩序化に基いた超構造を示す。すなわちB8構造(NiAs型)からC6構造(CdI₂型)への構造変化系列の中間に位置している。相平衡実験の結果は、この種の固溶体が広い組成範囲にわたり安定に存在することを示す。そこで、結晶化学的観点からV₃S₄型固溶体領域での結晶構造の組成依存性について検討してみた。急冷試料の組成と格子定数の関係を表3に示す。これらの試料の格子定数の計算は、X線ディフラクトメーターにより得られたCu 2θで10~70°間の反射ピーク20本以上の値を用いて最小2乗法によ

り行った。結果を整理すると $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ 相の格子定数に関して、(i) a, b, c 及び体積は S 含量が増すに従い全体的に減少、(ii) 組成比 $\text{S}/(\text{Fe} + \text{V})$ が一定の場合、 c 軸及び体積は Fe/V 比が増加するに従って減少する、ということである。 c 軸の縮小率に関して言えば、 $\text{Fe}/\text{V}=3/2$ の混合比の $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ のものは、 V_3S_4 のものに比して約 2.6% 程短くなっている。 NiAs 型構造の c/a 値は結晶学的構造の方向性を比較論じる際に良く用いられる。しかし、 V_3S_4 型相では、 β で示される歪みがあるため単純に c/a を求めたのでは、 NiAs 型構造のものとの直接の比較はできない。そこで、ここでは $c\sin\beta/2b$ 値を定義して、 a, b, c, β, V のデータと共に表に与えた。 Fe/V 比が一定の時 S 含量が変わっても、かなり組成範囲にわたって $c\sin\beta/2b$ 値がほぼ一定値を示すことが、特に注目される。

この様な一般的傾向ばかりでなく、 $\text{S} : (\text{Fe} + \text{V}) = 3 : 4$ の定比組成での格子パラメーターの変化を調べることにより、より詳細な結晶化学的議論が可能となる。図 5 にこの結果を示す。格子パラメーター、 $c, \beta, c\sin\beta/2b$ と $\text{V}/(\text{Fe} + \text{V})$ 比との

間には、 Fe, V の金属含量の相違に依存した格子定数の顕著な変化が認められる。これら 3 つのパラメーターは、固溶体の全領域にわたっては直線とはならず、 $\text{V}/(\text{Fe} + \text{V}) = 0.67$ を境にして勾配が急激に変っていることが確認できる。すなわち Vegard の法則は部分的には成り立つが、全組成域 ($\text{V}/(\text{Fe} + \text{V}) = 0.4 \sim 1.0$) ではないことが明らかである。 c 軸方向の金属-金属距離についてみると V_3S_4 については、単に c 軸に平行に $\text{V}-\text{V}$ の鎖があるとして、平均値は 2.84\AA となる。しかし正確には、 V_3S_4 単結晶の構造解析の結果に従えば、層内でのジグザクの鎖など歪みの存在のために、層間の $\text{V}-\text{V}$ は 2.92\AA であり V の原子半径の 2 倍より 8% 程大きいといわれる⁵⁾。 Fe の濃度が増大するに従って c 値は減少し始め、特に、 FeV_2S_4 組成を境にして顕著となる。 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{V}) = 0.6$ では c 方向の平均金属距離は 2.77\AA であり、これは c 方向での強い d 電子間の重なりを意味するものと思われる。また歪みの尺度となる β 値が、 Fe の増加により Fe_2VS_4 の最小値 92.0 より 92.3 へと急激に増大している。この現象は c 方向での d 電子の重なりによる金属-金属の相互作用が増大

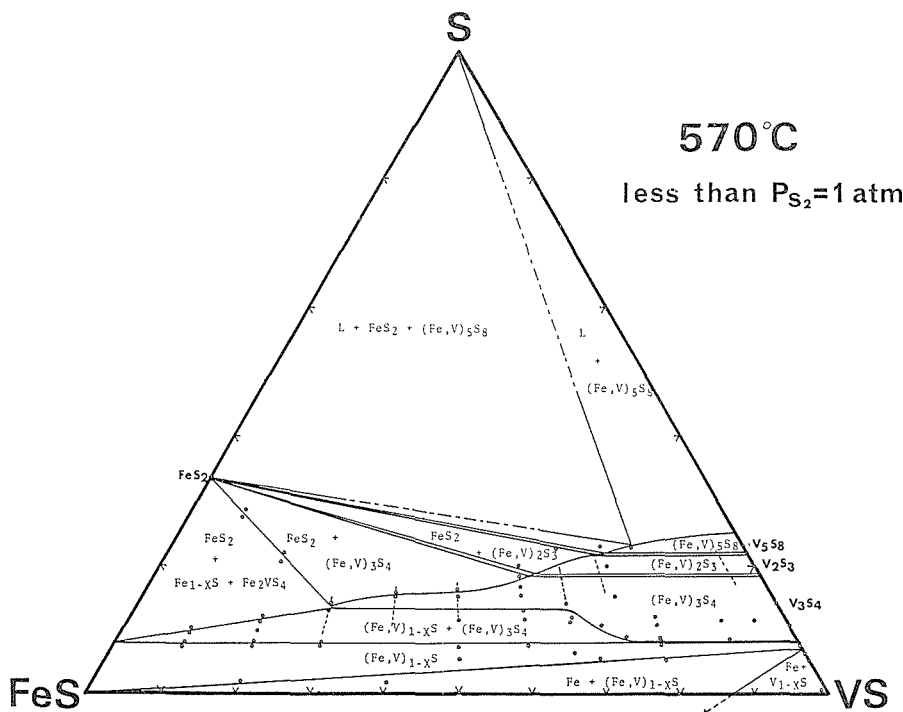


図 5 570°CでのFe-V-S系の相図

し、金属-金属距離が短くなるに従って同一の構造を保つために、歪みのエネルギーをかせいで安定化せざるを得ないことの反映であろう。ここで面内での変化をみるため、 $\tan\theta=a/b$ なるパラメータを導入して検討してみる。 θ 値は驚くべきことに、 V_3S_4 の60.76より Fe_2VS_4 の60.56迄ほぼ直線的に減少しており、面内での歪みに関しては c 軸のものとは全く逆に、 Fe 濃度の増大により歪みが緩和され理想的なhexagonalの面内秩序に徐々に近づいているものと言える。これに関連して、面内でのパラメーターと面間でのパラメーターの比較を行うことにより、 $(Fe, V)_3S_4$ 固溶体での金属分布の状態をまた論ずることが可能となる。面内の面積 ab の変動を調べると、 c 軸の縮小とは逆に $Fe/(Fe+V)=0.5$ 迄は多少増大し、これを越すと急に縮小する。すなわち Fe 原子による置換により c 軸方向の相互作用が増大する一方、 V より原子径の大きな Fe を入れるために多少面内の面積は増すが、最終的には原子間の秩序化が起こり最大値よりは減る。 $C/4$ と面内での平均的な金属-金属距離の関係もまた同様な変化の挙動を示す。組成-格子定数に関するこれらの関係から、 $(Fe, V)_3S_4$ 固溶体では組成に依存した二種類の固溶系列の存在を指摘できる。それらは、端成分として顕著なパラメータ変化の見られる組成値 $V/(Fe+V)=0.67$ から FeV_2S_4 を、また Fe 豊富限界組成 $Fe/(Fe+V)=0.70$ から、 Fe_2VS_4 を選ぶことにより、 V_3S_4 - FeV_2S_4 と FeV_2S_4 - Fe_2VS_4 の二つの異なる固溶系列である。この現象がまた V_3S_4 型構造中での Fe と V 金属の分布に関係していることが、中性子回折⁶⁾、磁性⁷⁾、ラマン散乱⁸⁾、の研究から明らかである。 V_3S_4 の V を Fe で置き換えていく時、 V_3S_4 - FeV_2S_4 系列では Fe は、金属不足層に優先的に入り、決して充填層の V を置き換えることは無い。金属不足層の V が完全に Fe で満たされた後で、更に Fe 濃度を増すと今度は、 Fe に金属充填層の V を置換し始め、構造中の空位をそのままに保ち、最終的には金属充填層の半分を占有することになる。この後半の過程では、原子分布に関しての何らかの新たな秩序化がおこなわれ、構造的安定性が保たれる。以上の構造モデルが支配的であり、 Fe と V が全く乱雑に分布した構造や、すべての Fe が金属充填層に分布した構造では物性測定の結果をうまく説

明できない。

2.2.3 Fe - M - S 系(Fe, M) $_3S_4$ の相転移

(1) 秩序-無秩序転移

Fe - V - S 系ならびに Fe - Ti - S 系では広い均一組成域にわたって安定な $(Fe, M)_{3\pm\delta}S_4$ 相が存在していることが、組成-分圧曲線の挙動や急冷試料の粉末X線回折の結果から明らかにされた。この相は基本的には $NiAs$ 型構造よりなり、金属原子が規則正しく配列し、 c 軸方向に一層おきに空位が秩序化した $NiAs$ - CdI_2 系列の中間に位置する超構造相である。一般には、この種の秩序相は低温でのみ安定であると考えられている。というのは、温度の上昇と共にエントロピー項の寄与が重要になり、金属空位が乱雑に分布した無秩序相の自由エネルギーの方が、高温では秩序相のものに比べて小さくなり安定相として出現するからである。

既に V - S 系では、金属空位の秩序-無秩序転移に関する研究が行われ、 V_3S_4 相⁹⁾や V_5S_8 相¹⁰⁾の相転移に関する詳細が報告されている。これらの構造的相転移過程は、温度の上昇と共に、まず最初は面内での金属空位の無秩序化が進行し、次により高温で面間での無秩序が起るというものである。この様式に従う V_3S_4 型構造の相転移過程を示す模式図を図6に示す。温度 T_1 で、面内での空位の配列は完全に無秩序な状態となり、構造的にはtrigonalな CdI_2 型の相へと変化する。温度 T_2 では、面内ばかりでなく面間でも金属空位の配列が無秩序な状態となり、結晶構造は CdI_2 型より $NiAs$ 型へと変化する。 Fe - V - S 系、 Fe - Ti - S 系の $(Fe, M)_3S_4$ 相について、熱天秤法での組成-分圧曲線の挙動の理解や高温でのin situな相関係の把握、と同時にこの種の秩序-無秩序転移の実際を高温X線とDTA法により検討してみた。

(2) $(Fe, V)_3S_4$ の相転移

試料 $Fe_{0.60}V_{0.40}S_{1.31}$ の高温X線による粉末デバイス写真(図7)とまたこの写真からマイクロフォトデンシトメーターを用いて再生した回折強度と 2θ 値の関係を図8に示す。この試料の組成は、727℃での $(Fe, V)_3S_4$ 固溶体の金属豊富限界のものに相当しており、室温では明らかに単斜晶系 V_3S_4 型構造を示す。温度の上昇と共に、 V_3S_4 型構造に特有な主要な反射の分裂が徐々に減少して、高温ではそのピークが幾分低い 2θ 値へと移

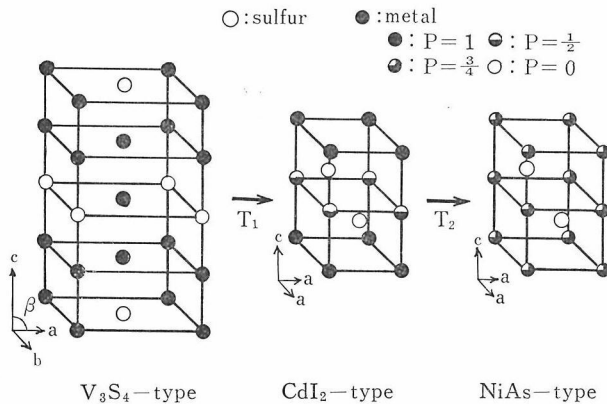
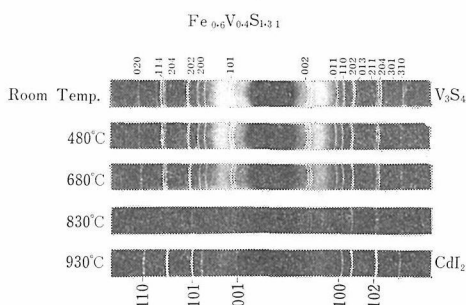
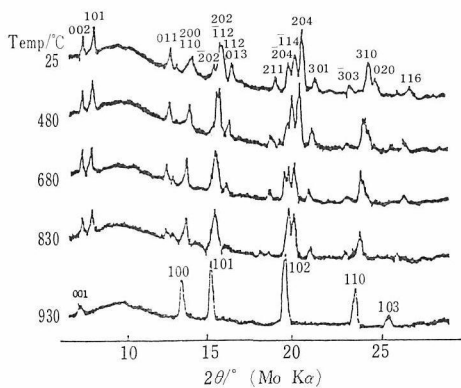
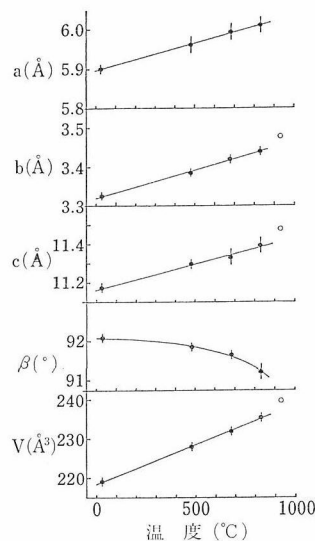
図6 V_3S_4 型構造から $NiAs$ 型構造への相転移過程を示す模式図図7 $Fe_{0.6}V_{0.4}S_{1.31}$ のX線粉末写真

図8 X線回折パターンの温度変化

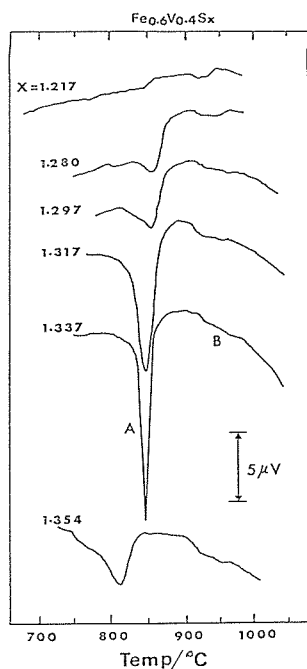
動する。この現象は、単斜晶系の V_3S_4 型相の漸進的な構造転移、すなわち低い温度でのより低い対称性を持つ相から、高い温度でのより高い対称性を持つ相への転移に相応している。930℃では完全に CdI_2 型の高温相へ転移する。この相転移は完全に可逆であり、 CdI_2 型の高温相は急冷不可能であった。

V_3S_4 型構造相の格子定数の温度依存性について検討し図9の様な結果を得た。 a , b , c 軸の長さ

図9 $Fe_{0.60}V_{0.40}S_{1.31}$ 試料の格子定数の温度依存性
●: V_3S_4 型構造 ○: CdI_2 型構造

は温度と共に単調に増大し、 β 値は徐々に減少するという経路をへて、 CdI_2 相に移ることが判った。このデータを用いて単位胞の軸 a , b , c と体積の相対的熱膨張係数を求めたところ、 $\alpha_a = 2.4 \times 10^{-5}(K^{-1})$, $\alpha_b = 4.1 \times 10^{-5}(K^{-1})$, $\alpha_c = 2.2 \times 10^{-5}(K^{-1})$, β (体積膨張係数) $= 9.5 \times 10^{-5}(K^{-1})$ の値が得られた。 b 軸方向の膨張率が他の軸に比べて大きいことが注目される。

相転移についての構造的変化ばかりでなく、それと関連した熱的挙動の変化を DTA 法により調べてみた。組成 $Fe_{0.60}V_{0.40}S_4$ (ただし $x = 1.217 \sim 1.354$) の加熱過程での DTA 曲線を図10に示す。700~1000℃の温度範囲で、二種の吸熱ピーク A, B が観測された。A は 850℃ 近くの温度で出現し、

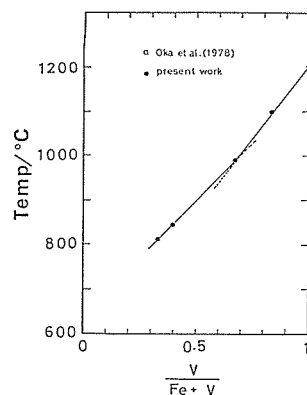
図10 $\text{Fe}_{0.60}\text{V}_{0.40}\text{S}_x$ 試料のDTA曲線

鋭い吸熱ピークを示し面積も大きい。これに反して、900℃以上に見られるBは、幅広で非常に小さなピークである。これらのピークの形状は組成に依存するが、 M_3S_4 の定比組成の所で最大の吸熱ピークとなる。DTAと高温X線での結果の比較から、Aピークは、温度 T_1 での V_3S_4 型 \rightarrow CdI_2 型、あるいは $\text{V}_3\text{S}_4 + \text{NiAs}$ 型 \rightarrow CdI_2 型、Bピークは温度 T_2 での CdI_2 型 \rightarrow NiAs 型への相転移に対応するものと結論できる。

(Fe+V) : S = 3 : 4 の定比組成の試料の相転移温度 T_1 に関する結果を図11に示す。明らかに相転移温度は、Fe含量に依存して変わっており、Fe含量が増すに従ってほぼ直線的に低くなっている。しかしながら、 V_3S_4 – FeV_2S_4 固溶系列と FeV_2S_4 – Fe_2VS_4 固溶系列の相違を反映して、 FeV_2S_4 を境としてその前後で直線の勾配が異なっているのが、注目される。

(3) $(\text{Fe}, \text{Ti})_3\text{S}_4$ の相転移

Fe–V–S系と同様にFe–Ti–S系の $(\text{Fe}, \text{Ti})_3\text{S}_4$ 固溶体相の相転移について検討してみた。DTAの結果は、 FeTi_2S_4 の T_1 が450℃に、また Fe_2TiS_4 のそれが540℃であることを示し、その組成依存性の傾向が $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ 系とは全く逆であった。高温

図11 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ の相転移温度と組成の関係表4 Fe_2TiS_4 の格子定数の温度依存性

温度(℃)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	体積(Å ³)
25	5.947	3.434	11.247	91.34	229.6
155	5.970	3.446	11.300	91.06	232.4
280	5.992	3.458	11.335	91.29	234.8
460	6.014	3.480	11.375	90.13	238.1
525	6.033	3.486	11.412	90.02	240.0
555	6.038		11.410	90	240.2
780	6.093		11.577	90	248.1
883	6.104		11.610	90	249.9

X線により得られた結晶学的パラメータの温度依存性のデータを表4に示す。Fe–Ti–S系の相転移温度 T_1 は、Fe–V–S系に比較してはるかに低いにもかかわらず、実験温度883℃迄は、 CdI_2 相が残存し、 NiAs 型への相転移は全く観測されなかった。結晶学的パラメータ、 a 、 b 、 c 、体積の相対的熱膨張係数は、0～555℃の温度では、 $\alpha_a = 2.8 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 $\alpha_b = 3.0 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 $\alpha_c = 2.7 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 $\beta = 8.6 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、また555～900℃では、 $\alpha_a = 3.6 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 $\alpha_c = 5.6 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ である。 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ のものに比較して、 a 、 c 方向の膨張率は14～17%程大きく、 b 方向では25%程度も逆に小さいことがわかる。この結果は $(\text{Fe}, \text{Ti})_3\text{S}_4$ のものが等方的であるのに比べて、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ のものが特に b 軸方向に特徴的な構造を持つことに基く現象であると理解できる。両者の系での格子定数の比較を行う事により、より明白となる。 FeM_2S_4 組成の場合では、 FeV_2S_4 の格子定数 a 、 b 、 c は FeTi_2S_4 のものに比べてそれぞれ1、3.7、1.4%短かく面積 ab では4.6%程度小

さい。これは $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{S}_4$ 固溶体の組成領域全域でほぼ成り立つ一般的傾向であり、この単純な比較でも b 軸に関する両者の相違は顕著である。

最近、不定比化合物の揮発性元素と欠陥濃度の関係について Bragg-Williams 近似に基いた統計熱力学的な解釈が試みられており¹¹⁾、V-S 系にもこの近似に基いたモデルが報告されてきた。

^{12,13)}Onoda らの方法に従って、 $\text{V}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{CdI}_2$ 相転移について検討してみる。転移温度は、与えられた条件下で、特殊な格子点を元素が占める占有確率と空位の相互作用のエネルギー $(W_2 - W_3 - 3W_1)$ により決定される。第 1 近似として、金属充填層の確率を 0.95、不足層のそれを 0.55 と仮定して、 V_3S_4 の転移温度 1200°C を用いると、 W 項は 10.23 kcal/mol である。また $\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.33}$ の転移温度を 842°C とし、同様の計算を行うと W 項は 7.74 kcal/mol となる。明らかに、 W 項と転移温度の間には正の相関がある。Fe 濃度が増すに従って、 c 軸の長さは極度に減少するから、空位同士の相互作用のエネルギーは計算値とは逆にむしろ増加すると考えるのが妥当である。故に、正しい解釈のためには、この W 項に Vegard の法則の様な組成依存性を含めるべきであろう。

参 考 文 献

- 1) H. Rau, T. R. N. Kutty and J. R. F. Guedes De Carvalho, J. Chem. Thermodynamics, 5, 833 (1973).
- 2) P. Toulmin III and P. B. Barton, Jr., Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 641 (1964).
- 3) S. Bog and T. Rosenqvist, Trans. Faraday Soc., 55, 1565 (1959).
- 4) K. C. Mills, "Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellerides". Butterworths, London (1974).
- 5) I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki and M. Nakahira, J. Solid State Chem., 15, 246 (1975).
- 6) I. Kawada and H. Wada, Physica 105B, 223 (1981).
- 7) H. Nozaki, to be Published.
- 8) M. Ishii, H. Wada, H. Nozaki and I. Kawada, to be Published.
- 9) Y. Oka, K. Kosuge, and S. Kachi, J. Solid State Chem., 23, 11 (1978).
- 10) H. Nakazawa, M. Saeki, and M. Nakahira, J.

Less Common Metals, 40, 57 (1975).

- 11) J. B. Lightstone and G. G. Libowitz, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1025 (1969).
- 12) Y. Oka, K. Kosuge, and S. Kachi, J. Solid State Chem., 24, 41 (1978).
- 13) M. Onoda and M. Nakahira, 30, 283 (1979).

2.3 Cr-V-S系の相平衡

遷移金属二硫化物への Li のインターカレーションを利用した二次電池の陽極活性物質の 1 つとして、 $\text{M}_y\text{V}_{1-y}\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Cr , $y = 0 \sim 1$) が注目されている¹⁾。この系のうち、Fe-V-S 系の相平衡については、詳細な報告がある²⁾が、Cr-V-S 系のそれについては未だ十分確立されていない。一般に硫化物の高温相は急冷不可能であることが多い³⁾。そこで、この系の高温での in situ の平衡状態を知ることを目的として、硫化水素-水素混合ガスによってイオウ分圧を制御し、熱天秤法を用いて実験を行った。

2.3.1 実験

試料の合成

熱天秤法による相平衡実験のための硫化物原料は、クロム、バナジウムを各々含む化合物を、当量比になるように秤取・混合する方法で得た。出発原料とするバナジウム化合物としては、複合バナジウム硫化物の研究における経験から、 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた⁴⁾。クロム化合物の選択のために、以下の検討を行った。

F. K. Lotgering と G. H. A. M. van der Steen⁵⁾ は、硫化水素中で Cr_2O_3 を 950°C に加熱することによって Cr_2S_3 を合成した。この硫化物中の酸素不純物の量は 0.6 重量パーセントであった。一方、和田²⁾ は Fe-V-S 系の平衡研究において、Fe の出発原料としてモール塩 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いている。これと類似の化合物は、クロムについては硫酸クロムアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) である。そこで、両者を同一条件で硫化することによって比較した。

Cr_2O_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ とを各別々に石英製ボートにとり、 H_2S 下で徐々に加熱して 1000°C とする。これを数時間毎に室温に取出して粉末 X 線法で相の同定をし、同時に酸化重量法でクロム含量を定量した。いずれの場合も X 線的には硫化物のみが存在していたので、試料中の Cr 以外の成分を全て S と仮定して、各時間毎の両出発原

表1 加熱時間によるS/Cr比の変化

時 間	4	8.5	13.5	16.5
出発原料				
$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.728	1.500	1.494	1.494
Cr_2O_3	1.426	1.450	1.456	1.454

料のS/Cr比を計算し、結果を表1に示す。いずれの場合も10時間以上でS/Cr比はほぼ一定となるが、値は一致しない。硫化物中に酸化物が不純物としてある場合、これを全て硫化物として計算すると、組成(S/Cr比)は小さな値になる。13.5時間の硫化反応後に、硫酸クロムアンモニウムを出発原料とした場合は完全に硫化され(S/Cr=1.494)、酸化クロムを出発原料とした場合は一部 Cr_2O_3 が残った(見かけ上のS/Cr=1.456)と仮定すると、後者の場合0.975モルの $\text{CrS}_{1.494}$ に対し、0.025モルの $\text{CrO}_{1.5}$ が混在したと考えることができる。これを酸素不純物の量に計算すると0.6重量パーセントとなり、F.K.Lotgeringらの分析結果と良く一致する。以上の結果から、クロム化合物としては、硫酸クロムアンモニウムを用いた。

両方の出発原料を定量比になるように正確に秤取りし、メノウ乳鉢中で四塩化炭素を加えて良く粉碎、混合した。石英ボートに入れて H_2S 気流中で徐々に加熱し、350~400℃に数時間保った後取出し、再びメノウ乳鉢中で四塩化炭素を加えてよく混合する。これを H_2S 気流中で約1100℃に数時間保った後に温度を下げ、700℃に約15時間保って硫化したものを出発試料とした。

装 置

Cr-V-S系の相平衡実験に用いられた装置は、石英スプリングによる熱天秤である。その概要を図1に示す。電気炉部分には、0.6mm径の白金抵抗線が外径約36mm、長さ約500mmのムライト管に三分割巻きされている。この炉には外径約30mm、長さ100cmの石英製の反応管が挿入されている。この反応管の上部には、イオウ蒸気の凝縮を防ぐために0.4mm径と0.6mm径のニクロム抵抗線が三分割巻きしてあり、断熱のためセメント及び石綿が塗布してある。試料の重量変化による石英スプリングの伸びをカセットメーターで読取るために、この部分の下部に窓が設けてある。電気炉の中心付近(試料位置)での温度勾配は、スプリングの伸縮による試料位置での温度変動を避け

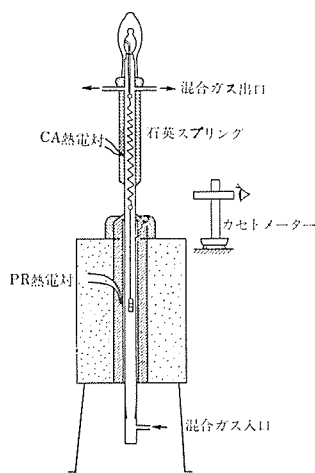


図1 石英スプリングによる熱天秤装置

るために、約5cmの長さで3℃以内に保たれている。同様に反応管内でスプリングがある範囲(約30cm)の温度勾配は、石英スプリングのバネ定数を一定に保つために350±4℃に保たれている。

石英スプリングは、最大荷重3g、感度60~70mm/gのものを用いた。平衡実験に際しては、標準の“分銅”によって、室温及び実験温度でのスプリングのバネ定数を検定した。カセットメーターの読取り精度は、±0.1mmであり、これは重量では±0.2mgに当ることから、組成(S/(Cr+V))変動の読取り精度は±0.001になる。

イオウ分圧を制御するための H_2S - H_2 混合装置は、原理的にはL.S.Darken & R.W.Gurry⁶⁾の方法と同じである。高温での H_2S - H_2 系の気体の解離平衡の関係から、熱化学的データ⁷⁾を用いて熱力学的な計算をすることによって、この系における平衡イオウ分圧を得ることができる⁸⁾。

実験に際しては、試料1.0~1.3g程度を肉薄の透明石英製のるつぼに精秤し、石英スプリングにつるして電気炉に挿入する。一昼夜窒素ガスを流して炉内の空気を置換してから、 H_2S - H_2 混合ガスを流す。まず反応管の上部の温度を350℃まで昇温し、電気炉の中心(試料部分)の温度が室温の状態での石英スプリングの伸びをカセットメーターで読取ってから、電気炉を所定の温度まで昇温させる。Cr-V-S系では、実験の温度条件では凝

縮相中の金属成分は揮発せず、量は変化しないと考えるからイオウのみが揮発成分である。平衡条件下では、この凝縮相と気相気流との間でも完全に平衡が成立っている。従って $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合比（イオウ分圧）が変化すると、それに伴って凝縮相の組成が変化し、これは試料重量の変化となって現われる。イオウ分圧の変化による重量変化を時間を追って記録し、重量が一定に達したことをもって平衡に達したとする。場合により同一イオウ分圧に対して、重量減、重量増の両方向から重量変化を追跡して平衡をチェックした。

2.3.2 結果と考察

実験結果を組成 $(\text{S}/(\text{Cr}+\text{V}))$ - イオウ分圧 ($-\log P_{\text{S}_2}$) 曲線として図2～6に示す。一般に遷移金属硫化物の多くは広い組成範囲をもつ不定比化合物を形成する。定比組成をもつ相では、組成 -

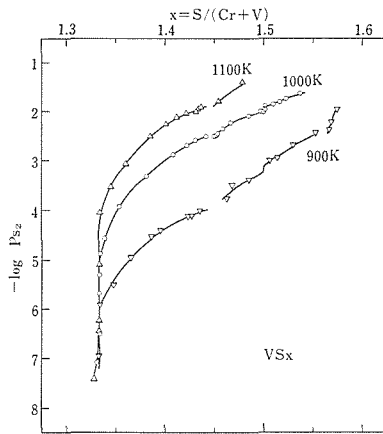


図2 VS_x の組成-イオウ分圧曲線

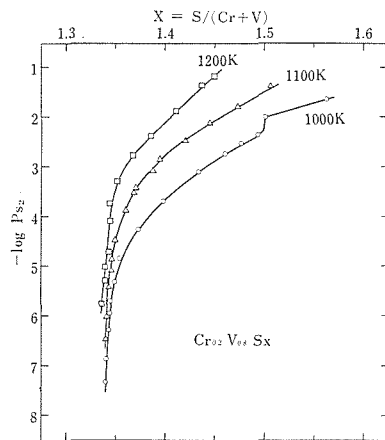


図3 $\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_x$ の組成-イオウ分圧曲線

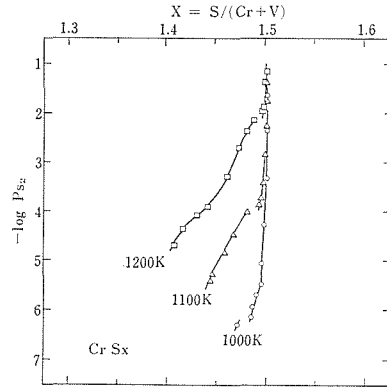


図4 CrS_x の組成-イオウ分圧曲線

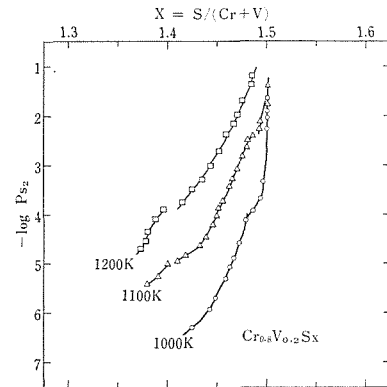


図5 $\text{Cr}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_x$ の組成-イオウ分圧曲線

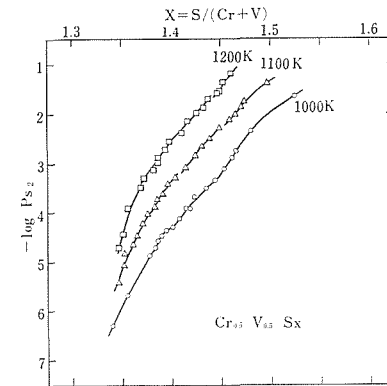


図6 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_x$ の組成-イオウ分圧曲線

イオウ分圧曲線(等温曲線)上で、あるイオウ分圧の範囲にわたって組成が変化しないことがあり、これはline phaseと呼ばれる。定比量の両側に不定比相が広がっている場合には、等温曲線は \int 字型になる。

V-S系では、図2に示すように等温曲線は各温度で広いイオウ分圧の変化に対して1.333の組成

(S/(Cr+V), 以後 x で示す)を保ち, イオウ分圧が高くなるにつれて x の値はゆるやかに \int 字型に増大していく. このことは V_3S_4 相がかなり広い組成領域をもって存在していることを示している^{9,10}. 900~1000Kの等温曲線を見ると, $x=1.45$ 付近にわずかな不連続があり, $x=1.5$ の組成で, 小さなline phaseを示し, この点をはさんで \int 字型に不定比領域が存在している. 900Kでは $x=1.55$ 付近にも等温曲線にわずかな不連続があって, 次の V_5S_8 相の存在を示している. H_2S-H_2 混合気体によるイオウ分圧制御法では, 得られるイオウ分圧に限界があり, これ以上の実験はできない. $x=1.5$ を中心とする組成領域は, V_2S_3 相の存在を示していると思われる. しかし“ V_2S_3 ”相は, 全組成領域の急冷試料の粉末X線パターンは V_3S_4 相のそれと一致し, 独立の相としてX線的には確認できない. このことは遷移金属カルコゲン化合物の急冷不可能性を示す典型的な例と思われる³⁾.

V-S系にCrが加わっていくと, $Cr/(Cr+V)=0.2$ では $x=1.333$ でline phaseとなり. (Cr, V) $_3S_4$ 相の存在を示している(図3). 1000Kでは $x=1.5$ でline phaseが存在し, (Cr, V) $_2S_3$ 相の存在を思わせるが, この図では(Cr, V) $_3S_4$ との間の組成の不連続は明確ではない.

図4にはCr-S系の等温曲線が示してある. $x=1.5$ 付近で, 広いイオウ分圧領域にわたってline phaseがあることを示しており, この等温曲線をV-S系のそれが横切っている. このやや狭い組成領域をもつ相は, 菱面体構造をもつ Cr_2S_3 相である¹¹⁾. イオウ分圧が下っていくと, これよりも広い不定比組成をもつと思われる三方晶系の構造をもつ Cr_2S_3 相の領域となる. この実験の範囲では, この相と Cr_3S_4 相との間の境界は明確ではない. これらの結果については, D.J.Young¹²⁾, H.Rau¹³⁾のそれと完全には一致しない.

この系にVが加わると, 等温曲線はイオウ不足側に移っていく. $Cr/(Cr+V)=0.8$ の場合には, Cr-S系の場合と同様に, 各々菱面体構造および三方晶系構造をもつ(Cr, V) $_2S_3$ 相の存在が明らかである(図5).

これとの中間の $Cr/(Cr+V)=0.5$ での等温曲線を図6に示す. 部分的に複雑な等温曲線を形成

しているが, $x=1.333$ 近くからイオウ過剰側に(Cr, V) $_3S_4$ 相が広がっている. よりイオウ過剰側では, 他の相との共存相になっているものと思われる.

参考文献

- 1) D. W. Murphy, J. N. Carides, F. J. Di Salvo, C. Cros & J. V. Waszczak, Mat. Res. Bull., 12, 825 (1977).
- 2) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1368 (1978), ibid., 52, 2130, 2918 (1979), ibid., 53, 668 (1980)
- 3) M. Nakahira K. Hayashi, M. Nakano-Onoda, & K. Shibata, "Reactivity of Solids" ed. by J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgessen, & N.-G. Vannerberg, p.397 (Plenum Press, 1977).
- 4) 無機材質研究所研究報告書第12号 (1977).
- 5) F. K. Lotgering & G. H. A. M. van der Steen, J. inorg. nucl. Chem., 33, 673 (1971).
- 6) L. S. Darken & R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1398 (1945).
- 7) 例えば "JANAF Thermochemical Tables," 2nd ed., U. S. Dept. of Commerce, NBS, Washington, D.C., (1971).
- 8) 詳しくは, 文献4)のp. 7参照.
- 9) M. Wakihara, T. Uchida, & M. Taniguchi, Met. Trans., 9B, 29 (1978).
- 10) M. Nakano-Onoda, & M. Nakahira, J. Solid State Chem., 30, 283 (1979).
- 11) F. Jellinek, Acta Cryst., 10, 620 (1957).
- 12) D. J. Young, W. W. Smeltzer, & J. S. Kirkaldy, J. Electrochem. Soc., 120, 1221 (1973).
- 13) H. Rau, J. Less-Common Metals, 55, 205 (1977).

2.4 V-Ti-S系の関係

2.4.1 目的

TiS-TiS₂の領域では組成の変化に応じてSの充填の仕方が異なるが, VS-VS₂系ではSは常に六方最密充填をとり空位の規則配列の型の変化によって相が移りかわる. 従ってV-Ti-S系の三元系の硫化物Ti_{1-y}V_yS_xを合成したとき, x, y の値に応じてどのような構造が現われるかは興味のある点であり, VとTiの硫化物中での性質の差について有力な情報を与えると予想される. ここでは真空封入法で900℃で合成したV_{1-y}Ti_yS_xがどのような相関係を示すかを知る目的で以下の実験を行った.

表1 急冷試料 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の同定結果と格子定数(その1)

組 成	同定結果*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	v (Å ³)
$\text{TiS}_{1.40}$	4H型	3.429(1)		11.413(8)		116.22(9)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.40}$	4H型	3.422(2)		11.36 (1)		115.2 (1)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.40}$	4H型	3.415(2)		11.34 (1)		114.5 (1)
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.40}$	2相(4H型)	3.417(5)		11.35 (2)		114.8 (3)
	V_3S_4 型	5.930(4)	3.388(3)	11.441(5)	90°25(5)′	229.8 (2)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.40}$	V_3S_4 型	5.927(9)	3.375(3)	11.482(9)	90°43(9)′	229.6 (3)
$\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{S}_{1.40}$	V_3S_4 型	5.923(3)	3.349(1)	11.420(4)	91° 7(3)′	226.5 (1)
$\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{S}_{1.40}$	V_3S_4 型	5.906(3)	3.328(1)	11.396(4)	91°29(2)′	223.9 (2)
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_{1.40}$	V_3S_4 型	5.892(3)	3.312(1)	11.381(4)	91°37(2)′	222.0 (1)
$\text{VS}_{1.40}$	V_3S_4 型	5.855(1)	3.278(1)	11.356(1)	91°55(1)′	217.86(4)
$\text{TiS}_{1.50}$	4H型	3.417(2)		11.391(9)		115.2 (1)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.50}$	4H型	3.406(2)		11.357(9)		114.1 (2)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.50}$	2相(4H型)	3.402(3)		11.35 (1)		113.8 (2)
	CdI_2 型					
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.50}$	2相(4H型)	3.384(4)		11.30 (3)		112.0 (3)
	CdI_2 型	3.378(4)		5.72 (1)		56.6 (2)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.50}$	2相(4H型)					
	CdI_2 型	3.383(3)		5.732(2)		56.8 (1)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.50}$	CdI_2 型	3.383(2)		5.728(4)		56.77(5)
$\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{S}_{1.50}$	V_3S_4 型	5.865(6)	3.348(3)	11.39 (1)	90°45(5)′	223.8 (3)
$\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{S}_{1.50}$	V_3S_4 型	5.847(5)	3.333(3)	11.370(9)	91° 7(5)′	221.5 (2)
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_{1.50}$	V_3S_4 型	5.858(3)	3.317(1)	11.361(5)	91°20(2)′	220.7 (1)
$\text{VS}_{1.49}$	V_3S_4 型	5.833(1)	3.273(1)	11.335(2)	91°45(1)′	216.27(4)
$\text{TiS}_{1.57}$	4H型	3.410(2)		11.394(7)		114.8 (1)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.57}$	4H型	3.408(1)		11.372(8)		114.38(8)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.57}$	2相(4H型)	3.403(2)		11.37 (1)		114.1 (1)
	CdI_2 型	3.401(1)		5.725(3)		57.34(4)
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.57}$	CdI_2 型	3.397(1)		5.726(3)		57.21(4)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.57}$	CdI_2 型	3.386(2)		5.721(3)		56.79(6)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.57}$	CdI_2 型	3.3788(5)		5.722(1)		56.57(2)
$\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{S}_{1.57}$	V_5S_8 型	11.634(7)	6.734(2)	11.405(4)	90° 0(4)′	893.6 (6)
$\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{S}_{1.57}$	V_5S_8 型	11.545(6)	6.716(3)	11.377(4)	90°58(3)′	882.1 (5)
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_{1.57}$	V_5S_8 型	11.504(4)	6.695(3)	11.354(5)	91° 7(2)′	874.3 (5)
$\text{VS}_{1.57}$	V_5S_8 型	11.3952(5)	6.6637(4)	11.3106(5)	91°27(1)′	858.6 (1)
$\text{TiS}_{1.64}$	4H型	3.411(1)		11.428(6)		115.15(9)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.64}$	2相(4H型)	3.407(1)		11.406(5)		114.65(6)
	CdI_2 型	3.407(1)		5.717(3)		57.49(3)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.4032(6)		5.727(2)		57.44(2)
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.3948(3)		5.726(1)		57.14(1)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.3804(7)		5.718(2)		56.59(2)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.3718(4)		5.721(1)		56.33(1)
$\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.347(1)		5.696(3)		55.27(5)
$\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{S}_{1.64}$	CdI_2 型	3.3392(7)		5.694(2)		54.99(2)
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_{1.64}$	V_5S_8 型	11.465(3)	6.664(2)	11.356(2)	90°50(2)′	867.5(3)
$\text{VS}_{1.63}$	V_5S_8 型	11.391(3)	6.648(1)	11.319(1)	91°22(1)′	856.9(2)
$\text{TiS}_{1.67}$	4H型	3.410(1)		11.439(5)		115.21(7)

表1のつづき

組 成	同定結果*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	v (Å ³)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.67}$	2相 (4H型 CdI ₂ 型)	3.401(2)		11.39 (1)		114.1 (1)
		3.403(2)		5.709(4)		57.24(5)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.67}$	CdI ₂ 型	3.396(1)		5.713(3)		57.04(5)
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.67}$	CdI ₂ 型	3.392(1)		5.722(1)		57.02(2)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.67}$	CdI ₂ 型	3.379(1)		5.718(1)		56.56(1)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.67}$	CdI ₂ 型	3.365(1)		5.714(1)		56.04(1)
$\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{S}_{1.67}$	CdI ₂ 型	3.350(1)		5.708(1)		55.46(1)
$\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{S}_{1.67}$	V ₅ S ₈ 型	11.540(6)	6.705(2)	11.384(4)	91° 2(2)'	880.7(4)
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{S}_{1.67}$	V ₅ S ₈ 型	11.452(8)	6.659(4)	11.361(4)	90°53(4)'	866.3(6)
$\text{TiS}_{1.70}$	4H型	3.399(3)		11.41 (1)		114.2(2)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.70}$	CdI ₂ 型	3.399(3)		5.702(7)		57.05(9)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.70}$	CdI ₂ 型	3.399(1)		5.717(1)		57.21(2)
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{S}_{1.70}$	CdI ₂ 型	3.386(2)		5.708(3)		56.69(6)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.70}$	CdI ₂ 型	3.380(1)		5.720(2)		56.58(2)
$\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.70}$	CdI ₂ 型	3.360(1)		5.706(3)		55.81(4)
$\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_{1.75}$	CdI ₂ 型	3.400(2)		5.703(5)		57.10(6)
$\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{S}_{1.75}$	CdI ₂ 型	3.397(1)		5.711(1)		57.07(1)
$\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_{1.75}$	CdI ₂ 型	3.373(1)		5.710(1)		56.27(2)

* 4H型のうち $\text{TiS}_{1.49}$ は $4\text{H-PH}_1/\sqrt{3}a_1/\sqrt{3}a$ (SRO), $\text{TiS}_{1.50}$ は $4\text{H-M}_1/\sqrt{3}b_1/\sqrt{3}a3c$ であると推定される(4-2節より). CdI₂型と記したのは, ファンデルワールス間隙にも金属が入った NiAs-CdI₂ 中間型を意味する.

2.4.2 実験および結果

硫化チタンと硫化バナジウムの粉末を予め合成し, 分析を行った. これらを秤量して混合し, 表1の各組成になるように調整した後石英ガラス管に真空封入し 900°C で数日間反応させた後水中に落して急冷した. 試料は粉末X線回折法により同定を行い格子定数を求めた. 結果を表1に示す.

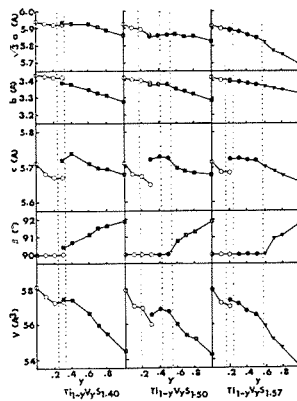


図1 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の格子定数. NiAs-CdI₂ の格子の大きさに換算して示す. ○4H型; ●NiAs-CdI₂型; ■V₃S₄型; ▼V₅S₈型

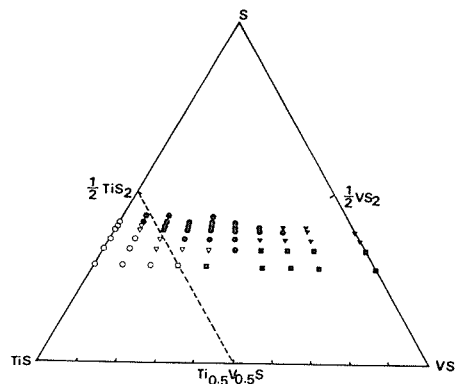


図2 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の封管法急冷試料の同定結果. ○4H型; ●NiAs-CdI₂型; ■V₃S₄型; ▼V₅S₈型.

但し硫化バナジウムについては真空封入法ではなく, H_2S との反応かまたは化学輸送法を用いて得た試料についての結果を記した. 格子定数のうち $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の $x=1.40$, $x=1.50$, $x=1.57$ についてを図1にNiAs-CdI₂ の格子の大きさを基準に比較して示した. また同定の結果を三角ダイアグラムの形で図2に示した. 通常の三角ダイアグラムでは Ti, V, S を頂点にとり, その部分図と

してTiS, VS, Sを頂点とする小三角形を考えるが, この軸のとり方では構造との関連を考察するのが難しい. それで図2の場合はSが密充填をしてその六配位空隙がすべて空位になっている仮想的な状態をS頂点として採り, S, TiS, VSを頂点とする三角形を用いた. SとTiSの中点は $(1/2)\text{TiS}_2$, SとVSの中点は $(1/2)\text{VS}_2$, TiSとVSの中点は $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ となる. $(1/2)\text{TiS}_2$ と $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ を結ぶ直線(図2上で破線で示される)は $(1/2)\text{V}_z\text{TiS}_2(0 \leq z \leq 1)$ の組成を表わすがこの組成に近い所に二相共存領域いいかえると4H型とSの六方密充填に基く構造との境界が存在する. 大胆に推論して, 六方密充填構造型ではTiが空位

を含む層に入ることはエネルギー的に損であると仮定する. 図2の破線の右側ではTiが完全占有層に選択的に入れれば六方密充填構造型を保つことができ, 破線の左側ではTiが完全占有層の位置をすべて占めてもまだTiが残る組成であり空位を含む層にTiが入らざるを得ないことから4H型をとって六方密充填構造型ではなくなるとして実験結果の説明がつきそうである. $(1/2)\text{VS}_2$ とTiSを結ぶ直線($\text{Ti}_{2y}\text{V}_{1-y}\text{S}_2$ の組成に相当)の付近に V_3S_4 型または V_5S_8 型とNiAs-CdI₂型との境界があることと合わせて, 上記の結果は硫化物結晶中のTiとVの挙動の差について示唆する所があると考えられる.

3. 単結晶育成の研究

3.1 Ti-S系化合物の結晶育成

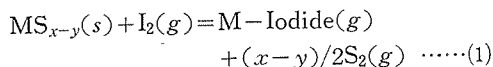
3.1.1 はじめに

前章で述べたように、Ti-S系では硫黄とチタンの組成比により種々の相が存在し、又、各相が広い固溶領域を持つ。このような系では、目的とする相、あるいは目的とする組成の単結晶を育成するのは、仲々困難である。しかし、封管の化学輸送法を用いると、比較的容易に任意の組成の結晶育成が可能である。それ故、ここでは、この方法で硫化チタンの結晶育成を行い、同時に、不定比硫化物の化学輸送の問題について論ずる。

3.1.2 不定比硫化物の化学輸送

従来、化学輸送の原理については多くの研究がある。しかし、これらは、すべて固溶領域を持たない化合物を対象にしている。一方、広い固溶領域を持つ不定比化合物の化学輸送では、固溶領域を持たない化合物とは、異った挙動を示す。この原因は、不定比硫化物の場合、自身の組成を僅かに変化させることにより、系内の硫黄圧をほぼ一定に保持する性質に起因している。例えば、広い固溶領域を持つ不定比硫化物 (MS_x) を石英ガラス管に真空封入し、高温度に保持すると、管内の硫黄圧がこの硫化物と平衡な硫黄圧になるまで、硫化物から硫黄が放出される。そして、硫化物の組成は MS_{x-y} となり、管内は MS_{x-y} と平衡な硫黄圧に保持される。

次に、この系に沃素を加えると、次の反応が起る。



簡単のために沃素原子や S_2 以外の硫黄分子は無視する。ここで、沃素の量に比較して、硫化物の量が充分多量に存在するならば、(1)式の反応で生じた硫黄は、平衡な硫黄圧になるまで硫化物に吸収され、硫化物の組成は $MS_{x-y+y'}$ になる。化学輸送の初期段階では、出発物質の量は沃素量や管の容積に比較して充分多量に存在するので、硫黄の放出、あるいは、吸収による組成変化、 y, y' の

値は無視できる。それ故、管内の硫黄圧は、沃素の有無にかかわらず、常に硫化物の平衡硫黄圧に保持される。これが、不定比化合物が固溶領域を持たない化合物とは異った化学輸送現象を示す原因である。

二硫化チタン ($TiS_2, 2H$ 型) を化学輸送した場合、次の事項を上述の平衡硫黄圧の観点から説明する。(1)化学輸送された結晶の組成、(2)不定比性と輸送速度、(3)化学輸送に及ぼす第3成分の影響。

3.1.3 化学輸送された結晶の組成

二硫化チタン ($TiS_{2.00} \sim TiS_{1.81}$) のように広い固溶領域を持つ化合物を化学輸送する場合、得られる結晶は出発物の組成とは異なることが常である。極端な場合は、隣接相が結晶として析出する事もある。ここでは、輸送された結晶の組成を支配する要因を究明するために、二硫化チタンの出発物と結晶の組成関係を調べた。

3.1.3.1 化学輸送実験

二硫化チタンは、次の手段により、化学輸送した。2.1節で述べた方法で合成した二硫化チタン 2.0 g を出発物にし、沃素100mgとともに内径12 mm、長さ150mmの透明石英ガラス管に真空封入し、温度差を付けた水平型電気炉中に置いた。試料を高温側(950℃)に置く、結晶は低温側(850℃)に析出した。析出した結晶は六方晶型の c 方向に垂直な金色板状結晶である。出発物と結晶の組成を表1に示す。輸送された結晶の組成(表1の3列目)は、出発物の組成(表1の1列目)よりも、常に硫黄豊富組成である。この組成の相異は図1に示した二硫化チタンの平衡硫黄圧($P_{S_2}^*$)により説明される。例えば、表1の1行目に示したように、出発物として $TiS_{1.889}$ を用いると、低温側へ輸送された結晶の組成は $TiS_{1.933}$ であり、高温側に残った出発物は $TiS_{1.877}$ である。図1の $P_{S_2}^*$ - 組成から、出発物側の組成 $TiS_{1.877}$ の950℃の $P_{S_2}^*$ と結晶 $TiS_{1.933}$ の850℃の $P_{S_2}^*$ が等しいことが分る。すなわち、管内の硫黄圧は、出発物二硫化チタンの $P_{S_2}^*$ に保持され、低温側で結晶が析出す

表1 出発物質と結晶の組成関係

Starting material	High-temperature side	Low-temperature side	Temperature(°C)
TiS _{1.880}	TiS _{1.877}	TiS _{1.933}	950→850
TiS _{1.852}	TiS _{1.844}	TiS _{1.910}	950→850
TiS _{1.828}	TiS _{1.819}	TiS _{1.894}	950→850
TiS _{1.828}	TiS _{1.817}	TiS _{1.892}	950→850
TiS _{1.725} (Ti ₂ S ₃ phase)	TiS _{1.705} (Ti ₂ S ₃ phase)	TiS _{1.841} (TiS ₂ phase)	950→850
TiS _{1.852}	TiS _{1.841}	TiS _{1.947}	950→750

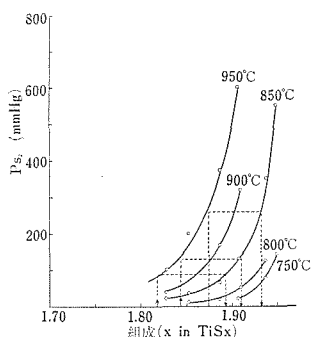


図1 出発物と結晶の組成の相異と平衡硫黄圧の関係

る際、その硫黄圧に平衡な組成となって析出する。(硫化チタンは図1の矢印に沿って輸送される)。管内は同じ硫黄圧であるので、低温側に析出する結晶は硫黄豊富組成になる。

表1の5行目に示したように、出発物として隣接相Ti₂S₃(4H型、組成TiS_{1.725})を用いると輸送された結晶は、二硫化チタン(組成TiS_{1.841})となり、輸送されずに残った出発物は、Ti₂S₃(4H型、組成TiS_{1.705})である。この理由も図2の P_{S_2} —組成関係をjて説明可能である。

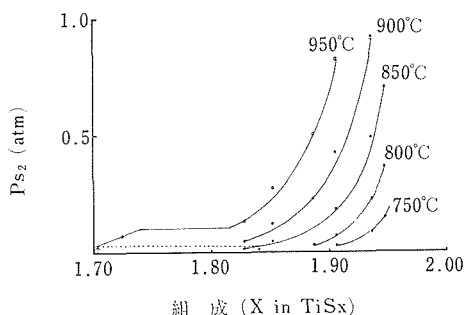


図2 出発物と結晶の組成の相異と平衡硫黄圧の関係

次に、結晶が析出する温度を変えてみる。表1の2行目と6行目に示したように、同じ出発物組成TiS_{1.852}を用いても、結晶析出側の温度が850°Cの場合は、結晶組成はTiS_{1.910}であり、750°Cの場合はTiS_{1.947}である。この相異も図3により説明される。

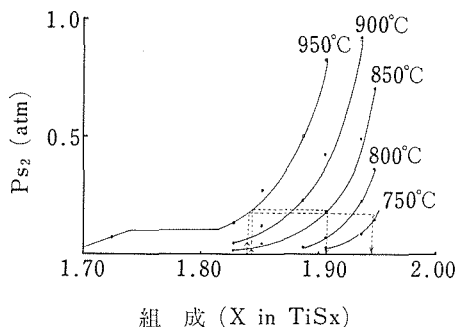


図3 出発物と結晶の組成の相異と平衡硫黄圧の関係

さらに、出発物側を900°C、結晶側を800°Cに設定した場合の組成を表2に示した。表2の3列目は、図4の P_{S_2} —組成図を用いて予測した結晶の組成である。実測値とよく一致している。

表3は、輸送剤である沃素の添加量を変えて組成関係を調べた結果である。沃素量には無関係に上述の組成関係が成立する。

まとめ

以上の結果から、二硫化チタンを化学輸送した場合、管内の硫黄圧は高温側に置いた出発物二硫化チタンの $P_{S_2}^*$ に保持され、低温側で、その硫黄圧に平衡な組成の結晶として析出する。そのため、高温側と低温側の温度差が増大すれば、出発物と結晶の組成差も大きくなる。このようにして、二硫化チタンの望みの組成の結晶を得ることが可能である。

表2 900℃から800℃へ輸送した場合の出発物と結晶の組成関係

Starting material	High-temperature side	Low-temperature side	
	Observed	Calculated	Observed
TiS _{1.823}	TiS _{1.815} , TiS _{1.821}	TiS _{1.80}	TiS _{1.80} (TiS _{1.896})
	TiS _{1.817} , TiS _{1.817}	TiS _{1.80}	TiS _{1.80} (TiS _{1.885})
	TiS _{1.815} , TiS _{1.820}	TiS _{1.80}	TiS _{1.80} (TiS _{1.901})
	TiS _{1.810} , TiS _{1.815}	TiS _{1.80}	TiS _{1.80} (TiS _{1.883})
	TiS _{1.810} , TiS _{1.826}	TiS _{1.80}	TiS _{1.80} (TiS _{1.891})
TiS _{1.861}	TiS _{1.852} , TiS _{1.850}	TiS _{1.91}	TiS _{1.91} (TiS _{1.913})
	TiS _{1.843} , TiS _{1.846}	TiS _{1.91}	TiS _{1.92} (TiS _{1.916})
	TiS _{1.845} , TiS _{1.850}	TiS _{1.91}	TiS _{1.90} (TiS _{1.889})
	TiS _{1.852}	TiS _{1.91}	TiS _{1.91} (TiS _{1.909})
	TiS _{1.854} , TiS _{1.885}	TiS _{1.92}	TiS _{1.92} (TiS _{1.921})
	TiS _{1.851} , TiS _{1.843}	TiS _{1.91}	TiS _{1.90} (TiS _{1.869})
TiS _{1.875}	TiS _{1.865} , TiS _{1.863}	TiS _{1.93}	TiS _{1.95} (TiS _{1.945})
	TiS _{1.860} , TiS _{1.863}	TiS _{1.92}	TiS _{1.91} (TiS _{1.914})
	TiS _{1.858} , TiS _{1.853}	TiS _{1.92}	TiS _{1.92} (TiS _{1.915})
	TiS _{1.857} , TiS _{1.855}	TiS _{1.92}	TiS _{1.92} (TiS _{1.917})

表3 添加沃素量と結晶の組成

Starting material	Iodine concentration	High temperature side	Low temperature side
TiS _{1.823}	5.1×10^{-5} (mol/cc)	TiS _{1.825} , TiS _{1.826}	TiS _{1.886}
	5.6×10^{-5}	TiS _{1.826} , TiS _{1.824}	TiS _{1.885}
	6.1×10^{-5}	TiS _{1.832} , TiS _{1.830}	TiS _{1.889}

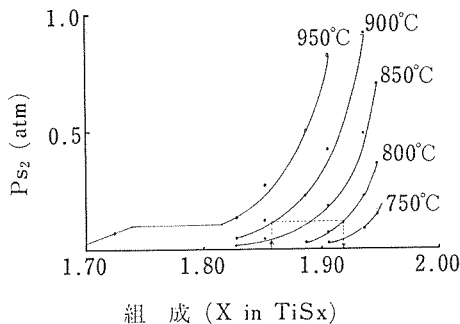


図4 出発物と結晶の組成の相異と平衡硫黄圧の関係

3.1.4 二硫化チタンの不定比性と輸送速度

前項で報告したように、二硫化チタンを化学輸送した場合、管内の硫黄圧は出発物二硫化チタンの $P_{S_2}^*$ に保持される。そのため、出発物の組成に依存して、他の気体分子種の分圧も異なり、輸送速度も変化すると推定される。この見地から、二硫化チタンの出発物組成と輸送速度の関係を調べた。

3.1.4.1 輸送条件の設定

化学輸送実験の解釈の簡単化のために、輸送の律速段階が気体の拡散である条件を探索し、その条件下で実験を行う事が望ましい。

まず、化学輸送の素過程として、次の3過程が考えられる。(1)出発物二硫化チタンと沃素の反応過程、(2)反応生成気体が高温側から低温側へ移動する過程、(3)低温側で二硫化チタンが析出する過程。

一般の化学反応速度の活性化エネルギーから考えて、500℃以上の温度で実験が行われる場合、(1)(3)が律速段階になるのは稀である¹⁾。それ故、この実験条件下では、(2)が律速段階であろう。又、(2)の過程の中でも気体の対流、拡散、その他の効果による移動がある。しかし、この実験条件(管長、管の内径、温度)では、圧力が1気圧以下であれば、気体は拡散によって移動し、それ以上の圧力では、対流の効果が生じる¹⁾。そこで、拡散律速としての取扱いが可能な条件を求めるために、種々の沃素添加量で輸送速度を測定した。そ

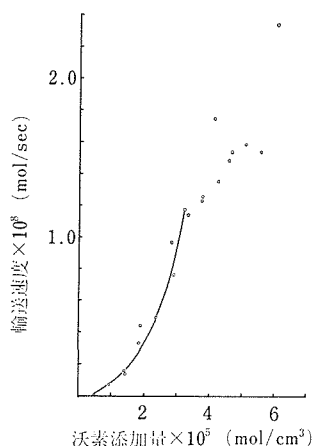


図5 輸送速度と沃素量の関係

の結果を図5に示す。図に示すように、沃素量 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 以下では、輸送速度は、沃素量の増加とともに滑らかに増大している。しかし、それ以上の沃素量では異なった様子を示す。この事実から、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 以下では拡散律速であり、それ以上では、対流が生じ始めたと考えられる。ここでは拡散律速と考えられる沃素添加量 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ で、実験を行った。

3.1.4.2 出発物組成と輸送速度

下記に示した条件で輸送速度を測定した。出発物：種々の組成の二硫化チタン(2.0g)，輸送剤：沃素($2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$)，管長：150mm，管の内径：12mm，輸送温度：高温側(900℃)→低温側(800℃)，輸送時間：1週間。

図6に示したように、輸送速度は、出発物組成に依存する。この実験結果を説明するために、輸送反応を調べ、各気体の分圧を測定した。

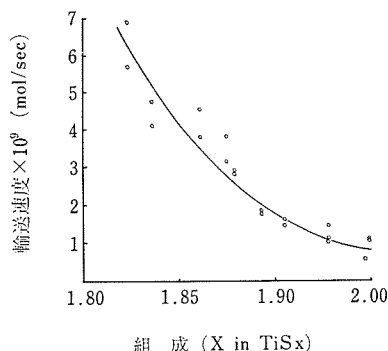


図6 輸送速度と出発物組成の関係

輸送反応や各分子種の分圧に関する知見は、熱力学計算のみによって得ることが可能である。しかし、標準自由エネルギー(G^0)と平衡定数(K)の関係式($\Delta G^0 = -RT \ln K$)からも明らかな様に、平衡分圧の計算には高精度の G^0 値が要求される。又、高温では予想外の反応の可能性もある。それ故、計算値だけに依存して、輸送反応を決定し、平衡圧を見積るのは危険である。ここでは、高温可視紫外吸収スペクトルによって、輸送反応を調べ、次いで、ブルドン管による全圧測定で各分子種の分圧を求めた。その後、計算値と比較した。

3.1.4.3 輸送反応

輸送反応を調べるために、反応生成気体の可視紫外吸収スペクトルを測定した。最初、二硫化チタン0.5gに沃素3.7mgを石英セルに真空封入し、室温から550℃に至るまでの各温度で生じた気体のスペクトルを測定した。(装置の詳細は、引用文献2を参照)。この結果を図7に示す。室温か

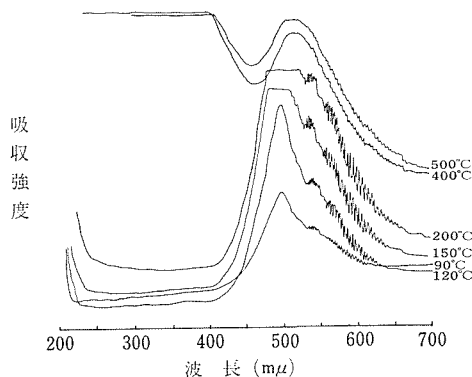


図7 二硫化チタン+沃素の可視紫外吸収スペクトル

ら200℃までは、温度の上昇とともに最大吸収波長500nmのピーク強度が増大している。これは、沃素分子による吸収である。400℃でスペクトルの形が急変し、反応の開始を示す。400℃と500℃は同じスペクトルである。この状態では、ピーク強度が過大で測定不可能であるために、250℃に降温して測定したスペクトルを図8に実線で示す。点線は TiI_4 のスペクトルである。実線で示すように、(二硫化チタン+沃素)系のスペクトルは、次の2点を除いて TiI_4 のスペクトルと合致する。(1) TiI_4 は、515nmにピークを持つが、(二硫化チタン+沃素)系は505nmにピークがある。(2)(二硫化チタン+沃素)系の505nmのピークは、

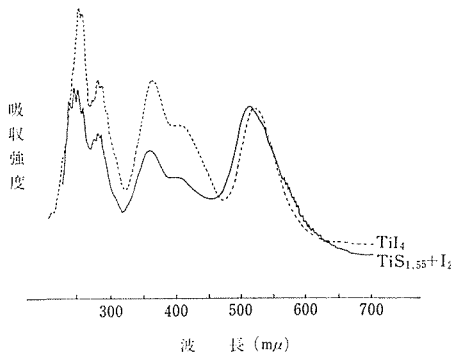
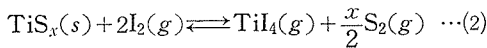


図8 二硫化チタン+沃素の可視紫外吸収スペクトル

TiI₄の515nmのピークよりも、相対的に強い。しかし、これらの2点については、(二硫化チタン+沃素)系のピークは、TiI₄と沃素のピークの重なりとすれば説明可能である。それ故、輸送反応は、次のように表わされる。



又、全圧測定の結果も、370℃で全圧が減少し、TiI₄の生成を示唆する³⁾。最近、T.Rogersら⁴⁾は、熱力学計算の結果、我々の実験結果を支持している。

3.1.4.4 平衡圧測定

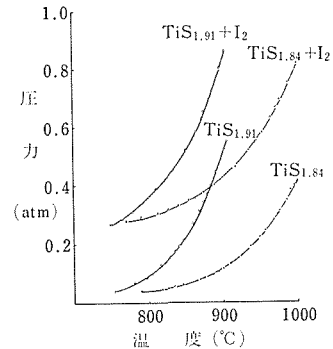
化学輸送を行った実験条件下で存在する気体の平衡圧は、次の理由により実測不可能である。(1)添加沃素量が多量のため、圧力が過大である。(2)二硫化チタンの組成が硫黄豊富組成になると、平衡が一方向に片寄り、分圧測定精度が低下する。

それ故、最初、3.1.4.4.1で、添加沃素量が少量であり、高精度で測定可能なTiS_{1.84}(1.0g)+I₂(12.7mg)の条件で全圧測定を行い、平衡圧を求めた。次に、この結果を基にして、3.1.4.4.2で、任意の組成の二硫化チタン+I₂系の平衡圧を計算し、最後に、これらの値を用いて、化学輸送を行った条件での平衡圧を計算し、輸送速度を説明した。

3.1.4.4.1 TiS_{1.84}(1.0g)+I₂(12.7mg)の分圧測定

気体分子種の分圧を調べるために、(二硫化チタン+沃素)の反応によって生成した気体の全圧を石英ブルドン管を用いて900℃の温度に至るまで測定した。

TiS_{1.84}(1.0g)と沃素(12.7mg)をブルドン管


 図9 TiS_{1.84}+I₂、TiS_{1.91}+I₂の全圧と温度の関係

(15.62cm³)に、又、TiS_{1.91}(1.0g)と沃素(10.8mg)をブルドン管(14.25cm³)に真空封入し、800~900℃で測定した全圧を図9に示す。この値を用いて、次の方法で各気体の分圧を求めた。

実測した全圧(P_T)は、各分子種の圧力の和である。

$$P_T = P_{I_2} + P_I + P_{TiI_4} + P_{S_2} \quad \cdots(3)$$

ここで、 P_{I_2} 、 P_I 、 P_{TiI_4} 、 P_{S_2} は、I₂、I、TiI₄、S₂の圧力である。これらの分子種以外にTiI、TiI₂、TiI₃、S_i(1≤i≤8)等の存在が知られている。しかし、これらの示す圧力はブルドン管で検知できない程度微小であると仮定した。(この仮定は、後に計算により証明する)。又、硫化チタンの蒸気圧も無視した⁵⁾。

沃素の物質収支から次式が成立する。

$$(RT/V)N_{I_2}^i = P_{I_2} + \frac{1}{2}P_I + 2P_{TiI_4} \quad \cdots(4)$$

ここで、 V 、 R 、 T 、 $N_{I_2}^i$ は、ブルドン管の容積、気体定数、温度、最初加えた沃素のモル数である。

沃素の解離定数(K_d)は、次式で与えられる。

$$K_d = P_I / \sqrt{P_{I_2}} \quad \cdots(5)$$

次に、もし二硫化チタンが固溶領域を持たない化合物であるならば、(2)式から、 P_{S_2} は次式で表現される。

$$P_{S_2} = \frac{2}{x}P_{TiI_4} \quad \cdots(6)$$

式(3)、(4)、(5)、(6)と、実験から求めた P_T 、 $(RT/V)N_{I_2}^i$ 、さらにJANAFの熱化学データ表⁶⁾から引用した K_d を用いて、 P_{I_2} 、 P_I 、 P_{TiI_4} 、 P_{S_2} の値が求められるはずである。しかし、その計算結果、実根が存在しない。これは(6)式の仮定の誤りを示唆している。3.1.2で述べたように、二硫化

チタンのように広い固溶領域を持つ化合物では、系内の硫黄圧は沃素の添加の有無にかかわらず、あるいは、沃素量には無関係に、二硫化チタンの $P_{S_2}^*$ に保持される。それ故、(6)式の代わりに次式⁷⁾

が成立する。

$$P_{S_2} = P_{S_2}^* \dots\dots\dots (7)$$

式(3), (4), (5), (7)と $P_{S_2}^*$, P_T , $(RT/V) N_{I_2}^*$, K_d から計算した各分子種圧を図10に示す。 ✓

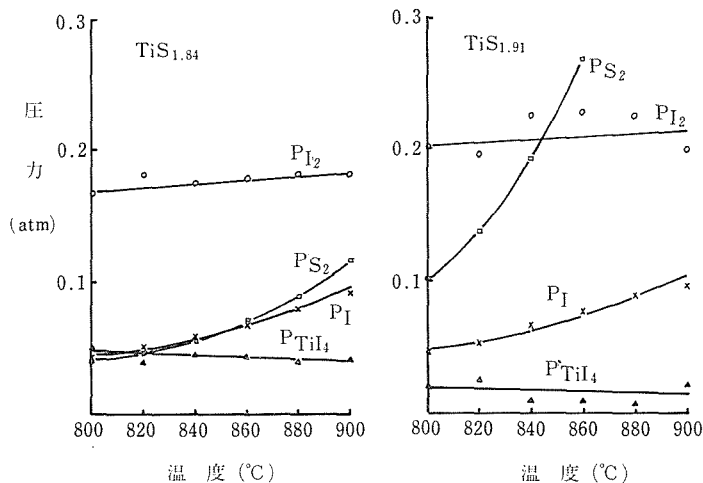
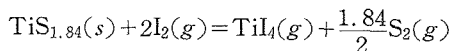


図10 各分子種圧と温度の関係

3.1.4.4.2 任意の組成の二硫化チタンと平衡に存在する気体の分圧計算

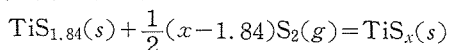
このようにして、求めた分圧は二硫化チタン相の硫黄豊富組成になると、 P_{TiI_4} の値が微小になり、測定精度が著しく低下する。そこで、高精度で求められる組成($TiS_{1.84}$)の分圧から、(2)式の反応の標準自由エネルギーを求めた。次にこの値を用いて、任意の組成(TiS_x) に対する(2)式の反応の標準自由エネルギーを次に示す方法で求め、最後に、硫黄豊富組成二硫化チタンとの反応により、生成する気体の平衡圧を計算した。

まず、全圧測定実験から(7)式の ΔG_1^0 が求められる。



$$\Delta G_1^0 \dots\dots\dots (8)$$

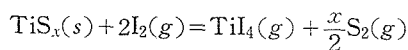
$TiS_{1.84}$ を任意の組成 TiS_x に硫化する反応は、次式で表わされる。



$$\Delta G_2^0 \dots\dots\dots (9)$$

(9)式の反応の ΔG_2^0 は、2.1節で測定した $P_{S_2}^*$ - 組成のデータから Smilten's の方法⁷⁾により求められる。

(8)-(9)より(10)式が得られる。



$$\Delta G_3^0 \dots\dots\dots (10)$$

それ故、 $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$ 。このようにして求めた ΔG_3^0 を用いて、各組成の二硫化チタンと平衡に存在する気体の分圧を図11に実線で示す。この方法で求めた値と比較するために、既に報告されている熱化学データ⁶⁾⁸⁾と、2.1節の $P_{S_2}^*$ の値を用いて平衡圧を計算し、その結果を図11に点線で示す。 P_{TiI_4} を除いて、実験結果とよく合致し、又、先に仮定したように、 S_2 以外の硫黄分子、 TiI_4 以外の沃化物の無視が正当であった事を示している。

3.1.4.5 輸送速度と平衡圧

化学輸送を行った沃素添加量で存在する各気体の平衡圧を、全圧測定の結果に基づいて計算した(図12)。この値を用いて、図6の輸送速度と組成の関係を次に説明する。輸送速度は TiI_4 の拡散律速と仮定した。表4に示すように、高温側と低温側の P_{TiI_4} を比較すると、二硫化チタンの同じ組成では、低温側の方が僅かに大きい。これは(1)式の反応により化学輸送される場合、低温側から高温側への輸送を意味し、実験事実(高温側から低

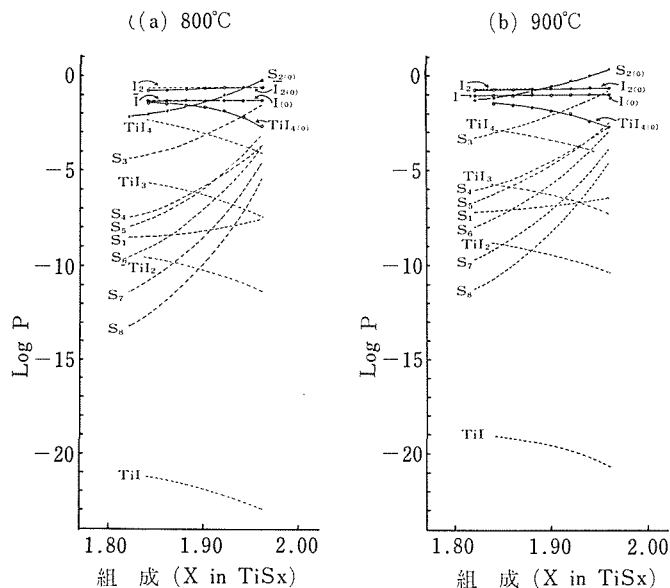


図11 各分子種圧の実験値と計算値 ○印は実験値

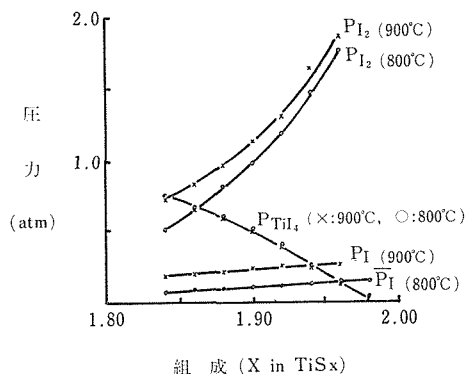


図12 化学輸送実験条件下での分子種圧

温側へ輸送)と逆である。しかし、3.1.2項で述べたように、高温側と低温側の二硫化チタンの組成の相異に注目すれば、説明可能である。すなわち、表4に示すように、高温側硫化チタンの組成は、低温側硫化チタンよりも、チタン豊富組成であり、各組成と平衡な P_{TiI_4} を用いると、高温から低温への輸送が説明される。こうして、組成の相異を考慮し、 TiI_4 の拡散律速と仮定して、輸送速度を計算した。拡散係数は、実験結果が説明可能な値として、 $0.02\text{cm}^2/\text{sec}$ を採用した。この値を用いて計算した結果、出発物が硫黄豊富二硫化チタンになると、輸送速度は、著しく減少し、実験結果とよく一致した(表4)。しかし、こ

表4 出発物組成と輸送速度

composition		ΔP_{TiI_4} (atm)	Rate(mol/sec)	
(900°C)	(800°C)		Calculated	Observed
$TiS_{1.82}$	$TiS_{1.89}$	0.350	4.0×10^{-9}	6.1×10^{-9}
$TiS_{1.85}$	$TiS_{1.91}$	0.290	3.3×10^{-9}	4.4×10^{-9}
$TiS_{1.86}$	$TiS_{1.92}$	0.290	3.1×10^{-9}	3.6×10^{-9}
$TiS_{1.89}$	$TiS_{1.94}$	0.254	2.4×10^{-9}	2.1×10^{-9}
$TiS_{1.90}$	$TiS_{1.95}$	0.259	2.3×10^{-9}	1.8×10^{-9}
$TiS_{1.91}$	$TiS_{1.95}$	0.254	2.1×10^{-9}	1.5×10^{-9}
$TiS_{1.92}$	$TiS_{1.96}$	0.219	1.7×10^{-9}	1.3×10^{-9}
$TiS_{1.93}$	$TiS_{1.96}$	0.161	1.1×10^{-9}	1.1×10^{-9}
$TiS_{1.95}$	$TiS_{1.97}$	0.100	0.58×10^{-9}	0.75×10^{-9}

の輸送機構で説明可能な添加沃素量は、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 以下の範囲である。それ以上の添加量では、拡散以外の要因が支配的になると考えられる。

まとめ

輸送速度は出発物の組成に大きく依存する。これは、管内の硫黄圧が出发物の $P_{S_2}^*$ に保持されるためである。硫黄圧が出发物の組成に依存して変化し、そのため他の気体分子の平衡圧も変化し、輸送速度に影響を与える。ブルドン管により測定した各気体の平衡圧は、輸送速度の実験結果をよく説明した。

3.1.5 硫化チタンの化学輸送におけるバナジウムの置換の影響

上述したように、出発物の $P_{S_2}^*$ は化学輸送の諸現象に影響を及ぼすことが明白となった。ここでは硫化チタンの Ti 原子の一部を V 原子で置換することにより生じる新たな $P_{S_2}^*$ が、化学輸送に及ぼす影響を調べた。尚、Ti-V-S系の相図は、2.4節で述べたので、省略する。

3.1.5.1 化学輸送実験

次の実験条件で化学輸送を行った。出発物：硫化チタン (TiS_x)、Ti-V-S化合物 ($\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$) 2.0 g、管長：150mm、管の内径：12mm、輸送剤：沃素(100mg)、輸送温度：900℃(高温側)→800℃(低温側)、輸送時間：1週間。

V原子を含まない硫化チタン(TiS_x)では、 $x \leq 1.67$ の組成では、Ti原子は化学輸送されない。しかし、 $\text{TiS}_{1.67}$ のTi原子の一部をV原子で置換すると、Ti原子は、硫化物として輸送される。図13は $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ を出発物に用いた場合、1週間で輸送されたTi原子の量を示す。図示したように、V原

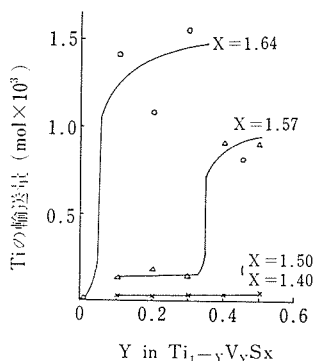


図13 Tiの輸送量と出発物組成の関係

子を含まない $\text{TiS}_{1.64}$ を出発物に用いた場合、Ti原子は輸送されない。しかし、10%のTi原子をV原子で置換すると、Ti原子は、輸送されて、低温側に $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の硫化物が析出する。 $\text{TiS}_{1.50}$ では、50%をV原子に置換しても、もはやTi原子は輸送されない。

これらの原因を説明するために、最初、Vを含まない硫化チタンで、出発物の組成が $\text{TiS}_{1.67}$ よりも、チタン豊富組成になると輸送されない理由を考え、続いて、V置換の効果を調べた。

3.1.5.2 化学輸送されない TiS_x ($x \leq 1.67$)

輸送されない原因究明のために、輸送される出発物組成 ($\text{TiS}_{1.80} + \text{I}_2$) と、輸送されない組成 ($\text{TiS}_{1.40} + \text{I}_2$) の気体平衡圧をブルドン管で測定し、図14に示す。図の実線は、実測した全圧であ

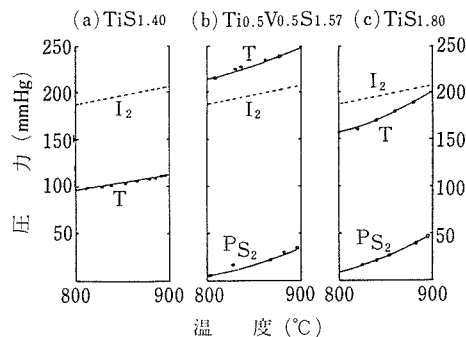


図14 全圧と温度の関係

(a) $\text{TiS}_{1.40} + \text{沃素}$ (b) $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.57} + \text{沃素}$

(c) $\text{TiS}_{1.80} + \text{沃素}$ T: 全圧 P_{S_2} : 平衡硫黄圧

I_2 : 最初添加した沃素が反応も解離もせず、 I_2 分子として存在すると仮定した場合に示す圧力

り、点線は加えた沃素が硫化チタンと反応せず、又、解離もしないと仮定した場合に示すであろう圧力を表わす。

化学輸送されない $\text{TiS}_{1.40}$ の場合、全圧 (図14 aの実線) は、沃素が全く反応せず I_2 分子として存在すると仮定した圧力 (図14 aの点線) の1/2である。これは(1)式の反応により生成した硫黄ガスが多量に存在する $\text{TiS}_{1.40}$ の $P_{S_2}^*$ (900℃で $10^{-7.8} \text{ atm}$) になるまで吸収され、平衡が極端に生成系に片寄った事を意味する。(2モルの I_2 から1モルの TiI_4 が生成し、圧力が1/2に減少した)。そのため、気相の大部分は TiI_4 から成り、 I_2 、 I 、 S_2 等の分圧は微小で、事実上、輸送が起らない。

一方、 $\text{TiS}_{1.80}$ の場合、高い $P_{S_2}^*$ のために平衡が

極端に一方に片寄らない。図14cに示すように、 $\text{TiS}_{1.40}$ とは異って大きな全圧を示す。この全圧から計算した分圧は、 $P_{I_2}=0.52$, $P_I=0.30$, $P_{TiI_4}=0.16$, $P_{S_2}=0.02$ となり、各分子種が適量存在し、輸送速度は大きい。

このように化学輸送を起すためには硫化チタンの $P_{S_2}^*$ が重要な役割を果たす。 $\text{TiS}_{1.67}$ よりもチタン豊富組成では、輸送が起らない事から判断して、化学輸送するためには $\text{TiS}_{1.67}$ の $P_{S_2}^*$ (900℃で $10^{-2.8}\text{atm}$)以上の硫黄圧が必要であると結論される。

3.1.5.3 Ti原子をV原子で置換した効果

Ti原子の一部をV原子で置換した効果を調べるために、 $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.57}$ の全圧を測定した。図14bに示すように、 $\text{TiS}_{1.57}$ よりも遥かに大きな $P_{S_2}^*$ を示し、そのため、(1)式の平衡が極端に一方に片寄らない事が、全圧の結果から明らかである。それ故、大きな輸送速度が期待される。

このようにV原子で置換することにより、 $P_{S_2}^*$ を増大させ、化学輸送を起こす事を次に証明する。

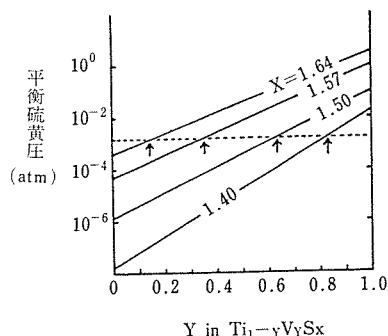


図15 90℃での平衡硫黄圧と組成の関係

硫化チタンの化学輸送を起すためには、 $\text{TiS}_{1.67}$ の $P_{S_2}^*$ (900℃で $10^{-2.8}\text{atm}$)以上の $P_{S_2}^*$ を持つ出発物を用いる必要性については前述した。図15から、 $P_{S_2}^*$ がこの値以上になるには、 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{S}_x$ の $x=1.64$ では $y=0.14$ であり、 $x=1.57$ では $y=0.35$ である。図14で、これらの組成で化学輸送が開始している事実とよく一致する。さらに、 $x=1.50$, $x=1.40$ では、 $y=0.50$ でも輸送が起らない事を図15は示唆する。これらは、図14の結果と一致する。

まとめ

硫化チタンを沃素で900℃から800℃に化学輸送する場合、 $\text{Ti}_{1.67}$ よりもチタン豊富組成では輸送が起らない。しかし、Ti原子の一部をV原子で置換すると輸送が起る。これはV原子で置換することにより、硫化物の $P_{S_2}^*$ が増大し、各気体分子種が適量存在するためである。

参考文献

- 1) H. Schäfer, "Chemical Transport Reactions," (1964), Academic Press, New York, London.
- 2) Y. Kuniya, Y. Tanizawa and M. Hosaka, *Denki Kagaku*, 41 (1973)108.
- 3) M. Saeki, *J. Crystal Growth*, 36 (1976) 77.
- 4) T. Rogers and A. A. Balchin, *J. Crystal Growth*, 44 (1978) 398.
- 5) J. G. Edwards, H. F. Franzen and P. W. Gilles, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 545.
- 6) JANAF Thermochemical Table, Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Co., Midland, Michigan (1965).
- 7) J. Smiltens, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4877
- 8) K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides*, London Butterworths (1974).

4. 結 晶 構 造 の 研 究

4.1 積層不整を有する $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ の構造解析

4.1.1 目 的

硫化チタンを合成すると、そのX線回折図では $h-k \approx 3n$ (n は整数) の反射の広幅化と強度減少の生じているのがしばしば観測される。これは積層不整の存在に由来すると考えられ、Ti-Sの相関係をしらべる際に積層不整を考慮することが必要であるが、この系では今までにそのような検討が行われたことがなく、また他の層状遷移金属硫化物の場合にも定量的な検討は行われていない。積層不整を含む試料のX線回折の定量的取扱いには柿木・小村の行列を用いる方法¹⁾が有効であるが、Ti-S系の場合は層によってX線の散乱能が異なり、単位層の選び方と計算手順に工夫が必要である。まずこの系に適当な単位層を考え、次に柿木・小村の方法の修正を行い、逆格子空間での直線に沿ってのX線回折強度分布を計算する手順を求めた。次に、粉末試料にも適用できるように粉末X線回折プロファイルを計算するための式を求め、最小二乗法と組み合わせて積層不整の確率を求めるための計算プログラムを作成した。これを用いて2章に述べた $\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2$ -2Hと $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ -6Rについて解析を行った。さらに一次元不整として密充填構造の積層不整以外のものにも適用できるように計算プログラムの拡張を行い、4.2で述べるような一次元短範囲規則配列の解析のための準備を行った。

4.1.2 Sの一層とTiの一層とから成る単位層

一次元の不整をもつ結晶によるX線回折強度の一般式は、層の厚さが等しいとみなせるときには

$$I = Ntr\mathbf{VF} + \sum_{m=1}^{N-1} (N-m)tr\mathbf{VFP}^m$$

$$\times \exp(-2\pi i m \zeta) + \text{conj.}$$

で表わされる。ここで \mathbf{V} は層構造因子 (V_1, V_2, \dots, V_S) よりつくられる行列、 \mathbf{F} は層の存在確率 f_1, f_2, \dots, f_S よりつくられる行列、 \mathbf{P} は層のつながりの確率を表わす行列であり、

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1^* V_1 & V_1^* V_2 \cdots V_1^* V_S \\ V_2^* V_1 & V_2^* V_2 \cdots V_2^* V_S \\ \cdots & \cdots \\ V_S^* V_1 & V_S^* V_2 \cdots V_S^* V_S \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f_S \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1S} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2S} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ P_{S1} & P_{S2} & \cdots & P_{SS} \end{pmatrix}$$

と表わせる。 ζ は c^* 逆格子空間の座標で、 N は結晶中に存在する層の数である。もし、S層、Ti層の各々を単位層として採用すると、硫化チタンの構造を表現するには \mathbf{P} の次数が大きくなり、計算の手間と時間が膨大になる。そこで、図1に示したようにSの一層と、ひき続くTiの一層より成る単位層を考えた。

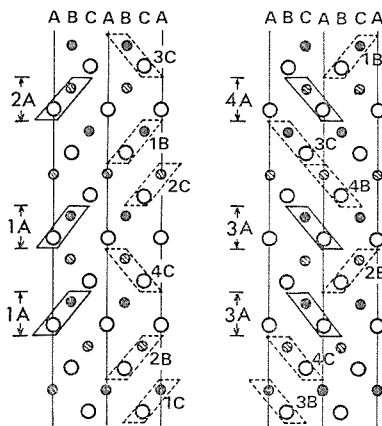


図1 Sの一層とTiの一層とから成る単位層。

○硫黄；●Ti；⊗部分的に占められるTi位置。

2H型の不定比 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ に、Sの立方充填層が α の確率で不整層として入っている場合を考える。図1より層の種類は12種であり、層構造因子は次のように表わせる。

$$V_{1A} = V_1 = L^{1/2}(\xi, \eta) [f_S + f_{Ti} \varepsilon^* \exp(i\pi \zeta)],$$

$$V_{1B} = V_1 \varepsilon^*, \quad V_{1C} = V_1 \varepsilon, \quad V_{2A} = V_2 = L^{1/2}(\xi, \eta)$$

$$\times [f_S + y f_{Ti} \varepsilon^* \exp(i\pi \zeta)], \quad V_{2B} = V_2 \varepsilon^*, \quad V_{2C} =$$

$$V_2 \varepsilon, \quad V_{3A} = V_3 = L^{1/2}(\xi, \eta) [f_S + f_{Ti} \varepsilon \exp(i\pi \zeta)],$$

$V_{3B}=V_3\varepsilon^*$, $V_{3C}=V_3\varepsilon$, $V_{4A}=V_4=L^{1/2}(\xi, \eta)$
 $\times [f_S + y f_{Ti} \exp(i\pi\zeta)]$, $V_{4B}=V_4\varepsilon^*$, $V_{4C}=V_4\varepsilon$.
 上式で A, B, C の文字は密充填層の三種の位置を表わし, $\varepsilon = \exp(i2\pi(h-k)/3)$ で $\varepsilon^* = \varepsilon^2$ の関係があり整数 h, k に対して 1 の三乗根になる.
 $L(\xi, \eta)$ は $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ 方向の二次元のラウエ関数で f_S と f_{Ti} は S と Ti の原子散乱因子であり, y は空位を含む層の Ti の占有率であり空位が二層に一層の割合で生じる組成範囲では組成は $\text{Ti}_{1+y}\text{S}_2$ で表わせる. 不定比組成の TiS_2 相に不整が入る場合の \mathbf{P} 表は表 1 のようになる. 行列 \mathbf{P}, \mathbf{F} は次のように書き直せる.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{O} & \mathbf{P}_1 & \mathbf{P}_2 \\ \mathbf{P}_2 & \mathbf{O} & \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{P}_1 & \mathbf{P}_2 & \mathbf{O} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \mathbf{W} & \mathbf{O} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{W} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} & \mathbf{W} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} w_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & w_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & w_\ell \end{pmatrix}$$

ここで小行列 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{W}$ の次数は ℓ であり, 行列 \mathbf{P} の次数の三分の一である. また $\sum_{i=1}^{\ell} w_i = 1$ である. 従って, 柿木の一般解法が適用可能であるが, 散乱能が単位層によって異なるので修正が必要であり, 修正された一般解法は次の形になる.

(I) 強度式は

$$I = \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} (N-|m|) J_m \exp(-2\pi i m \zeta),$$

$$J_m = \text{tr} \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}^m$$

となり, 確率の表 \mathbf{P} より小行列 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ を求める (次数 ℓ).

(II) ℓ 個の存在確率 w_i について, 方程式

$$\mathbf{H}(\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2) = \mathbf{H}, \quad \text{ここで } \mathbf{H} = \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & \cdots & w_\ell \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_\ell \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_\ell \end{pmatrix}$$

を解き, w_i を行列 \mathbf{P} の要素で表わす.

(III) $J_m = \text{tr} \mathbf{W}(\varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2)^m$ で $J_0, J_1, \dots, J_{\ell-1}$ を求める.

但し

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \varepsilon^* \mathbf{V} & \varepsilon \mathbf{V} \\ \varepsilon \mathbf{V} & \mathbf{V} & \varepsilon^* \mathbf{V} \\ \varepsilon^* \mathbf{V} & \varepsilon \mathbf{V} & \mathbf{V} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} V_1^* V_1 & V_1^* V_2 & \cdots & V_1^* V_\ell \\ V_2^* V_1 & V_2^* V_2 & \cdots & V_2^* V_\ell \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_\ell^* V_1 & V_\ell^* V_2 & \cdots & V_\ell^* V_\ell \end{pmatrix}$$

(IV) 固有多項式の係数 a_0, a_1, \dots, a_ℓ を求める.

$$F(x) = \det(x\mathbf{I} - \varepsilon \mathbf{P}_1 - \varepsilon^* \mathbf{P}_2) = \sum_{n=0}^{\ell} a_n x^{\ell-n} = 0$$

(V) J_m と a_m を次式に代入して散漫散乱強度を計算する.

$$D(\zeta) = I / [L(\xi, \eta) N]$$

$$= \frac{\sum_{\nu=0}^{\ell-1} \left\{ \left[\sum_{\rho=0}^{\nu} a_{\nu-\rho} J_{\rho} / L(\xi, \eta) \right] \exp(-i2\pi\nu\zeta) \right\}}{\sum_{\nu=0}^{\ell} a_{\nu} \exp(-i2\pi\nu\zeta)} + \text{conj} - \frac{J_0}{L(\xi, \eta)}$$

表 1 のモデルに対しては $w_1 = w_2 = w_3 = w_4 =$

表 1 不定比の TiS_2 相(2H型)に α の確率で積層不整が入る時の \mathbf{P} 表

	1A	2A	3A	4A	1B	2B	3B	4B	1C	2C	3C	4C
1A										α		$1-\alpha$
2A									α		$1-\alpha$	
3A					$1-\alpha$		α					
4A					$1-\alpha$		α					
1B		α		$1-\alpha$								
2B		α		$1-\alpha$								
3B									$1-\alpha$		α	
4B									$1-\alpha$		α	
1C						α		$1-\alpha$				
2C						α		$1-\alpha$				
3C		$1-\alpha$		α								
4C	$1-\alpha$		α									

0.25となり

$$\mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} & & \\ & 1-\alpha & \alpha \\ 1-\alpha & & \end{pmatrix}, \mathbf{P}_2 = \begin{pmatrix} \alpha & 1-\alpha \\ & \\ & \end{pmatrix}$$

であるので、電子計算機 (FACOM 230-35) により $\alpha=0.1$ より 0.9 まで 0.1 きざみに変化させたときの 10ζ に沿っての散漫散乱強度分布の変化を計算した結果を図2に示した。ここでは、 $\text{TiS}_{1.5}$ の格子定数と $\text{CuK}\alpha$ の波長を用いて f_S と f_{Ti} を ζ の二次関数で近似する表現式を求めて用いた。

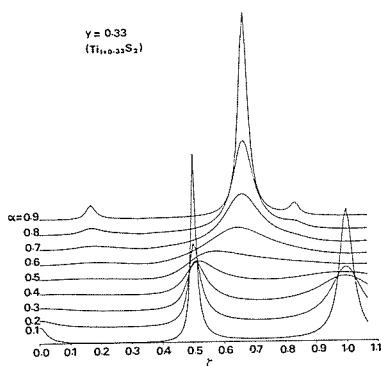


図2 10ζ に沿っての $D(\zeta)$ 曲線 (表1のモデルによる)。

4.1.3 Sの二層とTiの一層および空位を含むTi層とから成る単位相

たとえば12R型の構造に4H型の積層不整が入る場合について考える。前項の単位層と手順を採用すれば散漫散乱強度を計算できるが、モデルから \mathbf{P} 表を作る際に図1を参照しなければならず、また前の層の影響度を考慮しなければならないので煩雑が残る。積層構造を表わすのによく使われる $h h c c h h c c \dots$ のような表現と関連づけられる単位層を選ぶことができれば、 \mathbf{P} 表の作成は容易になる。図3に示したように、空位を含むTi層の中央を c 軸に垂直に切断して結晶を切り分けると、S層二枚、Ti層一枚、空位を含むTi層の半分の二枚とからなる単位層を考えることができる。この場合は24種の単位層があり層構造因子は次のようになる。

$$\begin{aligned} V_{1A} &= V_1, & V_{1B} &= V_1 \epsilon^*, & V_{1C} &= V_1 \epsilon \\ V_{2A} &= V_2, & V_{2B} &= V_2 \epsilon^*, & V_{2C} &= V_2 \epsilon \\ &\vdots & & \vdots & & \vdots \\ V_{8A} &= V_8, & V_{8B} &= V_8 \epsilon^*, & V_{8C} &= V_8 \epsilon \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_1 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [1 + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \epsilon^* \exp(i\pi\zeta/2) + f_{\text{Ti}} \exp(i\pi\zeta) \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_2 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \epsilon^* \exp(i\pi\zeta/2) + f_{\text{Ti}} \exp(i\pi\zeta) \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_3 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \exp(i\pi\zeta/2) \\ &\quad + f_{\text{Ti}} \epsilon \exp(i\pi\zeta) + f_S \epsilon^* \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_4 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon^* + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \exp(i\pi\zeta/2) \\ &\quad + f_{\text{Ti}} \epsilon \exp(i\pi\zeta) + f_S \epsilon^* \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_5 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [1 + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i\pi\zeta/2) + f_{\text{Ti}} \exp(i\pi\zeta) \\ &\quad + f_S \epsilon^* \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_6 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon^* + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i\pi\zeta/2) \\ &\quad + f_{\text{Ti}} \exp(i\pi\zeta) + f_S \epsilon^* \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_7 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon^* + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \exp(i\pi\zeta/2) + f_{\text{Ti}} \epsilon^* \exp(i\pi\zeta) \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i3\pi\zeta/2) \} \\ V_8 &= L^{1/2}(\xi, \eta) \{ (y f_{\text{Ti}}/2) [\epsilon + \exp(i2\pi\zeta)] \\ &\quad + f_S \exp(i\pi\zeta/2) + f_{\text{Ti}} \epsilon^* \exp(i\pi\zeta) \\ &\quad + f_S \epsilon \exp(i3\pi\zeta/2) \} \end{aligned}$$

単位層(1A, 2A, ……8A)の構成は $a^-(h+h)a^-$, $c^+(c+h)a^-$, $c^-(h+c)a^+$, $b^+(c+c)a^+$, $a^+(h-h)a^+$, $b^-(c-h)a^+$, $b^+(h-c)a^-$, $c^-(c-c)a^-$ で表わせる。ここで h と c はS層の積層の種類を示し、六方的充填層と立方的充填層とに対応する。 h や c には含まれた+と-は、空位を含まない

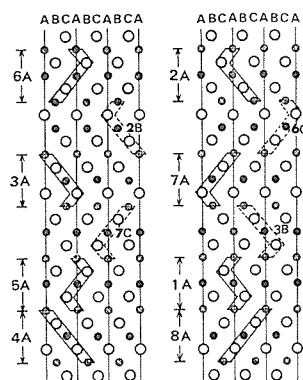


図3 Sの二層とTiの一層および空位を含むTi層とから成る単位層。○硫黄；●Ti；⊙部分的に占められるTi位置。

表2 12R型に α の確率で4H型の積層不整が入るモデルのP表

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C
1A																	$1-\alpha$							α
2A																	$1-\alpha$							α
3A				$1-\alpha$																				α
4A				$1-\alpha$																				α
5A										α										$1-\alpha$				
6A										α										$1-\alpha$				
7A	$1-\alpha$										α													
8A	$1-\alpha$										α													
1B						α																	$1-\alpha$	
2B						α																	$1-\alpha$	
3B							α					$1-\alpha$												
4B							α					$1-\alpha$												
5B				$1-\alpha$																α				
6B				$1-\alpha$																α				
7B								$1-\alpha$													α			
8B								$1-\alpha$													α			
1C								$1-\alpha$						α										
2C								$1-\alpha$						α										
3C																α					$1-\alpha$			
4C																α					$1-\alpha$			
5C		α										$1-\alpha$												
6C		α										$1-\alpha$												
7C			α														$1-\alpha$							
8C			α														$1-\alpha$							

Ti層がS層の正符号対の間にあるか負符号対の間にあるかを示し、正と負はS層の位置が z 座標値の増す方向で $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ と変化するか $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ と変化するかの区別を示す。 a^+ , b^+ , c^+ はS層の正符号対の間にある空位を含むTi層の位置を示し、 a^- , b^- , c^- はS層の負符号対の間にある空位を含むTi層の位置を示す。1Bや1Cの単位層の表現は1Aの表現を元に (abc) または (acb) の輪換を使って導くことができ、 $b^-(h+h)b^-$ と $c^-(h+h)c^-$ のようになる。

12Rに4H型の積層不整が入る場合を考えてみる。12Rは $a^-(h+h)a^-(c-c)b^-(h+h)b^-(c-c)c^-$ ……で表わせ、4Hは $a^-(c-h)c^+(c+h)a^-(c-h)c^+(c+h)a^-$ ……で表わせるから、 α の確率で4H型積層不整が入る場合は1Aの次に $(1-\alpha)$ の確率で8Bが α の確率で6Cが続く。P表は表2のようになる。Pは次のように小行列 P_0 , P_1 , P_2 を用いて書き直せる。

$$P = \begin{pmatrix} P_0 & P_1 & P_2 \\ P_2 & P_0 & P_1 \\ P_1 & P_2 & P_0 \end{pmatrix}$$

P_0 は零行列ではないから、柿木らの一般解法は更に修正が必要で、(II)の方程式、(III)の J_m の式、(IV)の固有多項式はいずれも次のようになる。

$$H(P_0 + P_1 + P_2) = H$$

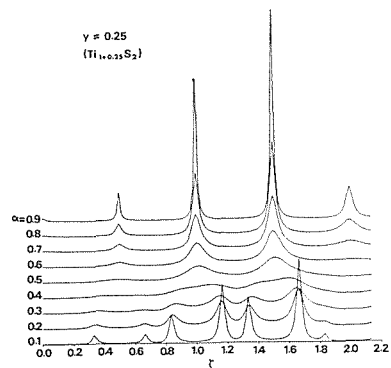


図4 10ξに沿っての $D(\xi)$ 曲線(表2のモデルによる)。

$$J_m = \text{tr} \mathbf{v} \mathbf{W} (\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2)^m$$

$$F(x) = \det (x_1 - \mathbf{P}_0 - \varepsilon \mathbf{P}_1 - \varepsilon^* \mathbf{P}_2) = \sum_{\ell=0}^{\ell} a_{\ell} x^{\ell-n}$$

表2の場合の行列 $(\mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)$ と行列 $(\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2)$ は次のようになる。

$$(\mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)$$

$$= \begin{pmatrix} & & \alpha & 1-\alpha \\ & & \alpha & 1-\alpha \\ & 1-\alpha & \alpha & \\ & 1-\alpha & \alpha & \\ \alpha & 1-\alpha & & \\ \alpha & 1-\alpha & & \\ 1-\alpha & \alpha & & \\ 1-\alpha & \alpha & & \end{pmatrix}$$

$$(\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2)$$

$$= \begin{pmatrix} & & \varepsilon^* \alpha & \varepsilon(1-\alpha) \\ & & \varepsilon^* \alpha & \varepsilon(1-\alpha) \\ & 1-\alpha & \varepsilon^* \alpha & \\ & 1-\alpha & \varepsilon^* \alpha & \\ \varepsilon \alpha & \varepsilon^*(1-\alpha) & & \\ \varepsilon \alpha & \varepsilon^*(1-\alpha) & & \\ 1-\alpha & \varepsilon \alpha & & \\ 1-\alpha & \varepsilon \alpha & & \end{pmatrix}$$

存在確率は, $w_1 = w_4 = w_5 = w_8 = (1-\alpha)/4$, $w_2 = w_3 = w_6 = w_7 = \alpha/4$ と求められる。これらを用いて, 表2のモデルに対して $\alpha=0.1$ より $\alpha=0.9$ まで0.1きざみに変化させたときの10 ζ に沿っての散漫散乱強度分布の変化を計算した結果を図4に示す。 c^* として単位層の厚みの逆数を採用しているので, 図4の ζ の値は図2の ζ の値の二倍で同じ位置を示している。

4.1.4 固有ベクトルを用いる解法

前項および前々項で用いた計算手順は柿木らの一般解法を修正したものであった。これは \mathbf{P} 行列を対角化するための固有ベクトルを求める労力が大きいとして, 固有多項式の係数を計算に利用する方法である。しかし, 電子計算機が発達し科学技術計算用サブルーチンが整備されてくると, 固有ベクトルを求めるのは大きな負担ではなくなる。むしろ, 元の式に近い形で計算プログラムを作成した方が汎用性があり, さらに計算方法の拡張も行いやすい。以下に固有ベクトルを用いる計算手順の導出を示す。

$$I = \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} (N-|m|) J_m \exp(-2\pi i m \zeta),$$

$$J_m = \text{tr} \mathbf{v} \mathbf{f} (\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2)^m$$

$\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2$ を対角化するため \mathbf{Z}^{-1} と \mathbf{Z} を用いて

$$\mathbf{Z}^{-1} (\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2) \mathbf{Z} = \mathbf{P}' = \begin{pmatrix} x_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & x_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ 0 & \cdots & \cdots & x_{\ell} \end{pmatrix}$$

と表わすと

$$\begin{aligned} J_m &= \text{tr} \mathbf{v} \mathbf{f} \mathbf{Z} \mathbf{Z}^{-1} (\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2) \mathbf{Z} \mathbf{Z}^{-1} \cdots (\mathbf{P}_0 \\ &\quad + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2) \mathbf{Z} \mathbf{Z}^{-1} \\ &= \text{tr} \mathbf{v} \mathbf{f} \mathbf{Z} \mathbf{P}'^m \mathbf{Z}^{-1} = \text{tr} \mathbf{Z}^{-1} \mathbf{v} \mathbf{f} \mathbf{Z} \mathbf{P}'^m \end{aligned}$$

$(\mathbf{Z}^{-1} \mathbf{v} \mathbf{f} \mathbf{Z})_{\nu\nu} = c_{\nu}$ とすると

$$J_m = c_1 x_1^m + c_2 x_2^m + \cdots + c_{\ell} x_{\ell}^m$$

故に

$$\begin{aligned} I &= \sum_{n=1}^{N-1} (N-m) \left(\sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} x_{\nu}^m \right) \exp(-i2\pi m \zeta) \\ &\quad + \text{conj.} + N \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \\ &= \sum_{m=0}^{N-1} (N-m) \left(\sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} x_{\nu}^m \right) \exp(-i2\pi m \zeta) \\ &\quad + \text{conj.} - N \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \\ &= \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \sum_{m=0}^{N-1} N x_{\nu}^m \exp(-i2\pi m \zeta) + \text{conj.} \\ &\quad + \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \sum_{m=0}^{N-1} (-m) x_{\nu}^m \exp(-i2\pi m \zeta) \\ &\quad + \text{conj.} - N \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \\ &= N \sum_{\nu=1}^{\ell} \left(\frac{c_{\nu}}{1-x_{\nu} \exp(-i2\pi \zeta)} + \text{conj.} \right) - N \sum_{\nu=1}^{\ell} c_{\nu} \\ &\quad + \sum_{\nu=1}^{\ell} \left[\frac{x_{\nu} \exp(-i2\pi \zeta) (x_{\nu}^N \exp(-i2\pi N \zeta) - 1)}{(1-x_{\nu} \exp(-i2\pi \zeta))^2} \right. \\ &\quad \left. + \text{conj.} \right] \end{aligned}$$

最後の項は $|x_{\nu}| < 1$ の場合は無視できる。したがって $I = NL(\xi, \eta) D(\zeta)$ として

$$\begin{aligned} D(\zeta) &= \sum_{\nu=1}^{\ell} \left[\frac{c_{\nu} / L(\xi, \eta)}{1-x_{\nu} \exp(-i2\pi \zeta)} \right] + \text{conj.} \\ &\quad - \sum_{\nu=1}^{\ell} \frac{c_{\nu}}{L(\xi, \eta)} \end{aligned}$$

が散漫散乱強度を表わす。

柿木らの一般解法の[III]－[V]のかわりに,

[III'] $\mathbf{P}_0 + \varepsilon \mathbf{P}_1 + \varepsilon^* \mathbf{P}_2$ の固有ベクトルより \mathbf{Z} をつくり $\mathbf{l}_c = (\mathbf{Z}^{-1} \mathbf{V} \mathbf{Z})_{cc}$ を求める

[IV'] 各固有ベクトルに対応する固有値 x_c を求める

[V'] c_c と x_c を $D(\zeta)$ の表現式に代入することにより $D(\zeta)$ は求められる。尚、 $D(\zeta)$ の表現の中の $L(\xi, \eta)$ は \mathbf{V} の要素の層構造因子に含まれる $L(\xi, \eta)$ と打ち消し合う。

4.1.5 粉末X線回折法における強度分布

積層不整を含む硫化チタンの中には粉末試料の形でしか得られないものがある。以下に、逆格子空間での $hk\zeta$ の線に沿った散漫散乱強度分布を粉末X線回折図上の強度分布に変換する手順について述べる。

Warren²⁾ の考察にならうと、 M 個の微結晶からの全反射能 P は、試料と検出器の距離を R とし、逆格子空間の体積素片を $dV(RS)$ 、単位格子の実格子空間体積を v_a で表わすと、次のように書ける。

$$P = \frac{R^2 M \lambda^3}{4} \int \frac{I(\xi, \eta, \zeta)}{\sin \theta} dV(RS) \\ = \frac{R^2 M \lambda^3}{4 v_a} \int \int \int \frac{I(\xi, \eta, \zeta)}{\sin \theta} d\xi d\eta d\zeta$$

強度 $I(\xi, \eta, \zeta)$ は層の数を N_3 として $I(\xi, \eta, \zeta) = N_3 L(\xi, \eta) D(\zeta)$ で表わせる。整数 h と k 、小数 u と v を用いて $\xi = h + u$ 、 $\eta = k + v$ とおくと、 P は次の形になる。

$$P = \frac{R^2 M \lambda^3}{4 v_a} \int \int \int \frac{N_3 L(u, v) D(\zeta)}{\sin \theta} du dv d\zeta \\ = \frac{R^2 M \lambda^3}{4 v_a} N_1 N_2 N_3 \int \frac{D(\zeta)}{\sin \theta} d\zeta$$

逆格子空間の原点と $hk0$ との距離を d_0^* 、 $hk\zeta$ との距離を d^* 、それぞれに対応する回折角を $2\theta_0$ と 2θ とすると、 $d > d^*$ に対しては

$$\zeta^2 c^{*2} = d^{*2} - d_0^{*2} = \frac{4}{\lambda^2} (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)$$

$$d\zeta = \frac{d^*}{\zeta c^{*2}} d(d^*) \\ = \frac{\sin \theta \cos \theta}{\lambda c^* (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} d(2\theta)$$

の関係がある。従って、

$$P = \frac{R^2 M \lambda^3 N_1 N_2 N_3}{4 v_a c^*} \int \frac{D'(2\theta) \cos \theta}{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} d(2\theta)$$

ここで、 $\zeta^2 c^{*2} = 4(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)/\lambda^2$ で関係づけられる ζ と 2θ の値に対して $D(\zeta)$ と $D'(2\theta)$ の値が等

しくなるように $D(\zeta)$ から $D'(2\theta)$ に変換した関数を用いる。一方、単位回折角あたりの反射能 $P_{2\theta}$ を用いて $P = \int P_{2\theta} d(2\theta)$ と書ける故

$$P_{2\theta} = \frac{R^2 M \lambda^3 N_1 N_2 N_3}{4 v_a c^*} \frac{D'(2\theta) \cos \theta}{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}$$

回折計での測定はDebye環の単位長さあたりの反射能の測定に相当するから $1/(2\pi R \sin 2\theta)$ の係数がかかり、 $hk\zeta$ と $kh\zeta$ が同じ 2θ で重なることと、偏光因子 $(1 + \cos^2 2\theta)$ を考慮して

$$P'_{2\theta} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} [D_+(2\theta) + D_-(2\theta)]$$

が得られる。ここで $D_+(2\theta)$ と $D_-(2\theta)$ はそれぞれ $hk\zeta$ と $kh\zeta$ の $D'(2\theta)$ である。

$d^* \simeq d_0^*$ のときの取扱いはいっと複雑であるが、Warren のランダム層についての近似結果²⁾ をそのまま拡張すると次のようになる。

$$P'(2\theta) = K \cdot 2 \left(\frac{S}{\sqrt{\pi} \lambda} \right)^{1/2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{(\sin \theta)^{3/2}} F(a) \\ \times [D_+(2\theta) + D_-(2\theta)] \\ F(a) = \int_0^\infty \exp[-(x^2 - a^2)] dx \\ a = \frac{2\sqrt{\pi} S}{\lambda} (\sin \theta - \sin \theta_0)$$

S は結晶の大きさを表わす量であり、 $F(a)$ の数値はWarrenの論文に与えられている。

温度因子は本来 f_{Ti} や f_S の中に含めるべきであるが簡便のため等方性全体温度因子として扱うことにすると粉末回折強度プロファイル $f(2\theta)$ は次のようになる。

$$f(2\theta) = \exp[-2B(\sin \theta / \lambda)^2] P'_{2\theta}$$

実験の結果得られるプロファイルは真のプロファイル $f(2\theta)$ と装置関数 $g(2\theta', 2\theta - 2\theta')$ のたたみこみの結果 $I_D(2\theta)$ と比較されるべきである。

$$I_D(2\theta) = \int_{-\infty}^\infty f(2\theta') g(2\theta', 2\theta - 2\theta') d(2\theta')$$

装置関数は $K\alpha_1$ 、と $K\alpha_2$ に相当する二つの非対称変形ローレンツ関数の和で近似できる。

$$g(2\theta', 2\theta - 2\theta') = \frac{2}{3} A(2\theta, 2\theta' - A_1) ML(2\theta, 2\theta' - A_1) + \frac{1}{3} A(2\theta, 2\theta' + A_2) ML(2\theta, 2\theta' + A_2)$$

$$ML(2\theta, 2\theta') = \frac{4(\sqrt{2}-1)^{1/2}}{H_K} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_K^2} \right. \\ \left. \times (2\theta - 2\theta')^2 \right]^{-2},$$

$$A(2\theta, 2\theta') = 1 - sP(2\theta - 2\theta')^2 / \tan\theta',$$

$$H_K^2 = U \tan^2\theta' + V \tan\theta' + W,$$

$$\Delta_1 = 2\theta'_{K\alpha} - 2\theta'_{K\alpha 1}, \quad \Delta_2 = 2\theta'_{K\alpha 2} - 2\theta'_{K\alpha}$$

ここで s は $(2\theta - 2\theta')$ の符号であり, U, V, W のパラメータは積層不整を含まない硫化チタンの粉末X線回折の半値幅 H_K より実験的に決定する.

実例として表1のモデルについて得られた図3の $D(\zeta)$ より, 格子定数の値から $a^* = 2/(\sqrt{3} \times 3.43) \text{\AA}^{-1}$, $c^* = 1/2.86 \text{\AA}^{-1}$ を用いて $D'(2\theta)$ に変換し, さらに $S = 10000 \text{\AA}$ と $B = 1.0$ を用いて $I_D(2\theta)$ を求めた結果を図5に示す.

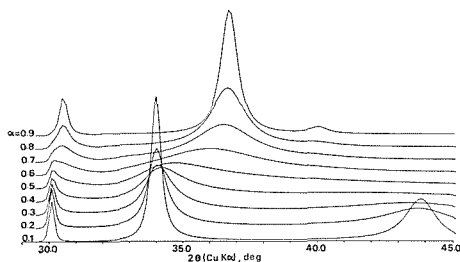


図5 図2の結果を粉末X線回折における強度分布に変換した結果の図.

4.1.6 $\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2\text{-}2\text{H}$ の解析

第2章で述べられたように新しい多形として $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-}2\text{H}$ ($x \approx 0.3$) の粉末を合成することができたが, その粉末X線ピークは $h-k \approx 3n$ では広幅化しており, 積層不整が含まれている. そのため通常の方法では回折強度の実測値と計算値の比較ができず, 構造の解析ができない. そこで前項までに述べた方法を適用して, 試料が積層不整を含む 2H 型構造であることを証明し, また不整の確率を求めることを試みた.

試料は TiS_2 を出発物質として $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 1/400$ の雰囲気中で 410°C で8時間加熱して調製した. 分析の結果, 組成は $\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2(\text{TiS}_{1.56})$ であった. 粉末X線回折計で $\text{CuK}\alpha$ を用い 2θ で 0.05° きざみでステップスキャンを行いプロファイルの実験値を得た. 2H 型の指数で100から102までの範囲を含めるように測定範囲を定めた.

ひき続く二枚のS層と, その間の充填率1のTi層との一組をサンドイッチと呼び, 空位を含む

Ti層を Ti' 層と呼ぶことにする. 出発物質の TiS_2 相の微結晶は正のサンドイッチと Ti' 層のみから, または負のサンドイッチと Ti' 層のみから成る. 正と負は z の増すにつれてひき続くS層の位置が $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ と変わるか $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ と変わるかを区別するための符号である. 出発物質が還元されて $\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2$ になる際に, 層間のすべりによって積層不整が導入される. すべりがサンドイッチの中では起らずサンドイッチ間でのみ起ると仮定すると, 出発物質の一粒が正のサンドイッチと Ti' 層から成る場合は還元後の一粒も正のサンドイッチと Ti' 層のみから成る. この様子を図6に示す.

4.1.3節で導入された八種の単位層は, 簡単には $(h+h)$, $(c+h)$, $(h+c)$, $(c+c)$, $(h-h)$, $(c-h)$, $(h-c)$, $(c-c)$ で表示できる. それぞれのA位置にある場合の構成を図3とは異なる形で

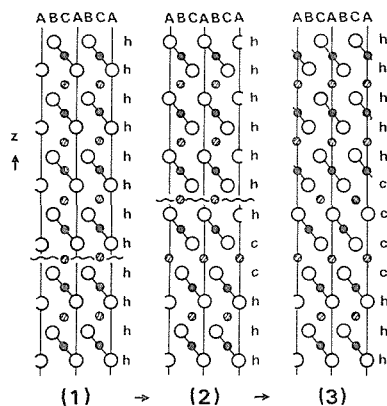


図6 サンドイッチ間のすべりにより積層不整ができる様子.

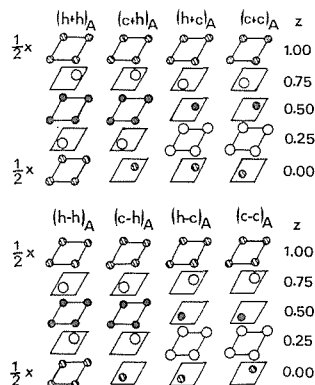


図7 図3に示した単位層の別の表現.

表3 積層不整を含む $Ti_{1+x}S_{2-2H}$ のモデル (正の
サンドイッチと Ti' 層を含む微結晶の場合の
P表)

	1A	2A	3A	4A	1B	2B	3B	4B	1C	2C	3C	4C
(h+h)A	1A	$1-\alpha_1$					α_1					
(c+h)A	2A	$1-\alpha_2$					α_2					
(h+c)A	3A				$1-\alpha_3$						α_3	
(c+c)A	4A				$1-\alpha_4$						α_4	
(h+h)B	1B				$1-\alpha_1$					α_1		
(c+h)B	2B				$1-\alpha_2$					α_2		
(h+c)B	3B				α_3					$1-\alpha_3$		
(c+c)B	4B				α_4					$1-\alpha_4$		
(h+h)C	1C				α_1				$1-\alpha_1$			
(c+h)C	2C				α_2				$1-\alpha_2$			
(h+c)C	3C				$1-\alpha_3$				α_3			
(c+c)C	4C				$1-\alpha_4$				α_4			

図7に示したが、内容は同じである。図6のようにして積層不整が入る場合のP表は表3に示したように $(h+h)$, $(c+h)$, $(h+c)$, $(c+c)$ の四種の単位層のみで作成できる。このモデルは $(h+h)$ 層の次には $(1-\alpha_1)$ の確率で $(h+h)$ 層が α_1 の確率で $(h+c)$ 層が続く、 $(c+h)$ 層の次には $(1-\alpha_2)$ の確率で $(h+h)$ 層が α_2 の確率で $(h+c)$ 層が続く……を意味する。層構造因子は4.1.3項の $V_1 \sim V_4$ をそのまま使える。層の存在確率は次のように表わせる。

$$w_1 = (1-\alpha_2)(1-\alpha_4) / [(1-\alpha_2)(1-\alpha_4)$$

$$+ 2\alpha_1(1-\alpha_4) + \alpha_1\alpha_3]$$

$$w_2 = w_3 = \alpha_1(1-\alpha_4) / [(1-\alpha_2)(1-\alpha_4)$$

$$+ 2\alpha_1(1-\alpha_4) + \alpha_1\alpha_3]$$

$$w_4 = \alpha_1\alpha_3 / [(1-\alpha_2)(1-\alpha_4) + 2\alpha_1(1-\alpha_4)$$

$$+ \alpha_1\alpha_3]$$

4.1.4項の手順により10℃と01℃の $D(\zeta)$ を計算するプログラムを作成した。負のサンドイッチと Ti' 層を含む微結晶の場合も $(h-h)$, $(c-h)$, $(h-c)$, $(c-c)$ を用いて同様にP表をつくり計算することができる。粉末試料は同量の正のサンドイッチを含む微結晶と負のサンドイッチを含む微結晶とから成るので、 $D(\zeta)$ は両者の $D(\zeta)$ の和として求められる。実際には $Ti_{1.28}S_{2-2H}$ の場合の正と負の $D(\zeta)$ は一致することが計算によってわかる。4.1.5項の手順により粉末X線回折強度が計算できた。実測プロファイルとの比較を最小二乗法プログラムの中で行い、パラメータの値として $\alpha_1=0.08(1)$, $\alpha_2=0.37(1)$, $\alpha_3=0.12(1)$ および $\alpha_4=0.77(2)$ を得た。この場合の実測と計算のプロファイルの比較を図8に示す。

得られたパラメータは、実測値をよく説明する

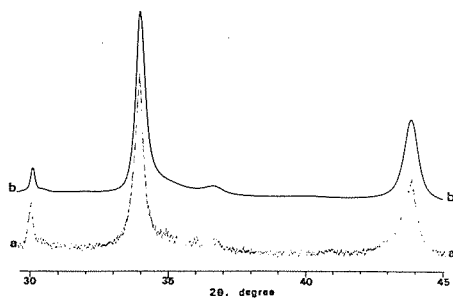


図8 積層不整を含む $Ti_{1.28}S_{2-2H}$ の粉末X線回折強度分布。(a)実験プロファイル。(b) $\alpha_1=0.08$, $\alpha_2=0.37$, $\alpha_3=0.12$ および $\alpha_4=0.77$ に対する計算プロファイル。

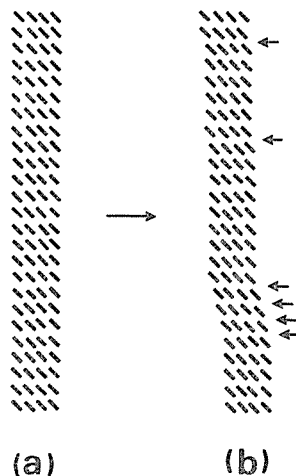


図9 (a)出発物質 TiS_2 の積層状態。斜め棒の横列はS-Ti-Sサンドイッチを表わす。(b) $Ti_{1.28}S_{2-2H}$ の積層状態の微視的モデルの一部。矢印←はすべりの生じた場所を示す。

ことができた。微視的なモデルを得るために乱数表を用いて $\alpha_1-\alpha_4$ の値よりシミュレーションを試みた。得られたモデルの一部を図9に示した。積層不整の原因であるすべりが二枚のS層間で生じるとき、図10のように同時にS層間のTiも動いて新しい六配位位置に入る必要がある。空位を含む層の中のTiが動く方が、完全に占められた層内のTiが動くのよりも容易であろう。従って410℃という比較的低い温度で還元されて $Ti_{1.28}S_{2-2H}$ が生成する際に、サンドイッチ間でのみすべりが生じるという仮定は妥当と考えられる。実験結果も図8のようにこのモデルでよく説明できた。

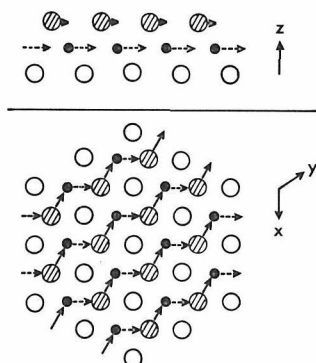


図10 すべりが生じる時の原子の動き（立面図と平面図）。→は硫黄の動きを→はチタンの動きを示す。

4.1.7 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}$ の解析

$\text{Ti}_{1+x}\text{S}_{2-2\text{H}}$ ($x \approx 0.3$) と同じように新しい多形として $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-6R}$ ($x \approx 0.3$) の粉末を合成できたがやはり積層不整を含んでおり、通常の方法では回折強度の実測値と計算値の比較ができない。そこで4.1.5項までに述べた方法を適用した。

試料は TiS_2 の粉末を出発物質として $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 1/500$ の雰囲気中で 600°C で6時間加熱して得た。分析組成は $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ であった。X線回折計で $\text{CuK}\alpha$ を用い $0.05^\circ(2\theta)$ 毎にステップスキャンを行って粉末法プロファイルの実験値を得た。

まず表3のモデルでの解析を試みた。 $\alpha_4 = 0.92$ といった値で $2\theta = 36.7^\circ$ 付近の強いピークの形は計算プロファイルにもあらわれるが、弱いピークの様子は説明できなかった。弱いピークの様子を参考にしてモデルを考え直した。正のサンドイッチと Ti' 層を含む微結晶から出発する場合に、 $(h+h)$, $(c+h)$, $(h+c)$, $(c+c)$ の単位層の他に $(h-h)$ 層も生じるとする。 $(h-h)$ 層は $(c+c)$ 層の後に

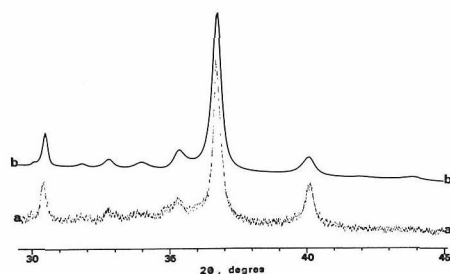


図11 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}$ の粉末X線回折プロファイル。(a)実験プロファイル。(b)表4のモデルで $\alpha_1=0.23$, $\alpha_2=0.01$, $\alpha_3=0.99$, $\alpha_4=0.92$, $\alpha_5=0.06$ および $\alpha_6=0.81$ のときの計算値。

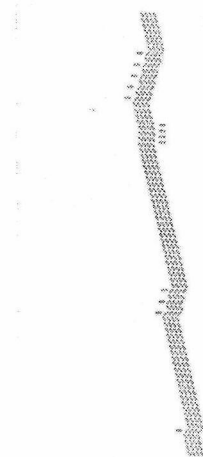


図12 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}$ の積層状態の微視的モデルの一部。右向き矢印はサンドイッチ内ですべりの生じた場所を示す。

のみ続き $(h-h)$ 層には必ず $(c+c)$ 層が続くと仮定する。このモデルを $(\mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)$ 表の形で表4に示す。前項の場合と同様の手順でパラメータ

表4 積層不整を含む6R型のモデルの $(\mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2)$ 表

	$(h+h)$	$(c+h)$	$(h+c)$	$\begin{matrix} (h+c) \\ \text{または} \\ (c+c) \end{matrix}$	$(h-h)$
$(h+h)$	$1-\alpha_1$		α_1		
$(c+h)$	$1-\alpha_2$		α_2		
$(h+c)$		$1-\alpha_3$		α_3	
$\begin{matrix} (h+c) \text{ または } (c+c) \\ (h-h) \end{matrix} \rangle (c+c)$		$1-\alpha_4-\alpha_5$		α_4	α_5
$(h-h)$				$1-\alpha_6$	α_6
					1

を求めると $\alpha_1=0.23(2)$, $\alpha_2=0.01(1)$, $\alpha_3=0.99(1)$, $\alpha_4=0.92(1)$, $\alpha_5=0.06(1)$, $\alpha_6=0.81(1)$ となり, この場合のプロファイルの実測値と計算値の比較は図11に示した通りである. 一致はかなり良い. 微視的なモデルの一部をシミュレーションで求めると図12のようになる. すべりが, 大部分はサンドイッチ間で起っているが, 時にはサンドイッチ内でも起って逆符号のサンドイッチに変っていることがわかる.

表4, 図12のモデルが正しければ, 次のような解釈が成り立つ. 2H型の出発物質が600℃で還元されるときサンドイッチ間ですべりが生じて6R型ができるが, 6R型より安定な構造が存在し, その構造への変化がはじまる. しかし600℃ではサンドイッチ内のすべりに対しては充分高い温度ではなく, 変化は一部はじまっているが速やかに安定型に変わらず結晶の多くの部分は6R型になっている. 図11の結果では一致は非常に良いとはいえず弱いピークの裾のひき方等の説明は充分ではない. 従って表3のモデルが唯一の正しいモデルともいいきれないが粉末プロファイルの解析によって求められた真実に近いモデルと考えてよいであろう.

4.1.8 密充填構造以外への適用のための拡張

一次元不整一般に適用できるように 4.1.4 の解法の拡張を試みる．即ち A , B , C 以外のサイトがある場合への一般化である．たとえば n 個のサイトがあり $\mathbf{u}_S = x_S \mathbf{a} + y_S \mathbf{b}$ で表わせるとする．層構造因子は

$$V_S = L(\xi, \eta) \sum_n f_n \exp\{2\pi i (\xi_n x_n + \eta_n y_n + \zeta_n z_n)\}$$

$$= V_0 \exp\{2\pi i (x_S h + y_S k)\}$$

で表わせる. ℓ 種の形の単位層で n 個のサイトを考えると, $\ell \times n$ 次の行列 \mathbf{V} は ℓ 次の小行列 \mathbf{v} を用いて

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{v} & (V_2/V_1)\mathbf{v} & (V_3/V_1)\mathbf{v} & \cdots & (V_n/V_1)\mathbf{v} \\ (V_1/V_2)\mathbf{v} & \mathbf{v} & (V_3/V_2)\mathbf{v} & \cdots & (V_n/V_2)\mathbf{v} \\ (V_1/V_3)\mathbf{v} & (V_2/V_3)\mathbf{v} & \mathbf{v} & \cdots & (V_n/V_3)\mathbf{v} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (V_1/V_n)\mathbf{v} & (V_2/V_n)\mathbf{v} & (V_3/V_n)\mathbf{v} & \cdots & \mathbf{v} \end{pmatrix}$$

と書ける. $\ell \times n$ 次の行列 \mathbf{F} と ℓ 次の小行列 \mathbf{f} の関係も

$$F = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} f & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f & \dots & 0 \\ & & \dots & \\ 0 & 0 & \dots & f \end{pmatrix}$$

となる。行列 \mathbf{P} も ℓ 次の小行列 $\mathbf{P}_{11}, \mathbf{P}_{12}, \dots, \mathbf{P}_{1n}$ を用いて循環的に表わせる。 $D(\zeta)$ の計算に必要な $J_m = \text{tr} \mathbf{VFP}^m$ が

$$J_m = \text{tr} \mathbf{v} \mathbf{f} \left\{ \sum_{i=1}^n (V_i/V_1)^* \mathbf{p}_1 i \right\}^m$$

の形で表わせることは、 $m=0, 1, 2, \dots$ に対して帰納的に示せる。これを利用すれば \mathbf{P} の次数の n 分の一である ℓ 次の行列の計算より $D(\zeta)$ を求めることができる。

4.1.9 4.1節のまとめと問題点

$\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2\text{-2H}$ や $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}$ は、積層不整を含む微結晶の集合体である粉末でしか得られず、同定も解析も容易ではなかった。この節で述べた単位層の概念と計算の手順を適用して、ようやく解析ができた。

TiS-TiS₂ の領域について以前から多くの研究者が相関係や構造について研究しているが、研究者によってまちまちの結果が得られていて状態図としては確立していない。また試料調製の実験では結果に再現性が得られないことがしばしばある。これらの不可解な現象は、この系列の化合物が層状構造であることに由来する。この系列で六方的充填構造と立方的充填構造との間のエネルギー差が小さいことが、多形存在から推定される。また相間の転移は積層状態の変化を必要とする。したがって平衡状態に達するまでに非常に長時間を必要としたり、時には準安定状態で積層状態の変化が止ってしまう場合もあるとして、実験結果のばらつきは解釈できそうである。積層不整を考慮しての解析結果の集積が相関係の解明にとって有効であろう。

しかし次のような問題点もある。Ti_{1.28}S₂-2H やTi_{1.34}S₂-6Rの a^* と c^* を含む電子線回折パターンを観察すると粒によって回折点の c^* 方向への散漫になる程度は様々であり、表3のような一組のパラメータ値で真実を正確に近く表現できているか否かには問題が残る。むしろ粉末試料全体の平均的な乱れ方を表現していることになろう。また高温で調製した4Hや12Rの試料で回折点が c^* 方

向に伸びている場合を詳細に観察すると、非常に短い間隔で回折点が並び全体があたかも散漫な散乱のようにみえる場合がある。実格子空間で非常に長い周期が存在することを示し、表2のような確率のみで説明できるか否かについても再検討が必要であろう。

ところで次節で述べるTiと空位の規則配列の観察の中で $\text{Ti}_{1.25}\text{S}_2\text{-12R-PH}2a2a$ (SRO) や $\text{Ti}_{1.42}\text{-4H-PH}\sqrt{3}a/\sqrt{3}a$ (SRO) のように超格子点列が c^* 方向に散漫になっている場合がある。この場合は粒によって散漫の程度が異なることもなく、短い間隔で回折点が並んでいるわけでもない。全体が真に散漫になっている。したがってP表のような概念で解析が可能と考えられ、4.1.8項で述べた方法を適用できる。具体的に解析を行った結果については今後報文の形で報告できるであろうが、行列を用いる方法は短範囲規則化の問題に対しても非常に有力な手段になると予想される。

4.2 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ 多形の超構造

4.2.1 目的

TiS-TiS_2 の組成領域で見だされている相は、いずれも密に充填したSの層と八面体空隙に入ったTiの層とから成る層状構造をとっている。Sの充填は六方密充填と立方密充填が混在している場合が多く、相間に多形の関係が存在することがあるのは、1章2章で述べられたとおりである。Tiの層には組成に応じて空位ができていますが、 $\text{TiS}_{1.4}\text{-TiS}_2$ の組成領域ではTiで密に詰った層と空位を含む層とが一層おきに積み重なっている。一層おきに空位が含まれる構造は、 V_3S_4 、 V_5S_8 、 Cr_2S_3 をはじめとする他の遷移金属硫化物でもみられるが、これらの硫化物では金属空位が層内で規則配列を起こしているのがしばしば見だされている。対照的にTi-S系ではBartramの学位論文³⁾ 以外には空位の規則配列についての報告はなく、空位を含むTi層内ではTiと空位とが無秩序に分布していると考えられてきた。我々は種々の多形の硫化チタンを比較的低い温度でアニールすれば組成によってはTiと空位が規則配列を起こすであろうと考え、その各種超構造を見だし構造を決定することを目的として以下の検討を行った。

4.2.2 命名法について

多形および超構造の系統的な命名法が必要であるが未だ確立されていない。この報告では国際結晶学会の勧告(1977)による修正Gard命名法をさらに修正した方法を用いる。この方法によると $\text{ABACABAC}\cdots$ で表わされるSの密充填層から成る相は $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-4H}$ と呼ばれる。超構造についてはその対称性と周期を表わす接尾辞をさらにハイフオンでつないで表示する。対称性は六方、単斜、三斜晶系はそれぞれH、M、TCで表わすこととする。たとえば $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-4H-M}\sqrt{3}a/\sqrt{3}b2c$ で表わされるのは、4H型(格子定数 a, c)を基本構造にして $A=\sqrt{3}a$ 、 $B=\sqrt{3}b=3a$ 、 $C=2c$ の周期の単斜晶系の対称をもつ超構造である。場合によっては $4\text{H-M}\sqrt{3}a/\sqrt{3}b2c$ のように接尾辞だけを用いることもある。尚、本研究の初期には基本構造(たとえば4H)と c 軸方向の周期が基本構造の何倍になっているかを用いて $(4\text{H})_2$ と表示していた。2章2.1節ではこの名付け方が用いられている。

4.2.3 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-4H}(x\approx 0.33)$ の超構造

$\text{Ti}_{1.42}\text{S}_2(=\text{TiS}_{1.41})$ 、 $\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2(=\text{TiS}_{1.46})$ 、 $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2(=\text{TiS}_{1.51})$ の三種の組成で、4H型の粉末および単結晶を調製し500℃、700℃、900℃の各温度で一週間アニールした後急冷した。これらについて粉末およびワイセンベルグ法X線回折、電子線回折、格子像観察等の方法で検討した。

$\text{Ti}_{1.42}\text{S}_2\text{-4H-PH}\sqrt{3}a/\sqrt{3}a$ (SRO)

この試料の粉末X線回折パターンは4H型と全く一致し、超構造の存在を示す余分のピークはみられなかった。しかし電子線回折によれば入射線が c 軸に平行な場合には格子定数 $A=\sqrt{3}a$ を示す超格子点が観察され、入射線が c 軸に垂直な場

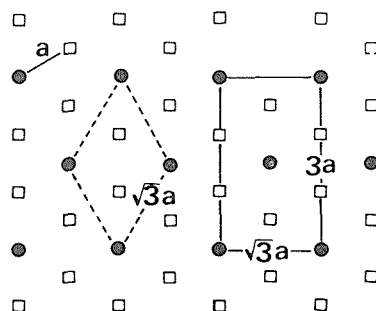
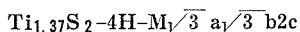


図13 空位を含むTi層内のTiの規則配列モデル($\sqrt{3}a$ 型)。

合には超格子点列が c^* 方向に散漫になっているのが観察される。このことはTi空位が層内では図13のように規則配列しているが c 軸方向には短範囲規則配列の状態にあることを示す。対称は擬六方としてPHで表わした。



500°C, 700°Cでアニールした $\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2$ の粉末X線回折パターンには超構造の存在を示す弱いピー

表5 $\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2\text{-}4\text{H-M}\sqrt{3}\text{a}_1/\sqrt{3}\text{b}2\text{c}$ の結晶学データと原子パラメータ

結晶学データ

単斜晶系, 空間群 $Cc(\text{No. } 9)$

$A=5.9439(5)\text{\AA}$, $B=10.295(1)\text{\AA}$, $C=22.858(3)\text{\AA}$,
 $\beta=90.00(2)^\circ$, $V=1398.8(3)\text{\AA}^3$, $Z=24$ ($\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2$ 基準)

原子パラメータ

等価位置の座標

$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)$

$+x, y, z; x, \bar{y}, 1/2+z$

空間群より

原子	占有率	x	y	z^*
Ti(1)	0.880	0	$1/6$	0
Ti(2)	0.115	0	$1/2$	0
Ti(3)	0.115	0	$5/6$	0
Ti(4)	1.0	$1/3$	$1/6$	$1/8$
Ti(5)	1.0	$1/3$	$1/2$	$1/8$
Ti(6)	1.0	$1/3$	$5/6$	$1/8$
Ti(7)	0.880	$1/3$	$1/6$	$1/4$
Ti(8)	0.115	$1/3$	$1/2$	$1/4$
Ti(9)	0.115	$1/3$	$5/6$	$1/4$
Ti(10)	1.0	0	$1/6$	$3/8$
Ti(11)	1.0	0	$1/2$	$3/8$
Ti(12)	1.0	0	$5/6$	$3/8$
S(1)	1.0	$1/6$	0	$1/16$
S(2)	1.0	$1/6$	$1/3$	$1/16$
S(3)	1.0	$1/6$	$2/3$	$1/16$
S(4)	1.0	0	$1/6$	$3/16$
S(5)	1.0	0	$1/2$	$3/16$
S(6)	1.0	0	$5/6$	$3/16$
S(7)	1.0	$1/6$	0	$5/16$
S(8)	1.0	$1/6$	$1/3$	$5/16$
S(9)	1.0	$1/6$	$2/3$	$5/16$
S(10)	1.0	$1/3$	$1/6$	$7/16$
S(11)	1.0	$1/3$	$1/2$	$7/16$
S(12)	1.0	$1/3$	$5/6$	$7/16$

* 層の間隔が等しいと仮定したモデルの z の値を用いた。

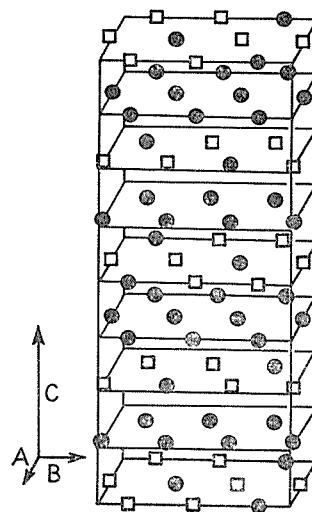
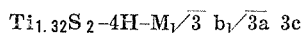


図14 $4\text{H-M}\sqrt{3}\text{a}_1/\sqrt{3}\text{b}2\text{c}$ のTiと空位の配列。

クが数本あらわれる。単結晶を用いての振動写真や電子線回折の結果も超構造の存在を示した。指数づけと消滅則の検討, 回折強度の実測値と計算値の比較を行った結果, 表5の結晶学データと原子パラメータに示されるような超構造であるとの結論が得られた。この構造のTiと空位の配列を図14に示す。また粉末X線回折強度の計算値と実測値の比較を表6に示す。 $R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{obs}}$ で定義した R 値は0.11であった。尚, 2章で $(4\text{H})_2$ 型というのはこの超構造をさす。



500°C, 700°C, 900°Cでアニールして急冷した $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ の粉末X線回折パターンにも超構造の存在を示す弱いピークが現れる。振動写真, ワイセンベルグ写真, 電子線回折の結果を検討した結果, 表7の結晶学データと原子パラメータに示される超構造であるとの結論が得られた。Tiと空位の配列を図15に示す。この試料の粉末X線回折強度の計算値と実測値の比較を表8に示す。 $R = 0.20$ で一致はよくない。図16に他の超構造の場合と比較して示したとおり, $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ の場合は $h-k \approx 3n$ (h, k, ℓ ; 4H 型基本構造の指数)のピークに広幅化が生じており積層不整の存在を示している。このために R 値が大きくなっていると考えられる。2章で $(4\text{H})_3$ と呼ばれたのはこの超構造である。

以上の三種では層内でのTiと空位の配列の型

表6 $\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2\text{-4H-M}\sqrt{3}a/\sqrt{3}b2c$ の粉末X線回折データ

d_{obs}	d_{calc}	hkl	I_{obs}	I_{calc}
5.723	5.715	004	32	31
5.139	5.148	110, 020	2	2
5.029	5.022	111, $11\bar{1}$, 021	9	9
4.691	4.694	112, $11\bar{2}$	2	2
4.267	4.265	113, $11\bar{3}$, 023	4	6
3.822	3.825	114, $11\bar{4}$, 024	<1	1
3.419	3.418	115, $11\bar{5}$, 025	3	3
3.062	3.062	116, $11\bar{6}$	<1	1
2.971	2.972	200, 130	7	5
2.880	2.876	202, $20\bar{2}$, 132, $13\bar{2}$	20	17
2.756	2.757	117, $11\bar{7}$, 027	1	2
2.637	2.637	204, $20\bar{4}$, 134, $13\bar{4}$	81	78
2.558	2.558	221, 041	2	1
2.509	2.498	118, $11\bar{8}$, 028	<1	1
2.437	2.438	223, 043	1	1
2.342	{ 2.347 2.343 }	044 206, $20\bar{6}$, 136, $13\bar{6}$	{ 100 <1 }	{ 100 1 }
2.279	2.278	$11\bar{9}$, 029	<1	1
2.241	2.243	225, 045	1	1
2.0602	2.0598	208, $20\bar{8}$, 138, $13\bar{8}$	24	31
2.0213	2.0214	227, 047	1	1
1.9395	{ 1.9456 1.9386 1.9269 }	310 311, $31\bar{1}$, 241, $15\bar{1}$ $111\bar{1}$, $021\bar{1}$	{ 2 2 2 }	{ 2 2 2 }
1.9046	1.9049	$001\bar{2}$	2	2
1.8860	1.8851	313 , $31\bar{3}$, $24\bar{3}$, 153	1	1
1.8117	{ 1.8119 1.8078 }	2010 , $20\bar{10}$, 1310 , $13\bar{10}$ 229, 049	{ 24 24 }	{ 40 40 }
1.7898	1.7902	315 , $31\bar{5}$, 245, $15\bar{5}$	1	1
1.7158	1.7159	330, 060	65	54
1.6709	1.6714	317 , $31\bar{7}$, $24\bar{7}$, 157	1	1
1.6431	1.6434	334 , $33\bar{4}$, 064	5	5
1.6037	1.6037	2012 , $20\bar{12}$, 1312 , $13\bar{12}$	13	13
1.4858	1.4860	400, 260	<1	0
1.4740	1.4736	402 , $40\bar{2}$, 262, $26\bar{2}$	2	2
1.4381	1.4382	404 , $40\bar{4}$, 264, $26\bar{4}$	9	8
1.4287	{ 1.4310 1.4286 }	2014 , $20\bar{14}$, 1314 , $13\bar{14}$ $001\bar{6}$	{ 10 10 }	{ 10 10 }
1.3846	1.3844	406 , $40\bar{6}$, 266, $26\bar{6}$	15	14

表7 $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ -4H- $M\sqrt{3}b\sqrt{3}a3c$ の結晶学

データと原子パラメータ

結晶学データ

単斜晶系, 空間群 $C_c(\text{No. } 9)$

直角単斜単位格子

 $A=10.286(1)\text{\AA}$, $B=5.9383(6)\text{\AA}$, $C=34.924(5)\text{\AA}$,
 $\beta=90.00(2)^\circ$, $V=2094.6(4)\text{\AA}^3$, $Z=36$ ($\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ 基準)

既約単位格子

 $A'=10.286(1)\text{\AA}$, $B'=5.9383(6)\text{\AA}$, $C'=11.934(2)\text{\AA}$,
 $\beta'=106.695(5)^\circ$, $V=698.2(2)\text{\AA}^3$, $Z=12$ ($\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ 基準)

原子パラメータ(直角単斜単位格子基準)

等価位置の座標

 $(0, 0, 0; \frac{1}{3}, 0, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3})$ 既約単位格子
との関係より

 $+(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 $+x, y, z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$ } 空間群より

原子	占有率	x	y	z^*
Ti(1)	0.974	0	$\frac{5}{6}$	0
Ti(2)	1.0	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{12}$
Ti(3)	1.0	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{12}$
Ti(4)	1.0	$\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{12}$
S(1)	1.0	$\frac{1}{6}$	0	$\frac{1}{24}$
S(2)	1.0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{24}$
S(3)	1.0	$\frac{5}{6}$	0	$\frac{1}{24}$
S(4)	1.0	0	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{8}$
S(5)	1.0	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{8}$
S(6)	1.0	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{8}$

* 層の間隔が等しいと仮定したモデルの z の値を用いた。

は図13のようにになっている。少しの組成の違いによって規則配列層の c 軸方向への積み重なり方が異なって三種の超格子が現われている。

4.2.4 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ -12R ($x \approx 0.33$ および 0.25) の超構造

$\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ -12Rは2.1節に述べられたように化学輸送法を用いて再現性よく合成できることがわかった。

$\text{Ti}_{1.33}\text{S}_2$ -12R- $\text{TC}\sqrt{3}a\sqrt{3}ac$

低温で合成したみかけは2Hのようにみえる $\text{Ti}_{1.28}\text{S}_2$ を出発物質として2.1節に述べられた方法で成長させた生成物は板状晶と針状晶の混合物であった。X線回折によれば12R型と4H型の混合物であり、混合物の分析値は $\text{Ti}_{1.33}\text{S}_2$ である。板

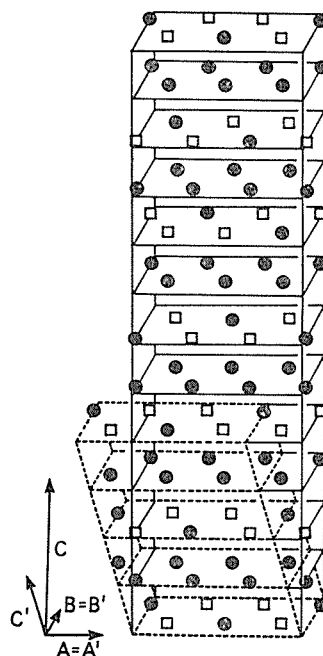
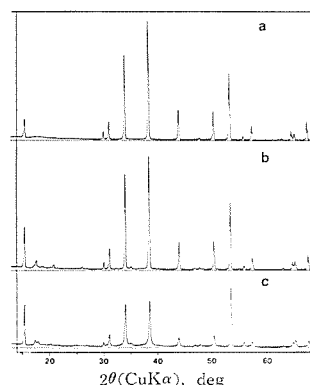
図15 $4\text{H-}M\sqrt{3}b\sqrt{3}a3c$ のTiと空位の配列。

図16 700°C でアニールした試料の粉末X線回折パターン。a $\text{Ti}_{1.42}\text{S}_2$; b $\text{Ti}_{1.37}\text{S}_2$; c $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2$ 。

状晶の一粒を選び電子線回折実験を行った結果、超格子点を伴う12R型のパターンが得られた。超格子点の消滅則や強度の検討より、表9の結晶学データと原子パラメータで表わされるような超構造であると結論できた。この構造とTiと空位の配列を図17に示す。この場合も層内での空位の規則配列の型は図13と同じである。

$\text{Ti}_{1.25}\text{S}_2$ -12R-(SRO)(SRO)(SRO)

低温で調製した $\text{Ti}_{1.21}\text{S}_2$ を出発物質として2.1節

表8 $\text{Ti}_{1.32}\text{S}_2\text{-4H-}M_V/\sqrt{3}b_V/\sqrt{3}a_{3c}$ の粉末X線回折データ

d_{obs}	d_{calc}	hkl	I_{obs}	I_{calc}
5.727	5.716	006	49	36
5.101	5.086	111	11	10
4.951	4.926	$11\bar{2}$, 202	9	9
4.410	4.410	114 , $20\bar{4}$	3	7
4.120	4.115	$11\bar{5}$	2	6
3.550	3.547	117	1	4
3.294	3.293	$11\bar{8}$, 208	1	3
2.969	2.969	020, 310	7	4
2.875	{ 2.874 2.853	313 , $31\bar{3}$, 023 1110 , $201\bar{0}$	{ 21	{ 20
2.635	{ 2.666 2.635	1111 316 , $31\bar{6}$, 026	{ 80	2 80
2.564	2.564	$22\bar{1}$	4	2
2.541	2.543	222	3	2
2.462*	2.463	404 , $22\bar{4}$	<1	1
2.398*	2.408	225	<1	1
2.342	{ 2.347 2.342	1113 319 , $31\bar{9}$, 029	{ 100	{ 100
2.276*	2.277	$22\bar{7}$	<1	1
2.206*	{ 2.211 2.205	$11\bar{14}$, $201\bar{4}$ 228 , $40\bar{8}$	{ 1	{ 2
2.0593	2.0590	3112 , $31\bar{12}$, $021\bar{2}$	19	31
1.9379	{ 1.9406 1.9314	421 , $51\bar{1}$ $13\bar{2}$, 512 , $42\bar{2}$	{ 3	1 1
1.9053	{ 1.9052 1.8957	0018 424 , 134 , $51\bar{4}$	{ 5	2 1
1.873*	{ 1.8780 1.8701	1117 515 , $42\bar{5}$	{ 1	1 1
1.8094	{ 1.8115 1.8067	3115 , $31\bar{15}$, $021\bar{5}$ 427 , $51\bar{7}$	{ 23	{ 40
1.773*	{ 1.7736 1.7703	2214 , $401\bar{4}$ 518 , $13\bar{8}$, $42\bar{8}$	{ 1	{ 1
1.7143	1.7142	330, 600	70	54
1.689*	1.6910	4210 , $131\bar{0}$, $511\bar{0}$	<1	1
1.6423	{ 1.6494 1.6420	4211 606 , $60\bar{6}$, 336 , $33\bar{6}$	{ 7	{ 7
1.6034	1.6035	3118 , $31\bar{18}$, $021\bar{8}$	10	13
1.4719	1.4722	043 , 623 , $62\bar{3}$	2	2
1.4367	{ 1.4399 1.4369	1316 626 , $62\bar{6}$, 046	{ 10	{ 9
1.4287	{ 1.4309 1.4289	3121 , $31\bar{21}$, 0221 0024	{ 15	{ 11
1.401*	{ 1.3997 1.3965	5117 , $421\bar{7}$ 245 , $71\bar{5}$	{ <1	{ 1
1.3835	1.3833	629 , $62\bar{9}$, 049	15	14

* ピークが弱くて広幅なので d 値の精度はよくない。

表9 $\text{Ti}_{1.33}\text{S}_2\text{-12R-TC}\sqrt{3}a\sqrt{3}ac$ の結晶学

データーと原子パラメータ

結晶学データ

三斜晶系, 空間 $P\bar{1}$ (No. 2)

擬六方単位格子

 $A=5.961(3)\text{\AA}$, $C=34.24(2)\text{\AA}$, $V=1054.0(8)\text{\AA}^3$, $Z=18(\text{Ti}_{1.33}\text{S}_2\text{基準})$

既約単位格子

 $A'=B'=5.961(3)\text{\AA}$, $C'=11.586(4)\text{\AA}$, $\alpha'=\beta'=$ $94.92(3)^\circ$, $\gamma'=120.00(3)^\circ$, $V=351.3(2)\text{\AA}^3$, $Z=6$ $(\text{Ti}_{1.33}\text{S}_2\text{基準})$

原子パラメータ (擬六方単位格子による)

等価位置の座標

 $(0, 0, 0; \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ 既約単位格子との
関係より $+x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 空間群より

原子	重み	x	y	z^*
Ti(1)	1.0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0886
Ti(2)	0.5	0	0	0.0
Ti(3)	1.0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0
Ti(4)	0.5	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.1667
Ti(5)	1.0	0	$\frac{2}{3}$	0.1667
S(1)	1.0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0419
S(2)	1.0	0	$\frac{2}{3}$	0.0419
S(3)	1.0	$\frac{2}{3}$	0	0.0419
S(4)	1.0	0	$\frac{1}{3}$	0.1248
S(5)	1.0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1248
S(6)	1.0	$\frac{1}{3}$	0	0.1248

* 12R 構造の精密化の研究 (Tronc ら 1975) の結果
の z の値を用いた。

で述べられた方法で成長させた結晶はすべて 12R 型であった。その電子線回折パターンには図18に示したように散漫散乱が観測される。 a^*b^* 面内のパターンは Moret ら⁴⁾が X 線回折で観測し、二次元近似で短範囲規則またはマイクロ領域モデルを提案しているパターンとよく似ている。図18では入射光が c 軸に垂直な場合にも散漫散乱が観測でき、Ti 空位が三次元的な短範囲規則配列の状態にあるとして解釈できる。当座の命名法として三次元の短範囲規則を表わす接尾辞 (SRO)(SRO)(SRO)を用いた。

 $\text{Ti}_{1.25}\text{S}_2\text{-12R-PH2a2a(SRO)}$

前項の 12R-(SRO)(SRO)(SRO) の試料を真空封入し 450℃で 3 日間アニールした試料の電子線回折写真では、図19に示したように入射線が c 軸

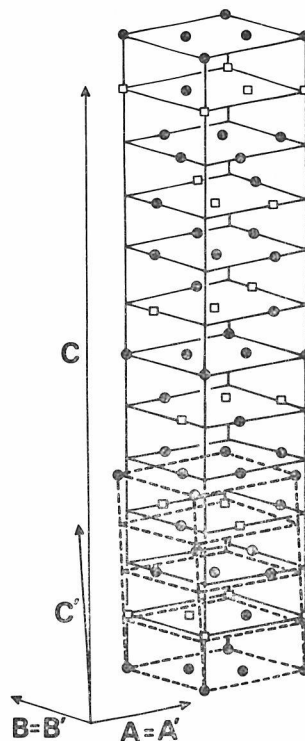
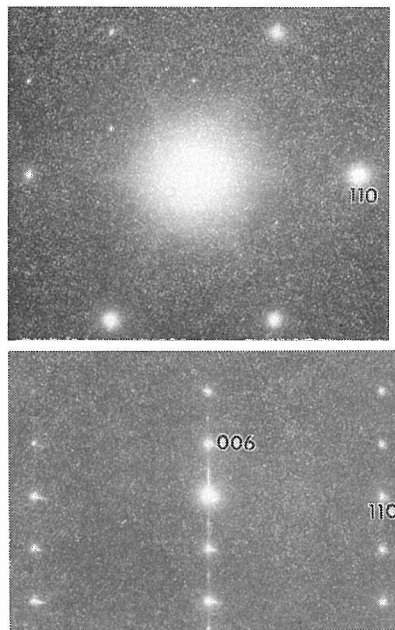
図17 $12\text{R-TC}\sqrt{3}a\sqrt{3}ac$ のTiと空位の配列。

図18 12R-(SRO)(SRO)(SRO)の電子線回折。

に平行な場合には $A=2a$ で指数づけ可能な超格子点が現れる。また入射線が c 軸に垂直な場合には

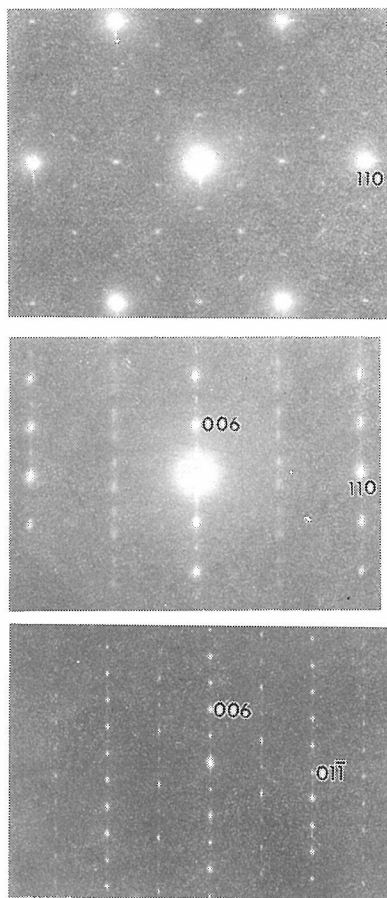


図19 12R-PH2a2a(SRO)の電子線回折.

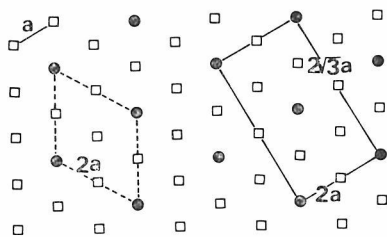


図20 空位を含むTi層内のTiの規則配列モデル(2a型).

超格子点列が c^* 方向に散漫になっているのが観測される. Tiと空位が層内では図20の型に規則配列していて, c 軸方向には短範囲規則の状態にあると考えられる.

4.2.5 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-6R}(x \approx 0.33)$ の超構造

2.1節に述べたのと同様の方法で $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}$ の粉末を合成した. 粉末X線回折および電子線回折

表10 $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}-M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ の結晶学データと原子パラメータ

結晶学データ

単斜晶系, 空間群 $C2/c$ (No. 15)

直角単斜単位格子

$A = 5.951(2)\text{\AA}$, $B = 10.313(3)\text{\AA}$, $C = 34.169(5)\text{\AA}$,
 $\beta = 90.00(2)^\circ$, $V = 2096.9(5)\text{\AA}^3$, $Z = 36$ ($\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ 基準)

既約単位格子

$A' = 5.951(2)\text{\AA}$, $B' = 10.313(3)\text{\AA}$, $C' = 11.560(2)\text{\AA}$,
 $\beta' = 99.82(3)^\circ$, $V = 699.1(2)\text{\AA}^3$, $Z = 12$ ($\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2$ 基準)

原子パラメータ(直角単斜単位格子による.)

等価位置の座標

$(0, 0, 0; \frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, 0, \frac{2}{3})$ 既約単位格子との関係より

$+ (0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 $+ x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y,$
 $\frac{1}{2} - z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

} 空間群より

原子	重み	x	y	z^*
Ti(1)	0.5	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{12}$
Ti(2)	0.5	0	0	0
Ti(3)	1.0	0	$\frac{1}{3}$	0
S(1)	1.0	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{24}$
S(2)	1.0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{24}$
S(3)	1.0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{24}$

* 層の間隔が等しいと仮定したモデルの z の値を用いた.

で観測された超格子点を検討した結果, 表10に示した結晶学データと原子パラメータの超構造になっていると結論できた. この超構造は, $\text{Ti}_{1.34}\text{S}_2\text{-6R}-M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ と呼ばれる. Tiと空位の配列を図21に示す. 層内でのTiと空位の配列は図13と同じ型である.

4.2.6 $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2\text{-2H}(x \approx 0.25)$ の超構造

2.1節に述べたのと同様の方法で $\text{Ti}_{1.23}\text{S}_2\text{-2H}$ の粉末を合成した. 積層不整を含んだ試料しか得られなかったが, 粉末X線回折および電子線回折で観測された超格子点を検討の結果表11に示した結晶学データと原子パラメータの超構造であると結論できた. この超構造は $\text{Ti}_{1.23}\text{S}_2\text{-2H}-M2b2a2c$ と呼ばれる. Tiと空位の配列を図22に示す. 層内でのTiと空位の配列は図20と同じ型である.

4.2.7 4.2のまとめ

今までの各項で述べられたように, 4H, 12R,

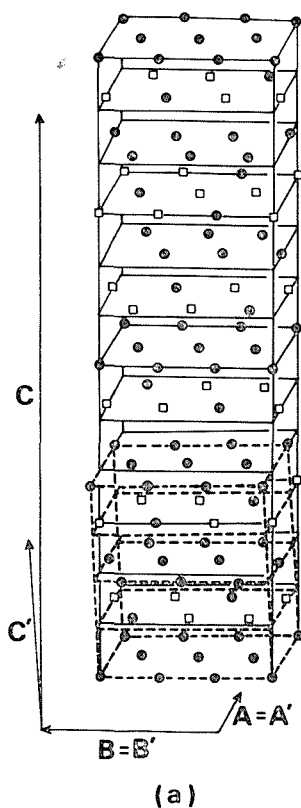


図21 $6R-M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ の Ti と空位の配列.

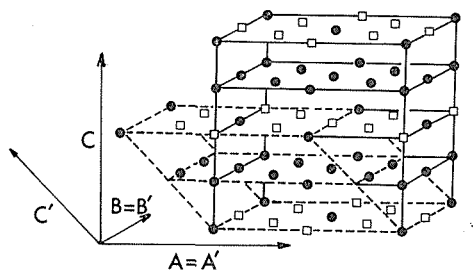


図22 $2H-M2b2a2c$ の Ti と空位の配列.

6R, 2H の多形について Ti と空位の層内および層間での規則配列による超構造が見いだされ解析された. そのうち $4H-M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$, $4H-M\sqrt{3}b\sqrt{3}a3c$, $12R-TC\sqrt{3}a\sqrt{3}ac$, $6R-M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ の層内での Ti と空位の規則配列の型は同じで図13の様である. これらの試料の組成は $Ti_{1.33}R_2$ に近く, 空位を含む層内で3個の席のうち1個を Ti が占める規則配列とよく対応している. この規則配列層の積み重なり方は多形によって異なり, また4H構造の中でも $M\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ と $M\sqrt{3}b\sqrt{3}a3c$ とで異なる. 規則配列層の Ti

表11 $Ti_{1.25}S_2-2H-M2b2a2c$ の結晶学データと原子パラメータ

結晶学データ

単斜晶系 空間群 $C2/m$ (No. 12)

直角単斜単位格子

$A=11.859(8)\text{\AA}$, $B=6.854(5)\text{\AA}$, $C=11.465(4)\text{\AA}$,
 $\beta=90.00(2)^\circ$, $V=931.8(6)\text{\AA}^3$, $Z=16$ ($Ti_{1.25}S_2$ 基準)

既約単位格子

$A'=11.859(8)\text{\AA}$, $B'=6.854(5)\text{\AA}$, $C'=8.248(2)\text{\AA}$,
 $\beta'=135.97(5)^\circ$, $V'=465.9(3)\text{\AA}^3$, $Z=8$ ($Ti_{1.25}S_2$ 基準)

原子パラメータ (直角単斜単位格子による)

等価位置の座標

$(0, 0, 0; 1/2, 0, 1/2)$ 既約単位格子との関係より
 $+(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)$
 $+x, y, z; x, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ } 空間群より

原子	重み	x	y	z^*
Ti(1)	0.23	0	0	0
Ti(2)	0.5	0	0	$1/4$
Ti(3)	0.5	$1/4$	$1/4$	$1/4$
S(1)	1.0	$1/12$	$1/4$	$1/8$
S(2)	1.0	$1/3$	0	$1/8$

* 層の間隔が等しいと仮定したモデルの z の値を用いた.

位置の c 面への投影の形で比較して図23に示す. Ti位置が $LMNPLMNP\cdots$ または $LMNPQR\cdots$ とずれるように規則配列層が積み重なっていることを示す.

組成が $Ti_{1.25}S_2$ に近い 12R 型結晶では短範囲規則配列が存在することが見いだされた. 600°C で成長した結晶内では Ti と空位が層内でも層間でも短範囲規則の状態にあり, 450°C でアニールした後には層内では規則配列し層間では短範囲規則の状態にあると考えられる. 層内での規則配列の型は $2H-M2b2a2c$ の場合と同じく図20の型であり, 組成が $Ti_{1.25}S_2$ に近いことと対応している. 即ち, 空位を含む層内の Ti の占有率は0.25で, 規則的に4個の席のうちの1個を Ti が占めている. 600°C と 450°C の結果は規則不規則転移の途中段階の観察にあたり, もっと低温では三次元の規則状態の存在が予想されるが, Ti の移動が低温の故に遅くなるため実現は困難かもしれない. 尚, $2H-M2b2a2c$ の規則配列層の積み重なり方も

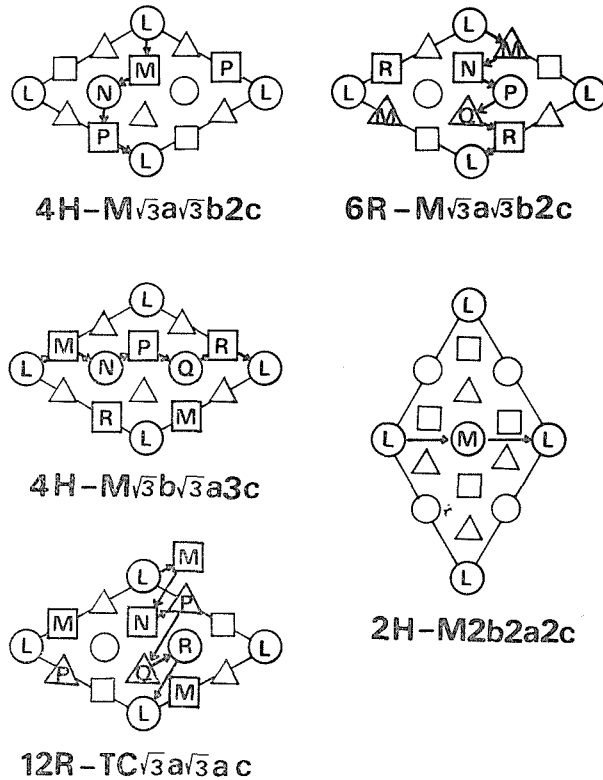


図23 空位を含むTi層内のTi位置のC面への投影. 比較のため単純六方格子を用いた.

図23に示した.

$Ti_{1+x}S_2$ には2章で述べられた多形現象の他に, Tiと空位の比率即ち組成に関係して規則配列による超構造が生じる現象のあることが見いだされ解析された. 4Hや12Rの多形は一度生成すると容易には多形間の転移は起らず還元や硫化によって組成を変化させれば各々 $Ti_{1.33}S_2$ や $Ti_{1.25}S_2$ を含む相当広い組成領域で存在し得る. それぞれが組成に応じて図13や図20の型の規則配列を起す傾向をもつ. 今までの研究ではBartram³⁾以外は規則配列による超構造については報告していず, 多くの総説等では硫化チタンの空位を含む層内ではTiと空位が無秩序に分布すると述べられているが, 実際には硫化クロム等と同じように規則配列をとる傾向は強い. 規則配列による超構造ができて格子にひずみができず擬六方格子を保つため粉末X線回折では見つけにくかったため知られていなかったのであろう.

参考文献

- 1) J. Kakinoki and Y. Komura, Acta Cryst. 19,

137 (1965); J. Kakinoki, Acta Cryst. 23, 875 (1967).

2) B.E. Warren Phys. Rev. 59, 693(1941); Prog. Met. Phys. 8, 147 (1959).

3) S.F. Bartram, 博士論文, Rutgers Univ., New Brunswick, N.J., U.S.A. 1958.

4) R. Moret, M. Huber and R. Comès, Phys. status solidi 38a, 695 (1976)

4.3 V-Ti-S系及びFe-V-S系化合物の中性子回折

4.3.1

遷移金属硫化物においては, その相関係を知る上にもまた磁性の研究の上からも, これらの化合物中における金属原子の配列状態を知ることが大切である. 特に金属が二種類となる三成分系においては, 二種類の金属原子が構造中のどの位置を占めるかが興味の対象になる. ところがこの金属が遷移金属の場合, 構造解析の過程においてその原子番号が近接しているので, 通常のX線の手法

法ではその識別が困難である。(Ti($Z=22$), V($Z=23$), Fe($Z=26$)).

ところで中性子に対する散乱能は隣接した原子でも大いに差がある場合があるので, これを利用して構造中の遷移金属原子の秩序状態を調べることとした. ($b_{Ti}=-0.34$, $b_V=-0.05$, $b_{Fe}=0.95$ (単位 10^{-12}cm)).

中性子源は東北大学理学部原子核理学研究施設(以下「核理研」と略称する)の300MeV電子リニアックのパルス中性子源を用い, TOF法による実験で得られたデータを解析した. 本パルス中性子源を使用したのは, この後, 筑波の高エネルギー物理学研究所のパルス中性子源(KENS)が稼働した場合の利用の準備という意味も含めている*.

V-Ti-S系で数試料, Fe-V-Sで FeV_2S_4 と Fe_2VS_4 の粉末試料を測定した. 測定器はいずれも核理研のH-6デバイ・シェラー型ディフラクトメータである.

4.3.2 $\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ の実験

V-Ti-S系のいくつかの試料のうちの一例として $\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ の場合を報告する. 合成法は2.4節に記されている. 粉末試料を上記ディフラクトメータに設置し, 検出器角度 $2\theta=30^\circ, 60^\circ$ 及び 145° で, 合計14.4時間中性子を照射してTOFの回折パターンを得た.

4.3.3 $\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ のプロファイル解析

この化合物は三方晶系で CdI_2 型構造を有し, 空間群は $P\bar{3}m1$, 格子定数は $a=3.3650(3)$, $c=5.7144(6)\text{\AA}$ である. 原子座標は表1で表わされたようであるとし, 温度因子は等方的で $B=1.0$ として, VとTiの分布に関するモデルI(秩序モデル)とモデルII(無秩序モデル)を立て, 最小二乗法によるプロファイルフィッティングでどちらのモデルが実験値とよく合うかを試みた. この方法についてはFe-V-S系の項に記す. これら二つのモデルによる結果を図1(a)(b)に示す.

$\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ はSに欠陥がないとすると $\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.6}\text{S}_2$ と書き表わせる. 金属原子のサイトには二種類あるので, これらにVとTiをどう分布させるかが秩序と無秩序の別となる. モデルIの秩

表1 $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ の原子パラメータ

原子	重み	x	y	z
(Ti, V) _I	1.0	0.0	0.0	0.0
(Ti, V) _{II}	0.2	0.0	0.0	0.5
S	2.0	0.3333	0.6667	0.25

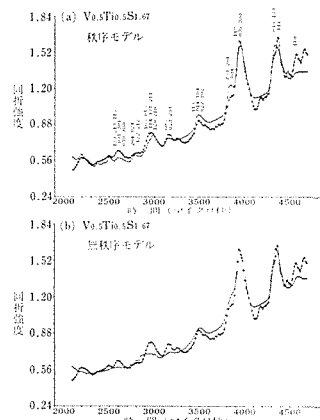


図1 $\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_{1.67}(=\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.6}\text{S}_{2.0})$ のプロファイル

(観測値(○—○—), 計算値(+++))

(a) 秩序モデル ($\text{V}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}$) $\text{V}_{0.2}\text{S}_{2.0}$

(b) 無秩序モデル ($(\text{V}, \text{Ti})_{1.0}(\text{V}, \text{Ti})_{0.2}\text{S}_{2.0}$)

序モデルは, サイトIに $\text{V}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}$ を, サイトIIに $\text{V}_{0.2}$ を配分するものであり, モデルIIの無秩序モデルというのは, VとTiの等分の割合でサイトIに1.0, サイトIIに0.2の重みで配分するものである.

これら二つの結果の図を比較してみると, どちらが特に良いかというのは難しい. 強いて言えば3000 μs 近傍のピークプロファイルの一致の様子がモデルIの方がやや良いようであるが断言は難しい. もう少し分解能の良い実験が望まれる.

4.3.4 FeV_2S_4 および Fe_2VS_4 の中性子回折¹⁾

(Fe, V) $_3\text{S}_4$ の層構造において, 金属が満たされた層にはVが先ず占める傾向にあり, Feは空孔を有する層に入りやすい傾向にあると言われているが, これをX線的に直接に実証するのは難しいので, 中性子散乱能の差を利用して解析することを意図し, FeV_2S_4 及び Fe_2VS_4 の試料について実験を行った.

4.3.4.1 FeV_2S_4 の実験

FeV_2S_4 は単斜晶系, 空間群は $I2/m-C_{2h}^3$ (既

* 本報告書執筆時点においてKENSは既に稼働している.

約格子でC2/m), 格子定数は $a=5.872(2)$, $b=3.300(1)$, $c=11.294(6)\text{\AA}$, $\beta=92.12(2)^\circ$ である. 中性子回折に用いた粉末試料の量は $7.8\text{mm}\phi\times 50\text{mm}$, 中性子束照射の時間は計約24時間であった. 補正のためのバナジウムの棒とバックグラウンドのデータもとった. 後の解析に用いたデータは回折角 $2\theta=145.0^\circ$ で得られたものである. 飛行長は 560.0cm 時間幅は $16\sim 8192\mu\text{s}$ である.

4.3.4.2 Fe₂VS₄の実験

晶系, 空間群は上と同じ. 格子定数は $a=5.848(3)$, $b=3.301(1)$, $c=11.041(10)\text{\AA}$, $\beta=92.36(3)^\circ$ である. 粉末試料の量は $7.8\text{mm}\phi\times 65\text{mm}$ である. 照射時間の合計は16.7時間であった. バナジウムとバックグラウンドのデータも収集した. 後の解析に使用したデータは $2\theta=37.2^\circ$ からのものである. 飛行長は 585.3cm , 時間幅は $8\sim 4096\mu\text{s}$ である.

4.3.5 プロファイルフィッティングの方法

上の実験で得られたTOF粉末回折パターンをRietveldの方法²⁾に準拠した最小二乗法でパターンフィッティングを行った. モデル計算に用いた原子座標はV₃S₄の座標(表2)³⁾からとった. フィッティングパラメータはWindsor & Sinclairの論文⁴⁾のそれらを少し修正したものを用いている.

表2 FeV₂S₄とFe₂VS₄の原子パラメータ

原子	重み	x	y	z
M(1)*	0.5	0.0	0.0	0.0
M(2)*	1.0	0.54113(13)	0.5	0.24362(10)
S(1)	1.0	0.33862(24)	0.0	0.36289(13)
S(2)	1.0	0.66359(25)	0.0	0.11246(13)

* M(1): 金属と空孔が存在する層における金属原子位置

M(2): 金属で満たされた層における金属原子位置

最小二乗法は次の式(1)を最小にするようにされる.

$$F = \sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \quad (1)$$

ここで $y_i(\text{obs})$ 及び $y_i(\text{calc})$ はそれぞれ i 番目のチャンネルの強度の実験値及び計算値である. w_i は重みの因子である. 各指数のピークプロファイルは三つの部分から成り立っているとする(図2).

第I部: $t_\ell - 0.6 \times SF(\ell) < t_i < t_\ell$

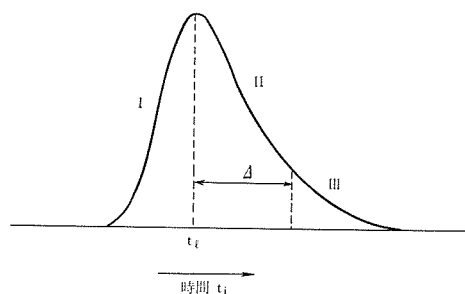


図2 計算に用いた一つの反射のプロファイル

I. 鋭くしたガウス曲線

II. ガウス曲線

III. 指数関数曲線

$$F_i = f(\ell) \cdot \exp\left[-\frac{G \cdot (t_\ell - t_i)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2)$$

第II部: $t_\ell < t_i < t_\ell + \Delta$

$$F_i = f(\ell) \cdot \exp\left[-\frac{(t_\ell - t_i)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3)$$

第III部: $t_\ell + \Delta < t_i < t_\ell + 1.8 \times SF(\ell)$

$$F_i = f(\ell) \cdot \exp[\tau_D(t_\ell - t_i)] \cdot \exp\left[\frac{\tau_D^2 \cdot \sigma^2}{2}\right] \quad (4)$$

と表わせる. ここで t_i : i 番目のチャンネルの時間, t_ℓ : 第 ℓ 番目の反射を起す時間, $SF(\ell)$: 半値幅の2倍の量, $f(\ell)$: 第 ℓ 番目の反射の構造因子, σ : $f(\ell)$ の標準偏差, G : Gauss関数を非対称にするための係数, Δ : t_ℓ より変曲点までの時間, τ_D : Δ/σ^2 , F_i : i 番目のチャンネルの強度, である.

この場合, 用いた変数は16個($P(i)$: $i=1\sim 16$)あり, それぞれの意味は次の通りである.

$P(1)$: 始点の遅延時間

$$t_i = P(1) + \text{channel number} \times \text{channel width} \quad (5)$$

$P(2)$, $P(3)$: 第II部の領域を決めるパラメータ

$$\Delta = [P(2) \times (\sin\theta/\lambda)^2 + P(3)] \times \sigma^2 \quad (6)$$

$P(4)$, $P(5)$: 第I部のGauss関数に乗ずる係数

$$G = [P(4) - P(5) \times (\sin\theta/\lambda)^2]^2 \quad (7)$$

$P(6)$, $P(7)$, $P(8)$: バックグラウンドを規定する二次関数の係数

$$BG = P(6) \times (\sin\theta/\lambda)^2 + P(7) \times (\sin\theta/\lambda) + P(8) \quad (8)$$

$P(9)$, $P(10)$: 半値幅を規定するパラメータ

$$FWHM = [P(9) - P(10) \times (\sin\theta/\lambda)^2] \times \lambda \quad (9)$$

$P(11)$: ある指数の強度全体に乗ずるパラメータ

$$F'_\ell = P(11) \times F_\ell \quad (10)$$

$P(12)$: 各チャンネルの強度に乗ずるパラメータ

$$F'_i = P(12) \times F_i \quad (11)$$

$P(13), P(14), P(15), P(16)$: 各原子位置の重み

$$F(hk\ell) = P(13) \times \sum_{n=1}^N b_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)], \text{ etc.} \quad (12)$$

以上のパラメータを用いてプロファイルフィッティングを行った。

4.3.6 FeV_2S_4 の結果の考察

時間幅4176から7360 μs までを解析に用いた。結果を図3(a)(b)に示す。図3に見られるように指数 $\bar{2}02, \bar{1}12, 202, 112$ が特に金属の秩序性による影響を受け、強度が変化する。図3(a)は、すべてのV原子が金属が満たされている層に入り、Fe原

子はすべて空孔のある層に入るというモデルIに基づいている(秩序モデル)。また一方(b)は、すべての金属原子位置に $\text{Fe}_{1/3}\text{V}_{2/3}$ が統計的に入るモデルII(無秩序モデル)に基づいている。これらによるパターンを比較してみると、モデルIの場合には上記の四つの指数のピークの一致度が非常

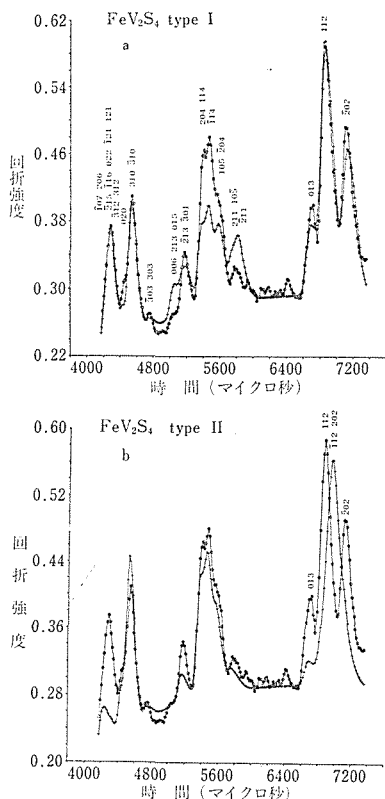


図3 FeV_2S_4 のプロファイル(観測値(○—○—○), 計算値(+ + +))

- (a) Fe原子が空孔を含む層に、V原子が金属で満たされた層に存在
- (b) $\text{Fe}_{1/3}\text{V}_{2/3}$ 原子が空孔を含む層にも、金属で満たされた層にも存在

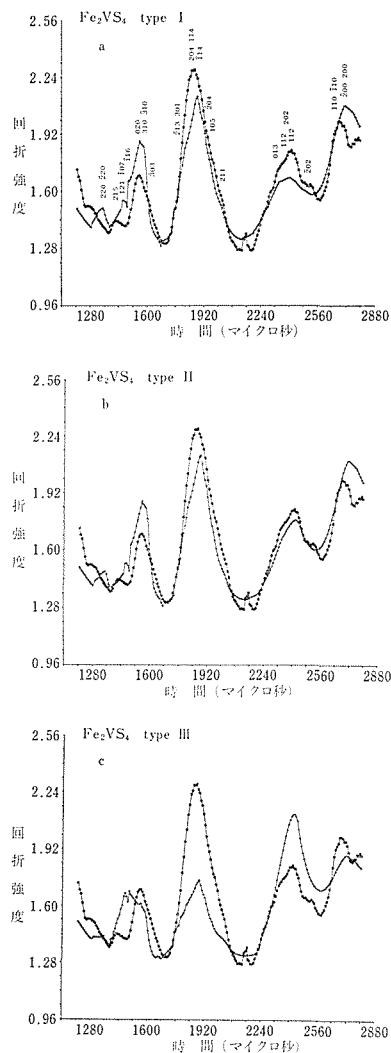


図4 Fe_2VS_4 のプロファイル(観測値(○—○—○), 計算値(+ + +))

- (a) Fe原子が空孔を含む層に、 $\text{Fe}_{1/2}\text{V}_{1/2}$ 原子が金属で満たされた層に存在
- (b) $\text{Fe}_{2/3}\text{V}_{1/3}$ 原子が空孔を含む層にも、金属で満たされた層にも存在
- (c) V原子が空孔を含む層に、Fe原子が金属で満たされた層に存在

に良いのかかわらず、モデルⅡの場合は、計算値によると202と112のピークはほとんど消失し、112と202が重なったピークが非常に顕著になる。ここの4つの指数のピークの様相で、定性的ではあるが、この結晶においては、秩序的なモデルⅠがよいと言える。

4.3.7 Fe_2VS_4 の結果の考察

時間幅 1208 から 2800 μs のデータを解析に用いた。モデルとしては次の三つを考えた。モデルⅠ：空孔が存在する層には Fe 原子が入り、金属で満たされた層には $\text{Fe}_{1/2}\text{V}_{1/2}$ が統計的に入る。モデルⅡ：すべての金属位置に $\text{Fe}_{2/3}\text{V}_{1/3}$ 原子が統計的に入る。モデルⅢ：金属で満たされた層に Fe 原子が入り、空孔の存在する層に V 原子が入る。

この三つのモデルで計算した結果を図 4 (a)(b)(c) に示す。ここで見られるようにモデルⅢの場合の一致が悪いことは歴然としているが、モデルⅠとⅡの場合の差はあまりはっきりしていない。実験条件を改善した再実験が必要である。

参 考 文 献

- 1) I. Kawada and H. Wada: Physica 105B, 223 (1981)
- 2) H.M. Rietveld: J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)
- 3) I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki and M. Nakahira: J. Solid State Chem. 15, 246 (1975)
- 4) C.G. Windsor and R.N. Sinclair: Acta Cryst. A32, 395 (1976).

4.4 Ti-S系化合物の構造とラマン散乱

2.1 節において述べられたように、Ti-S 系の TiS から TiS_2 までの組成領域には、TiS, Ti_8S_9 , Ti_4S_5 , Ti_3S_4 , Ti_2S_3 , Ti_5S_8 , TiS_2 等の種々の相が存在している事が知られている。これらの相の構造は全て硫黄原子の最密充填層を基本にした層状構造である。すなわち、この系の両端の組成の化合物 TiS 及び TiS_2 は各々 NiAs 型及び CdI_2 型構造で、いずれも硫黄層は六方最密充填構造であるが、中間の組成のものにおいては、基本構造は六方あるいは立方最密充填の硫黄層がより複雑に積み重なったものである。チタン原子は常に硫黄の最密層の間の八面体位置を占め、硫黄原子の層の間にチタン原子の層が形成される。これらのチタン原子層については、 TiS_x ($1.4 < x < 2$) の組成

領域においては、一層おきに、八面体位置の全てがチタンで満たされた層と、その一部のみがチタンで満たされた層とが交互に並んだ構造をもっており、 $\text{TiS}_{2.00}$ では一部のみ満たされた層は全て空位のみになる。この組成領域のうち、 TiS_2 相 ($\text{TiS}_{1.81} \sim \text{TiS}_{2.00}$) では 2H 型 (Ramsdell の記号による) 構造のみが存在するが、 $\text{TiS}_{1.5} \sim \text{TiS}_{1.7}$ 付近の組成においては、2H, 4H, 12R 等の多形が存在する事が明らかになってきた。一方 TiS に近い組成領域では、一層おきに満たされた金属層と空位のある金属層が交互に並んだ構造は成り立たなくなる。このような Ti-S 系の組成、構造に関連して、一連のチタン硫化物についてラマン散乱の測定を行い、スペクトルの組成及び構造による変化、Ti-S 結合の性質等に関する知見を得た。以下、まずこれら一連のチタン硫化物の両端の組成の化合物である TiS_2 及び TiS について、次に中間の組成の化合物について述べる。

4.4.1 TiS_2 と TiS

TiS_2 は CdI_2 型の構造で空間群は $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3) である。この結晶構造から、予想される光学活性格子振動は、対称性により $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ と分類され、このうち、 A_{1g} と E_g の対称を持つ 2 個のモードがラマン散乱に活性になる。実際 TiS_2 相の化合物のラマンスペクトルには、2 本のピークが観測されるが、これらは室温で、 $\text{TiS}_{1.99}$ では 335cm^{-1} 及び 233cm^{-1} であり、 $\text{TiS}_{1.88}$ では 334cm^{-1} 及び 228cm^{-1} である。液体窒素温度においては、いずれのピークも約 5cm^{-1} ほど高波数にシフトする。図 1 に $\text{TiS}_{1.88}$ の液体窒素温度におけるラマンスペクトルを示した。 $\text{TiS}_{1.99}$ のスペクトル

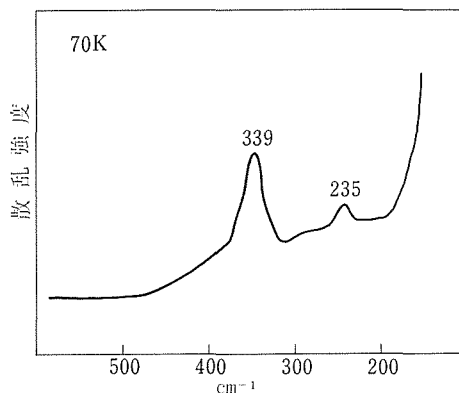


図 1 $\text{TiS}_{1.88}$ のラマンスペクトル

もほぼ同様であるが、高波数側のピークが低波数側のものに比較して相対的に強くなっている。観測される2本のピークのうち、高波数側のピーク ($\text{TiS}_{1.99}$ の 335cm^{-1}) が A_{1g} 、低波数側のピーク ($\text{TiS}_{1.99}$ の 233cm^{-1}) が E_g モードに帰属される¹⁾。いま、 Ti-S (2.43\AA) と S-S ($3.40\sim 3.47\text{\AA}$) という2種類の原子間の相互作用のみを考えた簡単なモデルによって、光学活性格子振動数を計算すると、これらの相互作用に対応した2個の力の定数が各々 $K(\text{TiS})=0.70\text{md/\AA}$ 及び $K(\text{SS})=0.085\text{md/\AA}$ のとき、 A_{1g} 及び E_g モードの実測値と計算値はよく一致する。 TiS_2 の光学活性格子振動モードは図2に示したようになるが、この図に示されているように、 A_{1g} モードは c 軸方向に硫黄原子が振動し、 TiS_2 層の厚さが変化するモードであり、 E_g モードは層に平行に硫黄原子が振動するモードである。 TiS_2 の電気的な性質は、 TiS_2 相内の組成の違いによってかなり変化する事が報告されている^{2),3)}。これに対応したプラズマ振動数の変化も赤外反射スペクトルにあらわれている²⁾が、上述したように、ラマン活性な光学活性格子振動数には、その影響はみられない。

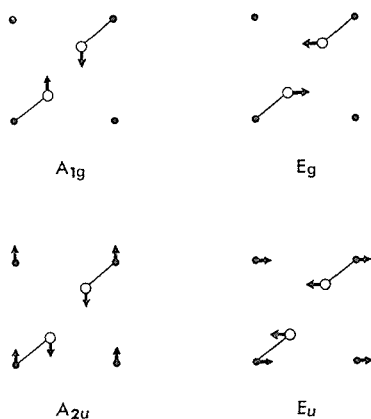


図2 TiS_2 の光学活性格子振動モード。白丸は硫黄原子，黒丸はチタン原子を表わす。

TiS は NiAs 型構造を持ち、空間群は $P6_3mmc$ (D_{6h}^{44}) である。光学活性格子振動は、 $B_{1g}+E_{2g}+A_{2u}+B_{2u}+E_{1u}+E_{2u}$ のように分類され、このうち、 E_{2g} モードのみがラマン活性になる。 $\text{TiS}_{1.00}$ の室温でのラマンスペクトルには 220cm^{-1} 付近に幅広いピークが観測される。 TiS_2 の場合と同様な簡単なモデルで振動数を計算すると、 $K(\text{TiS})=0.52$

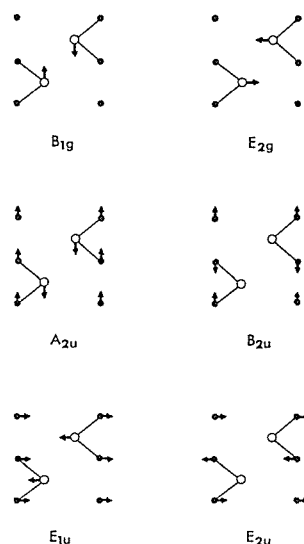


図3 TiS の光学活性格子振動モード。白丸は硫黄原子，黒丸はチタン原子を表わす。

md/\AA のとき E_{2g} モードの実測値と計算値がよくあう。この $K(\text{TiS})$ の値は、 TiS_2 のそれと比較して小さくなっており、 TiS の Ti-S 結合が TiS_2 のそれに比較して弱い事を示していると考えられるが、 Ti-S の結合距離も TiS では 2.48\AA で TiS_2 の 2.43\AA より長い。 TiS の光学活性格子振動モードを図3に示したが、ラマン活性な E_{2g} モードは TiS_2 の E_g モードに似て、 c 軸に垂直方向に硫黄原子が振動するモードであり、両者の振動数もほぼ同じである。

4.4.2 中間組成のチタン硫化物

TiS_2 相と TiS 相の中間の組成のチタン硫化物については、空位のある金属層への Ti 原子の入り方、いくつか存在する多形等に関する情報が、そのラマンスペクトルに反映されると考えられる。

$\text{TiS}_{1.7}$ 付近の組成においては 2H , 4H , 12R 等の多形が存在する事が知られている。これら多形の違いが、ラマンスペクトルに与える影響を調べるため、仮想的なモデルである“ 4H-TiS_2 ”及び“ 12R-TiS_2 ”を考え、各々について結晶の対称性から光学活性格子振動を分類してみる。“ 4H-TiS_2 ”は $P6_3mc$ (C_{6v}^{44}) の空間群を持ち、 STiS_2 層がくり返し単位になる。光学活性格子振動は、 $2A_1+3B_1+2E_1+3E_2$ となるが、このうち A_1 , E_1 , E_2 の対称を持つ計7個のモードがラマン活性になる。また“ 12R-TiS_2 ”は $R\bar{3}m$ (D_{3d}^{52}) の空間群を持ち、

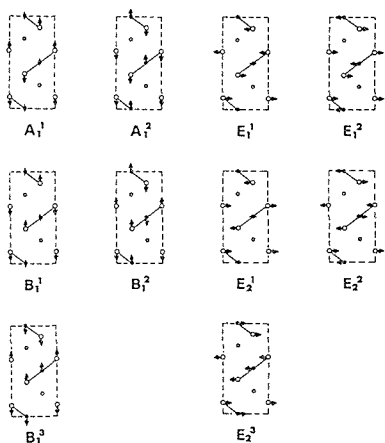


図4 “4H-TiS₂”の光学活性格子振動モード. 大きな白丸は硫黄原子, 黒丸はチタン原子, 小さな白丸は層間の八面体位置を表わす.

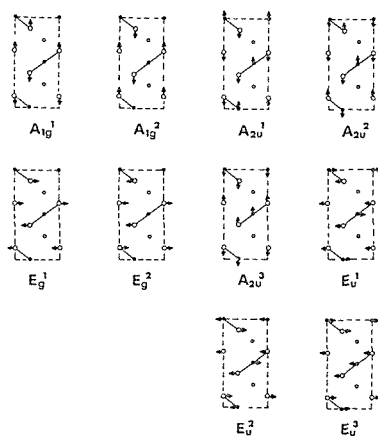


図5 “12R-TiS₂”の光学活性格子振動モード. 大きな白丸は硫黄原子, 黒丸はチタン原子, 小さな白丸は層間の八面体位置を表わす.

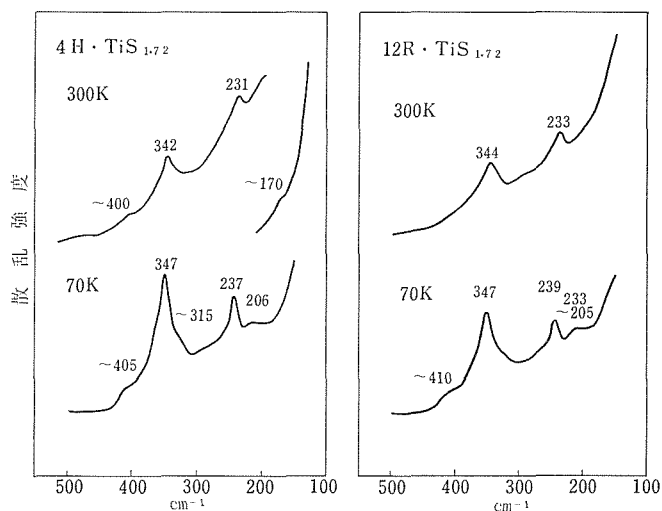
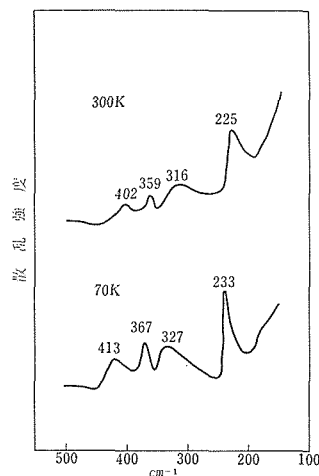


図6 4H-TiS_{1.72}及び12R-TiS_{1.72}のラマンスペクトル.

基本的な層のくり返し単位は, 4H型の場合と同じでSTiS 2層である. 光学活性格子振動は, $2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$ となり, このうち2個の A_{1g} 及び2個の E_g の計4個のモードがラマン活性になる. 図4, 図5に“4H-TiS₂”及び“12R-TiS₂”の光学活性格子振動モードを示した. これらの多形の振動モードと2H-TiS₂のそれとの関係調べてみると, 4H型については, その因子群(C_{6v})は2H型のそれ(D_{3d})と異り, 両者のモードの間に対称性からは単純な対応はつかないが, 振動型を比較してみると, ラマン活性モードに関しては,

2H型の A_{1g} モードが4H型の A_1 モードに, 2H型の E_g モードが4H型の E_1 及び E_2 モードに対応するほか, 4H型構造が対称中心を持たないために2H型では赤外スペクトルにのみ活性であった A_{2u} 及び E_u モードに対応するモードのあるものが, 4H型ではラマン活性になる. また更にSTiS層全体が層に平行に互に振動するモードもラマン活性になる事が予想される. 一方12R型については, その因子群(D_{3d})は2H型のそれと同じであり, ラマン活性モード($2A_{1g}$ 及び $2E_g$)は2H型の A_{1g} 及び E_g モードが各々2本に分裂したものであると考

えられる。実際に $\text{TiS}_{1.72}$ の組成の試料について測定したラマンスペクトルを図6に示した。これらの試料は、 TiS_2 相のものではないが、そのスペクトルは以下に述べるように、空位のある金属層に入る Ti 原子による影響を除けば、上述した仮想的なモデルに基いて考察する事ができる。また、これらの試料については、空位のある金属層に入った Ti 原子の長距離的な規則配列はない事が、X線回折、電子線回折の結果から知られている。 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ のスペクトルについてみると、室温のものでは、 342cm^{-1} 及び 231cm^{-1} にはっきりしたピークが観測されるほか、 400cm^{-1} 及び 170cm^{-1} にも弱いピークがみられる。液体窒素温度においては、 231cm^{-1} 、 342cm^{-1} 及び 400cm^{-1} のピークはやや高波数にシフトし、 315cm^{-1} 付近及び 206cm^{-1} 付近にピークが認められる。このうち 342cm^{-1} のピークは 2H 型の A_{1g} モードに対応しており、 4H 型の A_1 モードのひとつ (A_1^1) に帰属される。 231cm^{-1} のものは 2H 型の E_g モードに対応し、 4H 型では2本に分裂し、 E_1^1 及び E_2^1 モードになると予想されるが、実際には分裂が実測されていないと考えられる。 400cm^{-1} のブロードなピークは 2H 型では赤外スペクトルにのみ活性であったモードが、 4H 型でラマン活性になったものとして、 A_1^2 モードに帰属されると考えられる。この A_1^2 モードに対応する 2H 型のモードは A_{2u} モードである。これは、赤外スペクトルでは伝導電子によるピークにかくされて実測されていないが、仮想的なモデルである“ 4H-TiS_2 ”と同じ構造の 4H 型 PbI_2 のラマンスペクトルの解析結果と対比させても妥当と考えられる⁴⁾。 400cm^{-1} 付近の幅広いピークは図6にみられるように、 12R 型のスペクトルの液体窒素温度のものにも認められ、また図1の $\text{TiS}_{1.88}$ のそれにもわずかに認められる事から、 TiS_2 では空位のみである金属層に Ti 原子が入る事によってもこのあたりにピークがあらわれると考えられる。 170cm^{-1} 付近の弱いピークは、 2H-TiS_2 の赤外活性モードである E_u 対称の TO モードの振動数が 175cm^{-1} である事⁵⁾ から、 4H 型の E_1^2 モード及び E_2^2 モードに帰属されると考えられる。 315cm^{-1} 及び 206cm^{-1} のピークは 12R 型のスペクトルにも観測されており空位のある金属層に入った Ti 原子によるものであろう。層全体が互に振動するモードは 170cm^{-1} よりさらに低

図7 $4\text{H-TiS}_{1.30}$ のラマンスペクトル

波数であると予想されるが、レーリー散乱のピークと重って観測されていない。 $12\text{R-TiS}_{1.72}$ のスペクトルには、図6に示したように、室温で2本のピークが 344cm^{-1} 及び 233cm^{-1} に観測される。液体窒素温度では、このうち低波数側のピークが2本に分裂する。これからみて 344cm^{-1} のピークは本来2本に分裂するはずのものが重なっているものとして A_{1g}^1 及び A_{2g}^2 モードに、低波数側の液体窒素温度で2本に分裂するものは、各々 E_g^1 及び E_g^2 モードに帰属される。 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ 及び $12\text{R-TiS}_{1.72}$ のいずれの場合も 340cm^{-1} 付近のピークは 2H 型の A_{1g} モードに対応するものであるが、前に述べた TiS_2 相の 2H 型の A_{1g} モードの波数より約 10cm^{-1} 程高波数側に観測されており、これも層間に Ti 原子が入った影響と考えられる。

$4\text{H-TiS}_{1.30}$ のラマンスペクトルは、図7に示したようになるが、室温及び液体窒素温度で測定されたスペクトルのいずれにも、4本のピークが観測される。この試料の構造は、 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ のそれと基本的には同じであり、測定されたラマンスペクトルも、 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ のその延長として考える事ができる。室温のスペクトルの 225 、 359 及び 402cm^{-1} のピークは各々 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ の 231 、 342 及び 400cm^{-1} に対応すると考えられる。また、 316cm^{-1} のピークは、 $4\text{H-TiS}_{1.72}$ の液体窒素温度でのスペクトルにみられる 315cm^{-1} 付近のラマン線に対応すると考えられ、このピークが、空位のある金属層に Ti 原子が入ったために生じた事を示し

ている。前述したように、空位のある金属層に Ti 原子が入る効果は、 400cm^{-1} 付近のバンドの出現とも関係すると考えられるが、 $\text{TiS}_{1.72}$ から $\text{TiS}_{1.30}$ となって空位のある金属層に入る Ti 原子が増加するにつれて、 400cm^{-1} 付近のピークも強くなっている。

以上述べたように、 TiS_2 から TiS に至る組成の変化に対応するラマンスペクトルの変化はほぼ連続的である。すなわち、 TiS_2 においては、層に垂直方向の振動である A_{1g} モードと平行方向の振動である E_g モードに対応するピークが2個ラマンスペクトルに観測される。この2個のラマンピークは、 $\text{TiS}_{1.72}$ 、 $\text{TiS}_{1.30}$ の組成においても観測されるが、Ti 原子の量が相対的に多くなるにつれて、 A_{1g} モードに対応するピークは弱くなり、 TiS においては、 E_g モードに相当するピーク (TiS の E_{2g} モード) のみが観測される。このモードの振動数は、 TiS_2 から TiS の組成に近付くにつれて低波数にシフトするが、この傾向は硫黄の組成比が減少するにつれて Ti-S 結合が弱くなる事に対応している。

参 考 文 献

- 1) T.J. Wieting and J.L. Verble, "Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures" (Eds. J.L. Wieting and M. Schlüter) p. 321 (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland 1979)
- 2) P.C. Klipstein, A.G. Bagnall, W.Y. Liang, E. A. Marseglia and R.H. Friend. J. Phys. C: Solid State Phys., 14, 4067 (1981)
- 3) C.A. Kukkonen, W.J. Kaiser, E.M. Logothetis, B.J. Blumenstock, P.A. Schroeder, S.P. Faile, R. Colella and J. Gambold, Phys. Rev. B24, 1691 (1981)
- 4) W.M. Sears, M.L. Klein and J.A. Morrison. Phys. Rev. B19, 3305 (1979).
- 5) G. Lucovsky, W.Y. Liang. R.M. White and K. P. Pisharody, Solid State Commun. 19, 303 (1976)

4.5 Fe-V-S 系化合物のラマン分光法による研究

2.2節に述べられているように、 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ と表示される化合物は $x=0$ から $x=2$ の組成領域において、 V_3S_4 と同じ結晶構造を持つ固溶体として存在する。 V_3S_4 の結晶構造は歪んだ NiAs 型構造と考えられ、満たされた金属層と空位のある金属

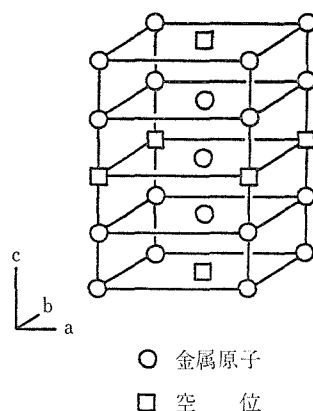


図1 V_3S_4 型構造における金属層の配列

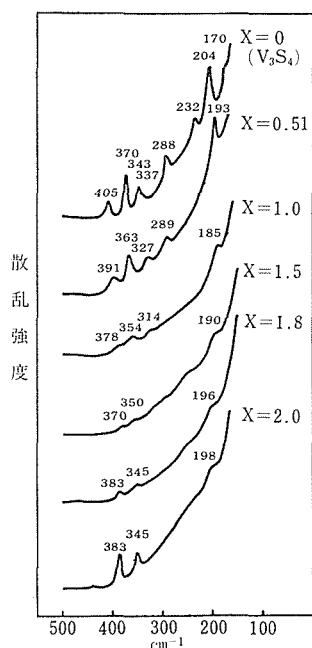
層が、ほぼ六方最密充填構造をとる硫黄の層の間に交互に入った構造である。図1にその構造の大略を示した。固溶体 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ においては、 x の値が増加するにつれて、V原子はFe原子によって置換されるが、Fe原子が入るサイトについては、磁気測定^{1),2)}あるいは中性子回折による研究が報告されている。磁気測定の結果によれば、 FeV_2S_4 においては、Fe原子は空位のある金属層に入るとされている。また、粉末試料についての中性子回折の結果³⁾によれば、 FeV_2S_4 におけるFe原子の分布については、磁気測定の結果と同じであり、 Fe_2VS_4 については、空位のある金属層のV原子は全てFe原子で置換され、満たされた金属層のV原子のサイトの半分以上をFe原子が置換するとされている。また、メスbauer効果の測定結果も、 Fe_2VS_4 におけるFe原子の分布に関しては、中性子回折の結果を支持している。このような研究結果に関連して、 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 固溶体における陽イオン分布、金属-金属結合についての知見を得るために、ラマン分光法を用いて、 V_3S_4 から Fe_2VS_4 の間のいくつかの組成の固溶体について研究を行った⁴⁾。以下、まず4.5.1項で V_3S_4 について、次に4.5.2項で $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ 固溶体について得られた結果を述べる。なお測定に使用した試料は、2.2節に述べられた方法によって合成されたものである。

4.5.1 V_3S_4

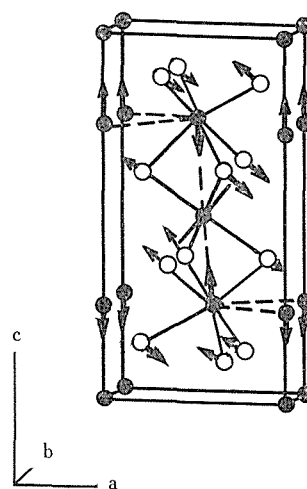
V_3S_4 の結晶構造は単斜晶系の空間群 $I2/m(C_{2h}^3)$ の対称を持ち、ブラベ単位格子には7原子 (V_3S_4) が含まれる。この結晶構造からは、9個の格子振

表1 V_3S_4 のラマン散乱の実測値(cm^{-1})と計算値(cm^{-1})

実測値		計算値	
300K	70K	A_g	B_g
400	405	398	
366	370	365	
334	{ 343 337 }	337	342
280	288	287	
			265
225	232	230	
187	204	183	
	170		166

図2 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ の70Kにおけるラマンスペクトル

動モード ($6A_g + 3B_g$) がラマン活性になる事が予想されるが、このうち A_g モードは ac 面に平行、 B_g モードは ac 面に垂直な振動である (図1を参照の事)。実際に70K及び300Kで測定された振動数を表1に、また、70Kで実測されたラマンスペクトルを、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ 固溶体のそれと共に図2に示した。300Kのスペクトルには 500cm^{-1} 以下の波数領域に6本のラマンバンドが観測されるが、70Kではこのうちややブロードな 334cm^{-1} のバンドが 343cm^{-1} と 337cm^{-1} に分裂する。更に70Kにおい

図3 V_3S_4 のV-V伸縮振動。白丸は硫黄原子、黒丸はバナジウム原子を表す。

ては、 170cm^{-1} 付近に弱いバンドが観測される。300Kで、400, 366, 280, 225 及び 187cm^{-1} に観測されたラマンバンドは、70Kでは各々高波数にシフトするが、このうち、 187cm^{-1} のバンドのシフトは、300Kと70Kの間で 17cm^{-1} であり、他のバンドのその2倍以上の大きさである。 V_3S_4 は歪んだ NiAs 型構造を持つが、第1系列の遷移金属カルコゲン化合物で NiAs 型構造を持つ化合物の安定性には、金属-金属結合の形成が寄与しているとされている。実際に V_3S_4 の場合には、満たされた金属層のV原子と空位のある金属層のそれとの間のV-V原子間距離が最も短く、 2.92\AA である。これはバナジウムの原子半径の2倍より8%長いだけであり、 d 電子によるバナジウム原子間の相互作用があると考えられる。一方金属原子間の相互作用に直接関係したモードの振動数については、 Ti_2O_3 の場合についてShin等⁵⁾ はその振動数が軸比 c/a の値によって大きく変る事を報告しているが、このような事実を考えあわせると、 V_3S_4 の 187cm^{-1} のバンドが温度変化に敏感、すなわち、格子定数の変化に敏感である事は、このバンドが V_3S_4 の V-V 結合に関係している事を予想させるものである。これを更に確かめるため、3種類の相互作用 (V-S, V-V, S-S) のみを考えた簡単なモデルにより、 V_3S_4 の光学活性格子振動の計算を行った。3種類の相互作用に対応する力の定数の値を各々 $K(\text{VS}) = 0.74\text{md}/\text{\AA}$ 、 $(d(\text{V-S}) = 2.33 - 2.49\text{\AA})$ 、 $K(\text{VV}) = 0.70\text{md}/\text{\AA}$ ($d(\text{V-}$

$V)=2.91-2.94\text{\AA}$ 及び $K(SS)=0.09\text{ md/\AA}$ ($d(S-S)=3.17-3.63\text{\AA}$) としたときの振動数の計算値は表1に示したようになるが、 B_g 対称の 265 cm^{-1} の計算値以外は、計算値は実測値と良く対応している。ここで用いた力の定数の値は $K(VS)$ 、 $K(SS)$ については前節に述べた TiS_2 の力の定数 $K(\text{TiS})$ 、 $K(SS)$ から、また $K(VV)$ については、金属-金属結合を持つ遷移金属化合物の金属-金属結合の力の定数から推定したものである。表1にみられるように、前述の 187 cm^{-1} のラマンバンドは最低波数の A_g モードに帰属される。このモードは図3に示したように、最短の $V-V$ 結合 (2.92\AA) が伸縮するモードであり、その振動数は満たされた金属層の V 原子と空位のある金属層のそれとの間の d 電子による相互作用を直接反映していると考えられる。この結果は前に述べた考察の結果と一致しており、また、 V_3S_4 における金属-金属相互作用が温度に敏感である事、すなわち格子定数の変化に敏感である事を示している。

$\text{V}_3\text{S}_4(\text{VS}_{1.33})$ の A_g モードに帰属される6個のラマン振動数の 70 K から 300 K までの温度変化を調べてみると、全てのモードの振動数は、高温になるにつれて低波数にシフトするが、そのうち最低波数の A_g モードを含めたいくつかのものについては、振動数を温度に対してプロットした曲線は 200 K 付近にわずかな異常を示す。図4に最低波数の A_g モードの振動数の温度依存性を示した。同じようなタイプのラマン振動数の変化は、 Ti_2O_3 の半導体-金属転移においても報告されている⁶⁾ (但し Ti_2O_3 の場合の方がはるかに顕著である)。したがってこの温度依存性の変化は V_3S_4 の何らかの相転移を現わしていると考えられるが、現在のところ他にこれについての報告はない。

以上定比の $\text{V}_3\text{S}_4(\text{VS}_{1.33})$ について述べたが、組成が変わるとラマンスペクトルも変化する。図5に $\text{VS}_{1.4}$ のラマンスペクトルを示したが、図2に示した $\text{VS}_{1.33}$ のスペクトルと比較すると全体的にピークがブロードになっている。図5に示した4本のピークのうち、 404 、 368 、 337 cm^{-1} のものについては、 $\text{VS}_{1.33}$ の場合と比較して振動数はほとんど変わっていないが、 $V-V$ 相互作用に関係していると考えられるピークは、 $\text{VS}_{1.33}$ では 204 cm^{-1} であるのに対し $\text{VS}_{1.4}$ では 194 cm^{-1} とかなり低波数に

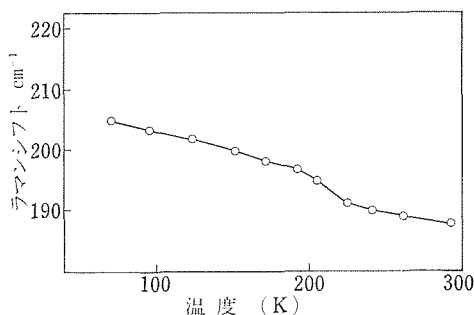


図4 V_3S_4 の $V-V$ 伸縮振動数の温度依存性

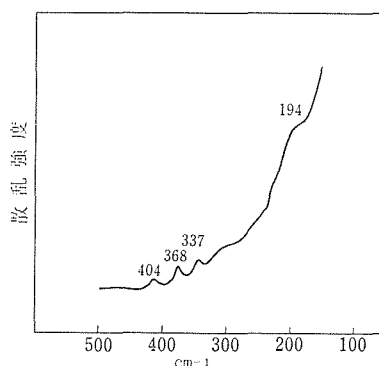


図5 $\text{VS}_{1.4}$ の 70 K におけるラマンスペクトル

シフトしており、 $\text{VS}_{1.4}$ における $V-V$ 相互作用は $\text{VS}_{1.33}$ のそれと比較してかなり弱くなっていると考えられる。また、この 194 cm^{-1} のバンドの振動数の温度依存性を調べてみると、その振動数-温度曲線は、 110 K 付近にわずかな異常を示す。 $\text{VS}_{1.4}$ の磁化率の測定結果、電気伝導度の測定結果も 110 K 付近に異常がある事を示しており⁷⁾、この温度付近に相転移点がある事を示していると考えられる。また $\text{VS}_{1.4}$ では、 $\text{VS}_{1.33}$ にみられた 200 K 付近の異常は認められなかった。

4.5.2 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ ($0 < x \leq 2$)

$\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ のラマンスペクトルは、組成 x の値によって図2に示したように変化する。各々の固溶体について、最も顕著な振動数の温度変化を示すのは 200 cm^{-1} 付近のバンドであるが、このバンドは V_3S_4 の最低波数の A_g モードに対応し、金属-金属結合が伸縮するモードに帰属される。 Fe と V の原子量はほぼ等しく、このモードの振動数に対する質量の効果は x によってほとんど変わらないとしてよい。したがって、このモードの実測振動

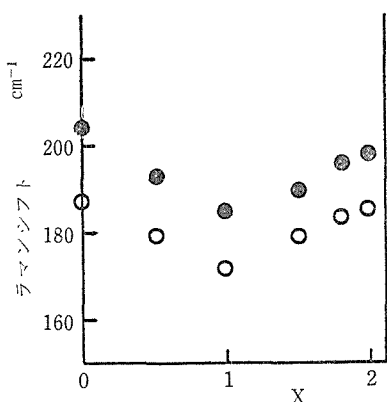


図6 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ の金属-金属伸縮振動数の組成(x)依存性. 白丸は300K, 黒丸は70Kにおける実測値を表わす.

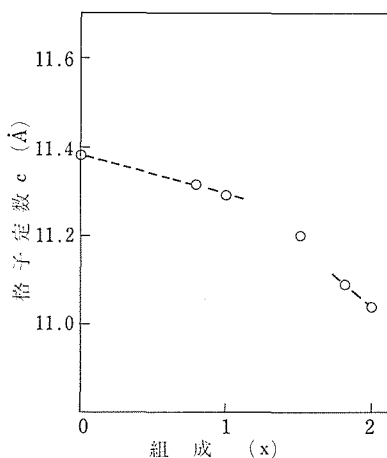


図7 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ の格子定数(c)の組成依存性

数が、満たされた金属層の金属原子と空位のある金属層のそれとの間の相互作用の強さを直接反映していると考えられる。300K及び70Kにおけるこのモードの振動数を組成 x に対してプロットしたものが図6である。70Kにおけるこのモードの振動数は、 $x=0$ と $x=1$ の間では、 x の増加と共に低波数にシフトするが、 $x=1$ と $x=2$ の間では、 x の増加と共に高波数にシフトする。300Kの実測値も同様なふるまいをする。

前述したように、 FeV_2S_4 と Fe_2VS_4 については、Fe原子が置換するV原子のサイトについていくつかの研究が行なわれた。これらの結果から、 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ でのFe原子の置換の仕方については、 $x=0$ から $x=1$ の組成領域では、Fe原

子は空位のある金属層のV原子を置換するが、 $x=1$ から $x=2$ の組成領域では、空位のある金属層はFe原子で占められ、満たされた金属層のV原子がFe原子で置換されるようになると考えられる。このような結果とラマン散乱の測定結果から、金属原子間の相互作用の組成による変化については、次のようにまとめる事ができる。すなわち $x=0$ から $x=1$ の組成領域においては、満たされた金属層の金属原子と空位のある金属層のそれとの相互作用は、空位のある金属層のV原子がFe原子で置換されるにつれて弱くなるが、 $x=1$ から $x=2$ の組成領域では、金属で満たされた層のV原子がFe原子で置換されるにつれて、再びこの相互作用は強くなる。一方 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ のメスバウアー効果及び磁気測定の結果によれば、 $x=1$ から $x=2$ の組成領域の固溶体は、 $x=0$ から $x=1$ の組成領域のそれと比較すると電子構造が変り金属原子間の相互作用が強くなると予想されているが、この結果は上述のラマン散乱の測定結果と一致している。また、満たされた金属層の金属原子と空位のある金属層のそれとの間の金属-金属結合方向にほぼ平行な c 軸の長さの組成による変化は、図7に示したようになるが、 $x=1$ から $x=2$ の組成領域において、 c の値は急激に小さくなっている。これはこの組成領域で c 軸方向の金属-金属原子間距離が短くなる事を示していると考えられ、ラマン散乱の測定結果と矛盾しない。

図2に示されているように、 450cm^{-1} から 210cm^{-1} の波数領域のラマンバンドは、 $x=0$ から $x=1$ の組成領域では、 x の増加と共にブロードになり、連続的に低波数にシフトする。 $x=1.5$ のスペクトルには、 245cm^{-1} 付近にブロードなバンドが現われる。更に $x=1.8$ 及び $x=2.0$ のスペクトルには、 $383, 345\text{cm}^{-1}$ のバンドが現われて、 x の増加と共に強くなる。このように、 $x=1$ と $x=1.5$ の組成の間で、スペクトルはやや不連続的に変化するが、これはFe原子が満たされた金属層に入りはじめる事に対応していると考えられる。また、 $383, 345\text{cm}^{-1}$ のバンドの挙動は、 $x=1.8, x=2.0$ の組成で、満たされた金属層に入ったFe原子が規則的に配列する事に対応しているとも考えられるが、この規則的な配列は、磁気測定の結果からも予想されている。

参 考 文 献

- 1) S. Muranaka and T. Takada, J. Solid State Chem. 14, 291 (1975).
- 2) B.L. Morris, V. Johnson, R.H. Plonvnick and A. Wold, J. Appl. Phys. 40, 1299 (1969).
- 3) I. Kawada and H. Wada, Physica 105B, 223 (1981).
- 4) M. Ishii, H. Wada, H. Nozaki and I. Kawada, Solid State Commun. 42, 605 (1982).
- 5) S.H. Shin, F. Pollak and P.M. Raccach, J. Solid State Chem. 12, 294 (1975).
- 6) S.H. Shin, R. L. Aggarwal, B. Lax and J. M. Honig, Phys. Rev. B9, 583 (1974).
- 7) H. Nozaki, Mat. Res. Bull. 16, 861 (1981).

5. 電氣的, 磁氣的性質の研究

5.1 Ti-V-S系における金属分布と磁性

5.1.1 TiS-TiS₂系とVS-VS₂系との相違点

以下に両系の結晶構造並びに磁氣的性質について比較を行う. チタニウム硫化物及びバナジウム硫化物は, 共に MS-MS₂ の広い組成範囲に亘って, NiAs 型に近い構造を持つ一連のほぼ連続な化合物群として存在するが, 互いに異なる結晶構造を持つ. その最も顕著な相違点は, 硫黄層の充填の仕方にある. すなわち, V-S 系は VS-VS₂ の組成範囲において, S は AB 型の六方最密充填構造を保持したまま, 金属空孔の規則配列に応じたいくつかの相が存在するが, Ti-S 系では既にみてきたように, 両端の TiS 及び TiS₂ を除いて, S のパッキングの仕方はもはや六方最密充填よりずれ, 組成に応じて種々の形態をとる. この両者の陰イオンの充填構造の相異は, NiAs 型構造に特有な面共有八面体-金属が占める八面体位置が *c* 軸方向では相互に面共有となっている一から生じる極めて近い金属間距離, すなわち強い金属間相互作用の両系における差異から生じるものであることを, Ti-V-S 混晶系の金属分布の解明を通じて実験的に明らかにすることが, この節の研究の目的の一つとなっている.

次に磁氣的性質の上では, Ti-S 系はパウリ常磁性体と考えられ, 硫黄との結合に参画しない *d* 電子は伝導電子となっており, Ti 原子は局在磁気モーメントを持たないと考えられる. 一方, V-S 系では後節にみる様に, 組成に応じて多様な磁性を示す. 両系の比較の上で特に強調すべき点は, 金属空孔の配位の仕方によって V 原子は局在磁気モーメントを持つようになる点である. (Ti, V)₃S₄ 系の混晶系において, 注目する金属欠陥層の V と面共有を行っている隣接八面体位置に, Ti が V と置き換って占めると, この金属欠陥層の V は局在磁気モーメントを持つに至るが, このことは上述の金属間相互作用を比較する上で興味ある現象である.

5.1.2 V_{1-x}Ti_xS_{1.40} 系における金属分布と磁

性¹⁾

V_{1-x}Ti_xS_{1.40} の両端の化合物のうち, TiS_{1.40} は相図(2.1, 図4)から判る様に 4*H*-Ti₂S₃ 相に属し, VS_{1.40} は V-S 系の典型物質の一つである V₃S₄ 相に属する. 硫黄層の充填の仕方は, 4*H*-Ti₂S₃ 型構造では ABAC 型, V₃S₄ 型構造では AB 型である. 金属空孔は両者とも一層置ききの金属層にあるが, 金属空孔を含む層内についてみると, V₃S₄ 相では全組成範囲で規則配列をとるのに対し, 4*H*-Ti₂S₃ 相では組成によって金属空孔の配列の仕方が異っている. TiS_{1.40} では層内では金属空孔は規則配列をしているが, この金属空孔の規則配列層の *c* 軸方向の積み重ねは, 2 章に述べられた様に長距離秩序配列をとらない. V₃S₄ 構造並びに 4*H*-Ti₂S₃ 構造の金属配列の様子を図1に示す(簡単に為

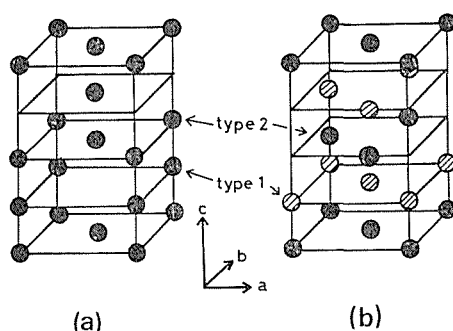


図1 V₃S₄型構造(a)及び4*H*-Ti₂S₃型構造(b)の金属配列

硫黄層は省略してある.). 図1-bの4*H*-Ti₂S₃構造の金属配列は, 後の議論の上で支障がないので, 層内の空孔配列は無秩序分布の場合を示してある. 図の両構造を通じて金属欠陥層の金属位置をM₁サイト, 満たされた金属層のそれをM₂サイトと呼ぶことにする.

図2(a-c)に, V_{1-x}Ti_xS_{1.40} の帯磁率の組成依存を示す. VS_{1.40} は図2(a-b)に見られるように, 低温において若干キュリーワイス的な温度依存を示す. 後節に述べるV-S系の磁性研究から, この物質は非局在的な *d* 電子を持つVに加えて,

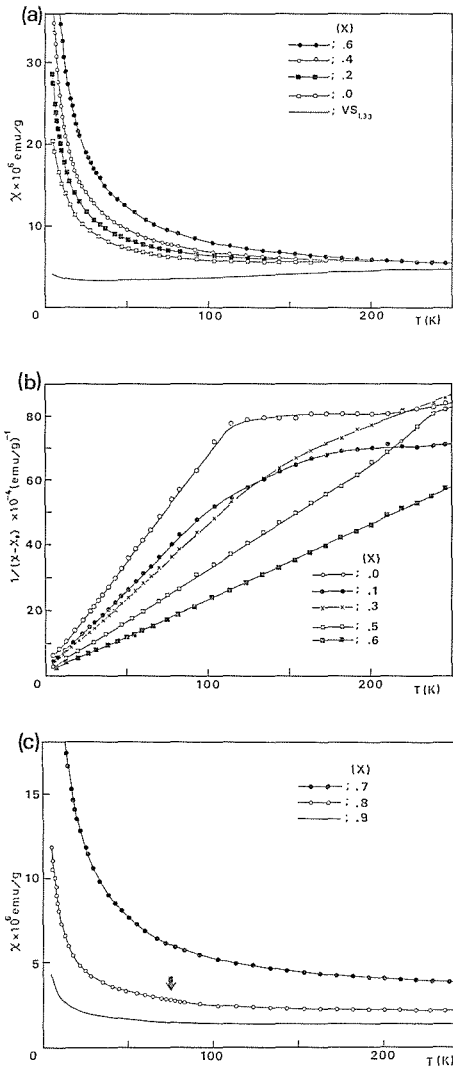


図2 (a-c) $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ 系の帯磁率の組成変化。
(a) V_3S_4 相の帯磁率 (b) V_3S_4 相の逆帯磁率
(c) $4H-Ti_2S_3$ 相並びに2相共存領域の帯磁率。

金属欠陥層のVのうち極く一部が局所的なd電子を持ち、この局所的なd電子が担う磁気モーメントが、キュリーワイス的な温度依存性に寄与していると考えられる。 V_3S_4 相の範囲で($0 \leq x \leq 0.6$, 2.4, 図1を見よ.), Tiの含量の増大と共に帯磁率は著しく温度依存性を増大させているが、更にxを増大させて2相共存領域($x \approx 0.7$)並びに $4H-Ti_2S_3$ 相領域($0.8 \leq x \leq 1.0$)では、Tiの含量と共にその温度依存性を減少させていることが注目される。これらの帯磁率を適当な温度範囲でキュリーワイス則の式 $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_P)$ に合わせ

表1 磁気的パラメータの組成依存性

X	$\chi_0 \times 10^6$ (emu/g)	$C \times 10^6$ (emu·K/g)	θ_P (K)	$\chi \times 10^6$ (emu/g)*
0	4.4	152	2.5	20.4
0.1	4.3	204	3.0	26.4
0.2	4.5	202	1.5	27.9
0.3	4.4	219	2.0	29.9
0.4	4.2	269	0.0	37.4
0.5	4.3	313	1.0	40.1
0.6	3.7 ₅	433	-1.0	42.1
0.7	2.8	249	0.0	34.0
0.8	2.2	57	0.0	12.3
0.9	1.4	16	1.0	4.4

* 帯磁率 at 5K. $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \theta_P}$

て得られる各パラメータを表1に示す。ここで χ_0 は温度に依存しない帯磁率の項、Cはキュリー定数、 θ_P は漸近キュリー温度を表わす。 χ_0 は、 V_3S_4 相ではほとんど組成依存を示さず、Tiによる置換によってバンド構造に大きな変化がないことを示している。 $4H-Ti_2S_3$ 相では、 χ_0 は半分以下に減少し、構造変化と対応してバンド構造の変化を反映している。漸近キュリー温度はほとんど無視できる程小さい。

キュリー定数の組成依存性は、極めて顕著な特徴を示している。図3に見られるように、キュリ

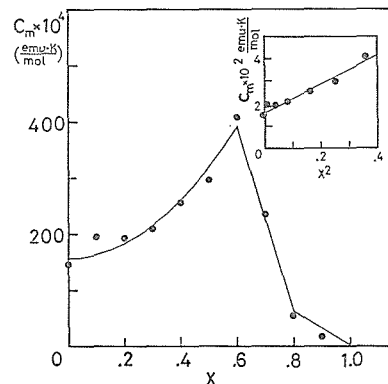


図3 キュリー定数の組成変化。黒丸は実験値、実線は計算値を示す。挿入図は、 V_3S_4 相のキュリー定数の x^2 依存性を示している。

一定数は $x = 0.6$ 近くの相境界において山を持ち、この前後で急激な変化を示している。このことは、 V_3S_4 相と Ti_2S_3 相とでは、キュリー定数の大きさに大きな差異があることを示している。も

し、このキュリー定数の組成変化を局在磁気モーメントのセンターの数の変化としてみるならば、 V_3S_4 相と Ti_2S_3 相とでは磁気的イオンの数に大きな差異があることになり、このことは両相の間で、TiとVとの相互の金属分布の仕方が大きく変化していることを示唆している。第2の特徴として、 V_3S_4 相の領域では、キュリー定数の組成依存は $C=ax^2+b$ というように、 x に対して2次的に増大していることである(図3の挿入図)。ここで b は $VS_{1.40}$ のキュリー定数に対応する。表1に掲げた5°Kにおける帯磁率の組成依存性は、これらのキュリー定数の組成依存性の特徴を、よく再現しているように見える。

次に $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ のNMRについてみてみよう。この系の ^{51}V 核のNMRは、10.5MHz、1kG掃引のもとで、室温において行われた。 $VS_{1.40}$ のNMR吸収は図4(a)に示されるように、遍歴的な d

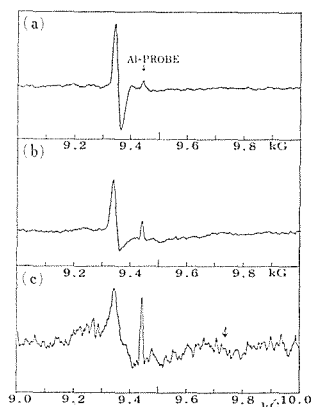


図4 $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ 系のNMR吸収の組成変化。10.5MHz、1kG掃引で室温で測定された。中央の大きな吸収は ^{51}V 核によるものである。組成は、(a) $x=0.0$ 、(b) $x=0.3$ 、(c) $x=0.6$ である。(c)の↓印は局在磁気モーメントを持つVの吸収位置に対応する。

電子を持つ M_1 及び M_2 サイトの ^{51}V 核から生ずる一本の幅広い吸収が観測された。局在磁気モーメントを持たない化学量論的な V_3S_4 ($VS_{1.33}$)では、吸収はシャープであって M_1 及び M_2 サイトに対応する2本の吸収は分離されるが、 $VS_{1.40}$ でみられる吸収の幅の広がりには局在磁気モーメントが及ぼす双極子磁場から生じていると考えられる。図4(a-c)に、Ti含量を増大させた時のNMR吸収の組

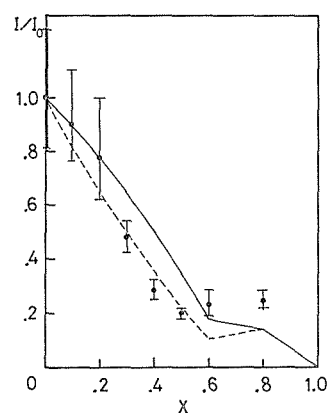


図5 NMR吸収の相対強度の組成変化。実線及び破線は、それぞれ計算値の組成変化を示す。

成変化を示す。これらの吸収強度を、NMR装置のプロヘッドから由来する ^{27}Al 核の吸収強度と比較した相対強度比の組成依存性を図5に示す。この相対強度比は x と共に急激に減少し、 $x=0.5$ 付近ではほぼ最小値に到達する。この急激な減少は、VをTiで置換することにより生ずる ^{51}V 核の単純な減少によるだけでなく、遍歴的な d 電子を持つVが一部局在磁気モーメントを持つ状態に変化し、その局在磁気モーメントを持つVは今観測している吸収には寄与しなくなったことによると考えられる。実際、 $x=0.5$ 及び0.6の組成では、図4(c)にみられるように、大きくシフトした幅広い吸収が観測され、これは局在磁気モーメントを持つVからの吸収と考えることができる。このシフトの大きさは、295Kで-3.9%であり、 V_5S_8 の局在磁気モーメントを持つVのそれと同程度の大きさである。従って、この大きくシフトした幅広い吸収の観測は、上述したバナジウムの d 電子状態の変化を支持していると考えられる。

以上の実験結果を説明できる金属分布並びに局在磁気モーメントの形成に関するモデルとして、次のモデルが考えられる。即ち、 V_3S_4 相に導入されたTiは、満たされた金属層のV(M_2 サイト)と優先的に置換し、今、着目する金属欠陥層のV(M_1 サイト)の c 軸方向に、八面体面共有で上下に隣接する2ヶの金属位置がTiによって占められた時、この金属欠陥層のVは遍歴的 d 電子を持つ状態から局在磁気モーメントを持つ状態に変化する。 $4H-Ti_2S_3$ 相ではこの様な満たされた層への

Tiの優先的置換は破られ、VとTiは M_1 及び M_2 サイトに無秩序に分布し、局在磁気モーメントは、金属空孔と共存する金属層の全てのV(M_1 サイト)が担い、満たされた層のV(M_2 サイト)はそれを持たないを考える。この様なモデルに従って、局在磁気モーメントのセンターの数を各組成について計算することが出来るが、この磁気モーメントの大きさとして、前述の2次式の係数 a から評価される大きさである $0.92\mu_B$ を用いて、キュリー一定数の組成依存性を全組成範囲に亘って計算した。その結果は、図3の実線で示されているが、実験値をよく再現している。同様に、NMR吸収に寄与する遍歴的な d 電子を持つバナジウムの数も容易に計算され、図5の実線並びに破線として示されている。破線は満たされた層に存在するV(M_2 サイト)と、金属欠陥層のVのうち c 軸方向の上下に隣接している金属位置にTiが配位していない時のVとの両者が共に観測している吸収に寄与しているとした場合であり、実線は、それに

加えて更に金属欠陥層のVのうち、 c 軸方向の隣接サイトにTiが1ヶだけ配位した場合もこの吸収に寄与するとした場合であるが、前者の方がより合っているように見える。いずれにせよ、TiとVの金属分布並びに局在磁気モーメント形成の環境についての上述のモデルは、帯磁率並びにNMRの結果を良く説明している。TiとVの金属分布は次に述べる $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ のNMRにより、一層明らかとなる。

5.1.3 $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 系における金属分布²⁾

$V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 系は、相図(2.4, 図1)に示される様に、 V_5S_8 相($0 \leq x \leq 0.4$)、金属過剰 CdI_2 相(以下 $m.e. CdI_2$ と記す。 $0.4 < x < 0.8$)、 $4H-Ti_2S_3$ 相($0.8 < x \leq 1.0$)の各相が存在し、 $x \approx 0.8$ では、 $m.e. CdI_2$ 相と $4H-Ti_2S_3$ 相との2相共存領域となる。この系の $0 \leq x \leq 0.5$ の組成範囲について、NMRによりTiとVとの金属分布を調べた。図6に V_5S_8 構造、 $m.e. CdI_2$ 構造、並びに $4H-Ti_2S_3$ 構造の金属配列の様子を示す。これらの構造を通

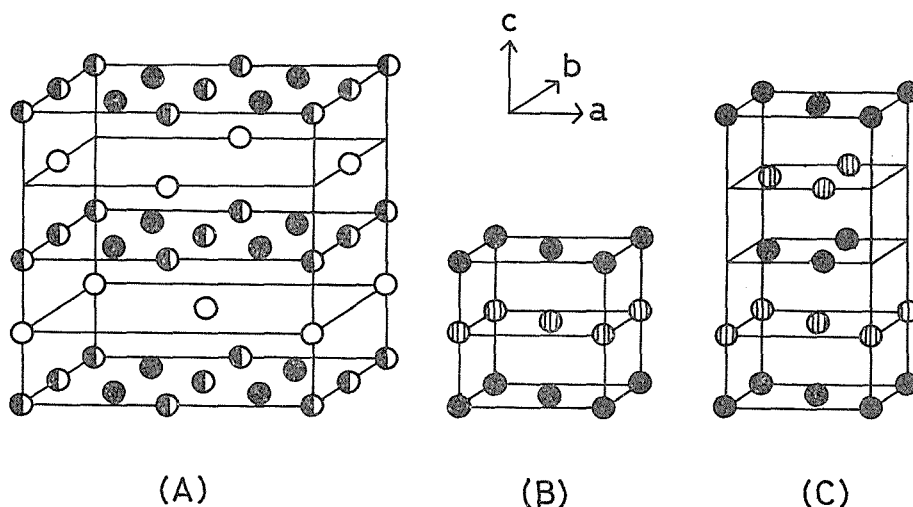


図6 $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 系の金属配列図。(A) V_5S_8 型構造、(B) $m.e. CdI_2$ 型構造、(C) $4H-Ti_2S_3$ 型構造。

じて金属欠陥層は、一層置きに金属層にあるが、 $m.e. CdI_2$ 並びに $4H-Ti_2S_3$ では金属欠陥層内の空孔分布はほぼ無秩序であるのに比し、 V_5S_8 構造では金属空孔はこの層内でも規則配列を行っている。金属欠陥層内のVサイトを V_1 サイト、満たされた層にある2種のVサイトをそれぞれ V_2 サイト、 V_3 サイトと呼ぶことにする。

10.5MHzを用いた $VS_{1.56}$ ($x=0$ のみ組成は

$MS_{1.56}$ である。)のNMR吸収は、遍歴的な d 電子を持つ V_2 及び V_3 サイトの ^{51}V 核によるほぼ重った吸収と、局在的な d 電子を持つ V_1 サイトの ^{51}V 核による大きくシフトした幅広い吸収との2種が観測される。これらの吸収プロファイルの吸収依存性が、図7に積分吸収の形で示されている。後者の吸収($type 1$ と呼ぶ)は、前者の吸収($type 2$ と呼ぶ)に対して著しくその強度を増大させているこ

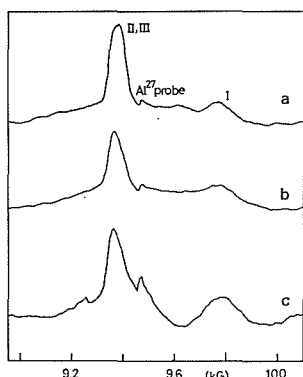


図7 $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 系の積分型NMR吸収の組成変化. 20.8MHz, 1 kG掃引で室温で測定された. 約9.8 kG付近の吸収は V_1 サイトのVに対応し, 約9.4 kG付近のそれは V_2 , V_3 サイトのVに対応する. 組成は(a) $x=0.0$, (b) $x=0.2$ (両者とも V_3S_4 相), (c) $x=0.5$ ($m.e. CdI_2$ 相)である.

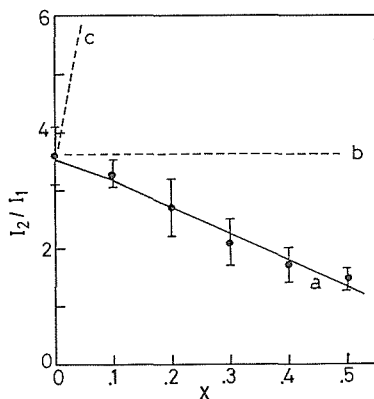


図8 NMR吸収の相対強度比の組成変化. 相対強度比は, V_1 サイトと V_2 , V_3 サイトのVによる吸収強度の間の比として示されている. 実線及び破線は, VとTiのそれぞれの分布モデルに基づく計算値に対応する.

とが判る. これらの吸収の相対強度比を組成に対してグラフで示すと図8となる. 図中の実線は, V_5S_8 構造並びに $m.e. CdI_2$ 構造の満たされた金属層に優先的に置換的に入るとして計算された V_2+V_3 と V_1 の数の比であって, 実験値に良く合う. 一方破線**b**は無秩序分布の場合であり, 破線**c**は金属欠陥層にTiが優先的に入るとした場合であって, 実験結果と大きく異なる. 従って, Ti原子は, V_5V_8 並びに $m.e. CdI_2$ の両構造にあっては, 満た

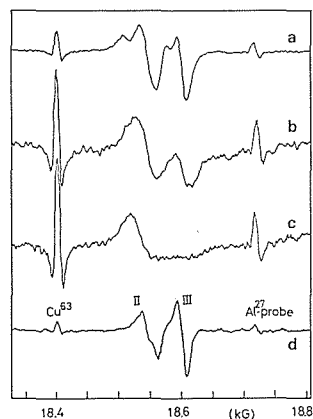


図9 $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 系のNMR吸収の組成変化. 20.8MHz, 500G掃引のもと室温にて測定された. 組成はそれぞれ, a: $x=0.0$, b: $x=0.1$, c: $x=0.3$ である. dには $VS_{1.59}$ のNMR吸収が示されている.

された金属層に優先的に入ることが判る. 更により高い周波数を用いることにより, V_2 と V_3 の吸収を分離することが出来, V_2 と V_3 サイトのどちらにTiが入るかを調べる事が出来る.

20.8MHzを用いたNMR吸収のプロファイルの組成変化を図9に示す. 吸収ピークとサイトとの対応は V_5S_8 のNMR研究³⁾に従っている. 図から明らかなように, V_3 サイトに対応する吸収強度は, $x=0.1$ で既に著しく減少し, $x=0.3$ では若干程度観測されるに過ぎない. 一方, V_2 サイトの吸収は, 幾分の幅の広がりがあるが, $x=0.3$ においてもよく観測されている. これらのことは, V_5S_8 相にあって, Tiはまず V_3 サイトに入ることを示している. 以上, $V_{1-x}Ti_xS_{1.57}$ 及び $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ の実験を通して得られた金属分布について, 結晶構造的な観点から以下述べる.

5.1.4 金属分布と結晶構造, 相図との関係

実験的に得られた金属分布が, 結晶構造の観点から合理的かどうか検討する必要がある. $TiS-TiS_2$ 系は $VS-VS_2$ 系と異り, 硫黄の六方最密充填構造を変化させることにより八面体面共有の数を減少させる構造をとる. このことは, TiS の c/a 比が極めて大きい値をとることと併せて考えるならば, $TiS-TiS_2$ 系では八面体面共有におけるTi-Ti対の反発的相互作用が強いことを暗示している. V_3S_4 構造の M_1 サイトは c 軸方向の上下に2ケの隣接金属を有するのに対して, M_2 サイト

では、 c 軸方向の上下の隣接サイトの 1 つに必ず金属空孔を有している。もし上述の様に、 c 軸方向の金属対に関して、Ti 原子は V 原子に較べてより大きい反撥エネルギーを持つことを認めるならば、Ti は V_3S_4 構造の満たされた金属層のサイト (M_2 サイト) に優先的に入ることになるであろう。このことは実験事実とよく合っている。一方 $4H-Ti_2S_3$ 構造では、硫黄の充填構造により、 M_1 及び M_2 サイトの c 軸方向の上下には、多くとも 1 ヶの金属しか隣接しておらず、従って V_3S_4 構造の場合に較べて、金属対間の反撥エネルギーの損という点では、 M_1 サイトと M_2 サイトの間にそれ程の差異はないと考えられ、Ti と V は M_1 及び M_2 サイト間に無秩序に分布すると考えられる。 V_5S_8 構造ではこの事情はより明瞭であって、Ti 原子は、 c 軸方向の上下が空孔である V_3 サイトにまず入ることになる。この V_3 サイトがほぼ全て Ti によって占められると (Ti の含量が $x=0.4$ の時に、このサイトは全て占められ、この値は相境界の値とまさに一致する。)、 V_2 サイトを占めることになるが、Ti-V 対の反撥的相互作用から由来する局所的な歪みは、金属欠陥層の空孔の規則配列を破壊し、*m.e.* CdI_2 型に変化すると考えられる、この *m.e.* CdI_2 相において、金属で満たされた層のサイト (M_2 サイト) が全て Ti によって占められる組成は、 $x=0.8$ に相当し、その値は *m.e.* CdI_2 相と $4H-Ti_2S_3$ 相との 2 相共存の領域に一致する。このことは、Ti 原子が金属欠陥層の M_1 サイトを占め始めると、Ti-Ti 対の強い反撥的相互作用を減少させるために、硫黄の充填構造を変化させ、 $4H-Ti_2S_3$ 構造に至ることを示していると考えられる。 $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ 系においても、 V_3S_4 相と $4H-Ti_2S_3$ 相の相境界は、 $x=0.7$ 付近にあり、この値は Ti 原子が満たされた層のサイト (M_2) を全て占め終る値に相当している。このように、Ti-V-S 系の金属分布や結晶構造の変化を支配している主要な要因として、八面体面共有における金属間相互作用を挙げることができる。 V_3S_4 相において、金属欠陥層の V 原子が c 軸方向の上下の隣接サイトに Ti 原子を持つ時、局在磁気モーメントを持つに至ることからみて、 c 軸方向の V-V 対間の金属結合は、Ti による置換によって大きく弱められると考えられる。このことは又、Ti-S 系においては V-S 系の場合と比較して、 c 軸方向の Ti-Ti

対間の金属結合はより弱いこと、従って、この金属結合は、この Ti-Ti 対の間の反撥的相互作用を余り緩和出来ないことを示していると思われる。

5.2 Fe-V-S 系における金属分布と磁性

$Fe_xV_{3-x}S_4$ 系は相図 (2.2, 図 5) から判るように、 $x=0$ (V_3S_4) から $x=2$ (Fe_2VS_4) の範囲で、 V_3S_4 構造を保持した一相領域をなす。この構造の中で、Fe と V がどのような分布をとるかは、結晶構造や物性を検討する上で重要である。既に述べられた中性子回折の結果⁴⁾を踏えて、メスバウア効果により解明を試みた。得られた金属分布についての知見を基に、磁氣的性質の解釈を行い、金属結合の様相を理解することに努め、併せて、低温での磁氣的秩序について考察を行う。

5.2.1 $Fe_xV_{3-x}S_4$ 系における金属分布⁵⁾

$Fe_xV_{3-x}S_4$ 系における Fe の d 電子状態と金属分布の様相を、メスバウア効果によって調べた。 γ 線の線源として Pd に拡散させた $10mC$ の ^{57}Co を用い、試料を等加速度で振動させることにより測定を行った。速度の検定には金属鉄を標準として用いた。室温におけるメスバウアスペクトルは、組成によって一組又は二組の四重極分裂によるダブルレットからなっている。図 10 に $x=1$ (FeV_2S_4) から $x=2$ (Fe_2VS_4) の組成範囲で得られたスペクトルが示されている。図に見られるように、

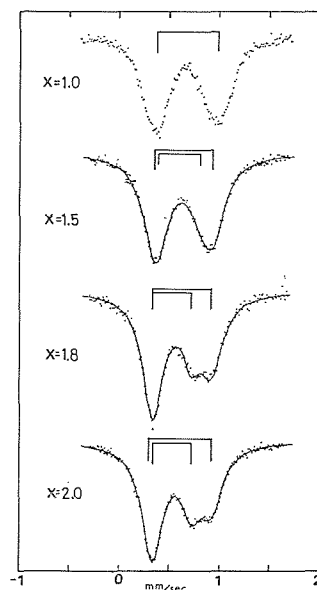


図 10 $Fe_xV_{3-x}S_4$ 系のメスバウアスペクトル

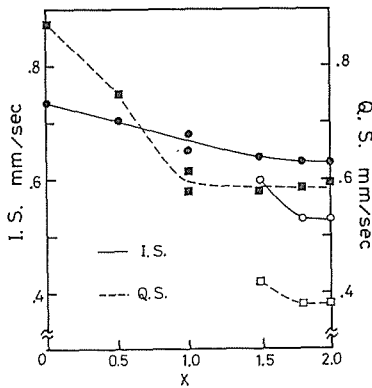


図11 $I.S.$ 及び $Q.S.$ の組成変化 ($Fe_xV_{3-x}S_4$). 2種類のダブルレットに対応して、それぞれ黒丸(黒四角)及び白丸(白四角)で区別して示されている.

FeV_2S_4 は一組のダブルレットからなるが、 Fe_2VS_4 は明らかに二組のダブルレットからなっている. これらの中間組成では、両者の漸移的な変化とみることが出来る. 最小二乗法により、*Lorentzian* 型の波形を仮定して *profile fitting* を行った. 図の実線はその結果である. 得られた *Isomer Shift* 及び *Quadrupole Splitting* を、 Fe の含量が少い側の化合物と併せて図11に示す. 1 wt% の ^{57}Fe を添加した V_3S_4 から FeV_2S_4 までのスペクトルは、 FeV_2S_4 で観測されている一組のダブルレットと本質的に同一のものである. FeV_2S_4 から Fe_2VS_4 の間では、二種の結晶学的サイトと対応して、それぞれ二種の $I.S.$ 及び $Q.S.$ が得られるが、これらの吸収の相対強度を組成に対して図示すれば、図12のようになる. FeV_2S_4 の Fe は V_3S_4 構造の金属欠陥層 (M_1 サイト) にあることが、中性子回折により判明しているから⁴⁾、 FeV_2S_4 で観測されているダブルレットは、 M_1 サイトに置換して入った ^{57}Fe からの吸収であることが判る. 従って、 Fe_2VS_4 等で観測されている二組のダブルレットのうち、 FeV_2S_4 のそれと対応していない方のダブルレットは、満たされた金属層 (M_2 サイト) を占めた ^{57}Fe から由来すると推定される. V_3S_4 から FeV_2S_4 の間では、 Fe は M_1 サイトを順次占めて行き、 FeV_2S_4 から Fe_2VS_4 の間では、残りの Fe は M サイトを占めて行くとして、これら二種のサイトの Fe の数の比を計算するならば、図12の破線のようにになるが、実験値との一致はよい. 従って、このこと

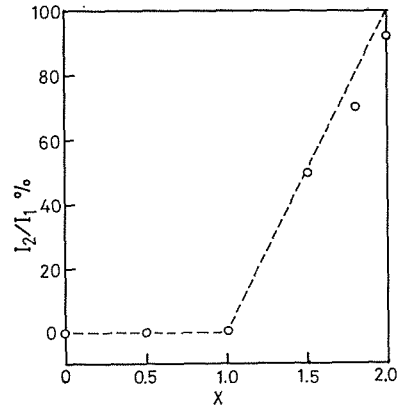


図12 メスバウア吸収の相対強度比. M_1 サイトと M_2 サイトの強度比として示されている. 破線は、 Fe と V の分布モデルに基づいて計算された、2種のサイトの Fe 原子の量比を表わす.

は、 V_3S_4 構造の中で Fe は金属欠陥層に優先的に置換し、更に余った Fe は、満たされた金属層の V を置換することが判る. この結果は、 $Ti-V-S$ 系において、 Ti が満たされた金属層に優先置換する傾向にあることとは、逆の結果であって、興味深い. 即ち、満たされた金属層に優先的に入る傾向は、 Ti , V , Fe の順となっており、この順序はイオン化順列と対応している.

図11に示された M_1 サイトに対応する Fe の $I.S.$ は、 V_3S_4 から Fe_2VS_4 に至るまで、減少傾向は見せてはいるが、組成に対して連続的な変化を示しており、この $I.S.$ の変化から見る限りでは、 M_1 サイトの Fe の価電子状態は大きく変化しているようには見えない. この $I.S.$ の値は、硫化物における八面体位置の ^{57}Fe の値と比較して、*high spin* の Fe^{2+} と考えるのが妥当であろう. このことは後に述べる磁氣的性質からも支持される. 即ち、 FeV_2S_4 の有効磁気モーメントの大きさは、*low spin* Fe^{2+} 又は Fe^{3+} の可能性を否定しており、この物質の単結晶の帯磁率の大きな異方性⁶⁾ は、又、*high spin* Fe^{2+} を支持している. 満たされた金属層の V と置換した Fe の $I.S.$ は、金属欠陥層のそれより約 0.1 mm/sec 小さく、 $Q.S.$ も小さくなっている. $Fe_{0.1}V_{0.9}S_2$ 並びに $LiFe_{0.1}V_{0.9}S_2$ 等の $I.S.$ の値^{7,8)} との比較においては、*high spin* Fe^{2+} に、より近いが、磁気モーメントの大きさからみて、*low spin* Fe^{2+} 又は Fe^{3+} である可能性も否定

できない。

5.2.2 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 系の帯磁率と磁気モーメントの縮小

化学量論的な V_3S_4 はパウリ常磁性体であるが、Fe を置換的に導入した $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 系は、広い温度領域に亘ってよくキュリーワイス則に従っている。低温においてはこの系は磁気的秩序相をとる。この系の中で FeV_2S_4 は比較的良好に研究されている^{6,9)}。図13に、高温外挿により求めた x_0 の

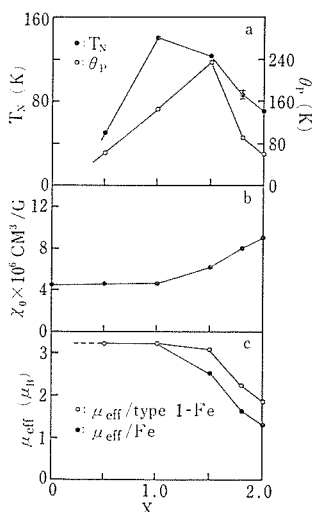


図13 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 系の磁気パラメータの組成変化

値を用いて得られた磁気的パラメータの組成変化を示す。但し、 $\text{Fe}_{0.51}\text{V}_{2.49}\text{S}_4$ については、 x_0 として V_3S_4 の帯磁率が多少の温度依存を持つことを考慮して、若干その効果を取り入れている。図に見られるように、有効磁気モーメントの大きさは Fe の含量を増大させると興味深い変化を示している。即ち V_3S_4 から FeV_2S_4 の間ではその大きさは変化せず、 $I.S.$ が変化しないことと併せて考えるならば、Fe の価電子状態は変化しないように見える。更に鉄の含量を増大させると、Fe 当りの有効磁気モーメントは次第に減少し、 $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{S}_4$ では Fe 1 コ当りに平均された有効磁気モーメントの大きさは、 $1.3\mu_B$ まで減少する(図にはこの値に加えて、 M_1 サイトの Fe のみが磁気モーメントを持つとした時の値が併記されている。 $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{S}_4$ では M_1 サイトの Fe 当りのそれは $1.8\mu_B$ である.)。既に述べた様に、 FeV_2S_4 は、メスバウア効果の $I.S.$ の値や磁気的異方性の大きさ⁶⁾ からみ

て、Fe の価電子状態は *high spin* Fe^{2+} が妥当と考えられる¹⁰⁾、この物質においてもその有効磁気モーメントの大きさは $\mu_{\text{eff}} = 3.22\mu_B$ であって、*high spin* Fe^{2+} の場合のスピンのみから計算される値である $4.9\mu_B$ に比較して極めて小さくなっている。このことは、 FeV_2S_4 においても既に金属的結合の為に Fe の磁気モーメントは減少しており、更に Fe の含量を増大させることにより、この傾向は一層強まることを示していると考えられる。 x_0 の組成依存性は、 V_3S_4 から FeV_2S_4 の間では、ほぼ一定であるが、これより Fe の含量を増大させると x_0 の値は急激に大きくなっていく。このことは、 FeV_2S_4 から Fe_2VS_4 にかけてバンド構造に変化があることを示し、八面体面共有の c 軸方向の金属結合の強まりを反映しているかも知れない。格子定数の c 軸の長さは Fe_2VS_4 付近で急速に縮む¹¹⁾、このことも又、有効磁気モーメントの縮小と対応して、 c 軸方向の金属結合の強まりを示唆している。以上の様に、 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 系の金属欠陥層の Fe は、満たされた金属層に Fe が置換的に入り始めるとその磁気モーメントの大きさを急速に縮小させ、それは又、金属層間の金属結合の増大を示していると考えられる。

5.2.3 $\text{Fe}_x\text{V}_{3-x}\text{S}_4$ 系の弱い強磁性

化学量論的な V_3S_4 は、約 8K に T_N を持つ弱い遍歴型反強磁性体と考えられている¹²⁾。一方 FeV_2S_4 は、局在磁気モーメントによる $T_N = 140\text{K}$ の反強磁性体である。これらの中間組成である $\text{Fe}_{0.51}\text{V}_{2.49}\text{S}_4$ は、 $T_N = 50\text{K}$ に帯磁率のピークを持ち、 FeV_2S_4 と類似した反強磁性秩序をとると考えられる。この T_N の値は報告されている値より¹⁰⁾ わずかに大きい。注目すべきことにこの物質は磁場中で冷却した時に、 4.2K で極めて弱い自発磁化 (0.02emu/g) を示す。この自発磁化は、 40K 付近で観測できなくなる。 V_3S_4 や FeV_2S_4 ではこのような自発磁化を観測できないのであるから、このように中間組成で強磁性が出現することは、奇妙なことに思われるが、金属欠陥層内で、V と Fe はほぼ無秩序に分布していると考えられるこの物質にあって、適当なサイト間に強磁性的な交換相互作用が存在するならば、Cu-Mn 合金などで見られるような、短距離秩序の強磁性クラスターが、磁場中冷却のもとで形成されても不思議ではないと考えられる。実際、 V_5S_8 の磁気構

造や漸近キュリー温度の符号に見られるように、 V_5S_8 では強磁性的な交換相互作用は存在するのだから¹³⁾、類似の $Fe_xV_{3-x}S_4$ 系においても強磁性的な交換相互作用は存在し得る。 FeV_2S_4 から更に Fe の含量を増大させた組成においても、反強磁性と共存して弱い強磁性が、磁場中冷却のもとで観測されているが、これも同様に強磁性クラスターに起因していると考えられる。しかしながらこの場合には、金属欠陥層の M_1 サイトは Fe によって全て占められ秩序配列をしているのだから、この M_1 サイトの Fe は反強磁性にのみ寄与し、満たされた金属層の Fe がこの弱い強磁性に寄与していると考えられる。更に Fe の含量を増やして Fe_2VS_4 になると、図14に示すように一桁強い強磁性

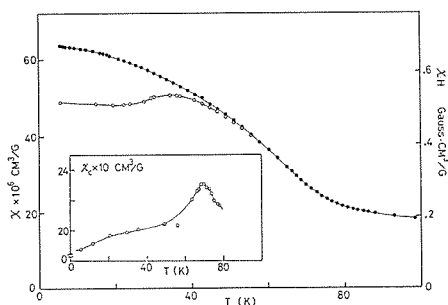


図14 Fe_2VS_4 の帯磁率(磁化)の温度変化. 黒丸は $10kOe$ のもとで磁場中冷却, 白丸は無磁場冷却に対応する. 挿入図は自発磁化を差し引いて計算された帯磁率を示す.

を示すようになり、反強磁性の T_N のピークは見えなくなるが、自発磁化を差し引いた磁化は約70 Kに明瞭なピークを示す。このことは Fe_2VS_4 も本質的には反強磁性であること。しかしながらこの系の他の物質とは異り、弱い強磁性は反強磁性秩序と同時に生じることを示している。磁場中冷却の場合だけでなく、無磁場冷却のもとでも若干の自発磁化が観測されることは、前述の T_C と T_N の一致と併せて考えるならば、 Fe_2VS_4 の強磁性の場合には、強磁性クラスターに加えて長距離的な秩序性が混ってきていることを示唆している。このことは又、満たされた層の V と Fe は、完全に無秩序分布をしているのではなく、部分的な秩序配列を行っていることを示唆している。

5.3 V-S系の磁性と金属結合

$Ti-S$ 系はパウリ常磁性的な金属磁性と考えられるのに対して、 $V-S$ 系の磁性は組成により多様な変化を示す。中でも V_5S_8 は金属伝導を示すにもかかわらず¹⁴⁾、帯磁率は著しくキュリーワイス的な温度依存性を示し、約30K以下で反強磁性秩序を示す。 V_5S_8 の磁性が弱い遍歴反強磁性体であるのか^{15,16)}、それとも局在的な磁気モーメントによる反強磁性体であるのか^{3,17,18)}、十分には解明されていなかった。 V_5S_8 単結晶を用いて反強磁性領域の中性子回折を船橋等との共同研究により行い、磁気構造並びに磁気モーメントの大きさ等の知見を得た。又、 V_5S_8 の磁性についての知見を手掛かりに、 $VS-VS_2$ 系の磁性の検討を行った。

5.3.1 反強磁性 V_5S_8 の中性子回折¹³⁾

V_5S_8 単結晶を用いて行われた低温での中性子回折の結果、 a 軸方向に2倍の周期を持つ超格子反射が見いだされた(原研船橋との共同研究)¹³⁾。この超格子反射は、ネール点(33K)以上で消失することから、磁氣的散乱によると推測される。これらの反射の強度の角度依存性から、反強磁性スピン軸は c 軸より a 軸方向に、 10.4° 傾いている。この結果は、以前行われたトルク・帯磁率¹⁷⁾及び磁気抵抗¹⁹⁾から推定された結果と一致している。構造因子は、 k と l が共に偶数でないならば零であり、原子散乱因子の角度依存性及びスピン軸と散乱ベクトルとの角度依性を除けば、全ての超格子反射に対して構造因子は等しい。原子散乱因子の形状は V^{2+} によく対応している。NMRの結果より¹⁶⁾、金属欠陥層のバナジウム (V_1 サイト) のみが磁気モーメントを持つと仮定すると、図15の磁気構造が可能であった。この時の磁気モーメント

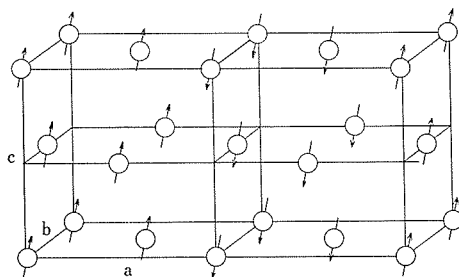


図15 V_5S_8 の磁気構造. 簡単の為に V_1 サイトのみ示されている(文献¹³⁾より引用).

の大きさは $1.5\mu_B$ と評価され、磁気構造を仮定しないで見積られる最小の大きさは $1.1\mu_B$ であった。この磁気モーメントの大きさ $1.5\mu_B$ から評価される S の値を用いて計算される有効磁気モーメントの大きさは、 $2.3\mu_B$ であって、帯磁率のキュリーワイス則から得られる値とよく一致する¹⁷⁾。このように、 V_5S_8 の V_1 サイトにはかなり大きな磁気モーメントが存在し、 V_1 サイトの d 電子は局在的な傾向を持つことが判る。この V_1 サイトの V の価電子状態について次に検討する。

5.3.2 V_5S_8 の局在的 d 電子

V_5S_8 は金属伝導を示し¹⁴⁾、満たされた金属層の V は遍歴 d 電子を持つにもかかわらず、金属欠陥層の V は前述のように局在磁気モーメントを持っている。 V_5S_8 の金属欠陥層では、金属サイトの $3/4$ を空孔が占め、規則配列をしている。金属欠陥層にある V の同一層内の最近接サイトは全て空孔によって占められ、従って d 電子軌道のうち主として層内(c 面内)に広がった d_{xy} $d_{x^2-y^2}$ を主成分とする d 軌道(小さな単斜晶の歪みを無視して、3回対称軸を量子化軸としてとっている。)は、大きな V - V 距離のために、その重りは小さく、これらの d 軌道は局在的な性格を持つと考えられる。一方、 c 軸方向に伸びた d_{z^2} 軌道は、上下の隣接金属層の V と極めて近い距離にあり、 d 軌道間の重りは大きいと考えられる。反強磁性スピンフロップの臨界磁場^{17,19)}から得られる磁気異方性エネルギーは、 V_1 サイトの1個の V 当り 0.24cm^{-1} と極めて小さく、 g 値の等方性、スピン容易軸の方向等も含めて、実験結果と矛盾しない d 電子状態として V^{2+} 、 V^{4+} の軌道一重項のみが可能である。このうち V^{4+} の軌道一重項は、 d_{z^2} 軌道を1コの d 電子が占めた状態であるが、この軌道は隣接する金属層の V の d 軌道と大きな重なりを持つことを考慮するならば、その有効磁気モーメントの大きさは、スピンのみを考慮した $1.73\mu_B$ の大きさよりも小さくなることはあっても大きくなることはなく、この点で実験結果と比較して可能性が否定される。 V^{2+} の軌道一重項の状態は、実験と同程度の異方性エネルギーが期待され、 g 値も等方的であって、実験結果を説明するうえで都合がよい。しかしながら、 V^{2+} から期待される有効磁気モーメントの大きさは、スピンのみの大きさにして $3.87\mu_B$ であって、実験値($2.2\mu_B$)よりかな

り大きいことになる。このことは、 c 軸方向の V - V 距離が短く、従って、 d_{z^2} 軌道の重なりが大きいために、 V_1 サイトの局在 d 電子は部分的に伝導電子と混じり合い、磁気モーメントの大きさを縮小させていると考えるならば説明がつく。化学量論的な V_3S_4 における金属欠陥層の V は、同じ層内の最近接サイトに2コの V を持ち、この場合の d 電子は局在せず、伝導電子となっている事実と対比して、 V_5S_8 の場合には金属欠陥層内の V の最近接サイトが全て空孔によって占められることにより、この層内に広がった d 軌道同志の軌道の重なりが失われ、この層内の d 軌道が局在的になると、 c 軸方向に伸びた重りの大きい d_{z^2} 軌道までが、同時に局在化しているように見えることは興味深い問題である。いずれにせよ、 V_5S_8 の金属欠陥層の V の局在 d 電子状態は、イオンの局在状態と遍歴的な d 電子状態の中間的な状態にあると見做すことができよう。

5.3.3 VS - VS_2 系の磁性と金属結合

VS - VS_2 系の帯磁率が示すところによれば²⁰⁾、 $NiAs$ 型 VS より化学量論的な V_3S_4 までは、パウリ常磁性体であって局在磁気モーメントを持たない。しかしながら、化学量論的な V_3S_4 から V_5S_8 相にかけて、帯磁率の温度依存性は次第に大きくなり、広い温度範囲でキュリーワイス則に従うようになっていく。図16にこの組成領域におけるキュリー定数の組成依存性を示す。帯磁率のキュリーワイス的な振る舞いは、 V_5S_8 の磁性から類推して、金属欠陥層内に局所的に生じた局在磁気モーメントに由来すると考えるのが自然である。もし、 V_3S_4 相においても金属欠陥層の注目する V の層内の最近接サイトが、 V_5S_8 と同様に全て空孔によって占められるならば、 V_5S_8 の V_1 の場合と同程度の局在磁気モーメントを持つであろう。実際、NMR吸収の組成変化の研究²¹⁾によれば、局在 d 電子を持つ V からくる吸収は、 V_3S_4 相であってもその形状やナイトシフトに変化がなく、従って局在磁気モーメントを持つ V の周囲の環境は、 V_5S_8 相の V_1 と似たものとなっていることを示している。 V_3S_4 構造の中で過剰に生じた金属空孔が金属欠陥層内の b 軸方向に一次的に連なった金属サイトに、全く無秩序に分布するとして、層内の最近接サイトが全て空孔によって占められた V は $2.2\mu_B$ の有効磁気モーメントを持ち、他の

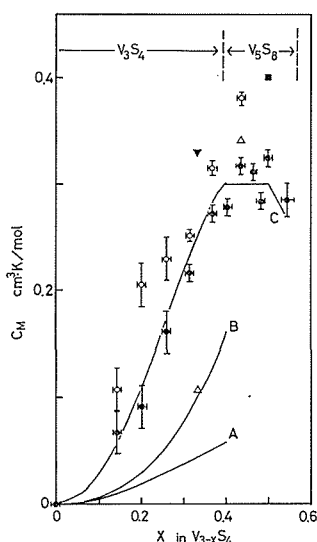


図16 キュリー定数の組成変化。黒丸及び白丸は、それぞれ低温及び高温帯磁率から得た。実線 A, B, Cは、それぞれのモデルに従って計算されたキュリー定数を表す。他著者のデータも併記されている。△: A. B. de Vries et al. (1973) ▼: Y. Oka et al. (1974), ■: H. Nishihara et al. (1977)。

Vは全て遍歴的 d 電子を持つとして計算されたキュリー定数の組成依存性が、図16の実線Aとして示されているが、実験値よりかなり小さい。実線Bは、空孔はその相互の反発的相互作用の為に、 b 軸方向の一次元的連鎖の中で互いに隣接しないとして計算されたキュリー定数であって、実験値との比較は著しく改善されるが、系統的に実験値よりまだ小さくなっている。このことは層内の最近接サイトの全てが空孔によって占められていなくとも、局在磁気モーメントを持ち得ることを示している。図の実線Cは、いくつかの特定の空孔とVの配列のもとでも、 $2.2\mu_B$ の局在磁気モーメントを持つとして計算されたキュリー定数であって、実験との一致は良い。このように、 V_3S_4 相であっても、Vの周囲の空孔配置が V_5S_8 の場合と同じか又はそれに近い配置のもとでは、局在磁気モーメントが存在すると考えられる。又、空孔は互いに反発的な相互作用のもとに、相関をもって分布していることが判る。

VS- VS_2 系は、構造的なデータ²²⁾やX線光電子分光²³⁾等が示すように、共有結合性の強い物質と

考えられ、 $3d$ 電子はV-S共有結合に大きく寄与しているが²⁴⁾、同時に金属結合にも寄与している。特にNiAs型構造に特徴的である c 軸方向の八面体面共有の金属結合は、VSから V_3S_4 までは結晶の安定に寄与するが、 V_5S_8 ではこの結合の寄与はほとんどなく、強まったV-S共有結合によって構造の安定性が保たれていると考えられる。

参考文献

- 1) H. Nozaki, Mat. Res. Bull., 16, 861 (1981).
- 2) H. Nozaki, M. Onoda, M. Saeki and Y. Onoda, to be published.
- 3) B. G. Silbernagel, R. B. Levy and F. R. Gamble, Phys. Rev., 11B, 4563 (1975)
- 4) I. Kawada and H. Wada, Physica, 105B+C, 223 (1981)
- 5) H. Nozaki, H. Wada and H. Yamamura, to be published.
- 6) S. Muranaka and T. Takada, J. Solid State Chem., 14, 291 (1975).
- 7) M. Eibschütz, D. W. Murphy and F. J. Disalvo, Physica, 99B, 145 (1980).
- 8) F. J. Disalvo, M. Eibschütz, C. Cros, D. W. Murphy and J. W. Waszczak, Phys. Rev., 19B, 3441 (1979).
- 9) B. L. Morris, R. H. Plovnick and A. Wold, Solid State Communications, 17, 291 (1969).
- 10) Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi, Mat. Res. Bull., 12, 1117 (1977).
- 11) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 2130 (1979).
- 12) Y. Kitaoka, H. Yasuoka, Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi, J. Phys. Soc. Japan, 46, 1381 (1979).
- 13) S. Funahashi, H. Nozaki and I. Kawada, J. Phys. Chem Solids, 42, 1009 (1981).
- 14) H. Nozaki, Y. Ishizawa, M. Saeki and M. Nakahira, Phys. Lett., 50A, 29 (1975).
- 15) H. Nishihara, H. Yasuoka, Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi, J. Phys. Soc. Japan, 42, 787 (1977).
- 16) Y. Kitaoka and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Japan 48, 1460 (1980).
- 17) H. Nozaki, M. Umehara, Y. Ishizawa, M. Saeki, T. Mizoguchi and M. Nakahira, J. Phys. Chem. Solids, 39, 851 (1978).
- 18) A. B. de Vries and C. Haas, J. Phys. Chem. Solids, 34, 651 (1973).
- 19) H. Nozaki and Y. Ishizawa, Phys. Lett., 63A, 131 (1977).
- 20) H. Nozaki and M. Nakahira, to be published.

- 21) B. G. Silbernagel and A. H. Thompson, Physica, 86-88B, 1003 (1977).
22) I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki and M. Nakahira, J. Solid State Chem., 15, 246 (1975).
23) H. F. Franzen and G. A. Sawatzky, J. Solid State Chem., 15, 229 (1975).
24) W. S. England, S. H. Liu and H.W. Myron, J. Chem. Phys., 60, 3760 (1974).

6. 残された問題点と将来への展望

層状構造を有する Ti-S 系化合物において、我々の研究グループは、積層状態の乱れや Ti 原子と空孔の秩序性について研究に重点を注いで来た。これについて、相平衡の問題においては、多くの点を解明したが、この系の複雑さにより、なお未解決の部分を残している。残された部分は反応速度からして実験がかなり難しい領域であるが、いずれは解決しなければいけない問題であろう。また、4.2節で述べたように、電子線回折によって観察し得る散漫散乱については、短範囲秩序モデ

ルによるそれらの解釈にいろいろ未解決な点が多く、今後の問題点として残されている。また、二種類の遷移金属を含む硫化物における金属原子の配列と磁性の問題は興味ある点で、今後なお、研究を行ってゆきたいと考えている。

我々の研究グループでは $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ 相の化合物の研究に精力を注ぎ、 TiS_2 へのアルカリ金属等のインターカレーションの研究については具体的には着手し得なかったが、これらの電極材への利用については、今後共注目して行くべきであろう。

7. 研 究 成 果

7.1 発表論文

- H. Nozaki and Y. Ishizawa: "An Evidence of Spin Flopping in V_5S_8 by Magnetoresistance Experiments" *Phys. Lett.* **63A**, 131-132 (1977)
- K. Kato, I. Kawada und T. Takahashi: "Die Kristallstruktur von $LaCrS_3$ " *Acta Cryst.* **B33**, 3437-3443 (1977)
- M. Saeki: "Chemical Transport Rate of Titanium Disulfide" *Mat. Res. Bull.* **12**, 773-779 (1977)
- H. Nozaki, H. Nakazawa and K. Sakaguchi: "Synthesis of mackinawaite by vacuum deposition method" *Miner. J.* **8**, 399-405 (1977)
- M. Nakahira, K. Hayashi, M. Nakano-Onoda and K. Shibata, "Non-quenchability of some transition-metal chalcogenides", J. Wood, O. Lindquist, C. Helgessen and N.-G. Vannerberg ed. "Reactivity of Solids", 397-401 (Plenum Press, 1977)
- H. Wada, "The Synthesis of Greigite from a Polysulfide Solution at about 100°C", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2615-2617 (1977)
- H. Wada, "Equilibrium Study of the Fe-V-S System by Thermogravimetry", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1368-1373 (1978)
- H. Nozaki, M. Umehara, Y. Ishizawa, M. Saeki, T. Mizoguchi and M. Nakahira, "Magnetic Properties of V_5S_8 Single Crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 851-858 (1978)
- M. Saeki, M. Ishii, I. Kawada and M. Nakahira, "Effect of Addition of Vanadium on the Chemical Transport of TiS_x , $x=1.40-1.70$ ", *J. Cryst. Growth* **45**, 25-28 (1978)
- I. Kawada, M. Ishii, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Nakano-Onoda and K. Kato, "Structural re-investigation of the low-temperature phase of V_6O_{13} ", *Acta Cryst.* **B34**, 1037-1039 (1978)
- 川田功, 磯部光正, 和田弘昭, 新村信雄, " FeV_2S_4 のTOF中性子回折データのプロファイル解析", 核理研研究報告, **11**, 226-228(1978)
- M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, "Superstructures of $Ti_2S_3(4H)$ ", *Z. anorg. allg. Chem.* **457**, 62-74 (1979)
- M. Nakano-Onoda and M. Nakahira, "Phase Relations and Thermodynamics of Nonstoichiometric Vanadium Sulfide in the Range VS through V_3S_4 ", *J. Solid State Chem.* **30**, 283-292 (1979)
- J. B. Forsyth, P.J. Brown, I. Kawada, H. Nozaki and M. Saeki, "Contributions to the magnetisation in paramagnetic V_5S_8 ", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4261-4267 (1979)
- Y. Bando, M. Saeki, Y. Sekikawa, Y. Matsui, S. Horiuchi and M. Nakahira, " $(4H)_2-4C$ Type Superstructure of $TiS_{1.46}$ as Determined by High-Resolution Electron Microscopy", **A35**, 564-569 (1979)
- Y. Bando, M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira, " $(4H)_3-6C$ -Type Superstructure of $TiS_{1.51}$ as Revealed by High-Resolution Electron Microscopy", *Acta Cryst.* **B35**, 2522-2525 (1979)
- H. Wada, "Phase Relations in the Sulfur-rich Portion of the Fe-V-S System at Temperatures between 520 and 814°C", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2130-2135(1979)
- H. Wada, "Phase Transformation of Iron Vanadium Sulfides at High Temperatures", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2918-2922 (1979)

- 川田功, 磯部光正, 岡村富士夫, 佐伯昌宣, 新村信雄, "Neutron TOF Profile Analysis of Ti-V-S System: I. $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_{1.67}$ ", 核理研研究報告, 12, 191-194 (1979)
- M. Ishii and C. Scherlinger, "On the Contributions of the Internal Modes of Molecules to the Debye-Waller Factors, III. Urea", *Acta Cryst.* **A35**, 613-616 (1979)
- M. Ishii, H. Ahsbahs, E. Hellner and G. Schmid, "Infrared Spectra of Polynuclear Metal Carbonyls under High Pressure", *Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem.* **83**, 1026-1031 (1979)
- H. Wada, "Equilibrium Study of Iron Vanadium Sulfides in the Iron-rich Portion of the Composition Triangle of FeS-VS-S", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **53**, 668-672 (1980)
- H. Wada, "The Partial Molar Quantity of the Sulfur of the Compounds in the Fe-V-S System", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **53**, 1173-1174 (1980)
- M. Saeki and M. Nakahira, "Chemical Transport of Nonstoichiometric Transition of Metal Sulfides", *Proceedings of the 5th International Symposium on High Purity Materials in Science and Technology*, **1**, 144-158 (1980)
- M. Onoda and I. Kawada, "X-ray Diffraction from Nonstoichiometric Titanium Sulfide Containing Stacking Faults", *Acta Cryst.* **A36**, 134-139 (1980)
- M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, "Intensity Distribution in Powder X-ray Diffraction from Nonstoichiometric Titanium Sulfide Containing Stacking Faults", *Acta Cryst.* **A36**, 952-957 (1980)
- M. Onoda and M. Saeki, "6R-Type of Ti_2S_3 Synthesized in an H_2S - H_2 Atmosphere", *Chem. Lett.* **1980**, 665-666.
- Y. Bando, M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira, "(2H)₂-2C Type Superstructure of $\text{TiS}_{1.62}$, Determined by High-Resolution Electron Microscopy", *J. Solid State Chem.* **34**, 381-384 (1980)
- H. Nozaki, "Galvanomagnetic properties of Fe_3S_4 ", *J. Appl. Phys.* **51**, 486-489 (1980)
- H. Nozaki, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Magnetic behaviour and structure change of GdB_6 single crystals at low temperatures", *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 2751-2763 (1980)
- Y. Ishizawa, H. Nozaki, T. Tanaka and T. Nakajima, "Low-Field de Haas-van Alphen Effect in LaB_6 ", *J. Phys. Soc. Japan*, **48**, 1439-1442 (1980)
- A. Fujimori, H. Nozaki, N. Kimizuka, N. Tsuda, K. Tahara and H. Nagasawa, "Electronic States of Hydrogen in H_xReO_3 . Energy Bands and Proton Knight Shift", *Phys. Lett.* **80A**, 188-190 (1980)
- 川田功, 磯部光正, 岡村富士夫, 和田弘昭, "Neutron TOF Profiles of Fe_2VS_4 ", 核理研研究報告, **13**, 245-248 (1980)
- A. Fujimori, M. Ishii and N. Tsuda, "Raman Study of the 250K Phase Transition in Cerium Hydride", *phys. stat. sol. (b)* **101**, K17-K19 (1980)
- I. Shindo, I. Kawada and H. Kojima, "Hydrothermal Etching of Flux Grown Phenakite (Be_2SiO_4) Single Crystals", *Kristall und Technik*, **15**, 103-108 (1980)
- T. Ohtani, H. Nakamura, M. Nakahira and M. Ishii, "Growth of Single Crystals of $\text{V}_x\text{-Se}_2$ by Chemical Transport with Iodine", *J. Less-Common Metals*, **77**, 185-190 (1981)
- M. Saeki, M. Onoda, I. Kawada and M. Nakahira, "2H-Type $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ in the Range $x=0.11-0.33$ ", *J. Less-Common Metals*, **77**, 131-135 (1981)
- M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, "Stacking Faults in Nonstoichiometric Titanium Sulfide", *Physica* **105B**, 200-204 (1981)
- I. Kawada and H. Wada, "Neutron TOF Diffraction Studies of FeV_2S_4 and Fe_2VS_4 ", *Physica*, **105B**, 223-229 (1981)
- M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Kitaoka, T.

- Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa, "NMR Study of a Valence Fluctuating Compound SmB_6 ", J. Phys. Soc. Japan, 50, 2525-2532 (1981)
- H. Nozaki, "Formation of Local Magnetic Moments in $(\text{V,Ti})_3\text{S}_4$ ", Mat. Res. Bull. 16, 861-868 (1981)
- S. Funahashi, H. Nozaki and I. Kawada, "Magnetic Structure of V_5S_8 ", J. Phys. Chem. Solids 42, 1009-1013 (1981)
- T. Ohtani, K. Hayashi, M. Nakahira and H. Nozaki, "Phase Transition in $\text{V}_{1+x}\text{Te}_2$ ($0.04 \leq x \leq 0.11$)", Solid State Commun. 40, 629-631 (1981)
- 川田功, 石井紀彦, "Chevrel 化合物の構造と組成"日本結晶学会誌, 23, 328-338 (1981)
- J. P. Bonnet, S. Horiuchi and I. Kawada, "Needles of $\text{WO}_{2.9}$ Grown in an Electron Microscope", J. Cryst. Growth, 56, 633-638 (1982)
- M. Saeki and M. Onoda, "The preparation of Ti_5S_8 ", Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 113-116 (1982)

7.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
54. 6.	佐伯昌宣	日本原子力研究所	V_5S_8 単結晶及び粉末

発行日 昭和57年11月18日

無機材質研究所研究報告書第31号

複合チタン硫化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
