

# 複合タンタル硫化物に 関する研究

1 9 9 2

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第70号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 研究概要 .....	1
1.3 研究グループ構成員 .....	3
1.4 金属硫化物研究会 .....	3
1.5 執筆分担 .....	3
2. Ta-S 二元系化合物に関する研究 .....	4
2.1 Ta-S 二元系化合物の合成と相関係に関する研究 .....	4
2.2 TaS <sub>2</sub> の変調構造に関する研究 .....	9
3. M-Ta-S(M=Cu, Fe, Ag, Ba, Sr)系化合物及び関連化合物の合成に 関する研究 .....	12
3.1 Cu-Ta-S系化合物 .....	12
3.2 Fe-Ta-S系化合物 .....	16
3.3 Ag-Ta-S系化合物 .....	20
3.4 アルカリ土類金属-タンタル硫化物(新規化合物)の合成と結晶構造 .....	28
3.5 CuS-CuSe 固溶体 .....	51
4. 複合結晶となる三元系硫化物の研究 .....	57
4.1 層状複合結晶(PbS) <sub>1.12</sub> VS <sub>2</sub> の結晶構造 .....	57
4.2 カラム状複合結晶 Ba <sub>10/9</sub> Fe <sub>2</sub> S <sub>4</sub> と Ba <sub>9/8</sub> Fe <sub>2</sub> S <sub>4</sub> の結晶構造 .....	62
4.3 その他のカルコゲナイド複合結晶 .....	67
5. 赤外・ラマン分光法による遷移金属硫化物の研究 .....	71
5.1 Ba-M-S(M=Ti, Zr, Nb, Ta)系化合物の構造と赤外・ラマンスペクトル .....	71
5.2 Cu(S, Se)固溶体の陰イオン分布と相転移 .....	83

6 . 電氣的・磁氣的性質に関する研究 .....	91
6.1 Ta <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> S, Ta <sub>6</sub> S の電磁氣的性質 .....	91
6.2 BaTa <sub>2</sub> S <sub>5</sub> の超伝導 .....	95
6.3 CuS の電氣的性質 .....	97
6.4 CuS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> の相転移温度 .....	101
7 . 残された問題と将来の展望 .....	104
8 . 研究成果 .....	105
8.1 発表論文 .....	105
8.2 特許出願 .....	109
8.3 表 彰 .....	109

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告書は、無機材質研究所第2研究グループが「複合タンタル硫化物」を研究課題として、昭和62年4月から平成4年3月まで5年間にわたって行った研究をまとめたものである。

タンタルを含む硫化物の研究は、これまで主としてTa-S二元系について行われてきた。特に、層状構造のTaS<sub>2</sub>、一次元的な構造のTaS<sub>3</sub>に電荷密度波が見いだされ、電荷密度波という現象を研究するための代表的な低次元物質として、その電気的性質の研究、各種分光的手法による研究、電子線・X線回折による構造の研究等に関する多くの報告がある。一方、Ta-S二元系の相関係の研究には、固相反応による手法では、平衡状態に達した試料を得ることが難しいこと、エネルギー的に差が少なく構造的にも僅かしか異ならない多形が多く存在すること、等困難な問題がある。このような事情もあり、その相関係に関する本格的な研究は少なく、結果は研究者により異なっている。また、同一とされる化合物でも、その物性測定値が試料の合成条件により異なるという報告もあり、物性研究という観点からも多くの問題を含む系である。当研究グループにおいては、複合タンタル硫化物研究の基本として、Ta-S二元系の相関係につき、これまであまり研究されていなかったタンタル豊富組成領域を含めて研究を進め、新しい相を見いだす等の成果を得た。また、超空間群を利用した手法により、電荷密度波に関連するTaS<sub>2</sub>の変調構造の同定を試みた。

M-Ta-S(M：金属元素)三元系については、これまで、層状構造のTaS<sub>2</sub>に各種金属原子がインターカレートした化合物に関するインターカレーションによる構造・物性の変化、イオン伝導等の研究、サルバナイト型構造、BaNiO<sub>3</sub>型構造等特別な構造の化合物の合成と構造に関する研究等が報告されているが、それらの相関係等に関する詳しい研究はほとんどなく、未解決の問題が多い系である。当研究グループにおいては、M原子と

して銅、鉄、銀、バリウム、ストロンチウム等が入った系及び関連する系について、その相関係、合成、構造及び物性の研究を行い、金属硫化物ではこれまでに報告されていない構造をとる化合物、優れたイオン導電特性を示す化合物等多くの新しい化合物を見だし、その構造・物性に関する知見を得ることができた。

これらの研究は、無機材質研究所第2研究グループが、「複合バナジウム硫化物」(昭和47年～51年)、「複合チタン硫化物」(昭和52年～56年)及び「複合モリブデン硫化物」(昭和57年～61年)等遷移金属を含む硫化物について行った研究の蓄積に基づくものであり、本報告書がこの分野の研究をされている方々の参考資料として役立てば幸甚である。本報告書の内容は、既に学会誌等に発表したものだけでなく、未発表資料についてもまとめている。前者については、概略にとどめているものもあり、より詳しい情報についてはそれぞれの発表論文を参照して頂きたい。

当研究グループの5年間の研究に際して、ご指導、ご尽力を頂いた瀬高信雄前所長、藤木良規所長をはじめ、客員研究官の北沢宏一教授(東京大学)、林宏哉教授(岡山理科大学)に厚く御礼申し上げます。

## 1.2 研究概要

本報告書では、当研究グループの研究成果を、Ta-S二元系化合物に関する研究(第2章)、M-Ta-S(M=Cu, Fe, Ag, Ba, Sr)系化合物及び関連化合物の合成に関する研究(第3章)、複合結晶となる三元系硫化物の研究(第4章)、赤外・ラマン分光法による遷移金属硫化物の研究(第5章)、電気的・磁氣的性質に関する研究(第6章)という順序で記述した。その概要は次の通りである。

第2章はTa-S二元系に関する研究結果の報告である。Ta-S二元系の相関係を封管法及び高周波加熱法により研究し、タンタル豊富組成領域に

2種の new phase, 斜方晶系の  $Ta_3S_2$  及び三斜晶系の  $Ta_6S$  を見いだした(2.1節)。2.2節においては、電荷密度波に関連した 1 T- $TaS_2$  の不整合相の粉末 X 線回折の結果を超空間群を利用して同定した結果について報告した。

第3章は、タンタルを含む三元系の硫化物及び関連化合物の相関係、合成、構造的キャラクターゼーション等に関する研究結果の報告である。Cu-Ta-S系については、1000°Cにおける三元系の相図を作成し、三方晶系の結晶構造を有し、金属的な電気伝導性を示す新化合物  $Cu_3Ta_{7.5}S_{12}$  を見いだした(3.1節)。Fe-Ta-S系については、950°C~1000°Cにおける相関係を研究し、三方晶系の結晶構造を有する新化合物  $Fe_3Ta_2S_8$  を見いだした。この化合物は、600K 付近にキュリー点を持つ弱いフェロ磁性体で半導体的な電気伝導性を示す。また、これまで  $Fe_2Ta_9S_6$  で表される組成の化合物として報告されていたものが、実際には  $FeTa_7S_3$  として表される組成の相であること等を明らかにした(3.2節)。Ag-Ta-S系については、500°C~1000°Cにおける相関係研究の結果、2種の new phase を見いだした。第一のものは、斜方晶系の結晶構造を有し半導体的な電気伝導性を示す  $AgTaS_3$  で 650°C 以下で安定な化合物である。第二のものは、立方晶系のアージャイロダイト (argyrodite) 型構造を有する  $Ag_7TaS_6$  である。この化合物は、銀が結晶格子中の 4 配位位置、平面 3 配位位置、直線 2 配位位置等に統計的に分布し動き易いため、銀イオンによる優れたイオン導電特性を示す(3.3節)。Ba-Ta-S系については、二硫化炭素を用いて硫化する合成手法等により研究を行い、5種類の new phase を見いだした。第一のものは金属的な電気伝導性を示す  $BaTa_2S_5$ 、第二のものは単斜晶系の結晶構造を有する絶縁体  $Ba_3Ta_2S_8$ 、第三のものは菱面体晶系の結晶構造を有する絶縁体  $Ba_{16.5}Ta_9S_{39}$ 、第四のものは六方晶系の結晶構造を有する絶縁体  $Ba_2TaS_5$ 、第五のものは六方晶系の結晶構造を有する絶縁体  $Ba_9Ta_4S_{20}$  である。これらの化合物はいずれもかなり複雑な構造をとるものであるが、 $BaTa_2S_5$  を除いて粉末試料の X 線回折データから原子座標を決めることができた。Sr-Ta-S系については、六方晶系類似の結晶構造を有し、3 K 以下で超伝導を示す  $SrTa_2S_5$ 、三方晶系の結晶構造を有する

$Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$  等の new phase を見いだした(3.4節)。また、関連する化合物として、コベリン (covellite) 型構造をとる CuS-CuSe 固溶体について合成研究を行った(3.5節)。

第4章は複合結晶となる硫化物の構造研究に関する報告である。複合結晶は 3 次元周期の異なる複数の部分が互いに貫入した構造をとるもので、全体として非常に複雑な構造になるため、その構造解析は従来の 3 次元空間群に基づく方法では困難であったが、4 次元あるいは 5 次元の超空間群を利用することにより、解析が可能になったものである。最近、多元系の金属硫化物、金属セレン化物等において、複合結晶構造をとる化合物が数多く報告されるようになり、超空間群を利用した構造解析手法とも関連して注目を集めている。4.1節では、層状構造複合結晶  $(PbS)_{1.12}VS_2$  の単結晶 X 線回折測定結果を 4 次元空間群を利用して解析した結果について、4.2節では、カラム状複合結晶構造をとる  $Ba_{10/9}Fe_2S_4$  及び  $Ba_{9/8}Fe_2S_4$  の結晶構造解析の結果について、また、4.3節ではその他のカルコゲナイド複合結晶の構造解析研究の結果について報告する。

第5章は、3.4節及び3.5節において報告する硫化物のいくつか及びそれに関連する硫化物に関する赤外・ラマン分光法による研究結果の報告である。前述したように、Ba-Ta-S系において5種類の new phase が見いだされたが、Ba-Ti-S系、Ba-Zr-S系、Ba-Nb-S系においても硫化物では従来報告されていなかった構造をとるもの等新しい化合物が見いだされた。これら一連の化合物について赤外・ラマンスペクトルの測定・解析を行った(5.1節)。3.5節で報告する CuS-CuSe 固溶体には 2 種の陰イオンサイトがあるが、ラマンスペクトルの測定結果に基づき、これらのサイトへの硫黄及びセレンの分布に関する知見が得られた。また、相転移によるラマン活性モードのソフト化を観測し、相転移温度の組成依存性に関する知見を得た(5.2節)。

第6章は電氣的・磁氣的性質に関する研究結果の報告である。Ta-S二元系の化合物、 $Ta_3S_2$ 、 $Ta_2S$  及び  $Ta_6S$  につき、電気抵抗、磁化率、ホール効果、磁気抵抗等の測定を行い、 $Ta_3S_2$  は半金属、 $Ta_2S$  は正孔伝導の金属、 $Ta_6S$  は電子伝導の金属であること等の知見を得た(6.1節)。Ba-Ta-S系は

約2.6K以下で超伝導を示すが、試料合成法の違いによる超伝導転移温度の違い等について検討した(6.2節)。CuSについては、ホール効果、磁化率、磁気抵抗及び電気抵抗の測定を行い、この化合物が硫黄の3p価電子帯の正孔による極めて良い金属的伝導を示すことを明らかにした。また、試料を高純度化することにより、構造相転移にともなう電気抵抗、ホール効果の変化を初めて観測した(6.3節)。CuS-CuSe固溶体については、その相転移を低温・高温粉末X線回折測定により検討した(6.4節)。

以上、本報告書に記載した当研究グループの研究の概要について述べた。この他、いくつかの関連物質についての研究も行ったが、これらについては本報告書中においては触れず、第8章にその研究成果を記載するに留めた。

### 1.3 研究グループ構成員

複合タンタル硫化物(M-Ta-S)研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名及び任期は次のとおりである。

第2研究グループ 昭和62年4月発足

総合研究官

石井 紀彦 (昭和62年4月～平成4年3月)

主任研究官

芝田 研爾 (昭和62年4月～平成4年3月)

和田 弘昭 (昭和62年4月～平成4年3月)

佐伯 昌宣 (昭和62年4月～平成4年3月)

小野田みつ子(昭和62年4月～平成4年3月)

野崎 浩司 (昭和62年4月～平成4年3月)

葛葉 隆 (昭和62年4月～平成4年3月)

客員研究官

北沢 宏一 (昭和62年4月～平成2年3月)

林 宏哉 (平成2年4月～平成4年3月)

### 1.4 金属硫化物研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
5	62. 11. 12	インターカ レーション の化学	P. Hagenmuller (ボルドー大学, フ ランス)

### 1.5 執筆分担

本報告書はグループ員が分担して執筆した。各分担区分は次のとおりである。

第1章 石井, 第2章 2.1 和田, 2.2 小野田,  
第3章 3.1～3.3 和田, 3.4 佐伯, 小野田,  
3.5 芝田, 第4章 小野田, 第5章 石井, 第  
6章 野崎, 第7章 石井, 第8章 石井

## 2. Ta-S 二元系化合物に関する研究

### 2.1 Ta-S 二元系化合物の合成と相関係に関する研究

#### 2.1.1 はじめに

タンタル系硫化物は、電荷密度波、イオン伝導度、インタカレーションなど興味ある特性を示す。これらを対象にした研究は極めて多く、既に膨大な数の報告がある。しかしながら、Ta-S 二元系全体の相関係に関しては、Jellinek に代表される 2~3 の論文<sup>1-3)</sup>を除いて報告は無く、今日においてすら正確な状態図の描像は困難である。Ta-S 系の相図の作成が難しい理由は、①固相反応による試料作製では、短時間での熱処理などのため相平衡が達成できずその結果が真の相関係を反映しているかどうか不明であることや、②エネルギー的に殆ど差がない構造的に僅かに異なる多形が多く存在し、またそれらの幾つかが同時に共存することが割に頻度高く起こるからである。こうした状況をあえて無視して、試験的な意味での Ta-S 系の相図の作成を試みることは、やはり極めて重要である。しかし実際にはこの作業に利用できるデータの絶対量の不足を痛感せざるを得ない。より注意深い実験を追試して行い、その結果に基づいて Ta-S 系の相関係を再考する必要があるだろう。

#### 2.1.2 実験方法

試薬には、高純度 Ta(3N6), S(6N)粉末を用い、石英封管法により 600℃、2 日程の加熱で TaS<sub>2</sub> を合成し出発原料とした。組成の調製は Ta メタルと TaS<sub>2</sub> の混合比を変えることにより行い、乳鉢中でよく混合後 7 mm φ のペレットに成形し、石英封管法(1300℃≧)ならびに RF 加熱法により試料を作成した。

RF 加熱には、日本電子製トランジスタ式高周波発振機 JTR10 を用いた。装置の概要を図 1 に示す。得られた試料について重量分析、光学顕微鏡、SEM、粉末ならびに単結晶 X 線による評価を行い生成物の相関係について調べた。

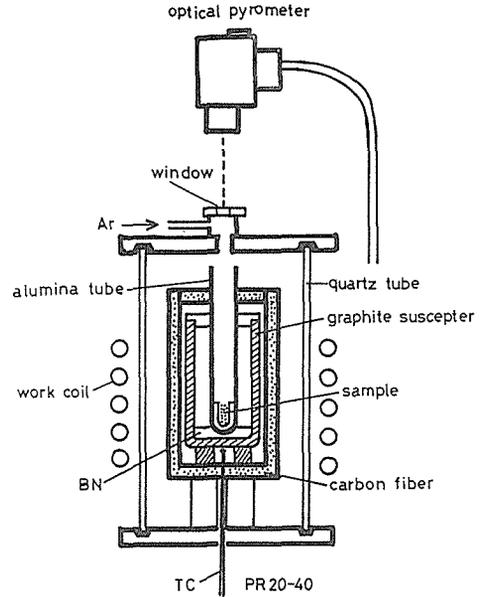


図2.1.1 RF加熱装置の概要

#### 2.1.3 Ta-S 系の相関係

この研究以前にその存在が確認されていた化合物には、Ta<sub>6</sub>S (単斜, C2/c)<sup>4)</sup>, Ta<sub>2</sub>S (斜方, Pbcm)<sup>5)</sup>, 2H-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> (六方, P6<sub>3</sub>/mmc, 組成範囲 TaS<sub>1.48</sub>-TaS<sub>1.67</sub>), 6R-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> (菱面体, R $\bar{3}$ m), 3R-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> (菱面体, R3m, 組成 TaS<sub>1.74</sub>), 2H-TaS<sub>2</sub> (六方, P6<sub>3</sub>/mmc), 1T-TaS<sub>2</sub> (三方, P $\bar{3}$ m), 6R-TaS<sub>2</sub> (菱面体, R3m), 3R-TaS<sub>2</sub> (菱面体, R3m), TaS<sub>3</sub> (斜方)などがあげられる。グループ発足後、研究の進展に伴い新たに二つの新相, Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (斜方, Abcm)と Ta<sub>6</sub>S (三斜, P $\bar{1}$ )を発見した。これについては後述する。

##### 2.1.3.1 TaS<sub>2</sub> 相の加熱変化

出発原料の温度による状態変化を追跡してみた結果を表 1 及び図 2 にしめす。これらの実験のうち 1000℃ 以下は封管法により、他は RF 加熱法による。結果を整理することにより、

(1) S の損失により組成は、高温ほど金属豊富

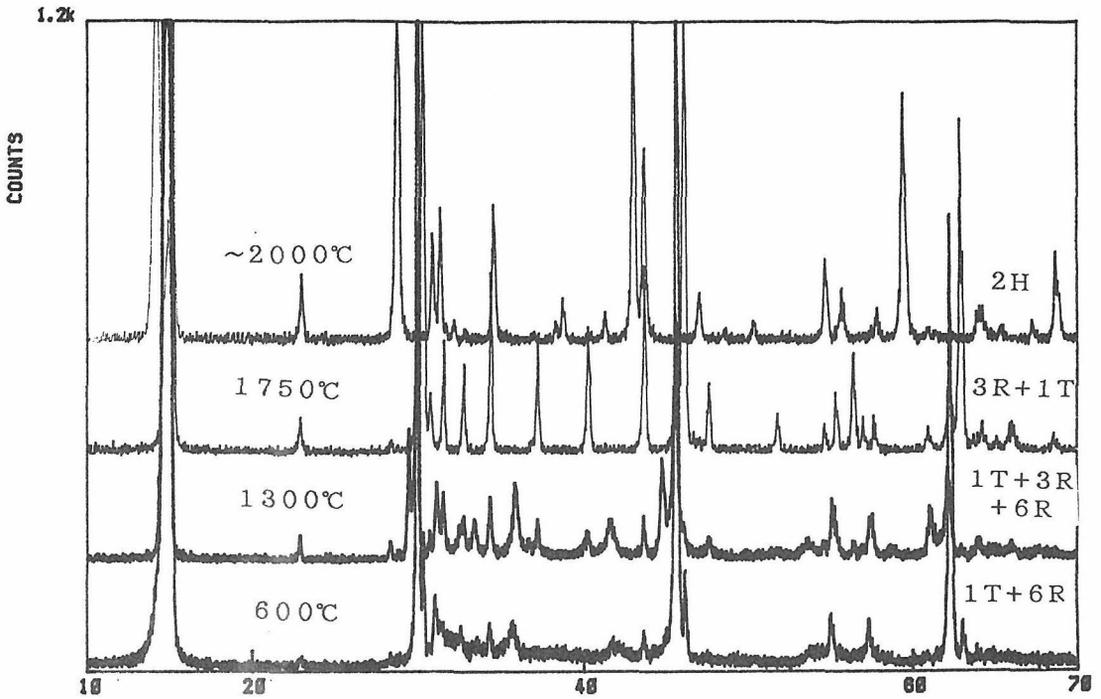


図2.1.2 TaS<sub>2</sub>の加熱による相変化

表2.1.1 TaS<sub>2</sub>の加熱による状態変化

温度(°C)	600	800	1000	1300	1750	2000
生成相	6R (1T)	1T	1T	6R 3R 1T 2H(?)	1T 3R	2H 未知相
全体組成 S/Ta	2.0	2.0		1.93	1.85	1.54

側に移行。

(2) XRD に必ず Ta 酸化物系物質と思われるピークが出現。その除去は甚だ困難。

(3) 2H 相の融点は 2000°C 以上。

(4) 2H 相の組織は典型的な層状構造を示すことが分かった。解放系での実験であるため Ar 雰囲気中での高温加熱では、試料からの脱硫蒸散により温度上昇と共に Ta 豊富側に組成が移行し、2000°C 近辺では平均組成は TaS<sub>1.54</sub> となる。この温度付近でアルミナルツボの融解が始まったが、硫化物には融解の兆しも認められなかった。図 3 に試料の破断面の SEM 像を示す。層状構造に特徴的なのはレイヤーの積み重なりと蒸散による

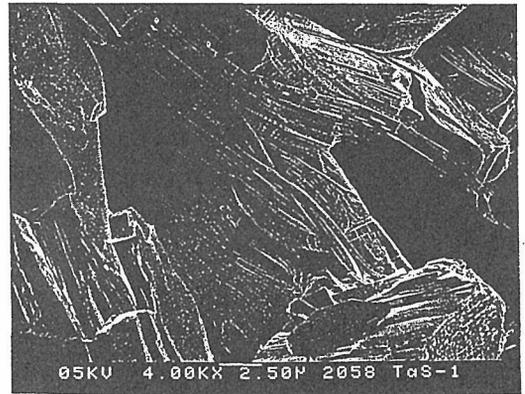


図2.1.3 TaS<sub>2</sub>の破断面のSEM像

ボイドの存在が顕著である。非平衡過程での相変態と多形の存在のため XRD パターンは複雑な共存関係を示すが、本質的には組成の変化を反映したものと考えられる。XRD チャート上 23 度近傍に出現する不純物ピークの帰属はまだ解決できていないが非常に興味ある問題である。原料である Ta メタルを同一実験条件で加熱してもこのピークは出現しないことを考えると、S が加わった安定形である複合硫化物である可能性も高い。

2.1.3.2 Ta-S系の状態図

図4にRF加熱法などの結果に基づいて作成した1000℃以上の高温でのTa-S系状態図を示す。この実験を通じて出現の確認された相は、1T TaS<sub>2</sub>, 3R Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>, 6R Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>, 2H Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>, 斜方晶 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 斜方晶 Ta<sub>2</sub>S, 三斜晶 Ta<sub>6</sub>Sである。このうち斜方晶3:2相および三斜晶の6:1相は、今までに報告の無い新しい相であり、既にFranzenら<sup>5,6)</sup>により提唱されている斜方晶 Ta<sub>2</sub>S

(空間群 Pbcm), 単斜晶 Ta<sub>6</sub>S(空間群 C2/c)とは異なるものである。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相は1500℃以上の温度では安定でなく Ta<sub>2</sub>S相 2H-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>相の二相に分解し、1600℃では融解現象が認められた。Ta<sub>2</sub>S相1000℃では出来ず1300℃以上の温度で出現することから高温相と考えられる。脱硫によるTa豊富側の Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>相の平衡組成は1000℃で TaS<sub>1.38</sub>である。

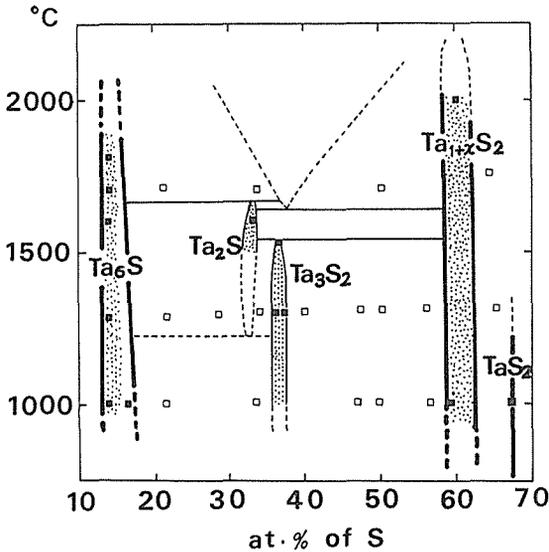


図2.1.4 Ta-S系の状態図

2.1.4 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の合成と構造

この相は封管法1300℃, 2-15hの条件で合成可能である。多少ノストがあり、一般組成式 Ta<sub>3</sub>S<sub>2-x</sub>表示で0.2 ≤ x ≤ 0.28の範囲でのみ単相として得られる。S豊富限界では2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>と、またTa豊富限界では Ta<sub>1.74</sub>Sより Ta<sub>2.5</sub>Sの範囲で Ta<sub>2</sub>Sと共存する。代表的な Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相のXRD回折図形を図5に示す。斜方晶系による指数付けが可能で、その格子定数は

$$a = 7.4717 \pm 3 \text{ \AA}$$

$$b = 17.2176 \pm 7 \text{ \AA}$$

$$c = 5.5975 \pm 2 \text{ \AA}$$

である。密度は  $D_{\text{obs}} = 11.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D_{\text{cal}} = 11.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ で、Z = 8を示す。電子顕微鏡による単結晶粒子の回折実験により明らかにされた方位関係ならびに粉末X線回折データから、Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相の消滅則は

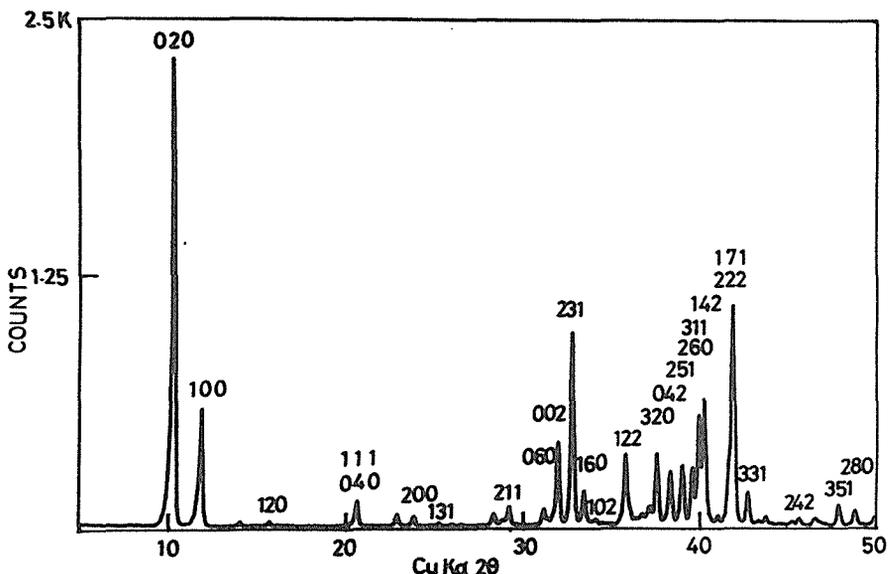


図2.1.5 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相の粉末X線回折図

- hkl ; k+l = 2n, 0kl ; k, l = 2n,
- h0l ; l = 2n, hk0 ; k = 2n,
- h00 ; no conditions,
- 0k0 ; k = 2n, 00l = 2n

であると結論できる。可能な空間群は Abm2, Ac2m, Abmm, Acmm の 4 つであるが、構造モデルの妥当性から Abm2(No.39)が最適とされた。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の初期基本構造(小野田モデル)は Ta<sub>2</sub>S 構造の修正と組成調整のための S 層の添加により構築された。構造精密化は粉末 X 線回折強度データを用いてリートベルト法プログラム RIETAN で行われ、15ヶの位置パラメータ、等方温度因子、スケール因子が決定された。しかし、ここで実際の組成 Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub>を考慮して 8d, 4c の Ta, S の占有率を一定とした。リファインの最終的な R<sub>i</sub>値は 0.08 である。得られた構造パラメータを表 2 に示す。またこれより計算して求めた X 線回折強度の計算値と実測値との比較を表 3 に、原子間距離の値を表 4 に与える。単位胞の c 面および a 面上への投影図を図 6 に示す。この結晶構造の特徴は Ta<sub>13</sub>のメタルクラスターの存在で、それが体心型二十面体を形成していることである。また投影図から Ta 原子が僅かに歪んだ五角形のアンチプリズム鎖をつくり c 軸に平行な二本の柱として連なっているのが容易に理解できる。原子間距離では、体心位置の Ta よりプリズムの他の Ta への平均的距離は Ta(1)-Ta = 2.90 Å で Ta<sub>2</sub>S 相のものに近く、鎖の連結方向の距離は Ta(1)-Ta(1) = 2.80 Å である。またアンチプリズムの面上の平均距離は 3.11 Å となる。二つの Ta 鎖は ab 面

上で二種類の S を介して連なるが、このうち S(1)はアンチプリズムの側面をなす 3ヶの Ta と Ta-S(1) = 2.40 Å の距離で、また S(2)は同様な 3ヶと別のプリズムに属する 1ヶの合計 4ヶの Ta と Ta-S(2) = 2.44 Å で隣接している。このような Ta クラスター柱の存在は他のタンタル硫化物、Ta<sub>2</sub>S, Ta<sub>6</sub>S などでも知られており、Ta-S 系

表 2.1.3 Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub>の粉末 X 線回折データ

h k l	do	dc	lo	lc
0 2 0	8.606	8.609	100	100
1 0 0	7.469	7.471	29	29
1 2 0	5.647	5.643	1>	1>
1 1 1	4.335	4.335	6	6
0 4 0	4.302	4.305		
2 0 0	3.736	3.736	3	3
1 4 0	3.731	3.730		
2 1 1	3.057	3.058	6	5
0 6 0	2.868	2.870	3	3
0 0 2	2.7980	2.7985	20	21
2 3 1	2.7315	2.7324	43	46
1 5 1		2.7302		
1 6 0	2.6783	2.6789	7	8
1 0 2	2.6207	2.6208	1	1
1 2 2	2.5069	2.5071	19	17
3 0 0	2.4903	2.4904		
3 2 0	2.3921	2.3923	14	14
0 4 2	2.3464	2.3463	13	13
2 5 1	2.3070	2.3069	13	13
2 6 0	2.2757	2.2758	12	11
3 1 1	2.2555	2.2557	23	24
2 0 2	2.2388	2.2397	28	31
1 4 2		2.2385		
2 2 2	2.1680	2.1676	60	63
1 7 1	2.1558	2.1560		
3 3 1	2.1149	2.1151	6	6
1 8 0	2.0089	2.0089	1	2
0 6 2	2.0036	2.0036	1	1
2 4 2	1.9869	1.9869	1	3
3 5 1	1.8984	1.8984	4	5
2 8 0	1.8650	1.8649	3	4
4 2 0	1.8251	1.8253	1	1
2 6 2	1.7656	1.7656	1	1
2 1 3	1.6612	1.6613	3	3
2 9 1	1.6293	1.6291	3	3
2 3 3	1.6028	1.6027	11	12
4 5 1	1.5757	1.5755	3	3
4 6 0	1.5655	1.5656	3	4
4 0 2	1.5537	1.5537	1	2

表 2.1.2 Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub>の構造パラメータ

Wyckoff	占有率	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	
Ta(1)	4c	1.0	0.498(6)	0.250*	0.0*	0.5(1)
Ta(2)	8d	1.0	0.604(1)	0.108(1)	0.264(8)	0.5(1)
Ta(3)	8d	1.0	0.217(1)	0.167(1)	0.267(8)	0.5(1)
Ta(4)	4d	1.0	0.844(2)	0.250*	0.247(9)	0.5(1)
S(1)	8d	0.8*	0.324(9)	0.046(4)	0.124(14)	0.5(1)
S(2)	8d	1.0	0.910(8)	0.119(3)	0.144(10)	0.5(1)

注) \*: 最小二乗法に際して値を固定

表2.1.4 Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub>の原子間距離(Å)

Ta(1) -2 Ta(1)	2.80	Ta(3) -1 Ta(1)	2.88
-2 Ta(2)	2.96	-1 Ta(1)	2.95
-2 Ta(2)	2.88	-1 Ta(2)	3.25
-2 Ta(3)	2.95	-1 Ta(2)	3.28
-2 Ta(3)	2.88	-1 Ta(3)	2.86
-1 Ta(4)	2.93	-1 Ta(4)	3.08
-1 Ta(4)	2.92	-1 Ta(4)	3.14
		-1 Ta(4)	3.28
Ta(2) -1 Ta(1)	2.96	-1 S(1)	2.37
-1 Ta(1)	2.88	-1 S(2)	2.46
-2 Ta(2)	3.20	-1 S(2)	2.54
-1 Ta(3)	3.25		
-1 Ta(3)	3.28	Ta(4) -1 Ta(1)	2.92
-1 Ta(4)	3.03	-1 Ta(1)	2.93
-1 S(1)	2.35	-2 Ta(2)	3.03
-1 S(1)	2.48	-2 Ta(3)	3.28
-1 S(2)	2.39	-2 Ta(3)	3.08
		-2 Ta(3)	3.14
		-2 S(3)	2.38
S(1) -1 Ta(2)	2.48	S(2) -1 Ta(2)	2.39
-1 Ta(2)	2.35	-1 Ta(3)	2.46
-1 Ta(3)	2.37	-1 Ta(3)	2.54
		-1 Ta(4)	2.38

独自のものとしてその結合状態は特に興味深いものがある。参考のため Pauling の式<sup>6)</sup>で係数0.60を用いた場合のTaの結合次数の計算値を求めたところ、Ta(1)=5.42, Ta(2)=4.29, Ta(3)=4.00, Ta(4)=4.07となった。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相とその関連物質については、その後Hughbanks一派により単結晶の構造解析とバンドモデルなど、精力的な研究が展開されている。詳細は論文を参照されたい<sup>7)</sup>。

### 2.1.5 Ta<sub>6</sub>Sの合成

1000℃以上で生成する最もTaに富む相であり複雑なXRDパターンを示す(図7)。RF加熱法1700℃で作製したTa<sub>6</sub>S単結晶について、プリセッションならびにワイゼンベルグ写真法により検討したところ、結晶系は三斜晶系で格子定数は、  
 $a = 14.1796 \pm 45 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.16 \pm 2^\circ$   
 $b = 5.2389 \pm 15 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118.12 \pm 2^\circ$   
 $c = 14.9298 \pm 56 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 91.14 \pm 2^\circ$   
 $V = 964.89 \pm 40 \text{ \AA}^3$

表2.1.5 三斜晶 Ta<sub>6</sub>Sの粉末X線回折データ

h	k	l	dc	do	CuK $\alpha$ 2 $\theta$	Io
0	0	1	6.5044	6.4816	13.65	27
-1	-2	1	6.2273	6.2099	14.25	
-1	-3	1	3.3754	3.3731	26.40	7
0	0	2	3.2522	3.2522	27.40	7
-1	-3	2	2.7439	2.7476	32.56	13
1	3	1	2.6702	2.6634	33.62	24
0	1	2	2.6553			
1	0	0	2.5856			
1	0	-1	2.5426	2.5415	35.29	16
2	5	-1	2.4695	2.4668	36.25	57
-1	-2	-2	2.4418	2.4415	36.78	80
-2	-4	-1	2.3954	2.3950	37.52	89
-3	-6	1	2.3248	2.3252	38.69	100
1	0	1	2.2836	2.2844	39.41	68
1	0	-2	2.1976	2.1969	41.05	27
0	0	3	2.1681	2.1676	41.63	14
-3	-4	1	2.1115	2.1110	42.80	32
-3	-4	2	2.0882	2.0901	43.25	18
-1	-4	1	2.0671	2.0687	43.72	23
-1	-4	0	2.4461	2.0447	44.26	17
0	-1	3	2.0114	2.0132	44.29	12
0	-1	3	2.0114	2.0132	44.99	12
2	5	1	1.9469	1.9477	46.59	13
1	0	2	1.8858	1.8849	48.24	7
-1	0	3	1.8056	1.8000	50.67	17
-1	-2	4	1.7980			
-4	-8	2	1.7724	1.7723	51.52	10
-4	-8	1	1.7096	1.7072	53.64	9
0	-4	4	1.5616	1.5616	59.11	10

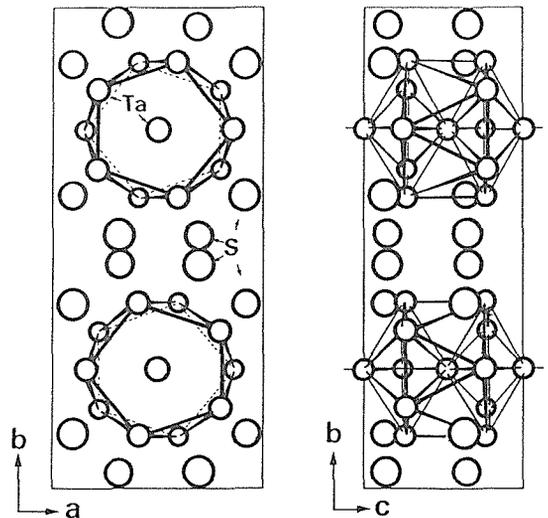


図2.1.6 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の結晶構造

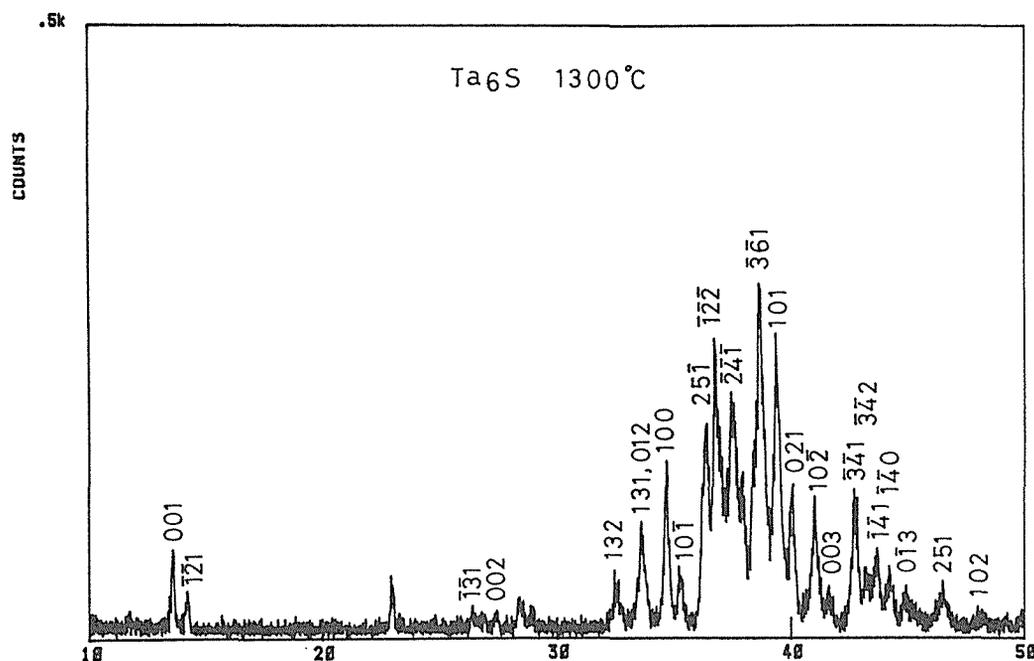


図2.1.7 Ta<sub>6</sub>S相の粉末X線図

であった。CuK $\alpha$ での2 $\theta$ 角度とXRD回折強度の関係を表5に示す。この結晶の構造解析中にTa<sub>6</sub>Sに関するHarbrechtの論文<sup>6)</sup>が掲載されたが、その格子定数は

$$a = 5.252 \text{ \AA}, \quad \alpha = 59.35^\circ$$

$$b = 7.595 \text{ \AA}, \quad \beta = 68.57^\circ$$

$$c = 7.627 \text{ \AA}, \quad \gamma = 77.24^\circ$$

であり本研究との比較において構造上両者は非常によく似ていると結論された。同一物質である可能性が高い。

## 参考文献

- 1) F. Jellinek, J. Less-Common Metals, 4, 9 (1962).
- 2) H. Hahn and B. Harder, Z.anorg.u.allgem. Chem., 288, 241 (1956).
- 3) G. Hagg and N. Schonberg, Arkiv. Kemi, 7, 371 (1954).
- 4) H. F. Franzen and J. G. Smeggil, Acta Crystallogr. Sect. B, 25, 1736 (1969).
- 5) H. F. Franzen and J. G. Smeggil, Acta Crystollogr. Sect. B26, 125 (1970).
- 6) L. Pauling, The Nature of The Chemical bond (1960).
- 7) S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy and T. Hughbanks, Inorg. Chem. 30, 159 (1991).

- 8) B. Harbrecht, J. Less-Common Metals, 138, 225 (1988).

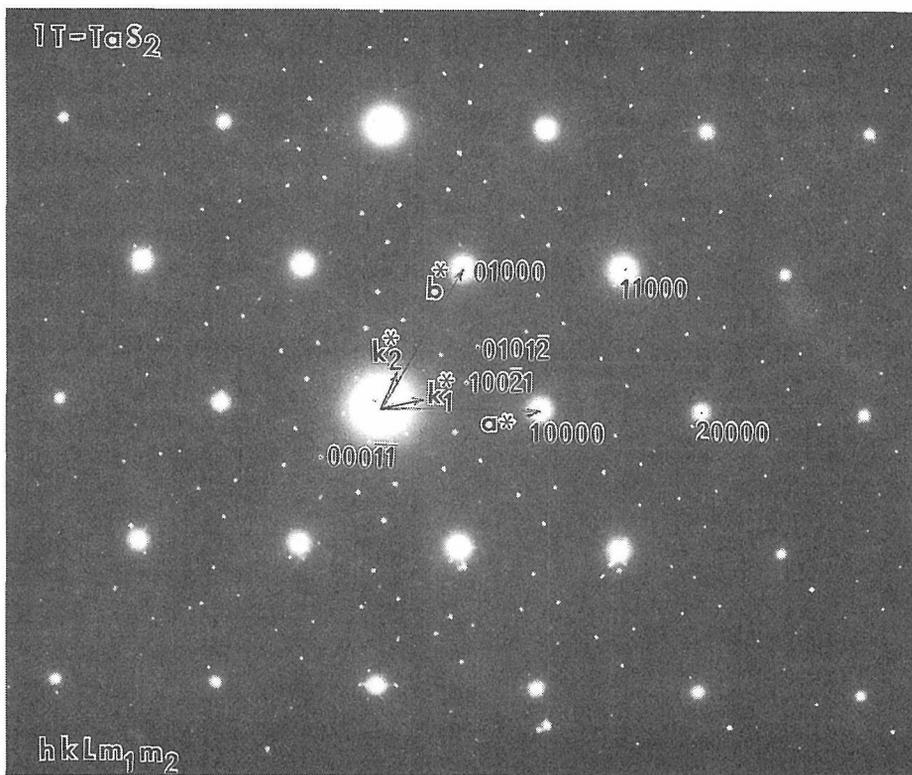
## 2.2 TaS<sub>2</sub>の変調構造に関する研究

### 2.2.1 目的

TaS<sub>2</sub>(1T)は3つの変調構造相(高温側よりIC相, NC相, C相)をもち、電荷密度波(CDW)をもつ構造とされている。室温相(NC相, 特殊な不整合相)はBrouwerにより単結晶を用いてX線回折強度が測定され超構造近似で解析され、そのデータを基にYamamotoは5次元超空間群に基づく解析を行った。粉末X線回折図にも、変調が強い場合、衛星反射が観測されることが期待されるが、不整合相では通常の指数hklのみでは正確な指数付けは困難である。変調波のベクトルに関連した指数を追加して利用すれば系統的な指数付けが可能になる。この方法により不整合の衛星反射が電子線回折のみならず粉末X線回折でも観測されることを明らかにした。

### 2.2.2 方法と結果

1T-TaS<sub>2</sub>の粉末X線(CuK $\alpha$ )回折図形はカウンター側モノクロメーター付き回折計(Rigaku RAD-B)を用いステップスキャン法によって得



$$-m_1 + m_2 + L = 3n$$

図2.2.1 TaS<sub>2</sub>の電子線回折パターン

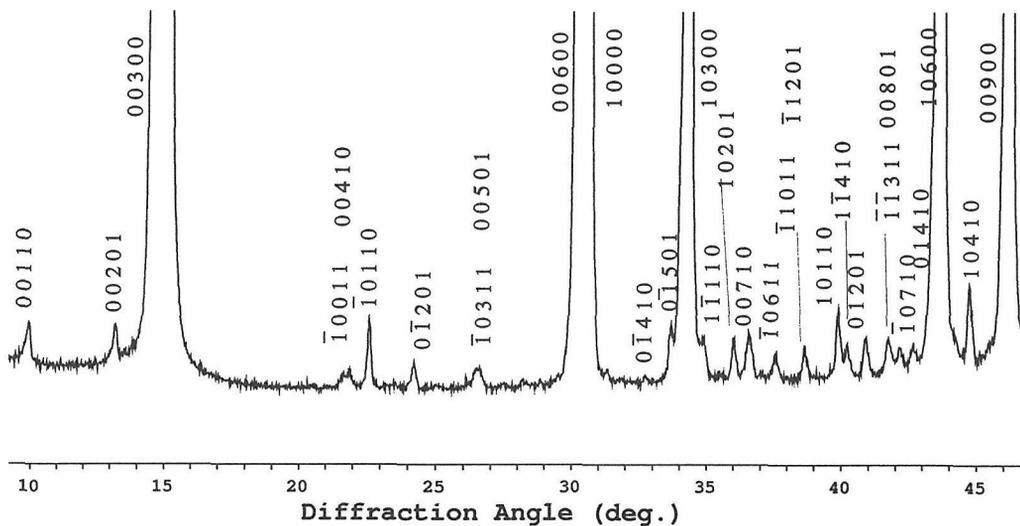


図2.2.2 TaS<sub>2</sub>の粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ )

た。電子線回折パターンは粉碎粒を用い100kV 電子顕微鏡(Hitachi H500)によって得た。

1T-TaS<sub>2</sub>の基本構造はCdI<sub>2</sub>型(P3m1)で格子定数は  $a = 3.36$ ,  $c = 5.90 \text{ \AA}$  である。電子線回折の結果(図2.2.1)より2次元の変調を考えることが必要で変調波のベクトルは  $\mathbf{k}_1 = 0.245\mathbf{a}^* + 0.068\mathbf{b}^*$  および  $\mathbf{k}_2 = -0.068\mathbf{a}^* + 0.313\mathbf{b}^*$  であり, また変調構造の  $C = 3c = 17.7 \text{ \AA}$  であることがわかる ( $L = 3l$ )。通常の指数  $hkL$  の他に変調ベクトルに関連した指数  $m_1, m_2$  を用いると, 逆格子空間でのベクトル  $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* + m_1\mathbf{k}_1 + m_2\mathbf{k}_2$  ですべての回折点を表現でき,  $-m_1 + m_2 + L = 3n$  のみが出現するような反射条件の存在がわかる。 $m_1 = m_2 = 0$  (主反射)と  $|m_1| = 1, m_2 = 0$  または  $m_1 = 0, |m_2| = 1$  または  $|m_1| = |m_2| = 1$  の衛星反射のみが小さくない強度を

もつ。以上より  $|\mathbf{h}| = d^* = 1/d$  を反射条件を考慮して系統的に計算し実測データと比較することにより粉末X線回折図の指数付けができる。ここで  $d$  は面間隔であり回折角  $2\theta$  と Bragg 式で関係付けられる。指数付けされた粉末X線回折図の一部を図2.2.2に示す。このように高次元の対称性を利用すると不整合相でも消滅則(反射条件)が系統的に扱え粉末データの指数付けにも有利である。

## 参考文献

- 1) R. Brouwer, Ph. D. thesis (Rijksuniversiteit, Groningen, 1978).
- 2) R. Brouwer, & F. Jellinek, Physica B, **99**, 51 (1980).
- 3) A. Yamamoto, Phys. Rev. B**27**, 7823 (1983).

### 3. M-Ta-S (M = Cu, Fe, Ag, Ba, Sr) 系化合物及び 関連化合物の合成に関する研究

#### 3.1 Cu-Ta-S 系化合物

##### 3.1.1 はじめに

Cu-Ta-S三元系化合物としては、これまでに立方晶(P43m)Cu<sub>3</sub>TaS<sub>4</sub><sup>1)</sup>, 六方晶(P6<sub>3</sub>/mmc)Cu<sub>0.65</sub>TaS<sub>2</sub><sup>2)</sup>, 斜方晶(Pnma)CuTaS<sub>3</sub><sup>3,4)</sup>と同Cu<sub>0.80</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>5)</sup>の存在が報告されている。しかしながら、まだ総合的な見地よりのCu-Ta-S系の相関係についての詳細な報告はなく、相図も確立されていない。今回、六方晶系の相関係を追跡する過程で新物質、三方晶Cu<sub>3</sub>Ta<sub>7.5</sub>S<sub>12</sub>を発見した。この相を中心とした相関係、組成範囲、結晶構造について検討した。

##### 3.1.2 実験

試薬：S(6N), Ta粉末(3N6), Cu粉末(4N)。TaS<sub>2</sub>を合成し、これを出発原料として組成調整を、Ta, Cu, Sを混ぜて行う。合成は石英封管法で熱処理条件は温度1000℃, 2d。単結晶はRF加熱法-1650℃で生成した、Cu<sub>2</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>6</sub>のメルト中に存在するラメラ薄板状のものを用いて解析を実施した。

##### 3.1.3 Cu-Ta-S系の相関係

1000℃, 2dの合成実験の結果を表1に、またCu-Ta-S系の相関係を表す三角ダイアグラムを

表1 銅タンタル硫化物の相関係：1000℃

組成 Cu : Ta : S	生成相
0.04 : 0.38 : 0.58	2s-Ta <sub>1+x</sub> S <sub>2</sub> + 6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub>
0.10 : 0.40 : 0.50	6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub> + Ta <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 2s-Ta <sub>1+x</sub> S <sub>2</sub>
0.13 : 0.33 : 0.54	6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub>
0.14 : 0.72 : 0.14	Ta <sub>6</sub> S + Ta <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + Cu
0.16 : 0.31 : 0.53	Cu <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> + 6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub>
0.20 : 0.40 : 0.40	6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub> + Ta <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + Cu
0.20 : 0.30 : 0.50	6s-Cu <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub> + Cu <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> + Cu
0.20 : 0.20 : 0.60	Cu <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> + Cu <sub>3</sub> TaS <sub>4</sub>
0.30 : 0.20 : 0.50	Cu <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> + Cu <sub>3</sub> TaS <sub>4</sub> + Cu

図1に示す。三方晶の単相領域は、Cu<sub>x</sub>TaS<sub>y</sub>表示で、0.3 ≤ x ≤ 0.6, 1.5 ≤ y ≤ 1.6である。

##### 3.1.4 Cu<sub>3</sub>Ta<sub>7.5</sub>S<sub>12</sub>の結晶構造と物性

粉末XRD図2に示される未知物質の構造についての知見を得るためワイゼンベルグ、プレセッション写真及び四軸単結晶X線法により検討したところ、

(1) 回転写真：上下対称なし。

軸方向の周期：5.7 Å ≡ √3 a

(2) ワイゼンベルグでは仮のb\*, c\*軸の関係から、消滅則：(hkl)でh+k=2n, (0k0)でk=2n, (h0l)でh=2nが成立する事が明らかになった。当初はこれより単斜晶系と見なして解析を行ったが、後に薄板結晶の板面に平行なプレセッションより、c\*軸を回転軸とした三回対称が確認され、結晶は三方晶系であることが判明した。従ってワイゼンベルグの軸方向はa\*で、周期はこの1/2で、仮のb\*方向は[110]方向と考えられる。三方晶系での代表的組成Cu<sub>3</sub>Ta<sub>7.5</sub>S<sub>12</sub>の格子定数は、a=3.3006±3 Å, c=38.7185±49 Å, c/a=6×1.955, 測定密度d<sub>m</sub>=8.0g·cm<sup>-3</sup>で、この相の組成と格子定数の関係は図3のように示される。a, cパラメータともCu濃度の増加とともに直線的に増す傾向が認められ、狭い組成範囲ながら三方晶相のノンストの存在が示唆される。

六方格子(11 $\bar{2}$ 0)面へ投影した結晶構造モデルを図4に示す。6s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>類似構造で空間群(No 166)R $\bar{3}$ mである。Cuは4配位位置を占め、基本的には単位ユニットとしてCu<sub>0.65</sub>TaS<sub>2</sub>構造を保持する。この構造中Taの占めるサイトは2種あり、そのうち1つは三方配位に完全つまり、他の余分なTaは6配位位置に入る。3a(0, 0, 0)と3c(0, 0, 1/2)の2種可能であるが、この場合は幾何学上前者のみが有効である。TaとSの

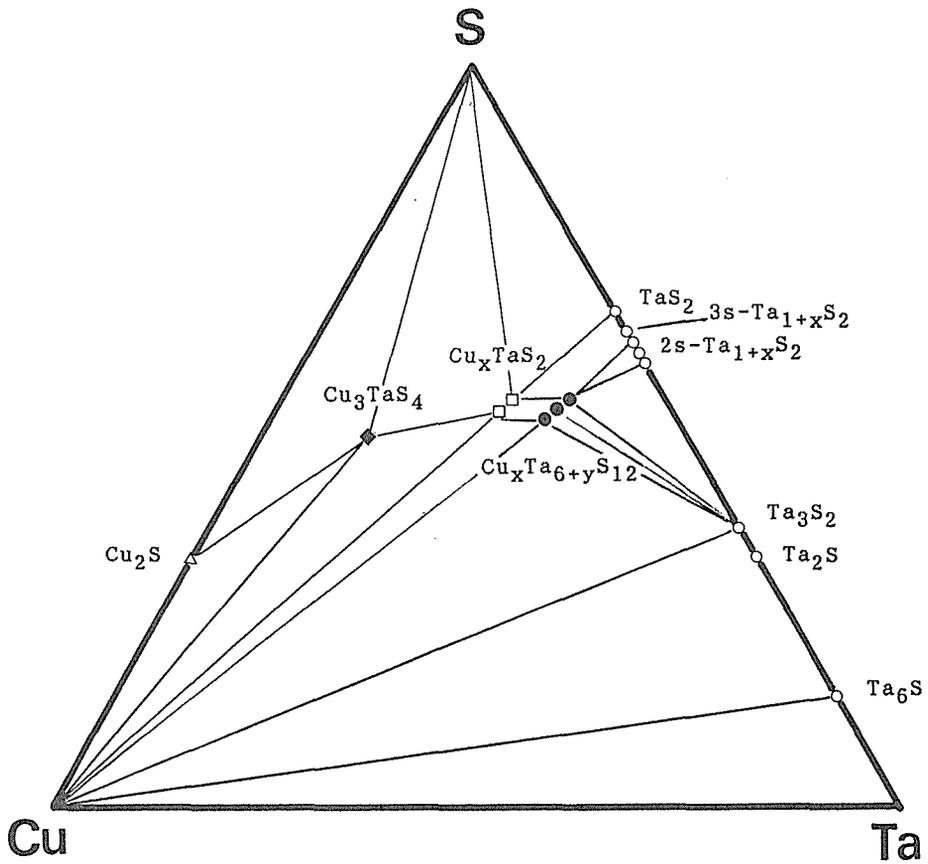


図1 Cu-Ta-S系の相図：1000℃

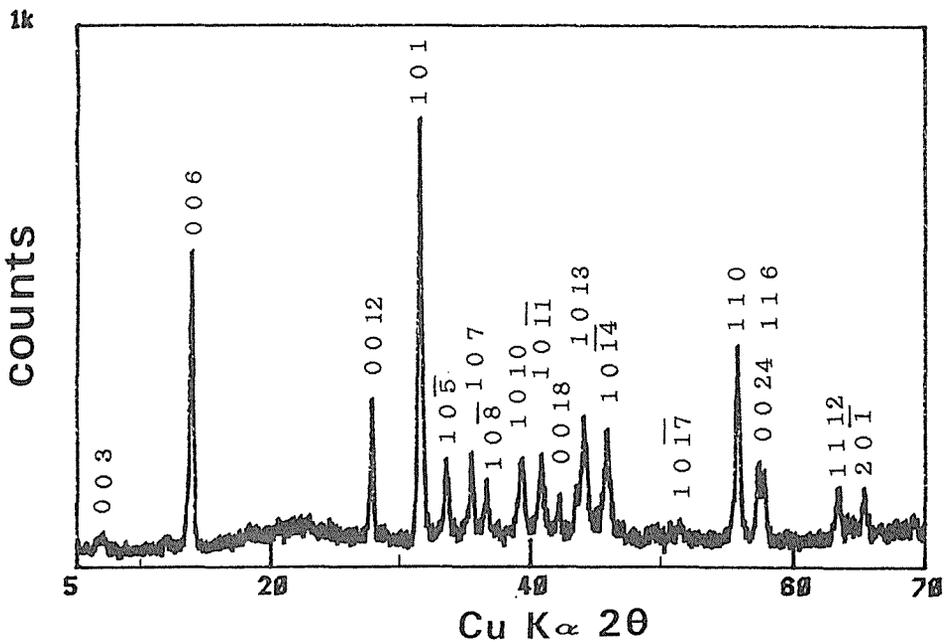


図2  $\text{Cu}_x\text{Ta}_{6+y}\text{S}_{12}$ の粉末X線図

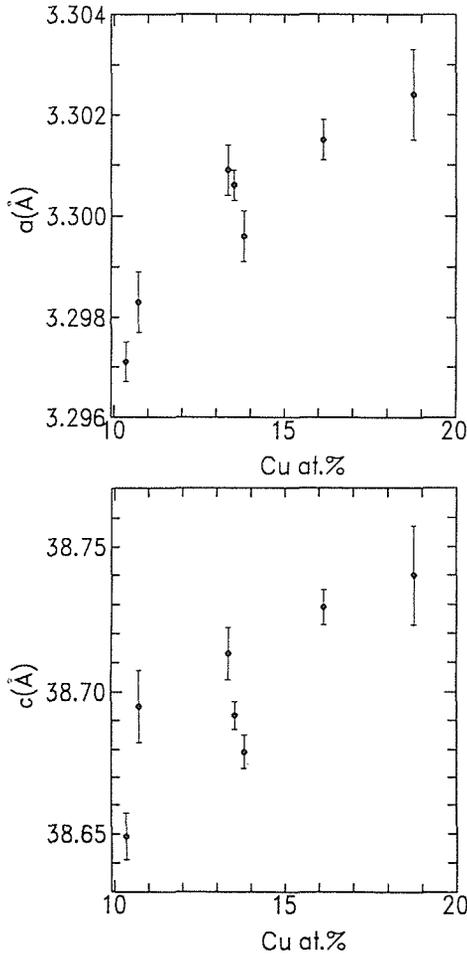


図3  $\text{Cu}_x\text{Ta}_{6+y}\text{S}_{12}$  の格子定数の組成依存性

積層方向の並び方は、小文字をS、大文字をTaとして、a, Aが座標0, 0, zを、b, Bが1/3, 2/3, zを、c, Cが2/3, 1/3, zを表すとするとAcAc/aCaCbCb/cBcBaBa/bAbである。

四軸による構造解析に適する良質単結晶が得られなかったため、粉末X線データに基づく構造精密化を行った。この物質は(001)選択配向性が強いので、強度測定は要注意であった。ガラス板による粉末表面の平坦化は全く無意味であるため、X線用試料は細かい粉末を上から少量の有機溶媒のあるガラス板上に自然に落下させて固定し、強度の測定を行った。理想構造より出発してPPRGによる構造精密化から得られた原子座標パラメータの値を表2に示す。R<sub>1</sub>値は数回の計算で容易に約15%まで収束する。粉末X線回折パターンの回折強度の実測値と計算値の比較を表3

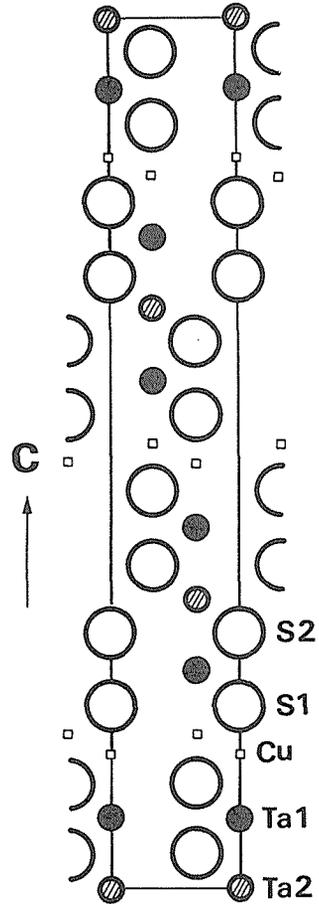


図4  $\text{Cu}_x\text{Ta}_{6+y}\text{S}_{12}$  の結晶構造

表2  $\text{Cu}_3\text{Ta}_{7.5}\text{S}_{12}$  の構造パラメータ

原子座標パラメータ：						
$(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3) \pm (0, 0, z)$						
原子	Wyckoff	占有数	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Ta(1)	6c	1.0	0	0	0.0819(3)	1
Ta(2)	3a	0.5	0	0	0.0	1
Cu(1)	6c	0.5	0	0	0.1544(14)	1
S(1)	6c	1	0	0	0.2124(10)	1
S(2)	6c	1	0	0	0.2931(10)	1

に示す。強度の選択配向性のあることを考えれば両者は良く一致していると言える。表2より計算した原子間距離の値を表4に示す。Cu-Cu距離は2.13 Åと共有結合より推定される距離1.28×2 Åよりかなり短い(文献2参照)。このためCuは隣接するサイト位置を同時に占有することはなく統計的に分布していると考えられる。Cu-Ta-Ta

の金属結合の影響で三方配位の Ta-S 距離が等価でなくなり歪みを生じているのが注目される。

$\text{Cu}_3\text{Ta}_{7.5}\text{S}_{12}$  の電気抵抗のデータを得るため、 $2.5 \times 2.1 \times 1.2\text{mm}$  に成形した焼結試料を用いて、

表3  $\text{Cu}_3\text{Ta}_{7.5}\text{S}_{12}$  の粉末 X 線回折データ

h	k	l	do	dc	Io	Ic
0	0	3	13.026	12.906	5	7
0	0	6	6.4486	6.4532	56	54
0	0	12	3.2268	3.2266	27	28
1	0	1	2.8508	2.8502	100	100
1	0	-2		2.8273		
1	0	-5	2.6812	2.6812	21	17
1	0	7	2.5383	2.5391	16	11
1	0	-8	2.4583	2.4609	10	8
1	0	10	2.2990	2.2994	23	20
1	0	-11	2.2160	2.2187	21	27
0	0	18	2.1508	2.1511	5	4
1	0	13	2.0611	2.0621	45	47
1	0	-14	1.9868	1.9874	30	32
0	0	21	1.8443	1.8438	3	4
1	0	-17	1.7813	1.7812	3	6
1	1	0	1.6515	1.6500	50	34
0	0	24	1.6315	1.6133	15	8
1	1	6	1.5994	1.5986	16	8
1	1	12	1.4694	1.4691	17	15
2	0	-1	1.4283	1.4280	15	10
1	0	25	1.3624	1.3617	5	7

直流 4 端子法で液体ヘリウム温度までの測定を行った。リードと試料との接点には銀ペーストを使用した。図 5 に見られるようにこの物質は金属伝導特性を示すことがわかった。抵抗率は、273 K での  $\rho = 3.1 \times 10^{-3}$  から 4.2 K での  $2.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  まで連続的に変化している。特徴として 40 K 付近で多少曲率が変わるのが認められた。

### 3.1.5 6s 型関連層状化合物

層状硫化物のうち基本層 6 ケの積み重なりからなる 6 s 型化合物の空間群と格子定数をまとめると表 5 のようになる。Cu 系と同様に  $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$  相への Ag の挿入化合物をねらってみたところ同じ組成比の条件で単一相が合成された。XRD パター

表4  $\text{Cu}_3\text{Ta}_{7.5}\text{S}_{12}$  の原子間距離 (Å)

Ta(1)-6 Ta(1)	3.30	Ta(2)-6 Ta(2)	3.30
-1 Ta(2)	3.18	-2 Ta(1)	3.18
-1 Cu(1)	2.80	-6 S(2)	2.46
-3 S(1)	2.43		
-3 S(2)	2.50		
		Cu(1)-1 Cu(1)	2.13
		-1 Ta(1)	2.80
S(1)-1 S(2)	3.12	-1 S(1)	2.25
-6 S(1)	3.30	-3 S(1)	2.31
-3 S(1)	4.02		

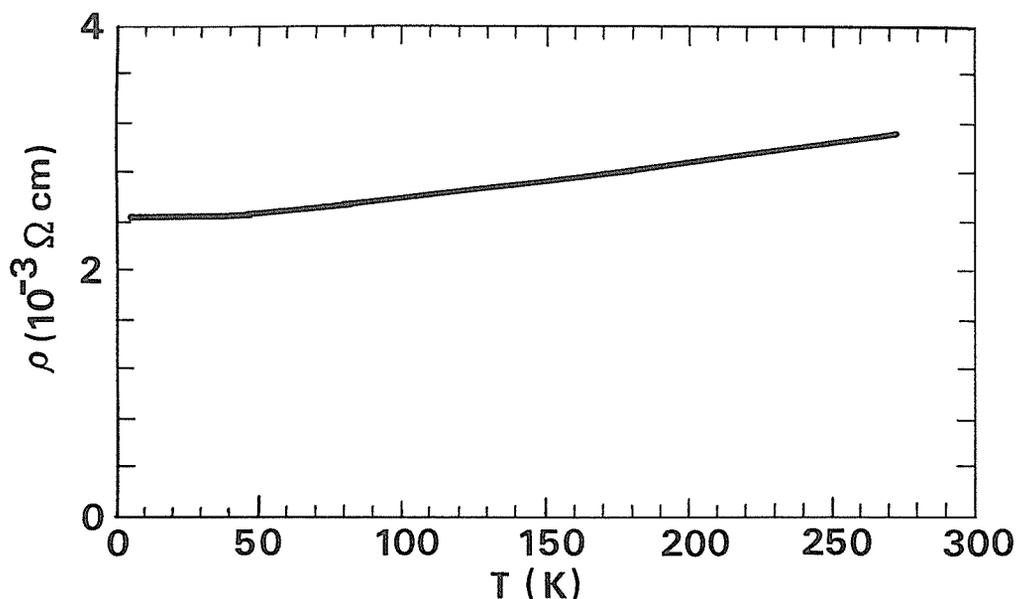


図5  $\text{Cu}_3\text{Ta}_{7.5}\text{S}_{12}$  の電気抵抗

表5 6s型タンタル及びニオブ系銀銅挿入硫化物の空間群と格子定数

化合物	空間群	格子定数		
		a(Å)	c(Å)	c/a
6s-TaS <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$	3.335	35.85	6×1.792
6s-Ta <sub>1+x</sub> S <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$	3.315	36.2	6×1.820
Ag <sub>1/3</sub> TaS <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$	3.329	39.66	6×1.986
Ag <sub>0.3</sub> TaS <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$ or R3m	3.329	39.66	6×1.986
Cu <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.25</sub> S <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$	3.301	38.719	6×1.955
Ag <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.25</sub> S <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$	3.301	40.69	6×2.054
CuNb <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	R $\bar{3}m$ or R3m	3.35	37.75	6×1.878
6s-Cu <sub>x</sub> Nb <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub>	R $\bar{3}m$ or R3m	3.331	38.88	6×1.945

ンが似ていることから6s型類似構造相と考えられる。6s型のCu<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub>はNitscheら<sup>8)</sup>により最初に報告されたが、このことは、Nb-S二元系に6s型化合物の存在の報告がないことから注目される。Nb系への展開を目指してTa系に相応する組成条件で1000℃での合成を試みたが、結果は6s相と2s相の混合物で単一相にはならなかった。特に6s相のXRDには、(003)(009)反射が欠如しておりTa系との本質的な相違が指摘される。格子定数について言えば、二元素M<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>相へのCuやAgの挿入によりc軸はCu系で7%、Ag系で12.4%膨張する。これに反してa軸は金属-金属の相互作用の結果両系ともわずかに0.4%ほど縮小した。

おわりに、この研究を終える前にHarbrechtら<sup>9,10)</sup>によりCu系6s型挿入化合物の同様な成果が、論文に発表されてしまったことを付記しておく。

## 参考文献

- 1) A. E. Van Arkel and C. Crevecoeur, J. Less-Common Metals, **5** (1963) 177.
- 2) J. M. Van den Berg, J. Less-Common Metals, **13** (1967) 363.
- 3) C. Crevecoeur and C. Romers, Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B, **67** (1964) 289.
- 4) S. A. Sunshine and J. A. Ibers, Acta Cryst., **C43** (1987)1019.
- 5) P. J. Squattrio, P. N. Sewepston and J. A. Ibers, Inorg. Chem., **26** (1987) 1187.
- 6) K. Koerts, Acta Cryst., **16** (1963) 432.
- 7) G. A. Scholz and R. F. Frindt, Mat. Res. Bull., **15**

(1980) 1703.

- 8) R. Nitsche and P. Wild, J. Crystal Growth, **3/4**, **153** (1986).
- 9) B. Harbrecht and G. Kreiner, Z. Kristallogr., **178** (1987) 81.
- 10) B. Harbrecht and G. Kreiner, Z. anorg. allg. Chem., **572** (1989) 47.

## 3.2 Fe-Ta-S系化合物

### 3.2.1 はじめに

この系の既知化合物として二成分系では、FeS, TaS<sub>3</sub>, TaS<sub>2</sub>, Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>, Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ta<sub>6</sub>S, Fe<sub>5</sub>Ta<sub>3</sub>などが挙げられる。しかしながら三成分系全体の描像を示す三角ダイアグラムに関する報告は、多形問題に代表されるTa-S系の複雑な相関係が背景にあるためにこれまで全く為されていないものと言える。三成分系相に注目してみると、既にFe<sub>1/3</sub>TaS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>6</sub>の二つの相が知られている。前者は、van den Bergら<sup>1)</sup>により初めて合成され結晶構造解析された。その後キャベンデッシュ研のParkinら<sup>2~4)</sup>の精力的研究により、磁性、電気抵抗、ホール係数、光反射スペクトルなどの数多くのデータが収集され、その物性の解明がなされた。また同時期にベル研のEibschutzら<sup>5)</sup>によりフェロ磁性、メスバウアー効果、電顕観察などの報告が行われている。これに対して後者は、比較的最近Harbrecht<sup>6)</sup>により高温で合成され確認された六方晶系の富金属硫化物の新相であり、Taクラスターよりなる複雑な構造を持つ。現状ではこれ以外の三成分相についての報告は全くなく、総合的な全体的視点で相図の作成が必要である。Fe-Ta-S系の相関係を解明するため、石英封

管法により950~1000℃での相平衡実験を行い、その結果に基づいて試験的な相図の作成を検討してみることとした。

### 3.2.2 実験方法

高純度試薬 Fe(4N), Ta(3N5), S(6N)より作成した FeS, TaS<sub>2</sub> と Ta, S 粉末を用いてグローブボックス中で組成調整を行い、乳鉢中でよく混合し、ペレット作成の後、石英封管法にて950~1000℃の温度で合成実験を行った。反応時間は一日から二週間である。加熱終了後、急冷し得られた生成物について、実体顕微鏡, XRD, 単結晶 X 線による観察を行い相の同定をした。なお平衡硫黄分圧の見積りは、急冷時に気体 S を器壁の一部に凝縮させ、燃焼法による重量損失量より計算により求めた。

### 3.2.3 Fe-Ta-S 系の相関係

Fe-Ta-S 系の実験結果を表 1 に、950~1000℃での相関係を表す三角ダイアグラムを図 1, 2 に示す。今回の実験により従来知られていなかった相として、Fe<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub> に近い組成を持つ化合物が

新たに発見された。また単味に出現する Fe<sub>2</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>6</sub> 相の組成領域の追跡から、その組成比は 2 : 9 : 6 ではなく実際には 1 : 7 : 3 で FeTa<sub>7</sub>S<sub>3</sub> に代表される領域にある事が明らかになった。図中の各相の共存関係を示す連結線は、XRD パターンの比較から任意に作成した。しかし実験データの不足から依然として微妙ではっきりとした相関係が判明していない場合も多い。特に TaS<sub>2</sub>, Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> から Fe<sub>1/3</sub>TaS<sub>2</sub> への領域などは、今後の詳細で緻密な研究成果に待たねばならないものといえる。

### 3.2.4 Fe<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub> の合成と構造

新相 Fe<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub> は三角ダイアグラム FeS-TaS-S の中央部左側に位置し、Ta 豊富側で六方晶 Fe<sub>1/3</sub>TaS<sub>2</sub> と Fe 豊富側で六方晶 Fe<sub>1-x</sub>S と共存する。多少単相組成域が広がっており不定比性が認められる。Fe 豊富側相境界については、試料の結晶性が低下することもあって現在まだ完全には解決されていない。Fe<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub> 相の粉末 X 線回折パターンを図 3 に示す。指数付けは六方格子で説明でき、328 組成の時の格子定数は、 $a=3.3588(4)$

表 1 鉄タンタル硫化物の相関係

Fe	組成		温度 ℃	生成物
	Ta	S		
0.231	0.154	0.615	700	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
0.133	0.333	0.533	1000	Fe <sub>x</sub> Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub> +Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub>
0.118	0.529	0.353	1000	Ta <sub>1+y</sub> S <sub>2</sub> (x=0.351)+FeTa <sub>7</sub> S <sub>3</sub>
0.25	0.25	0.5	1000	FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub> +Fe
0.1	0.3	0.6	1000	FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
0.1	0.65	0.25	1000	FeTa <sub>7</sub> S <sub>3</sub> +Ta <sub>6</sub> S+(Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> )
0.175	0.225	0.600	1000	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> +FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
0.25	0.50	0.25	1000	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>7</sub> S <sub>3</sub> +FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub> +Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub>
0.29	0.14	0.57	1000	FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub> +FeS
0.05	0.45	0.50	1000	Fe <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> +FeTa <sub>7</sub> S <sub>3</sub>
0.15	0.60	0.25	1000	FeTa <sub>7</sub> S <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub>
0.10	0.60	0.30	1000	FeTa <sub>7</sub> S <sub>3</sub> +FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
0.235	0.155	0.615	1000	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
0.359	0.077	0.564	1000	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> +FeS
0.072	0.289	0.639	950	Fe <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> +Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
0.395	0.044	0.561	950	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> +Fe <sub>1-x</sub> S
0.45	0.05	0.50	950	FeTa <sub>3</sub> S <sub>6</sub> +FeS+Fe
0.182	0.273	0.545	950	Fe <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub> +Fe+FeS
0.077	0.308	0.615	950	Fe <sub>1/4</sub> TaS <sub>2</sub> +(Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> )
0.50	0.50		950	Fe <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> +Ta

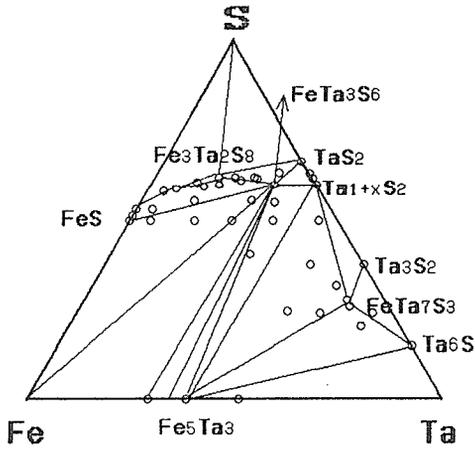


図1 Fe-Ta-S系の相図：950°C

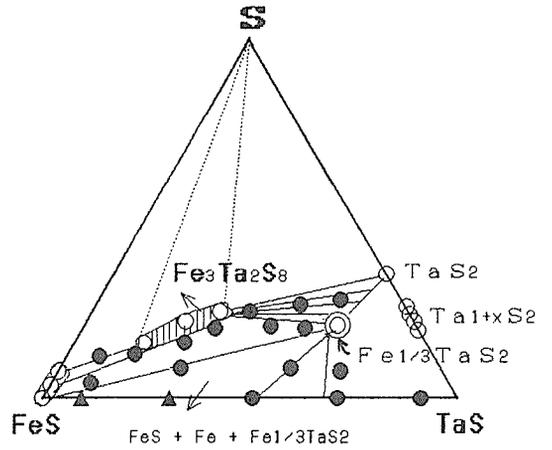


図2 Fe-Ta-S系の相関係  
FeS-TaS-S三角ダイアグラムでの表示

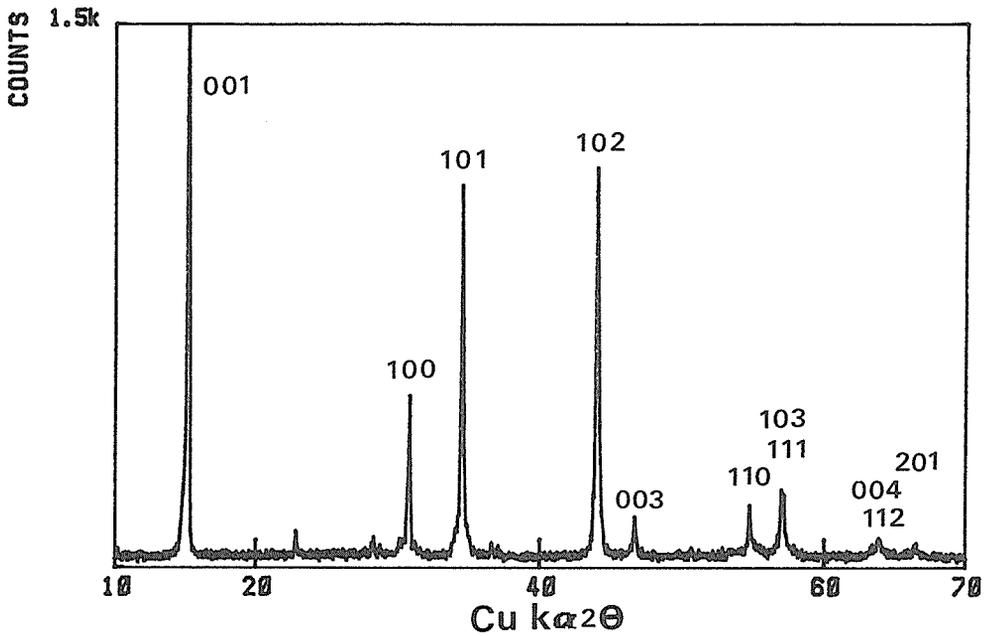


図3  $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$  の粉末 X 線回折図

表2  $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$  の構造パラメータ ( $\text{P}\bar{3}\text{m}$ )

原子	Wyckoff	占有率	x	y	z	B( $\text{\AA}^2$ )
Fe(1)	1a	0.6	0.000	0.000	0.000	1
Ta(1)		0.4				
Fe(2)	3e	0.6	0.500	0.000	0.000	1
Ta(2)		0.4				
S(1)	6i	0.8	0.167	0.333	0.251	1
S(2)	2d	0.8	0.667	0.333	0.248	1

Å,  $c=5.8310(15)$  Åとなる。しかしながら、回折強度の関係から結晶構造は六方晶ではなく三方晶系で、空間群  $P\bar{3}m$ , 1 T-TaS<sub>2</sub>と同型と考えられる。構造モデルとして、 $2a$ ,  $c$ の格子を組みPPRG法により精密化して得た原子座標パラメータを表2に、また粉末X線回折強度の観測値と計算値の比較を表3に示す。基本的に両者は良く一致しているものと言える。Fe-Ta-S系全体での格子定数の比較も生じる生成相が六方晶型構造を基本とするため可能となる。 $a=\sqrt{3}a_0$ ,  $c=2c_0$ の格子を仮定した場合の組成依存性を図4に示す。3:2:8相の格子定数はFe含量増加と共に $a=5.798$  Åから $5.818$  Åへ、 $c=11.662$  Åから $11.670$  Åへと変化している。Fe-S二成分系ではこの温度ではFeS一相のみが安定である。ただし多少不定比性を有しSリッチ側へ(53at.%位)組成域が広がっている。1:1のものはtroiliteと呼ばれ、 $140^\circ\text{C}$ に転移点を持ち、この温度以上ではNiAs型、それ以下で空間群  $P\bar{6}2c$ の超周期構造 $a=\sqrt{3}a_0$ ,  $c=2c_0$ を示す。高温よりクエンチしたものはFe-S二成分では規則化が明瞭ではない。今回の実験で使用したFeSの格子定数は、 $a=3.443$  Å ( $5.964$  Å),  $c=5.848$  Å ( $11.696$  Å),  $c/a=1.6985$ で、多少Taが固溶したと思われるものでは超周期構造 $a=5.9842$  Å,  $c=11.5853$  Åが安定化して出現した。熱力学的観点では平衡硫黄分圧のデータは重要である。今回得られた結果をまとめて表4に示す。

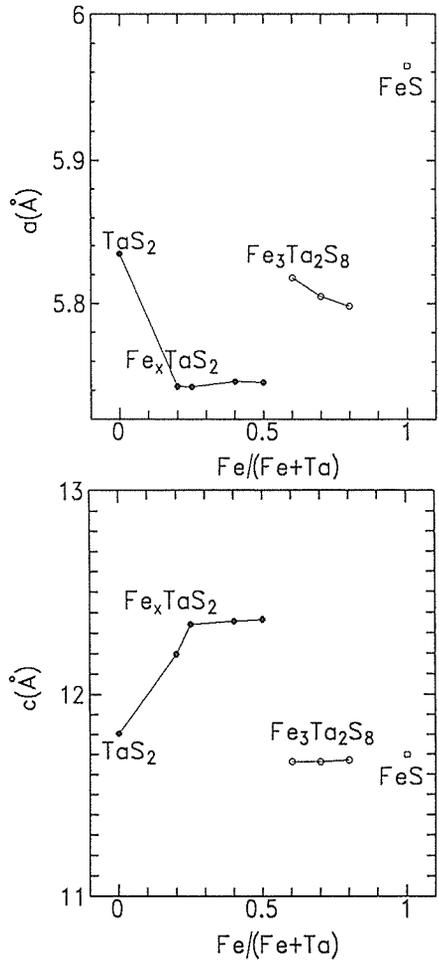


図4 Fe-Ta-S系の格子定数の比較

表3 Fe<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の粉末X線回折データ

h	k	l	d <sub>o</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
0	0	1	5.832	100	100
2	0	0	2.9102	36	34
0	0	2			
2	0	1	2.6024	69	91
2	0	2	2.0587	59	55
0	0	3	1.9441	8	5
2	2	0	1.6790	13	19
2	2	1	1.6145	19	33
2	0	3	1.455	18	10
4	0	0			
2	2	2	1.4112	9	11
4	0	1			

表4 鉄タンタル硫化物の平衡硫黄分圧

化学組成 at. %			P <sub>S<sub>2</sub></sub> /atm
Fe	Ta	S	
39.1	4.0	56.6	3.14
39.5	4.4	56.1	0.96
	33.3	66.7	0.71
7.2	29.9	63.9	0.35
27.9	11.9	60.2	2.43
33.2	8.3	58.6	4.66
12.6	25.1	62.3	0.17
19.4	19.4	61.1	0.12
23.1	15.4	61.5	0.63
21.0	19.0	60.0	0.55
29.6	11.8	58.6	1.85

### 3.2.5 $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$ の物性

粉末試料の磁気測定の結果を図5に、また電気抵抗の測定結果を図6に示す。これらの結果から、この物質は弱いフェリ磁性体で600 K付近にキュリー点を持ち、室温で $\Omega\text{cm}$ の抵抗を示す半導体であることが明らかになった。ただし電気抵抗のデータは $1/T$ に対して直線とならず曲がっていることから、伝導の機構はバンドではなく不純物を介しての局所的なホッピング現象によるものと推定される。またキャリアー濃度は高く $10^{21}$ 個オーダーである。

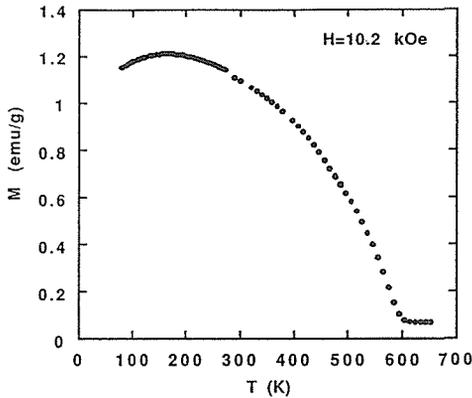


図5  $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$ の磁化の温度変化

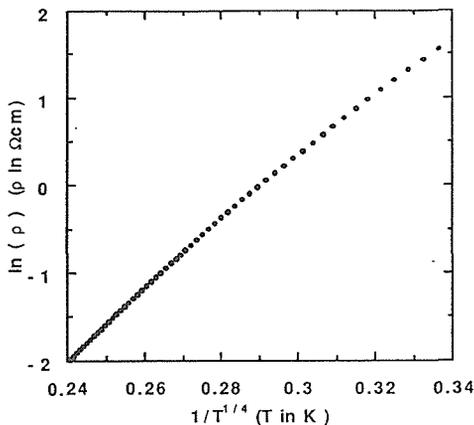


図6  $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$ の電気抵抗

### 参考文献

- 1) J. M. Van den Berg & P. Cossee, Inorg. Chim. Acta, **2**, 143 (1968).
- 2) S. S. P. Parkin & R. H. Friend, Phil. Mag. B. **41**, 65

(1980).

- 3) S. S. P. Parkin & R. H. Friend, Phil. Mag. B. **41**, 95 (1980).
- 4) S. S. P. Parkin & A. R. Beal, Phil. Mag. B. **42**, 627 (1980).
- 5) M. Eibschutz, S. Mahajan, F. J. DiSalvo, G. V. Hull, & J. V. Waszczak, J. Appl. Phys., **52**, 2098 (1981).

### 3.3 Ag-Ta-S系化合物

#### 3.3.1 はじめに

銀を含むタンタル硫化物では、インターカレーション物質と考えられる次の4種の化合物、 $\text{Ag}_x\text{-TaS}_2$ ( $P6_3/mmc$ ,  $0 < x < 0.08$ ),  $\text{Ag}_{1/3}\text{TaS}_2$ ( $R\bar{3}m$ ),  $\text{Ag}_{2/3}\text{TaS}_2$ ( $R6_3/mmc$ ),  $\text{Ag}_x\text{Ta}_{1+y}\text{S}_2$ ( $R\bar{3}m$ )が知られておりよく研究されている<sup>1-6)</sup>。これらの化合物の構造は、ホストである $2H\text{-TaS}_2$ や $6R\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ 相に密接に関連しており、三方柱配位の $\text{TaS}_2$ 層格子相互の間にAgが入った構造で特徴づけられる。しかしながら他の三元系化合物についての報告は殆どなく、高温でのAg-Ta-S系の相関係は全く知られていない。試験的な状態図の作成を目的として複合銀タンタル硫化物の合成実験を行った。

#### 3.3.2 実験方法

試薬Ta(3N6), S(6N),  $\text{Ag}_2\text{S}$ (3N)を用いて石英封管法にて試料を作製した。粉末試料の密度は $\text{CCl}_4$ によるアルキメデス法で測定した。粉末X線回折強度測定は理学X線ガイガーフレックス, RAD-Bシステムにより、また電子線回折は日立-500型100KV電顕により実施した。

#### 3.3.3 Ag-Ta-S系の相関係

代表的組成での合成結果を表1に示す。500°Cでの相関係は三角ダイアグラム上で示すと図1のようになる。Ag-S二成分系では唯一 $\text{Ag}_2\text{S}$ 相のみが安定である<sup>7,8)</sup>。三成分系では今回の研究を通じて新たに二つの複合銀タンタル硫化物、 $\text{AgTaS}_3$ ,  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ が見いだされた。前者は650°C以上では安定でなく、未知相である高温相へと転移する。なお675°Cにおける平衡硫黄分圧は1.74atmである。

#### 3.3.4 $\text{AgTaS}_3$ 化合物

粉末X線回折パターンは斜方晶で指数付けら

表1 銀タンタル硫化物の相関係

化学組成 Ag : Ta : S	温度 ℃	時間 days	生成相
1 : 2 : 6	500	5	AgTaS <sub>3</sub> + TaS <sub>3</sub> + TaS <sub>2</sub>
1 : 1 : 3	500	4	AgTaS <sub>3</sub>
	600	1	AgTaS <sub>3</sub>
	650	1	未知相
3 : 1 : 4	500	4	AgTaS <sub>3</sub> + Ag <sub>7</sub> TaS <sub>6</sub>
29 : 9 : 32	500	4	Ag <sub>7</sub> TaS <sub>6</sub> + AgTaS <sub>3</sub>
7 : 1 : 6	500	4	Ag <sub>7</sub> TaS <sub>6</sub>
11 : 1 : 8	500	4	Ag <sub>7</sub> TaS <sub>6</sub> + Ag <sub>2</sub> S
23 : 7 : 20	500	5	Ag + Ag <sub>2</sub> S + Ag <sub>2/3</sub> TaS <sub>2</sub>

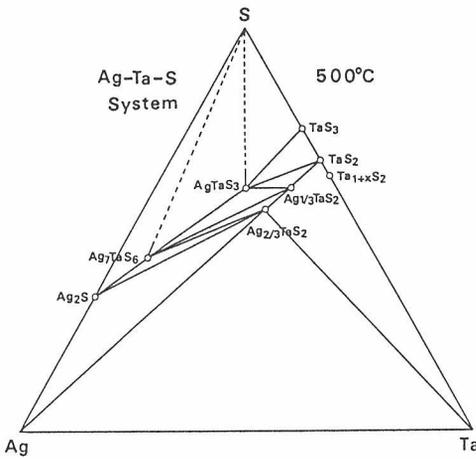
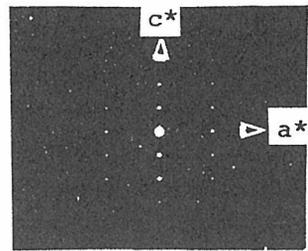


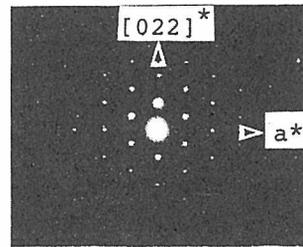
図1 Ag-Ta-S系の相関係

れ、格子定数は  $a=3.3755(2) \text{ \AA}$ ,  $b=14.0608(11) \text{ \AA}$ ,  $c=7.7486(7) \text{ \AA}$ ,  $V=367.77(4) \text{ \AA}^3$  である。この物質の電子線回折パターンを図2に示す。(a)では入射ビームは[010]方向に平行、(b)では[200], [022]方向に垂直である。消滅則では、 $hkl; h+k=2n, 0kl; k=2n, h0l; h=2n, l=2n, hk0; h+k=2n, h00; h=2n, 0k0; k=2n, 00l; l=2n$ が成立することから、可能な空間群としてC2cm, Cmc2<sub>1</sub>, Cmcmが考えられる。ここでは後述するモデルの妥当性から、空間群Cmc2<sub>1</sub>(No. 36)が選択された(ラウエ群: mmm(D<sub>2h</sub>))。実測密度は  $d_m=6.82(3) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  で、単位胞中に4分子すなわち  $Z=4$  となる。

構造解析は単結晶の作製が困難なため粉末X線回折強度データを用いてリートベルト法(RIETAN)にて行った。試行錯誤法により決定さ



(a)



(b)

図2 AgTaS<sub>3</sub>の電子線回折パターン

れた初期出発構造は、三方柱配位のTaS<sub>3</sub>とAgを組合せたもので、特にAgがS充填の六配位位置に入るという構造モデルである(図3参照)。強度データはd値で4.2267~1.0055範囲のものを使用し、9ケの位置パラメータ、3ケの等方性温度因子(Ag, Ta, S)、スケール因子の精密化を行った。この物質は強い(010)選択配向を示すので、そのための補正を  $P=P_1+(1-P_1)\exp[-P_2q^2]$  式<sup>9)</sup>にしたがって実施した。最適なP値は  $P_1=0.61$ ,  $P_2=2.26$  である。解析の結果は、 $R_{wp}=13.03\%$ ,  $R_p=10.26$ ,  $R_1=10.65\%$ ,  $R_F=5.13\%$ ,  $B(\text{Ag})=2.8(3)$ ,  $B(\text{Ta})=0.6(2)$ ,  $B(\text{S})=0.3(5)$  でパターンの一致は良好である。更に異方性温度因子まで

含めての精密化で,  $U_{11}(\text{Ag})=0.093(8)$ ,  $U_{22}(\text{Ag})=0.022(8)$ ,  $U_{33}(\text{Ag})=-0.004(71)$ ,  $U_{23}(\text{Ag})=-0.020(12)$ ,  $U_{11}(\text{Ta})=0.029(4)$ ,  $U_{22}(\text{Ta})=$

$0.011(4)$ ,  $U_{33}(\text{Ta})=-0.008(3)$ ,  $U_{23}(\text{Ta})=0.004(11)$ ,  $B(\text{S})=0.8(4)$  のとき  $R_{wp}=9.61\%$ ,  $R_p=7.65\%$ ,  $R_1=6.59\%$ ,  $R_F=3.73\%$  となる。最終的な粉末X線回折パターンを図4に, 原子座標パラメータを表2に示す。粉末X線回折強度の計算値と選択配向性をもつ実際の観測値との比較を表3に, またパラメータより求めた原子間距離の代表値を表4に与える。

AgTaS<sub>3</sub> 構造の特徴を要約すると以下のようになる。すべての原子は  $x=0$ ,  $1/2$  の鏡面上に位置する。Ta原子には8ケのS原子が配位してキャップのある三方柱を形成し, 単位胞中に4ケの三方柱がa軸方向に鎖状に連なって走る。鎖と鎖の間はTa-S結合により結ばれac面に平行な層

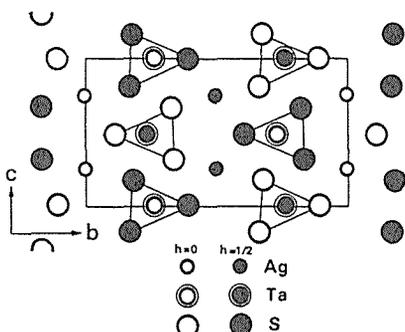


図3 AgTaS<sub>3</sub>の結晶構造:(100)面への投影

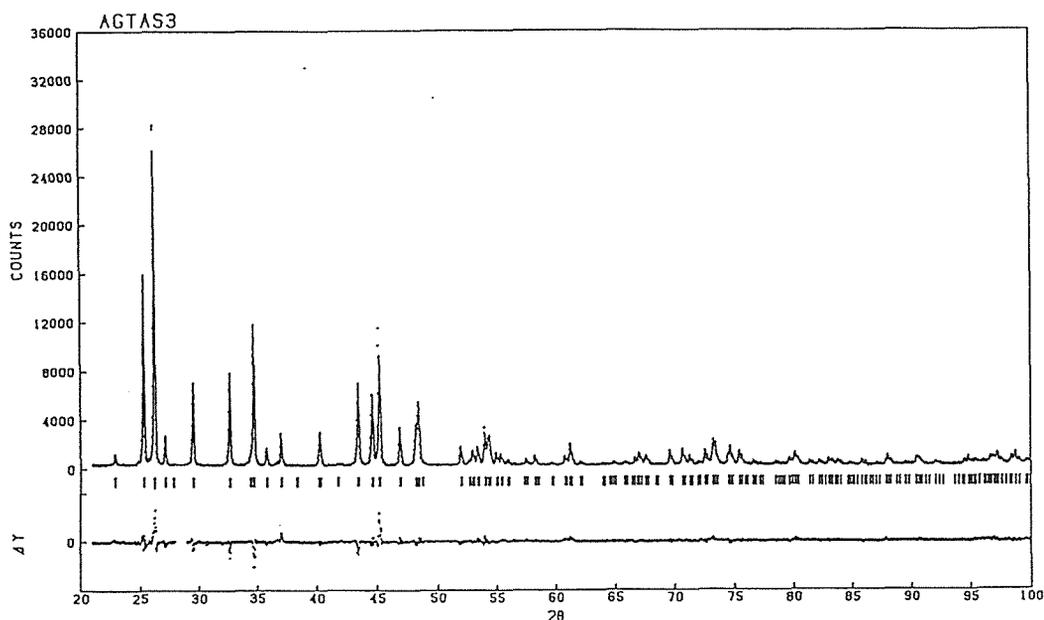


図4 AgTaS<sub>3</sub>の粉末X線回折のRIETVELD解析図

表2 AgTaS<sub>3</sub>の構造パラメータ

空間群: Cmc2 <sub>1</sub> ; a=3.3755(2) Å, b=14.0608(11) Å, c=7.7486(7) Å					
原子	Wyckoff	x	y	z	Beq(Å <sup>2</sup> )
Ag	4a	0.000	-0.002(7)	0.250 <sup>a)</sup>	3.0(6)
Ta	4a	0.000	0.2621(3)	-0.012(4)	0.8(2)
S(1)	4a	0.000	0.893(1)	-0.015(12)	1.0(4)
S(2)	4a	0.000	0.675(6)	0.164(11)	1.0
S(3)	4a	0.000	0.668(6)	0.814(12)	1.0

a) 最小二乗に際して固定。

反射の数126ケを使用して,  $R_{wp}=9.61\%$ ,  $R_p=7.65\%$ ,  $R_1=6.59\%$ ,  $R_F=3.73\%$

表3 AgTaS<sub>3</sub>の粉末X線回折データ

h	k	l	d <sub>o</sub>	d <sub>c</sub>	l <sub>o</sub>	l <sub>c</sub> <sup>(a)</sup>
0	2	0	7.041	7.030	37	45
0	2	1	5.208	5.207	8	7
0	0	2	3.874	3.874	4	5
0	4	0	3.516	3.515	53	41
0	2	2	3.393	3.393	100	100
1	1	0	3.283	3.282	10	11
1	1	1	3.023	3.022	27	38
1	3	0	2.739	2.739	30	33
0	4	2	2.603	2.603	1	1
1	3	1	2.583	2.583	46	59
1	1	2	2.504	2.504	7	7
0	2	3	2.4243	2.4244	10	7
0	6	1	2.2431	2.2431	1	1
1	3	2	2.2376	2.2376	14	11
0	4	3	2.0814	2.0814	28	33
1	5	1				
1	1	3	2.0299	2.0298	29	32
0	6	2	2.0052	2.0052	45	33
0	0	4	1.9371	1.9371	15	12
1	5	2	1.8871	1.8870	16	16
1	3	3	1.8794	1.8792	24	24
0	2	4	1.8676	1.8676	1	2
0	8	0	1.7574	1.7576	8	5
0	6	3	1.7356	1.7356	1	1
1	7	0	1.7260	1.7262	7	6
0	8	1	1.7140	1.7141	7	4
0	4	4	1.6966	1.6966	15	11
2	0	0	1.6871	1.6878	15	21
1	7	1		1.6849		
1	1	4	1.6684	1.6683	5	4
1	5	3	1.6567	1.6572	4	6
2	2	0	1.6409	1.6412	3	2
0	8	2	1.6009	1.6006	2	2
1	3	4	1.5813	1.5816	5	3
2	0	2	1.5478	1.5473	3	1

注) a: PPRG法による計算値

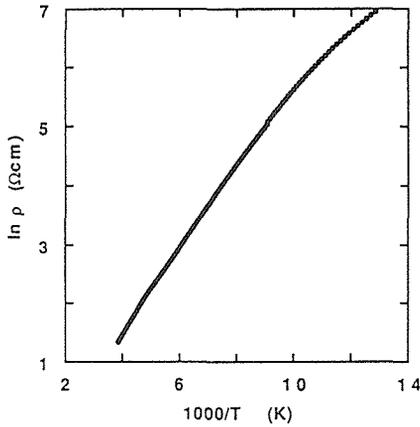
を作る。ただし隣接する三方柱は互いに単位格子の高さの1/2だけずれている。層間にはファンデアバルのギャップがあり、この間隙にAgが入る。特徴的な(010)の選択配向特性はこの物質の二次元性に由来している。もう一つ注目すべき点は、MX<sub>3</sub>型三方柱の横方向への連結の仕方が、関連構造物質である偽一次元のZrSe<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub>, TaSe<sub>3</sub>など<sup>10-12)</sup>のジグザグ模様と三角形の入り組み型において全く異なることである。

原子間距離についてみると、三方柱のS-S結合はS(1)-S(2)=3.28Å, S(1)-S(3)=3.52Å, S(2)-S(3)=2.76Åとなる。前二者は2H-TaS<sub>2</sub>の三方柱の距離3.315Åに近くS相互の結合はない<sup>13)</sup>。一方後者はこれよりかなり短く、FeS<sub>2</sub><sup>14)</sup>の2.171ÅやNbS<sub>3</sub><sup>15)</sup>の2.05Åに見られるポリサルファイド(S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>の距離に比べれば長いものの、そこには弱い結合の存在が予測される。三方柱のTa-S距離は、Ta-S(1)=2.52Å, Ta-S(2)=2.49Å, Ta-S(3)=2.53Åであり、二成分系の化合物TaS<sub>3</sub>のものによく一致している。一方Agは歪んだ六配位の中心に位置し、Ag-S(2)=3.20Å, Ag-S(3)=2.81Å, Ag-S(1)=2.45Åの結合距離を持つ。興味深いのはAgの温度因子がB<sub>eq</sub>=3.0と比較的高いことで、他の層状化合物AgVP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub><sup>16)</sup>の場合と同様な傾向を示し、固体内部でのAg原子のある種の不安定性を示唆している。

物性的にはAgTaS<sub>3</sub>は不純物半導体である。図5のlnρ vs 1/Tのグラフは左下がりの曲線を示し、活性化エネルギーは6×10<sup>-2</sup>eVである。ホー

表4 AgTaS<sub>3</sub>の原子間距離(Å)

Ta-Ta	2×3.376	S(1)-S(1)	2×3.376
-S(1)	2×2.52(2)	-S(2)	2×3.22(9)
-S(2)	2×2.49(2)	-S(3)	2×3.08(9)
-S(3)	2×2.53(2)	-S(2)	1×3.28(6)
-S(2)	1×2.57(3)	-S(3)	1×3.52(6)
-S(3)	1×2.78(3)		
		S(2)-S(2)	2×3.376
Ag-Ag	2×3.376	-S(3)	2×2.99(4)
-Ag	2×3.879	-S(3)	1×2.76(4)
-S(1)	1×2.46(9)		
-S(1)	1×2.45(9)	S(3)-S(3)	2×3.376
-S(2)	2×3.20(3)		
-S(3)	2×2.81(2)		

図5 AgTaS<sub>3</sub>の電気抵抗

ル効果の測定の結果は負のキャリアーの存在を示す( $T=296\text{ K}$ で $R_H=-3.12\text{ cm}^3/\text{C}$ )。単一キャリアーの仮定で $n=5\times 10^{-17}/\text{cm}^3$ 、モビリティ $\mu^H=1.2\text{ cm}^2/\text{Vsec}$ となる。

### 3.3.5 Ag<sub>7</sub>TaS<sub>6</sub>化合物

一般組成式 $\text{Ag}_{12-n}\text{M}^{n+}\text{S}_6$ ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ )をもつ三元系銀硫化物は、興味ある構造や性質を示すため25年前から関心をもたれ研究されてきた<sup>17~24)</sup>。この種の化合物を通称

「アージャイロダイト族」相と呼ぶが、その名称はKuhs<sup>25)</sup>により13年前に命名されたものである。この物質の構造的な特徴は、①四面体的に密充填したS原子が、貫入型の中心をもつ歪んだ二十面体副格子を形成し、②M原子がこのうちの特定の四配位位置を占めて $\text{MS}_4$ のユニットをつくり、③Ag原子が四配位、平面三配位、直線二配位など、異なる数種のサイトに無秩序統計的に分布するという図式にある。関連するカルコゲナイド化合物について合成、構造、物性に関する報告も多い<sup>26~30)</sup>。しかしながら、これまでの研究はもっぱら周期律表のM=Ⅲb, Ⅳb, Ⅴbの陽イオン元素を含むものに限定されてきた。今回我々は初めてVa族メタルを含む同種化合物の合成に成功し、「アージャイロダイト族」関連構造をもつことを明らかにした。

500°C 4日で合成した $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ の粉末X線回折パターンを図6に示す。少量の不純物相を除いたすべてのピークは立方晶で指数付けでき、格子定数は $a=10.5139(3)\text{ \AA}$ となる。消滅則は $hkl; h+k+l=2n+1$ が成立することから面心格子と決まり、可能な空間群は $F23, Fm\bar{3}, Fm3m, F\bar{4}3m, F432$ である。実測密度は $D_m=6.54\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ で $Z=4$ 。この物質の単

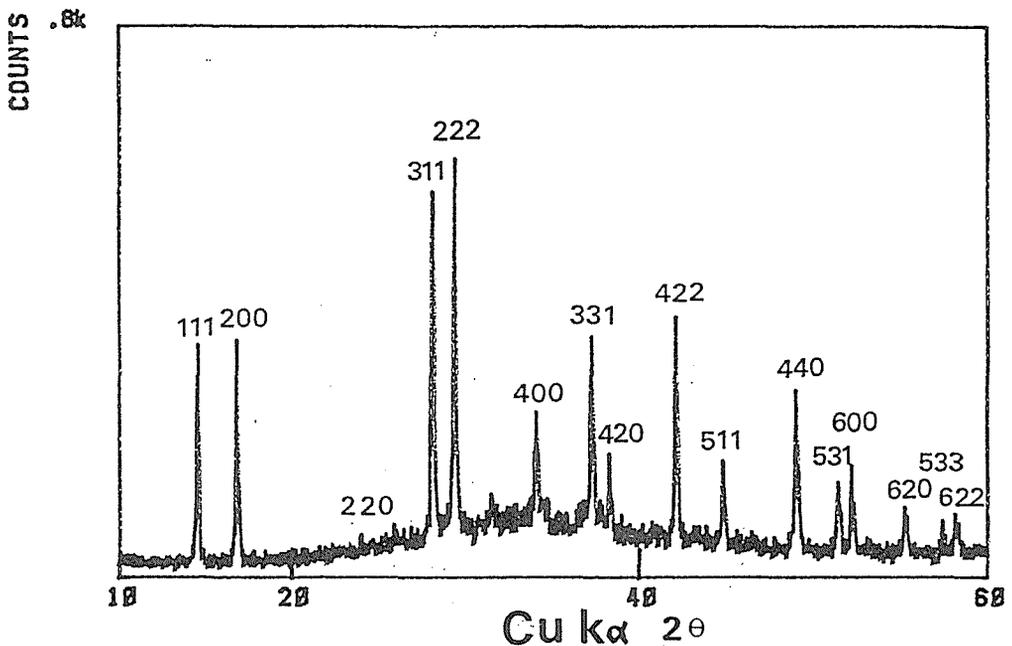
図6 Ag<sub>7</sub>TaS<sub>6</sub>の粉末X線回折図

表5  $Ag_7TaS_6$ の構造パラメータ

原子	Wyckoff	占有率	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Ta	4b	1	0.500	0.500	0.500	1.5
Ag(1)	96i	0.117	0.781(1)	-0.024(1)	0.077(7)	4.5
Ag(2)	48h	0.204	0.844(1)	0.844(1)	0.056(1)	4.5
Ag(3)	48h	0.146	0.273(1)	0.273(1)	0.474(1)	4.5
S(1)	16e	1	0.633*	0.633	0.633	2.2
S(2)	4c	1	0.250	0.250	0.250	2.2
S(3)	4a	1	0	0	0	2.2

注) \*: 最小二乗法に際して値を固定。

表6  $Ag_7TaS_6$ の粉末X線回折データ

h	k	l	do	dc	Io	Ic
1	1	1	6.074	6.074	50	48
2	0	0	5.257	5.257	57	58
2	2	0	3.717	3.717	5	10
3	1	1	3.169	3.170	96	94
2	2	2	3.034	3.035	100	100
4	0	0	2.628	2.628	30	27
3	3	1	2.412	2.412	51	56
4	2	0	2.351	2.351	21	26
4	2	2	2.146	2.146	51	49
3	3	3	2.023	2.023	22	1
5	1	1			24	
4	4	0	1.8588	1.8583	59	54
5	3	1	1.7771	1.7772	24	17
4	4	2	1.7524	1.7523	18	17
6	0	0			5	
6	2	0	1.6623	1.6624	12	14
5	3	3	1.6034	1.6034	6	2
6	2	2	1.5848	1.5850	10	17
5	5	1	1.4723	1.4723	17	9
7	1	1			11	
6	4	0	1.4580	1.4580	7	1
6	4	2	1.4052	1.4050	8	12
5	5	3	1.3638	1.3638	11	4
7	3	1			6	

結晶を得ることができなかつたので、構造解析には粉末試料のX線回折強度データを用いることにした。他の類推から空間群をF43mと仮定し、アーjayロダイト型の $\alpha$ -Ag<sub>9</sub>GaSe<sub>6</sub>構造<sup>29)</sup>を参考に初期の構造モデルを作成し半定量的な構造決定を行った。7ケの座標パラメータ、3ケの等方性温度因子、占有率について、PPRG法により精密化を行い最終的にR<sub>1</sub>=0.11を得た。構造パラ

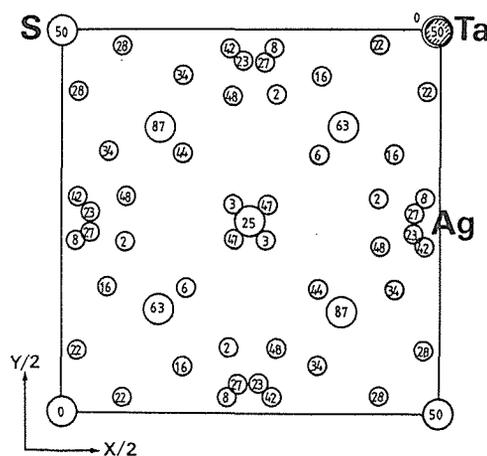


図7  $Ag_7TaS_6$ 部分構造( $0 \leq x \leq 1/2, 0 \leq y \leq 1/2, 0 \leq z \leq 1$ )の(001)面への投影図。大円: S, 小円: Ag, ハッチ: Ta, 数字はz方向の高さを表す。

メータを表5に、またこれに基づく粉末X線回折強度の観測値と計算値の比較を表6に示す。図7に $Ag_7TaS_6$ の部分構造の(001)面への投影図を、また図8にTaS<sub>6</sub>部分構造と統計分布するAg原子に分けて描いた単位胞の立体図を与える。

構造中にはSの副格子より作られる6種類の4配位のサイトが存在する。完全なもの(4T(1)と4T(2)), 歪んだもの(16T(3), 16T(4), 48T(5), 48T(6))合わせて136ケのサイトがある<sup>32)</sup>。Ta原子はT(1)位置し、4ケのSと2.43Åの距離で結ばれている。このTa-S距離はスレーター半径<sup>33)</sup>の和2.45Åや同じ4配位を持つCu<sub>3</sub>TaS<sub>4</sub><sup>31)</sup>の2.53Åより多少短い。一方、Ag原子はAg(1)がT(5)に、Ag(2)とAg(3)がT(6)に入り、T(3)とT(4)位置は空に保たれている。特に注目すべきは、Ag(3)原子が連結する二つの四面体の共有する三

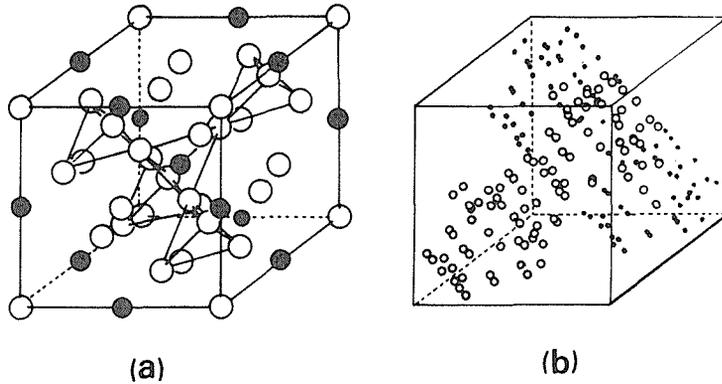


図8  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  部分構造立体図  
 (a)  $\text{TaS}_6$  構造(黒:Ta, 白:S)  
 (b) Agの統計分布

角形の面上に位置し、平面3配位を形成していることである。このような配位多面体の関係を図9に示す。単位格子当たりのAgの数は、Ag(1)が11.23ヶ、Ag(2)が9.77ヶ、Ag(3)が7.00ヶという分布になり、Agは各々のサイトを部分的にのみ占有することがわかる。しかしながら解析の結果は、 $\text{Ag}(1)-\text{Ag}(1)=0.78 \text{ \AA}$ 、 $\text{Ag}(3)-\text{Ag}(3)=0.68 \text{ \AA}$ など極端に短いAg-Ag距離の出現も示す。従ってAgは同時に隣接するサイトを占有することはできずあくまで統計的な意味での分布となる。Agを含んだ関連物質には同様な結論を示すものが多い<sup>26-29,34</sup>。結晶学的に許されるサイトの数が実際のAgの数より多いことから、高温では空のサイトへのAgイオンのジャンプが可能となり、陰性原子Sにより構成される堅い骨格の間を液体のようにすり抜けるAgのイオン伝導が発現する。

$\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ の伝導特性を調べるため、電気化学測定装置 Solartron 1286を用いてDC法による測定を試みた。装置の概要を図10に示す。セルの構成は  $\text{Ag} \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \text{Ag}_7\text{TaS}_6 \mid \text{RbAg}_4\text{I}_5 \mid \text{Ag}$  で  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  を電子ブロッカ材として使用した。実験は、粉末試料を厚み1~1.6mmのペレットに成形し、この間に30  $\mu\text{A}$ 以下の定電流を流して電圧降下を測定する事により行われた。なお200℃以上の実験では  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  の融解(228℃)を考慮して  $\text{AgI}$  を代わりに用いた<sup>35</sup>。結果を図11に示す。伝導度はLogスケールで27℃の-4.90より144℃の-3.50まで直線的に上昇する。活性化エネルギーは0.33eVである。この温度以上ではより伝導性

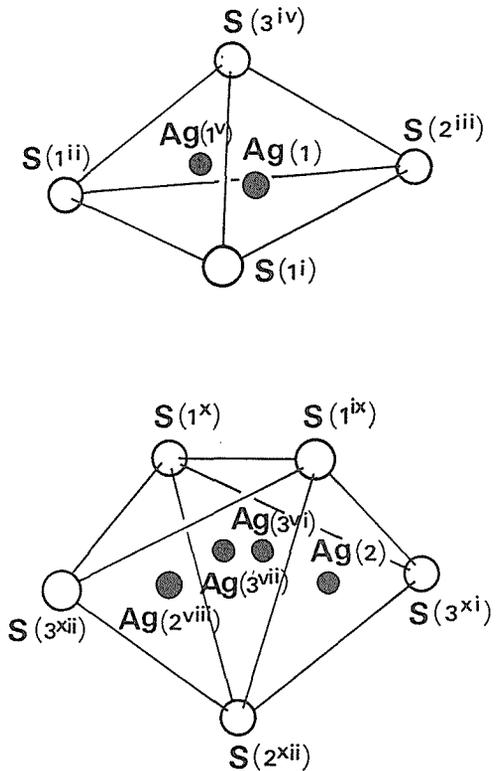


図9 Agの配位多面体。上:T(5), 下:T(6)

が増し  $\text{Log } \sigma_{\text{Ag}}$  の値は200℃で-1.80に達する。この間の活性化エネルギーは1.13eV。なお250℃以上においては伝導度の上昇は頭打ちになりほぼ平行に推移する。 $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ は混合伝導体であるが、イオンと電子伝導の全体における割合について全く知られていない。詳細なデータを得る目的で200℃での輸率の測定をTubandt法<sup>35</sup>を用いて実

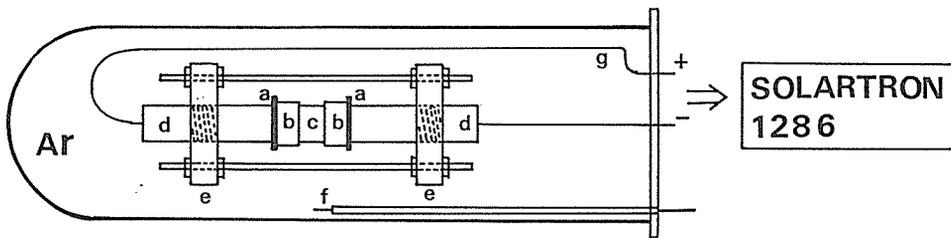


図10 イオン伝導測定装置の概要

a: Ag板, b:  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , c: 試料, d: 真鍮棒,  
e: パイロフェライト, f: 熱電対, g: 銅線

表7 新規アーjayロダイト化合物の格子定数, 密度および空間群

化合物	a (Å)	Dx	Dobs	Z	空間群
$\text{Ag}_7\text{NbS}_6$	10.5001(6)	5.97	5.90	4	$\bar{F}43m$
$\text{Ag}_7\text{TaSe}_6$	10.8277(5)	7.38	7.33	4	$P2_13$
$\text{Ag}_{6.5}\text{TaSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$	10.8422(9)	7.19	7.02	4	$\bar{F}43m$

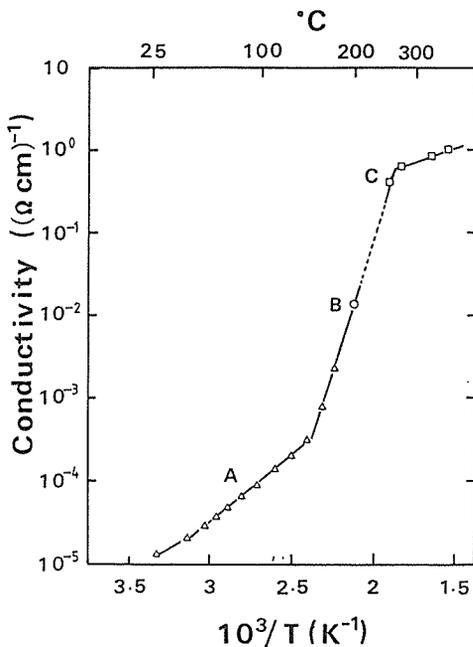


図11  $\text{Ag}_7\text{TaSe}_6$  のイオン伝導度の温度変化

施した。+Ag | 試料 | 試料 | 試料 | Pt- のセル構成で10mA の定電流を約4.5h ほど供給し, 実験前後のペレット重量を比較して輸送量を求めた。この結果  $\text{Ag}_7\text{TaSe}_6$  の輸率 ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}^+ + e$ ) は0.03~0.06であり,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  と同様, 典型的な混合伝導特性を示すことが明らかになった<sup>37,38)</sup>。

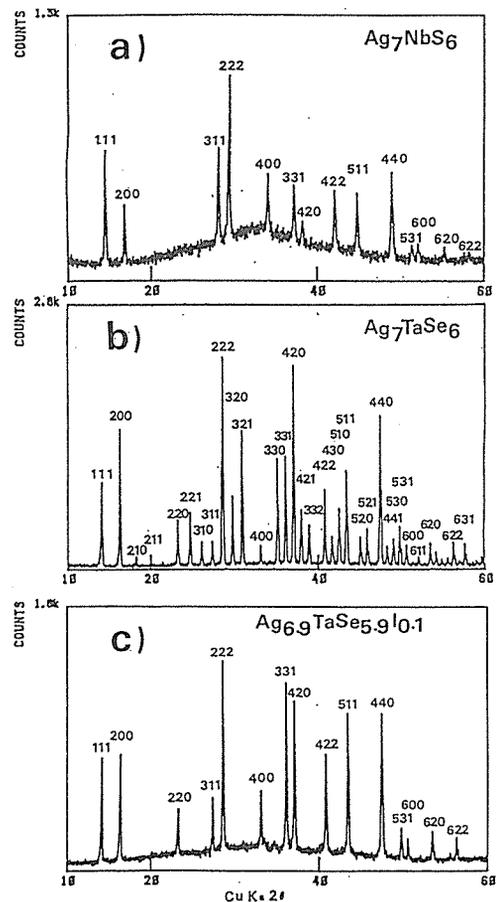


図12 立方晶アーjayロダイト関連新物質の粉末X線回折図

Ag<sub>7</sub>TaX<sub>6</sub>型関連構造物質の探索研究をカルコゲンX(S, Se, Te)とVa族遷移金属元素(V, Nb, Ta)の組み合わせを替えて合成し検討してみた。その結果、立方晶の結晶系に属するものは表7に示されるものに限られることが分かった。図12に見られるように、Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>はその粉末X線回折図が硫化物系のものに比してより複雑で、消滅則が001で $l = 2n + 1$ のみであることから低対称な空間群P2<sub>1</sub>3の可能性が示唆される。この低対称相にわずか1.5%程のIを添加するだけで、結晶構造は室温でF43mのものへと変わる。同時にまたイオン伝導性も増すことが確認されている。室温付近の相転移の存在と言い非常に興味深い現象である。

### 参考文献

- 1) J. M. van den Berg, Thesis, University of Leiden (1966).
- 2) G. A. Scholz and R. F. Frindt, Mater. Res. Bull. **15**, 1703 (1980).
- 3) G. A. Wiegiers, A. G. Gerards, H. Roede, R. J. Haange, and B. A. Boukamp, Solid State Ionics **28/30**, 1116 (1988).
- 4) J. Mahy, G. A. Wiegiers, F. van Bolhuis, A. Diederling, and R. J. Haange, Phys. Status Solidi A **107**, 873 (1988).
- 5) G. A. Wiegiers, R. J. Haange, and F. van Bolhuis, Phys. Status Solidi A **107**, 817 (1988).
- 6) B. Harbrecht and G. Kreiner, Z. Kristallogr. **178**, 81 (1987).
- 7) M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys," McGraw-Hill, New York (1958).
- 8) F. C. Kracek, Trans. Am. Geophys. Union **27**, 364 (1946).
- 9) H. Toraya and F. Marumo, Mineral. J. **10**, 211 (1981).
- 10) S. Furuseth, L. Brattas, and A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **A29**, 623 (1975).
- 11) A. Merschaut and J. Rouxel, J. Less-Common Met. **39**, 197 (1975).
- 12) E. Bjerkelund, J. H. Fermof, and A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **20**, 1836 (1966).
- 13) A. Merschaut, L. Guemas, and J. Rouxel, J. Solid State Chem. **118** (1981).
- 14) N. Elliot, J. Chem. Phys. **33**, 903 (1960).
- 15) J. Rijnsdorp and F. Jellinek, J. Solid State Chem. **25**, 325 (1978).
- 16) G. Ouvrard and R. Brec, Mater. Res. Bull. **23**, 1199

- (1988).
- 17) E. E. Hellstrom, (1978).
- 18) G. Brandt and V. Krxmer, Mater. Res. Bull., **11**, 1381 (1976).
- 19) B. Krebs and J. Mandt, Z. Naturf. B, **32**, 373 (1977).
- 20) H. Hahn, H. Schulze and L. Sechser, Naturwissenschaften, **52**, 451 (1965).
- 21) O. Gorochov and J. Frlahaut, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, **264**, 2153 (1967).
- 22) R. Blachnik and U. Wickel, Z. Naturf. B, **35**, 1268 (1980).
- 23) P. Toffoli and P. Khodadad, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, **268**, 349 (1978).
- 24) C. Carcaly et al., Mater. Res. Bull., **14**, 1497 (1979).
- 25) W. F. Kuhs et al., Mater. Res. Bull., **14**, 241 (1979).
- 26) N. Rysanek et al., Acta Crystallogr. B, **32**, 692 (1976).
- 27) J. P. Deloume et al., Acta Crystallogr. B, **34**, 3189 (1978).
- 28) S. Geller, Z. Kristallogr., **149**, 31 (1979).
- 29) J. P. Deloume and R. Faure, J. Solid State Chem., **36**, 112 (1981).
- 30) E. E. Hellstrom and R. A. Huggins, J. Solid State Chem., **35**, 207 (1980).
- 31) A. E. Van Arkel and C. Crevecoeur, J. Less-Common Met., **5**, 177 (1963).
- 32) W. F. Kuhs et al., Acta Crystallogr. B, **34**, 64 (1978).
- 33) J. C. Slater, J. Chem. Phys., **41**, 3199 (1964).
- 34) B. Cros et al., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **25**, 541 (1988).
- 35) T. Takahashi et al., J. Electrochem. Soc., **126**, 1654 (1979).
- 36) C. Tubandt, Handb. Exp-phys., **12**, 383 (1932).
- 37) C. Tubandt and H. Reinhold, Z. Phys. Chem. B, **24**, 22 (1934).
- 38) S. Miyatani, J. Phys. Soc. Jpn., **24**, 328 (1968).

### 3.4 アルカリ土類金属—タンタル硫化物(新規化合物)の合成と結晶構造

一般的に硫化物は酸化物に比べて、共有結合性が強く、結晶構造も酸化物とは異なる場合が多い。例えば、遷移金属硫化物はNiAs型等、酸化物には存在しない構造をとる。ところが、一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属は、硫化物中においてもイオン結合が支配的であり、酸化物と同形の化合物が多い。このように、イオン結合が支配的

であるアルカリ土類金属と、共有結合性の強い遷移金属から成る三元系硫化物の結晶構造や物理的性質は、他の硫化物とは異なっていることが期待される。特に、アルカリ土類金属を含む三元系硫化物は、次の2つの理由により興味深い。1つは、 $Ba_xFe_2S_4$  の例に見られるように、複合結晶と呼ばれ、二つの結晶構造が相互に貫入した構造を持つ化合物が存在すること、他は、硫化物超伝導体としての可能性である。これら興味ある結晶構造や物理的性質を新たに見出すためには、新規化合物の合成が不可欠である。特に、アルカリ土類金属を含む系は多くの未知硫化物の存在を暗示している。

最初に、得られた成果を要約する。この研究で14個の新規硫化物を合成し、その結晶構造を明らかにした。特に、複合結晶に関しては、 $Ba_xFe_2S_4$  に次いで、硫化物としては二つ目の infinitely adaptive structure 型構造(又は、パーニヤ構造)をもつ新規硫化物  $Sr_xTiS_3$  を見出した。又、超伝導化合物に関しては、 $T_c$  は 3 K と低いが、超伝導体となる3つの新規硫化物、 $BaTa_2S_5$ 、 $SrTa_2S_5$ 、 $SrNb_2S_5$  を合成した。さらに、新規硫化物  $Ba_2ZrS_4$  は、絶縁体ではあるが、酸化物超伝導体として有名な  $K_2NiF_4$  型構造を初めて硫化物とし

て合成することに成功した。これらの硫化物の内、 $Sr_xTiS_3$ 、 $SrNb_2S_5$ 、 $Ba_2ZrS_4$  等は、表題の化合物に属さないので省略し、引用文献で報告に代える<sup>(1-8)</sup>。ここでは、アルカリ土類-タンタル硫化物(すべて新規化合物)の合成と結晶構造について述べる。

### Ba-Ta-S 系

実験開始以前、この系では、 $BaTaS_3$  の存在だけが知られていた。この化合物の結晶構造は  $BaNiO_3$  型で、図1に示すように、 $BaS_3$  が六方充填し、硫黄の八面体空位にタンタルが存在している構造であり、 $BaS_3$  層と Ta 層が交互に積み重なった構造と見ることができる。Donohue らは、Ba と Ta が 1 対 1 の割合ではなく、 $BaTa_{0.8}S_3$  の組成で、Ta は形式的には + 五価であると報告している。この既知の  $BaTaS_3$  に加えて、表1に示す5つの新規化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E** の存在が判明した。これらの合成方法と結晶構造を次に述べる。

#### (1) 化合物 A ( $BaTa_2S_5$ )

##### 「合成」

$BaCO_3$  と  $Ta_2O_5$  を計算量混合し、石英ポートに

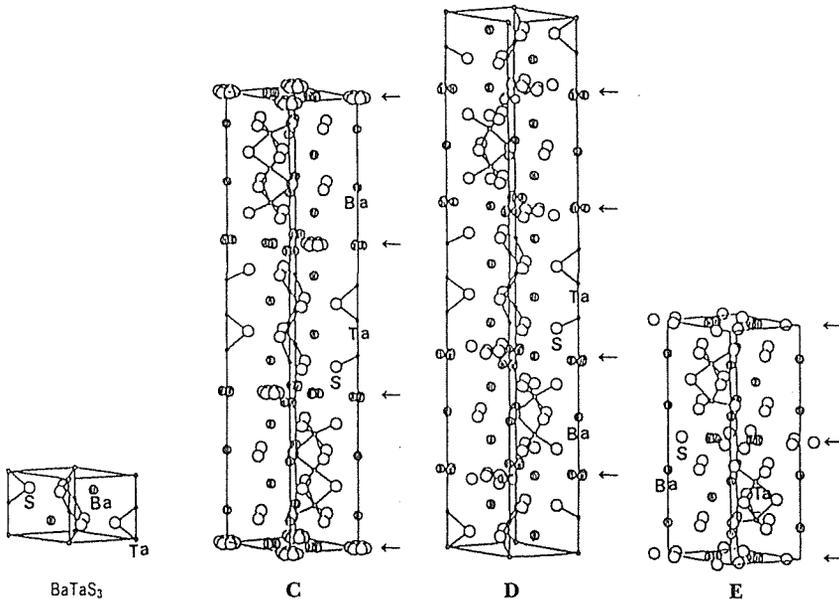


図1  $BaTaS_3$ 、化合物 **C**、**D**、**E** の結晶構造  
矢印は D 層 ( $BaS_x$  層) を示す。小さい白丸は Ta、  
斜線丸は Ba、大きい白丸は S である。

入れ、図2に示した電気炉の中に置く。窒素ガスにより、炉の中へ導入されたCS<sub>2</sub>気流中で硫化する。硫化の手順は、600℃、700℃、800℃、900℃で各24時間加熱し、最後に、1000℃、1時間の加熱で反応を終了させる。この化合物を合成する際の問題点は、酸化物の混入を防ぐことと、得られた硫化物の結晶性を上げることである。600℃から100℃まで徐々に昇温するのは、Ta酸化物の除去のためである。もし最初から、900℃、或いは、1000℃で硫化を行うと多量のTa酸化物が混入する。しかし、このようにして得られた試料の粉末X線ピークは(00 $l$ )を除いて、ブロードで結晶性が不完全であることを示す。結晶性を良くするために、試料を石英ガラス管に真空封入し、900℃、3日間加熱し、電気炉の電源を切り自然冷却する。

#### 「化学分析」

上述の方法で得られた試料の化学組成は重量分析により決定した。

試料約0.5gに1モル塩酸を加えて加熱する。

この時、バリウムはBaCl<sub>2</sub>となって溶解し、タンタルは不溶物として残る。硫黄は硫化水素として飛散する。沈澱物を濾過し、1000℃、1時間加熱して、恒量にした後、秤量し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として重量を求め、タンタルの量を算出する。

溶液中にBaCl<sub>2</sub>として溶解しているバリウムを定量するために、溶液に2モル硫酸を加えてBaSO<sub>4</sub>の沈澱を発生させた後、アンモニア水を加えてPH=2に調節し、一晩放置して濾過する。濾過沈澱物は1000℃、1時間加熱してBaSO<sub>4</sub>として秤量し、バリウムの量を求める。

試料中の硫黄量は出発物質と生成硫化物の重量差から求めた。この場合、試料合成中にバリウムもタンタルも飛散しないと仮定した。事実、上述の方法で求めたバリウム、タンタルの量と出発物質の量から求めた値は一致する。これらの定量方法の操作を図3に示す。

#### 「密度測定」

化学分析から求めた組成と、電子線回折や粉末

表1 Ba-Ta-S系化合物

記号	A		B	C	D	E
化学式	BaTa <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	BaTaS <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	Ba <sub>16.5</sub> Ta <sub>9</sub> S <sub>39</sub>	Ba <sub>2</sub> TaS <sub>5</sub>	Ba <sub>9</sub> Ta <sub>4</sub> S <sub>20</sub>
結晶系	六方	六方	単斜	菱面体	六方	六方
格子定数 (Å)	a=3.33 c=25.2 (サブセル)	a=6.85 c=5.74	a=12.6 b=6.85 c=11.9 $\beta=108.9$	a=6.88 c=41.8 (Hexagonal setting)	a=6.93 c=49.4	a=6.96 c=21.6
電気的性質	金属	半導体	絶縁体	絶縁体	絶縁体	絶縁体
文献	9		10	11	12	13, 14

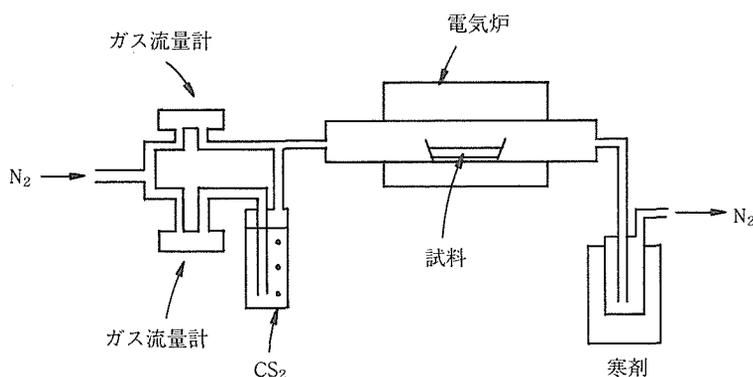


図2 Ba-Ta-S化合物合成電気炉

X線回折から得られた単位格子の大きさから、化合物の密度を計算することができる。化学分析の値と格子定数の値が正しければ、計算密度と実測密度が一致するはずである。

試料の密度は四塩化炭素中での浮力を測定することにより求めた。まず最初に、粉碎した試料0.5gを容積約2ml、重さ1.5gの瓶に入れ、四塩化炭素を加え脱泡する。この瓶を四塩化炭素で満たしたビーカーに浸し、重量を秤る。温度は恒温槽で25℃に調節する。

「結果」

このようにして得られた試量の分析結果を表2に示す。表から明らかなように、この化合物の組成はBaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>である。この組成よりもタンタル豊富組成では、試料は非結晶となり、バリウム豊富組成ではBaTaS<sub>3</sub>が混入する。図4に示す粉末X線図は六方晶系(a=3.326 Å, c=25.21 Å)で指数付け可能である。回折ピーク(00ℓ)が異常に強いことから、層状構造であると推定される。表3に回折ピークのd-値の実験値、計算値、回折強度を示す。

次に、この化合物の電子線回折図を図5に示す。強い回折点に混じって、多くの弱い点がある。強い回折点は粉末X線ピークと一致する。しかし、弱い回折点は粉末X線では検知できない。図5(a), (d)から明らかなように、弱い回折点は(120)を14等分している。これはa, b面内に $\sqrt{28}a \times \sqrt{28}a$ の超構造の存在を示す。又、c方向は非常に周期の長い超構造であることが図5(b), (c), (d)から明らかであるが、この図から正確な周期を求めるのは困難である。試料の合成温度を上げて、超構造の消滅を試みたが成功せず、900℃以上の温度では粉末X線の回折ピークは、むしろブロードとなり、非結晶化の方向に向かった。

この化合物の密度は、2度測定し、5.77, 5.79g/cm<sup>3</sup>であった。このことはサブセル中に1.25個のBaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>が含まれていることを示す。

この化合物は青味をおびた黒色で比較的安定であり、空気中に含まれる水分により分解しない。しかし、酸により容易に分解する。又、後の章で述べるように、金属的で室温から3Kまでパウリパラ磁性で3Kで超伝導となる。

「まとめ」BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の化学組成の新規硫化物が存在し、サブセルは六方晶系(a=3.326 Å, c=25.21 Å)であるが、 $\sqrt{28}a \times \sqrt{28}a \times nc$ (nの値は10~20)の超構造を持つ。結晶構造は不明である。

(2) 化合物B (Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>)

「合成方法」

BaCO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を計算量混合し、CS<sub>2</sub>気流中で700℃-12時間、750℃-24時間、800℃-24時間加熱すると得られる。この合成条件は不純物としての酸化物の混入を防ぐために重要である。又、

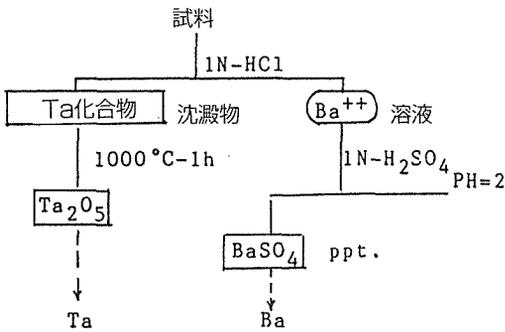


図3 Ba, Taの定量分析操作

表2 化合物Aの化学分析結果

元素	Ba(wt.%)	Ta(wt.%)	S(wt.%)
実験値	19.5, 19.6	55.5, 56.0	24.1, 24.1, 23.9
	19.9, 19.8	55.6, 55.5	24.0, 24.0
	19.7	55.6	
平均値	19.7	55.6	24.0
計算値			
BaTa <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	20.8	54.9	24.3

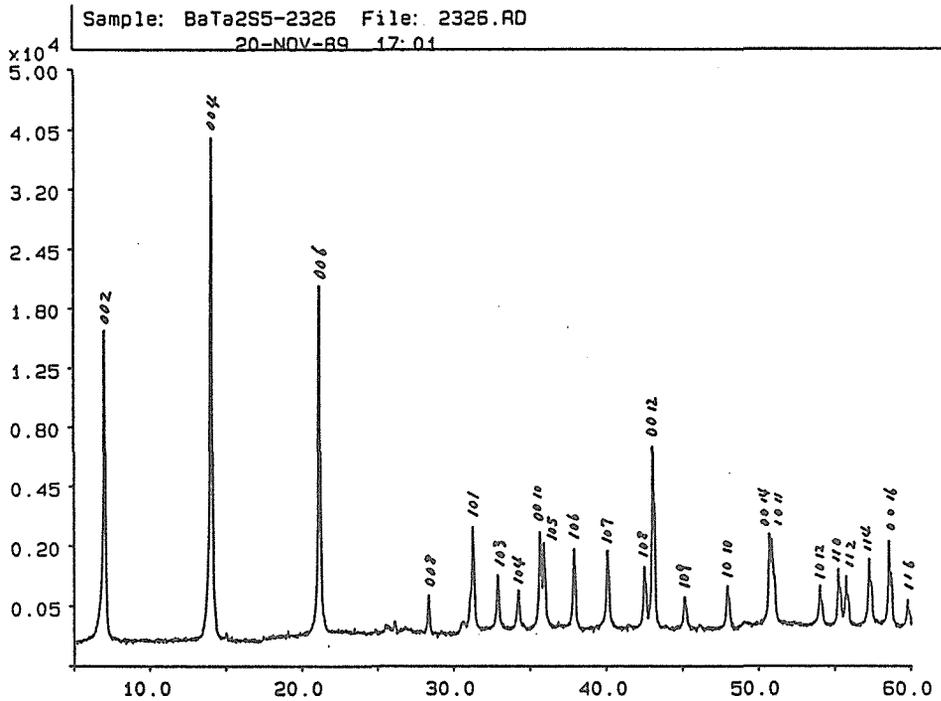
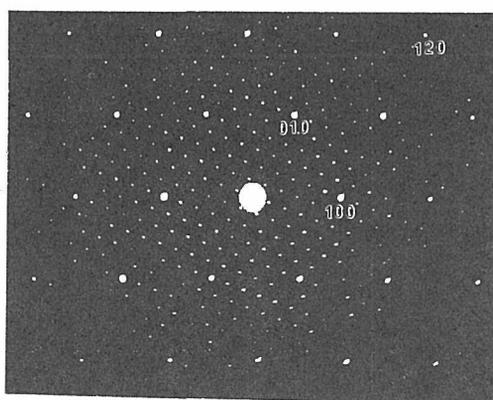


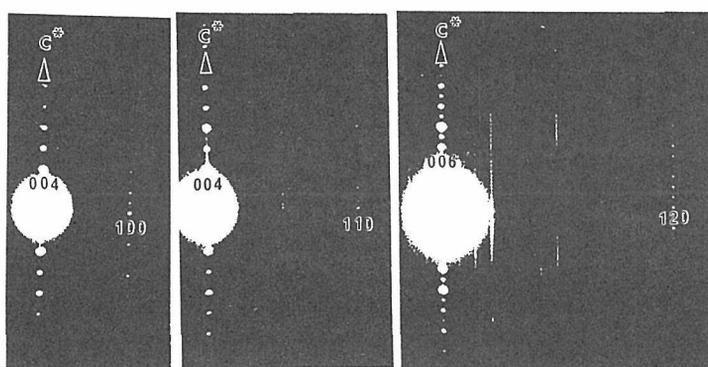
図4 化合物Aの粉末X線回折図

表3 化合物Aの粉末X線回折( $a=3.326$ ,  $c=25.21\text{\AA}$ )  
指数, 面間隔の計算値と実測値, 回折強度。

H	K	L	$d_{calc}$	$d_{obs}$	$(I/I_0)_{obs}$	H	K	L	$d_{calc}$	$d_{obs}$	$(I/I_0)_{obs}$
0	0	2	12.61	12.53	654	1	0	15	1.4517	1.4519	21
0	0	4	6.30	6.28	1000	2	0	1	1.4379	1.4377	12
0	0	6	4.20	4.19	467	2	0	3	1.4196	1.4194	7
0	0	8	3.151	3.148	10	0	0	18	1.4007	1.4005	52
1	0	1	2.862	2.860	109	1	1	10	1.3882	1.3882	20
1	0	3	2.725	2.722	43	2	0	5	1.3849	1.3848	
1	0	4	2.620	2.619	27	2	0	6	1.3624	1.3621	5
0	0	10	2.521	2.519	143	2	0	7	1.3373	1.3374	12
0	0	5	2.501	2.501		1	0	17	1.3186	1.3185	23
1	0	6	2.376	2.376	82	2	0	8	1.3099	1.3100	8
1	0	7	2.2496	2.2494	93	1	1	12	1.3040	1.3040	17
1	0	8	2.1262	2.1266	51	2	0	9	1.2809	1.2809	5
0	0	12	2.1010	2.1002	110	0	0	20	1.2606	1.2603	7
1	0	9	2.0082	2.0081	26	2	0	10	1.2506	1.2504	6
1	0	10	1.8971	1.8975	39	1	1	14	1.2218	1.2218	29
0	0	14	1.8009	1.8007	124	1	0	19	1.2052	1.2055	20
1	0	11	1.7935	1.7947		2	0	13	1.1563	1.1563	7
1	0	12	1.6974	1.6975	32	0	0	22	1.1460	1.1460	29
1	1	0	1.6631	1.6628	35	1	1	16	1.1438	1.1437	
1	1	2	1.6488	1.6491	27	1	0	21	1.1082	1.1082	9
1	1	4	1.6080	1.6083	61	2	0	15	1.0937	1.0940	4
0	0	16	1.5758	1.5756	35	2	1	1	1.0877	1.0878	9
1	1	6	1.5463	1.5466	12	2	1	3	1.0797	1.0796	6
1	1	8	1.4708	1.4710	7						



(a)



(b)

(c)

(d)

図5 化合物Aの電子線回折図  
指数はサブセルに基づく。

最後の処理温度(ここでは800度)により, 単一相が得られるBa/Taの組成割合が多少異なる(理由は不明であるが, 温度が変わることにより, CS<sub>2</sub>の平行硫黄圧が変化し, 硫化物中の不定比性の何かに影響を与えるためと推定される。興味ある事柄なので詳細に検討する必要がある)。このようにして合成した試料の分析結果を表4に示す。表から明らかなように, この化合物の化学組成はBa<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>である。

「結晶構造」

図6の電子線回折図は単斜晶系(a=12 Å, b=7 Å, c=12 Å, B=109度)で指数付けできる。回折図の消滅則から, P2/m, P2, Pmが可能な空間群である。粉末X線回折ピークも上記の格子定数により良く指数付けできる。計算密度は5.25g/cm<sup>3</sup>(V=977 Å<sup>3</sup>, Z=3)であり, 実測密度5.21, 5.22g/cm<sup>3</sup>と一致する。

この化合物の結晶構造をリートベルト法による粉末X線回折図の強度合わせにより明らかにした。プログラムは本研究所の泉富士夫氏の書かれたリータンを使用させて頂いた<sup>(15)</sup>。密度測定からZ=3であるので, Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の3倍の原子が対称中心を持つ空間群P2/m対称で単位格子の空間を占有すると仮定し, 可能なモデルをたてて計算した。32個の原子位置, 1個の温度因子, 1個のスケール因子を可変数とした。図7は実測X線図と計算により求めた図を示す。図中で点線は実測値, 実線は計算値である。縦線の棒は計算モデルで現れる回折ピーク位置である。図の最下部の線は実測値と計算値の差を表す。計算強度と実測強度の一致は良く, R<sub>WP</sub>=7.00%, R<sub>P</sub>=5.26%, R<sub>I</sub>=2.73%, R<sub>F</sub>=1.40%であった。得られた格子定数は, a=12.6156(4) Å, b=6.8501(2) Å, c=11.9571(4) Å, B=108.938(2)度である。表5に

表4 化合物Bの化学分析結果

元素	Ba(wt.%)	Ta(wt.%)	S(wt.%)
実験値	38.7, 39.1	36.2, 35.9	24.5, 24.1, 24.4
	39.0, 39.0	35.7, 35.7	
	39.1	35.4	
平均値	39.0	35.8	24.3
計算値 (Ba <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> )	40.0	35.1	24.9

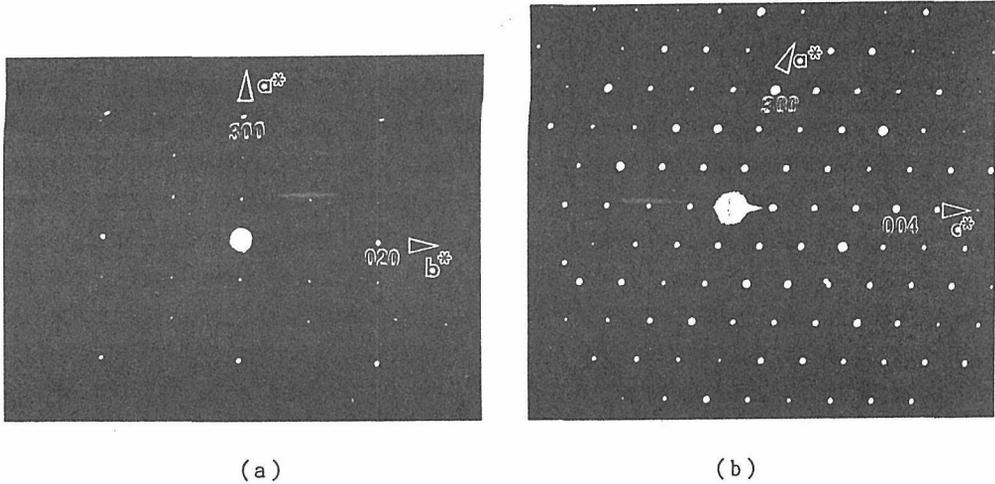


図6 化合物Bの電子線回折図

表5 化合物Bの原子座標

Crystal data (monoclinic, space group P2/m(No.10))							
a=12.6156(4) Å, b=6.8501(2) Å, c=11.9571(4) Å and $\beta=108.938(2)^\circ$							
V=977.4(1) Å <sup>3</sup> , Z=3 (according to the formula Ba <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> S <sub>8</sub> )							
Atomic parameters [coordinates of equivalent positions:]							
[ x, y, z; -x, -y, -z; -x, y, -z; x, -y, z ]							
Atom*	x	y	z	Atom*	x	y	z
Ba(1)	.0	.0	.5	S(1)	.704(3)	.5	.054(3)
Ba(2)	.6893(8)	.0	.0392(7)	S(2)	.367(3)	.0	.324(3)
Ba(3)	.3413(7)	.5	.2797(7)	S(3)	.602(3)	.5	.425(3)
Ba(4)	.6392(7)	.0	.4053(6)	S(4)	.948(3)	.0	.180(3)
Ba(5)	.9603(8)	.5	.1808(8)	S(5)	.132(2)	.261(3)	.083(2)
Ta(1)	.0	.0	.0	S(6)	.499(2)	.256(4)	.144(2)
Ta(2)	.5	.5	.0	S(7)	.177(3)	.272(4)	.393(2)
Ta(3)	.1723(6)	.0	.2704(6)	S(8)	.805(2)	.265(3)	.310(2)
Ta(4)	.6767(6)	.5	.2670(6)				
B(Ba)=B(Ta)=B(S)=0.44(7) Å <sup>2</sup>							

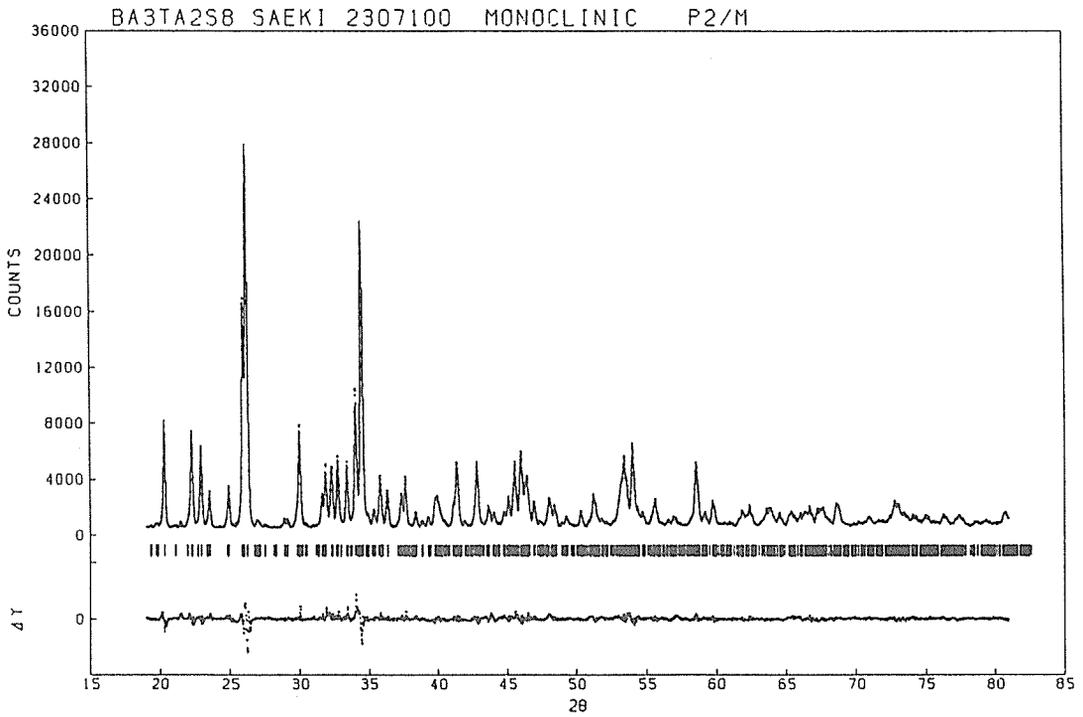


図7 化合物Bの粉末X線回折図  
 点線は実測値、実線は計算値、縦線の棒は計算モデルで現れる回折ピーク的位置、図の最下部の線は実測値と計算値の差を示す。

原子座標、表6に計算と実験のd値及び強度を示す。この場合、計算強度値はPPRGプログラムにより計算し、実験強度値は回折図からバックグラウンドを差引くことにより求めた。図8は、結晶構造の「010」面への投影図、表7は原子間距離を示す。この化合物の結晶構造はBaTaS<sub>3</sub>の構造に似ている。すなわち、BaTaS<sub>3</sub>構造のある方向(Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>構造単斜晶系のa軸方向)に沿って、Taの一部が欠落し、その周囲のSの位置が僅かに変位し、新たにBa格子位置が発生した構造である。

「まとめ」Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の化学組成を持つ新規硫化物の存在が明らかとなった。結晶系は単斜晶系(a = 12.616 Å, b = 6.850 Å, c = 11.957 Å, B = 108.94度)で、構造はBaTaS<sub>3</sub>に似た構造である。

### (3) 化合物C (Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>)

#### 「合成法」

BaCO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をBa/(Ba+Ta)=0.65の割合に混合し、CS<sub>2</sub>気流中で750℃、24時間硫化し、

冷却後、石英ガラス管に真空封入し、750℃、3日加熱する。単一相として得られた試料の化学分析結果を表8に示す。表から分かるように、分析精度を考慮すれば、硫黄の量を決定することは難しいので、Baは+2価、Taは+5価と仮定して硫黄量を定めた。

この化合物は黒茶色、絶縁体で空気中の水分により、徐々に分解し、硫化水素ガスを発生する。

#### 「結晶構造」

この化合物の電子線解析図を図9に示す。すべての回折点は六方晶系、a=7Å、c=40Åで説明可能である(菱面体晶系であるが、他の化合物との比較のため、ここでは六方晶にとる)。表9は、粉末X線回折ピーク位置の計算値と実測値(a=6.883Å、c=41.83Å)を示す。電子線回折の結果と良く一致している。組成と格子定数から計算した密度は、4.98g/cm<sup>3</sup>(Z=1、V=1717Å<sup>3</sup>)、実測密度5.09、5.08g/cm<sup>3</sup>と一致する。

この化合物のX線図は、既に報告されているBa<sub>16.5</sub>Nb<sub>9</sub>S<sub>42</sub>によく似ていることから、又、Ta

表6 化合物Bの粉末X線回折  
指数, 面間隔の計算値と実測値, 回折強度。

h	k	l	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	h	k	l	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>
0	0	1	11.31	11.32	18	10	2	2	2	2.470	2.470	10	10
1	0	1	7.13	7.13	<1	<1	1	1	4	2.407	2.406	8	9
0	1	0	6.85	6.86	1	1	2	0	-5	2.387	2.388	12	13
2	0	-1	6.17	6.17	35	28	4	0	2	2.343	2.344	4	4
1	1	0	5.94	5.95	27	26	3	0	5	2.316	2.315	1	1
0	0	2	5.65	5.65	4	22	4	2	-2	2.292	2.291	3	3
1	1	-1	5.65		21		5	1	-3	2.264	2.263	8	8
2	0	-2	4.99	4.99	5	5	5	1	0	2.254	2.253	6	12
1	1	1	4.94	4.95	4	3	1	2	-4	2.247		1	
2	1	-1	4.58	4.57	1	1	1	3	0	2.243		3	
2	1	0	4.50	4.49	1	2	1	3	-1	2.226	2	5	
1	1	-2	4.47		1		3	1	-5	2.194	2.192		6
0	1	2	4.36	4.36	25	26	0	2	4	2.180	2.181	18	21
3	0	-1	4.20	4.21	1	1	3	2	-4	2.153	2.152	1	1
1	0	-3	3.99	3.98	14	26	0	3	2	2.117	2.110	4	23
3	0	0	3.98		10		4	2	1	2.110		17	
2	1	1	3.87	3.87	19	21	5	1	-4	2.105		1	
2	0	-3	3.79	3.77	1	10	4	1	-5	2.072	2.072	6	7
0	0	3	3.77		9		6	0	-3	2.056	2.054	1	5
3	1	-1	3.58	3.57	2	12	2	3	1	2.053	4		
2	0	2	3.57		11		5	2	-1	2.022	2.023	3	4
1	1	-3	3.45	3.43	2	56	6	1	-2	2.009	2.009	6	9
0	2	0	3.43		55		1	1	5	2.009	2		
3	1	-2	3.39	3.39	100	100	2	0	-6	1.993	1.989	6	22
0	1	3	3.30	3.29	1	3	6	0	0	1.989	13		
0	2	1	3.29		1		3	3	3	2	1.971	1.971	23
1	2	1	3.09	3.09	1	2	2	2	-5	1.959	1.959	11	9
4	0	-2	3.08		1		6	0	-4	1.952	1.952	9	12
3	1	1	3.06	3.06	2	2	4	2	2	1.934	1.934	7	8
2	2	-1	2.994	2.972	2	32	5	1	-5	1.917	1.917	1	1
3	1	-3	2.994		3		4	0	-6	1.895	1.895	2	11
1	1	3	2.973	2.803	25	15	3	1	-6	1.892	1.892	6	
1	2	-2	2.963		3		1	1	-6	1.887	1.887	1	
0	2	2	2.929	2.928	1	1	1	3	3	1.878	1.878	6	7
4	0	-3	2.828	2.827	1	8	2	1	5	1.848	1.848	3	3
0	0	4	2.827		6		1	3	-4	1.812	1.812	5	5
4	1	-2	2.812	2.803	1	15	3	3	-2	1.781	1.782	10	9
2	0	3	2.803		11		1	0	6	1.775	1.775	2	5
3	0	-4	2.767	2.767	13	17	5	0	3	1.773	1		
2	2	1	2.765		1		6	2	-3	1.763	1.763	1	1
1	1	-4	2.730	2.730	18	19	4	2	3	1.752	1.752	1	1
4	0	1	2.768	2.677	16	16	4	1	4	1.726	1.726	3	4
3	1	2	2.629	2.630	33	36	2	2	-6	1.722	1.722	4	
1	2	-3	2.598	2.596	39	84	6	2	0	1.720	1.720	7	5
3	2	0	2.595		38		1	1	6	1.718	1.713	1	
3	1	-4	2.566	2.566	3	3	7	1	-1	1.716	1.716	5	48
2	2	-3	2.541	2.536	1	5	0	4	0	1.713	16		
0	2	3	2.535		4		1	3	4	1.707	1.707	3	
5	0	-2	2.509	2.505	1	15	2	0	-7	1.705	1.705	2	27
5	0	-1	2.505		12		6	2	-4	1.696	1.696	25	
4	0	-4	2.496	2.496	1	1	3	1	5	1.685	1.686	4	6

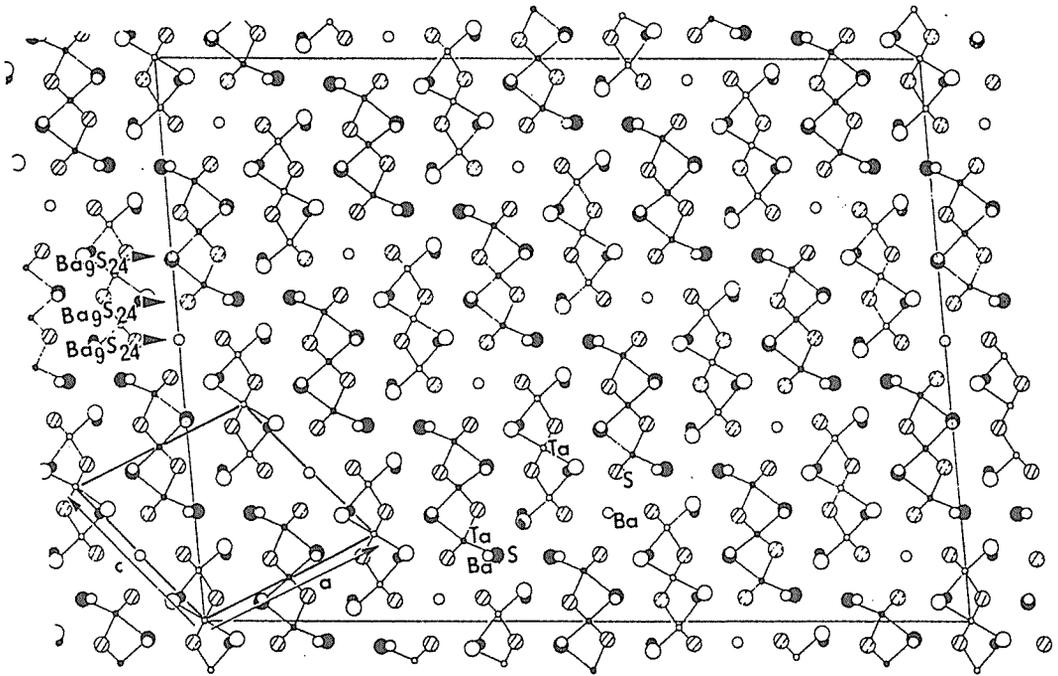


図8 化合物Bの結晶構造の(010)面への投影図  
 白丸は $y=0$ , 黒丸は $y=1/2$ , 斜線丸は $y=0.25$ と $0.75$ を示す。

表7 化合物Bの原子間距離

Ba(1)-S(4)	$2 \times 3.67(3)$	Ba(4)-S(2)	$1 \times 3.25(4)$	Ta(1)-S(4)	$2 \times 2.45(2)$
-S(7)	$4 \times 3.45(3)$	-S(2)	$1 \times 3.26(3)$	-S(5)	$4 \times 2.43(2)$
-S(8)	$4 \times 3.29(2)$	-S(3)	$2 \times 3.476(7)$	Ta(2)-S(1)	$2 \times 2.45(4)$
Ba(2)-S(1)	$2 \times 3.432(2)$	-S(6)	$2 \times 3.51(2)$	-S(6)	$4 \times 2.40(3)$
-S(4)	$1 \times 3.15(4)$	-S(7)	$2 \times 3.32(3)$	Ta(3)-S(2)	$1 \times 2.32(4)$
-S(5)	$2 \times 3.54(3)$	-S(8)	$2 \times 3.24(3)$	-S(4)	$1 \times 2.69(4)$
-S(6)	$4 \times 3.51(3)$	Ba(5)-S(1)	$1 \times 3.09(4)$	-S(5)	$2 \times 2.78(2)$
-S(8)	$2 \times 3.59(2)$	-S(4)	$2 \times 3.43(2)$	-S(7)	$2 \times 2.36(2)$
Ba(3)-S(2)	$2 \times 3.465(4)$	-S(5)	$2 \times 3.22(3)$	Ta(4)-S(1)	$1 \times 2.68(4)$
-S(3)	$1 \times 3.18(3)$	-S(5)	$2 \times 3.41(2)$	-S(3)	$1 \times 2.37(4)$
-S(3)	$1 \times 3.37(3)$	-S(7)	$2 \times 3.44(3)$	-S(6)	$2 \times 2.80(2)$
-S(5)	$2 \times 3.34(2)$	-S(8)	$2 \times 3.28(3)$	-S(8)	$2 \times 2.23(2)$
-S(6)	$2 \times 3.39(3)$				
-S(7)	$2 \times 3.23(3)$				

とNbの性質の類似性から考えて、同じ構造と考えられる。それ故、 $Ba_{16.5}Nb_9S_{42}$  (空間群  $R\bar{3}m$ ) の原子位置を出発モデルにし、構造の強度計算を行った。計算は $d=1.0\text{Å}$ から $d=6.0\text{Å}$ までのデータについて行い、 $d=6.0\text{Å}$ 以上のデータは精度の問題があるので無視した。更に、24個の原子位置、1つの温度因子、1個のスケール因子を

可変にして計算した。得られた回折強度の計算値と実験値の比較を図10に示す。

計算値と実験値は、良く一致し、 $R_{WP}=9.34\%$ ,  $R_P=7.03\%$ ,  $R_I=4.56\%$ ,  $R_F=2.68\%$ であった。原子位置を表10に示す。構造は次のように言い表すことができる。BaS<sub>3</sub>層の積み重なるの位置関係をA, B, Cで表現し、DはBaS<sub>3</sub>層ではなく、

表8 化合物Cの化学分析結果

元素	Ba(wt.%)	Ta(wt.%)	S(wt.%)
実験値	43.1, 43.1	31.1, 31.2	25.4, 25.0
	43.2, 42.6	31.0, 31.3	25.2, 25.3
	42.5	31.3	25.4
平均値	42.9	31.2	25.3
計算値 Ba <sub>16.5</sub> Ta <sub>9</sub> S <sub>39</sub>	44.0	31.6	24.3

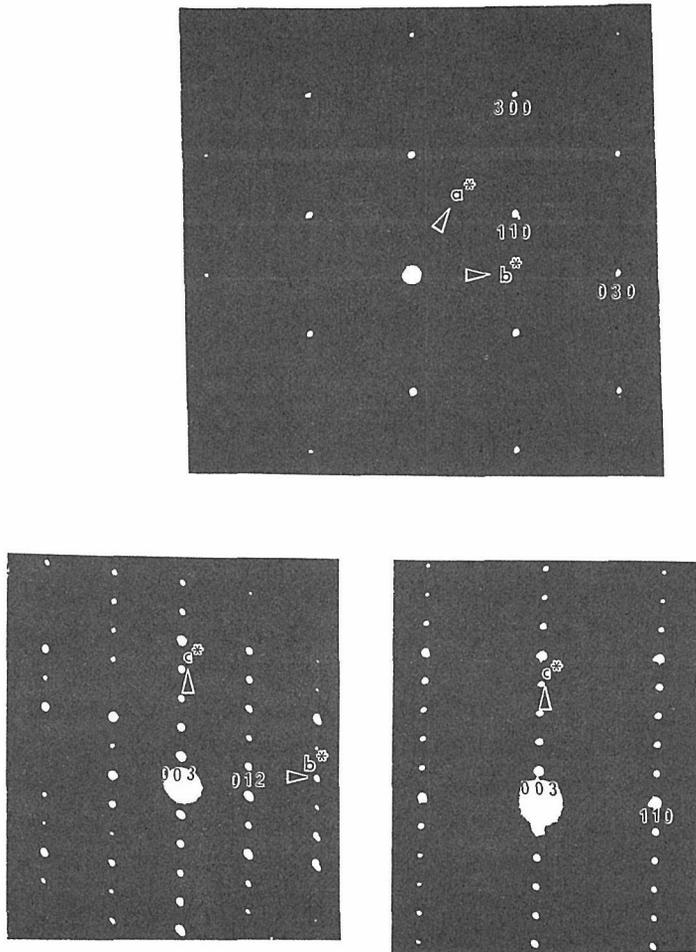


図9 化合物Cの電子線回折図

Ba<sub>1.5</sub>Sの組成の層を表す。単位格子中の層の積み重なりは、DABABDBCBCDCACADである。Ta原子は、A層とB層、B層とC層、C層とA層の間の6面体空位にあり、D層とA層、D層とB層、D層とC層の間には存在しない。D層中でBaと

S原子は部分占有、無秩序分布をしている。構造は空間群R $\bar{3}m$ で、次の原子位置で表される。

Atomic position (0, 0, 0 : 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3)+Ta(1), Ba(1), Ba(2)は、6(c) : (0, 0, -z), Ta(2)は、3(b) : (0, 0, 1/2), Ba(1),

表9 化合物Cの粉末X線回折(a=6.883, c=41.83 Å)  
指数, 両間隔の計算値と実測値, 回折強度。

h	K	L	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	(I/I <sub>0</sub> ) <sub>calc</sub>	(I/I <sub>0</sub> ) <sub>obs</sub>	h	K	L	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	(I/I <sub>0</sub> ) <sub>calc</sub>	(I/I <sub>0</sub> ) <sub>obs</sub>
0	0	3	14.0	14.0			1	2	8	2.070	2.070	8	8
0	0	6	7.4	7.4			3	0	0	1.987	1.988	17	
1	0	1	5.9	5.9	22	21	2	1	10	1.984		4	21
0	1	2	5.73	5.73	14	16	0	1	20	1.974		1	
0	1	5	4.86	4.86	1	1	3	0	3	1.968	1.967	1	
1	0	7	4.221	4.221	9	8	0	2	16	1.966		6	8
0	1	8	3.932	3.931	24	21	1	2	11	1.939	1.939	3	
0	0	12	3.486	3.486	5	9	1	1	18	1.926		1	4
1	1	0	3.442	3.442	100	100	3	0	6	1.911	1.910	1	
1	0	10	3.425				2	0	17	1.898		1	2
1	1	3	3.342	3.341	2	3	2	1	13	1.846	1.846	6	6
0	1	11	3.207	3.206	8	6	1	0	22	1.812	1.812	1	
1	1	6	3.087	3.086	1	1	1	2	14	1.799	1.799	10	9
2	0	2	2.951	2.951	2	12	0	2	19	1.771	1.794	1	
1	0	13	2.832	2.832	10		0	0	24	1.743		1	6
2	0	5	2.808	2.808	3	14	0	1	23	1.740	1.740	4	
0	0	15	2.789	2.789	10		3	0	12			6	
1	1	9	2.766		1	39	2	2	0	1.721	1.721	22	27
0	1	14	2.672		17		2	2	3	1.708	1.708	2	
0	2	7	2.668	2.668	22	31	2	1	16	1.707		1	5
2	0	8	2.590	2.589	33		2	2	6	1.671	1.671	2	
1	1	12	2.450	2.450	25	27	1	2	17	1.662		1	3
0	2	10	2.428	2.428	6	7	1	3	1	1.652		1	
1	0	16	2.395	2.396	2	3	3	1	2	1.648	1.649		3
2	0	11	2.346	2.346	4	3	0	2	22	1.603	1.603	4	4
0	1	17	2.275		2	1	3	1	8	1.577	1.577	3	3
2	1	1	2.250	2.251	4	7	1	1	24	1.555	1.555	6	
1	2	2	2.241		3		0	1	26	1.554		2	13
0	2	13	2.187	2.187	7	9	2	0	23	1.553	1.553	7	
1	1	15	2.166	2.167	3								
2	0	14	2.111	2.111	18	19							
2	1	7	2.109		3								

S(1), S(2), S(3)は, 18(h) : (x, -x, z)(x, 2x, z)(-2x, -x, z)(-x, x, -z)(-x, -2x, -z)(2x, x, -z)

構造は図1に示す。大きい丸は硫黄, 中間の丸はバリウム, 小さい丸はタンタルを表す。

ここで単位格子中に含まれる組成に触れたい。単位格子中に Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub> の原子が含まれる。Baが16.5個含まれるが, これは, D層中のBa原子位置が部分占有のためである。

「まとめ」 Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub> の組成の新規硫化物の存在が明らかになった。菱面体晶系(六方晶系で

表せば, a=6.883 Å, c=41.83 Å)であり, 結晶構造は BaTaS<sub>3</sub> 構造の一部の Ta層を Ba<sub>1.5</sub>S層で置換し, Ba<sub>1.5</sub>S層の上下に在る BaS<sub>3</sub>層は互いに重なる位置にある構造である。

#### (4) 化合物D (Ba<sub>2</sub>TaS<sub>5</sub>)

##### 「合成法」

BaCO<sub>3</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を Ba/(Ba + Ta) = 0.67 の割合に混合し, CS<sub>2</sub> 気流中で 800°C, 24時間硫化し, 冷却後, 石英ガラス管に 1 wt% の硫黄とともに真空封入し, 800°C, 24時間加熱する。単一相と

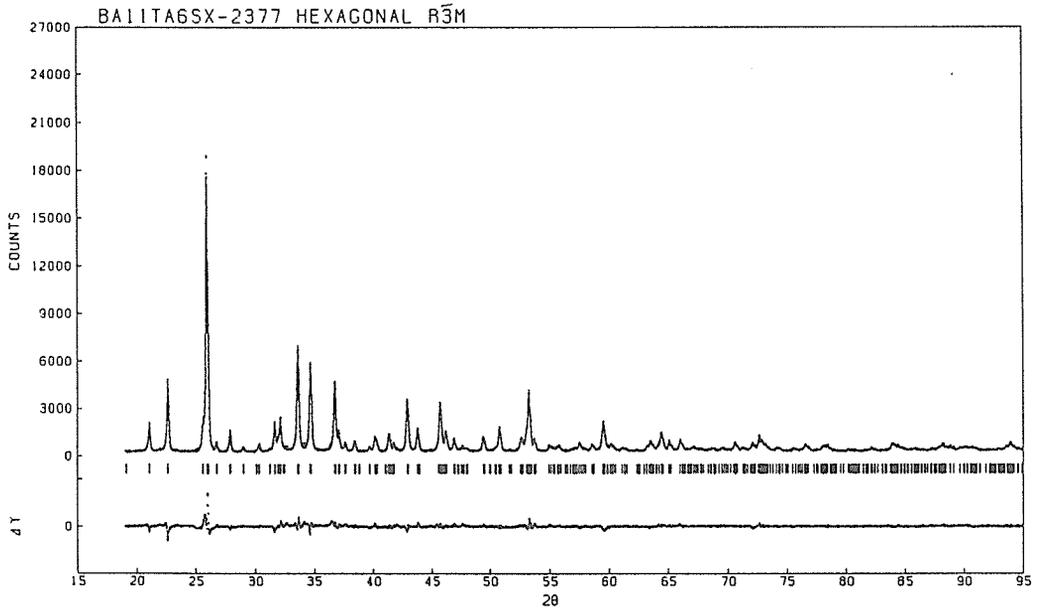


図10 化合物Cの粉末X線回折図  
点線は実測値、実線は計算値、縦線の棒は計算モデルで現れる回折ピーク的位置、図の最下部の線は実測値と計算値の差を示す。

表10 化合物Cの原子座標

Atom	Occupation	x	y	z
Ta(1)	1.0	0	0	0.4220(1)
Ta(2)	1.0	0	0	1/2
Ba(1)	1.0	0	0	0.2014(2)
Ba(2)	1.0	0	0	0.0706(2)
Ba(3)	0.25	0.0372(14)	-x	0.3315(3)
S (1)	1.0	0.4982(16)	-x	0.2010(4)
S (2)	1.0	0.5004(20)	-x	0.0634(5)
S (3)	0.167	-0.0561(55)	-x	0.0003(90)

して得られた試料の化学分析結果を表11に示す。表から、この化合物の組成は、 $Ba_2TaS_5$ であることが分かる。この化合物は黒茶色、絶縁体で空気中の水分により徐々に分解し、硫化水素ガスを発生する。

#### 「結晶構造」

この化合物の電子線回折図を図11に示す。すべての回折点は6方晶系、 $a=7\text{ \AA}$ 、 $c=49\text{ \AA}$ で指数付けできる。表12は、粉末X線回折ピーク位置の計算値と実測値( $a=6.926\text{ \AA}$ 、 $c=49.43\text{ \AA}$ )を示し、電子線回折の結果と一致する。組成と格子定数から計算した密度は、 $4.98\text{ g/cm}^3$ ( $Z=10$ 、 $V=$

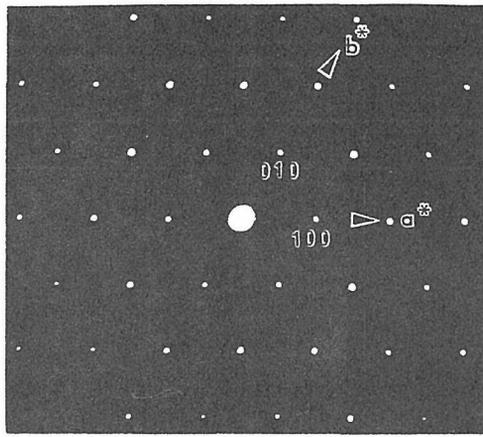
$2053\text{ \AA}^3$ )、実測密度 $4.94$ 、 $4.95\text{ g/cm}^3$ とよく一致する。

この化合物のX線図は、既に報告されている $Ba_2NbS_5$ によく似ていることから同じ構造と考えられる。それ故、 $Ba_2NbS_5$ (空間群 $P6_3/mmc$ )の原子位置を出発モデルにし、構造の強度計算を行った。計算は $d=1.0\text{ \AA}$ から $d=3.7\text{ \AA}$ までのデータについて行い、20個の原子位置、1つの温度因子、1個のスケール因子を可変にして計算した。得られた回折強度の計算値と実験値の比較を図12に示す。

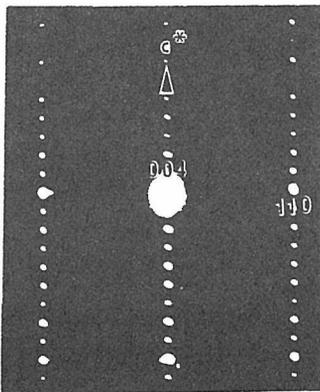
計算値と実験値は良く一致し、 $R_{WP}=10.0\%$ 、 $R_P=8.1\%$ 、 $R_I=6.8\%$ 、 $R_F=4.8\%$ であった。原子位置を表13に示す。構造は次のように言い表すことができる。 $BaS_3$ 層の積み重なる位置関係をA、B、Cで表現し、Dは $BaS_3$ 層ではなく、 $Ba_{1.5}S_{1.45}$ の組成を表すと、単位格子中の層の積み重なりは、CBDBABDBCBCDCACである。Ta原子は、A層とB層、B層とC層、C層とA層の間の六面体空位にあり、D層とA層、D層とB層、D層とC層の間には存在しない。D層中でBaとS原子は部分占有、無秩序分布をしている。構造は図1に示す。

表11 化合物Dの化学分析結果

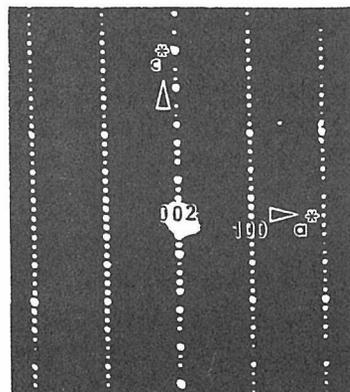
元素	Ba(wt.%)	Ta(wt.%)	S(wt.%)
実験値	45.1, 44.9	29.0, 28.8	
	45.1, 45.0	28.8, 29.1	
	45.1	28.9	
平均値	45.0	28.9	26.1
計算値 Ba <sub>2</sub> TaS <sub>5</sub>	44.6	29.4	26.0



(a)



(b)



(c)

図11 化合物Dの電子線回折図

「まとめ」 Ba<sub>2</sub>TaS<sub>5</sub>の組成の新規硫化物の存在が明らかになった。六方晶系(a=6.926 Å, c=49.43 Å)で、結晶構造はBa<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>と類似構造でD層が入る間隔が短くなった構造である。

(5) 化合物E (Ba<sub>9</sub>Ta<sub>4</sub>S<sub>20</sub>)

「合成法」

この硫化物は2方法, (a) CS<sub>2</sub> 雰囲気, (b) 封管法で合成した。

表12 化合物 **D** の粉末 X 線回折 (a=6.926, c=49.43 Å)  
指数, 両間隔の計算値と実測値, 回折強度。

H	K	L	d <sub>c</sub>	d <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	H	K	L	d <sub>c</sub>	d <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
0	0	4	7.15	7.16		3	1	1	14	2.471	2.470	27	28
0	0	8	6.17	6.18	3	3	2	0	12	2.423	2.422	9	10
1	0	0	5.99	5.99	3	11	1	0	20	2.283	2.283	2	2
1	0	1	5.95	5.94	6	6	2	1	1	2.263	2.263	2	7
1	0	2	5.82	5.82	23	21	2	1	2	2.256	2.256	6	
1	0	3	5.63	5.63	4	4	2	0	16	2.150	2.150	13	15
1	0	7	4.57	4.56	3	3	2	1	9	2.094	2.094	6	11
1	0	8	4.301	4.298	1	2	2	0	17	2.086	2.086	4	
1	0	9	4.048	4.046	16	16	2	1	10	2.059	2.059	3	3
1	0	10	3.821	3.810	11	10	2	0	18	2.024	2.024	5	8
1	0	11	3.594	3.593	5	6	2	1	11	2.023	2.023	2	
0	0	14	3.528	3.527	5	8	3	0	0	1.998	1.998	17	17
1	1	0	3.461	3.459	100	100	2	1	12	1.985	1.985	7	8
1	0	12	3.393	3.392	17	16	3	0	4	1.972	1.972	1	5
1	1	4	3.332	3.331	3	2	2	0	19	1.964	1.964	2	
1	0	14	3.041	3.039	2	2	1	0	24	1.947	1.947	2	5
1	1	8	3.019	3.018	1	>1	2	0	20	1.906	1.906	3	
2	0	4	2.912	2.912	1	>1	1	1	22	1.884	1.884	1	1
2	0	6	2.816	2.816	2	3	2	1	16	1.826	1.827	9	9
2	0	7	2.758	2.758	3	>1	1	0	27	1.750	1.750	4	7
1	0	16	2.745	2.744	18	30	2	1	18	1.747	1.747	3	
0	0	18	2.746	2.746	12		3	0	14	1.739	1.739	7	5
2	0	8	2.696	2.695	5	6	2	2	0	1.730	1.730	23	28
1	1	12	2.649	2.649	2		2	2	4	1.714	1.714	2	3
2	0	9	2.630	2.630	35	38	1	0	28	1.692	1.693	1	3
1	0	17	2.615	2.614	2		2	1	20	1.669	1.670	1	1
2	0	10	2.562	2.562	11	11	1	1	26	1.665	1.666	1	>1
1	0	18	2.495	2.495	3	10	3	1	2	1.659	1.659	2	3
2	0	11	2.493	2.493	5								

(a) CS<sub>2</sub> 雰囲気合成法

BaCO<sub>3</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を Ba/(Ba+Ta)=0.695 の割合に混合し, CS<sub>2</sub> 気流中で 750°C, 18 時間硫化し, 冷却後, 石英ガラス管に真空封入し, 900°C, 3 日加熱する。

(b) 封管法

最初に 1 T-TaS<sub>2</sub> を合成するために, Ta と硫黄を石英ガラス管に真空封入し, 1100°C - 3 日加熱する。得られた 1 T-TaS<sub>2</sub> は, 粉末 X 線測定により, 不純物が存在しないことを確認する (CDW による弱いピークは在る)。この 1 T-TaS<sub>2</sub> に計算量の BaS と微量の硫黄を加えて真空封入し, 900°C, 18 時間加熱後, 水中に急冷する。

単一相として得られた試料の化学分析結果を表 14 に示す。表から明らかのように, 硫黄の量を正確に見積もるのは難しく, Ba<sub>9</sub>Ta<sub>4</sub>S<sub>20</sub> か, 或いは, Ba<sub>9</sub>Ta<sub>4</sub>S<sub>21</sub> か, 断言できない。ここでは, 前者を採用する。この化合物は黒茶色, 絶縁体で空気中の水分により, 徐々に分散し, 硫化水素ガスを発生する。

「結晶構造」

この化合物の電子線回折図を図 13 に示す。すべての回折点は六方晶系, a=7 Å, c=21 Å で説明可能である。表 15 は, 粉末 X 線回折ピーク位置の計算値と実測値 (a=6.959 Å, c=21.558 Å) を示す。電子線回折の結果と良く一致している。組

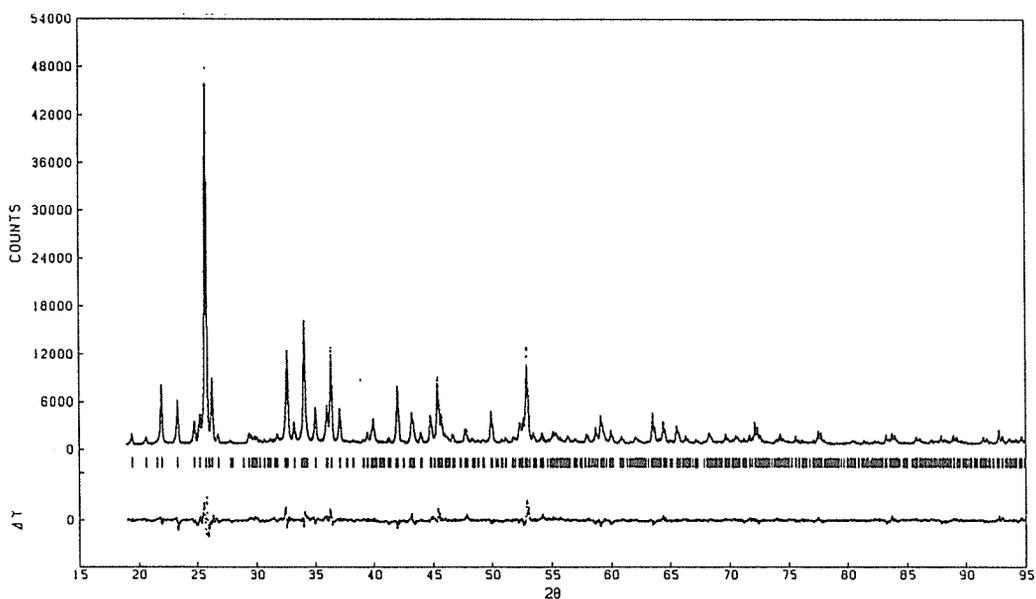


図12 化合物 **D** の粉末 X 線回折図  
 点線は実測値，実線は計算値，縦線の棒は計算  
 モデルで現れる回折ピーク的位置，図の最下部  
 の線は実測値と計算値の差を示す。

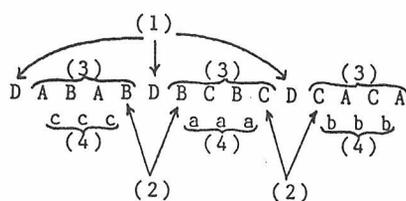
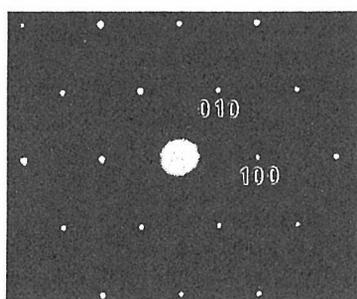
表13 化合物 **D** の原子座標

Crystal data (hexagonal, space group $P6_3/mmc$ (No.194))					
$a=6.92 \text{ \AA}$ , $c=49.43 \text{ \AA}$ , $V=2053 \text{ \AA}^3$ , $Z=10$					
atomic parameters					
Atom	Site	Occ	x	y	z
Ta(1)	2a	1.0	0	0	1/2
Ta(2)	4e	1.0	0	0	0.0650(2)
Ta(3)	4f	1.0	1/3	2/3	0.2859(2)
Ba(1)	2b	1.0	0	0	1/4
Ba(2)	4f	1.0	1/3	2/3	0.7007(3)
Ba(3)	4f	1.0	1/3	2/3	0.5811(3)
Ba(4)	4f	1.0	1/3	2/3	0.4711(3)
Ba(5)	4f	0.74(1)	1/3	2/3	0.3622(4)
Ba(6)	12k	0.25	0.054(2)	0.108	0.3572(5)
S (1)	6h	1.0	0.496(4)	0.992	1/4
S (2)	12k	1.0	0.838(2)	0.676	0.6895(6)
S (3)	12k	1.0	0.834(3)	0.668	0.5861(6)
S (4)	12k	1.0	0.829(2)	0.658	0.4707(5)
S (5)	4f	0.56(5)	1/3	2/3	0.185(2)
S (6)	12k	0.38(3)	0.395(5)	0.790	0.636(1)
S (7)	12k	0.10	0.17(3)	0.34	0.627(5)

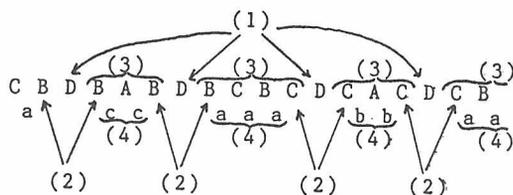
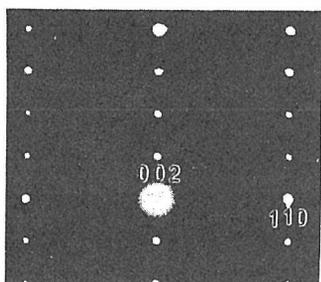
$B(\text{Ba})=B(\text{Ta})=B(\text{S})=1.6(1) \text{ \AA}^2$

表14 化合物Eの化学分析結果

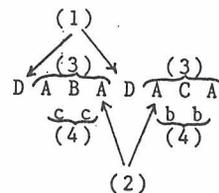
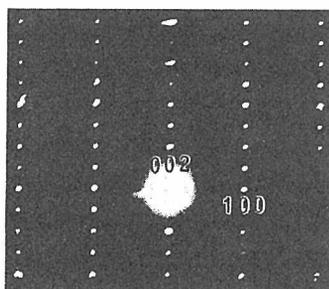
元素	Ba(wt.%)	Ta(wt.%)	S(wt.%)
実験値	47.3, 47.2	27.6, 27.1	24.2, 23.9, 24.2 (Difference in weight) 25.6, 25.4, 25.9 (Ignition)
平均値	47.3	27.4	24.5
計算値			
Ba <sub>9</sub> Ta <sub>4</sub> S <sub>20</sub>	47.5	27.8	24.7
Ba <sub>7</sub> Ta <sub>3</sub> S <sub>15</sub>	48.4	27.3	24.2



Compound C



Compound D



Compound E

図13 化合物Eの電子線回折図

図14 化合物C, D, Eの構造  
A, B, CはBaS<sub>3</sub>層, DはD層, a, b, cはTa層を表す。  
(1), (2), (3), (4)は本文中の番号に相当する。

表15 化合物Eの粉末X線回折 (a = 6.959, c = 21.558 Å)  
指数, 両間隔の計算値と実測値, 回折強度。

H	K	L	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	(I/I <sub>o</sub> ) <sub>obs</sub>	H	K	L	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	(I/I <sub>o</sub> ) <sub>obs</sub>
0	0	2	10.78	10.83	5	2	1	4	2.0981	2.0988	7
1	0	0	6.03	6.04	2	3	0	0	2.0088	2.0102	37
1	0	1	5.80	5.82	22	3	2	0	1.9748	1.9746	2
0	0	4	5.390	5.394	1	2	1	6	1.9238	1.9240	2
1	0	2	5.260	5.260	1	2	0	9	1.8751	1.8746	6
1	0	3	4.618	4.623	2	2	1	7	1.8313	1.8315	11
1	0	4	4.017	4.022	20	0	0	12	1.7965	1.7964	2
0	0	6	3.593	3.596	14	2	0	10	1.7533	1.7539	28
1	0	5	3.507	3.509	100	2	1	8	1.7396	1.7397	
1	1	0	3.479	3.482		1	0	12	1.7217	1.7208	8
1	1	2	3.311	3.314	3	2	2	2	1.7175	1.7178	
1	0	6	3.086	3.087	3	3	1	1	1.6664	1.6659	2
2	0	0	3.013	3.005	4	2	2	4	1.6556	1.6554	2
2	0	2	2.9020	2.9024	1	2	1	9	1.6506	1.6510	
2	0	3	2.7788	2.7792	16	1	1	12	1.5963	1.5963	6
1	0	7	2.7424	2.7427		2	1	10	1.5657	1.5657	4
0	0	8	2.6948	2.6961	15	3	1	5	1.5584	1.5584	
2	0	4	2.6301	2.6315	42	2	0	12	1.5431	1.5428	4
1	1	6	2.4995	2.4993	57	1	0	14	1.4919	1.4921	3
2	0	5	2.4699	2.4700		3	1	7	1.4690	1.4692	3
2	1	1	2.2652	2.2651	6	2	2	8	1.4616	1.4613	3
1	0	9	2.2260	2.2265	3	4	0	4	1.4510	1.4507	3
2	0	7	2.1538	2.1542	14	3	1	8	1.4204	1.4211	7
1	1	8	2.1305	2.1309	4	2	1	12	1.4106	1.4105	3

成と格子定数から計算した計算密度は, 4.8g/ml, 実測密度4.9g/mlと一致する。

この化合物の粉末X線図は, 前述の化合物C, Dに良く似ている。すなわち, C, D, Eは, 一連の構造を持つ化合物と推定される。それ故, Eの構造モデルを考える前に, C, Dの構造の特徴を見つけ出す必要がある。これらの構造の特徴を次に列記する。

- (1) 層状構造と考えると, 図14に示すように, D層は可能な限り離れた場所に在る。
- (2) D層の上下のBaS<sub>3</sub>層は同じ位置に在る。すなわち, ADA, BDB, CDCのように配列している。
- (3) D層とD層の間に在るBaS<sub>3</sub>層は, 六方充填している。すなわち, DABABD, 或いは, DCBCBDの配列である。
- (4) Ta原子は, BaS<sub>3</sub>層とBaS<sub>3</sub>層の間の六面体空位に在り, D層間で鎖としてつながるが, D

層が入るとTaの鎖は切断される。すなわち, DA(c)B(c)A(c)BDB(a)C(a)B(a)CDのように配列する。括弧内の小文字はTa原子の位置を表す。BaS<sub>3</sub>層を省略すれば, D(c)(c)(c)D(a)(a)(a)Dとなる。

化合物CとDの構造の4つの規則を化合物Eに適用し, 又, Eの化学組成, 単位格子の大きさを考慮して, Eの結晶構造モデルを考えた。まず, 単位格子のcの値から, 単位格子中にBa-Sから成る8枚の層が含まれている。化学分析の結果から, その中の2枚はD層である。6枚のBaS<sub>3</sub>層と2枚のD層から, 上述の4つの規則に従う構造を考えると, 図1に示した構造となり, 他には存在し得ない。

このモデルについて回折強度を計算した結果, 計算値と実験値は, 良く一致し, R<sub>WP</sub>=12.7%, R<sub>P</sub>=9.6%, R<sub>I</sub>=10.3%, R<sub>F</sub>=6.4%であった。図15は計算値と実験より求めた回折図であり, 表

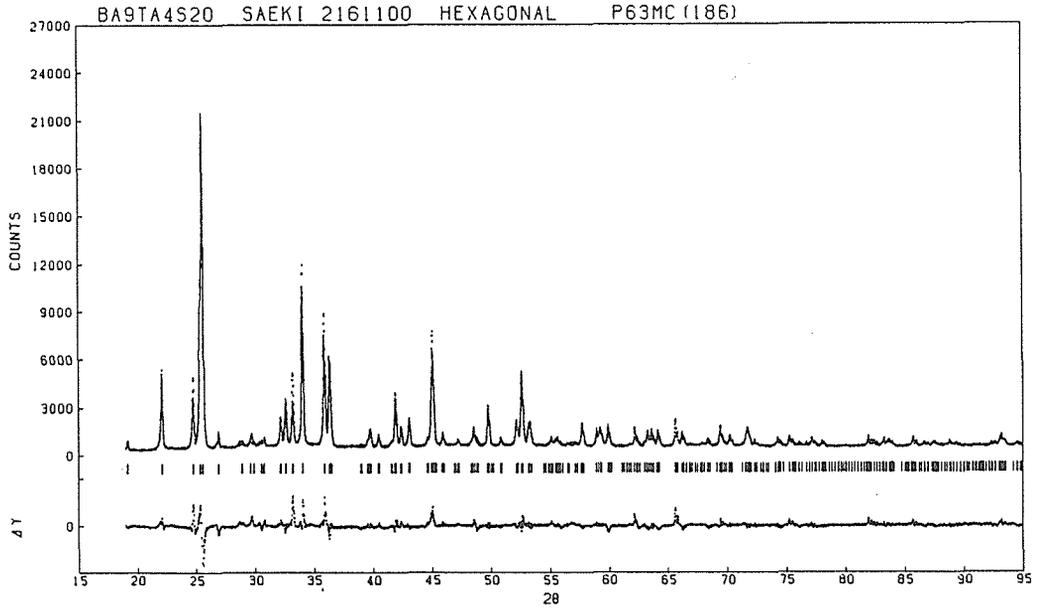


図15 化合物Eの粉末X線回折図  
 点線は実測値，実線は計算値，縦線の棒は計算モデルで現れる回折ピーク的位置，図の最下部の線は実測値と計算値の差を示す。

表16 化合物Eの原子座標

Crystal data (hexagonal, space group $P6_3/mmc$ (No.186))				
$a=6.9526(4) \text{ \AA}$ , $c=21.541(1) \text{ \AA}$ , $V=901.7$ , $Z=1$				
atomic parameters				
Atom	Occ	x	y	z
Ta(1)	1.0	1/3	2/3	0.160(2)
Ta(2)	1.0	1/3	2/3	0.322(2)
Ba(1)	1.0	0	0	0.133(3)
Ba(2)	1.0	0	0	0.857(3)
Ba(3)	0.17(3)	0.369(9)	0.738	-0.012(4)
Ba(4)	0.33	0.631(6)	-0.631	-0.002(3)
B(1)	1.0	0.509(5)	0.018	0.143(3)
B(2)	1.0	0.497(7)	0.994	0.385(3)
B(3)	1.0	0.174(5)	0.348	0.250(5)
B(4)	0.4(1)	0.104(8)	0.208	-0.006(6)

$B(\text{Ba})=B(\text{Ta})=B(\text{S})=1.6(1) \text{ \AA}^2$

16は原子位置を示す。

「まとめ」 $\text{Ba}_9\text{Ta}_4\text{S}_{20}$ の組成の新規硫化物の存在が明らかになった。六方晶系， $a=6.953 \text{ \AA}$ ， $c=21.54 \text{ \AA}$ であり，構造は化合物C，Dと類似で一連の構造であり，D層の入る間隔がさらに短くなった構造である。

### Sr-Ta-S系

この系では $\text{SrTaS}_3$ ( $\text{BaNiO}_3$ 型構造)の存在が報告されているが，我々の実験では，この化合物の存在は確認できず，2つの新規化合物， $\text{SrTa}_2\text{S}_5$ ， $\text{Sr}_{17}\text{Ta}_{10}\text{S}_{42}$ の存在が明らかとなった。

(1)  $\text{SrTa}_2\text{S}_5$

「合成法」

$\text{SrCO}_3$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を  $\text{Sr}/(\text{Sr} + \text{Ta}) = 1/3$  の割合に混合し、 $\text{CS}_2$  気流中で  $800^\circ\text{C}$ 、72時間硫化し、冷却後、石英ガラス管に少量の沃素 (1 mg/ml) を mineralizing agent として加え、真空封入し、 $700^\circ\text{C}$ 、3日加熱する。この化合物は青味をおびた黒色、空气中で比較的安定である。

「結晶構造」

図16に示す粉末X線図は六方晶系 ( $a = 3.307 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.27 \text{ \AA}$ ) で指数付け可能であり、先に述べた  $\text{BaTa}_2\text{S}_5$  と類似の格子定数を持つ。回折ピークの (00 $l$ ) が異常に強いことから、層状構造であると推定される。表17に回折ピークの  $d$ -値の実験値、計算値、回折強度を示す。

次に、この化合物の電子線回折図は  $\text{BaTa}_2\text{S}_5$  と同じであり、 $a$ ,  $b$  面内に  $\sqrt{28}a \times \sqrt{28}a$  の超構造の存在を示す。

SQUIDで、この試料の磁化率の温度変化を測定した結果、3 Kで超伝導体になった。

「まとめ」 $\text{SrTa}_2\text{S}_5$  の化学組成の新規硫化物を合成した。サブセルは六方晶系 ( $a = 3.307 \text{ \AA}$ ,  $c =$

表17  $\text{SrTa}_2\text{S}_5$  の粉末X線回折(サブセル,  $a = 3.306$ ,  $c = 24.28 \text{ \AA}$ ) 指数, 両間隔の計算値と実測値,

H	K	L	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$
0	0	2	12.14	12.03
0	0	4	6.07	6.06
0	0	6	4.05	4.04
0	0	8	3.034	3.031
1	0	1	2.884	2.842
1	0	3	2.699	2.698
1	0	5	2.466	2.465
0	0	10	2.428	2.427
1	0	6	2.337	2.336
1	0	7	2.208	2.208
1	0	8	2.083	2.083
0	0	12	2.023	2.023
1	0	9	1.963	1.964
1	0	10	1.852	1.852
1	0	11	1.748	1.748
0	0	14	1.734	1.735
1	1	0	1.653	1.653
1	1	2	1.638	1.638
1	1	4	1.595	1.596
1	0	13	1.564	1.564

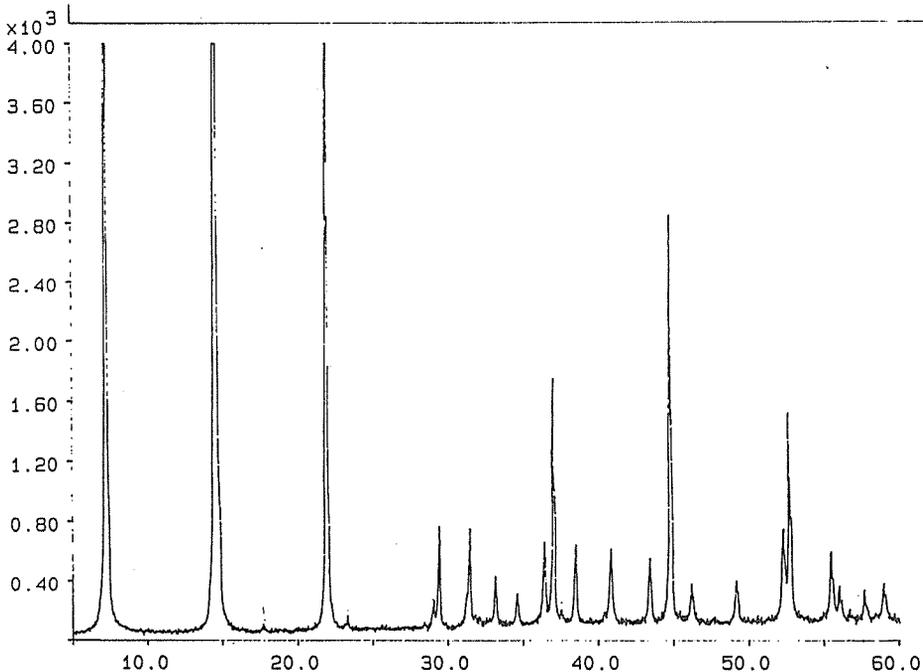


図16  $\text{SrTa}_2\text{S}_5$  の粉末X線回折図

24.27 Å)であるが、 $\sqrt{28}a \times \sqrt{28}a$ の超構造を持つ。結晶構造は不明である。3 Kで超伝導となる。

(2) 新規三元系硫化物  $Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$  の合成と結晶構造

「合成と分析」

$SrCO_3$  と  $Ta_2O_5$  の混合物を  $CS_2$  雰囲気中で  $770^\circ C$ 、3日間加熱して硫化した。Sr/(Sr+Ta) = 0.63のとき粉末X線回折パターンの様子から

単一相と判断される粉末試料が得られた。定量分析は次の方法に従って行われた。Sr, Ta:  $900^\circ C$ で焼成後フッ酸-硫酸で加圧分解し、不溶のSr含有分を濾別後イオン交換樹脂に通してTaを分離し、Taはクペロン重量法で、Srは  $SrSO_4$  重量法とICP法(可溶分)の併用で定量する。S: 硫化物をNaOHと  $Na_2O_2$ で融解した後、水に抽出し  $BaSO_4$  重量法で定量する。4回の分析でSr, 31.7-31.8wt% ; Ta, 38.8-38.9wt% ; S,

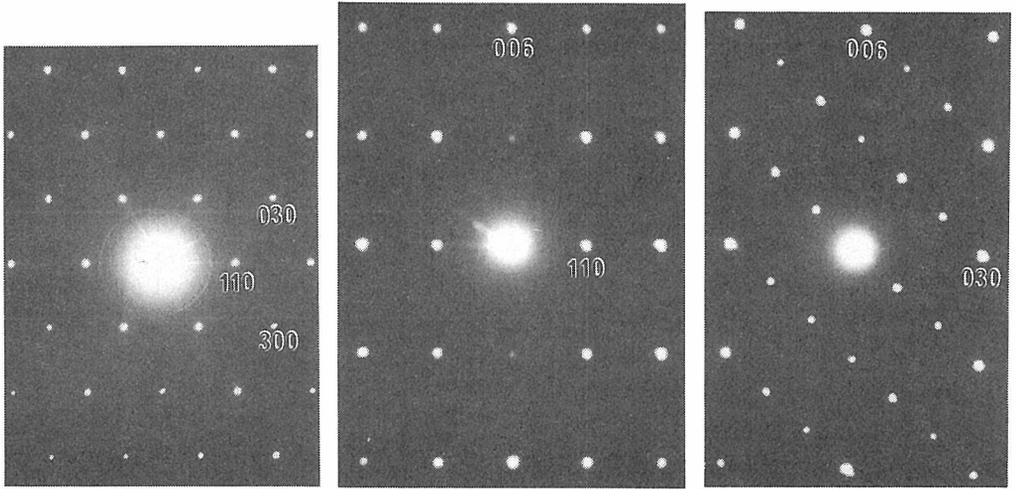


図17  $Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$  の電子線回折パターン

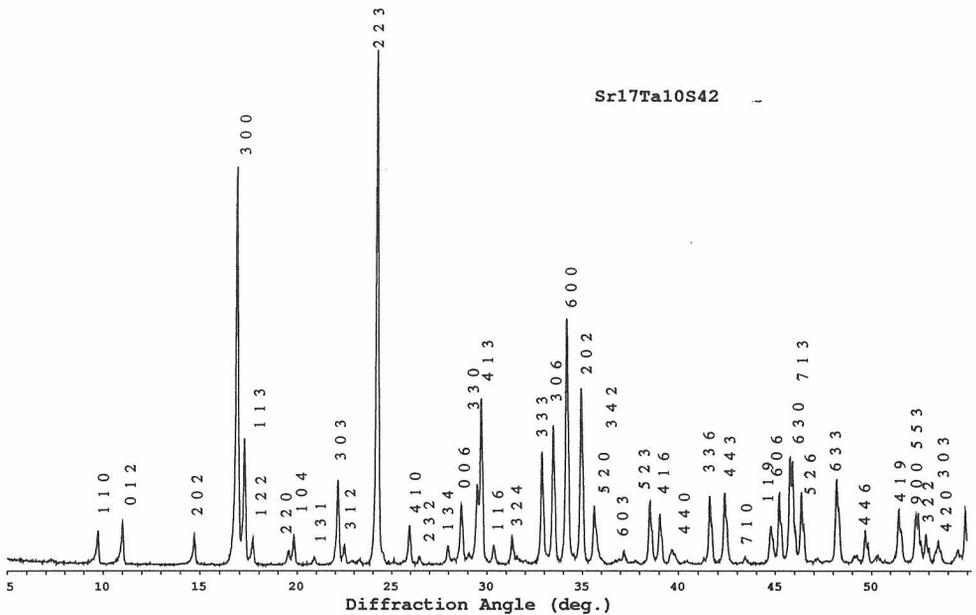


図18  $Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$  の粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ )

28.8-29.1wt%の値が得られ、組成はSr<sub>17</sub>Ta<sub>10</sub>S<sub>42</sub>である。密度測定は4回で4.31, 4.35, 4.31, 4.37g/cm<sup>3</sup>が得られた。

「同定と結晶構造のモデル」

電子線、X線回折パターンは反射条件  $-h+k+l = 3n$  の六方軸 ( $a=18.153, c=18.657 \text{ \AA}$ ) で指数が付く(図17, 図18)。電子線回折で試料を傾けての実験の際00*l*では*l*=6*n*のみが出現のように観測された。強い回折のみは  $a=10.48, c=6.22 \text{ \AA}$  の六方格子で指数付けでき、超構造であることがわかる。粉末試料で格子定数の大きな構造を扱うのはデータの重なる確率が大いいため不利なところがある。いくつかの試みの後、似た構造の既知

の化合物を捜し出せばそれを参考に構造モデルを考えるのが効率上良いとの結論に達した。

La<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>14</sub>型またはCe<sub>6</sub>Al<sub>3.33</sub>S<sub>14</sub>型と呼ばれる一群の化合物L<sub>6</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>14</sub>があり、その構造はP6<sub>3</sub>で記述され格子定数は概ね  $a=10, c=6 \text{ \AA}$  である。この構造に関連し、希土類原子の位置にSrが、他の金属サイトにTaが入るモデルを考えた。Taの1/3が空位となり規則配列し、Sr位置に約6%の空位があるとした。この構造モデル(空間群R3: 八面体型6配位をとるTaを含むTa<sub>2</sub>S<sub>9</sub>カラムと、TaS<sub>4</sub>四面体があり、間をSrが充填している。Z=3で密度計算値は4.35g/cm<sup>3</sup>となる。)を確認するため、Rietveld解析プログラム(RIETAN, F. Izumi)により実測、計算強度の比較を行った。得られた最もよい一致は  $R_{WP}=0.091, R_p=0.065, R_1=0.024, R_F=0.014$  であった。R因子が下がることと原子配列が妥当に思えることからこのモデルの構造をとっていると結論してよさそうであるが、原子パラメータ(表18)の標準偏差が大きく解析としては問題がある。R3では等価でない回折線が全く同じ位置に重なって現れることがしばしばであるためとも考えられるが、00*l*では*l*=6*n*の反射条件が観測されたことから隠れた対称要素の存在の可能性もある。構造モデルの

表18 構造モデル(R3)

結晶学データ(R3, No.146)			
a=18.1525(4), c=18.6578(4) Å,			
V=5324.25 Å <sup>3</sup> , Z=3			
原子パラメータ			
Sr1	-0.023(2)	0.177(2)	0.063(3)
Sr2	0.023(2)	-0.174(2)	0.250(2)
Sr3	-0.045(2)	0.161(2)	0.420(3)
Sr4	0.033(2)	-0.167(3)	0.566(2)
Sr5	-0.035(2)	0.162(3)	0.744(3)
Sr6	0.027(2)	-0.174(2)	0.907(3)
Ta1	0.0	0.0	0.1667
Ta2	0.0	0.0	0.354(3)
Ta3	0.001(1)	0.331(1)	0.217(2)
Ta4	0.0	0.0	0.660(3)
Ta5	0.0	0.0	0.853(2)
Ta6	0.001(1)	0.331(1)	0.715(2)
S1	0.015(5)	-0.100(6)	0.104(4)
S2	-0.020(6)	0.089(5)	0.262(5)
S3	0.008(4)	-0.113(5)	0.406(4)
S4	-0.012(5)	0.3333	0.347(3)
S5	0.099(4)	0.300(4)	0.165(4)
S6	0.101(5)	0.297(4)	0.508(4)
S7	0.100(5)	0.306(5)	0.837(4)
S8	-0.028(4)	0.115(4)	0.602(4)
S9	0.019(6)	-0.095(5)	0.756(5)
S10	-0.022(5)	0.095(6)	0.917(4)
S11	-0.002(5)	-0.322(4)	0.833(3)
S12	-0.090(5)	-0.317(5)	0.684(4)
S13	-0.132(3)	-0.335(4)	0.015(4)
S14	-0.104(4)	-0.331(4)	0.332(4)

B(Sr)=0.4(2), B(Ta)=0.93(8), B(S)=0.2(4) Å<sup>2</sup>. Srの占有率を0.9444と仮定。

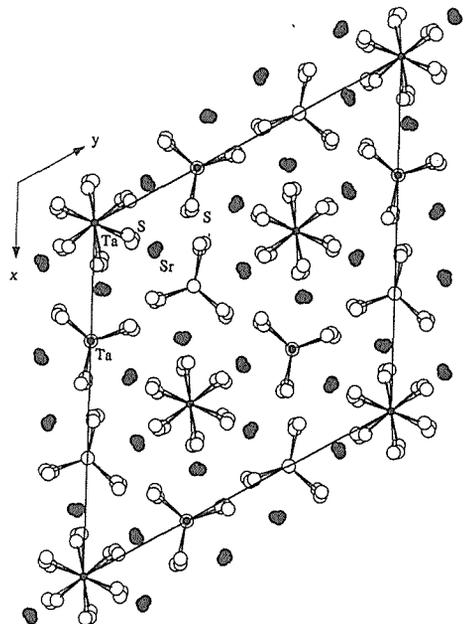


図19 構造モデルのc軸に沿っての投影

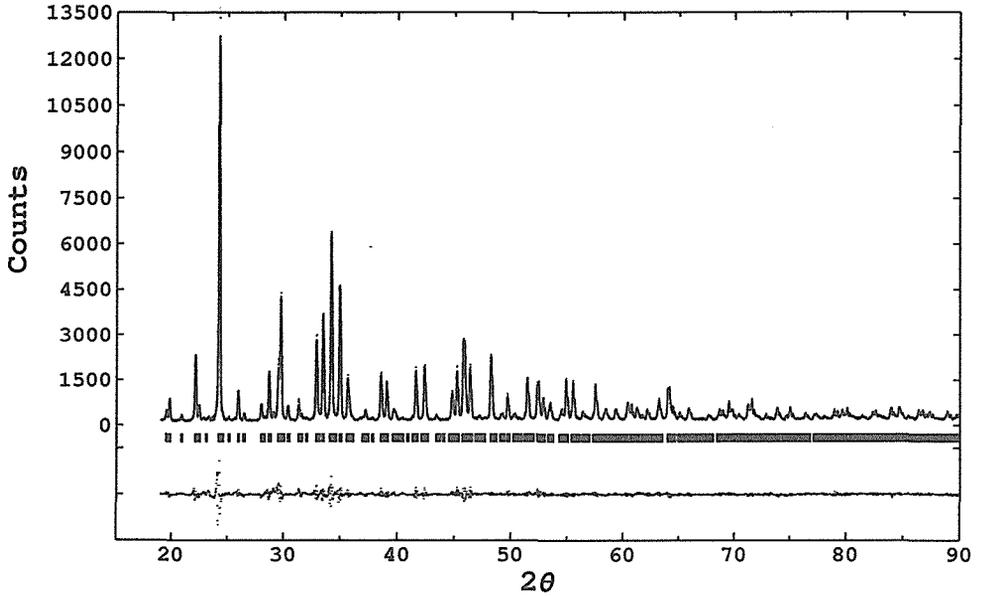


図20 Sr<sub>17</sub>Ta<sub>10</sub>S<sub>42</sub> の Rietveld 解析パターン

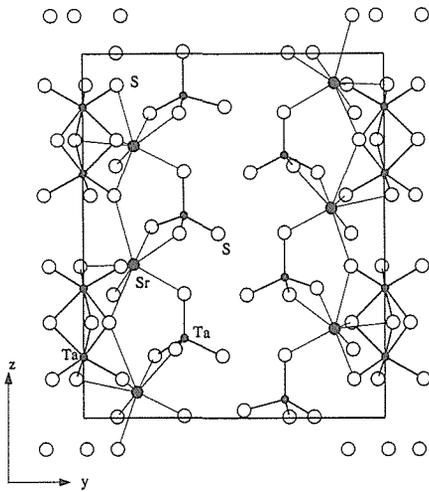


図21  $x = -0.17 \sim 0.17$  (一部の S は  $x = -0.23 \sim 0.23$ ) の a 軸に沿っての投影

c 軸に沿っての投影を図19に示すが、超構造を  $(0, 0, z)$ ,  $(2/3, 1/3, z)$ ,  $(1/3, 2/3, z)$  をそれぞれ中心にした3領域に分けて考える。 $(0, 0, z)$  まわりの領域を非対称単位にとり、この領域内の原子同志には  $-x, -y, z + 1/2$  の対称要素があるとしてパラメータ間の線形制約条件を使用して精密化を行った。表19のパラメータで  $R_{WP} = 0.099$ ,  $R_p = 0.072$ ,  $R_I = 0.030$ ,  $R_F = 0.019$  (図20) であり、一致はやや悪くなるものの位置パラメータの数と

表19 原子パラメータ(隠れた対称要素を仮定)

Sr1	-0.023(1)	0.177(1)	0.0705(9)
Sr2	0.028(1)	-0.1677(9)	0.244(1)
Sr3	-0.0421(8)	0.161(1)	0.419(1)
Sr4	0.023	-0.177	0.5705
Sr5	-0.028	0.1677	0.744
Sr6	0.0421	-0.161	0.919
Ta1	0.0	0.0	0.1667
Ta2	0.0	0.0	0.3541(6)
Ta3	0.0	0.3333	0.2182(5)
Ta4	0.0	0.0	0.6667
Ta5	0.0	0.0	0.8541
Ta6	0.0	-0.3333	0.7182
S1	0.025(2)	-0.103(3)	0.107(2)
S2	-0.027(2)	0.084(2)	0.261(3)
S3	0.011(2)	-0.113(2)	0.415(2)
S4	0.0	0.3333	0.339(1)
S5	0.107(3)	0.304(2)	0.188(2)
S6	0.111(3)	0.318(2)	0.503(2)
S7	0.098(3)	0.318(2)	0.837(2)
S8	-0.025	0.103	0.607
S9	0.027	-0.084	0.761
S10	-0.011	0.113	0.915
S11	0.0	-0.3333	0.839
S12	-0.107	-0.304	0.688
S13	-0.111	-0.318	0.003
S14	-0.098	-0.318	0.337

$B(\text{Sr}) = 0.3(1)$ ,  $B(\text{Ta}) = 0.22(7)$ ,  $B(\text{S}) = 0.8(2)$   $\text{\AA}^2$ . Sr の占有率を0.9444と仮定。

表20 主な原子間距離(Å)(表19より計算)

Ta1-S1	3×2.40	Sr2-S1	2.83
-S2	3×2.53	-S2	2.73
Ta2-S2	3×2.52	-S2	3.08
-S3	3×2.43	-S3	3.40
Ta3-S4	2.26	-S11	3.09
-S5	2.32	-S5	2.88
-S6	2.35	-S14	3.07
-S7	2.13	-S12	3.37
Sr1-S1	2.91	Sr3-S2	3.38
-S1	3.24	-S3	2.78
-S2	3.92	-S3	3.27
-S10	3.18	-S8	3.74
-S4	2.92	-S4	3.12
-S5	3.20	-S5	3.11
-S7	3.00	-S6	3.19
-S13	3.19	-S14	3.22

標準偏差は大幅に減り00lでの反射条件も満足することができた。図19と図21は表19のパラメータをもとに描かれた。

#### 「議論」

表19のパラメータより計算した原子間距離を表20に示す。組成から考えて $S^{2-}$ を仮定すればTaは5価になっている。Flahautらは $L_6B_2C_2S_{14}$ の特徴を次のようにまとめた: Lは3価の希土類, Bは様々の金属が入るがしばしば空位ができ, CはSとの4面体結合距離が2.2-2.3Åの金属であり, アニオンとカチオンの電荷は厳密にバランスしている。今回初めてアルカリ土類と5a族を含む関連構造の化合物が得られたが,  $Sr^{2+}$ の大きさが希土類のうちの軽い方と近いことと $L^{3+}$ の代わりに $Sr^{2+}$ による電荷の不足がB, Cサイトの $Ta^{5+}$ により補われるからであろう。正確な電荷のバランスは規則配列しやすい量のTa空位と少量のSr空位により実現されている。Novoselovaらは $SrTaS_3$ の存在を報告したが,  $Sr/Ta=1.0$ で合成した試料の粉末X線回折パターンは前節で述べられた $SrTa_2S_5$ と $Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$ の混合物として解釈できる。

以上, 我々が合成したアルカリ土類-タンタル硫化物の新規化合物について報告した。 $Ba-Ta-S$ 系では,  $BaTa_2S_5$ ,  $Ba_3Ta_2S_8$ ,  $Ba_{16.5}Ta_9S_{39}$ ,  $Ba_2TaS_5$ ,  $Ba_9Ta_4S_{20}$ 等の硫化物の存在が判明した。これらの化合物は,  $BaNiO_3$ 型ファミリーとも呼べる一

連の結晶構造を持つことが明らかになった。一方,  $Sr-Ta-S$ 系では,  $SrTa_2S_5$ ,  $Sr_{17}Ta_{10}S_{42}$ が見つけられたが,  $Ba-Ta-S$ 系で見られる他の化合物は存在しなかった。結晶構造も $SrTa_2S_5$ を除いて類似性は見られない。

#### 参考文献

- 1) M. Saeki and M. Onoda, in press, J. Solid State Chem.
- 2) M. Saeki, M. Ohta and M. Onoda, in preparation.
- 3) M. Saeki, V. Yajima and M. Onoda, J. Solid State Chem., **92**, 286-294 (1991).
- 4) M. Saeki and M. Onoda, Mater. Res. Bull., **23**, 1027-1032 (1988).
- 5) M. Saeki, M. Onoda and H. Nozaki, Mater. Res. Bull., **23**, 603 (1988).
- 6) M. Onoda and M. Saeki, Mater. Res. Bull., **24**, 1337-1345 (1989).
- 7) M. Saeki and M. Onoda, Bull. Chem. Soc. Japan, **64**, 2923-2925 (1991).
- 8) 佐伯昌宣, セラミックス, 26, 1300 (1991).
- 9) M. Saeki, H. Nozaki and M. Onoda, Mater. Res. Bull., **24**, 851-858 (1989).
- 10) M. Onoda and M. Saeki, Mater. Res. Bull., **24**, 625-631 (1989).
- 11) M. Saeki and M. Onoda, Mater. Res. Bull., **24**, 1491-1499 (1989).
- 12) M. Saeki and M. Onoda, Mater. Res. Bull., **25**, 723-730 (1990).
- 13) M. Saeki and M. Onoda, Mater. Res. Bull., **24**, 41-47 (1989).
- 14) M. Saeki and M. Onoda, Trends in Inorganic Chemistry, **1**, 1-14 (1991).
- 15) 泉富士夫, 日本結晶学会誌, 27, 23-31 (1985).
- 16) A. V. Novoselova and L. A. Aslanov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **172**, 357 (1967).
- 17) J. Flahaut and P. Laruelle, in "The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids" (L. Eyring and M. O'Keefe, Eds.) P. 109, North-Holland, Amsterdam (1970).

### 3.5 CuS-CuSe 固溶体

#### 3.5.1 はじめに

銅と硫黄は比較的ありふれた元素なので, 自然界にはこれらを成分とする鉱物が多数存在する。この二成分だけからなる鉱物もあるが, 単純な系の割りにはその相関係や構造は複雑で, わずかの組成の違いや生成条件の差によってそれぞれ別の

鉱物として定義されている。

$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  型の銅カルコゲナイド( $x=0.0-0.2$ )の高温相は、かなりイオン性を帯びS原子は立方最密充填をしている。低温相では共有結合性が増してきて、複雑な構造になる。高温で合成したものが、低温相に転移する際に複雑な双晶構造をとることがあり、精密な構造が分かっていないものもある。対称性も六方、斜方、または単斜まで低下することがある。一般にCuが不足する傾向があり、組成によって $\text{Cu}_2\text{S}$ , Chalcite(輝銅鉱),  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , Djurleite,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , Digeniteが定義されている。

$\text{CuS}$ , Covellite(またはCovellite)は和名を銅藍といい、その名の通り藍色の美しい鉱物である。常温では六方晶である。化学式は簡単でCuの形式的な酸化数は2+に見えるが実際にはそうではなく、図3.5.1に示すように極めてユニークな構造をしている<sup>1)</sup>。即ち銅原子の1/3は正三角形のコーナーで3個の硫黄原子に囲まれ、残りの2/3は4個の硫黄原子に正四面体的に囲まれている。その上この硫黄原子は、Pyriteと同様に $\text{S}_2$ として存在している。この層が交互に繰り返されているような構造である。従って構造式は $\text{Cu}_4\text{Cu}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2\text{S}_2$ のように表すことができ、単位格子あたり六個のCuSを含んでいる。硫化物としてはか

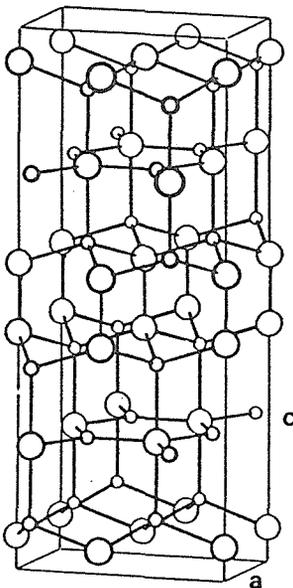


図3.5.1 Covelliteの構造

なり高い電気伝導性を示し、極低温では超伝導状態になる<sup>2)</sup>。また低温(55 K以下)で斜方晶に相転移する<sup>3)</sup>。これと同じ構造を持つものはCuSe, Klockmanniteのみが知られている。CuTeは別構造である。

CuSとCuSeとは上に述べたように同形であるので、固容体を形成するものと思われる。その場合、陰イオンのサイトが二種類あるので、Sイオンとが両サイトにどう分布するのか、また組成と相転移温度との関係はどう変化するのか等興味ある問題が考えられる。この報告では、いろいろな方法でCuS, CuSe及びその固容体を合成したのでその結果について述べる。

### 3.5.2 実験方法

#### 3.5.2.1 硫酸銅からのCuSの合成

あらかじめ粉碎しておいた高純度(99.9%)の硫酸銅結晶 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を透明石英のポートにとり、横型電気炉に入れる。硫化水素を流しながら徐々に昇温し、ほぼ半日かけて250℃にする。この温度に約2時間保った後取り出してよく粉碎し、再度硫化水素気流下で250℃に約10時間保つ。生成したものは美しい藍色をした粉末でCovellite, CuS単一相である。図3.5.2にこのものの粉末X線回折図を示す。これよりも温度を上げると(例えば300℃)試料表面が黒ずんできて、Digenite,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ が混入してくるようになる。また粒成長しやすくなる。

このCuS粉末は直径約7ミリのペレットに成形してから、石英管に真空封入して250-300℃で燃結させて各種測定に用いた。250℃から氷水中に急冷してもものは単相のCuSであるが、300℃から同様に急冷したものはわずかにイオウが析出してDigeniteが共存するようになる。但し、この温度から室温まで自然に放冷したものはCovellite単相であった。このペレットは電気伝導性が高いが、Digeniteが析出したものは、その量によって数オーム程度の抵抗値を示すようになる。

#### 3.5.2.2 金属銅と硫黄またはセレンからのCuSおよびCuSeの合成

99.999%の粉末、粒状、または薄く引き延ばした板状の金属銅と、同じく99.999%の粒状の硫黄またはセレンを所定量秤取し、石英管中に真空封

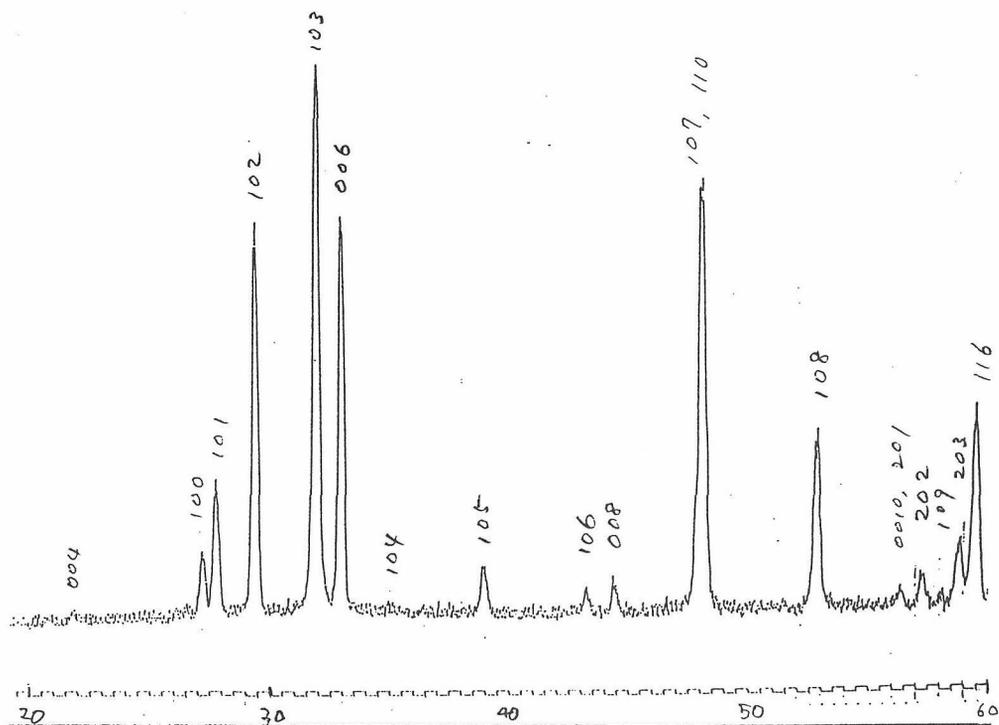


図3.5.2 硫酸銅から合成したCuSの粉末X線回折図

合成反応が融けたカルコゲン元素の中を金属銅が移動していくものであることを示している。このCuSの粉末X線回折図を図3.5.4に示す。

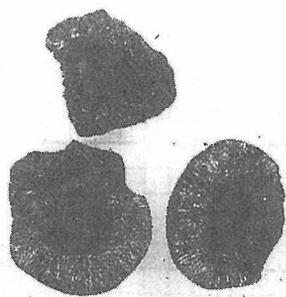


図3.5.3 粒状金属銅と硫黄から合成したCuS

### 3.5.2.3 CuS-CuSe 固溶体の合成

一般的な方法としては、前もって合成したCuSおよびCuSeの粉末を所定量秤取し、よく混合した後直径約7ミリのペレットに成形して石英管に真空封入し、前節で述べたと同様な条件で電気炉中で反応させた。別の合成法として、目的によっては粒状または薄板状金属銅と硫黄およびセレンの所用量を秤取し、そのまま真空封入して反応させる方法にもよった。

### 3.5.3 結果及び考察

硫酸銅から合成したままのCuSの粉末X線回折パターンはあまり配向性を示さない((006)ピーク強度が計算値よりもやや強い)。金属銅と硫黄から封管法で直接合成したCuSを微粉碎したもののX線回折パターンは強い配向性を示し、(001)(特に(006)のピーク)の強度が大きくなる(図3.5.4参照)。前者の場合も一旦粉碎の操作が入る

入る。一般的にはこれを電気炉中で250℃で長時間保持した後に氷水中に急冷するか、または300℃で同程度の時間保持してから取り出して室温まで放冷する。300℃で合成したものは、氷水中に急冷するとわずかに硫黄またはセレンが析出し、それぞれDigeniteまたはUmangite,  $Cu_3Se_2$ が共存ようになる。粒状の銅から出発したCovelliteの写真を図3.5.3に示す。もとの銅金属の形を示すような空洞が内部に生じている。この

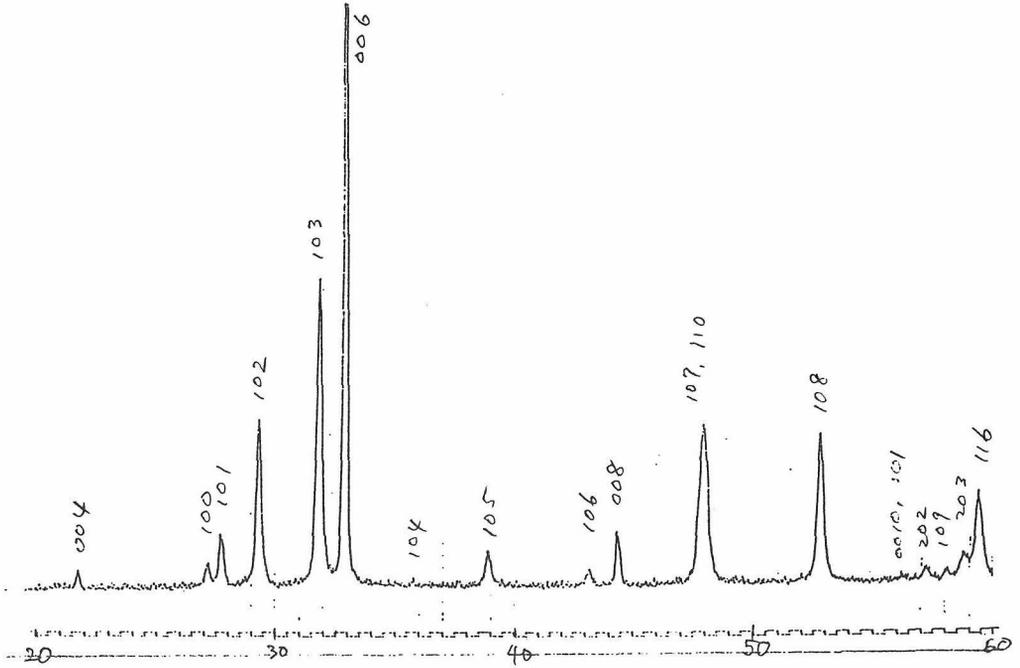


図3.5.4 金属銅と硫黄から合成したCuSの粉末X線回折図

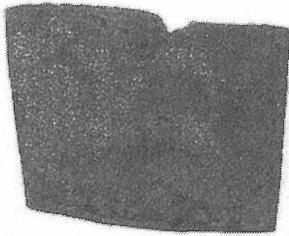


図3.5.5 薄板状金属銅から合成したCu<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>

と配向性が幾分増すが、後者の試料の場合には特に大きく現れ、再度アニール等の操作を加えてもこの傾向を除去することはできなかった。この現象はCuS-CuSe系全体について同じである。配向性の問題を避けるために、あらかじめ、薄く圧延した銅板を硫化またはセレン化し、この試料をそのままX線回折装置にかけてみた。試料の一例を図3.5.5に、またそのX線パターンを図3.5.6に示す。粉末の場合と異なり、一般に(110)が強くなり、(006)はむしろ弱くなる傾向がある。

CuSはこの合成条件では室温で六方晶であり、斜方晶に相転移するのはかなり低温(8K付近)で

あるが<sup>3)</sup>、CuSeの相関係は合成条件に依存するためあまり明瞭ではない<sup>4,5)</sup>。R. D. Heyding<sup>6)</sup>は試料を真空封入した状態での高温X線回折とDTA実験を行い、CuSeが53℃で可逆的に相転移をし、低温では六方晶のいわゆるCovellite-typeの $\alpha$ -CuSe(Klockmannite)に、高温では斜方晶の $\beta$ -CuSeになると述べている。また382℃以上で分解してCu<sub>2-x</sub>Seと液体(Se)になるとしている。またA. L. Stevelsら<sup>7)</sup>は同様な実験によりつつも少し異なった結果を得ている。即ち120℃以上でCuSeは六方晶のKlockmanniteに、中間温度では斜方晶に、50℃以下の温度で再び六方晶の超格子構造に転移すると述べている。高温で合成した試料を室温に数カ月放置しておくとも自然に構造が変化する。

本実験では、100–400℃の間で、反応時間も変えてCuSeを合成した。粒状の金属銅とセレンを所要時間反応させる。場合によっては得られたCuSeを粉碎し、ペレット状にしてさらに反応させる。セレンの融点は約217℃なので、各元素から合成する場合にはこの温度以下では反応がocりにくい。その場合にはすでに合成してあるものをアニールすることになる。200℃の結果は氷水

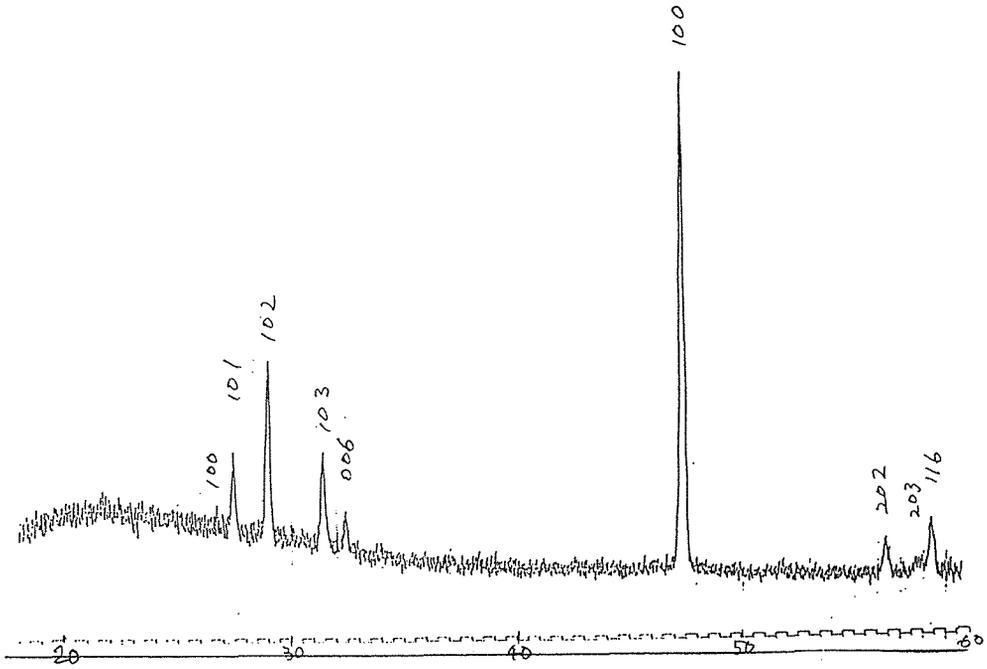


図3.5.6 薄板状  $\text{Cu}_6\text{S}_4\text{Se}_2$  の粉末 X 線回折図

中への急冷法によるものである。300℃で約300時間反応させたものは、ほぼ全体が六方晶になっているが、170時間程度のものの粉末 X 線回折パターンは六方晶を示すピークのほかに斜方晶的なピークがわずかに重なっているように見える。250℃で合成すると、かなり長い時間にわたって未反応の液状セレンが存在し、その段階で取り出した試料には Umangite,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  が  $\text{CuSe}$ 、硫黄と共に存在している。このことは反応の過程で、融けたセレンと固体の銅との界面で Cu は  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  を作りながら拡散していくことを示唆している。この温度では完全な六方晶になるためには450時間以上かかるようである。100℃以下ではほぼ完全な斜方晶であると思われるが、反応温度が低いこともあって、原料からくるとと思われる六方晶の相は完全には取り除けなかった。この中間の温度では反応時間によっては Umangite が共存した。本実験での反応時間(400時間前後)では、まだ平衡達成には不十分のようである。220℃前後の温度では六方晶が安定相であると思われたが、それ以下の温度でははっきりしたことは云えない。350-400℃では  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  が共存していた。これらの結果は A. L. N. Stevels ら<sup>7)</sup>のそれと矛盾しないようである。

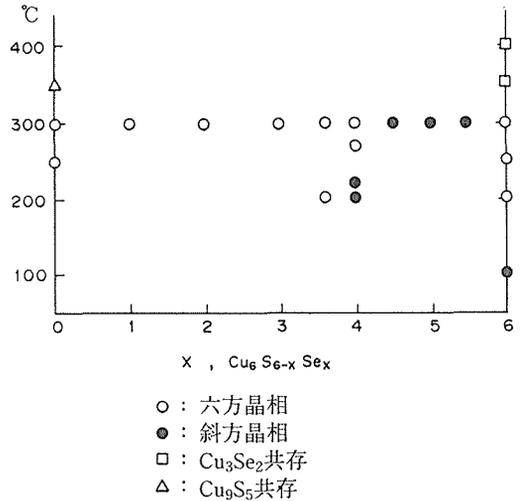
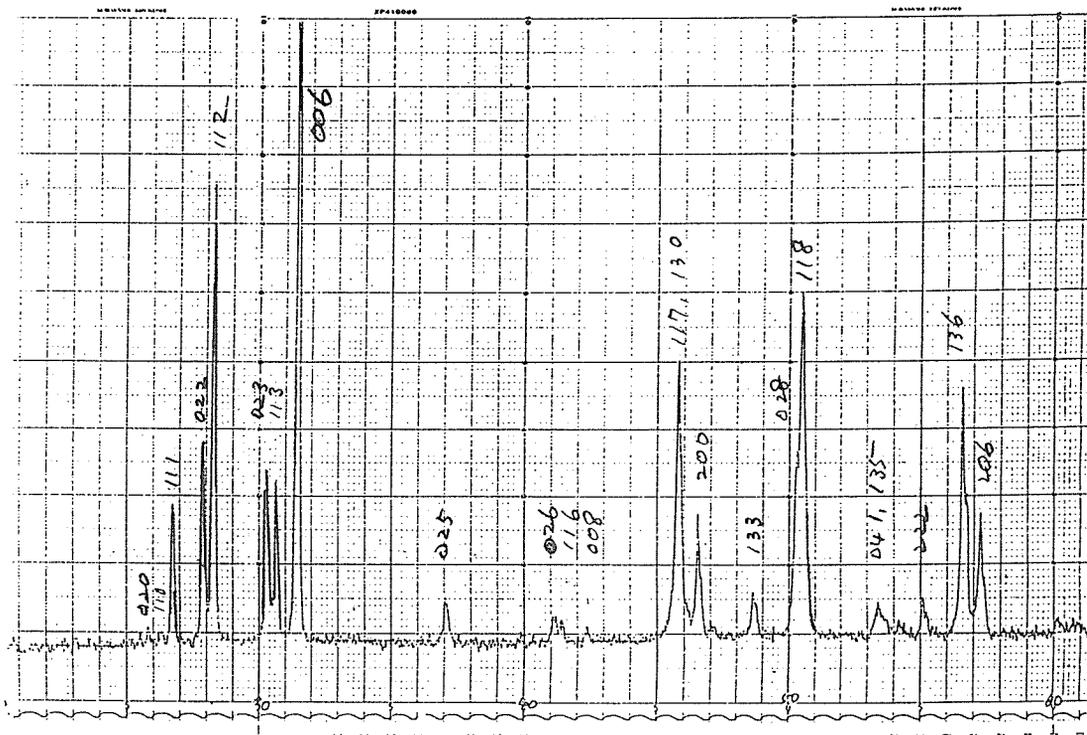


図3.5.7  $\text{CuS-CuSe}$  系相図

$\text{CuS-CuSe}$  の固容系全体についての結果を図3.5.7に示す。300℃での結果は封管法で、室温に放冷したものに統一してある。この図では横軸は単位格子の中に占める Se の数を表している。250-300℃ではほぼ全組成範囲にわたって六方晶であるが、セレンの数が5個(=  $\text{Cu}_6\text{S}_1\text{Se}_5$ )になるとその X 線回折パターンは完全に斜方晶で指数付けが可能になる(図3.5.8)。この組成では

図3.5.8  $\text{Cu}_6\text{S}_1\text{Se}_6$  の粉末 X 線回折図

Covellite における  $\text{S}_2$  のサイトがすべて Se で置き換わり、残りの 2 個の S サイトに S と Se が分布している、そのことが斜方晶の相を安定化させている可能性がある。セレンの数が 4.5 個、5.5 個の場合にも (022) のピークが分離して 300℃ で斜方晶であることを示しているが、セレンの数が 5 個の場合と比べるとこのピークの分離が明確ではない。セレンの数が 4 個の場合は、300℃ では六方晶のようである。220℃ で長時間 (500 時間以上) 反応させて初めて (103) のピークの横に (022) のピークらしい肩が現れる。サイトの数とセレンの数とから考えて別の結果も予想されるが、合成温度が低く反応時間が長いので現時点ではこれ以上のことは云えない。

以上述べた様に、 $\text{CuSe}$  の場合は封管中のセレンの蒸気圧や試料冷却の方法などの合成条件に左右されることが多く、このことが実際の相関係を複雑にしている。また  $\text{CuS-CuSe}$  系の場合にも、

セレンの量が増加すると同様に相関係が分かりにくくなる。セレンの数が 4-5.5 個の場合に、陰イオンの二つのサイトを両イオンがどう分布するかは興味ある問題である。

#### 参考文献

- 1) L. G. Berry, *Am. Mineral.*, **39**, 504 (1954).
- 2) H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, *J. Solid State Chemistry*, **91**, 306 (1991).
- 3) H. Fjellvag, F. Gronvold and S. Stolen, *Z. Kristallogr.*, **184**, 111 (1988).
- 4) C. A. Taylor and F. A. Underwood, *Acta Cryst.*, **13**, 361 (1960).
- 5) Arunsingh, O. N. Srivastava and B. Dayal, *Acta Cryst.*, **B 28**, 635 (1972).
- 6) R. D. Heyding, *Canadian J. Chemistry*, **44**, 1233 (1966).
- 7) A. L. N. Stevels and F. Jellinek, *RECUEIL*, **111**, 273 (1971).

## 4. 複合結晶となる三元系硫化物の研究

(LaS)<sub>1.2</sub>CrS<sub>2</sub>, Ba<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は1970年代にも研究されたが、複数の部分構造が互いに貫入し部分が各々3次元周期をもつ複合結晶である。最近の理論と計算機利用の進歩から4次元や5次元の超空間群を結晶学に応用することが可能となり複合結晶もその適用例となる。最近多くの三元系カルコゲナイドが複合結晶となることが報告され(表4.1.1), 注目を集めている。我々も、一連の計算プログラムFMLSM, BONDL, SGR, ASL, SPA, SPL, SPT 他(K. Kato), PREMOS 他(A. Yamamoto)の利用もあって、この分野で良い成果をあげつつある。そのうち層状複合結晶の(PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>の結晶構造, カラム状複合結晶のBa<sub>9/8</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>とBa<sub>10/9</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の構造精密化と粉末試料の回折パターン, 様々の層状複合結晶の特徴について述べる。

### 4.1 層状複合結晶(PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>の結晶構造

#### 4.1.1 はじめに

表4.1.1のうち層状複合結晶は二種類の層状構造が結晶全体にわたり交互に規則正しく積み重なっているものである。二種の層状構造(部分構造でありサブシステムと呼ぶ)が互いに不整合であれば構造全体は三次元の周期をもたない。Janner と Janssen によればサブシステムは基本的にはそれぞれ三次元の対称性と周期をもつが、サブシステム間の相互作用のために変位変調が生じるのが一般的であり、複合結晶の基本構造と変調

の生じた現実の構造の対称性はともに超空間群で記述できる。(PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>について超空間群を利用することにより構造の精密化を試みた。試料は化学技術研究所で作成された単結晶を用いた。

#### 4.1.2 対称性と回折データ

ワイゼンベルグ写真に記録された回折点は,  $a, c, \beta$  を共通とする二つの単斜晶系の単位格子を用いて指数付けでき, 強度等から PbS 部は反射条件  $h+k=2n, k+l=2n, l+h=2n$  (F 格子)の  $a=5.728, b=5.789, c=23.939 \text{ \AA}, \beta=98.95^\circ$ , VS<sub>2</sub> 部は反射条件  $h+k'=2n, l=2n$  (二重 C 格子)の  $a=5.728, b=3.256, c=23.939 \text{ \AA}, \beta=98.95^\circ$  と考えられた。電子線回折写真(図4.1.1)には他のスポットも観測され, 多重反射の位置と重なるため判断は困難であるが, 試料の傾斜により消えなかったため変調によるサテライトが存在すると考えた。回折強度データは上記の二組の格子定数に基づき Enraf-Nonius CAD-4 回折計で単色化された MoK $\alpha_1$  を用いて収集された。最終的に  $I > 3\sigma$  の1780個[PbS部は1098, VS<sub>2</sub>は499, 共通の投影にあたる  $h0l$  反射は183]のデータが解析に用いられた。

図4.1.1のようにすべての回折点は4個の整数 H, K, L, M を用いて指数付けでき, 各反射のベクトル  $\mathbf{q}$  は  $\mathbf{q} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}_1^* + L\mathbf{c}^* + M\mathbf{b}_2^*$  で表される。 $\mathbf{b}_1^*, \mathbf{b}_2^*$  はそれぞれ PbS 部と VS<sub>2</sub> 部の  $\mathbf{b}^*$  であり, 互いに不整合である ( $b_1^*/b_2^* =$

表4.1.1

カラム状複合結晶	Ba <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ( $x=1.0-1.14$ ), Ba <sub>0.71</sub> Cr <sub>2</sub> Se <sub>3.71</sub> , Eu <sub>0.71</sub> Cr <sub>2</sub> Se <sub>3.71</sub> 他
層状複合結晶	(LaS) <sub>1.2</sub> CrS <sub>2</sub> , (LaS) <sub>1.14</sub> NbS <sub>2</sub> , (CeS) <sub>1.14</sub> NbS <sub>2</sub> , (CeS) <sub>1.14</sub> TaS <sub>2</sub> , (SmS) <sub>1.19</sub> TaS <sub>2</sub> , (PbS) <sub>1.12</sub> VS <sub>2</sub> , (PbS) <sub>1.14</sub> NbS <sub>2</sub> , (PbS) <sub>1.13</sub> TaS <sub>2</sub> , (SnS) <sub>1.17</sub> NbS <sub>2</sub> , (SnS) <sub>1.15</sub> TaS <sub>2</sub> , (BiS) <sub>1.09</sub> TaS <sub>2</sub> , (PbS) <sub>1.14</sub> (NbS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (SnS) <sub>1.14</sub> (TiS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (PbS) <sub>1.7</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )他

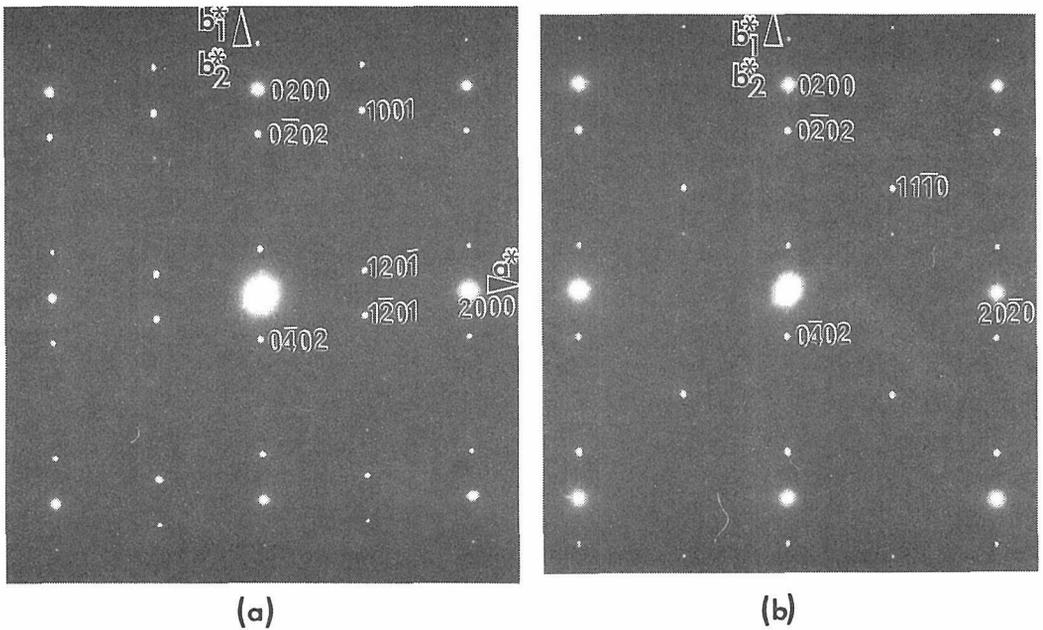


図4.1.1 (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>の電子線回折パターン。4つの整数H, K, L, Mで指数付けされている。

1/1.778)。下記のZ行列によりPbS部とVS<sub>2</sub>部を4次元構造に埋めこむと4次元の格子定数は、 $a_1=5.728$ ,  $a_2=5.789$ ,  $a_3=23.939 \text{ \AA}$ ,  $\beta=98.95^\circ$ ,  $\sigma=(0 \ 1.778 \ 0)$ である。

$$\begin{aligned} \text{サブシステム 1 (PbS)} \quad Z^1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \text{サブシステム 2 (VS}_2\text{)} \quad Z^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

反射条件はまとめて $H+K+M=2n$ ,  $K+L=2n$ ,  $H+L+M=2n$ と表される。この条件と回折パターンの対称性より4次元対称操作の並進部は $(0, 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2, 1/2)$ , 可能な回転部は $+x_1, x_2, x_3, x_4; -x_1, x_2, -x_3, x_4; -x_1, -x_2, -x_3, -x_4; x_1, -x_2, x_3, -x_4$ または $+x_1, x_2, x_3, x_4; -x_1, x_2, -x_3, x_4$ または $+x_1, x_2, x_3, x_4; x_1, -x_2, x_3, -x_4$ である。基底変換( $a_1'^*=a_1^*$ ,  $a_2'^*=a_4^*$ ,  $a_3'^*=a_2^*+a_3^*-a_4^*$ ,  $a_4'^*=-2a_2^*+2a_4^*$ )を行えば反射条件は $H'+K'=2n$ となり,  $a_4'^*=0.876 a_2'^*$ である。格子定数は $a_1'=5.728$ ,  $a_2'=3.256$ ,  $a_3'=23.939 \text{ \AA}$ ,  $\beta'=98.95^\circ$ ,  $\sigma=(0 \ 0.876 \ 0)$ となり, 可能な超空間群は $P C 2/m \bar{1}1$ ,  $P C 2 \ 1$ , また

は $P C m \bar{1}$ と表せる。構造の精密化は, サブシステム間の関係の理解しやすさを考慮して, 最初に述べた軸に従って行われた。

### 4.1.3 構造精密化

精密化は変調関数のFourier振幅をパラメータとして行われた(プログラムFMLSM, K. Kato)。特殊点(高次元空間での回転Rと並進vにより重ねられる)の場合, 変調ベクトル $\mathbf{k}$ の複素Fourier振幅 $f(\mathbf{k})$ については,  $f(\mathbf{k})=f(\mathbf{kR})\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{v})$ [占有率と等方性温度因子],  $f_i(\mathbf{k})=\sum_j R_{ij} f_j(\mathbf{kR})\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{v})$ [変位],  $f_{ij}(\mathbf{k})=\sum_m R_{im} f_m(\mathbf{kR})\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{v})$ [異方性温度因子]の関係がある。4次元では $\mathbf{kR}$ は $\mathbf{k}$ か $-\mathbf{k}$ であり $f(-\mathbf{k})$ は $f(\mathbf{k})$ の共役複素数である。これらは特殊点の原子の変調関数の形に制限を課す。

試行的精密化の後,  $(0, 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2, 1/2)+x_1, x_2, x_3, x_4; -x_1, x_2, -x_3, x_4$ の対称操作(変換して $P C 2 \ 1$ )を採用した。PbSは歪んだNaCl型の二原子層をつくりVS<sub>2</sub>は歪んだCdI<sub>2</sub>型のサンドイッチをつくるとして変調のないモデルで,  $F_0$ と $F_c$ の一致は $R_F=0.083$ ,  $w_{R_F}=0.093$ であった。HKL0( $K \neq 0$ ), HOLM( $M \neq 0$ ), HOL0の $R_F$ は

それぞれ0.072, 0.106, 0.098である。

次にサブシステム間相互作用のため変調が生じると仮定した。K, Mともに零でない狭義の衛星反射は強度が小さくX線回折では観測されなかったが、各サブシステムの主反射の強度は変調の影響を受けると考えられるので、

HKLO,HOLM,HOLOの測定強度をもとに変調構造の解析を試みた。変調関数は2次までを考慮した。まず変位変調のみを取り入れたが $R_F$ は0.080までしか下がらなかったため、異方性温度因子にも変調を採用し、156の構造パラメータで構造モデルを表した。最終的な $R_F$ ,  $wR_F$ は0.059と0.069で

表4.1.2 (Pbs)<sub>1,12</sub> VS<sub>2</sub>の原子パラメータ

(a) 変調のない構造モデル

サブシステム 1	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )†
Pb	0.79399(12)	0.0*	0.06793(3)	2.13(2)
S(1)	0.2811(9)	-0.020(1)	0.0485(2)	1.40(13)
サブシステム 2	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>4</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )‡
V	0.0	0.0*	0.25	1.18(8)
S(2)	0.6287(4)	-0.023(2)	0.18926(10)	0.71(6)

(b) 変調のある構造モデル。A<sub>k</sub>とB<sub>k</sub>は変調関数のフーリエ級数のcos項とsin項の係数で、kは変調のベクトルを表す。

サブシステム 1	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )†
Pb				
平均	0.7946(2)	0.0*	0.06890(5)	2.61(4)
A <sub>0001</sub>	0.0062(7)	-0.0097(12)	-0.0015(2)	0.06(15)
B <sub>0001</sub>	0.0067(7)	-0.0032(12)	0.0009(2)	-0.39(14)
A <sub>0002</sub>	-0.0065(9)	0.0045(16)	-0.0011(2)	0.20(13)
B <sub>0002</sub>	0.0082(8)	-0.0011(11)	0.0034(2)	1.03(14)
S(1)				
平均	0.2822(12)	-0.0100(14)	0.0482(3)	1.7(2)
A <sub>0001</sub>	-0.007(3)	-0.019(3)	0.0033(6)	0.5(3)
B <sub>0001</sub>	-0.021(3)	-0.016(3)	0.0037(8)	-1.2(4)
A <sub>0002</sub>	0.001(2)	0.011(3)	-0.0027(6)	-0.8(3)
B <sub>0002</sub>	-0.012(3)	0.022(2)	-0.0017(6)	1.8(3)
サブシステム 2	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>4</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )‡
V				
平均	0.0	0.0*	0.25	1.19(10)
A <sub>0100</sub>	-0.005(2)	0.0	0.0008(3)	0.0
B <sub>0100</sub>	-0.007(3)	0.0	0.0002(8)	0.0
A <sub>0200</sub>	0.0	-0.044(4)	0.0	0.5(2)
B <sub>0200</sub>	0.0	-0.025(4)	0.0	-0.2(4)
S(2)				
平均	0.6284(5)	0.002(3)	0.18943(12)	0.45(9)
A <sub>0100</sub>	-0.0024(14)	0.050(2)	-0.0000(3)	0.2(2)
B <sub>0100</sub>	-0.005(3)	0.005(6)	-0.0025(6)	-0.1(3)
A <sub>0200</sub>	0.001(3)	-0.001(7)	0.0003(7)	-0.1(2)
B <sub>0200</sub>	-0.002(3)	-0.003(5)	0.0011(8)	-0.1(4)

\* 位相を固定するため精密化しない。

† B<sub>eq</sub>=(4/3)[β<sub>11</sub>a<sub>1</sub><sup>2</sup>+β<sub>22</sub>a<sub>2</sub><sup>2</sup>+β<sub>33</sub>a<sub>3</sub><sup>2</sup>+β<sub>13</sub>a<sub>1</sub>a<sub>3</sub>cosβ]

‡ B<sub>eq</sub>=(4/3)[β<sub>11</sub>a<sub>1</sub><sup>2</sup>+β<sub>22</sub>(a<sub>2</sub>/1.778)<sup>2</sup>+β<sub>33</sub>a<sub>3</sub><sup>2</sup>+β<sub>13</sub>a<sub>1</sub>a<sub>3</sub>cosβ]

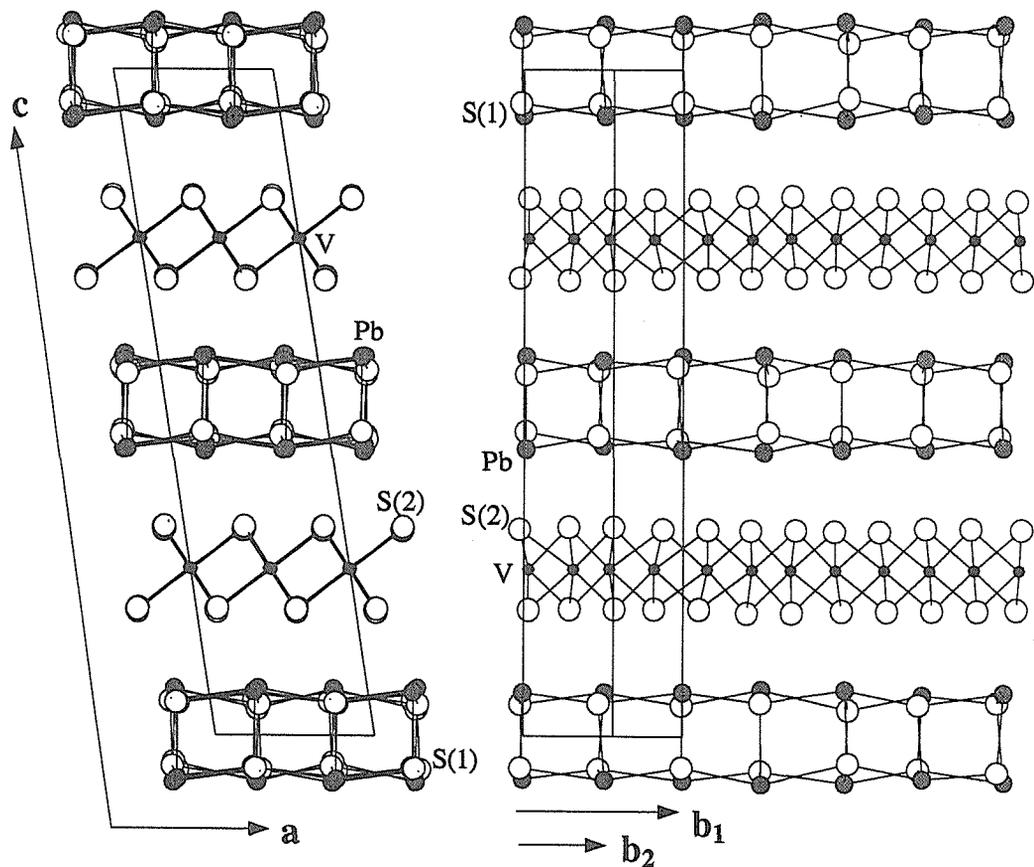


図4.1.2 (PbS)<sub>1.12</sub>VS<sub>2</sub>の構造(変調があるモデル)。

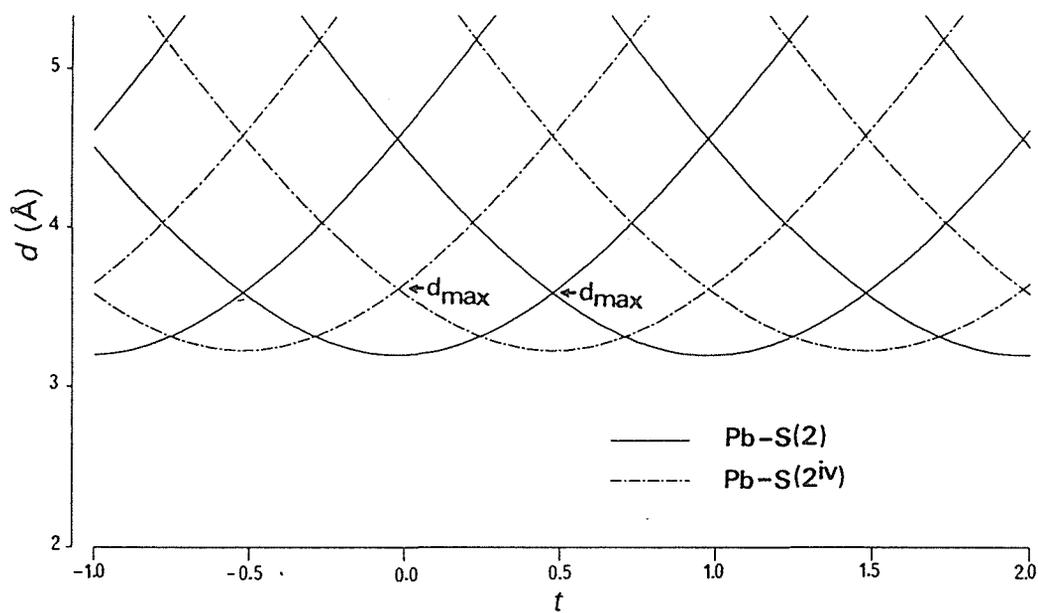


図4.1.3 PbとS(2)の距離を第4の座標tの関数として示した。

あった。HKLO( $K \neq 0$ ), HOLM( $M \neq 0$ ), HOLAの $R_F$ はそれぞれ0.051, 0.079, 0.071である。変調のないモデルと変調構造モデルの構造パラメータを共に表4.1.2に示す。変調のあるモデルのパラメータより作図した結晶構造を図4.1.2に示した。

4.1.4 議論

得られた構造パラメータからプログラムBONDL(K. Kato)を用い原子間距離を計算した。第4の座標tにつれて原子間距離は変り最小値と最大値がある。別のサブシステムに属する2つの原子(PbS部のPbとVS<sub>2</sub>部のS)は、tにつれ近づきやがて遠ざかるが、同じ対称コードの次の原子が接近してくる。遠ざかる相手と近づく相手が等しい距離にいるときの値をサブシステム間最大距離と定義した。この様子を変調のないモデルについて示すと図4.1.3のようになる。計算された距離を変調のないモデルと変調構造モデルについて表4.1.3に示した。PbはVS<sub>2</sub>に向かって突き出してはいるが、Pb-S(2)距離はPbS内のPb-S(1)距離より大きい。

変位変調のみでは観測強度と計算強度の一致は僅かしか改善されなかったため温度因子にも変調を導入した。パラメータは大幅に増え、収束した値が妥当か否か判断の難しいところもある。本来はKもMも零でない狭義の衛星反射の強度を解析に用いるべきであるが弱すぎて測定できなかった。試みに表4.1.2の変調構造モデルのパラメータより狭義の衛星反射の強度を計算すると、主反射のうち弱くてワイセンベルグ写真に記録されないものと同程度であり、衛星反射がX線で観測されないことと変調モデルとは両立しうる。主反射HKLOにはPbの平均構造による主反射とVS<sub>2</sub>の変調による衛星反射の両方が寄与していてHOLMについても同様のことがいえる。相手のサブシステムの変調により主反射の構造因子の振幅がFからF+fに変化すると強度変化は2Ff+f<sup>2</sup>に比例する。変調が弱くて狭義の衛星反射HKLMへの寄与は小さくても、相手のサブシステムの主反射には検出可能な程の変化を与えうることを示している。主反射強度を用いての変調構造の解析はこれを利用したものである。

表4.1.3 主な結合距離(Å)

(a) 変調のない構造モデル

	最小	平均	最大
Pb-S(1)		2.904(5)	
-S(1 <sup>i</sup> )		2.901(5)	
-S(1 <sup>iii</sup> )		2.757(5)	
-S(1 <sup>iv</sup> )		2.815(5)	
-S(1 <sup>v</sup> )		3.046(5)	
-S(2)	3.193(2)	3.329(3)	3.584(3)
-S(2 <sup>iv</sup> )	3.221(2)	3.356(3)	3.609(3)
V -S(2 <sup>ii</sup> )		2.385(2)	
-S(2 <sup>vi</sup> )		2.324(4)	
-S(2 <sup>vii</sup> )		2.427(4)	
-S(2 <sup>viii</sup> )		2.385(2)	
-S(2 <sup>ix</sup> )		2.324(4)	
-S(2 <sup>x</sup> )		2.427(4)	

(b) 変調のある構造モデル

	最小	平均	最大
Pb-S(1)	2.72(2)	2.91(2)	3.20(2)
-S(1 <sup>i</sup> )	2.61(2)	2.92(2)	3.08(2)
-S(1 <sup>iii</sup> )	2.650(15)	2.77(2)	2.98(2)
-S(1 <sup>iv</sup> )	2.66(2)	2.88(2)	3.26(2)
-S(1 <sup>v</sup> )	2.71(2)	3.00(2)	3.17(2)
-S(2)	3.162(15)	3.31(2)	3.55(2)
-S(2 <sup>iv</sup> )	3.162(15)	3.340(15)	3.55(2)
V -S(2 <sup>ii</sup> )	2.37(2)	2.39(2)	2.41(2)
-S(2 <sup>vi</sup> )	2.12(2)	2.38(2)	2.57(2)
-S(2 <sup>vii</sup> )	2.20(2)	2.37(2)	2.62(2)
-S(2 <sup>viii</sup> )	2.37(2)	2.39(2)	2.41(2)
-S(2 <sup>ix</sup> )	2.12(2)	2.38(2)	2.57(2)
-S(2 <sup>x</sup> )	2.20(2)	2.37(2)	2.62(2)

対称操作:

- (i) 1+x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>
- (ii) -1+x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>
- (iii) 1-x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, -x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>
- (iv) 1/2+x<sub>1</sub>, 1/2+x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, 1/2+x<sub>4</sub>
- (v) 1/2+x<sub>1</sub>, -1/2+x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, 1/2+x<sub>4</sub>
- (vi) -1/2+x<sub>1</sub>, 1/2+x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, 1/2+x<sub>4</sub>
- (vii) -1/2+x<sub>1</sub>, 1/2+x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, -1/2+x<sub>4</sub>
- (viii) 1-x<sub>1</sub>, 1/2+x<sub>2</sub>, 1/2-x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>
- (ix) 1/2-x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, 1/2-x<sub>3</sub>, 1/2+x<sub>4</sub>
- (x) 1/2-x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, 1/2-x<sub>3</sub>, -1/2+x<sub>4</sub>

## 参考文献

- 1) K. Kato, I. Kawada and T. Takahashi, Acta Cryst., **B33**, 3437 (1977).
- 2) K. Kato, Acta Cryst., **B46**, 39 (1990).
- 3) A. Janner and T. Janssen, Acta Cryst., **A36**, 408 (1980).
- 4) Y. Gotoh, M. Goto, K. Kawaguchi, Y. Oosawa and M. Onoda, Mat. Res. Bull., **25**, 307 (1990).
- 5) M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh and Y. Oosawa, Acta Cryst., **B46**, 487 (1990).

## 4.2 カラム状複合結晶 $Ba_{10/9}Fe_2S_4$ と $Ba_{9/8}Fe_2S_4$ の結晶構造

$Ba_xFe_2S_4$  ( $x=1.0-1.142$ ) は正方晶系の化合物で、 $x=10/9$  ( $a=7.776$ ,  $c=49.86 \text{ \AA}$ ) については Grey (1975) により  $x=9/8$  ( $a=7.776$ ,  $c=44.41 \text{ \AA}$ ) については Hoggins ら (1977) により構造解析され、 $c$  軸に平行な Fe-S 四面体の稜共有鎖

$(FeS_{4/2})_\infty$  とその間に詰まった Ba の列より成ることが明らかにされた。表4.2.1に彼らの測定と解析の条件をまとめた。

回折パターンの特徴から  $Fe_2S_4$  と Ba の2つの部分構造より成る複合結晶で部分構造間相互作用により変位変調を生じたモデルを考えることができる。4次元超空間群の対称操作を利用して結晶構造の再精密化を試みた。

### 4.2.1 単結晶データの指数付けと対称操作

$Fe_2S_4$  部分 ( $a=7.776$ ,  $c=5.55 \text{ \AA}$ ) の主反射が (HKL0) に、Ba 部分 ( $a=7.776$ ,  $c=5.0 \text{ \AA}$ ) の主反射が (HK0M) になるように4つの整数 H, K, L, M を用いて指数付けを行った。部分構造の可能な空間群から複合結晶の可能な超空間群を求めた (使用プログラム SGR, ASL, SPL 他, K. Kato)。その中から格子定数  $a_1=a_2=7.776$ ,  $a_3=5.55 \text{ \AA}$ ,  $\sigma=(0 \ 0 \ s)$  [ $s=10/9$  または  $9/8$ ] 対称操作 (0, 0, 0,

表4.2.1

	$Ba_{10/9}Fe_2S_4$ (Grey, 1975)	$Ba_{9/8}Fe_2S_4$ (Hoggins & Steinfink, 1977)
単位格子	正方	正方
a (Å)	7.776(3)	7.7758(10)
c (Å)	49.86(2)	44.409(8)
V (Å <sup>3</sup> )	3014.8	2672.83
Z	18	16
Mr	392.55	394.46
Dx (g/cm <sup>3</sup> )	3.89	3.90
反射条件	hk0, h+k=2n 0k1, l=2n hh1, l=2n	hk0, h+k=2n 0k1, k+l=2n hh1, l=2n
空間群	P4/ncc	P4/mnc
線源	Cu K $\alpha$	Mo K $\alpha$
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	952.7	121
結晶外形	球状	針状
結晶のサイズ (mm)	R=0.05	0.05×0.08×0.18
$\mu$ R または透過率	$\mu$ R=4.7	0.612-0.560
強度測定	写真法 (ワイセンベルグ法)	回折計 (ワイセンベルグ幾何)
反射の数 (原解析に使用)	212	1954
原解析のパラメータ数	45	47
温度因子	等方性	等方性 (Fe & S) 異方性 (Ba)
原解析の R 因子	R=0.092	R(F)=0.29, R(F <sup>2</sup> )=0.14

0; 1/2, 1/2, 1/2, 1/2) + x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; -x<sub>2</sub>, x<sub>1</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; -x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, 1/2 + x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; x<sub>2</sub>, x<sub>1</sub>, 1/2 + x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; -x<sub>1</sub>, -x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; x<sub>2</sub>, -x<sub>1</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; x<sub>1</sub>, -x<sub>2</sub>, 1/2 + x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>; -x<sub>2</sub>, -x<sub>1</sub>, 1/2 + x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>の超空間群を用いた。反射条件は H+K+L+M=2n; L=2n(OKLM); L=2n(HHLM)であり, H=H', K=K', L=L'-M', M=M', [σ'=(0 0 1-s)]と変換することによりモデルと矛盾しない可能な超空間群 P 14bm/lssの反射条件 H'+K'+L'=2n; L'+M'=2n(OK'L'M'); M'=2n(H'H'L'M')が得られる。各部分の基本構造の空間群は I 4 cm (Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>部分)と I 4 mm(Ba部分)である。

#### 4.2.2 構造精密化

4次元表示の構造因子の計算はコメンシュレート結晶として求和により行い(プログラム FMLS, K. Kato), 変位の波は Fe では 2次まで, S では 2次(x=10/9)または 4次(x=9/8)まで, Ba では 4次までを考慮した。温度因子は Fe と S には等方性を, Ba には異方性で変調のかかったものを採用した。

x=10/9については, Greyの観測した212個の Foを用い, 23個の構造パラメータで R<sub>F</sub>=0.082であった。x=9/8については Hogginsらの観測した Foのうち I>σ(I)の1083個を用いて精密化を行い, 33個のパラメータで R<sub>F</sub>=0.153であったが, 変調波の次数を考慮して |L|と|M|の両方が5以上の反射を除いた783個の Foについて R<sub>F</sub>を見積ると0.112であった。R<sub>F</sub>と wR<sub>F</sub>の回折データグループ毎の比較を表4.2.2に, 原子パラメータを表4.2.3に示す。

#### 4.2.3 議論

構造モデルは基本的には Grey と Hoggins らの求めたのと同じである。複合結晶として考えると Ba と Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の相互作用による変調は相当大きく表4.2.3より見積った Ba, Fe, S の変調の振幅は約 0.3, 0.1, 0.3 Å となる。表4.2.3のパラメータより座標位置を求めて図4.2.1に, 計算した原子間距離を表4.2.4に示す。Baまわりの S の配位は 8 配位から 12 配位まで周期的に変わっていて, 結合距離も図4.2.1に記したように変化している。Ba

表4.2.2 反射グループ毎の R と wR の比較

(a) Ba<sub>10/9</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

	HK00	HKL0 L≠0	HK0M M≠0	HKLM L≠0 & M≠0	全体
反射数	17	56	79	60	212
R	0.060	0.090	0.081	0.094	0.082
wR	0.064	0.109	0.098	0.109	0.093

(b) Ba<sub>9/8</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

(b-1) I>3σの1083個の反射の Fo.

	HK00	HKL0 L≠0	HK0M M≠0	HKLM L≠0 & M≠0	全体
反射数	25	104	118	836	1083
R	0.042	0.070	0.063	0.302	0.153
wR	0.053	0.081	0.066	0.259	0.110

(b-2) L と M の絶対値が共に 5 より小さい783個の反射の Fo.

	HK00	HKL0 L≠0	HK0M M≠0	HKLM L≠0 & M≠0	全体
反射数	25	104	118	536	783
R	0.042	0.070	0.063	0.214	0.112
wR	0.053	0.081	0.066	0.206	0.094

表4.2.3 原子パラメータ。AkとBkは変調関数のフーリエ級数の  
cos項とsin項の係数。kは変調ベクトル。(a) Ba<sub>10/9</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

サブシステム 1	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B(Å <sup>2</sup> )
Fe				
平均	0.0	0.5	0.250(6)	3.03(19)
A <sub>0002</sub>	0.0	0.0	0.020(8)	0.0
B <sub>0002</sub>	0.0	0.0	0.022(8)	0.0
S				
平均	0.3372(10)	0.8372	0.0	2.6(3)
A <sub>0001</sub>	0.0382(15)	-0.0382	0.0	0.0
B <sub>0001</sub>	-0.001(8)	0.001	0.0	0.0
A <sub>0002</sub>	0.003(3)	0.003	-0.005(11)	0.0
B <sub>0002</sub>	-0.003(7)	-0.003	-0.022(5)	0.0
サブシステム 2	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>4</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )†
Ba				
平均	0.0	0.0	0.03(2)	3.7(3)
A <sub>0020</sub>	0.0	0.0	0.033(8)	-0.2(6)
B <sub>0020</sub>	0.0	0.0	0.027(6)	3.6(5)
A <sub>0040</sub>	0.0	0.0	0.048(7)	0.0
B <sub>0040</sub>	0.0	0.0	0.019(8)	0.0

(b) Ba<sub>9/8</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

サブシステム 1	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )	B(Å <sup>2</sup> )
Fe				
平均	0.0	0.5	0.2395(19)	1.05(4)
A <sub>0002</sub>	0.0	0.0	0.0032(19)	0.0
B <sub>0002</sub>	0.0	0.0	0.0102(10)	0.0
V				
平均	0.3409(3)	0.8409	0.0	1.10(6)
A <sub>0001</sub>	0.0323(6)	-0.0323	0.0	0.0
B <sub>0001</sub>	-0.004(2)	0.004	0.0	0.0
A <sub>0002</sub>	0.0002(6)	0.0002	-0.012(2)	0.0
B <sub>0002</sub>	0.0005(11)	0.0005	-0.0103(19)	0.0
A <sub>0003</sub>	0.003(2)	-0.003	0.0	0.0
B <sub>0003</sub>	0.0110(10)	-0.0110	0.0	0.0
A <sub>0004</sub>	-0.0046(8)	-0.0046	0.006(2)	0.0
B <sub>0004</sub>	0.0016(14)	0.0016	-0.006(2)	0.0
サブシステム 2	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>4</sub> )	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )‡
Ba				
平均	0.0	0.0	-0.015(11)	2.29(7)
A <sub>0020</sub>	0.0	0.0	0.025(2)	1.21(12)
B <sub>0020</sub>	0.0	0.0	0.0378(16)	-1.06(16)
A <sub>0040</sub>	0.0	0.0	0.0133(14)	0.17(14)
B <sub>0040</sub>	0.0	0.0	0.0090(15)	-0.72(13)

† B<sub>eq</sub> = (4/3)[β<sub>11</sub>a<sub>1</sub><sup>2</sup> + β<sub>22</sub>a<sub>2</sub><sup>2</sup> + β<sub>33</sub>a<sub>3</sub><sup>2</sup>(9/10)<sup>2</sup>]

‡ B<sub>eq</sub> = (4/3)[β<sub>11</sub>a<sub>1</sub><sup>2</sup> + β<sub>22</sub>a<sub>2</sub><sup>2</sup> + β<sub>33</sub>a<sub>3</sub><sup>2</sup>(8/9)<sup>2</sup>]



表4.2.4 結合距離(Å)

(a) Ba<sub>10/9</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

		0	1/9	2/9	3/9	4/9	5/9
Fe	-S <sup>e</sup>	2.20(5)	2.32(6)	2.38(6)	2.28(7)	2.19(6)	2.25(6)
	-S <sup>f</sup>	2.32(5)	2.32(7)	2.26(5)	2.24(6)	2.30(5)	2.33(6)
Fe <sup>a</sup>	-S <sup>g</sup>	2.33(6)	2.29(6)	2.24(6)	2.27(7)	2.32(5)	2.32(7)
	-S <sup>f</sup>	2.25(6)	2.37(6)	2.34(6)	2.22(7)	2.20(5)	2.32(6)
Fe	-Fe <sup>a</sup>	2.75(4)	2.879(19)	2.82(3)	2.68(3)	2.68(3)	2.83(3)
Fe <sup>a</sup>	-Fe <sup>b</sup>	2.83(3)	2.88(2)	2.75(3)	2.656(17)	2.75(4)	2.88(2)
Ba	-S <sup>h</sup>				5.0(2)	4.22(10)	4.18(7)
	-S <sup>i</sup>	4.18(7)	3.44(15)	3.20(5)	3.23(7)	3.27(7)	3.38(3)
	-S <sup>j</sup>	3.38(3)	3.23(5)	3.17(7)	3.15(9)	3.40(6)	3.28(7)
	-S <sup>k</sup>	3.28(7)	4.2(2)	4.99(10)			
Ba <sup>c</sup>	-S <sup>l</sup>				4.5(2)	4.20(5)	3.88(17)
	-S <sup>m</sup>	3.88(17)	3.19(6)	3.26(6)	3.21(7)	3.35(5)	3.29(5)
	-S <sup>n</sup>	3.29(5)	3.23(6)	3.09(6)	3.33(9)	3.29(6)	3.6(2)
	-S <sup>o</sup>	3.6(2)	4.75(17)	5.14(12)			
Ba	-Ba <sup>b</sup>	4.38(17)	4.9(2)	5.22(18)	4.84(15)	5.55(9)	4.38(17)
Ba <sup>c</sup>	-Ba <sup>d</sup>	4.34(13)	5.41(7)	4.79(13)	5.3(2)	5.0(3)	4.34(13)

(b) Ba<sub>9/8</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

		0	1/8	2/8	3/8	4/8
F	-S <sup>e</sup>	2.270(16)	2.197(19)	2.206(13)	2.186(15)	2.270(16)
	-S <sup>f</sup>	2.24(2)	2.34(3)	2.28(2)	2.28(2)	2.24(2)
Fe <sup>a</sup>	-S <sup>g</sup>	2.222(19)	2.391(15)	2.219(15)	2.313(15)	2.222(19)
	-S <sup>f</sup>	2.259(16)	2.179(16)	2.198(14)	2.220(18)	2.259(16)
Fe	-Fe <sup>a</sup>	2.749(7)	2.812(6)	2.802(7)	2.739(6)	2.749(7)
Fe <sup>a</sup>	-Fe <sup>b</sup>	2.782(8)	2.820(4)	2.769(8)	2.731(4)	2.782(8)
Ba	-S <sup>h</sup>				4.51(4)	4.28(5)
	-S <sup>i</sup>	3.89(9)	3.19(3)	3.208(18)	3.222(12)	3.190(14)
	-S <sup>j</sup>	3.284(19)	3.32(2)	3.126(16)	3.37(2)	3.39(2)
	-S <sup>k</sup>	3.62(7)	4.75(9)			
Ba <sup>c</sup>	-S <sup>l</sup>				4.418(19)	3.89(9)
	-S <sup>m</sup>	3.43(7)	3.168(17)	3.238(15)	3.183(13)	3.284(19)
	-S <sup>n</sup>	3.368(13)	3.18(2)	3.23(3)	3.388(16)	3.62(7)
	-S <sup>o</sup>	4.17(10)	5.09(3)			
Ba	-Ba <sup>b</sup>	4.54(4)	5.11(3)	5.066(9)	5.15(3)	4.55(4)
Ba <sup>c</sup>	-Ba <sup>d</sup>	4.86(6)	5.11(2)	5.15(2)	4.88(7)	4.54(4)

(a)  $-x_1, x_2, 1/2+x_3, x_4$ (b)  $x_1, x_2, 1+x_3, 1+x_4$ (c)  $1/2+x_1, 1/2+x_2, 1/2+x_3, 1/2+x_4$ (d)  $1/2+x_1, 1/2+x_2, 1/2+x_3, 3/2+x_4$ (e)  $1-x_2, x_1, x_3, x_4; -1+x_2, x_1, 1/2+x_3, x_4$ (f)  $-1+x_2, 1-x_1, x_3, x_4; 1-x_2, 1-x_1, 1/2+x_3, x_4$ (g)  $1-x_2, x_1, 1+x_3, x_4; 1+x_2, x_1, 1/2+x_3, x_4$ (h)  $x_1, -1+x_2, -1+x_3, x_4; 1-x_2, x_1, -1+x_3, x_4; -x_1, 1-x_2, -1+x_3, x_4; -1+x_2, -x_1, -1+x_3, x_4$ (i)  $-x_1, -1+x_2, -1/2+x_3, x_4; -1+x_2, x_1, -1/2+x_3, x_4; x_1, 1-x_2, -1/2+x_3, x_4; 1-x_2, -x_1, -1/2+x_3, x_4$ (j)  $x_1, -1+x_2, x_3, x_4; 1-x_2, x_1, x_3, x_4; -x_1, 1-x_2, x_3, x_4; -1+x_2, -x_1, x_3, x_4$ (k)  $-x_1, -1+x_2, 1/2+x_3, x_4; -1+x_2, x_1, 1/2+x_3, x_4; x_1, 1-x_2, 1/2+x_3, x_4; 1-x_2, -x_1, 1/2+x_3, x_4$ (l)  $1-x_1, x_2, -1/2+x_3, x_4; x_2, x_1, -1/2+x_3, x_4; x_1, 1-x_2, -1/2+x_3, -1+x_4; 1-x_2, 1-x_1, -1/2+x_3, x_4$ (m)  $x_1, x_2, x_3, x_4; 1-x_2, x_1, x_3, x_4; 1-x_1, 1-x_2, x_3, x_4; x_2, 1-x_1, x_3, x_4$ (n)  $1-x_1, x_2, 1/2+x_3, x_4; x_2, x_1, 1/2+x_3, x_4; x_1, 1-x_2, 1/2+x_3, x_4; 1-x_2, -1-x_1, 1/2+x_3, x_4$ (o)  $x_1, x_2, 1+x_3, x_4; 1-x_2, x_1, 1+x_3, x_4; 1-x_1, 1-x_2, 1+x_3, x_4; x_2, 1-x_1, 1+x_3, x_4$

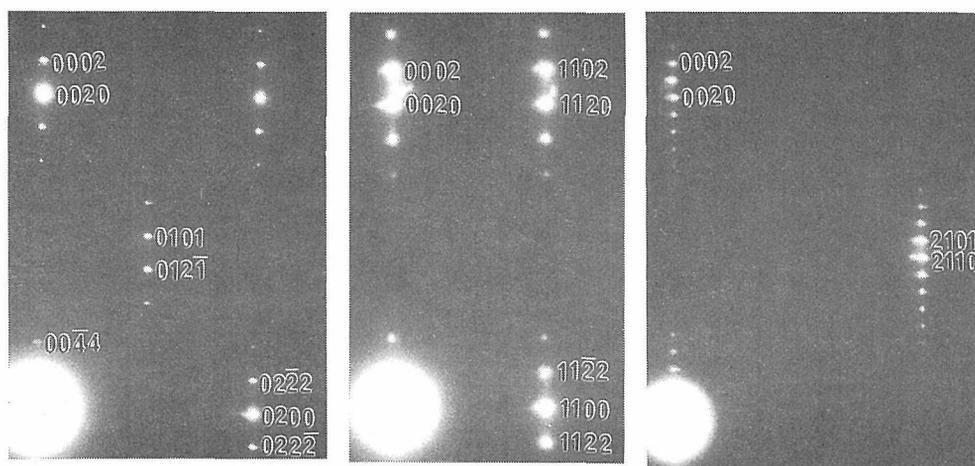


図4.2.2  $Ba_xFe_2S_4(x\sim 9/8)$ の電子線回折パターン

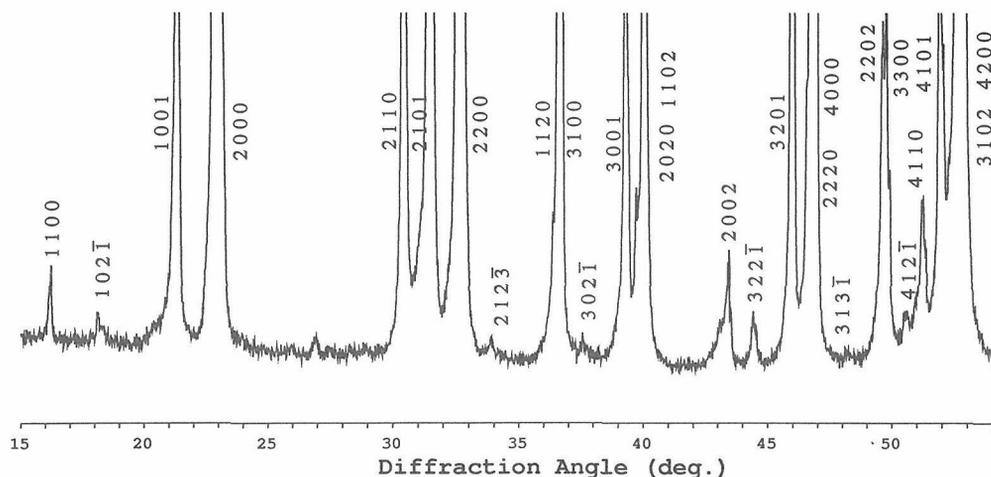


図4.2.3  $Ba_xFe_2S_4(x\sim 9/8)$ の粉末X線回折パターン (CuK $\alpha$ )

ターンは図4.2.2のとおりである。粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ )について先に述べたのと同じ指数付けを試みた。反射条件 $H+K+L+M=2n$ ;  $L=2n(OKLM)$ ;  $L=2n(HHLM)$ を用い、 $L$ と $M$ が共に零でない反射では $|L|$ が2か4、又は $|M| < 4$ の場合のみ弱くない反射強度を持つとして、 $1/d^2 = (H^2 + K^2)(1/a)^2 + (L + sM)^2(1/c_1)^2$ , [ $s = c_1/c_2$ ]によって面間隔 $d$ を計算し回折パターンと比較した。一部を図4.2.3に示す。試謔法で求めた格子定数は $a = 7.779$ ,  $c = 5.546 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = (0 \ 0 \ 0 \ s)$ , [ $s = 5.546/4.943 = 1.123$ ]であった。HKLOが $Fe_2S_4$ 部の、HKOMがBa部の、HK00が両者共通のそれぞれ主反射であり、 $L$ と $M$ が共に零で

ないHKLMは両者の相互作用による変調のみが現れた衛星反射である。この試料は相当大きな選択配向(針状結晶型)を示した。

### 参考文献

- 1) I. E. Grey, Acta Cryst. B31, 45 (1975).
- 2) J. T. Hoggins & H. Steinfink, Acta Cryst. B33, 673 (1977).
- 3) M. Onoda & K. Kato, Acta Cryst. B47, 630 (1991).

### 4.3 その他のカルコゲナイド複合結晶

#### 4.3.1 層状複合結晶の回折パターン

表4.1.1の層状複合結晶の多くは歪んだNaCl型

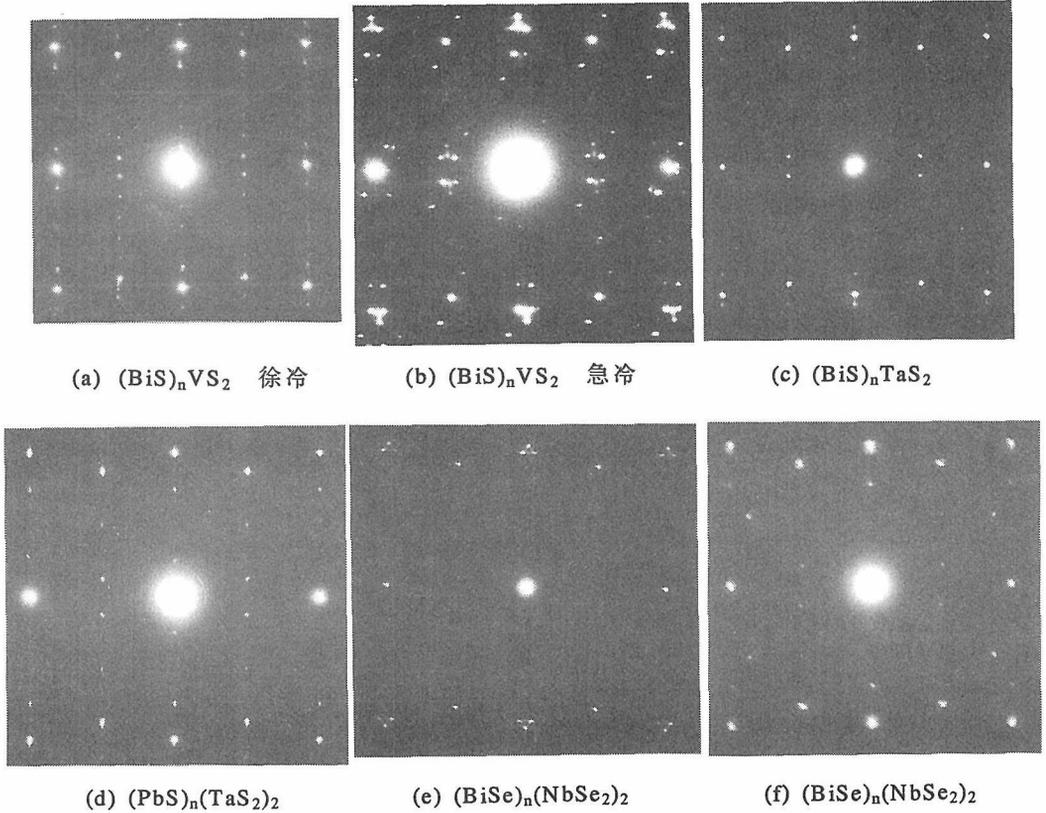


図4.3.1 層状複合結晶の電子線回折パターン

構造の二原子層(PbS, BiS, LaS等)と八面体配位または三角柱配位の三原子層( $\text{VS}_2$ ,  $\text{CrS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ 等)とが交互に積み重なる構造をとることがわかってきた。へき開が強いので粉末X線回折パターンではほとんど00lのみが観測されることが多い。電子線回折は正方格子と六方格子の重なりを主体とした特徴的なパターンを示す。図4.3.1の(a)は $(\text{BiS})_n\text{VS}_2$ [ $n \sim 1.09$ ]の徐冷試料で通常の複合結晶のパターンであるが(b)は $(\text{BiS})_n\text{VS}_2$ の急冷試料より得られ複雑な衛星反射がみえる。(c)は $(\text{BiS})_n\text{TaS}_2$ [ $n \sim 1.09$ ]で通常のパターンであるが結晶作成条件によってはBiS部に反位相領域を推定させるような余分の回折点の存在することが報告されている。(d)は $\text{TaS}_2$ 層2層とPbS層が交互に重なる $(\text{PbS})_n(\text{TaS}_2)_2$ より得られ、(e)、(f)はともに $(\text{BiSe})_n(\text{NbSe}_2)_2$ のパターンで(e)ではBiSe部からの回折点が発裂している。このようにBiを含む複合結晶では複雑な現象の存在がうかがわれる。図4.3.1はY. Oosawa, Y. Gotoh (化学技術研究所)との共同の研究で得ら

れたものである。粉末X線回折パターンと格子定数については文献を参照されたい。

#### 4.3.2 $(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$ の構造精密化

$(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$ の単結晶のX線回折データがMeetsmaら(1989)により測定され報告されたのでプログラムFMLSM(K. Kato)による精密化を試みた。超空間群と位置パラメータを表4.3.1にまとめた。結晶構造は図4.3.2に示した(プログラムPRJMS, A. Yamamoto)。変位変調は小さくSnと $\text{NbS}_2$ 層のSとの距離がSnS層内のSn-S距離より大きい点が $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$ と共通の特徴であり、 $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ をはじめとする希土類原子を含む複合結晶ではサブシステム間のL-S距離が小さく相互作用もかなり強いらしいとは異なっている(図4.3.3)。

#### 4.3.3 カラム状複合結晶と考えられる $\text{BaTiS}_3$

$\text{BaTiS}_3$ は $\text{BaNiO}_3$ 型構造をとると報告されていて、格子定数は $a=6.756$ ,  $c=5.798 \text{ \AA}$ である。

表4.3.1 (SnS)<sub>1.17</sub>NbS<sub>2</sub>の位置パラメータ  
(Ak と Bk は表4.1.2に同じ)

結晶学データ 斜方晶系			
a <sub>1</sub> =3.321, a <sub>2</sub> =5.752, a <sub>3</sub> =11.76 Å, σ=(0.5855 0 0)			
対称操作 (1/2 1/2 0 1/2)+x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> , x <sub>3</sub> , x <sub>4</sub> ; -x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> , -x <sub>3</sub> , -x <sub>4</sub> ; x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> , -x <sub>3</sub> , 1/2+x <sub>4</sub> ; -x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> , x <sub>3</sub> , 1/2-x <sub>4</sub>			
サブシステム 1	x(=x <sub>1</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )
Nb			
平均	0.0	0.3365(8)	0.5
A <sub>0001</sub>	0.0	0.0	0.0
B <sub>0001</sub>	0.0	0.0	0.0009(5)
A <sub>0002</sub>	0.0	0.000(1)	0.0
B <sub>0002</sub>	0.003(3)	0.0	0.0
S(1)			
平均	0.0	0.0038(9)	0.6326(3)
A <sub>0001</sub>	-0.02(1)	0.0	0.0
B <sub>0001</sub>	0.0	0.000(2)	-0.002(2)
A <sub>0002</sub>	0.0	0.002(7)	0.0008(9)
B <sub>0002</sub>	-0.004(5)	0.0	0.0
サブシステム 2	x(=x <sub>4</sub> )	y(=x <sub>2</sub> )	z(=x <sub>3</sub> )
Sn			
平均	0.25	0.25	0.1334(2)
A <sub>1000</sub>	0.0	0.008(2)	0.001(1)
B <sub>1000</sub>	0.000(3)	0.0	0.0
A <sub>2000</sub>	0.0	0.000(3)	0.001(1)
B <sub>2000</sub>	0.001(2)	0.0	0.0
S(2)			
平均	0.75	0.269(2)	0.0927(6)
A <sub>1000</sub>	0.0	-0.008(6)	0.002(4)
B <sub>1000</sub>	0.00(1)	0.0	0.0
A <sub>2000</sub>	0.0	0.000(9)	-0.004(5)
B <sub>2000</sub>	-0.002(8)	0.0	0.0

電子線回折では弱い超格子点が観測されたが、実は分裂していて図4.3.4のように4次元の指数付けで反射条件(消滅則)が見いだせる。Ba<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>類似のカラムを含む複合結晶(但し三方晶系)で2つの部分構造のcの比が1:2に近いものと推定できる。さらに最近、新規化合物Sr<sub>x</sub>TiS<sub>3</sub>(x~1.14)が典型的な三方晶系のカラム状複合結晶であることが見いだされ解析中である。

#### 4.3.4 おわりに

複数の構造が互いに貫入した複合結晶が、三元系カルコゲナイドの中でも思いがけず多数存在することがわかった。Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>のアルカリ土類, L<sup>3+</sup>の希土類, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi, Sbのpost transition metal等, イオン半径の大きな陽イオンが相手のサブシステムのカルコゲンと接する位置に存在する点が共通している。これらの陽イオンは適する配位数が一つだけではなく6配位から12配位を硫化物の中でのとる。結合距離も幅をもつ。複合結晶の中で7から8配位, 8から12配位と周期的に変化する様子が解析結果より得られた表4.1.4, 図4.1.2, 図4.1.3, 表4.2.4, 図4.2.2に示されている。

#### 参考文献

- 1) Y. Oosawa, Y. Gotoh & M. Onoda, Chem. Lett., 523 (1989).

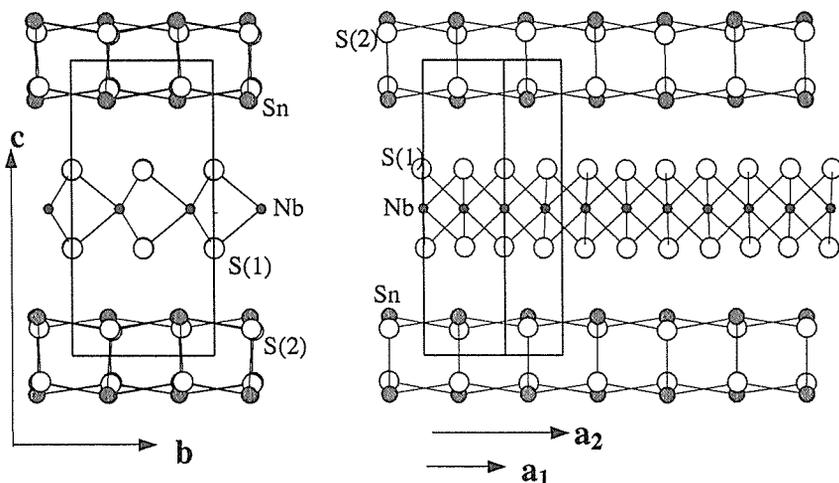


図4.3.2 (SnS)<sub>1.17</sub>NbS<sub>2</sub>の結晶構造

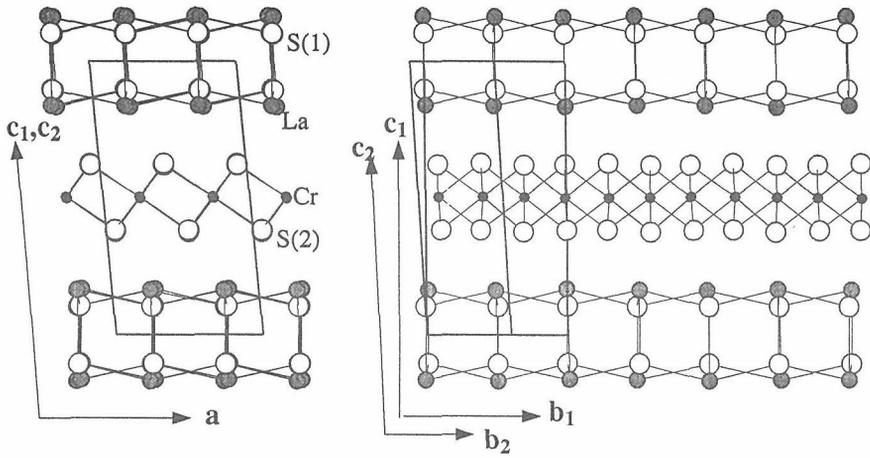


図4.3.3 (LaS)<sub>1.2</sub>CrS<sub>2</sub>の結晶構造[K. Kato(1990)のパラメータより作図]

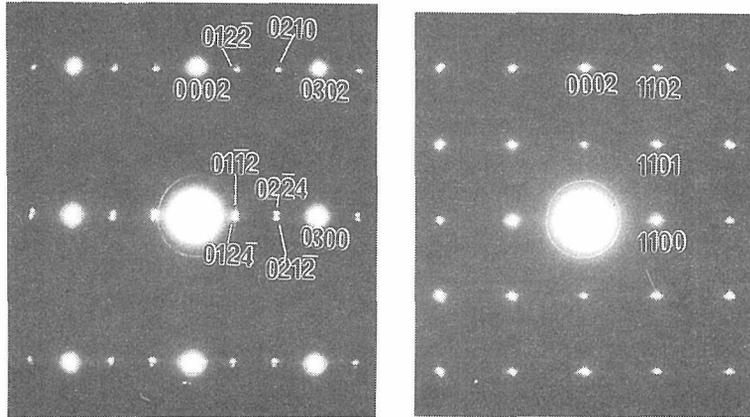


図4.3.4 BaTiS<sub>3</sub>の電子線回折パターン

2) Y. Gotoh, M. Onoda, G. Goto & Y. Oosawa, Chem. Lett., 1281 (1989).  
 3) Y. Gotoh, M. Onoda, K. Uchida, Y. Tanaka, T. Iida, H. Hayakawa & Y. Oosawa, Chem. Lett., 1559 (1989).  
 4) Y. Oosawa, Y. Gotoh & M. Onoda, Chem. Lett., 1563 (1989).  
 5) Y. Gotoh, M. Goto, K. Kawaguchi, Y. Oosawa & M.

Onoda, Mat. Res. Bull., **25**, 307 (1990).  
 6) Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto & Y. Oosawa, Jpn J. Appl. Phys., **30**, L1039 (1991).  
 7) Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto & M. Onoda, J. Alloys & Compounds, **176**, 319 (1991).  
 8) Y. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange and J. L. De-Boer, Acta Cryst., **A45**, 285 (1989).  
 9) K. Kato, Acta Cryst., **B36**, 39 (1990).

## 5. 赤外・ラマン分光法による遷移金属硫化物の研究

### 5.1 Ba-M-S (M=Ti,Zr,Nb,Ta) 系化合物の構造と赤外・ラマンスペクトル

3章4節で述べたように、Ba-Ta-S系において、5種類の新しい化合物が見いだされたが、Ba-Ti-S系、Ba-Zr-S系、Ba-Nb-S系においても、いくつかの新化合物の存在が明らかになった。本節においては、これら新化合物及び関連化合物に関する赤外・ラマン分光法による評価研究の結果について報告する。

#### 5.1.1 Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub> 及び Ba<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>

Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>、Ba<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>においては、チタン原子は4個の硫黄原子に囲まれた正四面体配位の位置にあり、TiS<sub>4</sub>イオンが存在している<sup>1),2)</sup>。このようなTiS<sub>4</sub>イオンの存在は、他の二元系、三元系の硫化物では知られておらず、赤外あるいはラマンスペクトルのデータも報告されていない。そこで、これらの化合物につき、赤外・ラマンスペクトルの測定を行い、TiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動等について検討した<sup>3)</sup>。

Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>の結晶構造は正方晶系(空間群: I4/mcm (D<sub>4h</sub><sup>18</sup>))で基本単位胞には18原子(2 (Ba<sub>3</sub>(TiS<sub>4</sub>)S))が含まれ<sup>4)</sup>、3A<sub>1g</sub>+2B<sub>1g</sub>+4B<sub>2g</sub>+6E<sub>g</sub>の15個のモードがラマン活性に、5A<sub>2u</sub>+8E<sub>u</sub>の13個のモードが赤外活性になる。Ba<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>はβ-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と同形(斜方晶系、空間群: Pnma(D<sub>2h</sub><sup>16</sup>))で、基本単位胞には28原子(4 (Ba<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>))が含まれ<sup>2),4)</sup>、13A<sub>g</sub>+8B<sub>1g</sub>+13B<sub>2g</sub>+8B<sub>3g</sub>の42個のモードがラマン活性に、12B<sub>1u</sub>+7B<sub>2u</sub>+12B<sub>3u</sub>の31個のモードが赤外活性になる。

図5.1.1に示したように、Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>のラマンスペクトルには、それぞれ13及び20個のピークが500cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域に観測される。図5.1.2に示したBa<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>の赤外透過スペクトルには、いずれも10個のピークが500cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域に観測される。これらのうち500cm<sup>-1</sup>から400cm<sup>-1</sup>の振動数領域に観測されるピークがTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動による

ものと考えられる。

孤立したT<sub>d</sub>対称のTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動には、対称伸縮振動(ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>))及び三重縮重振動(ν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>))<sup>5)</sup>がある。Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>結晶中では、これらのモードは、種々の対称種に分布し、三重縮重振動(ν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>))は分裂する。

Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>中のTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動モードには、3個のラマン活性モード(A<sub>1g</sub>+B<sub>2g</sub>+E<sub>g</sub>)及び2個の赤外活性モード(A<sub>2u</sub>+E<sub>u</sub>)がある。これらのうち、A<sub>1g</sub>モードは、ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)型、他の4個のモードはν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)型のモードになる。(表5.1.1及び図5.1.3)。Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>のラマンスペクトルには、500cm<sup>-1</sup>から400cm<sup>-1</sup>の振動数領域に1個の強いピークと2個の弱いピークが観測される(図5.1.1)。また、赤外透過スペクトルには、同じ振動数領域に1個の強いピークとこれに重なった1個の弱いピークが観測される(図5.1.2)。観測されるピークの数は、結晶構造から予想されるモードの数によく一致する。正四面体型MS<sub>4</sub>(M: 遷移金属元素)イオンのM-S伸縮振動については、表5.1.2に示したようにいくつかの化合物についてν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)、ν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)モードの振動数が報告されている<sup>6)</sup>。この表に示されているように、VS<sub>4</sub>、NbS<sub>4</sub>、MoS<sub>4</sub>等第4及び第5周期の遷移金属元素の硫化物では、ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)モードの振動数はν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)モードのそれより低くなるが、TaS<sub>4</sub>、WS<sub>4</sub>等第6周期の遷移金属元素の硫化物では逆になっている。これらの結果からみると、TiS<sub>4</sub>イオンでは、ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)モードの振動数はν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)モードのそれより低くなると考えられる。したがって、416cm<sup>-1</sup>の強いラマンピークはA<sub>1g</sub>対称のν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)型モードに帰属される。スペクトルの測定は、多結晶試料について行ったため、他の4個のモードの帰属は実験的には決められないが、モデル計算の結果等を参照すると、表5.1.1のように帰属される。

Ba<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>中のTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動については、2個のν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)型モード(A<sub>g</sub>+B<sub>2g</sub>)及び、6個のν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)型モード(2A<sub>g</sub>+B<sub>1g</sub>+2B<sub>2g</sub>+B<sub>3g</sub>)が

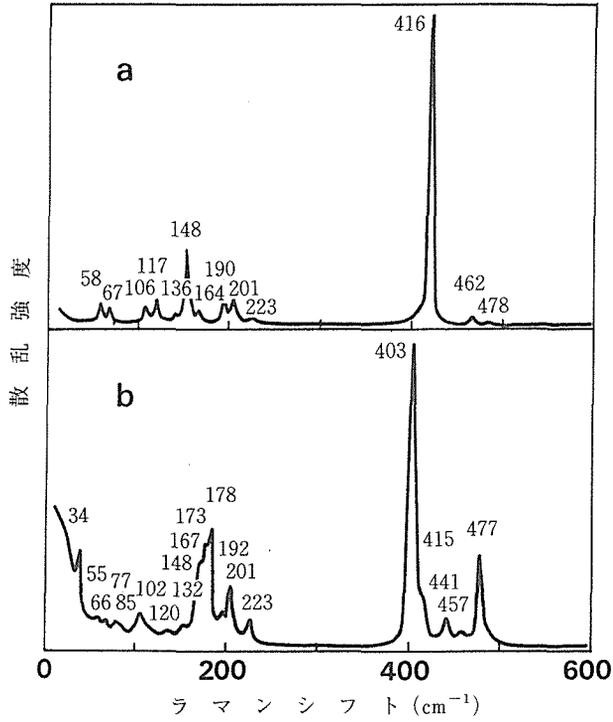


図5.1.1 Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub> (a)及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub> (b)のラマンスペクトル (77K, 励起線: 647.1nm)。

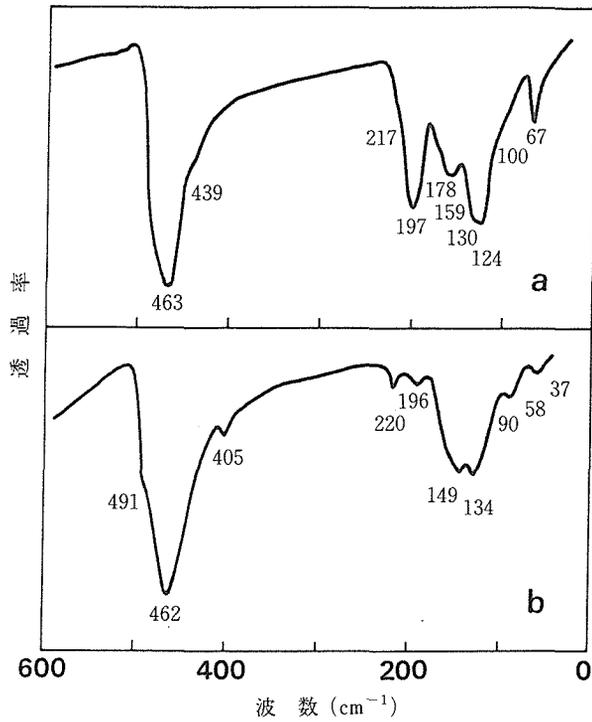


図5.1.2 Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub> (a)及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub> (b)の赤外透過スペクトル (300K)。

表5.1.1 Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>及びBa<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub>中のTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動数(cm<sup>-1</sup>)

Ba <sub>3</sub> TiS <sub>5</sub>			
実測値(R)	帰属	実測値(ir)	帰属
478	B <sub>2g</sub> (b)	463	A <sub>2u</sub> (b)
462	E <sub>g</sub> (b)	439	E <sub>u</sub> (b)
416	A <sub>1g</sub> (a)		

Ba <sub>2</sub> TiS <sub>4</sub>			
実測値(R)	帰属	実測値(ir)	帰属
477	2A <sub>g</sub> (b), B <sub>1g</sub> (b)	491	2B <sub>1u</sub> (b), B <sub>2u</sub> (b)
457		462	
441	B <sub>3g</sub> (b)	405	B <sub>1u</sub> (a), B <sub>3u</sub> (a)
415	A <sub>g</sub> (a)		
403	B <sub>2g</sub> (a)		

R: ラマン, ir: 赤外

a: 正四面体型TiS<sub>4</sub>イオンのν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)型モード

b: 正四面体型TiS<sub>4</sub>イオンのν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)型モード

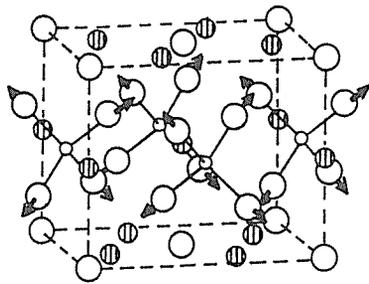
ラマン活性に、2個のν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>)型モード(B<sub>1u</sub>+B<sub>3u</sub>)及び5個のν<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>)型モード(2B<sub>1u</sub>+B<sub>2u</sub>+2B<sub>3u</sub>)が赤外活性になる。実際には、500cm<sup>-1</sup>から400cm<sup>-1</sup>の振動数領域には、ラマンスペクトルに5個、赤外スペクトルに3個のピークが観測される。これらのピークの帰属は、Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>の場合等と比較して表5.1.1に示したようになる。

これらの結果から孤立したTiS<sub>4</sub>イオンのν<sub>1</sub>

表5.1.2 正四面体型MS<sub>4</sub>(M=遷移金属元素)イオンのM-S伸縮振動数(cm<sup>-1</sup>)の比較

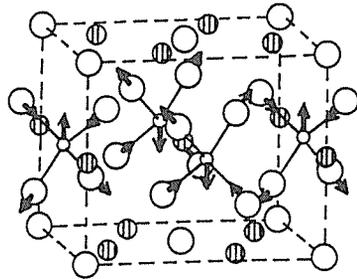
イオン	ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	ν <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )	イオン	ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	ν <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )
VS <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	404.5	470	MoS <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	458	472
NbS <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	408	421	WS <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	479	455
TaS <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	424	399	TiS <sub>4</sub>	416	470

a): 文献6



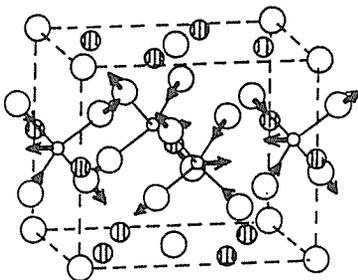
414 cm<sup>-1</sup>

A<sub>1g</sub>



470 cm<sup>-1</sup>

B<sub>2g</sub>



458 cm<sup>-1</sup>

E<sub>g</sub>

図5.1.3 Ba<sub>3</sub>TiS<sub>5</sub>のラマン活性Ti-S伸縮振動モード。大白円:硫黄, 小白円:チタン, 斜線円:バリウム。振動数値は計算値。

( $A_1$ )及び $\nu_3(F_2)$ モードの振動数を見積ると、 $\nu_1(A_1) = 416\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_3(F_2) = 470\text{cm}^{-1}$ となる。これらの値は $VS_4$ について報告されている値にほぼ等しく、 $TiS_4$ イオンの化学結合の性質は $VS_4$ イオンのそれに近いことを示していると考えられる。

$250\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域については、 $Ba_3TiS_5$ 及び $Ba_2TiS_4$ のラマンスペクトルにそれぞれ10個及び15個のピークが、 $Ba_3TiS_5$ 及び $Ba_2TiS_4$ の赤外透過スペクトルにそれぞれ8個及び7個のピークが観測される。(図5.1.1及び図5.1.2)。正四面体型 $VS_4$ イオンについては、変角振動( $\nu_2(E)$ 及び $\nu_4(F_2)$ )の振動数はいずれも $193.5\text{cm}^{-1}$ と報告されている<sup>6)</sup>。したがって、 $TiS_4$ イオンの変角振動によるピークも $200\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されることが考えられるが、この振動数領域には、並進的・回転的格子振動によるピーク等が重なっており、変角振動によるピークを同定することは困難である。

### 5.1.2 $BaTiS_3$ 及び $BaNbS_3$

$BaTiS_3$ 及び $BaNbS_3$ はいずれも $BaNiO_3$ 型構造の硫化物である。この構造ではチタン及びニオブ原子は6個の硫黄原子に囲まれた八面体配位位置にあり、その八面体はc軸方向に面共有により、一次元的に連なっている。バリウム原子は12個の硫黄原子に囲まれ、Ti-SあるいはNb-S骨格の空隙に存在する<sup>7)</sup>。この構造はペロブスカイト型構造に関連した基本的なものひとつであるが、その格子振動については、これまでに報告されていない。そこで、標記2種の硫化物について、ラマン散乱及び赤外透過スペクトルの測定・解析を試みた<sup>8)</sup>。

$BaTiS_3$ 及び $BaNbS_3$ の結晶構造は六方晶系(空間群： $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ )で、基本単位胞に10原子が含まれ<sup>9)</sup>、 $A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$ の5個のモードがラマン活性に、 $2A_{2u} + 3E_{1u}$ の5個のモードが赤外活性になる(他に不活性モード： $A_{2g} + 2B_{2g} + 2B_{1u} + B_{2u} + 2E_{2u}$ )。図5.1.4に示したように $BaTiS_3$ のラマンスペクトルには $381$ 及び $193\text{cm}^{-1}$ に強い2個のピークが観測される。 $BaNbS_3$ のラマンスペクトルには、 $390$ 及び $195\text{cm}^{-1}$ の強い2個のピークに加えて数個の弱いピークが観測される。図5.1.5に示した赤外透過スペクトルには、 $BaTiS_3$ では、 $400\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に4個のピークが、また、 $BaNbS_3$ では、 $500\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に8

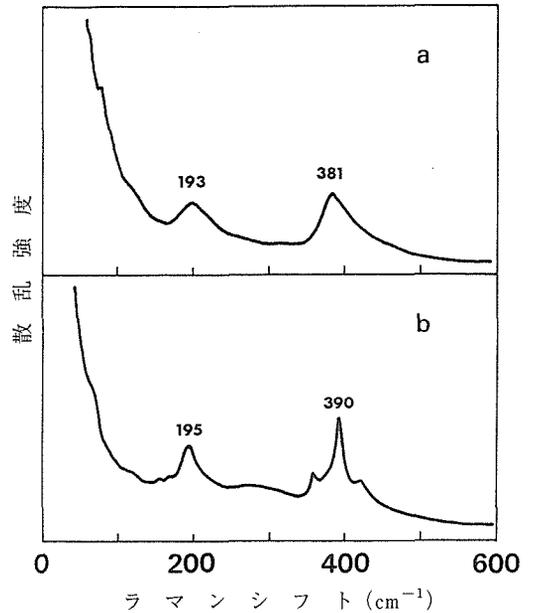


図5.1.4  $BaTiS_3$  (a) 及び  $BaNbS_3$  (b) のラマンスペクトル (77K, 励起線:  $514.5\text{nm}$ )。

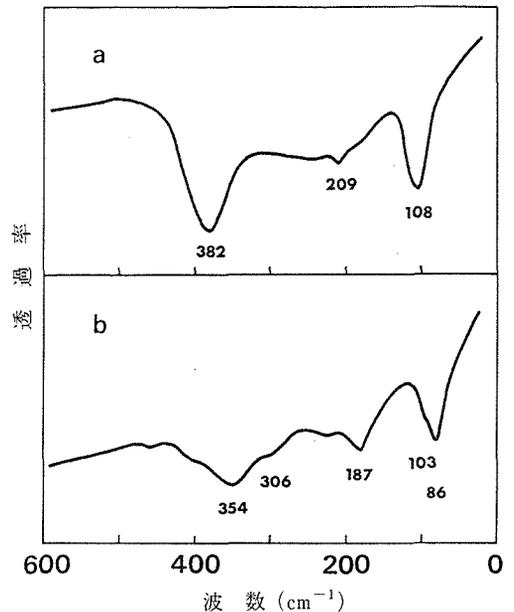


図5.1.5  $BaTiS_3$  (a) 及び  $BaNbS_3$  (b) の赤外透過スペクトル (300K)。

表5.1.3 BaTiS<sub>3</sub>及びBaNbS<sub>3</sub>の赤外あるいはラマン活性格子振動数(cm<sup>-1</sup>)の実測値, 計算値及び力の定数

	BaTiS <sub>3</sub>		BaNbS <sub>3</sub>	
	実測値	計算値	実測値	計算値
A <sub>1g</sub>	377	380	385	380
E <sub>1g</sub>	(312)	291		291
E <sub>2g</sub>	377	376	385	376
	189	196	190	196
	(61)	66		66
A <sub>2u</sub>	382	369	306	308
	108	112	103	104
E <sub>1u</sub>	382	394	354	347
	209	199	187	193
	108	100	86	91

力の定数 (×10 <sup>2</sup> N/m)			
1. K(MS) <sup>a</sup>	1.35	5. f(S-S) <sub>2</sub>	0.07
2. K(BaS)	0.13	6. f(S-S) <sub>3</sub>	0.04
3. H(SMS) <sup>a</sup>	0.04	7. p(MS, MS') <sub>1</sub> <sup>a</sup>	-0.07
4. f(S-S) <sub>1</sub>	0.09	8. p(MS, MS') <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.34

a : M は BaTiS<sub>3</sub>では Ti, BaNbS<sub>3</sub>では Nb を表す

個のピークが観測される。

これらの測定結果は多結晶試料についてのもので、ピークの帰属は実験的に決められないため、8個の力の定数を用いたモデルにより、ラマン及び赤外活性モードの振動数をまずBaTiS<sub>3</sub>について計算した<sup>8),10),11),12)</sup>。表5.1.3に300Kでの実測値, 計算値及び力の定数の値を示した。計算に用いた力の定数は短距離的な相互作用に対応するもののみであるにもかかわらず、計算値は実測値とよく対応している(表5.1.3)。計算結果に基づきラマン活性及び赤外活性モードの振動型を図5.1.6に図示した。この図に示されているように、400cm<sup>-1</sup>から300cm<sup>-1</sup>の振動数領域の実測ピークはTi-S伸縮振動的なモード、200cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域の実測ピークはTi-S骨格の変角振動あるいはTi-S骨格とBa原子の格子振動によると記述できる。BaNbS<sub>3</sub>についての計算は、BaTiS<sub>3</sub>の計算に用いたものと同じ力の定数を用いておこなった。結果は表5.1.3に示したが、計算値は実測値によく対応している。

前述したように、チタン原子が6個の硫黄原子に囲まれた八面体配位位置にあり、この八面体が

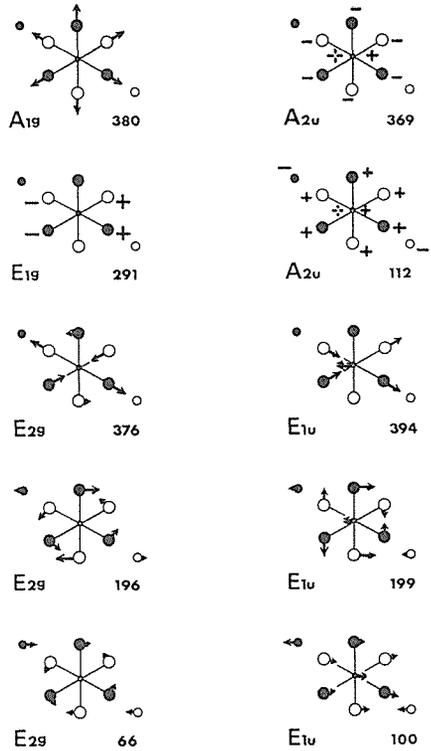


図5.1.6 BaTiS<sub>3</sub>のラマン及び赤外活性モード。大円：硫黄, 中円：バリウム, 小円：チタン。黒円：z=1/4, 斜線円：z=0, 1/2, 白円：z=3/4。数値は振動数(cm<sup>-1</sup>)の計算値を示す。

一次元的に連なった構造のBaTiS<sub>3</sub>ではTi-S伸縮振動は380cm<sup>-1</sup>, また、チタン原子が6個の硫黄原子に囲まれた八面体配位位置にあり、この八面体が二次元的に連なった層状構造をとる2H-TiS<sub>2</sub>では、Ti-S伸縮振動は340cm<sup>-1</sup>である<sup>10)</sup>。これらは、前節で述べたTiS<sub>4</sub>イオンのTi-S伸縮振動(500~400cm<sup>-1</sup>)<sup>3)</sup>と比較して、かなり低振動数になり、構造の違いによるTi-S伸縮振動数の違いが見られる。

### 5.1.3 Ba-Zr-S系化合物

Ba-Zr-S系においては、斜方晶系のペロブスカイト型構造を有するBaZrS<sub>3</sub>が知られていたが<sup>13),14)</sup>, 最近、新化合物Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>及びBa<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>が見いだされた<sup>15)</sup>。Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>はK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造をとる。この構造はBa<sub>2</sub>ZrO<sub>4</sub>あるいは高温超伝導酸化物のあるもの等に見られる構造である。Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>の構造は、対応する酸化物Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の正方晶系

の構造( $X_3Y_2Z_7$ 型)が歪んで斜方晶系になったものである。これらは、いずれもペロブスカイト型構造に関連する構造であり、また、対応する組成の酸化物と基本的に同じ構造をとる珍しい系である。このような特殊な構造とも関連して、その格子振動等に関する知見を得るため、ラマン散乱、赤外透過スペクトル、可視・紫外領域の拡散反射スペクトルの測定を多結晶試料について行った<sup>16)</sup>。

$Ba_2ZrS_4$ の結晶構造は、正方晶系(空間群： $I4/mmm(D_{4h}^{17})$ )で、基本単位胞には7原子( $Ba_2ZrS_4$ )が含まれ<sup>15)</sup>、 $2A_{1g}+2E_g$ の4個のモードがラマン活性に、 $3A_{2u}+4E_u$ の7個のモードが赤外活性になる(他に不活性モード： $B_{2u}$ )。実測されたラマンスペクトルには図5.1.7、図5.1.8に見られるように、8個あるいは9個のピークが、 $500\text{cm}^{-1}$ 以

下の振動数領域に観測されるが、この実測ピークの数、結晶構造から予測される数に比べはるかに多い。これはこの化合物では、2次のラマン散乱によるピークが1次のラマン散乱によるものと同程度に強く観測されるためと考えられる。図5.1.7に示した647.1nmの励起線によるラマンスペクトルは、図5.1.8に示した514.5nmの励起線によるものとは、かなり異なった様相を呈している。これは、 $Ba_2ZrS_4$ が、350nmから550nmの波長領域に強い吸収を持つ(図5.1.9)ことによる共鳴効果によると考えられる。 $Ba_2ZrS_4$ の赤外透過スペクトルには、結晶構造から予測される7個のピークに対し、 $500\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に5個のピークが観測されている(図5.1.10)。このような複雑な様相を呈する多結晶試料のスペクトルを帰属するため、同形の酸化物について得られてい

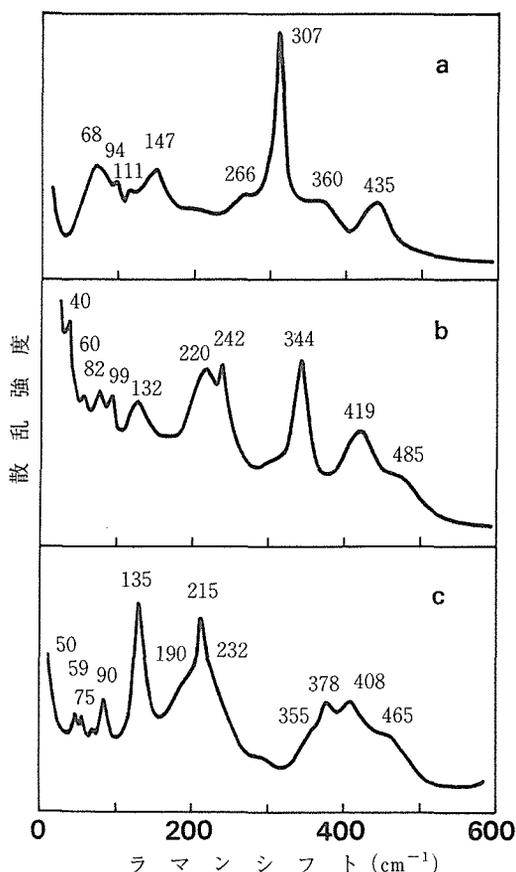


図5.1.7  $Ba_2ZrS_4$  (a),  $Ba_3Zr_2S_7$  (b) 及び  $BaZrS_3$  (c) のラマンスペクトル (300K, 励起線：647.1nm)。

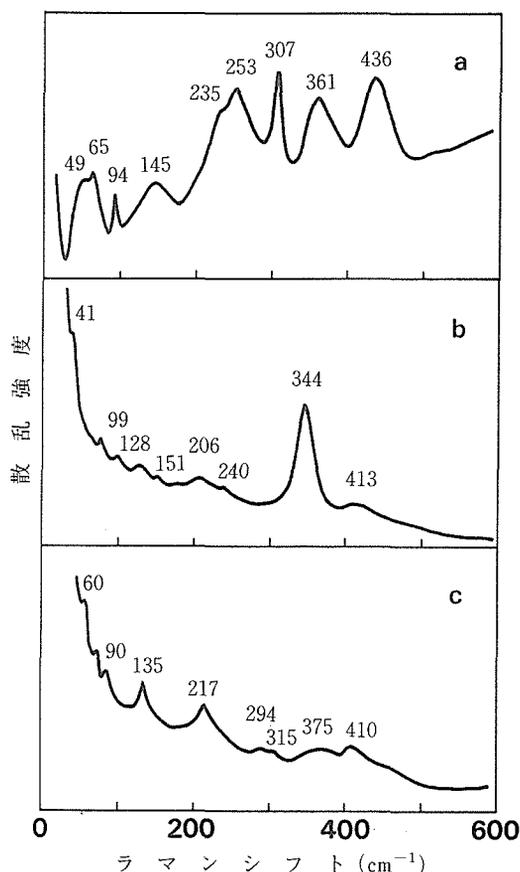


図5.1.8  $Ba_2ZrS_4$  (a),  $Ba_3Zr_2S_7$  (b) 及び  $BaZrS_3$  (c) のラマンスペクトル (300K, 励起線：514.5nm)。

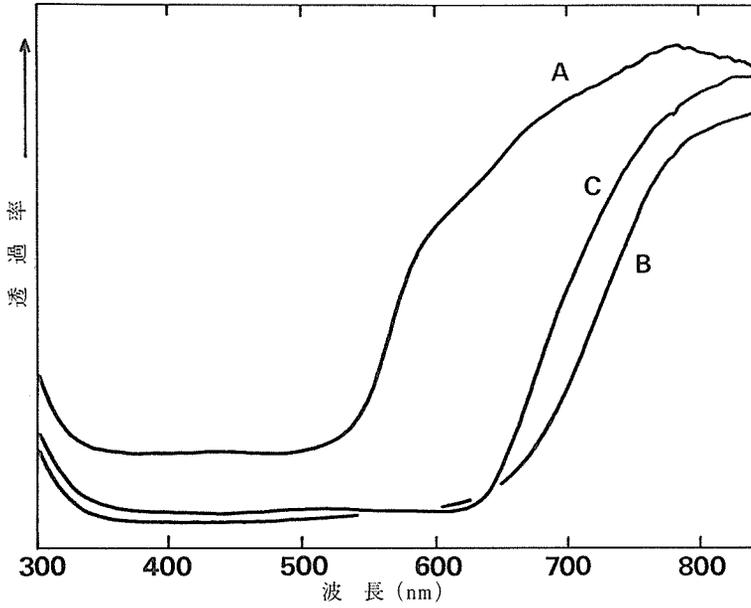


図5.1.9 Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub> (A), Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (B) 及び BaZrS<sub>3</sub> (C) の拡散反射スペクトル (300K)。

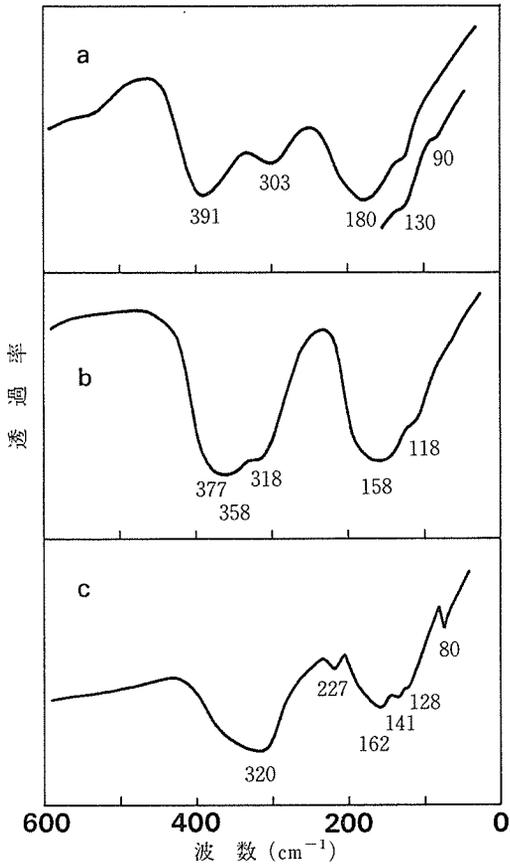


図5.1.10 Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub> (a), Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (b) 及び BaZrS<sub>3</sub> (c) の赤外透過スペクトル (300K)。

表5.1.4 Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>の光学活性格子振動数 (cm<sup>-1</sup>) の実測値及び計算値

	実測値	計算値		実測値	計算値
A <sub>1g</sub>	307	307	E <sub>u</sub>	391	391
	94	93		180	200
E <sub>g</sub>	147	139	B <sub>2u</sub>	130	142
	68	55		90	71
A <sub>2u</sub>	303	303		-	200
	180	189			
	130	135			

表5.1.5 Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>の力の定数 (×10<sup>2</sup>N/m)

力の定数	原子間距離 (Å)	値
1. M <sub>1</sub> (Zr-S <sub>z</sub> )	2.613	1.10
2. M <sub>2</sub> (Zr-S <sub>x,y</sub> )	2.393	1.33
3. L <sub>1</sub> (Ba-S <sub>z</sub> )	3.081	0.40
4. L <sub>2</sub> (Ba-S <sub>z</sub> )	3.310	0.25
5. L <sub>3</sub> (Ba-S <sub>x,y</sub> )	3.339	0.13
6. α (S <sub>x</sub> -Zr-S <sub>y</sub> )		0.05
7. β (S <sub>z</sub> -Zr-S <sub>x,y</sub> )		0.06
8. i <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> /L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> /L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> /L <sub>3</sub> )		0.01
9. i <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> /L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> /L <sub>3</sub> , L <sub>2</sub> /L <sub>3</sub> )		-0.04
10. i <sub>3</sub> (M <sub>1</sub> /M <sub>1</sub> , M <sub>2</sub> /M <sub>2</sub> )		0.28

る結果<sup>17)</sup>に基づき、 $Ba_2ZrS_4$ について、10個の力の定数を用いたモデルにより光学活性格子振動数の計算を試みた<sup>18)</sup>。計算結果によれば、実測スペクトルは表5.1.4のように帰属される。また、用いた力の定数は表5.1.5に示した。この結果は同形の酸化物の結果<sup>17)</sup>ともよく対応している。図5.1.11にこれらのモードの振動型を图示した。この図に示されているように、 $307cm^{-1}(A_{1g})$ 、 $303cm^{-1}(A_{2u})$ 及び $391cm^{-1}(E_u)$ はZr-S伸縮振動的なモードであり、特に $307cm^{-1}$ の全対称モードはラマンスペクトルに強く観測されると考えられる(図5.1.7)。図5.1.9に示したように、 $Ba_2ZrS_4$ の可視・紫外領域の拡散反射スペクトルには、350nmから550nmの波長領域に強いピークが観測されるが、この化合物と同様にジルコニウム原子が6個の硫黄原子に囲まれた八面体配位位置にあるZrS<sub>2</sub>もこの波長領域に強いピークを示すことが報告されている<sup>19),20)</sup>。

$Ba_3Zr_2S_7$ の結晶構造は斜方晶系(空間群: Cccm

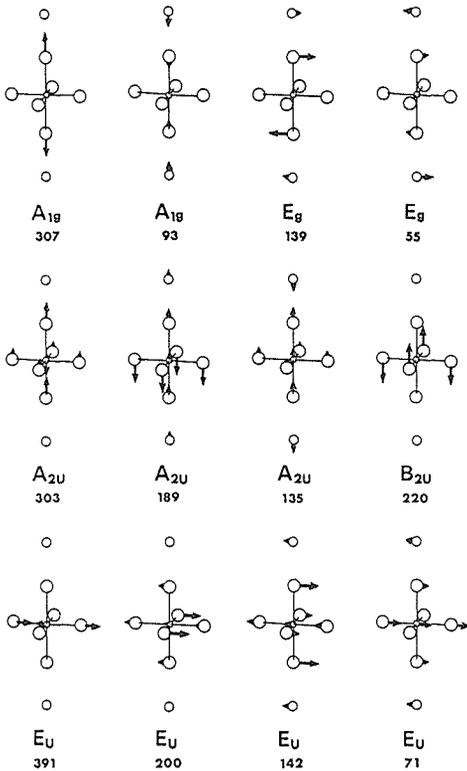


図5.1.11  $Ba_2ZrS_4$ の光学活性格子振動モード。○(大):硫黄, ○(中):バリウム, ○(小):ジルコニウム。

( $D_{2h}^{20}$ )で基本単位胞には24原子( $2(Ba_3Zr_2S_7)$ )が含まれ<sup>15)</sup>、ラマン活性モードは $8A_g + 10B_{1g} + 5B_{2g} + 7B_{3g}$ 、赤外活性モードは $8B_{1u} + 11B_{2u} + 13B_{3u}$ となる(他に不活性モード:  $7A_u$ )。図5.1.7及び図5.1.8に示したように、この化合物のラマンスペクトルには $500cm^{-1}$ 以下の振動数領域に10あるいは8個のピークが観測される。また、図5.1.10に示されているように、 $Ba_3Zr_2S_7$ の赤外透過スペクトルには、 $500cm^{-1}$ 以下の振動数領域に幅広い5個のピークが観測されるが、ラマン及び赤外透過スペクトルに実測されるピークの数には結晶構造から予測される数に比べはるかに少ない。この化合物の結晶構造は歪んだ $X_3Y_2Z_7$ 型構造であるが、歪の程度は小さいので<sup>15)</sup>、赤外・ラマンスペクトルの解析は歪んでいない $X_3Y_2Z_7$ 型構造に基づいてもよいと考えられる。この構造は正方晶系(空間群:  $I4/mmm(D_{4h}^{17})$ )で基本単位胞には12原子( $Ba_3Zr_2S_7$ )が含まれ、 $4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g$ の10個のモードがラマン活性に、 $5A_{2u} + 6E_u$ の11個のモードが赤外活性になる(他に不活性モード:  $B_{2u}$ )。 $Ba_3Zr_2S_7$ についても、 $Ba_2ZrS_4$ の場合と同様な光

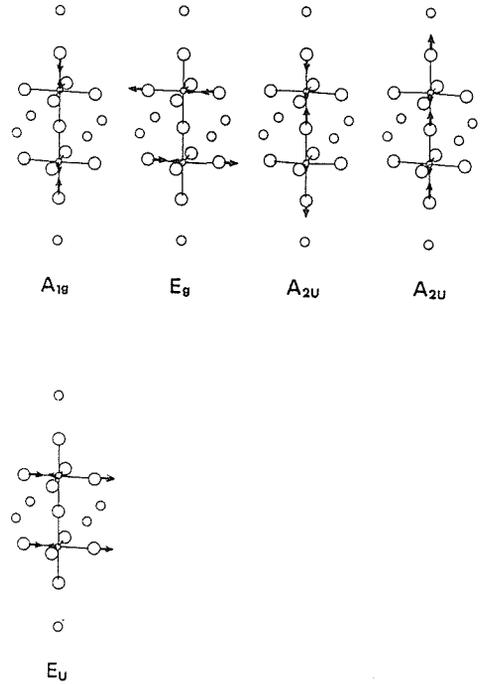


図5.1.12  $Ba_3Zr_2S_7$ (正方晶系 $X_3Y_2Z_7$ 型構造)のZr-S伸縮振動モード。○(大):硫黄, ○(中):バリウム, ○(小):ジルコニウム。

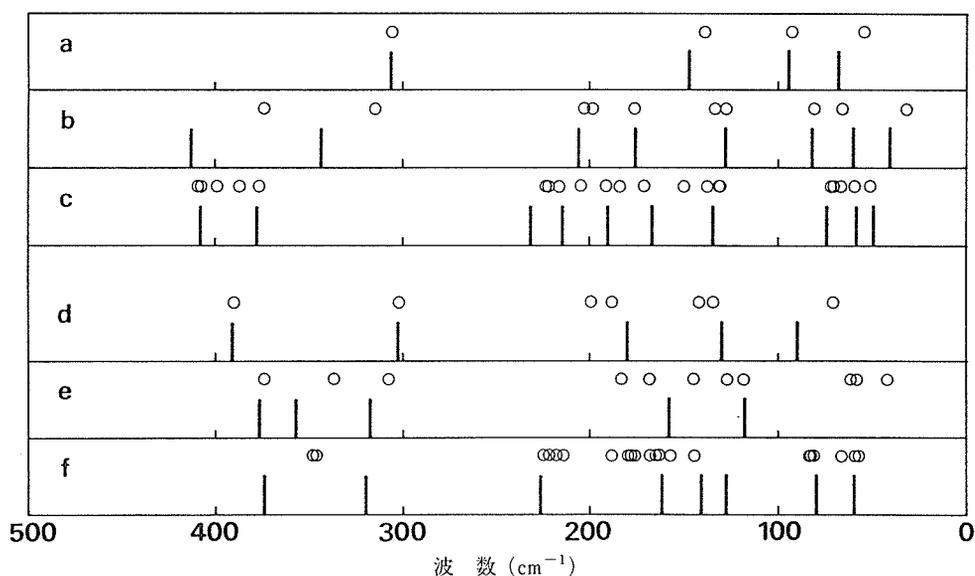


図5.1.13 Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>及びBaZrS<sub>3</sub>の赤外及びラマン活性モードの実測値と計算値。縦実線は実測値, ○は計算値を示す。a: Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>(ラマン), b: Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>(ラマン), c: BaZrS<sub>3</sub>(ラマン), d: Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>(赤外), e: Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>(赤外), f: BaZrS<sub>3</sub>(赤外)。

学活性格子振動の計算を正方晶系の X<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Z<sub>7</sub>型構造を仮定して行った。計算に用いた力の定数は12個で、値はBa<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>の計算に用いたものに基づいて見積もったものである。この結果によれば、Zr-S伸縮振動的なモードは、図5.1.12に示したように、ラマン活性なものが2個(A<sub>1g</sub>+E<sub>g</sub>)、赤外活性なものが3個(2A<sub>2u</sub>+E<sub>u</sub>)となるが、450cm<sup>-1</sup>から300cm<sup>-1</sup>の振動数領域に実測されるピークの数、それぞれほぼこれに対応している。また、図5.1.13に示したように、計算値は実測値にほぼ対応しており、実測スペクトルは、歪んでいないX<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Z<sub>7</sub>型構造に基づいて解析できることを示している。なお、図5.1.9に示したように、Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>の可視・紫外領域の拡散反射スペクトルには、350nmから650nmの波長領域に強いピークが見られるが、このピークはBa<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>のそれに比べより長波長域まで延びている。したがって、647.1nmあるいは514.5nmのいずれを励起線とするラマンスペクトルにも共鳴効果が現れていると考えられる(図5.1.7, 図5.1.8)。

BaZrS<sub>3</sub>は、斜方晶系のペロプスカイト型構造(空間群:Pnma(D<sub>2h</sub><sup>16</sup>))で、基本単位胞には、20

原子(4(BaZrS<sub>3</sub>))が含まれ、ラマン活性モードは7A<sub>g</sub>+5B<sub>1g</sub>+7B<sub>2g</sub>+5B<sub>3g</sub>、赤外活性モードは9B<sub>1u</sub>+7B<sub>2u</sub>+9B<sub>3u</sub>となる(他に不活性モード:8A<sub>u</sub>)。この構造の酸化物ペロプスカイトのラマンスペクトルには、2次のラマン散乱によるピークが1次のものと同様に強く観測されると報告されているが<sup>21)</sup>、BaZrS<sub>3</sub>においても同様な傾向が見られる。また、Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>の場合と同様に350nmから650nmの波長領域に強い吸収があり(図5.1.9)、ラマンスペクトルには共鳴効果が見られる(図5.1.7, 図5.1.8)。赤外透過スペクトルには、500cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域に、6個のピークが観測される(図5.1.10)。この化合物についても、前述した化合物の場合と同様に光学活性格子振動数を8個の力の定数を用いたモデルにより計算した。結果は図5.1.13に示したようになる。

図5.1.13に示されているように、簡単なモデルによる計算であるにもかかわらず、計算値はこれら3種の化合物の構造の違いによる実測振動数の変化をほぼ説明している。450cm<sup>-1</sup>から300cm<sup>-1</sup>のZr-S伸縮振動の領域を見ると、ラマン活性モードの実測値は、層状構造的なBa<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>から三次元

的な構造のBaZrS<sub>3</sub>になるにつれて、高振動数側にシフトする。層状構造のZrS<sub>2</sub>のZr-S伸縮振動的なラマン活性モードの振動数は、333cm<sup>-1</sup>と報告されているが<sup>22)</sup>、Ba<sub>2</sub>ZrS<sub>4</sub>におけるこのモードの振動数はこれに近い。赤外活性モードについては、異方性のある層状構造から等方的な構造になるに従って、Zr-S伸縮振動数の異方性も小さくなる傾向が示されている。

#### 5.1.4 Ba-Ta-S系及びBa-Nb-S系化合物

3章4節においてのべたように、Ba-Ta-S系において、いくつかの新しい化合物が見いだされた<sup>23)</sup>。ここでは、これらの化合物及びそれらと同形のBa-Nb-S系化合物<sup>24)</sup>について、赤外・ラマン分光測定の結果を報告する。対象とした化合物は、Ba-Ta-S系については、BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>、Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>、Ba<sub>2</sub>TaS<sub>5</sub>、Ba-Nb-S系では、BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、

Ba<sub>9</sub>Nb<sub>4</sub>S<sub>21</sub>である。測定はいずれも多結晶試料について行った。図5.1.14~図5.1.17にラマンスペクトル、図5.1.18に赤外透過スペクトルを示した。

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は六方晶系の結晶構造を持つが、構造の詳細については、未解明である。金属的な電気伝導を示し、赤外透過スペクトルには格子振動による構造はほとんど見られない。ラマンスペクトルには、500cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域に300Kで8個、77Kで20個のピークが観測され、400cm<sup>-1</sup>付近にTa-S伸縮振動による強いピークが見られる(図5.1.14, 図5.1.15)。BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>と基本的に同じ構造をとると考えられるBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のラマンスペクトルは、タンタルとニオブの違いを考慮してもBaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のものとはあまり対応していない。

Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の結晶構造は単斜晶系(P2/m(C<sub>2h</sub><sup>1</sup>))で全てのサイトの占有率が1である。この構造には、Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>の組成のクラスターが存在し、基本単

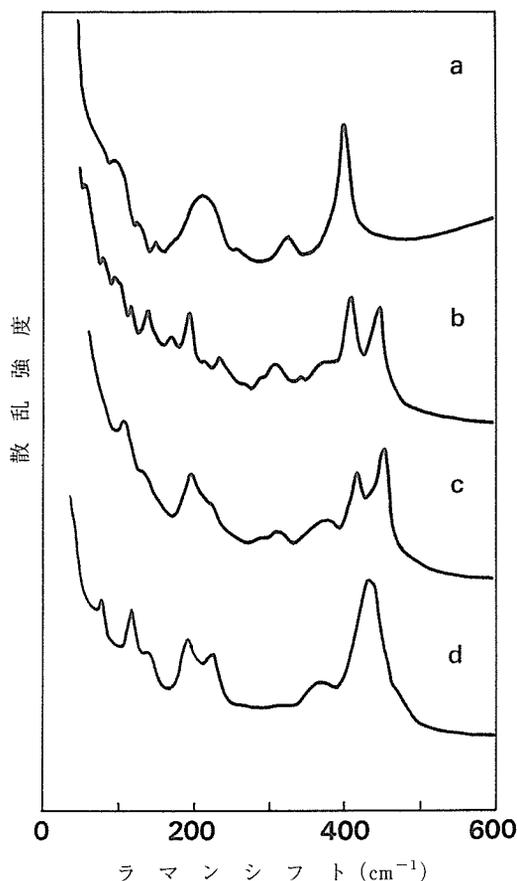


図5.1.14 Ba-Ta-S系化合物のラマンスペクトル (300K)。a: BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, b: Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, c: Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>, d: Ba<sub>2</sub>TaS<sub>5</sub>。

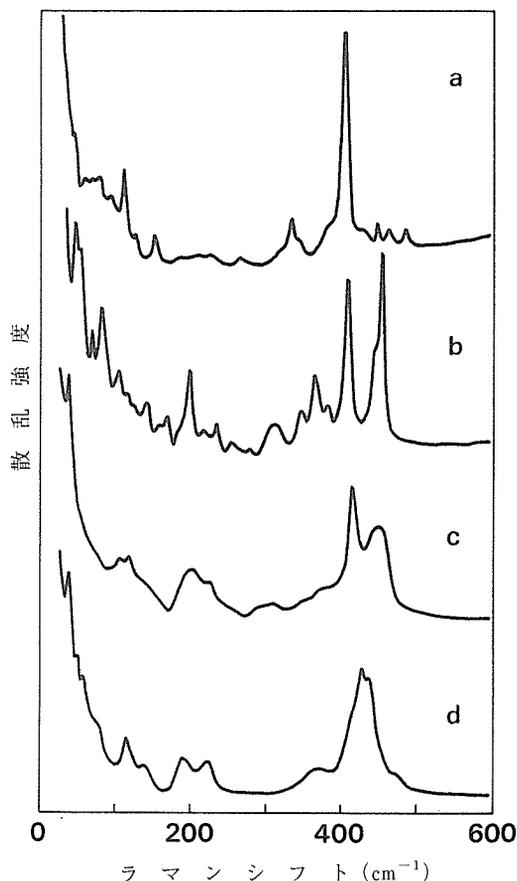


図5.1.15 Ba-Ta-S系化合物のラマンスペクトル (77K)。a: BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, b: Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, c: Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>, d: Ba<sub>2</sub>TaS<sub>5</sub>。

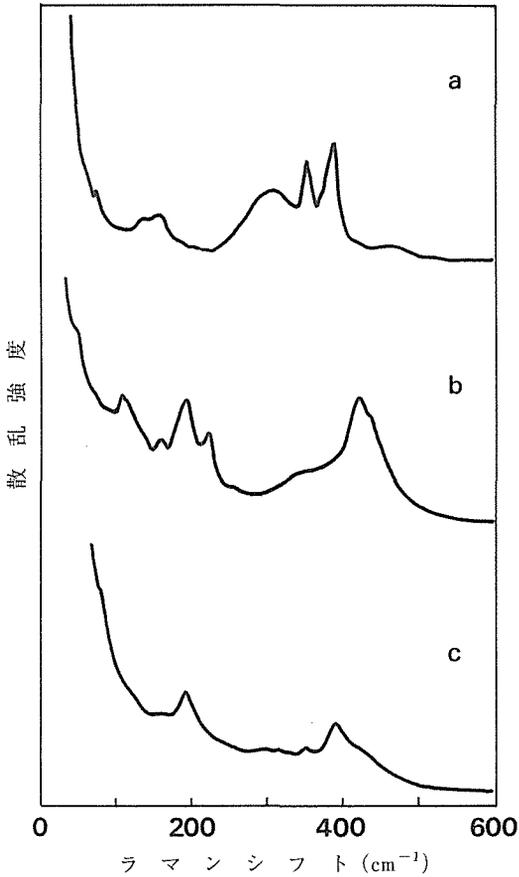


図5.1.16 Ba-Nb-S系化合物のラマンスペクトル (300K)。a: BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, b: Ba<sub>9</sub>Nb<sub>4</sub>S<sub>21</sub>, c: BaNbS<sub>30</sub>

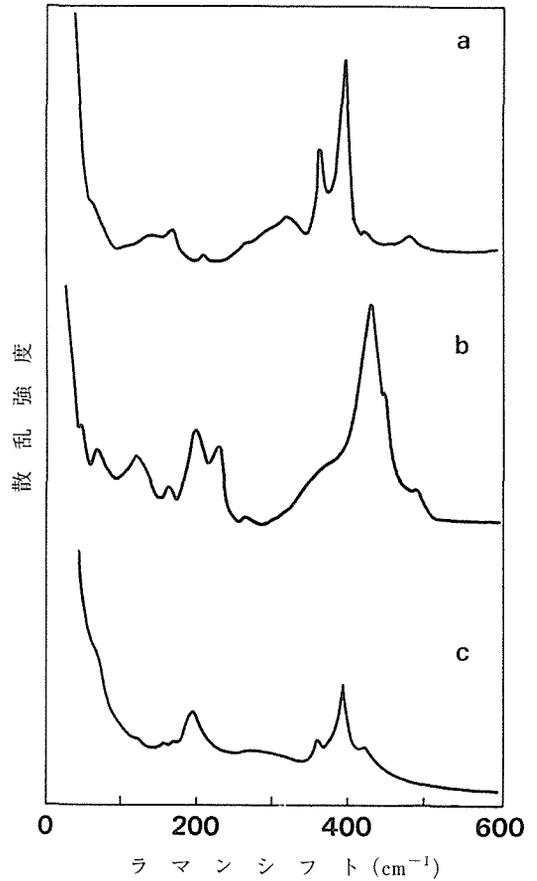


図5.1.17 Ba-Nb-S系化合物のラマンスペクトル (77K)。a: BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, b: Ba<sub>9</sub>Nb<sub>4</sub>S<sub>21</sub>, c: BaNbS<sub>30</sub>

位胞には39原子(Ba<sub>9</sub>(Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>)<sub>2</sub>)が含まれる。ラマン活性モードは32A<sub>g</sub>+22B<sub>g</sub>, 赤外活性モードは24A<sub>u</sub>+36B<sub>u</sub>となる。Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>クラスターが孤立しており, Ta-S伸縮振動が他のモードと混合していないものとする, ラマン活性Ta-S伸縮振動は12A<sub>g</sub>+6B<sub>g</sub>, 赤外活性Ta-S伸縮振動は6A<sub>u</sub>+12B<sub>u</sub>となる。ラマンスペクトル(図5.1.14, 図5.1.15)には500cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域に300Kで17個, 77Kで23個のピークが, また, 赤外透過スペクトル(図5.1.18)には同じ領域に15個のピークが観測される。このうち, 500cm<sup>-1</sup>から300cm<sup>-1</sup>のTa-S伸縮振動の領域には, ラマンスペクトル(300K)に5個, 赤外透過スペクトルに4個のピークが観測されるが, これは結晶構造から予測される数よりはるかに少ない。孤立したTa<sub>3</sub>S<sub>12</sub>クラスターがD<sub>3d</sub>対称を持つとし, Ta-S縮重伸縮振動の縮重が実質的に解けていないとすると,

Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>クラスター1個につき, Ta-S伸縮振動はラマン活性なもの6個, 赤外活性なもの6個となるが, 実測ピークの個数はほぼこれに対応している。この化合物のスペクトルは, 他の化合物のそれに比べピークの幅が狭く, 細かい構造が見られる。これはこの化合物ではすべてのサイトの占有率が1で乱れた構造でないことに対応していると考えられる。

Ba<sub>16.5</sub>Ta<sub>9</sub>S<sub>39</sub>は菱面体晶系( $\bar{R}3m(D_{3d}^5)$ )の結晶構造を持ち, Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>クラスターを含む。基本単位胞はBa<sub>16.5/3</sub>(Ta<sub>3</sub>S<sub>12</sub>)Sであるが, D層<sup>23)</sup>に占有率が1以下のBa及びSのサイトを含む乱れた構造である。Ta-S伸縮振動については, ラマン活性なもの3A<sub>1g</sub>+3E<sub>g</sub>, 赤外活性なもの3A<sub>2u</sub>+3E<sub>u</sub>であるが, これに対応してTa-S伸縮振動領域(500~300cm<sup>-1</sup>)に実測されるピークは, ラマンスペクトル(図5.1.14, 図5.1.15)では5個, 赤外透

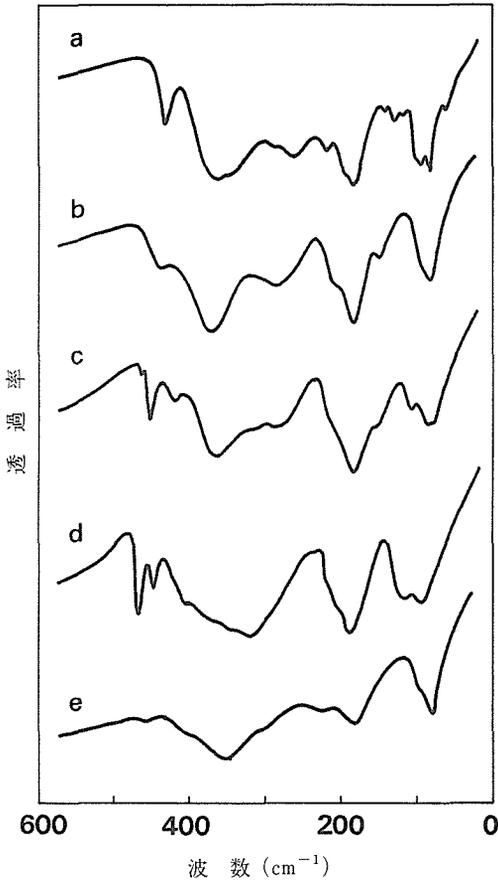


図5.1.18 Ba-Ta-S系及びBa-Nb-S系化合物の赤外透過スペクトル(300K)。  
 a:  $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$ , b:  $\text{Ba}_{16.5}\text{Ta}_9\text{S}_{39}$ ,  
 c:  $\text{Ba}_2\text{TaS}_5$ , d:  $\text{Ba}_9\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ ,  
 e:  $\text{BaNbS}_3$

過スペクトル(図5.1.18)では2個の幅広いものである。このピークの幅広さは構造の乱れを反映していると考えられる。

$\text{Ba}_2\text{TaS}_5$ は六方晶系( $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ )の結晶構造を持ち、 $\text{Ta}_3\text{S}_{12}$ 及び $\text{Ta}_2\text{S}_9$ クラスターを含む。基本単位胞は $\text{Ba}_{20}(\text{Ta}_3\text{S}_{12})_2(\text{Ta}_2\text{S}_9)_2\text{S}_8$ であるが、D層及び $\text{Ta}_2\text{S}_9$ クラスターのS原子の近くに占有率が1以下のSとBaのサイトがあるとされる<sup>23)</sup>。Ta-S伸縮振動モードは、 $\text{Ta}_3\text{S}_{12}$ クラスターについては、ラマン活性なもの $3A_{1g}+3E_{1g}+3E_{2g}$ 、赤外活性なもの $3A_{2u}+3E_{1u}$ 、 $\text{Ta}_2\text{S}_9$ クラスターについては、ラマン活性なもの $2A_{1g}+2E_{1g}+2E_{2g}$ 、赤外活性なもの $2A_{2u}+2E_{1u}$ となるが、 $\text{Ta}_2\text{S}_9$ は近くにSサイトがあり、必ずしもこのような近似はできないと考えられる。ラマンスペクトル(図

5.1.14, 図5.1.15)には、 $500\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に77Kで12個、300Kで8個のピークが観測され、また、Ta-S伸縮振動領域( $500\sim 300\text{cm}^{-1}$ )には、77Kで約4個、300Kで約3個のピークが観測される。赤外透過スペクトル(図5.1.18)では $500\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に11個のピーク、Ta-S伸縮振動領域に4個のピークが観測される。これらはいずれも幅広く、構造の乱れを反映していると考えられる。

$\text{Ba}_9\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ は $\text{Ba}_9\text{Ta}_4\text{S}_{20}$ と同形で、六方晶系( $P6_3mc(C_{6v}^4)$ )の結晶構造を持ち、 $\text{Nb}_2\text{S}_9$ クラスターを有する。基本単位胞は $\text{Ba}_9(\text{Nb}_2\text{S}_9)_2\text{S}_3$ であるが、D層の硫黄のサイトに占有率が1以下のものがある乱れた構造である。Nb-S伸縮振動は、ラマン活性なもの $4A_1+4E_1+4E_2$ 、赤外活性なもの $4A_1+4E_1$ である。実測のラマンスペクトル(図5.1.16, 図5.1.17)には、 $500\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に11個のピーク、赤外透過スペクトル(図5.1.18)には同じ領域に11個のピークが観測される。また、Nb-S伸縮振動領域には、ラマンスペクトルに4個、赤外透過スペクトルに6個のピークが実測される。Nb-S伸縮振動数は、一次元的に連なったNb-S骨格を持つ $\text{BaNbS}_3$ の場合に比べ高振動数側にシフトしている。

## 参考文献

- 1) M. Saeki and M. Onoda, Mat. Res. Bull. **23**, 1027 (1988).
- 2) K. Susa and H. Steinfink, J. Solid State Chem. **3**, 75 (1971).
- 3) M. Ishii and M. Saeki, phys. stat. sol. (b)**169**, K53 (1992).
- 4) M. Onoda and M. Saeki, Mat. Res. Bull. **24**, 1337 (1989).
- 5) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, p. 100, D. van Nostrand Company, New York (1945).
- 6) K. H. Schmidt and A. Mueller, Coord. Chem. Rev. **14**, 115 (1974).
- 7) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 2, p.416, Interscience, New York (1967).
- 8) M. Ishii and M. Saeki, phys. stat. sol. (b)**170**, K49 (1992).
- 9) J. Huster, Z. Naturforsch. **35b**, 775 (1980).
- 10) M. Ishii, M. Saeki and I. Kawada, phys. stat. sol. (b)**124**, K109 (1984).

- 11) C. Sourisseau, R. Cavagnat and M. Fouassier, J. Phys. Chem. Solids **52**, 537 (1991).
- 12) C. Sourisseau and Y. Mathey, Chem. Phys. **63**, 143 (1981).
- 13) A. Clearfield, Acta Crystallogr. **16**, 134 (1963).
- 14) R. Lelieveld and D. J. W. Ijdo, Acta Crystallogr. **B36**, 2223 (1980).
- 15) M. Saeki, Y. Yajima and M. Onoda, J. Solid State Chem. **92**, 286 (1991).
- 16) M. Ishii, M. Saeki and M. Sekita, (to be published).
- 17) F. E. Bates and J. E. Eldridge, Solid State Commun. **72**, 187 (1989).
- 18) S. P. Gwet, Y. Mathey and C. Sourisseau, phys. stat. sol. (b)**123**, 503 (1984).
- 19) D. L. Greenaway and R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1445 (1965).
- 20) H. Isomäki and J. von Boehm Physica **105B**, 156 (1981).
- 21) P. McMillan and N. Ross, Phys. Chem. Minerals **16**, 21(1988).
- 22) T. J. Wieting and J. L. Verble, "Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures", (Eds. J. L. Wieting and Schlüter) p. 321 (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland 1979).
- 23) M. Saeki and M. Onoda, Trends in Inorganic Chemistry **1**, 1 (1991).
- 24) M. Saeki and M. Onoda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 2923 (1991).

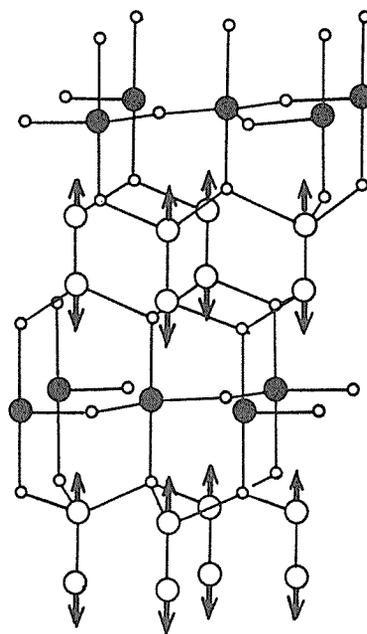


図5.2.1 六方晶系CuS(コペリン)の結晶構造。●：2cサイトの硫黄原子，○(大)：4eサイトの硫黄原子，○(小)：銅原子。矢印はラマン活性S-S伸縮振動モード(A<sub>1g</sub>)における原子変位を示す。

## 5.2 Cu(S,Se) 固溶体の陰イオン分布と相転移

3章5節で述べたように、CuS-CuSe系においては、CuS(コペリン)型構造の固溶体CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>がx=0からx=1の組成領域で存在する。CuSの高温型は六方晶系の構造(空間群:P6<sub>3</sub>/mmc)であるが、硫黄原子の占めるサイトには、図5.2.1に示したように2種類ある。第1のサイトは、c面上の3個の銅及びc軸にそった2個の銅に配位するもの(空間群P6<sub>3</sub>/mmcの2cサイト)であり、硫黄原子の1/3がこのサイトを占める。第2のサイトは、短い原子間距離のS-S結合(2.071 Å)を形成するもの(空間群P6<sub>3</sub>/mmcの4eサイト)で、硫黄原子の2/3がこのサイトを占める<sup>1)</sup>。X線光電子分光法による研究<sup>2),3),4)</sup>、及び電氣的・磁氣的性質の研究<sup>5),6)</sup>によると、CuSにおける各イオンの価数は、(Cu<sup>1+</sup>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>S<sup>1-</sup>あるいは、(Cu<sup>1+</sup>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>1-</sup>S<sup>2-</sup>(S<sub>2</sub>:4eサイトの硫黄原子の対、S:2cサイトの硫黄原子)であると報告さ

れている。固溶体CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>も同形の構造であるが、この場合においては、セレン原子あるいは硫黄原子のこれら2種類のサイトへの分布に関する知見は、その物性の解明等のために基本的な情報と考えられる。

CuSは室温では、前述したような結晶構造を有するが、55Kで2次の相転移により、斜方晶系の結晶構造になる<sup>1)</sup>。また、CuSeは390Kと320Kに相転移点があり、結晶構造が変わるとされている<sup>7)</sup>。固溶体CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>の両端の組成の化合物においてこのような相転移が見られることから、中間組成の化合物においても相転移が存在することが予想される。

本節においては、固溶体CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>における陰イオン分布及び相転移について、ラマン散乱測定による研究結果を報告する。ラマン散乱の測定は固溶体の組成をCuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>と表示したとき、x=0.00, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67, 0.83, 及び1.00の組成の7種類の試料について行った。これらの試料の合成については、3章5節において述べた通りである。

5.2.1 CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> のラマン活性モード

固溶体のラマンスペクトルの解析のため、まず、CuS 及び CuSe のラマンスペクトルを解析する必要がある。前述したように CuS は、55K 以上では六方晶系の結晶構造 ( $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ ) を有し、基本単位胞には12個の原子 ( $6(\text{CuS})$ ) が含まれ、ラマン活性モードは  $2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}$  の8個である ( $3A_{2u} + 3E_{1u}$  が赤外活性モード、 $4B_{2g} + 2B_{1u} + 2E_{2u}$  が不活性モード)。図5.2.1に示したように、CuS には比較的短い原子間距離の S-S 対が存在するが、これを  $S_2$  イオンと考えると、基本単位胞に2個の  $S_2$  イオンが存在し、この  $S_2$  の S-S 伸縮振動はラマン活性な  $A_{1g}$  モードと不活性な  $B_{2g}$  モードの2個になる。55K 以下では CuS の結晶構造は斜方晶系 (空間群:  $Cmcm(D_{2h}^{17})$ ) になるが、基本単位胞の大きさは変わらず、 $6A_g + 4B_{1g} + 2B_{2g} + 6B_{3g}$  の18個のモードがラマン活性になる ( $5B_{1u} + 5B_{2u} + 3B_{3u}$  が赤外活性モード、 $2A_u$  が不活性モード)。前述した  $S_2$  イオンは低温相でも存在し、S-S 伸縮振動は  $A_g$  と  $B_{3g}$  の規約表現に属する2個となり、いずれのモードもラマン活性になる。CuSe は390K 以上では CuS の高温相と同じ六方晶系の構造、390K と320K の間では CuS の低

温相と同じ斜方晶系の構造、320K 以下では六方晶系の超構造をとるとされているが詳細は不明である<sup>7)</sup>。

図5.2.2に示したように、300K 及び80K で測定した CuS のラマンスペクトルには、 $500\text{cm}^{-1}$  以下の振動数領域に7個のピークが観測される。これらのうち300K で  $475\text{cm}^{-1}$  に観測される強いピークが  $4e$  サイトの  $S_2$  イオンの S-S 伸縮振動によるものであると考えられる。このような  $S_2$  イオンは黄鉄鉱型構造の硫化物にもみられるが、それらの S-S 伸縮振動数は、 $\text{MnS}_2$  で  $489\text{cm}^{-1}$  (原子間距離:  $d(\text{S-S}) = 2.09 \text{ \AA}$ )、 $\text{NiS}_2$  で  $480\text{cm}^{-1}$  (原子間距離:  $d(\text{S-S}) = 2.06 \text{ \AA}$ ) と報告されている<sup>8)</sup>。CuS では、 $S_2$  イオンの硫黄原子間距離は、 $d(\text{S-S}) = 2.071 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup> であり、その S-S 伸縮振動数  $475\text{cm}^{-1}$  は、黄鉄鉱型硫化物の結果とよく対応している。図5.2.2に見られるように、300K の CuS のスペクトルに観測される  $475$ ,  $267$ ,  $142$ ,  $65$  及び  $62\text{cm}^{-1}$  のピークは、80K では  $5\text{cm}^{-1}$  以内の高振動数シフトを示すのに対し、300K で  $19\text{cm}^{-1}$  に観測されるピークは、80K では大きな低振動数シフトを示しピーク振動数は  $10\text{cm}^{-1}$  になる。これは、このピークが CuS の相転移に関係し、転移点が近づくにつれて、ソフト

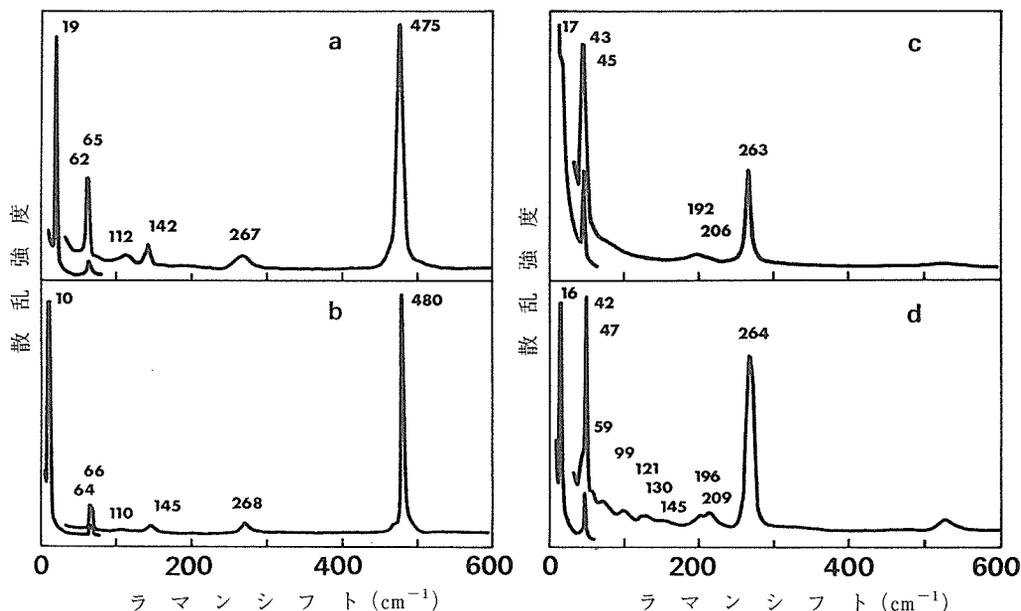


図5.2.2 CuS 及び CuSe のラマンスペクトル。a: CuS (300K), b: CuS (80K), c: CuSe (300K), d: CuSe (80K)。

化しているためと考えることが出来る。

CuSeの300Kのスペクトルには約6個のピークが $300\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に観測される(図5.2.2)。このうち $263\text{cm}^{-1}$ のピークが $\text{Se}_2$ イオンのSe-Se伸縮振動によるものと考えられる。黄鉄鉱型セレン化物のSe-Se伸縮振動数は、 $\text{CuSe}_2$ <sup>9)</sup>で $260\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{MnSe}_2$ <sup>10)</sup>で $267\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{RuSe}_2$ <sup>11)</sup>で $233\text{cm}^{-1}$ であり、CuSeの結果とよく対応している。前述したように、CuSeは300Kでは六方晶系の超構造をとるとされているが<sup>7)</sup>、300Kで測定したラマンスペクトルには、六方晶系からの対称性の低下によるピークの分裂は見られない。これに対し80Kのスペクトルでは、図5.2.2に見られるように、 $264\text{cm}^{-1}$ のSe-Se伸縮振動によるピークの幅が広くなるとともに、 $250\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数領域に約10個のピークが観測され、六方晶系のコペリン型の構造から、より低対称の構造になっていることが予想される。CuSeにおいても、300Kで $17\text{cm}^{-1}$ に強いピークが観測されるが、このピークの振動数はCuSの場合とは異なり、80Kでも大きなシフトは見られない。

ラマンスペクトルの測定は多結晶試料について行っているため、観測された全てのピークを帰属することは難しいが、7個の力の定数を用いた簡単なモデルによるラマン活性モードの計算値と実測値を対応させたものをCuSについては表5.2.1、CuSeについては表5.2.2に示す。図5.2.1にこの計算結果に基づくS-S伸縮振動のモードを図示した。

$\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ について、ラマンスペクトルの実測値を組成に対してプロットしたものが図5.2.3である。中間組成のものについては、 $400\text{cm}^{-1}$ から $350\text{cm}^{-1}$ の振動数領域に4eサイトの一方に硫黄原子、他方にセレン原子が入ったS-Se伸縮振動によるピークが見られる。ほとんどのモードの振動数は、組成に対して単調に変化しているが、最低振動数のピークの変化は、これらとは異なっている。右側の図は低振動数部の拡大図であるが、300Kと80Kのデータの組成依存性はまったく異なり、温度による振動数の変化も大きい。この結果は、中間組成の固溶体についてもCuSに見られるような相転移が存在し、それにとまらうラマン活性モードのソフト化が観測されることによるものと考えられる。

表5.2.1 CuSのラマン活性格子振動数( $\text{cm}^{-1}$ )の実測値、計算値と力の定数

実測値		計算値		
300K	80K	$A_{1g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$
475	480	476		
267	268		266	289
142	145	142		251
112	~110	(2nd order)		
65	66			67
62	64		59	
20	11			21

力の定数 ( $\times 10^2 \text{ N/m}$ )				
1.K(S-S)	1.880	5.H(CuSCu)	0.040	
2.K(Cu-S)	0.450	6.p(CuS,CuS)	0.080	
3.H(SCuS)	0.070	7.l(CuSCu,CuSCu)	0.030	
4.H(SSCu)	0.006			

表5.2.2 CuSeのラマン活性格子振動数( $\text{cm}^{-1}$ )の実測値、計算値と力の定数

実測値		計算値		
300K	80K	$A_{1g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$
263	264	263		
206	209			201
192	196		193	
	145			158
	130			
	121	123		
	99			
	59			
47	47			47
43	42		43	
17	16			16

力の定数 ( $\times 10^2 \text{ N/m}$ )				
1.K(Se-Se)	1.370	5.H(CuSeCu)	0.022	
2.K(Cu-Se)	0.320	6.p(CuSe,CuSe)	0.080	
3.H(SeCuSe)	0.070	7.l(CuSeCu,CuSeCu)	0.029	
4.H(SeSeCu)	0.006			

### 5.2.2 $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ の陰イオン分布

図5.2.4に $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ のラマンスペクトルを $550\text{cm}^{-1}$ から $200\text{cm}^{-1}$ の振動数領域について示した。この領域は4eサイトに入った硫黄あるいは

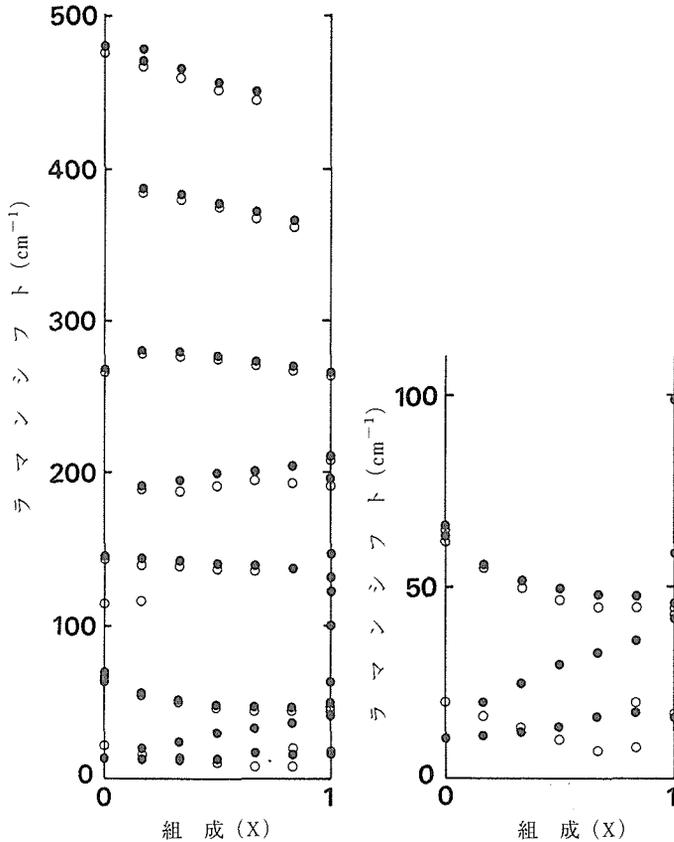


図5.2.3  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ の実測ラマン振動数( $\text{cm}^{-1}$ )の組成(x)依存性。○：300K，●：80K。

セレン原子によるS-S，S-SeあるいはSe-Se伸縮振動によるピークが観測される領域であり，それぞれのピークの強度から硫黄あるいはセレン原子の4eサイトの占有に関する知見が得られると考えられる。図5.2.4に示されたピークのうち，図中Aで示されるものはS-S伸縮振動によるもので，セレン含量の増加とともに，強度は減少する。Bで示されるものはS-Se伸縮振動によるもので，中間組成の固溶体についてのみ観測され，セレン含量の増加とともに強度は減少する。Cで示されるものは，Se-Se伸縮振動によるもので，セレン含量の増加とともに強度を増す。 $\text{CuS}$ にも $260\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが見られるが，これはカルコゲン-カルコゲン伸縮振動には関係しないモードによるものであり，非常に弱いため以下の議論では無視できるものと考えられる。この図に見られるように， $\text{CuSe}_{0.83}\text{Se}_{0.17}$ (b)のスペクトルでは，S-S伸縮振動による強いピークのほかに，S-Se伸

縮振動によるピークが強く観測され，Se-Se伸縮振動によるピークもはっきりと観測されている。これに対し，この固溶体とは硫黄とセレンの含量が逆の関係にある $\text{CuS}_{0.17}\text{Se}_{0.83}$ (f)では，Se-Se伸縮振動によるピークは強く観測されるが，S-Se伸縮振動によるピークは非常に弱く，S-S伸縮振動によるピークは観測されない。また， $\text{CuS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ (d)のスペクトルでは，Se-Se伸縮振動によるピークは，S-S伸縮振動によるピークより強く観測されている。これらの結果から，セレン原子は硫黄原子より優先的にカルコゲン-カルコゲン対のサイト(4e)を占有すると思われる。

硫黄原子とセレン原子の4e及び2cサイトへの分布をより定量的に調べるため，S-S，S-Se及びSe-Se伸縮振動によるピークの強度比が $\text{S}_2$ ， $\text{SSe}$ 及び $\text{Se}_2$ イオンの存在比に対応しているとして計算した結果を図5.2.5に示した。この結果によれば，セレン原子は4eサイトをほとんど完全に優

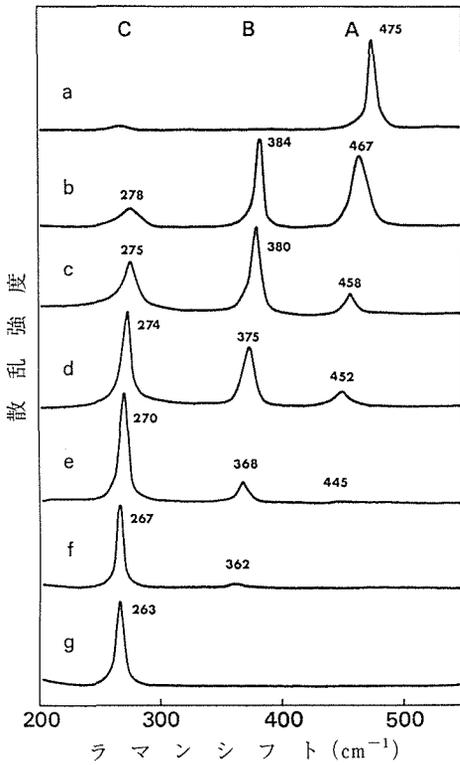


図5.2.4  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  のラマンスペクトル ( $550 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  の振動数領域)。a :  $x=0.00$ , b :  $x=0.17$ , c :  $x=0.33$ , d :  $x=0.50$ , e :  $x=0.67$ , f :  $x=0.83$ , g :  $x=1.00$ 。A, B 及び C はそれぞれ, S-S, S-Se 及び Se-Se 伸縮振動によるピークを示す。

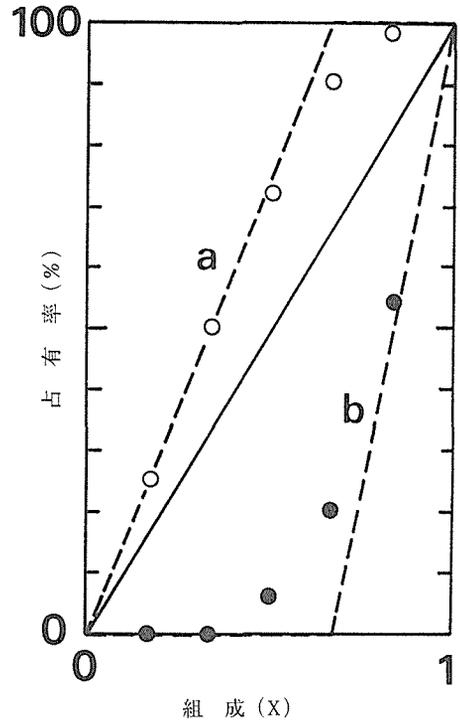


図5.2.5  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  におけるセレン原子の4e及び2cサイトの占有率の組成(x)依存性。○及び●はそれぞれ4e及び2cサイトの占有率を示す。実線はセレン原子及び硫黄原子が全くランダムに分布した場合におけるセレン原子の4e及び2cサイトの占有率の組成依存性。破線a及びbはそれぞれセレン原子が4eサイトを完全に優先占有する場合におけるセレン原子の4e及び2cサイトの占有率の組成依存性を示す。

先占有すると考えられる。

### 5.2.3 $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ の相転移

5.2.1において述べたように、中間組成の化合物においてもCuSの場合と同様な相転移が存在すると考えられる。それを確認するために、ラマンスペクトルの温度変化測定を行った。固溶体  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  のラマンスペクトルには  $20 \text{ cm}^{-1}$  以下の振動数領域に、図5.2.6に見られるようにならかなり強いピークが観測されるが、これらのピーク振動数を温度に対してプロットすると、図5.2.7に示したようになり、CuSeの場合をのぞいて、通常とは異なった温度依存性を示している。この図に示されているように、CuSについては、ピークは低温になるにつれて低振動数側にシフトする。前述したように、CuSは高温相の六方晶系の結晶構造から低温相の斜方晶系の結晶構造へ55Kで転移

するとされており<sup>1)</sup>、ホール係数、比熱等もこの温度でわずかに不連続的な変化を示すことが報告されている<sup>6), 12)</sup>。この相転移における構造の変化は本質的にCuとS(2cサイト)で形成されるBN的な層が  $\text{S}_2$  イオンを含む層に対して相対的にシフトすることによって起きている。図5.2.8に高温相から低温相への転移における原子の変位を近似的に示したが、これは六方晶系CuSの  $E_{2g}$  ラマン活性モードに対応している。この相転移は二次であり、転移点の上下で基本単位胞の大きさは変わらない<sup>1)</sup>。したがって、ブリルアンゾーン中心のフォノンモードが、転移点近くでソフト化することは、予想されることである。すなわち、転移点に近づくにつれて低振動数にシフトするピークは、図5.2.8に示した変位に近い振動型の  $E_{2g}$  モードに

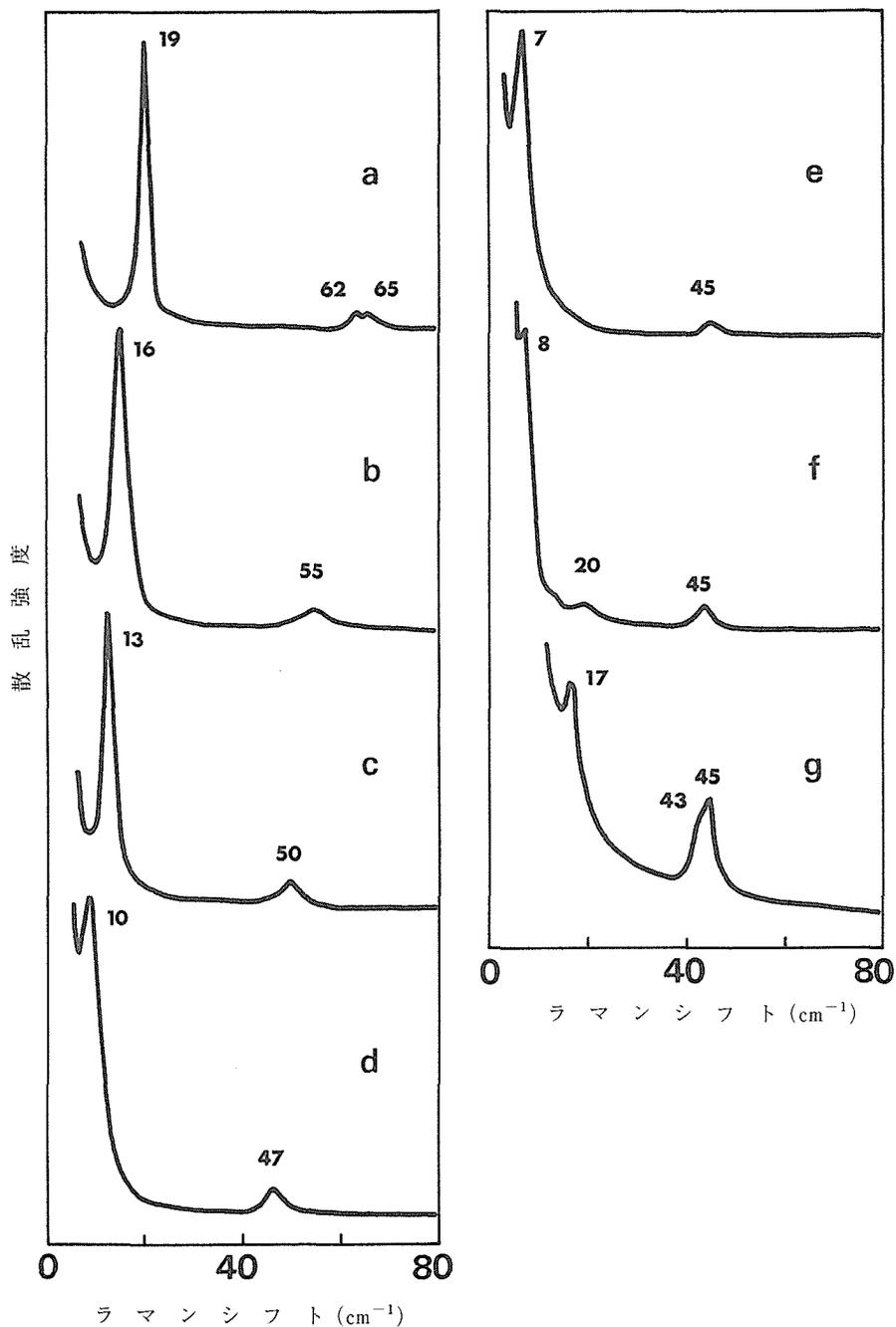


図5.2.6  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  のラマンスペクトル ( $80\text{ cm}^{-1}$  以下の振動数領域,  $300\text{K}$ )。a:  $x=0.00$ , b:  $x=0.17$ , c:  $x=0.33$ , d:  $x=0.50$ , e:  $x=0.67$ , f:  $x=0.83$ , g:  $x=1.00$ 。

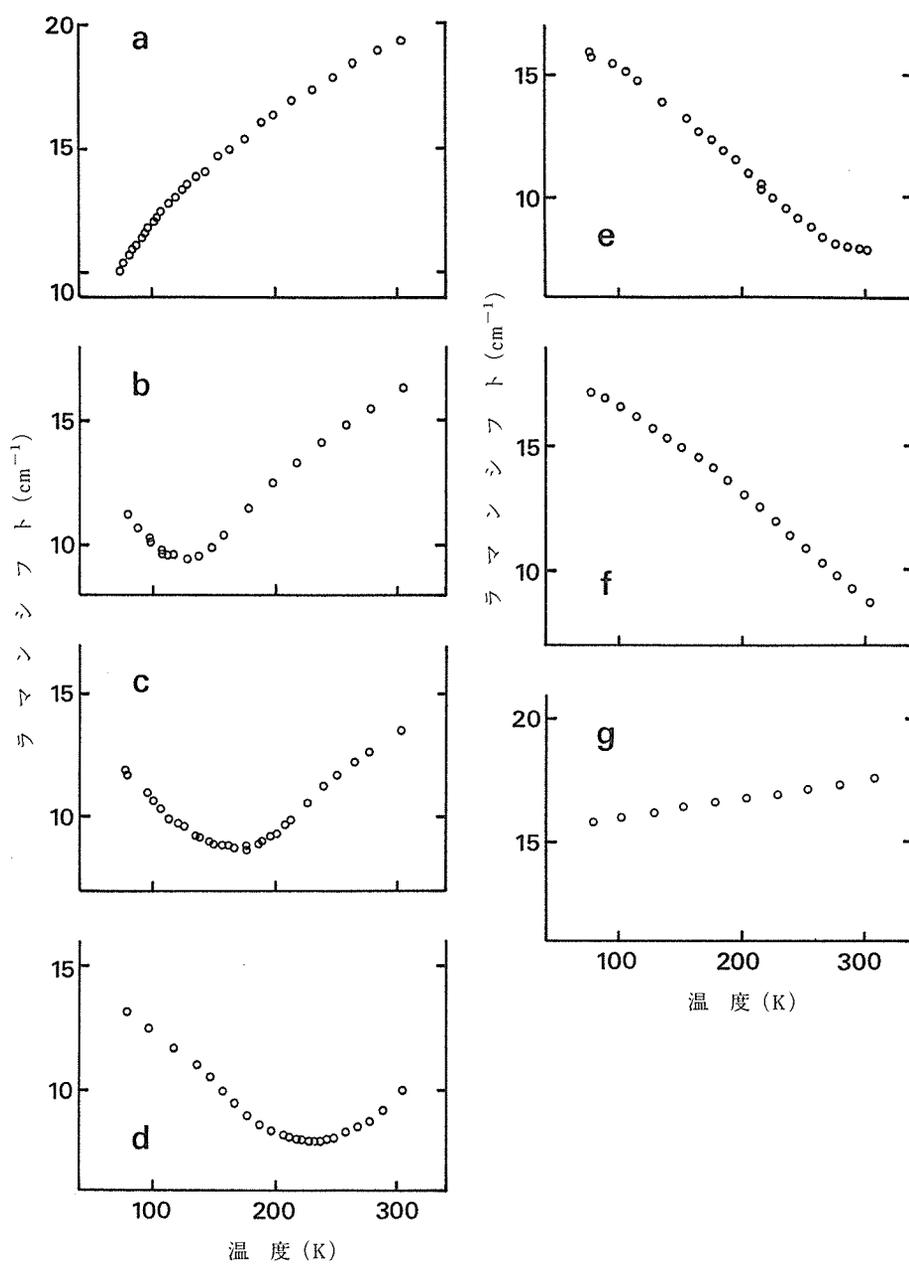


図5.2.7  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  の最低振動数ラマン活性モードの実測値の温度依存性。a:  $x=0.00$ , b:  $x=0.17$ , c:  $x=0.33$ , d:  $x=0.50$ , e:  $x=0.67$ , f:  $x=0.83$ , g:  $x=1.00$ 。

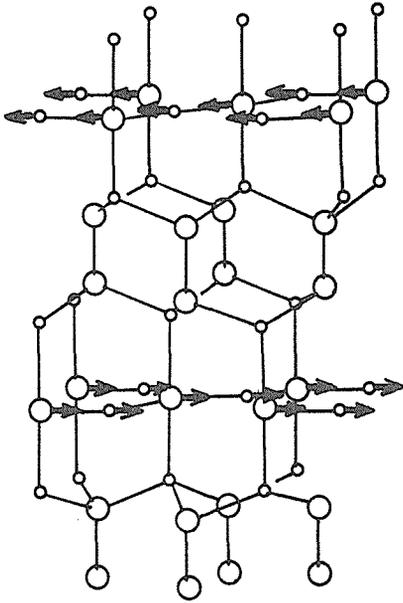


図5.2.8 CuSの相転移(55K)における高温相から低温相への構造変化にともなう原子の変位。  
○(大)：硫黄原子，○(小)：銅原子。

よるものであり、相転移点においてこのモードがソフト化するものと考えられる。低温相の斜方晶系においては、相転移点での原子変位に対応するモードは、 $A_g$ あるいは $B_{1g}$ モードでいずれもラマン活性になる。

図5.2.7に示したように、固溶体 $CuS_{1-x}Se_x$ のスペクトルのうち、 $x=0.17$ (b)、 $0.33$ (c)及び $0.50$ (d)の組成については、振動数が極小を示す温度が、室温から液体窒素温度の温度領域に存在する。この結果は、これらの固溶体についても、CuSの場合と同様な相転移があることを示していると考えられ、振動数が極小を示す温度が転移温度に対応するとすれば、その温度は、 $x=0.17$ 、 $0.33$ 及び $0.50$ の組成の固溶体に対し、それぞれ $125K$ 、 $170K$ 及び $230K$ になる。 $x=0.67$ (e)及び $x=0.83$ (f)のスペクトルでは、温度の上昇につれて振動数の低下が観測され、転移点は $300K$ 以上

であると予測される。以上の結果から固溶体 $CuS_{1-x}Se_x$ の相転移温度は、セレン含量の増加とともに上昇すると考えられる。これらの固溶体の相転移については、現在X線回折による研究も行っているが、 $x=0.33$ の試料については転移点が $180K$ という結果がでており、前述のラマン散乱の結果とほぼ対応している。CuSeについては、図5.2.7に示されている温度範囲では、最低振動数ラマン活性モードの、温度による振動数の変化は大きくない。CuSeは室温では六方晶系の超構造で $320K$ 以上で斜方晶系の構造に転移するが、これは、一次の相転移とされており<sup>7)</sup>、ラマン活性モードのソフト化をとみなさないためと考えられる。

## 参考文献

- 1) H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer and A. Simon, *Z. Krist.* **184**, 111 (1988).
- 2) I. Nakai, Y. Sugitani, K. Nagashima and Y. Niwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 789 (1978).
- 3) D. L. Perry and J. A. Taylor, *J. Mat. Sci. Lett.* **5**, 384 (1986).
- 4) J. C. W. Folmer and F. Jellinek, *J. Less-Common Metals.* **76**, 153 (1980).
- 5) K. Okamoto, S. Kawai and R. Kiriya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 718 (1969).
- 6) H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, *J. Solid State Chem.* **91**, 306 (1991).
- 7) A. L. N. Stevels and F. Jellinek, *Recueil* **111**, 273 (1971).
- 8) C. Sourisseau, R. Cavagnat and M. Fouassier, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 537 (1991).
- 9) E. Anastassakis, *Solid State Commun.* **13**, 1297 (1973).
- 10) B. Müller and H. D. Lutz, *Solid State Commun.* **78**, 469 (1991).
- 11) B. Müller and H. D. Lutz, *Phys. Chem. Minerals* **17**, 716 (1991).
- 12) E. F. Westrum, Jr., S. Stølen and F. Grønvold, *J. Chem. Thermodynamics* **19**, 1199 (1987).

## 6. 電氣的・磁氣的性質に関する研究

### 6.1 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>S, Ta<sub>6</sub>S の電磁氣的性質<sup>1)</sup>

#### 6.1.1 はじめに

二元系 Ta 硫化物の中で、金属豊富側の化合物である Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>S, Ta<sub>6</sub>S は一連の類似な結晶構造を示す(新物質 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>2)</sup>の結晶構造は2.1を参照)。その特徴は、イ)ほぼ五角形をなす Ta 原子の面が互いに反対称に向き合い、その体心の位置を Ta が占める金属多面体が、五角形面の垂直方向に互に入り組み無限に積み重なった Ta 柱が並立していること、ロ)Ta 柱と Ta 柱との間の隙間に組成に応じた数の硫黄原子が占めていること、ハ)Ta 柱と Ta 柱とは Ta 原子間の直接的な金属結合と硫黄原子を介した間接的な結合とにより結ばれていること、ニ)硫黄含量と共に直接的な金属結合の数が減少し、硫黄原子を介した間接的な結合の数の増大がみられること等にある。このような系統的結合の変化に対応して、これら物質の電氣的性質がどのように変化するか興味のあるところだが、物性データの報告はなされていなかった。従って、物性の知見を得て、それらの結果をバンド計算による予測と対応づけたいと考えた。幸い、Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>と Ta<sub>2</sub>S について、定性的な電子構造の計算が最近報告され、物性測定の結果と比較することが出来た<sup>1), 3)</sup>。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の組成が不定比と定比のどちらなのかは、後述するようにこの物質の物性を検討する上で重要である。和田等が報告している組成範囲は Ta<sub>3</sub>S<sub>1.72</sub>~Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub>であるが<sup>2)</sup>、Kim 等は Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の定比化合物として報告している<sup>3)</sup>

#### 6.1.2 実験方法

適当量の Ta と TaS<sub>2</sub>を混合、円板に圧縮成形し、真空石英封入管の中にアルミナルツボに入れて、1200~1300℃で加熱して反応させた。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の混合比は Ta : S = 3 : 1.8, Ta<sub>2</sub>S は Ta : S = 2.5 : 1 と Ta : S = 2 : 1 の二種類(それぞれ試料 A 及び B と呼ぶ)、Ta<sub>6</sub>S は Ta : S = 6 : 1 であった。Ta<sub>6</sub>S はその後、高周波炉を用いて1700℃で10分

間、アルゴン雰囲気中で加熱して、反応を促進させた。Ta<sub>2</sub>S は同じく、1600℃で5分間加熱した。粉末 X 線回折実験の結果によれば、Ta<sub>2</sub>S の試料 B のみ少量の 2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> が不純物として観測された。TaS<sub>2</sub>の単結晶を標準試料とした EPMA 分析によれば、Ta<sub>6</sub>S および Ta<sub>2</sub>S の結晶粒の組成は、それぞれ Ta<sub>6</sub>S<sub>0.94</sub>と Ta<sub>2</sub>S<sub>0.95</sub>であった。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の場合は結晶粒が小さい(最大10 μm)こともあって、Ta<sub>3</sub>S<sub>1.84</sub>から Ta<sub>3</sub>S<sub>1.98</sub>の間に広がっており、不定比性等の組成範囲について問題を残した。電氣的測定のために、試料は厚み0.2mm 長さ8mm、幅2mm 程度の短冊形に切断研磨した。電気抵抗、磁気抵抗、ホール効果測定は直流四端子法で、磁化率測定はファラデー型磁力計で行った。

#### 6.1.3 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の電磁氣的性質

電気抵抗は単純な金属的な温度依存性を示すが、ホール係数の温度依存性は特異な性質を暗示する(図6.1.1)。ホール係数は、およそ180K 以上で  $-12 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  の負の値であるが、およそ55K 以下で正の値を示す。もし単バンドであると仮定すると、室温の値から電子のキャリア密度は Ta 当たり0.017個となる。もし正孔が電子と共存しているとすると、更に上記の値より小さくなる

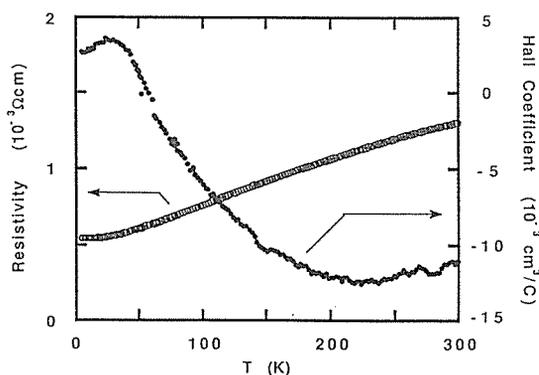


図6.1.1 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の電気抵抗の温度依存性、及び0.96Tの磁場で測定されたホール係数の温度依存性。

であろう。金属的な電気伝導と併せて考えれば、 $Ta_3S_2$ は半金属であろうと推測される。図6.1.2にいくつかの温度におけるホール係数の磁場依存性を示す。横軸のスケールは磁場の二乗である。ホール係数は定数ではなく、ほぼ磁場の二乗で減少する。その減少の程度は低温になるほど大きく、室

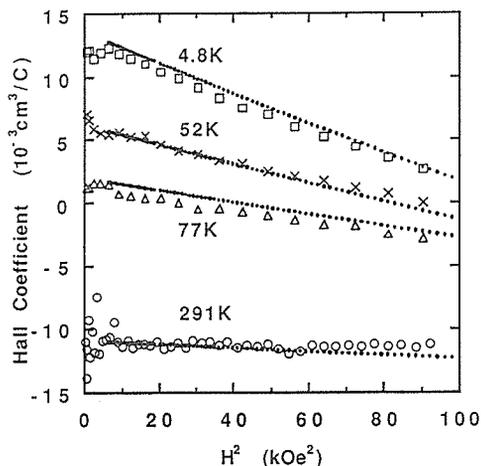


図6.1.2  $Ta_3S_2$ のいくつかの温度におけるホール係数の磁場依存性。破線はホール係数の計算値。横軸は磁場の二乗で表されている。

温ではほぼ一定となる。次に、磁気抵抗の温度依存性を図6.1.3に示す。磁気抵抗は小さいながらも室温付近まで観測される。これはビスマスなどの半金属の特徴であって、通常の金属と異なる。即ち、フェルミ面が極端に小さいために、フェルミ面上の伝導キャリアが格子振動によって散乱される際、散乱に寄与できる格子振動の波数が制限され、そのため散乱を受けにくいことから生じていると思われる。いくつかの温度における磁気抵抗の磁場依存性を図6.1.4に示す。磁気抵抗は、ほぼ磁場の二乗に比例して増大するが、温度と共にその傾向は弱まる。図6.1.5に $Ta_3S_2$ の磁化率を他の物質のそれと共に示す。 $Ta_3S_2$ はパウリ常磁性体であり、低温でのキュリーワイス的な立ち上がりは、6.1.4で述べるように、極少量の $2s-Ta_{1+x}S_2$ の混入によるものであろう。

$Ta_3S_2$ の電流磁気効果の結果をまとめると、1) ホール効果は正孔と電子の二種類のキャリアがあり、その数は $0.02/Ta$ 以下である。2) 磁気抵抗は高温まで観測される。3) ホール係数や磁気抵抗の磁場依存性が顕著である。3)についても、キャリアの数が通常の金属に比べて極端に小さい

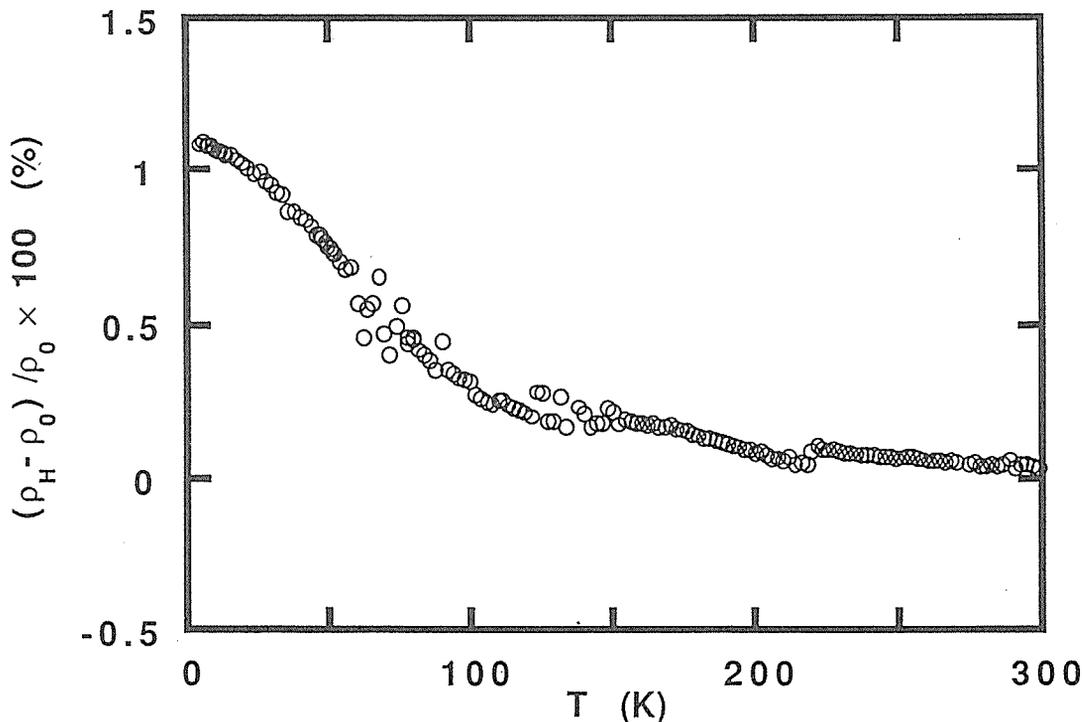


図6.1.3  $Ta_3S_2$ の磁気抵抗の温度依存性。測定磁場で $0.96T$ 。

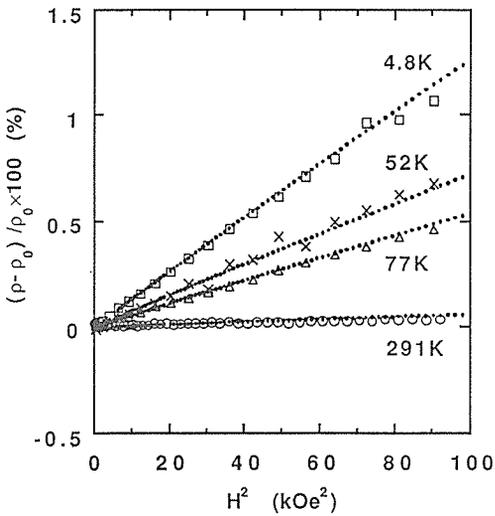


図6.1.4 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>のいくつかの温度における磁気抵抗の磁場依存性。破線は磁気抵抗の計算値。横軸は磁場の二乗で表されている。

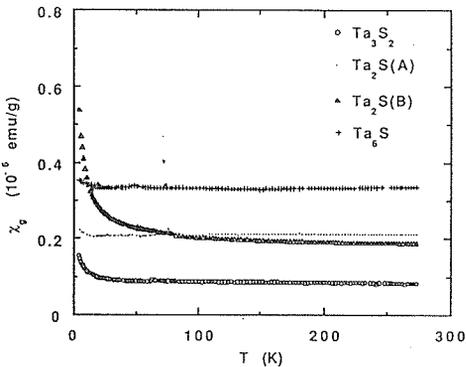


図6.1.5 Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>S(A), Ta<sub>2</sub>S(B)及びTa<sub>6</sub>Sの磁化率の温度依存性。

ここで、 $\sigma_1$ と $\sigma_2$ はそれぞれ正孔と電子の伝導度、 $\alpha$ は $\sigma_1/\sigma_0$ で、正孔伝導の寄与率を表す。 $m_1$ と $m_2$ はそれぞれ $qn_1$ と $qn_2$ で、 $q$ は電子の電荷の絶対値、 $n_1$ 、 $n_2$ は正孔と電子キャリア密度。定数Aは $10^{-16}(m_1-m_2)/(m_1m_2)^2\alpha^2(1-\alpha)^2$ に等しい。図6.1.2と図6.1.4のデータがそれぞれ式(2)と(3)とのどちらにも良く合うように、最小二乗法で $\alpha$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ を決め、その結果を表6.1.1に示す。また、それらの値を用いてホール係数と磁気抵抗の計算された値を図6.1.2及び図6.1.4の破線で示した。いずれも実験値を良く再現している。77K以下では、正孔と電子の数はほぼ一定で、平均値をとれば $n_1 = 7.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (正孔の数)と $n_2 = 3.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (電子の数)となる。表から分かるように、正孔のホール移動度はあまり温度によらず、77Kでも大きな値を保っている。これは格子振動による散乱を受けにくいことを表している。通常の純粋な半金属では、価電子帯と伝導帯の僅かな重なりのため、等しい数の正孔と電子のキャリアが存在するが、この場合には等しくない結果となっている。これはおそらく硫黄の欠損等のドナー準位から電子が伝導帯へ供与されているためであろう。いずれにせよ、Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>は半金属であると結論され、これは電子構造の計算予測と良く合っている<sup>3)</sup>。

Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>が半金属とすると、不定比性が物性に及ぼす影響が無視できないであろう。測定した試料の組成は最も硫黄豊富側であるが、もしこの物質が不定比化合物であるとすれば、硫黄不足側の組成ではおそらくn型の金属となると考えられる。現在のところ、高温でルツボとの反応が無視できず、十分な反応時間をかけることが出来ないため、EPMA分析にとって満足できる大きな結晶粒が得

表6.1.1 いくつかの温度における輸送パラメータ。 $\alpha$ は正孔伝導の寄与率( $\sigma_1/\sigma_0$ )。 $n_1$ と $\mu_1$ は正孔のキャリア密度及びホール移動度。 $n_2$ と $\mu_2$ は電子のそれらである。

T (K)	$\alpha$ (%)	$n_1$ ( $10^{17} \text{cm}^{-3}$ )	$n_2$ ( $10^{19} \text{cm}^{-3}$ )	$\mu_1$ ( $10^3 \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )	$\mu_2$
4.8	16.6	8.91	2.41	2.6	0.48
52	11.8	6.17	3.58	2.4	0.31
77	14.3	8.58	3.11	1.8	0.30
291	1.3	0.34	15.0	2.2	0.04

ため、二次の磁場効果が顕著に現れたと推測される。これらは全体として半金属の特徴を示している。ホール係数や磁気抵抗の磁場依存性を定量的に解釈するために、正孔と電子の二種のキャリアの存在を仮定する。その時、伝導度、ホール係数及び磁気抵抗は次の式で表される。

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (1)$$

$$R = \frac{\alpha^2/m_1 - (1-\alpha)^2/m_2 + A\sigma_0^2 H^2}{1 + (m_1 - m_2)A\sigma_0^2 H^2}, \quad (2)$$

$$\frac{(\rho_H - \rho_0)/\rho_0}{(1-\alpha)\sigma_0^2 H^2} = 10^{-16} \frac{\{\alpha/m_1 + (1-\alpha)/m_2\}^2 \alpha}{1 + (m_1 - m_2)A\sigma_0^2 H^2}, \quad (3)$$

られていない。そのため、この物質が定比化合物がどうか、尚問題として残っている。単結晶が得られれば興味あるデータが得られ、フェルミ面の決定も行えるかも知れない。

#### 6.1.4 Ta<sub>6</sub>S と Ta<sub>2</sub>S の電磁氣的性質

Ta<sub>6</sub>S の電気抵抗は金属的ではあるが、弱い温度依存性を示す(図6.1.6)。ホール係数は負であり、約100K 以上で温度と共にやや増大する。磁気抵抗は実験条件の範囲で観測されない。250K で電子のキャリア数を見積ると、Ta 当たり0.45 個となり、Ta<sub>6</sub>S は電子伝導による金属と結論される。

Ta<sub>2</sub>S については、A と B の二種類の試料について電気抵抗及びホール効果の測定を行った。粉末 X 線回折で観測された不純物量の違いにもかかわらず、両者のデータはほとんど一致した。従って、図6.1.7には簡単のため A についてのデータを示した。電気抵抗は金属的であるが、ホール係数は Ta<sub>6</sub>S と対称的に、符号は正で、約100K 以上

で温度と共にやや減少する。250K でのホール係数から正孔のキャリア数を見積ると、Ta 当たり0.17であった。これらから、Ta<sub>2</sub>S は正孔伝導の金属と結論される。磁気抵抗は Ta<sub>6</sub>S と同様、実験条件の範囲で観測されなかった。Ta<sub>6</sub>S と Ta<sub>2</sub>S (A) の磁化率は図6.1.5 に示されるように、温度に依らない。Ta<sub>2</sub>S (B) は、約50K 以下で顕著なキュリーワイス的溫度依存性を示している。この常磁性の寄与は 2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> の常磁性的 Ta 原子に起因していると考えられる。粉末 X 線回折の結果は、磁化率の結果を裏付けている。

Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>S および Ta<sub>6</sub>S の電磁氣的性質を明らかにしてきた。Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub> が半金属であるという結果は、簡単な電子構造の計算予測と一致している<sup>2)</sup>。Ta<sub>2</sub>S が何故正孔伝導であるか、Ta<sub>6</sub>S が何故電子伝導であるかは、バンド計算と対比され、議論する必要があるであろう。特異な結晶構造を持つこれらの物質群の電子構造の計算結果の報告を、今後期待したい。

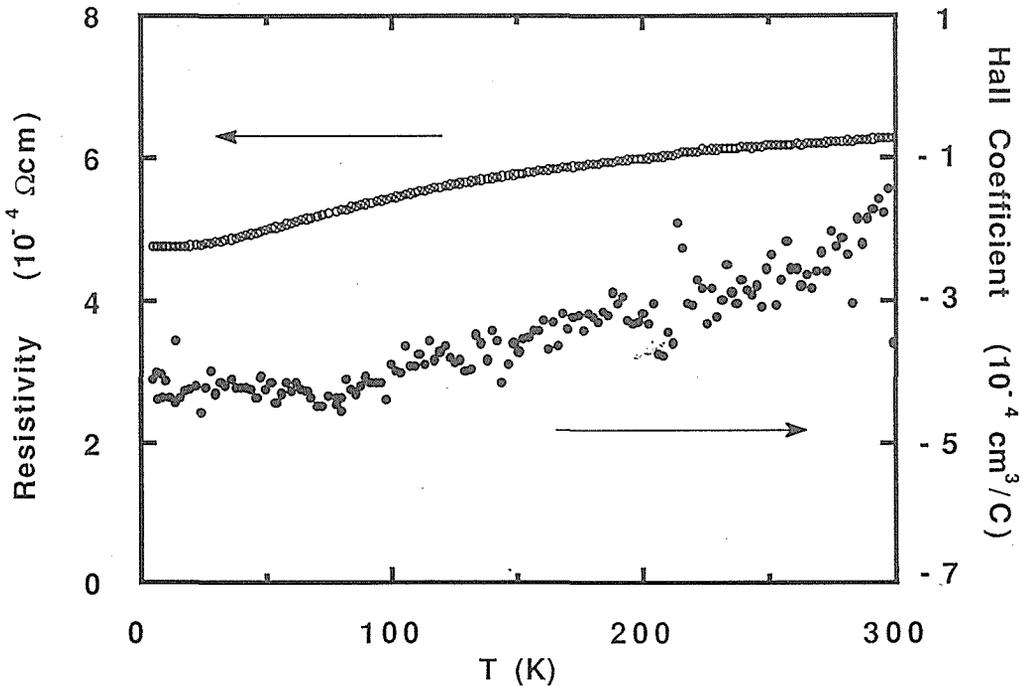


図6.1.6 Ta<sub>6</sub>S の電気抵抗の温度依存性、及び0.96T の磁場で測定されたホール係数の温度依存性。

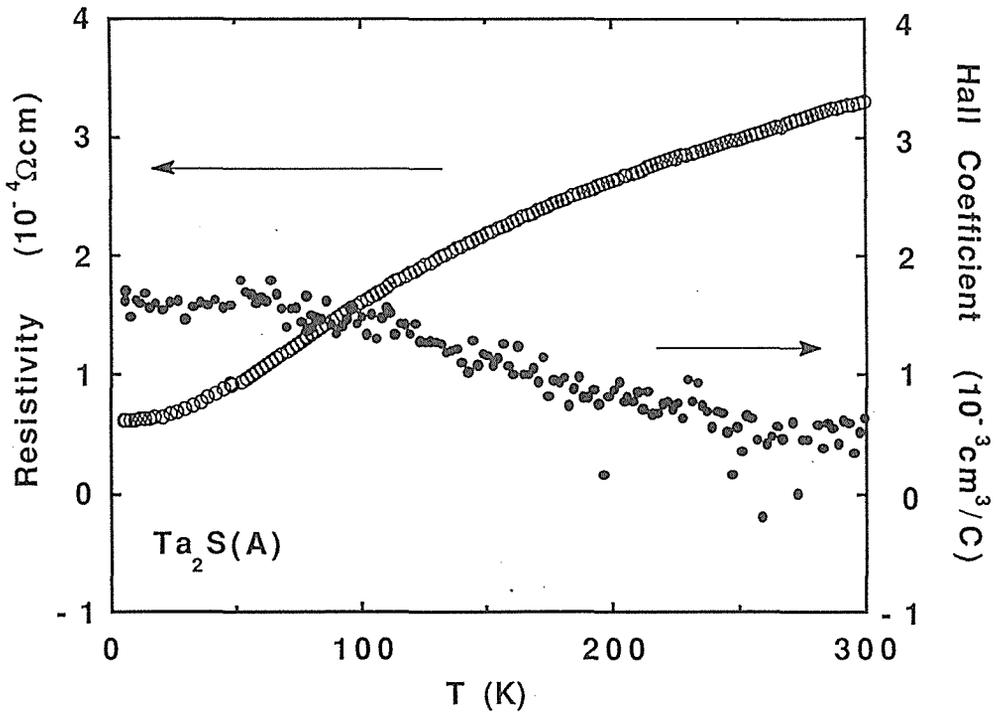


図6.1.7 Ta<sub>2</sub>S(A)の電気抵抗の温度依存性、及び0.96Tの磁場で測定されたホール係数の温度依存性。

参考文献

- 1) H. Nozaki, H. Wada and S. Takekawa, J. Phys. Soc. Japan, **60**, (1991) 3510.
- 2) H. Wada and M. Onoda, Mater. Res. Bull. **24**, (1989) 191.
- 3) S. Kim, K. S. Nanjundaswamy and T. Hughbanks, Inorg. Chem., **30**, (1991) 159.

6.2 BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の超伝導

6.2.1 はじめに

Ba-Ta-S系の相関係・新化合物については3.4節で述べられている。BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>はこの系で発見された新化合物の一つであり、他の化合物と異なり金属的伝導を示す<sup>1)</sup>。結晶構造は複雑な超構造のため、まだ解明されていない。基本格子は六方晶に属する。これとほとんど同じ大きさの基本格子をとるBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の存在も確認されているが、結晶構造は同様の理由で明らかにされていない<sup>2,3)</sup>。この両物質の常伝導状態における電磁気的性質については他の機会に発表することにし、ここではBaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の超伝導等について報告する。

6.2.2 実験方法

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>およびBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の焼結体を切断・研磨して得た短冊状の試料を、4.2K以下の電気抵抗測定に使用した。測定は直流四端子法で行い、測温は校正されたカーボングラス抵抗(Lake Shore社)で行った。交流磁化率測定は両物質とも粉体を用い、試料を充填した外径約4mmの肉薄の石英管に0.2mmφのポリエステル銅線を巻いてコイル系とし、LCRメータによってインダクタンスの変化を検出する方式で行った。温度は校正されたゲルマニウム抵抗(Lake Shore社)で測定した。

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>について、粉体と焼結体の粉末X線回折図形を比較すると、前者の回折線は鋭く結晶性が良いことが分かるが、後者の001以外のピークは幾分幅広くなり、前者に比して結晶性が劣っているように見える。焼結体作製の場合には、二硫化炭素気流中で作成した粉体を、大気中で圧縮成型した後、真空封管した石英管中で焼鈍する。その際の大気中での過程で、水分との反応が若干生じている可能性がある。そのことが焼結体の結晶性等に影響を与えていると考えられる。

### 6.2.3 実験結果

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の電気抵抗の温度依存性を、図6.2.1に示す。BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は約3.3Kで抵抗の減少が始まり、3.1Kで抵抗が観測されなくなる。温度に対するヒステリシスは実験誤差の範囲で無視できる。常伝導の比抵抗の大きさの中間に対応する温度を超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)とすれば、T<sub>c</sub>は3.2Kである。一方、BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の比抵抗は、温度によらず一定であり、1.6K以上では常伝導のままである。

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の交流帯磁率の温度変化を図6.2.2に示す。参考のためにPb粉体のデータも併せて示してある。この場合には、BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の超伝導反磁性磁化は、約2.6K以下で観測される。BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の交流帯磁率は一定であり、電気抵抗の

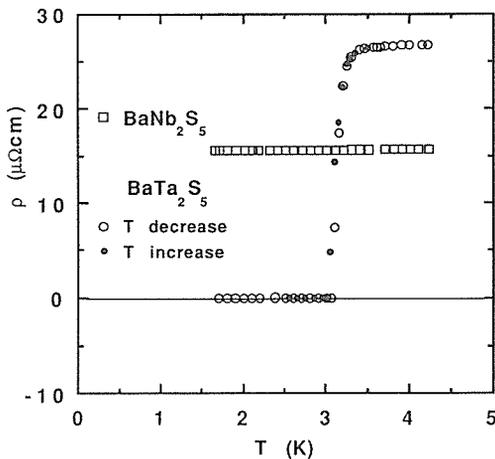


図6.2.1 BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の比抵抗。

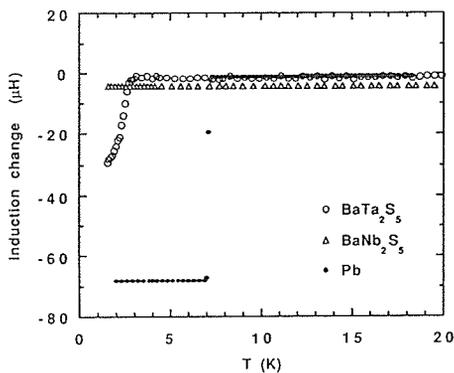


図6.2.2 BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の交流帯磁率。

場合と同じく、1.5K以上では超伝導にならないことが確認される。BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の交流帯磁率の大きさが若干負の値を示しているのは、容器の反磁性を補正する際の誤差から来たものと考えられる。Pbは7.2Kで超伝導転移を示し、文献値とよく一致する<sup>4)</sup>。Pbの超伝導体積分率を100%とすれば、BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の体積分率は1.5Kで約44%となる。

### 6.2.4 考察

BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>がバルクの超伝導体であることは、交流帯磁率の結果から明らかである。電気抵抗で測定した焼結体のT<sub>c</sub>と交流帯磁率で測定した粉体のそれとが大きく異なることは興味深い。CGR及びGeの両抵抗測温素子の液体ヘリウム温度での値は正確であり、このような大きな誤差が、測温誤差から生じたとは考えられない。従って、この差異は試料の質の相違に起因すると考えられる。事実、粉末X線回折の結果は両試料の結晶性の相違を示唆しており、結晶性の劣っている焼結体の方が超伝導転移温度が高いという結果となっている。おそらく、BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は不定比性を持っており、僅かな組成の差異が大きくT<sub>c</sub>の値に影響していると思われる。

BaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の基本格子が、BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のそれと同じと考えられるにもかかわらず、何故超伝導にならないのが問題となる。BaTa<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とBaNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の超構造の相違が、この差異をもたらしているのかもしれない。組成と超伝導あるいは組成と超構造との関係について、今後明らかにする必要があるであろう。现阶段の知見においても、両者の常伝導状態の電磁気的性質が、大きく異なることが観測されており、この相違と超伝導性との関連については、別の機会に議論する予定である。

### 参考文献

- 1) M. Saeki, H. Nozaki and M. Onoda, *Mat. Res.*, **24**, (1989) 851.
- 2) M. Saeki, private communication.
- 3) K. Matsuura, T. Wada, T. Nakamizo, H. Yamauchi and S. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **94**, (1991) 294.
- 4) J. P. Franck and D. L. Martin, *Can. J. Phys.*, **39**, (1961) 1320.

### 6.3 CuSの電気的性質<sup>1)</sup>

#### 6.3.1 はじめに

CuSの銅原子の価数に関連して、最近のX線光電子分光によれば、CuS、Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>Se、CuSe、CuSe<sub>2</sub>及びCuS<sub>2</sub>等のCuは一価とされている。従って、旧くから1.6Kの転移温度を持つ超伝導化合物として知られてきたCuSの伝導はSの3p軌道の正孔によると考えられた<sup>2)</sup>。この点で、ホール効果等でこの物質の伝導機構を明らかにすることは、高温酸化物超伝導体の伝導が酸素の2p軌道の正孔によることとも関連して、興味のあるテーマである。CuSについて電気抵抗、磁化率、比熱の測定の結果はあるが、伝導機構に立ち入った研究は報告されていなかった<sup>3-5)</sup>。

最近、低温でのX線構造解析により、CuSは55Kで六方晶(*P6<sub>3</sub>/mmc*)から斜方晶(*Cmcm*)へ構造相転移を起こすと報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、比熱の僅かなピークを除いて、電気抵抗や磁化率の温度変化になんの兆候も観測されていない<sup>3)</sup>。そこでCuSの電磁氣的性質を調べることとした<sup>1)</sup>。

#### 6.3.2 実験方法

試料の合成は3.5で記載されているが、必要な点を記す。用いた試料は、99.99%の薄く切り出した銅を硫化したもの(試料A)、CuSO<sub>4</sub>を硫化水素中で脱酸素化して得たCuS粉末を、円板状に

圧縮成形した後、再度硫化水素中で焼鈍したもの(試料B)の2種類である。電気的測定のために厚さ約0.2mmの短冊状に切断研磨した。銅の板を硫化する場合には銅の拡散により、内部に中空が出来ることに注意しなければならない。電気抵抗、磁気抵抗及びホール効果の測定は、通常の直流四端子法により、ホール電圧の検出はケースレー社の181型ナノボルトメータを用いた。磁化率測定はSQUID磁力計及びファラデー型磁力計を用いて測定を行った。ここで、執筆者の論文<sup>1)</sup>に掲載したCuSの磁化率の絶対値に間違いがあることを報告し、再測定をした結果をこの節に掲げると共に、お詫びして訂正したい。その原因について若干付言する。論文のデータは、後者の装置を用いて測定した。カーン社の電気天秤(Cahn1000)の天秤部コイルに流れる帰還電流に、電磁石の印加磁場が作用し、小さな磁化率を測定する際に、無視できない影響を与えた結果であった。従って、その影響の分が嵩上されたデータとなっており、温度依存性に影響を与えるものではない。その後、磁気シールド等の改良により、この影響を排除できることを確認した。

#### 6.3.3 実験結果

図6.3.1に試料A及びBの電気抵抗の温度変化を示す。共に金属的であるが、試料Aでは約55Kより、やや急激に抵抗の下降が見られる。この点

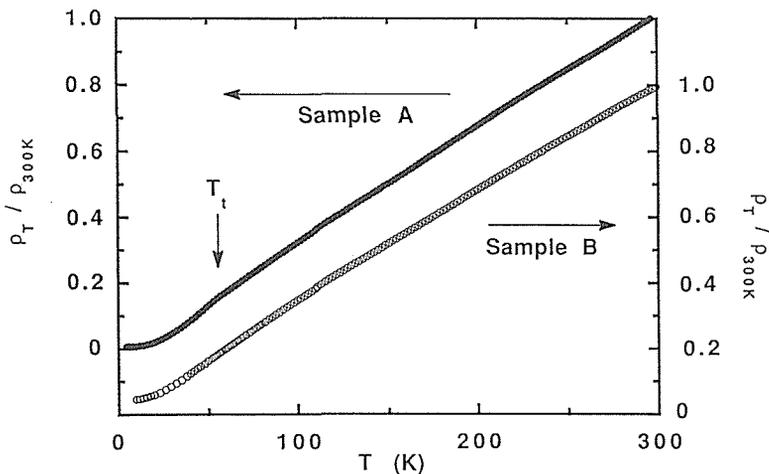


図6.3.1 CuSの試料Aの比抵抗(黒丸)とBのそれ(白丸)の温度依存性。縦軸は、300Kの電気抵抗に対する比で表されている。 $T_t$ は結晶構造の相転移温度<sup>3)</sup>示している。

を明確にするために、抵抗の変化率を図6.3.2に示す。図から明らかなように、試料Aでは約55Kより変化率の上昇が見られ、約50Kで最大となる。一方、試料Bでは変化が定かでない。5Kにおける比抵抗は、Aの場合 $0.6 \mu\Omega\text{cm}$ 、Bの場合 $3 \mu\Omega\text{cm}$ であった。300Kと5Kの比抵抗の比率は前者が177、後者が33である。Aの比抵抗を見ると、CuSは遷移元素硫化物の中でも、とりわけ良い導体であることが分かる。図6.3.3に4.6Kで測定された横磁気抵抗を示す。ここにおいても、AとBとで顕著な相違が見られる。即ち、試料Aの磁

気抵抗は、0.96Tで16%に達する大きな磁気抵抗を示すのに対して、試料Bでは約0.5%と小さい。

CuSのホール係数は正であるが、やや複雑な振る舞いを示す(図6.3.4)。試料Aでは、約58Kで最小をとり、55Kで明瞭な立ち上がりを示す。約10Kでの最大値と約58Kの最小値との比は6.5である。このような特徴は、試料Bでは明瞭でない。試料Aの磁化率の温度依存性を図6.3.5に示す。SQUID磁力計及びファラデー型磁力計によって測定された両者のデータは良く一致している。

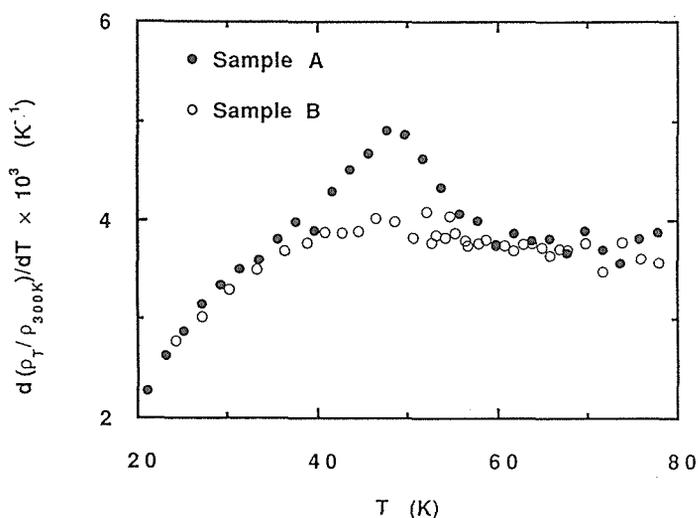


図6.3.2 試料AとBの比抵抗の温度変化率。

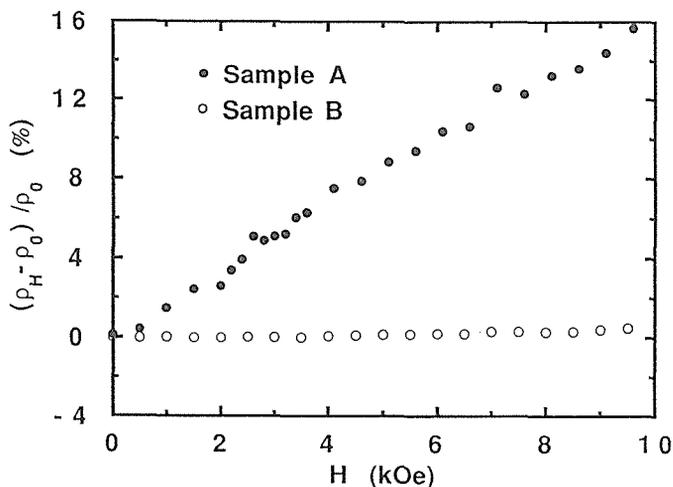


図6.3.3 4.6Kにおける試料AとBの横磁気抵抗。

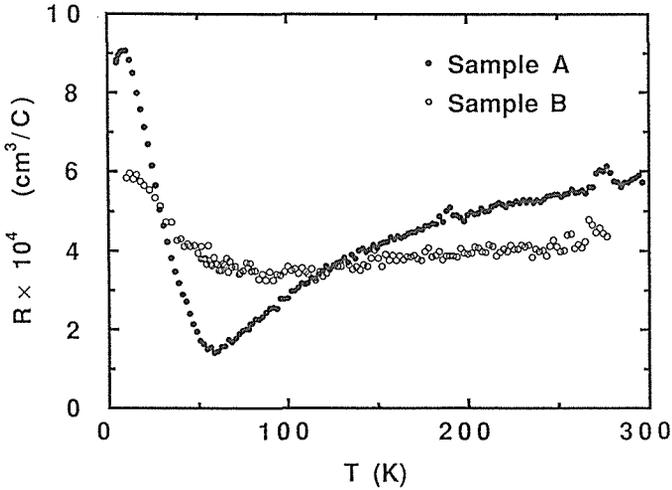


図6.3.4 試料AとBのホール係数の温度依存性。

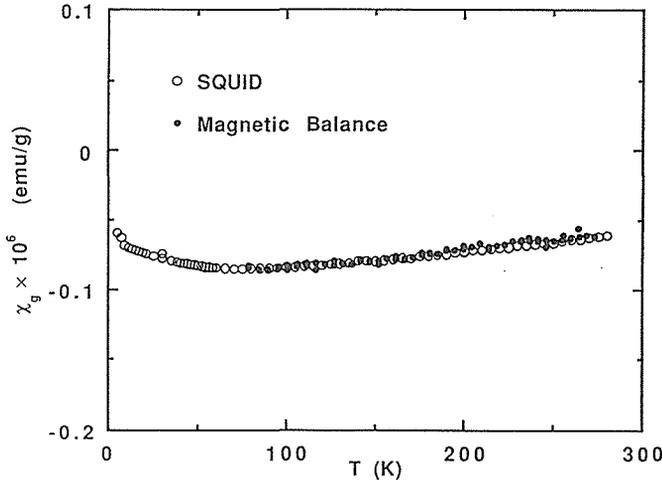


図6.3.5 試料Aの磁化率の温度依存性。

### 6.3.4 実験結果の考察

CuSの試料AとBとでは、その電磁氣的性質に関して大きく異なる。その相違は、粒界の結合状態の相違からくると思われる。銅を硫化する場合、接触していた銅の板が硫化が進むに連れ、互いに結合しあって一体となることがよく見られた。これは、反応の過程で銅原子が良く拡散するためと考えられる。一方、CuSO<sub>4</sub>からCuSの粉体を作製し、それを圧縮・焼鈍した過程では、反応がすでに終了しており、Cuの再拡散が生じにくいと考えられる。そのため、Aでは粒界が良く結合しているが、Bでは粒界が良く結合していない

のであろう。このことは、残留抵抗や磁気抵抗の大きな相違に良く現れている。磁気抵抗の大きさは $(\omega_c \tau)^2$ の程度(ここで、 $\omega_c$ はサイクロトロン振動数、 $\tau$ は緩和時間)と考えられる<sup>6)</sup>。試料Aと試料Bの緩和時間の比は、残留抵抗の比から見積もることができ、これから両者の磁気抵抗の比を推定できる。試料Aの磁気抵抗が0.96Tで16%とすると、これから試料Bの磁気抵抗の大きさは0.6%( $16 \times (\tau_B / \tau_A)^2$ %)と見積もることができ、これは実験値と良く合う。即ち、試料Aの方が純度の良い電子状態を低温で実現しており、より固有の電氣的性質を表している。故に、

以下の議論は主として試料Aのデータについて行うこととする。

約55KでAの比抵抗はやや減少を強め、ホール効果は顕著に増大する。これらの減増は明らかに結晶構造の転移に対応する。電気抵抗の変化は小さいにもかかわらず、何故ホール係数の変化には、この相転移が明瞭に発現するのか、その理由を以下に述べることにする。

磁化率の温度依存性を見ると、構造相転移による変化は何ら観測されない。このことは構造相転移がフェルミ面での状態密度にも、あるいはキャリア密度にもほとんど影響を与えていないことを示している。更に、4.6Kの大きな磁気抵抗は、フェルミ面付近で二つの重なった伝導帯の存在を強く示唆している。そこで、ホール係数の温度依存性を解釈するために、正孔と電子の二つのバンドを仮定してみる。その時、伝導度とホール係数は以下のように表すことが出来る。

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_e + \sigma_h \\ R &= (1/n_h q) \{ \alpha^2 - (n_h/n_e)(1-\alpha)^2 \} \\ \alpha &= \sigma_h / \sigma,\end{aligned}$$

ここで $\sigma_e$ と $\sigma_h$ は電子と正孔の伝導度、 $n_e$ と $n_h$ はそれぞれのキャリア密度、 $q$ は電子の電荷の絶対値である。金属伝導と温度に依存しない磁化率から見て、 $n_e$ と $n_h$ は一定としても良いであろう。それ故、ホール係数の特異な温度依存性は、電子と正孔の移動度の温度変化の相違から生ずることになる。ホール係数は常に正だから、 $\alpha$ の変化出来る範囲は $1 / \{ 1 + (n_e/n_h)^{1/2} \} < \alpha \leq 1$ であり、この範囲で $R$ は0から $1/n_h q$ (最大値)の間を変化する。55K付近で電気抵抗が小さな変化しかしないところから、構造相転移の際の移動度の変化は小さいと推測される。従って、また $\alpha$ の変化も小さいと考えられる。今、 $n_e \ll n_h$ を仮定すれば、 $\alpha$ は1より僅かに小さい値から1までの狭い範囲のみ変化できるのみである。しかし、この僅かな $\alpha$ の変化が、 $R$ をして正の小さな値から最大値である $1/n_h q$ まで急激に変化させることになる。これは、試料Aのホール係数の約55K以下での振る舞いと一致している。およそ60K以上では、ホール係数は温度の下降と共に徐々に減少するが、これは $\alpha$ のごく僅かな減少によって説明できる。即ち、温度の降下による電子の移動度の増大

が、正孔のそれよりもやや大きいことを意味する。このようにしてホール係数の温度依存性は、 $n_e \ll n_h$ 、即ち、 $\alpha \approx 1$ になる仮定によって良く説明できる。CuSがp型の金属と言うこの結論は、XPSの結果とも矛盾しない。

これまでの議論に従えば、55K以下の構造転移の影響は、正孔伝導への格子振動による散乱機構に主として現れているように見える。また、磁化率のデータから分かるように、構造転移は電子構造にほとんど影響を与えていないように見える。これらの特徴から、構造転移は電子系の不安定性を原因として起こると言うよりは、この物質の格子系の動力学に起因していると思われる。ホール係数が最大となる約10Kに於いて、電子伝導の寄与が無視できるとすれば、正孔の数はCuS分子当たり0.23個となり、4.7Kでのホール移動度は $1440 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。

試料Bのホール係数は、試料Aと対照的に構造転移の影響を余り反映しておらず、転移温度を明確に決めることが出来ない。Bのホール係数の最大値はAと同じく10Kであるが、Aの2/3程度となっている。Bのホール係数の最小値はおおよそ85K付近にあり、Aのそれより2.4倍大きい。即ち、Bのホール係数の温度変化はAのそれより小さく、従って、Bの $\alpha$ はAの $\alpha$ より狭い範囲しか変化していないと現象的に解釈できる。一方、Bの比抵抗はAのそれと比べてみても、相転移の影響をほとんど受けていないように見える。このことは、試料Bの相転移がある温度範囲で緩慢に進行していることを示唆する。これはホール係数からも同様に示唆される。もしAで観測されたように、相転移が鋭く生じたとすれば、電気抵抗に反映されるはずである。何故なら、転移温度近傍での格子振動による散乱の寄与は、大きな残留抵抗を与えるところの温度に依存しない散乱の寄与より数倍大きいのであり、従って、相転移による格子散乱の変化は、Aと同様に抵抗の変化に反映されるはずだからである。試料Bの緩慢な相転移はある種の不完全性、例えば化学量論比からの組成のずれとか、そのほかの欠陥によるのかもしれない。

これまで報告されてきた電気抵抗のデータには、構造変化の反映が観測されていない。ここで注目したいのは、試料Aの55Kでの抵抗の値が

17  $\mu\Omega\text{cm}$ であるのに対して、これまでの報告量はかなり大きい(450  $\mu\Omega\text{cm}$ <sup>3)</sup> ことである。恐らく試料 A で観測された小さな抵抗の変化は、上記のような大きな抵抗ではマスクされてしまうであろう。試料 A の300K と 5 K とでの電気抵抗の比は177であり、この値は、以前に超伝導の研究で用いられた CuS 試料について報告されている値と同じ程度であるが<sup>7)</sup>、文献 3) のデータから推定される値はこれよりかなり小さい。更に、試料 B の電気抵抗では相転移が観測されていないという事実もある。何れにせよ、ホール係数には相転移が明瞭に反映されている。

CuS が極めて良い p 型の伝導体であることから、この物質の伝導は狭い Cu の d-バンドによるものではなく、S の 3p 軌道を主成分とする価電子帯の正孔による伝導と考えられる。このことは XPS の研究で既に指摘されていたことである。そこで CuS の S 原子の結合について、最後に考察することにする。

CuS の S 原子は二つの結晶学的位置を占める。三分の一の S 原子は、c 面内で Cu (1) 原子による平面三配位の位置にあり、c 軸方向に沿って二個の Cu (2) 原子と結びついている。残りの三分の二の S 原子は、パイライトで見られるように、S-S の短い距離の結合(2.07 Å)を形成している。S-S 対の各々 S 原子は、c 軸方向に沿って Cu (2) 原子と結びついている。CuS<sub>2</sub> の S-S 対は一価と報告されているが<sup>8)</sup>、パイライトのそれは二価であると通常考えられている。それ故、CuS の S-S 対の価数は -1 又は -2 であろう。イオンモデルに従い、更に XPS における結論、即ち Cu の価数は一価であることを援用すれば<sup>2)</sup>、CuS の結合は (Cu<sup>1+</sup>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>S<sup>1-</sup> であるか、または (Cu<sup>1+</sup>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>1-</sup>S<sup>2-</sup> のどちらかであろう。何れの場合でも、CuS 一分子当たり三分の一の正孔が存在することになる。これは本実験のホール係数から求めたキャリア密度と良く一致している。

## 参考文献

- 1) H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, J. Solid State Chem., **91**, (1991) 306.
- 2) J. W. Folmer and F. Jellinek, J. Less-Common Metals, **76**, (1980) 153.
- 3) H. Fjellvåg, F. Grønvald, S. Stølen, A. F.

Andresen, R. Müller-Käfer and A. Simon, Z. Kristallogr., **184**, (1988) 111.

- 4) K. Okamoto, S. Kawai and R. Kiriyama, Japan. J. Appl. Phys., **8**, (1969) 718.
- 5) E. F. Westrum, Jr., S. Stølen and F. Grønvald, J. Chem. Thermodynamics, **19**, (1987) 1199.
- 6) C. Kittel, "Quantum Theory of Solids", Ch. 12, Wiley, New York (1963).
- 7) W. Buckel and R. Hilsh, Z. Physik, **128**, (1950) 324.
- 8) J. C. W. Folmer F. Jellinek and G. H. M. Calis, J. Solid State Chem., **72**, (1988) 137.

## 6.4 CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> の相転移温度

### 6.4.1 はじめに

前節で述べたように、CuS は55K 以下で六方晶から斜方晶へと構造相転移を行うことが、粉末 X 線回折、粉末中性子回折による結晶構造解析で明らかにされた<sup>1)</sup>。また、比熱、電気抵抗、ホール係数等に於ても、相転移の存在が確認された<sup>2,3)</sup>。一方、CuSe は高温で室温の CuS と同じ結晶構造をとり、397K 以下で同様に六方晶から斜方晶へ、さらに323K 以下で超構造の六方晶へ相転移すると報告されている<sup>4)</sup>。CuS の55K の相転移と CuSe の397K のそれとが類似の転移であるとすれば、CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) に於いて、相転移温度は x と共に規則的变化をすると想像される。この系の相関係については、3.5節で述べられている。また、CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> の陰イオンの二種類の結晶学的位置への S または Se の優先占有については5.2節で述べられている。本節では、低温及び高温粉末 X 線回折法により明らかにした、この系の六方晶-斜方晶の相転移温度の組成変化を述べることにする。

### 6.4.2 実験方法

粉末 X 線回折実験は、CuK $\alpha$  のラインフォーカス線源の X 線を水晶(10 $\bar{1}$ 1)面の湾曲モノクロメータで線焦点を結ばせ、焦点スリット、ソーラスリットを経て平板粉末試料に照射した。発散スリット及び受光スリットはそれぞれ1/2°及び0.3mm に設定し、回折 X 線検出器はシンチレーション検出器を用いた。低温及び高温の両実験とも、オックスフォード社のガスフロー型のクライオスタットを用いて、温度制御を行った。実験中の温度の変動は0.5K 以下である。

6.4.3 実験結果

$\text{CuS}_{2/3}\text{Se}_{1/3}$ の室温における六方晶の116のピークが、温度の下降と共に斜方晶の136、206の二つのピークに分裂していく様子を示す(図6.4.1)。68Kでは分裂は明瞭であり、斜方晶に転移したことが分かるが、中間の温度では必ずしも六方晶と斜方晶との区別は明らかでない。しかしながら、

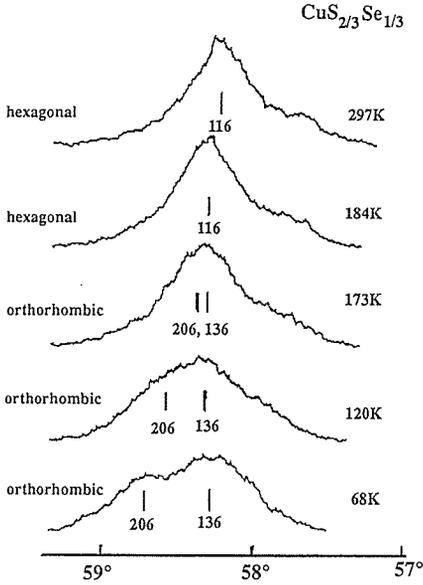


図6.4.1 六方晶116反射ピークのプロファイルの温度変化。上記の反射は、斜方晶の136及び206に対応する。

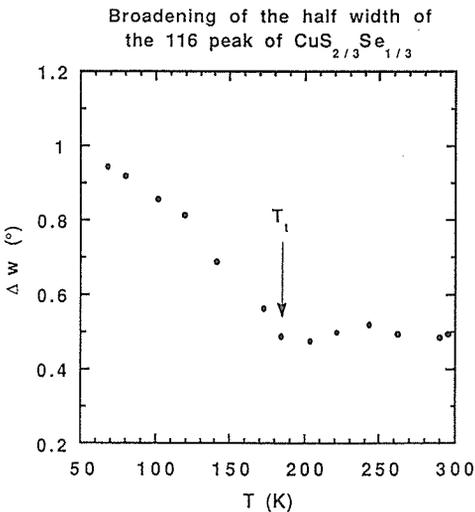


図6.4.2  $\text{CuS}_{2/3}\text{Se}_{1/3}$ の六方晶の116反射(又は斜方晶の136及び206反射)の半値巾の温度変化。

ピークの半値巾の温度依存性(図6.4.2)から分かるように、転移温度が $182\text{K} \pm 3\text{K}$ であると判断される。また、 $25^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ の範囲で、回折図形のそれぞれの温度での妥当と思われる指数付けにより、格子定数の温度変化が得られる。斜方晶のa、bの温度依存性を図6.4.3に示す。ここからも転移温度が上記の値であることが分かる。図6.4.4に  $x = 0, 1/3, 2/3$  のc軸の温度依存性を示すが、いずれの組成に於いても、cの変化には相転移の影響が明瞭に表われていない。

半値巾又はaとbの温度依存性から求めた相転

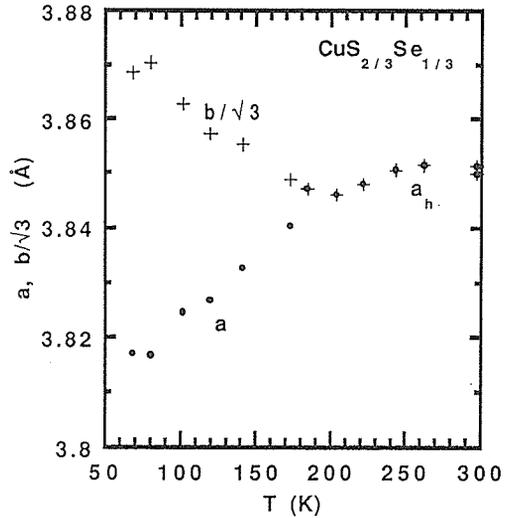


図6.4.3  $\text{CuS}_{2/3}\text{Se}_{1/3}$ の斜方晶に於ける格子定数a及び $b/\sqrt{3}$ の温度依存性。

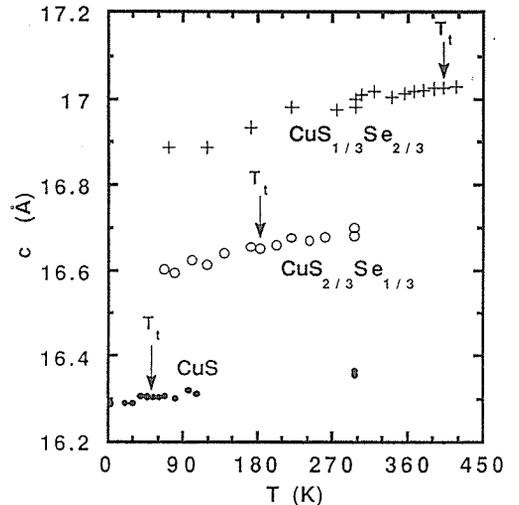


図6.4.4  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ のc軸の温度依存性。

移温度の組成変化を図6.4.5に示す。図には5.2節で述べられている様に、ソフトモード振動数が最小になる温度も、比較のために挿入した。CuSeの転移温度はX線回折から求められた文献値である<sup>4)</sup>。

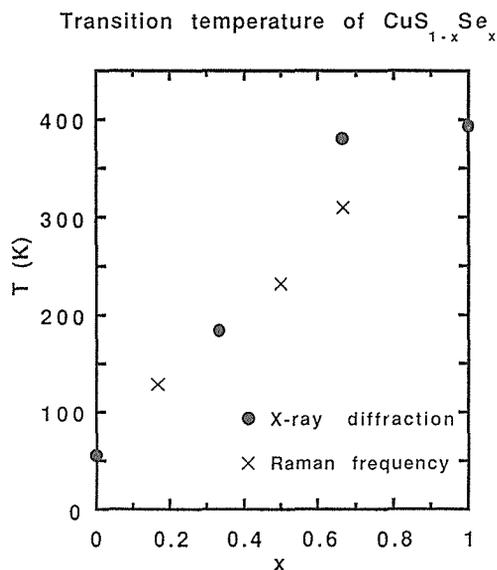


図6.4.5  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  の相転移温度の組成依存性。黒丸はX線回折法により決めた温度(但し、 $x = 1$ の値は文献(4)による)。×印はラマン分光法による、ソフトモード振動数の最小値を与える温度(節5.2)。

#### 6.4.4 考察

$\text{CuS}_{1/3}\text{Se}_{2/3}$  の転移温度の精度は、CuS及び $\text{CuS}_{2/3}\text{Se}_{1/3}$ に比してやや劣るが、CuSeの転移温度とほぼ同じであることは間違いないと思われる。 $x = 2/3$ では、CuSのS-S対の位置をSeが優先的にほぼ占め終わっているのであり、この点に於いては、CuSeとほぼ同じ状態にあると考えられる。即ち、S-S対、S-Se対並びにSe-Se対の各組成における存在割合によって、相転移温度が支配されていると想像される。この点を明確にするために、より詳細に、かつ精度を上げて現在実験を続行中であり、その結果は別の機会に発表したい。

#### 参考文献

- 1) H. Fjellvåg, F. Grønbold, S. Stølen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer and A. Simon, *Z. Kristallogr.*, **184**, (1988)111.
- 2) H. Nozaki, H. Wada and S. Takekawa, *J. Solid State Chem.*, **91**, (1991) 306.
- 3) E. F. Westrum, Jr., S. Stølen and F. Grønbold, *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, (1987) 1199.
- 4) A. L. N. Stevels and F. Jellinek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 111 (1971).

## 7. 残された問題と将来の展望

前章までに述べたように、当研究グループでは、複合タンタル硫化物を研究課題として取り上げ、結晶化学的な研究を中心に新しい化合物の合成を目標として研究を進めてきたが、人員、構成員の専門分野、実験設備等の条件により、研究内容は、石英封管法、硫黄分圧制御法、高周波溶融法等による相関係・合成の研究、X線回折、電子線回折等による結晶構造の研究、赤外・ラマン分光法等による構造、相転移等の研究、電気的・磁気的性質の研究に限られるものになった。

Ta-S二元系については、その相関係を研究し、2種類の新相を見いだすとともに、それらの構造、電気的・磁気的性質に関する知見が得られたが、未解決の問題も残されている。Ta-S系には多くの多形が存在し、それらのいくつかが共存しやすいこと、相平衡状態の化合物を得るには高温環境が必要であること、等の困難な問題がある。このような複雑な系であるにもかかわらず、その相関係の研究は、これまでにここに報告したものを含めても数例しかない。より正確な状態図の作成には、さらに研究の蓄積が必要であろう。また、この系は電荷密度波等にも関連して、物性研究という観点からも興味深い問題を含んでいるが、正確な状態図に基づいて、組成的、構造的に特性付けられた試料を得ることは、物性の解明のためにも重要である。

M-Ta-S(M:金属元素)三元系については、M原子として、銅、鉄、銀、バリウム、ストロンチウム等が入った系について、相関係、合成、構造、物性等の研究を行い、多くの新化合物を見だし、それらの構造、物性等に関する知見を得ることができた。特に、Ag-Ta-S系で見いだされたアージャイロダイト (argyrodite) 型の新化合物  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  は高いイオン導電性を示す混合伝導体であることが明らかになったが、他にも銀を含む同形の化合物に高イオン導電性を示すものが見いだされた。これらは今後固体アイオニクス材料としての発展が期待される物質群である。

M-Ta-S系に関する三元系の相関係の解明とい

う立場からの研究は、当研究グループによるものが初めてであり、本報告書に記載したような成果が得られたことにより、遷移金属硫化物の結晶化学の発展に多少とも寄与することができた。しかしながら、三元系に関する相関係の解明を中心とした結晶化学的研究には複雑な要素が多く、今後更に研究すべき問題も残されている。これらの系で得られた新化合物の多くは、構造解析用の単結晶を育成することは難しく、結晶構造の解析も多くの場合粉末試料の回折データによらざるを得なかった。結晶構造データの蓄積と、Rietveld法等シミュレーション手法の発展により、かなり複雑な結晶構造の化合物についても、粉末X線回折のデータから原子座標を求めることはできたが、粉末試料では構造が解明できないものも残された。赤外・ラマン分光法によるデータも、本報告書に記載したものは、粉末多結晶試料に関するものであるため、未解決の問題が残されている。当研究グループの5年間の研究期間においては、単結晶の育成には十分な時間を割けなかったが、より正確な構造・物性研究のためにも、良質単結晶の育成は今後の問題である。

Ta-S系、M-Ta-S系はその電気的・磁気的性質に関してさまざまな問題を含む系であり、第6章に記載したような興味深い研究結果が得られたが、いくつか検討すべき問題も残されている。今後、詳細な相関係の解明と良質単結晶育成技術の発展と相まって、更に研究を進めて行く必要がある。

最近、超空間群を利用する構造解析手法が発展しつつあるが、当研究グループにおいても、 $\text{TaS}_2$ に見られる電荷密度波による変調構造の研究及び複合結晶となる金属硫化物、金属セレン化物等の構造研究にこの手法を応用して成果を得た。金属カルコゲナイド等においては、今後更に複雑な構造をとる化合物が多く見いだされるものと考えられ、この手法はそれらの化合物の構造研究に有力な手段となるであろう。

## 8. 研究 成 果

## 8.1 発表論文

- H. Wada and M. Onoda, "Phase Relations in the Ti-Mo-S System. The Structures of  $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x)_{2+y}\text{S}_3$  and  $\text{Ti}_3\text{Mo}_{3/4}\text{S}_5$ ", *J. Less-Common Metals* **135**, 205 (1987).
- M. Saeki and M. Onoda, "Preparation of 3s-type  $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ ", *J. Less-Common Metals* **135**, L1 (1987).
- M. Saeki and M. Onoda, "Preparation of Molybdenum Intercalated Tantalum Disulphide  $\text{M}_x\text{TaS}_2$ ", *Chemistry Letters* 1353 (1987).
- 小野田みつ子, "銅を含む複合酸化物の結晶化学—酸化物超伝導物質周辺の展望", *固体物理* **22**, 771 (1987).
- E. Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, "High  $T_c$  Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ —Oxygen Content vs  $T_c$  Relation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1156 (1987).
- H. Nozaki, Y. Ishizawa, O. Fukunaga and H. Wada, "Oxygen Effect on the Superconductivity of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1180 (1987).
- B. Okai, K. Takahashi, H. Nozaki, M. Saeki, M. Kosuge and M. Ohta, "Preparation and Physical Properties of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1648 (1987).
- A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa, "Superconductivity in  $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1687 (1987).
- H. Nozaki, J. Tanaka and K. Shibata, "Oxygen-Sensitive Resistivity of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  at High Temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1881 (1987).
- S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi, "The Oxygen-Deficient Perovskite Solid Solution  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  and Its Superconductivity", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2076 (1987).
- Y. Ishizawa, O. Fukunaga, H. Nozaki, T. Tanaka and A. Ono, "Effect of Oxygen Concentration on Superconducting Properties of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Physica* **148B**, 315 (1987).
- 小野田みつ子, "Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導物質の結晶構造。初期の結果について", *パリティ* **3**, 48 (1988).
- 小野田みつ子, "結晶構造の特徴と超構造, 積層不整", *酸化物超伝導体の化学*(笛木, 北沢編) p. 27, 講談社サイエンティフィク (1988).
- E. Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato, "Identification of the Superconducting Phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L365 (1988).
- T. Kijima, J. Tanaka, Y. Bando, M. Onoda and F. Izumi, "Identification of a High- $T_c$  Superconducting Phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L369 (1988).
- E. Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato, "On the 110K Superconductor in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L556 (1988).
- M. Onoda, A. Yamamoto, E. Muromachi and S. Takekawa, "Assignment of Powder X-ray Diffraction Pattern of Superconductor  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L833 (1988).
- H. Nozaki, S. Takekawa and Y. Ishizawa, "Superconductivity of the System  $\text{Nd}_{1+2x}\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ): Effect of the Magnetic  $\text{Nd}^{3+}$  ion Occupying the Ba-site", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L31 (1988).
- B. Okai, M. Kosuge, H. Nozaki, K. Takahashi and M. Ohta, "Preparation and Physical Properties of  $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})_{1+\delta}\text{Ba}_{2-\delta}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L41 (1988).
- A. Ono, M. Kobayashi, H. Nozaki and Y. Matsui, "Structural and Electrical Anomalies of

- $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  at the Oxygen Stoichiometry of 6.48", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L48 (1988).
- A. Ono, H. Nozaki and Y. Ishizawa, "Preparation and Properties of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  Single Crystals Grown Using an Indium Oxide Flux", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L340 (1988).
- M. Saeki, M. Onoda and H. Nozaki, "Preparation of a New Type  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ", *Mat. Res. Bull.* **23**, 603 (1988).
- M. Saeki and M. Onoda, "A New Barium Titanium Sulfide  $\text{Ba}_3\text{TiS}_5$ ", *Mat. Res. Bull.* **23**, 1027 (1988).
- 小野田みつ子, "銅含有酸化物の構造化学", セラミックデータブック, **1988**, 65 (1988).
- M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono and E. Muromachi, "Simulation of Diffraction Intensity Distribution of a Superconductor Containing Stacking Faults in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1655 (1988).
- E. Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda and K. Kato, "Identification of the Superconducting Phase in the Nd-Ce-Sr-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2283 (1988).
- M. Ishii and M. Saeki, "Raman Studies of  $(\text{Ta}, \text{Mo})_{1+x}\text{S}_2$  ( $x = 0.05$ ) Solid Solutions", *Solid State Commun.* **67**, 895 (1988).
- Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi, "High Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110K High- $T_c$  Superconductor  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1241 (1988).
- S. Tamura, S. Takekawa, H. Nozaki and A. Umezono, "Pressure Dependence of the Resistivity of Superconductor  $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2215 (1988).
- S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, K. Kosuda and M. Kobayashi, "Single Crystal Growth of the Superconductor  $\text{Bi}_{2.0}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_8$ ", *J. Cryst. Growth* **92**, 687 (1988).
- M. Saeki and M. Onoda, "New Barium Tantalum Sulfides, Part 1  $\text{Ba}_9\text{Ta}_4\text{S}_{20}$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 41 (1989).
- H. Wada and M. Onoda, "On the Preparation and Structure of the Compound  $\text{Ta}_3\text{S}_{1.8}$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 191 (1989).
- Y. Oosawa, Y. Gotoh and M. Onoda, "Preparation and Characterization of  $\text{BiTaS}_3$  : A New Layered Ternary Sulfide", *Chemistry Letters* 523 (1989).
- M. Onoda and M. Saeki, "New Barium Tantalum Sulfides : Part 2  $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{S}_8$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 625 (1989).
- M. Ishii, K. Shibata and H. Wada, "Raman Study of  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  ( $\text{M} = \text{Yb}, \text{Fe}, \text{Cr}$ )", *phys. stat. sol. (b)* **152**, K63 (1989).
- S. Horiuchi, K. Shoda, M. Tsutsumi, K. Kosuda and H. Nozaki, "Crystal Growth of the High- $T_c$  Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *ISIJ International* **29**, 209 (1989).
- S. Horiuchi, K. Shoda, H. Nozaki, Y. Onoda and Y. Matsui, " $T_c = 113\text{K}$  Bi-Based Superconductor Prepared by Doping Fluorine", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L621 (1989).
- M. Saeki, H. Nozaki and M. Onoda, "New Barium Tantalum Sulphides Part 3,  $\text{BaTa}_2\text{S}_5$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 851 (1989).
- M. Saeki and M. Onoda, "New Barium Tantalum Sulphides Part 4,  $\text{Ba}_{16.5}\text{Ta}_9\text{S}_{39}$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 1491 (1989).
- H. Wada, "Sulfur Pressure Control in an  $\text{H}_2$ -Sulfur Vapor System", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3010 (1989).
- M. Onoda and M. Saeki, "Powder X-ray Diffraction Data and Crystal Structures of Ternary Sulfides,  $\text{Ba}_2\text{TiS}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{TiS}_5$  and Tetragonal  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ", *Mat. Res. Bull.* **24**, 1337 (1989).
- Y. Gotoh, M. Onoda, M. Goto and Y. Oosawa, "Preparation and Characterization of "PbVS<sub>3</sub>", *Chemistry Letters* 1281 (1989).
- Y. Gotoh, M. Onoda, K. Uchida, Y. Tanaka, T. Iida, H. Hayakawa and Y. Oosawa, "Preparation and Characterization of  $\text{BiMX}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ )", *Chemistry Letters* 1559 (1989).
- Y. Oosawa, Y. Gotoh and M. Onoda, "Preparation

- and Characterization of  $\text{BiM}_2\text{X}_5$ ", Chemistry Letters 1563 (1989).
- T. Kuzuba and M. Ishii, "Elastic Constant  $c_{44}$  of Uniaxial Layered Crystals", phys. stat. sol. (b) **155**, K13 (1989), Erratum : ibid. **156**, K167 (1989).
- Qian Zhengnan, B. Okai, J. Tanaka, H. Nozaki, M. Ohta and M. Matsunaga, "Preparation and Physical Properties of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$  and  $\text{Nb}$ ,  $x < 0.25$ )", Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1131 (1989).
- 石井紀彦, "赤外・ラマン分光法", セラミック工学ハンドブック, 技報堂出版, p. 359 (1989).
- Y. Gotoh, M. Goto, K. Kawaguchi, Y. Oosawa and M. Onoda, "Preparation and Characterization of a New Composite-Layered Sulfide,  $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$  "PbVS<sub>3</sub>", Mat. Res. Bull. **25**, 307 (1990).
- M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh and Y. Oosawa, "Structure of the Incommensurate Composite Crystal  $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$ ", Acta Cryst. **B46**, 487 (1990).
- 堀内繁雄, 正田 薫, 野崎浩司, 松井良夫, 呉 暁京, "超電導セラミックスの電子顕微鏡観察", 素形材 **31**, 24 (1990).
- M. Ishii, Y. Fijiki and T. Ohsaka, "Raman Scattering Studies of One-Dimensional Ionic Conductors K-B-Priderites ( $\text{B} = \text{Zn, Ga}$ ) and Potassium Gallotitanogallate", Solid State Ionics **40/41**, 150 (1990).
- H. Wada, H. Nozaki and M. Ishii, "Crystal Growth and Properties of  $\text{Fe}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ ", J. Cryst. Growth **99**, 975 (1990).
- H. Wada and M. Onoda, "Preparation of New Compound  $\text{AgTaS}_3$ ", Chemistry Letters 705 (1990).
- M. Saeki and M. Onoda, "New Barium Tantalum Sulphides Part 5.  $\text{Ba}_2\text{TaS}_5$ ", Mat. Res. Bull. **25**, 723 (1990).
- 石井紀彦, "赤外・ラマン分光法による無機物質のキャラクタリゼーション", 鉱物学雑誌 **19**, 361 (1990).
- S. Horiuchi, K. Shoda, Xiao-Jing Wu, H. Nozaki and M. Tsutsumi, "Phase Transition in Bi-based Superconductive Oxides Examined by HRTEM", Physica **C168**, 205 (1990).
- H. Nakazawa, T. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani, "X-ray Guide Tube, a Potential Tool for a Scanning X-ray Analytical Microscope", X-ray Microscopy in Biology and Medicine (ed. K. Shinohara et al.), Japan Sci. Soc. Press, Tokyo/Spinger-Verlag, Berlin, p. 81 (1990).
- 石井紀彦, "赤外線透過性", 先端材料応用辞典, 産業調査会, p. 95 (1990).
- A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, "Rietveld Analysis of the Modulated Structure in the Superconducting Oxide", Phys. Rev. **B42**, 4228 (1990).
- H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, "Metallic Hole Conduction in  $\text{CuS}$ ", J. Solid State Chem. **91**, 306 (1991).
- M. Onoda and K. Kato, "Refinement of Crystal Structures of the Composite Crystals  $\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{S}_4$  ( $x = 10/9$  and  $9/8$ ) in a Four-Dimensional Formalism", Acta Cryst. **B47**, 630 (1991).
- M. Saeki and M. Onoda, "Preparation and Crystal Structure of a New Barium Niobium Sulfide,  $\text{Ba}_9\text{Nb}_4\text{S}_{21}$ ", Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 2923 (1991).
- M. Saeki and M. Onoda, "Preparation and Crystal Structures of Barium Tantalum Sulfides", Trends in Inorganic Chemistry **1**, 1 (1991).
- M. Saeki and M. Onoda, "Preparation and Crystal Structures of New Barium Zirconium Sulfides,  $\text{Ba}_2\text{ZrS}_4$  and  $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ ", J. Solid State Chem. **92**, 286 (1991).
- 佐伯昌宣, "バリウムを含む新規三元系硫化物", セラミックス, **26**, 1300 (1991).
- Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto and M. Onoda, "Preparation and Characterization of Bi-Containing Ternary Chalcogenides with Layered Composite Crystal Structures", J. Alloy and Compounds **176**, 319 (1991).
- 小野田みつ子, "銅化合物の結晶化学", セラミッ

- クス, **26**, 602 (1991).
- H. Wada and M. Onoda, "Crystal Structure and Conductivity of a New Compound  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ ", *J. Less-Common Metals*, **175**, 209 (1991).
- H. Wada, "Preparation and Crystal Data of the New Compounds  $\text{Ag}_7\text{MS}_6$  ( $M = \text{Ta}$  and  $\text{Nb}$ )", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2022 (1991).
- H. Nozaki, H. Wada and S. Takekawa, "Galvanomagnetic Properties of  $\text{Ta}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{S}$  and  $\text{Ta}_6\text{S}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 3510 (1991).
- A. Fujimori, M. Saeki and H. Nozaki, "Electron correlation, d-band formation, and magnetism in  $\text{V}_5\text{S}_8$  : Photoemission-spectroscopy study", *Phys. Rev.* **B44**, 163 (1991).
- S. Horiuchi, K. Shoda, Xiao-Jing Wu, H. Nozaki and Y. Matsui, "HRTEM Observation on High- $T_c$  Superconductor", *High Temperature Superconductors*, (ed. P. Vincenzini), Elsevier Science Publishers B. V. p. 293 (1991).
- K. Kato und M. Onoda, "Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum : Kommensurabler Kompositkristall", *Acta Cryst.* **A47**, 55 (1991).
- K. Kato und M. Onoda, "Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum : Herleitung der möglichen Superraumgruppen", *Acta Cryst.* **A47**, 448 (1991).
- Y. Gotoh, M. Onoda, J. Akimoto and Y. Oosawa, "Sb-containing ternary sulfides with composite crystal structure", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1039 (1991).
- H. Wada, M. Onoda and H. Nozaki, "Structure and Properties of a New Compound  $\text{AgTaS}_3$ ", *J. Solid State Chem.* **97**, 29 (1992).
- M. Ishii and M. Saeki, "Raman and Infrared Spectroscopic Studies of  $\text{Ba}_3\text{TiS}_5$  and  $\text{Ba}_2\text{TiS}_4$ ", *phys. stat. sol. (b)* **169**, K53 (1992).
- K. Kato und M. Onoda, "Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum : Identifizierung der verschiedenartig aufgestellten Superraumgruppen", *Acta Cryst.* **A48**, 73 (1992).
- M. Ishii and M. Saeki, "Raman and Infrared Spectra of  $\text{BaTiS}_3$  and  $\text{BaNbS}_3$ ", *phys. stat. sol. (b)* **170**, K49 (1992).
- W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe and M. Ishii, "A Germanium Sesquisulfide,  $(t\text{BuGe})_4\text{S}_6$ , without Adamantane Structure", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 59 (1992).
- K. Yukino, F. P. Okamura, H. Nozaki, Y. Kobayashi and Y. Yamada, "A Novel Scanning X-Ray Diffracto-Microscope/X-Ray Powder Diffractometer using Converged X-Ray Beam", *Advances X-ray Analysis*, **35**, (1992) (in press).

## 8.2 特許出願

## 8.2.1 国内特許

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
昭63. 6. 1	63-134718	高 $T_c$ 相酸化物超電導体	竹川俊二・松井良夫 野崎浩司・室町英治 堀内繁雄・梅園明弘
昭63. 12. 22	63-324515	Ba-Ti-S 系化合物とその製造法	佐伯昌宣・小野田みつ子
昭63. 12. 27	63-330171	Ta-S 系化合物とその製造法	和田弘昭・芝田研爾 小野田みつ子
平元. 1. 19	1- 10148	Ba-Ta-S 系化合物とその製造法	佐伯昌宣・小野田みつ子
平元. 1. 28	1- 18995	Bi 系酸化物超電導体	堀内繁雄・松井良夫 野崎浩司・正田 薫
平元. 8. 16	1-211068	$Cu_2Ta_5S_8$ で示される単斜晶系の構造を有する化合物及びその製造法	和田弘昭
平 2. 3. 2	2- 52423	$Ag_7TaS_6$ で示される立方晶系の構造を有する化合物及びその製造法	和田弘昭・石井紀彦
平 2. 3. 2	2- 52424	$AgTaS_3$ で示される斜方晶系の構造を有する化合物及びその製造法	和田弘昭・小野田みつ子
平 3. 3. 22		X 線励起電荷顕微鏡	中沢弘基・下村周一 野崎浩司

## 8.2.1 実用新案

出願年月日	出願番号	考 案 の 名 称	考 案 者
昭63. 5. 20	63-66996	粉末法 X 線ディフラクトメータ用試料板の作成器具	和田壽璋・室町英治 和田弘昭

## 8.3 表彰

表彰者名	表彰名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
和 田 弘 昭	業績表彰	新規なタンタル系化合物の合成技術の確立	平成 3 年 5 月 19 日

---

発行日 平成4年11月25日

無機材質研究所研究報告書第70号

複合タンタル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 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---