

複合バナジウム硫化物
に関する研究

1977

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第12号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 研究構成員	1
1.3 不定比化合物研究会	2
2. 遷移金属カルコゲン化合物の結晶化学	4
3. 硫黄分圧制御法について	7
3.1 H ₂ S-H ₂ 系における硫黄分圧の計算	7
3.2 装置	8
4. VS-V ₃ S ₄ 系の相平衡	9
5. 熱天秤法によるV-S系の相平衡, V ₂ S ₃ 相の存在	12
6. 高圧下で合成されたV _{1+x} S ₂ 相	14
7. Fe-V-S系の相平衡	16
7.1 硫黄分圧制御法	16
7.2 石英スプリングによる熱天秤法	17
7.3 Fe-V-S系試料の合成と化学分析	18
7.4 相平衡実験による組成-分圧曲線	18
7.5 相図の作成	20
7.6 (Fe, V) ₃ S ₄ 固溶体の結晶構造	21
7.7 熱力学的計算	22
8. バナジウム硫化物の結晶育成	25
8.1 V ₃ S ₄ の化学輸送	25
8.2 V ₅ S ₈ の化学輸送	27
9. V ₃ S ₄ 相及びV ₅ S ₈ 相の結晶構造	30
9.1 実験	30
9.2 解析	31
9.3 結果	32
10. V ₅ S ₈ におけるバナジウム空位の秩序性	35
10.1 実験	35
10.2 構造因子の考察	36
10.3 <i>hhh</i> 反射強度の温度依存性	36
11. 電子顕微鏡格子像から見たVS _{1.155} の超構造	39

12. V_5S_8 の磁氣的・電氣的性質	41
12.1 V_5S_8 の磁性	41
12.2 V_5S_8 単結晶の電氣的性質	48
12.3 V_5S_8 の磁氣抵抗効果	49
13. 遷移金属硫化物の赤外スペクトルとラマンスペクトル	51
13.1 パイライト型 FeS_2 の赤外反射スペクトルとラマンスペクトル.....	51
13.2 TiS_2 の赤外反射スペクトル	53
14. 今後に残された研究上の問題点	54
15. 発表論文	55

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

遷移金属のカルコゲン化合物は、その酸化物と比較して、物理的性質や結晶の安定性を左右するd-電子の挙動に非常に幅があり、このことは結晶の化学的組成の、より厳密な規定と物理的性質との関連性の研究を確立する必要があることを示唆している。遷移金属カルコゲン化合物には、カルコゲンクロマイトにみられるようなスピネル型、Cr-S系やFe-S系にみられるNiAs型、またFeS₂にみられるパイライト型等の構造があるが、当研究グループでは、多様なd-電子の挙動、すなわち、半導性、磁性半導性、金属性などが狭い化学組成の範囲で内包されている複合バナジウム硫化物を取り上げた。

これの基本となるバナジウム硫化物については、当グループ発足時までは、ノルウェーとオランダで、封管法による実験での相図の提唱(図1)があったが^{1),2)}、硫黄分圧を制御しての相平

衡実験は、東京工業大学の谷口研究室及び当グループが初めて手懸けた。当グループではV-S系についてはH₂S/H₂の混合ガスによる硫黄分圧の制御に最初の約2年間の主力を注いだ。また、Fe-V-S系については硫黄蒸気の直接の制御で行った。こうして、V-S系(主にVS-V₅S₈の範囲)とFe-V-S系の相平衡実験ができるようになり、且つ、化学輸送法によって、不定比性をおさえた単結晶が育成されるようになって、これらの構造上の問題点や物性の研究を行えるようになった。本系の物性的な研究に関しては、京都大学理学部の可知研究室、アメリカ エクソン社の研究所、オランダ グロニンゲン大学無機化学教室等でも行っている。

本報は、当研究グループの研究の結果を、相平衡、単結晶の育成、構造、物性という順序で、これまでの発表論文や学会報告に準拠して、更に未発表データを織り込みながらグループ員の分担により書いたが、レビュー的とする意図であったのを果たせず、網羅性という点で欠けていたり、項目ごとにその詳細度の点でかなりのアンバランスがあるのはお許し願いたい。

また、無機材質の理解のために、グループ活動において若干の関連物質についての研究も行ったが、本報文中においては触れず、15.の発表論文リストに入れるだけに止めた。

参考文献

- 1) F. Grønvald, H. Haraldsen, B. Pedersen and T. Tufte : Rev. Chim. Miner. 6 215 (1969)
- 2) A. B. de Vries : Thesis, Univ. Groningen (1972)

1.2 研究構成員

複合バナジウム硫化物(MV₂S₄)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第2研究グループ 昭和47年4月発足
総合研究官 中平 光興(47年4月~49年4月)

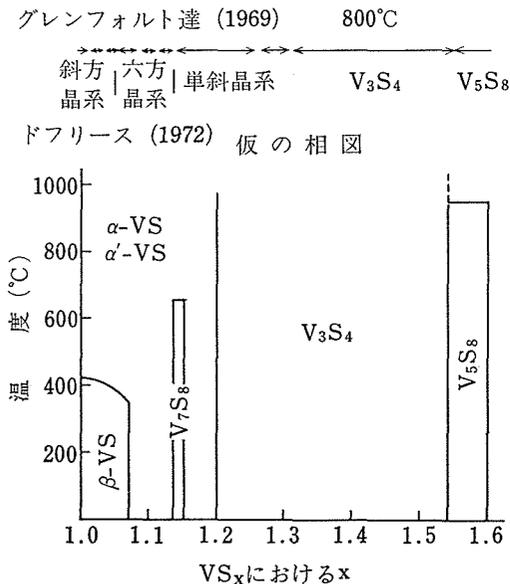


図1 グレンフォルト(ノルウェー)とド・フリース(オランダ)の相図

田賀井秀夫 (兼) (49年4月)	
川田 功 (49年5月~52年3月)	研究員 佐伯 昌宣 (47年4月~52年3月) 小野田みつ子 (47年4月~52年3月)
主任研究官 芝田 研爾 (47年4月~52年3月) (49年10月 主任研究官)	野崎 浩司 (48年4月~52年3月)
石井 紀彦 (47年4月~52年3月) (49年10月 主任研究官)	客員研究官 桂 敬 (47年7月~52年3月)
君塚 昇 (47年4月~50年3月) (50年1月 主任研究官) (50年4月ReO ₃ 研究グループへ)	溝口 正 (47年4月~51年3月) 国谷 保雄 (48年8月~52年3月) 中平 光興 (49年5月~52年3月)
中沢 弘基 (48年4月~52年3月) (49年10月 主任研究官)	事務員 飯田 洋子 (47年6月~50年5月)
加藤 克夫 (50年4月~52年3月)	久松ゆき子 (50年4月~52年3月)
和田 弘昭 (48年4月~52年3月) (52年1月 主任研究官)	入江 掬 (51年7月~51年9月)

1.3 不定比化合物研究会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
5	47. 4. 19	結晶成長とあわ磁区結晶について	S. Mroczkowski (アメリカ・ユール大学)
6	47. 5. 17	ニオブ酸化物のマグネリ相に関する相平衡研究について	渡辺伝次郎 (東北大学)
7	47. 8. 24	複雑な酸化物の格子映像法について 格子映像法の限界に挑む	J. M. Cowley (アメリカ・アリゾナ大学) 飯島澄男 (アメリカ・アリゾナ大学)
8	47. 11. 17	透過型電子顕微鏡による重い原子の観察	橋本初次郎 (京都工芸繊維大学)
9	48. 2. 23	結晶解析における位相決定の計算機による方法について	中津和三 (関西学院大学)
10	48. 11. 29	遷移金属化合物の不定比性について	曾我直弘 (京都大学) 金丸文一 (大阪大学) 坂東尚周 (京都大学)
11	49. 2. 6・7	X線及び電子線回折の手段による規則合金の研究 不定比化合物にみられる規則及び不規則構造相の安定性と両相のX線回折による観察	森本信男 (大阪大学) 金丸文一 (大阪大学) 岩崎 博 (東北大学)
12	49. 2. 13	米国M3会議の報告及びその他の話題	飯田修一 (東京大学)
13	49. 2. 27・28	V—O系の規則格子 V—S系の規則格子	渡辺伝次郎 (東北大学) 寺崎 治 (東北大学)
14	49. 3. 20	X線回折による電子密度分布の非球対称性の決定	丸茂文幸 (東京工業大学)
15	49. 7. 23	不定比化合物におけるX線の異常散乱について 遷移金属化合物における高圧下のX線回折実験 不定比化合物における規則不規則転移の観察	深町共栄 (東京大学) 井上勝彦 (神戸製鋼)

複合バナジウム硫化物に関する研究

16	50. 3. 13	遷移金属不定比化合物研究の現状	高田利夫 (京都大学) 坂東尚周 (京都大学) 国谷保雄 (山梨大学) 溝口 正 (学習院大学) 桂 敬 (東京工業大学) 中平光興 (岡山理科大学)
17	50. 12. 11	遷移金属硫化物の相平衡と不定比性	谷口雅男 (東京工業大学) 脇原将孝 (東京工業大学) 内田 隆 (東京工業大学) 桂 敬 (東京工業大学)
18	51. 3. 23	結晶構造解析の二つの側面	桜井敏雄 (理化学研究所) 岩崎 準 (理化学研究所) 伊藤徹三 (理化学研究所) 渡辺泰成 (理化学研究所) 飯村康紘 (理化学研究所)
19	51. 8. 9	大学及び研究所における基礎研究, 応用研究 並びに相互交流	是川正顕 (西ドイツ・フランクフルト大学)

2. 遷移金属カルコゲン化合物の結晶化学

カルコゲン化合物の結晶構造の大部分は酸化物のそれと違ってかなり方向性のある化学結合を含んでいる。酸化物の構造の安定性はイオン剛球モデルないしは多少のイオン分極性（これは方向性ある結合への道である）を考慮することにより大体のところ理解できるが、カルコゲン化合物では少数の例（例えば CaS 等）を除いてその大部分は上述の要素よりも陽性原子の原子軌道の陰性原子のそれへの混合ということ、つまり両者の間の化学結合の性質がその構造の安定性により強く働いている。したがって、酸化物とカルコゲン化合物とでは形式的に同様な化学式（例えば AX）でも構造は大きく異なっている。このことを単位胞内における結合という観点から分子軌道法的に AX について表現すると図 1 (a) のようになる。A 及び X が反応して AX という化合物をつくる時、まず関与する電子は双方の最外殻の s, p 電子である。これらの準位は A 及び X が結合して結晶を作るとき、その静電的なマデルング・エネルギー E_M が X の s, p を A のそれに対して相対的に安定化する。A 側からみるとそのイオン化エネルギーを E_I とすると結晶の安定化は大体 $E_M - E_I$ の大きさをもつ。図 1 (a) では結合、反結合いずれの準位もバンド的にひろげて示したが、この価電子

帯の電子は X より供給され本質的には陰イオ的なバンドであり、反結合のそれは陽イオ的なである。ところでこの E_M には有効電荷が含まれており、それは A と X との間の電気陰性度の差が小さいほど小さいから、 E_I を固定してみると酸化物から S, Se, Te 化合物へと $E_M - E_I$ は次第に小さくなりバンド・ギャップ E_g が小さくなる。同時に A の軌道の X のそれへの混合によりバンド幅はひろがってくる。カルコゲン化合物ではこうした混合に好都合の構造をとろうとすると考えてよい。（このように考えると、このバンド・ギャップ E_g とその化合物の生成熱との間には極めて明確な関係がある¹⁾）

遷移金属はその最外殻の s, p の内側に d 準位がある。それを図式的に図 1 (b) に示す。酸化物ではこれは大きな E_g の中間にあり、また X と混合することもほとんどなく局在化するか、せいぜい狭い d バンドを作るかであるが、カルコゲン化合物では E_g も小さく、かつ d 軌道は上述の非結合準位に加えて X の何らかの軌道と混合することが多くなる。（例えばパイライト型のように金属原子の $d_{e_g}^2 sp^3$ の混成軌道と X の sp^3 軌道との間の σ 結合。このとき d の低いレベルの dt_{2g} は非結合バンドを作ったり、また、時としては X の p 軌道

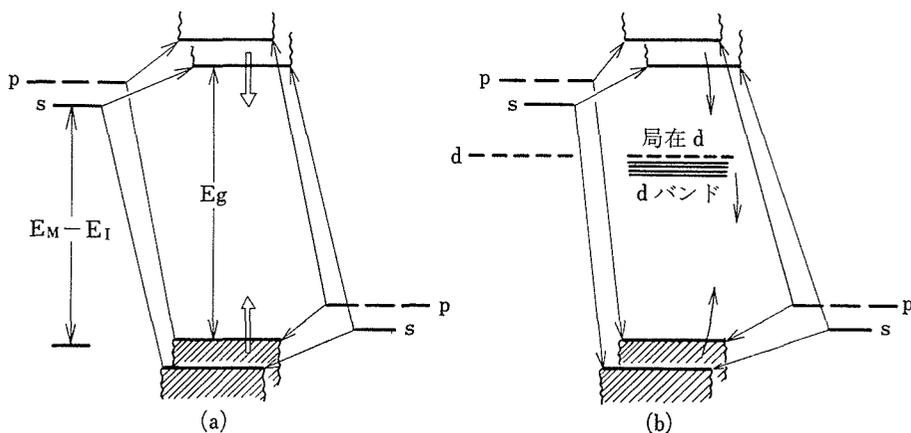
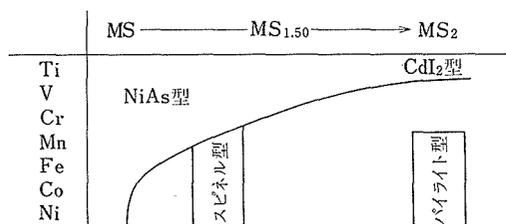


図1 AX型の図式的バンドモデル

表1 鉄族遷移元素の酸化物, 硫化物の構造比較

	MO	M ₃ O ₄	M ₂ O ₃	MO ₂
	NaCl ₆ 型	スピネル _{4,6}	コランダム ₆	ルチル ₆
Ti	+		+	+
V	+		+	+
Cr	+	+	+	
Mn	+	+	+	
Fe	+	+	+	
Co	+	+	+	
Ni	+	+	+	

各構造に不定比性がある



NiAs—CdI₂型; 高温で不定比性
低温で種々の超構造

と π 結合を作る。) 図1 (b)で矢印はカルコゲン化合物となったときの方向を示した。また、d 単位は周期率表の同じ周期のものでは族番号の増大につれて下がるが、また同時にこの族番号の増大はd 電子の波動関数の動径部分の収縮をも意味することもあわせて考える必要がある。

以上のような観点に立つと遷移金属カルコゲン化合物の構造を要約、整理するにはまず第一に族番号の順に並べてみる——これは金属の電子状態の移り変わり、波動関数の動径部分の収縮に関連し、いろいろのレベルの電子の充填状態、Xとの混合の程度に関連する——、第二に周期の順に並べてみる——これは主として原子の大きさに関連する——、とよいことに気がつく。

鉄族遷移金属元素の Mono-Disulphides の要約と AX と AX₂ との中間物に含まれるいろいろの問題点を考察してみる。

表1に鉄族の AX-AX₂ について要約してみた。酸化物では AX, A₂X₃, AX₂ 等それぞれ特徴的な構造をしているが、硫化物では表1の NiAs 型と書いた範囲はSが増大するにつれて基本的には NiAs 型をベースとして漸移して行く。それは NiAs 型の金属層の一つおきに金属の欠陥をふやして行き、金属に満たされた層と欠陥を含む層とが交互に積み重なっている構造である。欠

陥層の金属が全部なくなると CdI₂ 型の AX₂ となる。欠陥層での金属空孔に面した硫黄の p 軌道は孤立電子対をもつことになるから CdI₂ 型ではこの非対電子同志の間のファン・デル・ワールス力で層が結ばれている。

前述したように、酸化物の構造に比べて硫化物の構造の安定性はA—A, A—X等の結合の共有性によるところが多いという観点からみると、NiAs 型ではc軸に沿ったA—A, 層内のA—A, 並びに全体にわたるA—Xの混合が考えられる。(NiAs 型ではX原子は三方柱配位(D_{3h})をしており、このことは酸素には空のd単位がないのと異なってS以下のカルコゲンではそれがあることに関連しているのかも知れない。) V—O, V—S系を比較するとき両者共に陽性原子は正八面体配位をしているが剛球モデルでのイオン半径比を比較すると後者の方がより正八面体パッキングに好都合であり、イオン・モデルではVSがVOよりもより食塩型をとりやすいと考えられるが、事実はこの食塩型陽イオン分布による陽イオン相互の反発の最小化ということを犠牲にしてNiAs 型をとっているのである。つまり前述の混合による安定化がより勝っているということである。

今この NiAs 型の範囲についてみると AX 組成ではc軸に沿った面共有のA—Aの鎖はとぎれることなく続き、且つその距離は一般にAの原子半径(スレータの表による²⁾)の和の10~15%大きいことから狭いdバンドの形成が予想されるが、Sが増えるにつれてこれはあちこちでとぎれる。面内の稜共有のA—Aも一般にやはり原子半径の和の10~15%大(稜共有であるにかかわらず)あることはA—A結合並びにA—Xの混合の役割りを強調しているとみてよい。Sが増えるにつれて金属層一つおきに金属空孔が増えるのであるからその影響で金属で満たされた層の金属分布のパターンもかわってくる。いろいろのこの系のデータ並びにわれわれのところのV₃S₄, V₅S₈の解析等を通じてみると、この層内では次第に金属のジグザグの鎖をつくる傾向をもち更に進んで、例えばV₅S₈のように金属クラスターを作る傾向がある。

こうしたことが基本的にはA—A, A—X等の

混合によるとすると、表1でわかるように原子番号が大きくなり上の結合に関与するd波動関数の動径部の縮まるにつれ、単位胞内のA原子の数の減少は全体としてA-Xの π 的な結合を弱めNiAs型の範囲が小さくなる。表1にMnを含めてあるがMn-Sはこれとはかなり違った性格がある。)このことは同時にX原子がSe, Teと大きくなるとこの基本的なNiAs型の範囲がひろがることである。もとに戻ってFe, Co, Ni等ではNiAs型がS分の増大に伴って不安定になるにつれてA-Xの混合はAの $d_{eg}^2 sp^3$ とXの sp^3 の混合による σ 型に変わっていくことが表1よりわかるのであり、NiAs型を基本とする範囲の示す不定比性はこのスピネルないしパイライトの領域では著しく減少する。

ここでMn-S系について一言する。この系は d^5 の電子配置をもつ Mn^{II} の球対称性のため他の遷移元素とかなり違ってMnSの α 型(alabandite)は食塩型で酸化物同様球充填の要素が非常に勝っており、沈澱でできるピンク色の β (Zincblend型)及び γ (ウルツァイト型)も約200°Cでこの α 型に移る。しかしながらいろいろの物理的測定³⁾はこうした型のものにもA-Xの混合がかなりの程度含まれていることを示している。MnS₂はFe以下と同様金属とX₂よりなる食塩型であるパイライト型であるが、それらと異なりMn²⁺は高スピン状態にある。これらMn-S系のもの

はいずれも低温で反強磁性である。MnXはXがSe, Teと移ると上に述べたNiAs型に類似する傾向があり、例えばMnSeはMnSe(NiAs型)
 $\xrightarrow{-113^\circ\text{C}}$ MnSe(NaCl型)のような大きなヒステレシスをもった転移をする。

NiAs型の移り変りが一つおきの金属層の金属欠陥といったが、理想的なNiAs型ではこのような層によりその結合の性質を異にするというア・プリオリな理由はない。したがって熱力学的な仮想をたてれば、高温ではこの欠陥が結晶全体にわたって無秩序に分布し広い均一領域を持つ不定比相をつくり、温度が下るとその欠陥が一つおきの層に移り(依然無秩序分布)。更に下るとその欠陥層内における秩序化が起りいろいろの相に分離するというパターンが考えられる。ただ一般にこの種の化合物は急冷不可能であるらしく、われわれの研究室でPs₂制御の下に合成されるV-S系の化合物もその急冷試料は常にV₃S₄系、V₅S₈系の超格子構造をもっている。

参 考 文 献

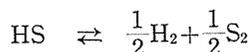
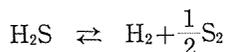
- 1) P. Manca : J. Phys. Chem. Solid. 20 268 (1961)
- 2) J. C. Slater : Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 2 p. 103 McGraw-Hill N. Y. (1965)
- 3) J. C. M. Henning : Phys. Letters 24A 40 (1967)

3. 硫黄分圧制御法について

高温での硫化物の相平衡を研究する場合に、凝縮相と平衡にある気相の硫黄分圧を制御することがあり、さまざまな方法が考えられている。これらのうちから、われわれの実験では、比較的高い硫黄分圧領域では、S(melt)-N₂系、より低い硫黄分圧領域については、H₂S-H₂混合ガス系を用いた。そこで本章では、これらの方法の原理、分圧の計算法、装置等について述べる。

3.1 H₂S-H₂系における硫黄分圧の計算

高温におけるこの系の平衡反応は



の二つが考えられ、したがって平衡状態で存在する化学種は H₂S, HS, H₂, S₂ である。また、これらの反応の平衡定数はそれぞれ

$$K_1 = P_{\text{HS}} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2} / P_{\text{H}_2\text{S}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$K_2 = P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2} / P_{\text{HS}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

と表される。ここで P_{S₂} 等はそれぞれの分圧を示す。(S₃, S₄, ……等については、例えば S₂ = $\frac{1}{2}$ S₄ の反応から考えて無視する。)

今、平衡時の各化学種のモル数を N_{H₂S}, N_{HS}, N_{H₂}, N_{S₂} と書き、反応前のはじめの H₂S, H₂ のモル数を N_{H₂S}ⁱ, N_{H₂}ⁱ と書く。

$$N_{\text{H}_2\text{S}} + N_{\text{HS}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{S}_2} \equiv \Sigma$$

とすると、各化学種の分圧は

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = N_{\text{H}_2\text{S}} / \Sigma$$

$$P_{\text{HS}} = N_{\text{HS}} / \Sigma$$

$$P_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2} / \Sigma$$

$$P_{\text{S}_2} = N_{\text{S}_2} / \Sigma$$

のように書ける。水素と硫黄について、平衡反応前後の物質収支を考えると、

$$\text{H} : 2N_{\text{H}_2\text{S}}^i + 2N_{\text{H}_2}^i = 2N_{\text{H}_2\text{S}} + 2N_{\text{H}_2} + N_{\text{HS}}$$

$$\text{S} : N_{\text{H}_2\text{S}}^i = N_{\text{H}_2\text{S}} + N_{\text{HS}} + 2N_{\text{S}_2}$$

上の二式の比を取り、かつ右辺については気体の分圧で表すと、

$$2(N_{\text{H}_2\text{S}}^i + N_{\text{H}_2}^i) / N_{\text{H}_2\text{S}}^i = (2P_{\text{H}_2\text{S}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HS}}) / (P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{H}_2} + 2P_{\text{S}_2})$$

ここで、初めの H₂S, H₂ の混合比を A とおき

$$A \equiv N_{\text{H}_2}^i / N_{\text{H}_2\text{S}}^i = P_{\text{H}_2}^i / P_{\text{H}_2\text{S}}^i$$

とするとこの式は次のように書ける。

$$2(1+A) = (2P_{\text{H}_2\text{S}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HS}}) / (P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{HS}} + 2P_{\text{S}_2}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

また、全圧 1 気圧の条件から

$$P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{HS}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{S}_2} = 1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

A に任意の値を代入し、K₁, K₂ については熱化学的データから得られれば、四つの未知数(分圧)に対して式(1), 式(2), 式(3), 式(4)の四つの方程式があるので、平衡時における硫黄分圧を計算することができる。今、必要なのは P_{S₂} であるので、これについて計算すると、

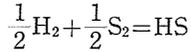
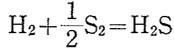
$$4(2+A)^2 P_{\text{S}_2}^3 + P_{\text{S}_2}^{5/2} \{4(3+2A)(4+2A)K_1K_2 - (3+2A)K_1K^{-1}\} + P_{\text{S}_2}^2 \{4(3+2A)^2 K_1^2 K_2^2 + 8A(2+A) - (3+2A)^2 K_1^2\} + P_{\text{S}_2}^{3/2} \{8A(3+2A)K_1K_2 - 8(2+A)K_1K_2 - (1+2A)K_1K^{-1}\} + P_{\text{S}_2} \{4A^2 - 8(3+2A)K_1^2 K_2^2 - (3+2A)(1+2A)K_1^2\} + P_{\text{S}_2}^{1/2} \{-8AK_1K_2\} + 4K_1^2 K_2^2 = 0$$

P_{S₂}^{1/2} = x として書き直すと、

$$4(2+A)^2 x^6 + \{8(3+2A)(2+A)K_1K_2 - (3+2A)K_1K^{-1}\} x^5 + \{4(3+2A)^2 K_1^2 K_2^2 - (3+2A)^2 K_1^2 + 8A(2+A)\} x^4 + \{16(A^2 + A - 1)K_1K_2 - (1+2A)K_1K^{-1}\} x^3$$

$$\begin{aligned}
 &+ \{4A^2 - 8(3+2A)K_1^2 K_2^2 \\
 &\quad - (3+2A)(1+2A)K_1^2\} x^2 \\
 &\quad - 8AK_1 K_2 x + 4K_1^2 K_2^2 = 0
 \end{aligned}$$

K_1, K_2 については、次のようにして求める。
 H_2S, HS の生成反応、



に対して、平衡定数と生成の自由エネルギーは、それぞれ、

$$K_p(1) = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2}$$

$$\Delta G(1) = -4.576T \log K_p(1) \dots\dots (5)$$

$$K_p(2) = P_{HS} / P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{S_2}^{1/2}$$

$$\Delta G(2) = -4.576T \log K_p(2) \dots\dots (6)$$

式(1), 式(2), 式(5), 式(6)から

$$K_2 = 1 / K_p(2)$$

$$\therefore \log K_2 = -\log K_p(2)$$

$$= \Delta G(2) / 4.576T$$

$$K_1 \cdot K_2 = 1 / K_p(1)$$

$$K_1 = K_p(2) / K_p(1)$$

$$\therefore \log K_1 = \log K_p(2) - \log K_p(1)$$

$$= (\Delta G(1) - \Delta G(2)) / 4.576T$$

A (硫化水素, 水素混合比) に適当な値を選んで上式を解く。得られた根のうち $0 < x < 1$ の値のものが物理的に意味がある。実際には 500 ~ 2000K の温度範囲で, A を $3 \times 10^3 \sim 10^{-3}$ の範囲にわたって電子計算機を使って計算した。結果の一部を図1に示す。

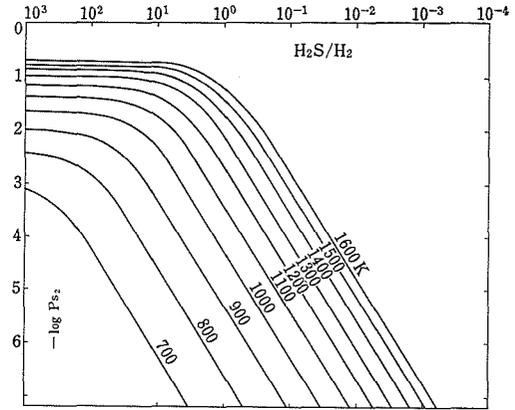


図1 熱力学データより計算した平衡硫黄分圧の値

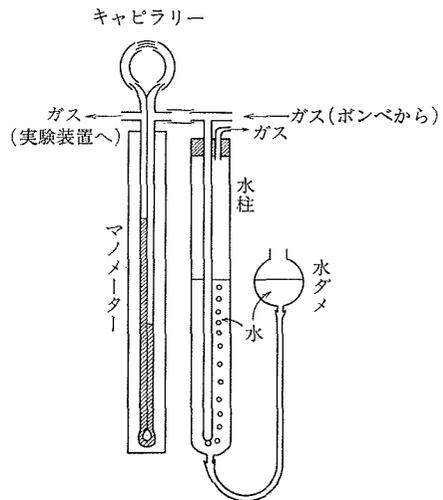


図2(a) キャピラリー式流量調節装置

3.2 装置

硫化水素-水素混合装置は、2台のマノメーター式(キャピラリー式)流量計を組合せたものである。原理的には酸素分圧を制御する場合に用いられる CO_2-CO 系等に用いる装置と同じであるが(図2)硫化水素のような腐食性のガスに対しては、水及びジブチルフタレートが使えないので、その代りにフッ素油(三フッ化塩化エチレン低重合油)を用いた。極めて低い硫黄分圧を得るために、場合によっては、この気体混合装置を二段に組合せて使った。

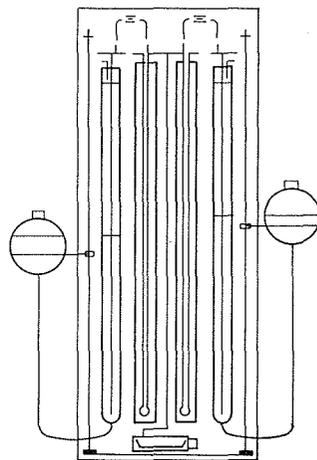


図2(b) 気体混合装置の一例

4. VS-V₃S₄ 系の相平衡

V-S系の相平衡については800°C付近で真空封入法によって合成した試料についての報告がいくつかあるが¹⁻³⁾、研究者によって結果が異なり相図としては確立されていないので、各種温度でH₂S-H₂混合ガスを用いて硫黄分圧を制御し、急冷法によって平衡実験を行った。

用いたガスの流量比(H₂S/H₂)は10⁻⁵~10⁻²で、出発試料としてはVS_{1.40}及びVS_{1.10}の粉末を用いた。横型電気炉で平衡実験を行い、反応温度は1,217°C, 1,100°C, 1,050°C, 950°C, 888°C, 827°C, 750°C, 反応時間は2~48時間であった。所定時間の加熱後、試料の入ったボートを磁石と鉄片を用いて水冷部に移動させることにより、試料の冷却を行った(図1)。組成の決定は急冷試料を空气中で500°Cに熱し、V₂O₅に変えて、その重量分析により行った。VS_{1.40}及びVS_{1.10}を出発試料として同一の条件で平衡実験を行い、得られた急冷試料の組成が一致することをもって、平衡に達していることの確認とした。また、急冷試料は粉末X線回折によって同定し、格子定数の測定も行った。急冷の際の組成変化を無視し得ることを確かめるため、熱天秤による平衡実験の結果との比較を行った。

平衡硫黄分圧の値は、ガス混合比と反応温度より、熱力学データをもとにして、計算により求めた値を用いた。平衡実験の結果得られた平衡硫黄分圧Ps₂と組成の関係を、各温度について図2に

示す。

この図において、1,100~888°Cの温度ではPs₂-組成の曲線に平坦部があり、二相共存領域が存在することを示している。この二相領域は、1,100°CではVS_{1.26}~VS_{1.29}, 1,050°CではVS_{1.25}~VS_{1.29}, 888°CではVS_{1.215}~VS_{1.26}と変化している。1,217°Cでは二相領域は明確には認められないが、VS_{1.29}付近で曲線に変曲点が認められる。750°Cについてはこの二相領域は高温の場合に比べてV過剰側に移りVS_{1.18}付近に存在する。この二相領域又は変曲点よりSの多い側ではVS_{1.33}(=V₃S₄)の組成を中心とするS字型の曲線を示し、V₃S₄相が広い組成領域をもつことを示している。また二相領域や変曲点よりSの少ない側ではPs₂-組成曲線はほぼ単調に変化し、VSに続く様子がみえる。V₃S₄相の不定比性とPs₂の関係は、おおむね、V不足側(V_{3-δ}S₄)については、1,217°Cでは $\delta \propto P_{S_2}^1$, 1,050°C以下では $\delta \propto P_{S_2}^{2/3}$ で表され、V過剰側(V_{3+δ}S₄)については、1,100°C以上では $\delta \propto P_{S_2}^{-1}$, 1,050°C, 888°Cでは $\delta \propto P_{S_2}^{-2/3}$, 750°Cでは $\delta \propto P_{S_2}^{-1/2.2}$ で表された。

一方、急冷試料についての粉末X線回折によると、VS_{1.18}よりS過剰側ではV₃S₄相(単斜晶系)として指数づけできる回折図が得られ、VS_{1.07}~VS_{1.18}ではNiAs型VS相(六方晶系)、VS_{1.07}よりV過剰側ではMnP型VS相(斜方晶系)が得られた。急冷試料の格子定数と組成の関係は平衡実験の温度にはほとんど影響されないことがわかった(6. 図1参照)。

Ps₂-組成曲線の平坦部(二相領域)で得られた試料は、X線回折の結果、その温度での二相領域の両端の組成の硫化物の混合物であることが示された。

仮に、二相領域よりV過剰側をVS相、S過剰側をV₃S₄相と呼ぶことにする。図2の結果を通常の相図の形に描くと図3のようになる。V₃S₄相のV過剰側の存在領域が低温ほど広がっているのが特徴的である。

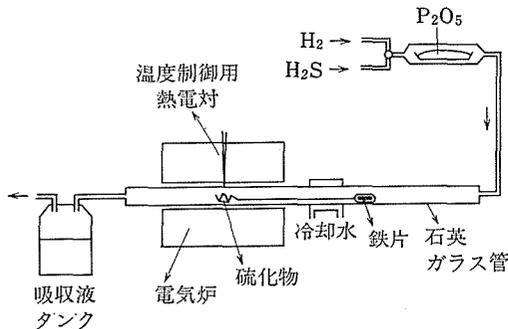


図1 急冷法による相平衡実験装置

VS_xにおけるxの値

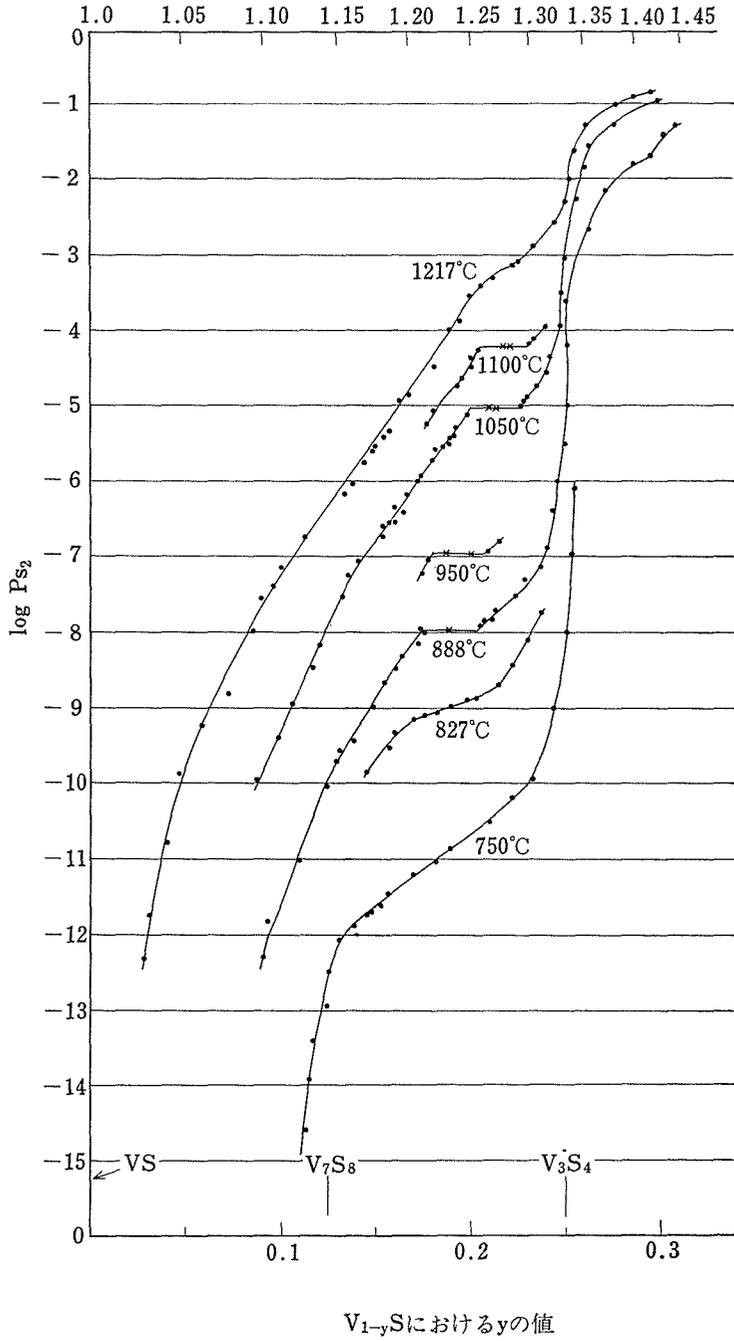


図2 V-S系の硫黄分圧-組成-等温曲線

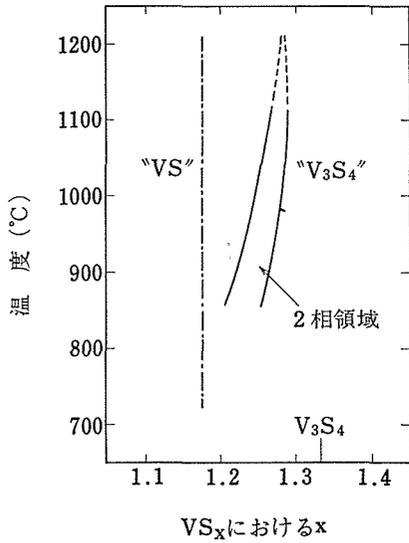


図3 仮に描いた相図

- P_{S₂}—組成曲線よりきめた相境界
- - - - 急冷試料の回折図より得られるみかけの境界線

参考文献

- 1) F. Grønvoold, H. Haraldsen, B. Pedersen and T. Tufte: Rev. Chim. Minerale 6 215 (1969)
- 2) A. B. de Vries, Ph. D. Thesis: De Rijksuniversiteit te Groningen 28 Jan. 1972
- 3) A. B. de Vries and F. Jellinek: Rev. Chim. Minerale 11 624 (1974)

5. 熱天秤法によるV-S系の相平衡, V_2S_3 相の存在

V-S系の高温での相平衡状態を知るために、硫黄分圧を制御した条件下で、熱天秤法による研究を行った。試料の硫化バナジウムは、硫酸バナジル ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$) を硫化水素中で $1,000^\circ C$ に数時間保った後、 $700^\circ C$ に約 10 時間保持して得た。このものの組成はほぼ $VS_{1.50}$ であった。

硫黄分圧は H_2S/H_2 混合ガスによって制御した(3. 参照)。実験温度での平衡硫黄分圧は H_2S/H_2 混合比と反応温度から熱力学データを用いて計算した。

装置は基本的には石英スプリング天秤である。石英スプリングは、最大荷重 3 g、感度 60 ~ 70 mm/g (16.7 ~ 14.3 mg/mm) のものを用いた。実験前及び長時間の実験後には、標準の“分銅”によって室温及び実験温度でスプリングを検定した。スプリングの伸びはフックの法則によく従い、また再現性も極めてよかった。スプリングの伸びは 0.01mm まで読める副尺のついたカセットメーターで測定した。

試料約 600mg を透明石英製のるつぼに正確にはかり取り、金細線によって石英スプリングにつるす。このときスプリングにかかる全体の重量が約 2 g になるようにした。室温の電気炉に試料を挿入して一昼夜窒素ガスを流して炉内の空気を置換する。その後 H_2S-H_2 混合ガスを約 2 時間流してからゆっくりと所定の温度まで昇温する。実験条件で装置全体からくる精度は $\pm 0.2mg$ 以下であった。 VS_x として表した組成でいえばこれは ± 0.002 以下にあたる。同一試料による連続した実験では、感度は重量及び組成についてそれぞれ 0.1mg, 0.001 であった。

今回の実験は比較的硫黄分圧の高い領域で行われた。1000K で得られた硫化バナジウムの組成と硫黄分圧との関係を図 1 に示す。図 1 の一部を拡大したものを図 2 に示す。図 1 及び図 2 から、この実験条件下では、 V_3S_4 相と、これとは別の相が存在することがわかる。この新しい相は V_2S_3 相ということができよう。

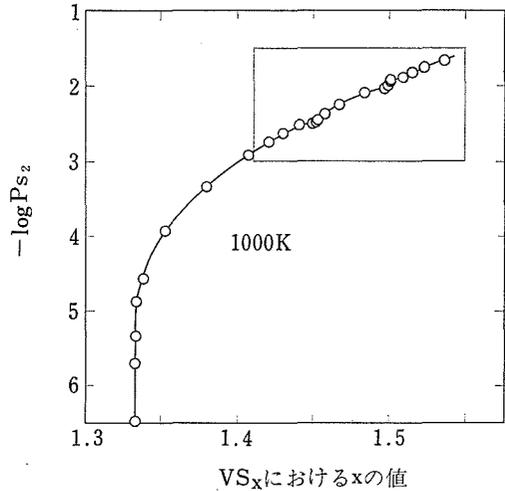


図 1 平衡硫黄分圧と組成

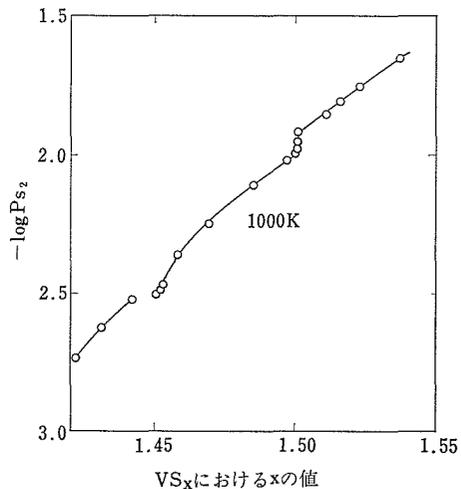


図 2 図 1 の一部 (長方形の部分) の拡大図

V_3S_4 相は広い組成幅をもつことがわかっている。その等温曲線は定比組成の $VS_{1.333}$ ($V_3S_{4.0}$) を中心にした S 字型を示すが、当研究は主に $VS_{1.333}$ よりも硫黄の多い組成領域で実験を行った。 $VS_{1.333}$ 組成の硫化バナジウムが安定であるような硫黄分圧 ($-\log P_{S_2}$ で示す、以下同様) の範囲は、ほぼ 5.3 ~ 7.1 にわたっている。また、図

2 から V_3S_4 相の硫黄豊富側の組成限界は 1000K ではほぼ $VS_{1.42}$ であることがわかる。このことは、 $V_3S_{4.2}$ 相の組成限界がこれまで考えられていた値 ($\approx VS_{1.54}$) よりもかなり狭いことを意味している。

図 2 から、硫黄分圧 2.52 付近を境にして等温曲線に組成のわずかな不連続のあることがわかる。このことは V_3S_4 相とは熱力学的に別な相が存在することを示している。

この V_2S_3 相の硫黄不足側の組成は $VS_{1.45}$ 付近から始まるが、硫黄豊富側の組成限界は、 H_2S ガスの示す硫黄分圧の限界 (1000K で約 1.65) のた

めにはっきりしない。しかし 900K での結果から考えて、ほぼ $VS_{1.54}$ 付近まで組成があり、 V_5S_8 相に続いているものと思われる。

この熱天秤法で得られた結果を用いて、いくつかの試料を急冷して取り出し、粉末 X 線回折により相を同定した。 V_3S_4 相についてはこれまでの報告とよく一致した。しかしこの新しい V_2S_3 相の粉末 X 線パターンは、 V_3S_4 相のそれと区別できなかった。この理由は、急冷不可能によること、実際に構造が V_3S_4 に似ていることなどが考えられる。

6. 高压下で合成された $V_{1+x}S_2$ 相

VS_2 については、その存在、構造、物性等に関し多くの興味もたれているが、その合成についての明確な報告は未だ行われていない。V-S系についてのわれわれの平衡実験の結果より、反応速度が充分大きいような高い温度のもとでは、 VS_2 の合成には1気圧以上の高い硫黄分圧が必要であると考えられる。そこでわれわれは VS_4 を原料として高压下での熱分解により VS_2 を合成することを試みた。

合成：硫酸バナジル ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$) を H_2S 雰囲気中で約90時間、 $280^\circ C$ に加熱した。得られた粉末の組成は、酸化して V_2O_5 に変えたときの重量変化より $VS_{3.89}$ と決定された。この粉末約50mgを円筒形のBN製るつぼに入れ、タルク製円筒中に入れたグラファイト発熱体に囲まれるようにした。試料をピストンシリンダーで20kbarに加圧し、 $10^\circ C/min$ の昇温速度で加熱し、 $700 \sim 800^\circ C$ に1~16時間保った。その後室温に急冷し、常圧にもどした。以上の過程で毎回約20mgの多結晶体の黒い塊が得られた。

X線回折：粉末X線回折はJohannson型水晶($10\bar{1}1$)入射光モノクロメーター付回折計を用いて $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) により行った。走査は $1/8^\circ(2\theta)/min$ の速度で行い、部分的に重なったピークを分離するためにステップ走査法を併用した。

化学分析：混在する硫黄を取り除く目的で、試料を CS_2 で洗い、秤量の後 $500^\circ C$ で空気中で加熱することにより V_2O_5 に変えた。試料がVとSとのみなるという仮定の重量変化より組成を計算した。4.8mgの試料を用いて組成は $VS_{1.8 \pm 0.1}$ ($V_{1.11 \pm 0.06}S_2$) と決められた。

結果と考察：粉末X線回折パターンは CdI_2 型六方晶系単位格子をもとにして表1のように指数づけできた。系統的誤差がNelson-Riley関数に比例するとして最小二乗法を適用し、 $a=3.272 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 、 $c=5.688 \pm 0.002 \text{ \AA}$ の格子定数を得た。試料の組成が VS_2 よりV過剰になっている

表1 粉末X線データ ($CuK\alpha_1$)

d (観測値) (\AA)	I (観測値)	I (計算値)*	I (計算値)**	h k l	
5.746	60***	37	72	001	
2.846	9	8	6	100	
2.546	100	100	100	101, $10\bar{1}$	
2.013	84	80	56	102, $10\bar{2}$	
1.901	6***	2	3	003	
1.639	29	35	24	110	
1.579	} 25	{ 18	18	103, $10\bar{3}$	
1.575			5	9	111
1.424			11***	7	5
1.376	13	9	10	$20\bar{1}$	
1.270	11	13	10	202, $20\bar{2}$	
1.240	3	2	3	113	
1.136	5	5	5	203	
1.074	17	14	9	114	
1.057	5	4	4	105	
1.053	7	7	8	211	
1.003	10	11	8	212, $21\bar{2}$	
0.9448	4	6	4	300	
0.9328	} 6	{ <1	1	115	
			6	6	$21\bar{3}$
0.8993	8	6	4	106, $10\bar{6}$	
0.8873	3	3	3	205	

* $V_{0.99}^{(a)}V_{0.22}^{(b)}S_2$ に対して

** $V_{1.0}^{(a)}S_{1.8}$ に対して

*** 選択配向により少し影響を受けている。

ことを考慮すると、空間群 $P\bar{3}m1$ の (a) 位置 (0, 0, 0) の V と (d) 位置 ($1/3, 2/3, z$; $z=0.75$) の 2 S よりなる CdI_2 型配置が、(b) 位置 (0, 0, $1/2$) にも10~50%のVを割りあてることにより一部変化させられている筈である。このようにして、 $V_{1.0}^{(a)}S_{1.8}$ (陰イオン空位をもつ CdI_2 型)から $V_{0.56}^{(a)}V_{0.56}^{(b)}S_2$ (陽イオン空位が等しい確率で分布する $NiAs$ 型)まで、段階的に変化する一連の構造モデルを考えた。共通温度因子 ($B=1.0$) を用いて、これらのモデルの回折強度をそれぞれ計算し、実測強度と比較した。最もよく一致したのは、Vの20%が (b) 位置にあ

る $V_{0.89}^{(a)}V_{0.22}^{(b)}S_2$ で、R 値 ($R = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$) は 0.14 であった。 $V_{1.0}^{(a)}S_{1.8}$ 及び $V_{0.56}^{(a)}V_{0.56}^{(b)}S_2$ に対しては、R 値はそれぞれ 0.19 と 0.32 であった。001 の反射の実測強度は試料の選択配向の影響を少し受けているので、これらの反射を除いてみると、 $V_{0.89}^{(a)}V_{0.22}^{(b)}S_2$ に対して R 値は 0.09 であった。この構造と仮想的 CdI_2 型構造 [$V_{1.0}^{(a)}S_{1.8}$] の計算強度は表 1 に示されている。

以上の結果は、 $VS_{1.8}(V_{1.11}S_2)$ が厳密には CdI_2 型構造ではなく、 $NiAs$ 型構造の名残りを含んでいることを示している。このことは $V_5S_8 (= VS_{1.6})$ 構造でもみられるが、今回の $VS_{1.8}$ は三方晶系の対称を示し、単斜晶系の V_5S_8 とは明らかに異なる相である。図 1 に、われわれの合成した $VS_{1.03}$ – $VS_{1.64}$ の硫化バナジウム及び Jellinek¹⁾ によって報告された V_3S_5 について、格子定数及び単位胞体積を $NiAs$ – CdI_2 型サブセル (pseudo-orthohe-

xagonal) に換算して示した。今回の $VS_{1.8}$ の格子定数は、図 1 の格子定数、体積の組成による変化の延長上に位置することが認められる。

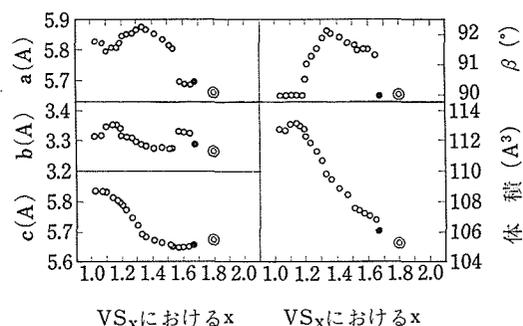


図1 格子定数と体積
($NiAs$ – CdI_2 型基本格子に換算)

参考文献

1) F. Jellinek: Ark. Kemi 20 447 (1963)

7. Fe-V-S 系の相平衡

二種の遷移金属と硫黄よりなる三成分系硫化物の相平衡に関しては、わずかに Fe-Ni-S¹²⁾, Ni-Cr-S³⁾ 系等に詳細な報告が見られるばかりで、Fe-V-S 系では皆無に等しい。最近、Fe-V-S 系では、封管法による試料の作製により Cr₃S₄ 構造を有する FeV₂S₄ 相の存在が報告されたが¹⁷⁾、三成分系の相図上での位置づけは定かでない。したがって、既に明らかになりつつある Fe-S 系並びに V-S 系の結果に基づいて、両者の系の相互の固溶関係について検討することは非常に興味のある問題であろう。更にまた、熱化学的諸量を分圧-組成曲線より求めて、三成分系での熱力学的挙動について検討することも重要な課題である。以上の観点から、硫黄そのものの蒸気圧を制御する硫黄分圧制御法により、800~500°C で、Fe-V-S 系の相平衡実験を行った。

7.1 硫黄分圧制御法

硫黄分圧 P_{S_2} の制御は、蒸気圧の動的測定に用いられる気体流導法に基づいた。この実験は、最初、脇原等により報告された⁸⁾。以下 P_{S_2} 制御法について詳述する。

相平衡実験に使用した、透明石英により作られた装置の概略を図 1 に示す。丸底フラスコ部に、試薬特級硫黄を 500g 程度充填し、マントルヒーターにより約 400°C に加熱する。この際に生ずる飽和蒸気を MCN-005 型の精製装置を通して得られる高純度窒素ガスにより、流速 2 cc/min の速度で装置の上方に輸送する。管径 40φ の石英装置の外部は、すべてニクロム及び白金抵抗線により高温に保持されるが、硫黄分圧の制御を正確に行うために、硫黄供給源より 20cm 上方に、この装置全体での最低温度等温帯を 10cm 程度設けてある。したがって下部より輸送された濃厚な飽和硫黄蒸気の大部分は、この等温帯部分で凝縮し液体となり、この温度で平衡にある制御された硫黄蒸気のみが、更に上部の反応炉まで輸送される。相平衡実験温度での硫黄分圧 P_{S_2} 値は、硫黄蒸気中

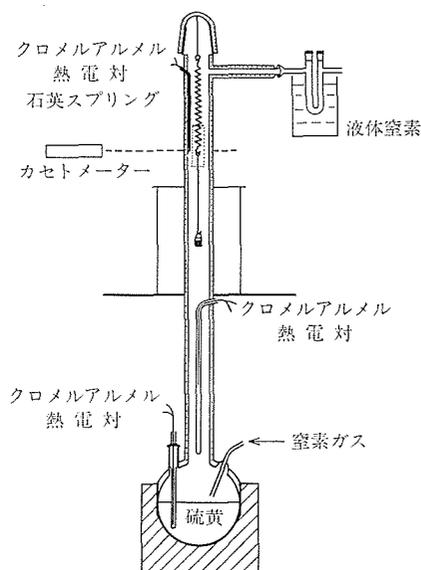


図1 硫黄分圧制御装置と石英スプリングによる熱天秤の概要図

に $S_2 \sim S_8$ までの分子種があり、これら分子種間の平衡が温度により異なることから簡単には求まらないが、装置末端での単位流量当りの硫黄回収量を測定し、完全気体の状態式が成り立つものと仮定することにより、次式に基づいて算出し得る。

$$P_{S_2} = \frac{m_2}{\sum_{i=2}^8 P_{S_i} + n} \dots \dots \dots (1)$$

$$C = \frac{W}{(\sum_{i=2}^8 P_{S_i} \times i) \times 32.064}$$

- ただし m_2 : S_2 分子種の本数
 n : N_2 ガスの本数
 P_{S_i} : S_i 分子種の分圧
 W : 硫黄の回収量 (g)

今のところ、各硫黄分子種についての正確な熱化学データが少ないため、厳密な解を得ることは不

可能である。そこで最近 Rau 等⁹⁾が行った硫黄分子種の熱化学的諸量の近似が正しいものと仮定して上式の解を求めた。平衡硫黄圧 Ps_2 は、最終的に導かれる次式を解くことにより得られる。

$$(2A+1)X^2 + \sum_{i=3}^8 \frac{iA+1}{Ks_i} X^i - 1 = 0 \dots\dots\dots (2)$$

ただし $A = \frac{n}{W} \times 32.064$

$$X = \sqrt{Ps_2}$$

Ks_i : S_i と S_2 分子種間の平衡定数

液体窒素トラップによる硫黄回収量と最低温部の温度の関係を図2に、またこの値に基づいての各相平衡実験温度での Ps_2 の計算値の結果を図3に示す。図2に示されるように $\log W$ と $1/T$ の関係については極めて再現性の良い直線関係が得られた。この実験結果から、同一温度に対して、 ± 0.01 の精度で硫黄分圧が制御し得ることが明らかとなった。本実験に用いた分圧制御法の利点は、フローシステムで物質の流れに対して定常状態が保たれるときに、単に温度を制御するだけで簡単にしかも精度良く硫黄分圧 Ps_2 を制御できるという点にある。この方法によれば、比較的分圧の高い領域、 $\log Ps_2$ で $0 \sim -4$ の範囲での制御は容易である。しかしながら分圧の低い領域は本法では不可能であり、他の手段、例えば H_2S-H_2 混合ガス系、 $S-H_2$ 系などでの実験が必要とされよう。式(2)により計算された $\log Ps_2$ と最低温部の温度の関係は、図3に見られるような曲線的变化により表される。更にまた Ps_2 曲線の形状は、相平衡実験温度に依存して変化する。硫黄供給源の温度の高い場合、すなわち供給される硫黄ガスの濃度が高くなる領域 ($\log Ps_2 > -2$) では、相平衡実験温度が降下するに従って、平衡硫黄分圧 Ps_2 はより分圧の低い側にずれてくる。この現象は、硫黄蒸気中に存在する S_8, S_7, S_6 等の重い分子種と S_2 分子種間の平衡が、低温側では重い分子種が増加し S_2 分子種が減少する方向に偏ることに起因している。単純に硫黄蒸気は S_2 分子種のみよりなるものとして計算した $\log Ps_2$ 値は、ガス濃度が高い場合には、平衡を考慮して計算した値に比べてはるかに大きな値となる。例えば、最低温部の硫黄供給温度を $300^\circ C$ とした場合

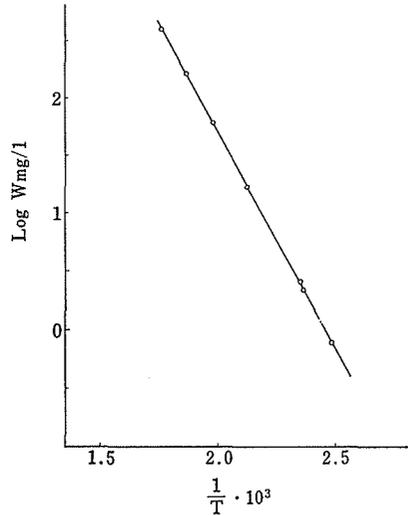


図2 硫黄回収量と最低温部の温度の関係

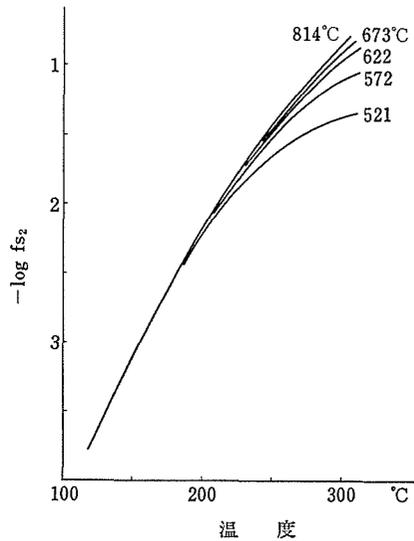


図3 Ps_2 と温度の関係

には、反応炉部の温度 $800 \sim 700^\circ C$ では、 $\log Ps_2$ 値で約10%， $620^\circ C$ で約18%， $520^\circ C$ で約44%程度の誤差となる。

7.2 石英スプリングによる熱天秤法

Fe-V-S 系においては、 $1000^\circ C$ 以下の条件では硫黄のみが揮発性成分であり、唯一の気体成分となる。すなわち不均一凝縮相と凝縮相の構成成分である一種類の気体との平衡が常に成立している。したがってフローシステム下での相平衡実験

においても、最初に与えられた出発原料中の遷移金属含量は、実験の前後で常に不変であると考えられる。すなわち出発原料の重量の増減は、硫黄の付加及び除去で表すことができる。石英封管による急冷法で相平衡実験を行った場合には、二つの大きな問題が生ずる。第1に最終生成物の化学組成決定のために、三成分すべての正確な化学分析が必要となり、多大な労力と時間が要求される。第2に一般に硫化物の高温相は、急冷不可能な傾向があるために、高温での相平衡状態を *in situ* に直接観察する必要がある。これらの問題を解決するために、相平衡実験に石英スプリングによる熱天秤法を採用した。図1に示されるように、石英スプリングは、上部のキャップの中心より吊り下げられる。次にスプリングの下部に、金細線を介して $\phi 16 \times 16 \text{mm}$ の石英のつぼを連結する。この際に金細線の長さは、試料が1g程度のときに、炉の中心部と一致するように調節された。石英スプリングは、最大荷重3g、感度67mm/g(室温)のものを使用した。カセットメーターで重量変化を追跡するために、反応容器の上部に幅 $2.5 \times 12 \text{cm}$ の観測用窓を設け、後部より光を照射し、60cm離れた距離から、スプリングの先端位置の変動を測定した。温度降下により硫黄蒸気が凝縮するのを防ぐため、また温度変化に伴ってバネ定数が変わるのを最小にするために、窓の部分の温度を 350°C に保った。相平衡実験に際しては、常に標準の金の“分銅”によりバネ定数を検定した。一連の実験での誤差は、カセットメーターの読み取り精度が、 $\pm 0.01 \text{mm}$ であることから、重量で $\pm 0.2 \text{mg}$ 組成 ($\text{S}/(\text{Fe}+\text{V}))$ で最大 ± 0.001 である。相平衡実験は、粉末試料を1g程度秤量し、るつぼに入れて反応容器中に固定し、一昼夜窒素ガスを通じ内部の空気を完全に置換した後で、炉の温度を上昇させ行った。カセットメーターの読みが一定値に達したことをもって、試料が平衡に到達したものと判断した。Fe-V-S系試料の平衡到達速度は、明らかに硫黄分圧に依存しており、 $\log P_{\text{S}_2} - 0.7 \sim -3$ では3時間また $\log P_{\text{S}_2} < -3$ では、10時間以上同一雰囲気中に試料を保持する必要がある。

7.3 Fe-V-S系試料の合成と化学分析

熱天秤法での相平衡実験では、化学組成の既知な硫化物を出発試料とするのが便利である。そのために、 $\text{VO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料として、V/Fe比の異なる8種類の硫化物を、あらかじめ合成した。合成は、鉄とバナジウムの出発原料を一定の割合で秤量し、乳鉢に入れ、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を加えた後に粉碎、良く混合したものを、石英ボートに充填し、 H_2S 気流中 1050°C 、4時間硫化することにより行った。得られた硫化物を相平衡実験の出発試料としたが、これら試料中の化学組成、特に金属含量の絶対値については、正確な分析値が必要となるために、湿式による化学分析を実施した。硫化物試料を $\text{Br}_2 + \text{HNO}_3$ 系で分解した後、鉄はオルソフェナントロリンにより $510 \text{m}\mu$ で、バナジウムは H_2O_2 により $450 \text{m}\mu$ で比色定量した。硫黄については、金属混合比が一定であることから、 600°C での燃焼法により、実験前後の重量差から求めた。出発原料の金属の混合比と合成硫化物中の金属の混合比の関係は、1:1の対応を表す直線により示された。したがって、原料混合時の金属の割合は、 1050°C という合成条件下で生成された硫化物中でも保たれるということが明らかとなった。相平衡実験には、Fe/(Fe+V)比で、0.90, 0.80, 0.71, 0.60, 0.50, 0.35, 0.26, 0.05の8種類の硫化物を出発試料とした。

7.4 相平衡実験による組成-分圧曲線

三成分系硫化物の定比相が、ある温度条件下安定に存在するならば、その定比化合物は、組成 ($\text{S}/(\text{Fe}+\text{V})$)- $\log P_{\text{S}_2}$ 図上では、line phaseとして表される。更にまた定比相の両側で固溶関係がある場合には、一般にS字型の曲線となる。このことに留意して、相平衡実験で得られた組成-分圧曲線について検討を加えた。図4に $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{V})=0.05$ の硫化物の結果を示す。試料の組成の P_{S_2} に対する変化は、各温度での等温線として、測点の滑らかな曲線で表示されている。これら等温線の形状は、実験温度に依存して異なり、また P_{S_2} 値の増大とともに組成が、硫黄豊富側にずれるような傾きを持つ。実験温度を $814 \sim 521$

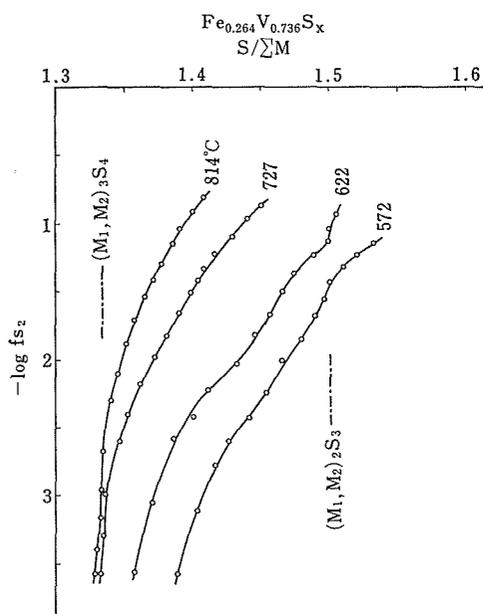
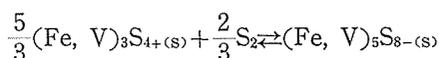


図4 組成と硫黄分圧の関係

°C まで変えるとき、等温線はより硫黄豊富側に移動することなどが、一般的傾向として直ちに理解できる。この試料の場合には、673°C、622°C、521°Cでの等温線の $S/(Fe+V)=1.60$ 近辺での急激な勾配の立ち上がりから、line phaseとしての定比相 $(Fe, V)_5S_8$ の存在が、まず第1に確認できる。更にもまた $S/(Fe+V)=1.333$ の近傍での、勾配の急激な変化から、 $(Fe, V)_3S_4$ 相の存在も推測し得る。このように、V-S系で認められる金属原子の空位が秩序化した定比相、 V_5S_8 や V_3S_4 と全く同様に、Fe-V-S系においても、固溶体としての $(Fe, V)_5S_8$ や $(Fe, V)_3S_4$ の定比相が、高温で極めて安定に存在することが明らかになった。またこれらの等温線の形状は、酸化物の分圧-組成曲線に見られるような明確な2相共存のつびを示さず、硫化物に特徴的な極めてなだらかな定比相からの組成変化を示す。この事実は、かなりな組成範囲にわたって不定比性が成立し、同一構造を有する不定比化合物が安定に存在していることを意味する。この実験で得られた組成-分圧曲線は、V-S系で報告されているものと⁹⁻¹¹⁾等温線が多少硫黄不足側に移動する点を除いて、その形状において極めて良く一致している。各組成での結晶構造の変化を追跡するために、相平衡

実験後試料を室温に急冷し、粉末X線法により同定した。この結果、 $S/(Fe+V)=1.54$ 以下では V_3S_4 型構造、1.56以上では V_5S_8 型構造を取り、V-S系と全く同一の構造的変化を示すことが明らかになった。V-S系では V_2S_3 相の存在の有無が問題となっているが、図4の分圧曲線より $(Fe, V)_2S_3$ 相の存在を確認することは困難である。仮に存在するにしても、実験の精度とはほぼ同一の極めて小さな $\log P_{S_2}$ 値の幅におさまるline phaseとしか考えられない。そこで、 $(Fe, V)_2S_3$ 相は無視して、 $(Fe, V)_3S_4$ から $(Fe, V)_5S_8$ 相への反応の標準ギブスエネルギー変化をvan't Hoffの定圧式により計算した。 $Fe/(Fe+V)=0.05$ の試料での反応式は、



となる。ここでは、 M_3S_{4+} 、二相共存での M_3S_4 相の硫黄豊富限界を、また M_5S_{8-} は、 M_5S_8 相の金属豊富限界を表す。 S_2 、1気圧を標準状態として選ぶと、反応の自由エネルギー変化 ΔG_r^0 は

$$\Delta G_r^0 = -32.3 \times 10^3 + 28.8T \text{ cal}$$

$$900K < T < 1000K$$

の直線式となった。各温度で得られる ΔG_r^0 はV-S系で報告されている値¹⁰⁾に比べて、約1kcalほど大きな値を示す。この事実から、鉄を含んだ固溶体の系列では、V-S系に比較して固相と平衡にある平衡硫黄分圧は、鉄含量が増すに従って増大することが結論できる。以下同様にして、 $Fe/(Fe+V)=0.264, 0.71$ の場合に得られた組成-分圧曲線を図5、6に掲げる。図4、図5、図6を比較することにより、固相の鉄含量が増加するに従い、その等温線はより硫黄不足側に移動することが明らかになる。すなわち、同一組成比 $S/(Fe+V)$ の場合に、固相と平衡にある平衡硫黄分圧は、鉄含量の増加とともに増すことが証明される。図5では、等温線の勾配の変化から、 $(Fe, V)_3S_4$ 相と $(Fe, V)_2S_3$ 相¹¹⁾の存在を推定し得る。分圧曲線上での $(Fe, V)_2S_3$ 相の存在は、鉄含量の増加とともにこの相が図4に比べて、より安定化することを顕著に示しているけれども、依然として構造的には問題が残されてい1.285近

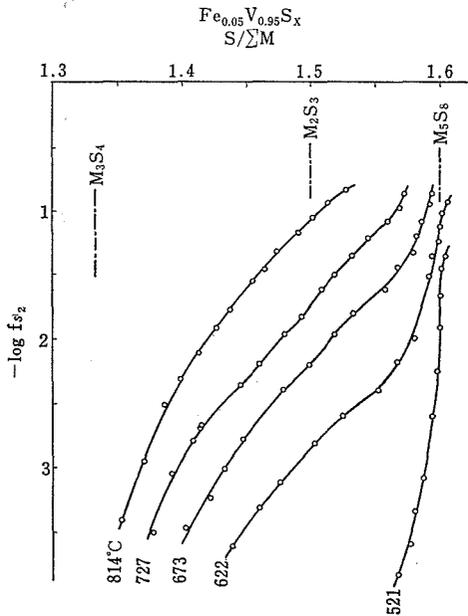


図5 組成と硫黄分圧の関係

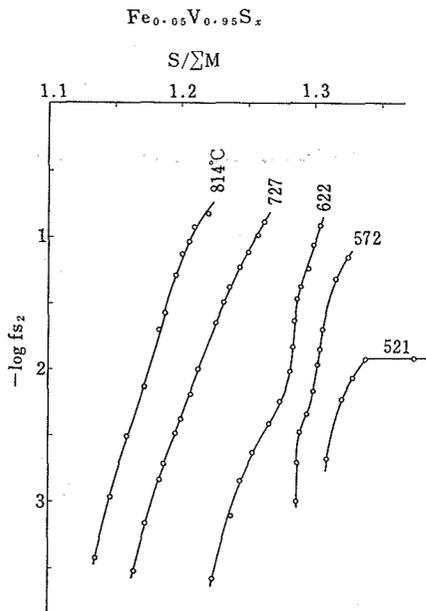


図6 組成と硫黄分圧の関係

る。 $S/\Sigma M=1.5$ の急冷試料の粉末X線パターンは、 V_3S_4 型構造の指数づけで極めて良く説明でき、特に新しい相であるとは認め難い。図6では、 $521^\circ C$ での等温線の組成のとびと $S/\Sigma M=$

傍での line phase 状の変化が特徴的である。急冷試料のX線粉末法による同定から、極端な横方向への組成のとびは、 FeS_2 相の生成に伴うものであること、また line phase 状の変化は V_3S_4 型構造の金属豊富な相境界として説明できるものであることが明らかになった。またこのような等温線の特徴的な形状は $(Fe, V)_3S_4$ 相の固溶体領域が、鉄含量の多い側では硫黄不足側に移行して、 M_3S_4 相とは異なる金属原子の秩序化により安定化している可能性を示している。NiAs 型構造から V_3S_4 構造への推移は、明らかな相共存のとびを示さず、極めてあいまいである。急冷試料では、NiAs 型は $S/\Sigma M=1.18$ 以下で純粋になり、それ以上 $1.18 < S/\Sigma M < 1.28$ では V_3S_4 型とNiAs 型が共存してくる。分圧曲線との比較において、この事実はこの種の硫化物の高温相が急冷不可能であることを意味している可能性がある。

7.5 相図の作成

8種の異なる試料での組成一分圧曲線—結晶構造との関連と、種々の補足的な石英封管法による相平衡実験の結果に基づいて、試験的な相図の作成を試みた。 $622^\circ C$ の場合での Fe-V-S 系の相図の概略を図7に示す。Fe-S並びにV-S系での実験結果の報告から、NiAs 型構造の硫黄豊富限界が、Fe-S、V-S系ともに54.13%原子比のS

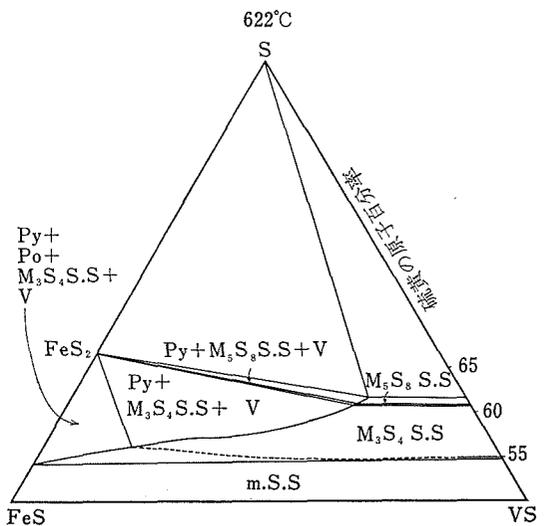


図7 Fe-V-S系の相図, $622^\circ C$

として求まるので、両者の間では完全な固溶体を形成するものと仮定して m. S. S. 領域を定めた。(Fe, V)₃S₄ 相と FeS₂ 相の二相共存の境界は、熱天秤の結果に基づいて、また (Fe, V)₅S₈ 相と FeS₂ 相の境界は、封管法の結果より決定した。

7.6 (Fe, V)₃S₄ 固溶体の結晶構造

図7に見られるように (Fe, V)₃S₄ 相は、極めて広大な固溶体領域を有する。そこで急冷試料に基づいて、粉末X線による同定から、組成と格子

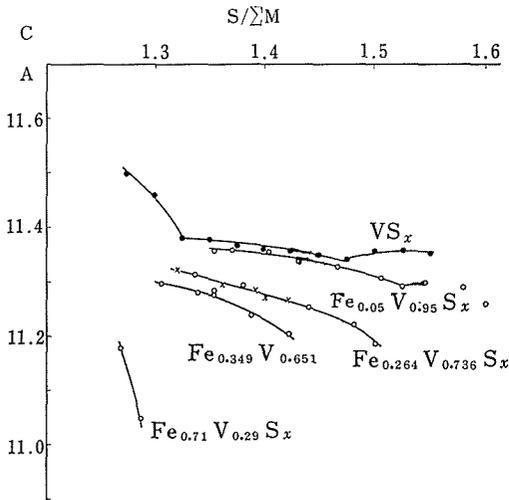


図8 組成とc軸の関係

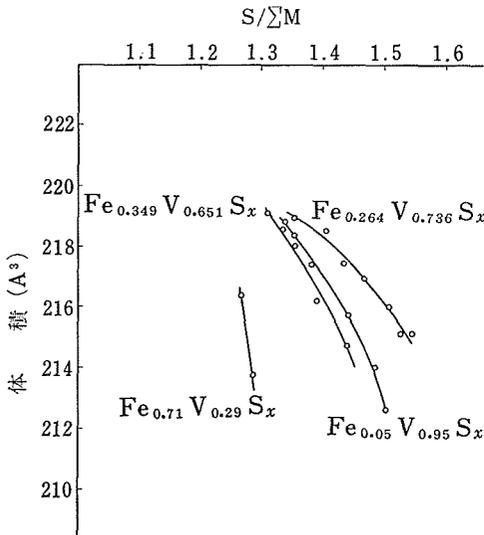


図9 組成と体積の関係

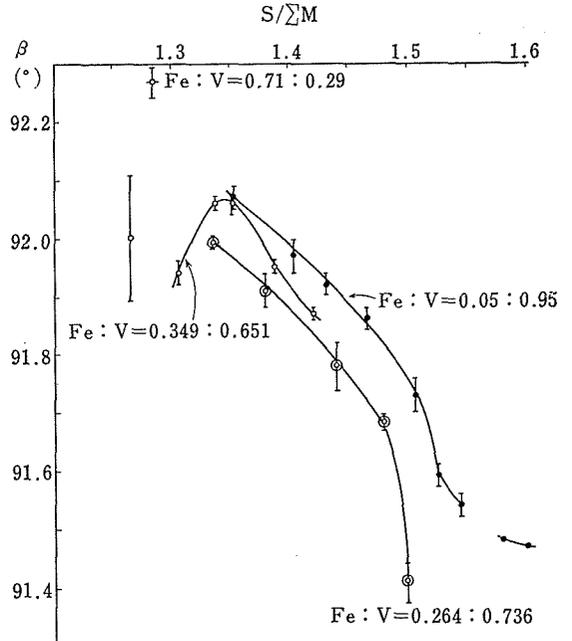


図10 組成とβの関係

定数の関係について検討した。得られた結果を図8, 図9, 図10に示す。(Fe, V)₃S₄ 相は、V₃S₄ 相と同一の単斜晶系 I2/m の対称性を持つ結晶構造を有し¹²⁾、硫黄原子の六方最密充填に対して、金属原子の充填は、NiAs 構造の c 軸方向に一層おきに空位が秩序化した配列により構成される。c 軸の長さの組成による変化を図8に、また体積の変化を図9に、単斜晶系のひずみの尺度と考えられる角度の変化を図10にそれぞれ示す。

c 軸及び体積は、鉄含量が増加するに従って減少する。また硫黄含量の増加とともに減少するが、この場合にも鉄含量の多いほど顕著になる。c 軸の減少の割合は V₃S₄ に比較して最大4%程度であった。β の変化の様子は、c 及び体積の変化とは多少異なり、V₃S₄ 側より鉄が増加するに従って Fe/(Fe+V)=0.264 までは減少し、それ以上に鉄含量が増すと逆に増加する傾向を示す。すなわち、0.264 < Fe/(Fe+V) < 0.350 の間で最小となるような β 値が存在することが考えられる。他のパラメーター、特に NiAs 型構造の c/a 値を比較してみることは、Fe-V-S 系の固溶体を検討する場合に都合が良い。基本的 NiAs 構造の c/a 値に相当する (Fe, V)₃S₄ 相の c sin β/2b の

値の組成に対する変化を調べたところ、この値は V_3S_4 の 1.727 より鉄が増すのに従って、Fe-S系の1.65の値に向ってほぼ直線的に減少することがわかった。この事実は、 V_3S_4 のバナジウム原子を鉄原子で置換する場合には、c軸方向の相互作用がa軸方向のそれよりも相対的に大きくなることを意味している。

7.7 熱力学的計算

各温度での組成一分圧曲線を利用することにより、熱力学的関数の部分モル量を計算により求めることは容易である。硫黄の活量を $a_s = (P_{S_2}/P_{S_2}^0)^{1/2}$ と定義する。標準状態として、硫黄の S_2 分子種の実験温度での飽和硫黄蒸気圧値、 $P_{S_2}^0$ をとる。硫黄の沸点以上での P_{S_2} の値を Rau 等のデータより求めることにより、等温線として表される平衡硫黄分圧値から直ちに硫黄の活量 a_s が計算できる。Fe/(Fe+V)=0.80 の試料での組成と a_s の関係を図11に、また $\log a_s$ と $1/T$ の関係を図12に示す。硫黄原子の部分モル溶解熱並びに溶解のエントロピーは、Gibbs-Helmholtzの式を適用することから、図11の傾きより求められる。例えばエンタルピーは、 $\Delta\bar{H}_s = -4.57 \cdot T^2 (d \log a_s/dT)$ として計算により求められる量である。同様の手続きから得られた、それぞれの組成での部分モル溶解熱 $\Delta\bar{H}_s$ の値を比較のために図13に示す。

一般的に言って次の二点が明らかである。(1) $S/\Sigma M$ 比が増すに従って $\Delta\bar{H}_s$ の絶対値は減少する。(2) $S/\Sigma M$ の同一値に対して、バナジウム原子の濃度が高いほど、その絶対値が大きくなる。この方法による熱力学的部分量の正確な算出は、定比組成の化合物のところでは、その平衡硫黄分圧曲線の勾配が急激に立ち上るために極めて困難であることをつけ加えておく。

最近、NiTe, NiSe, CoTe, CoSeなどのNiAs型構造での広範囲な固溶領域を持つカルコゲン化合物に関して統計力学的モデルが検討されてきた^{13,14)}。鉄とバナジウムは、原子番号も近い遷移金属同志であることから、全く同一の金属として取扱っても良いという大雑把な仮定のもとで、Fe-V-S系にこの理論を適用してみた。NiAs構造で、金属層に対して一層おきに空位が存在し、

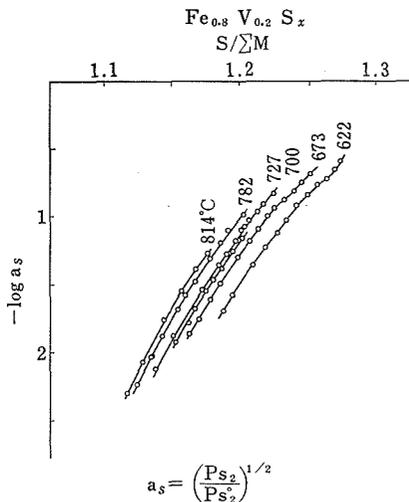


図11 硫黄の活量と組成の関係

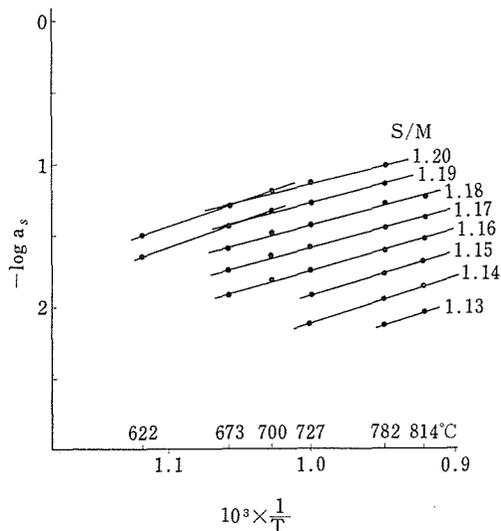


図12 硫黄の活量と温度の関係

その空位が全く不規則である場合には、大きな分配関数は、

$$(G. P. F.) = Q_0 \sum \frac{M_{00\ 1/2}!}{M_V!(M_{00\ 1/2} - M_V)!} \times \lambda_m^{-M_V} K^{-M_V} \exp\left(\frac{-M_V E_V}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4E_i M_V^2}{M_T K T}\right)$$

- Q_0 : 完全な MS の分配関数
- M_V : 空位の site の数
- $M_{00\ 1/2}$: 1/2 の層の site の数

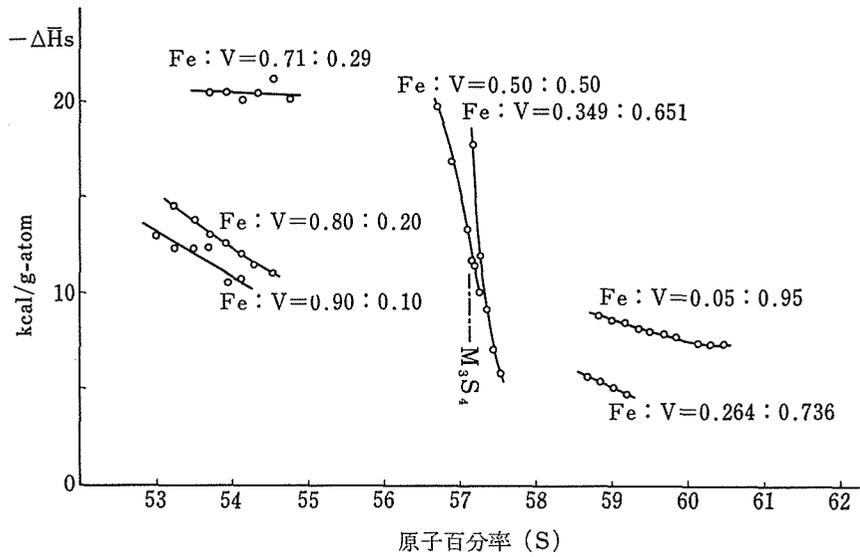


図13 硫黄の部分モル溶解熱と組成の関係

- λ_m : 平均的な金属の活量
- E_v : 空位生成のエネルギー
- E_i : 空位の相互作用のエネルギー

となる。この式から、平均的な金属の活量を求め、Gibbs-Duhem の式を用いることにより、硫黄原子の活量が計算できる。最終的には、活量の式として次式が与えられる。

$$\ln \lambda_s = \ln \left\{ \frac{N_s - 0.5}{[N_s(0.666 - N_s)]^{1/2}} \right\} - \frac{4E_i(1 - 2N_s)}{KT(2N_s^2)}$$

上式は、ある一定温度においては、硫黄のモル百分率と E_i のみの関数となる。それゆえ、実験的に定まる a_s 値と比較することから、空位の相互作用のエネルギー E_i の値を見積ることができる。 $S/\sum M < 1.18$ では、 $E_i = 25.2 \text{ kcal}$ 、 $S/\sum M = 0.333$ では 70.5 kcal 、 $1.45 < S/\sum M < 1.50$ では 16.5 kcal の結果を得た。これらの値は、他のカルコゲン化合物で報告された値、NiTe 1 kcal 、CoTe 1 kcal 、CoSe 7.8 kcal 、NiSe 8.6 kcal 等に比べてはるかに大きい。すなわち、硫化物では空位同志の相互作用のエネルギーとして、空位が反発しあう方向での寄与が、他のカルコゲン化合物に比べて大きいことを示している。この結果

は、空位の秩序化した V_3S_4 相、 V_5S_8 相の存在を矛盾なく説明できる。適切な E_i 値を選ぶことにより、実験的に求まる $\Delta \bar{S}_s$ と、統計的モデル計算による $\Delta \bar{S}_s$ 値が良く一致することを図14に示す。

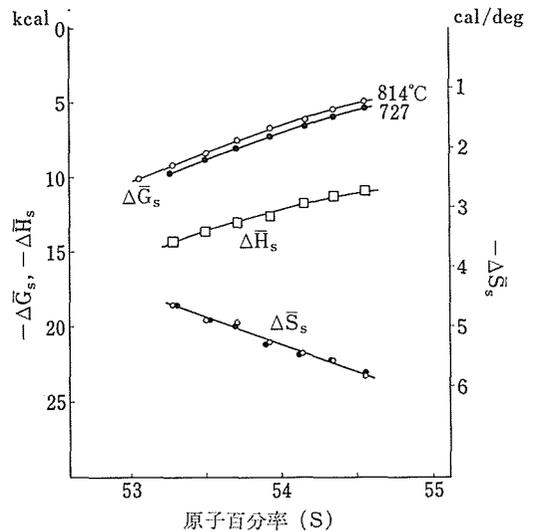


図14 硫黄の熱力学的部分量と組成の関係 $\Delta \bar{S}_s$ について ○: 実験値, ●: 計算値

参 考 文 献

- 1) L. A. Clark and G. Kullerud : *Econ. Geol.* **58** 853 (1963)
- 2) J. J. Byerley and N. Takebe : *Met. Trans.* **3** 559 (1972)
- 3) J. S. Kirkaldy, et al. : *Met. Trans.* **4** 1519 (1973)
- 4) M. Chevreton and A. Sapet : *C. R. Acad. Sci. Paris*, **261** 928 (1965)
- 5) B. L. Morris, R. H. Plovnick and A. Wold : *Solid State Commun.* **7** 291 (1969)
- 6) S. Muranaka and T. Takada : *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **51** 287 (1973)
- 7) S. Muranaka and T. Takada : *J. Solid State Chem.* **14** 291 (1975)
- 8) M. Wakihara, T. Uchida and M. Taniguchi : *Mat. Res. Bull.* **11** 973 (1976)
- 9) H. Rau, T. R. N. Kutty and J. R. F. J. Guedes de Carvalho : *Chem. Thermodynamics* **5** 833 (1973)
- 10) 谷口, 脇原, 内田 : 日本化学会第33回秋季年会予稿集 III 1166 (1975)
- 11) 芝田, 中平 : 日本化学会第33回秋季年会予稿集 III 1176 (1975)
- 12) I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki and M. Nakahira : *J. Solid State Chem.* **15** 246 (1975)
- 13) M. Ettenberg, K. L. Komarek and E. Miller : *J. Solid State Chem.* **1** 583 (1970)
- 14) R. M. Geffken, K. L. Komarek and E. M. Miller : *J. Solid State Chem.* **4** 153 (1972)

8. バナジウム硫化物の結晶育成

単結晶の育成には種々の方法があるが、得られる結晶の組成を比較的容易にコントロールできる利点のために化学輸送法を用いた。この方法により、 V_3S_4 及び V_5S_8 相の結晶を育成し、輸送反応を調べた。

8.1 V_3S_4 の化学輸送

出発物質としての V_3S_4 粉末は、硫酸バナジルを硫化水素雰囲気中で硫化することにより合成した。得られた試料は、空气中で 500°C 、1日焼いて、五酸化バナジウムとし、その重量からバナジウムの量を決め、残りを硫黄として組成を決定した。この分析の再現性は VS_x 表示で $x = \pm 0.01$ である。このようにして、組成の決められた V_3S_4 を次の条件で化学輸送させた。

出発物質: V_3S_4 相 2.0g, 輸送剤: 塩素,
 温度: $900^\circ \rightarrow 750^\circ\text{C}$
 管の長さ: 150mm, 管の内径: 12mm

図1は、封入塩素量 $2.2 \times 10^{-5} \text{mol/cc}$ の場合における V_3S_4 相の組成と輸送速度の関係を示す。図示したように、 VS 相に近い組成では全く輸送されないが、組成が $VS_{1.25}$ になると急に大きい速度で輸送が始まり、硫黄豊富組成になるにつれて、速度は小さくなる。ところが、封入塩素量が異なるとこの関係も変る。封入塩素量が少なくなると、輸送されない領域が硫黄過剰組成の方向に広がる。したがって、輸送されるか否かは、出発物質としての V_3S_4 相の組成と封入塩素量によって決まる。図2に示す境界線より上の領域では輸送可能であり、下の領域では輸送されないことを実験的に決めた。輸送された V_3S_4 相の結晶は、単斜晶系の c^* に垂直な方向に延びた板状結晶で金属光沢を示す。蛍光X線測定により、結晶中に不純物としての塩素が検出されるが、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 雰囲気中で 1000°C で数時間処理すると除去することができる。

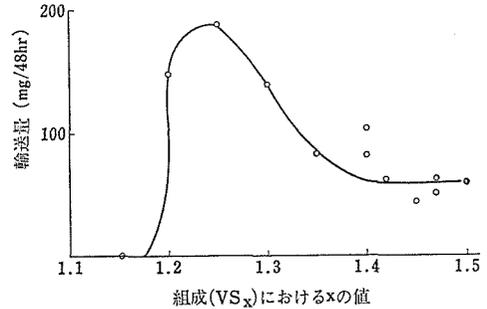


図1 封入塩素量 $2.2 \times 10^{-5} \text{mol/cc}$ における V_3S_4 相の組成と輸送速度の関係

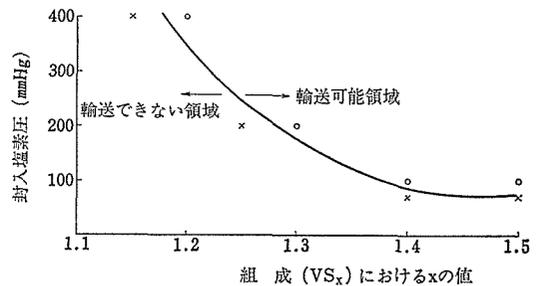


図2 V_3S_4 の輸送できる条件

8.1.1 輸送反応の決定

輸送反応を知るためには、化学輸送が行われている温度で存在すると考えられる分子と、その自由エネルギーが既知であれば計算できる。しかし、高温では、まだ知られていない分子の存在の可能性もあり、また、既知の分子であっても自由エネルギーのデータが不足していたり、更に自由エネルギーのデータがあっても、その精度に問題があって、計算結果が著しく不正確であったりする。それゆえ、化学輸送反応を調べるためには、高温で発生した気体のスペクトルを測定することが最良と考えられる。この理由のために、高温可視紫外吸収スペクトル測定用の炉を試作し、これを二波長分光光度計の試料部に置き、 $V_3S_4 + \text{Cl}_2$ 系の気体のスペクトルを各温度で測定した。この

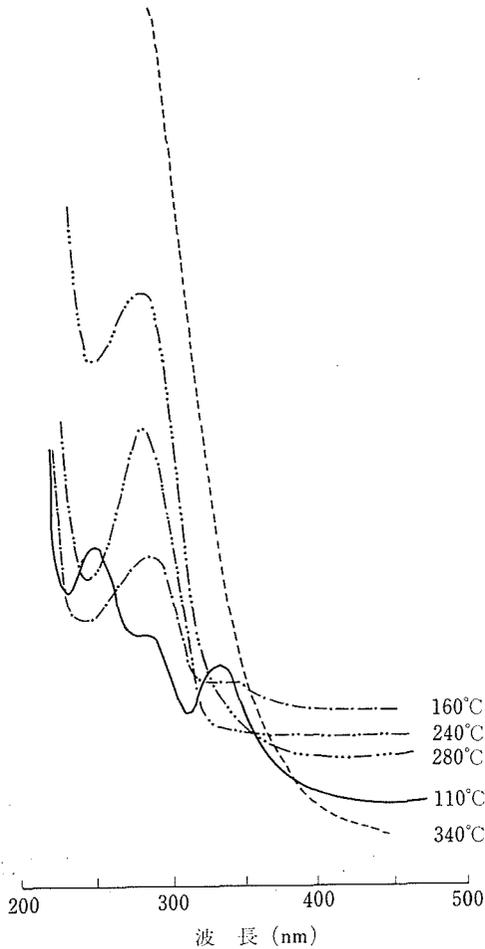
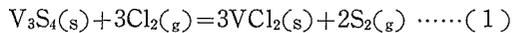


図3 $V_3S_4 + Cl_2$ 系の各温度での可視紫外吸収スペクトル

結果を図3に示す。室温では、255, 285, 335nmに吸収があり、255nmは塩化硫黄 (S_2Cl_2 , S_2Cl_2) による吸収であり、335nmは塩素によるものである。これらの存在は、室温で既に反応が起っていることを示している。240°Cになると塩化硫黄と塩素の吸収は消え、285nmの吸収だけが残る。この吸収は、400°Cに至るまで、温度の上昇に伴って強くなる。この285nmの吸収は、硫黄の塩化物にも、バナジウム塩化物にも相当しないので、V-S-Cl系の化合物ではないかと想像している。

温度が400°C以上になると、 V_3S_4 相の組成によってスペクトルは異なる。硫黄不足領域(例えば $VS_{1.20}$ の組成)では、400°C以上になると285

nmの吸収は消えて、200~700nmの波長領域での吸収は全く存在しなくなる。これを再び室温に返しても、また、再び温度を上げても吸収は観測されない。一方、これと同じ組成と塩素濃度では、全く化学輸送されない事実を考えると、この条件下では、反応により、高温で固体の物質が生成したと推定される。バナジウム塩化物では、二塩化バナジウムが相当する。また、同じ条件下で、黄色の板状結晶の存在を見つけ、X線測定の結果、二塩化バナジウムと一致した。したがって、化学輸送されない領域では、二塩化バナジウムが固体となって析出すると考えられる。



一方、 V_3S_4 相の組成が、硫黄豊富組成になると、400°C以上では285nmの吸収が消え、550°Cで400nmに新しい吸収が生じる。これは四塩化バナジウムの生成を暗示している。(四塩化バナジウムは293と400nmに吸収を持つが、われわれの装置では、温度が高くなると紫外部は測定できない。それゆえ、293nmの吸収は検知できなかった)

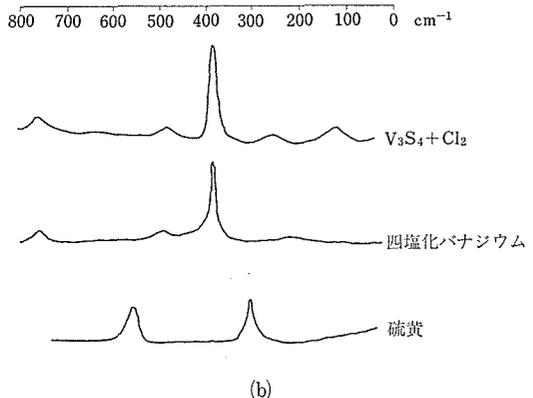
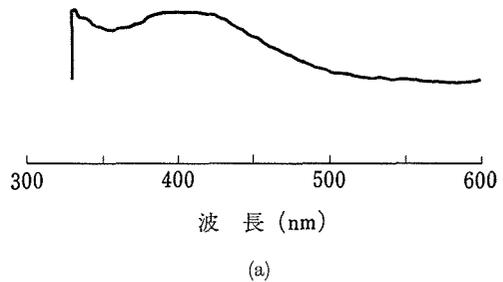


図4(a)(b) $V_3S_4 + Cl_2$ 系、四塩化バナジウム、硫黄のラマンスペクトル (530°C)

た.)

四塩化バナジウムの存在の事実を確認するために、可視紫外吸収スペクトルを測定した同じ試料について、気体のラマン散乱を測定した。図4は、 $V_3S_4+Cl_2$ 系、四塩化バナジウム、硫黄ガスのラマンスペクトルを示す。 $V_3S_4+Cl_2$ 系には、四塩化バナジウムと同じ位置 (490 と $385cm^{-1}$) にピークがあり、この二つのピークは、偏光に対する挙動も四塩化バナジウムと全く同じである。したがって、 $530^{\circ}C$ で四塩化バナジウムが生成していることは明らかである。しかし、 $V_3S_4+Cl_2$ 系には、更に 125 と $260cm^{-1}$ に四塩化バナジウム、塩素、硫黄のどれにも属さないピークがあるが、これらは帰属できなかった。

以上の結果から、図2に示した境界線より下の領域、すなわち、化学輸送されない条件下では、式(1)の反応が起り、境界線より上の部分、すなわち化学輸送される条件下では、式(2)が支配的であると結論できる。



なお、 $V_3S_4+Cl_2$ 系において、硫黄ガスの吸収が観測されないのは、系内の硫黄分圧が、 V_3S_4 の小さな平衡硫黄分圧に保たれているためである。

8.2 V_5S_8 の化学輸送

8.2.1 輸送された結晶の形態

結晶の形態は、成長する際の温度、成長速度、混入する不純物などの要因によって支配されることは、よく知られている事実である。ここでは、 V_5S_8 の結晶を化学輸送法で育成する場合に、輸送剤の種類により種々の形態の結晶を得ることができたので報告する。

表1に輸送剤と得られた結晶の形態を示す。輸送剤として、ヨウ素、ヨウ化物、アンモニウム塩

表1 輸送剤と輸送された結晶の形態

Cl_2 板状	Br_2 板状	I_2 針状
VCl_3 板状	$TeBr_4$ 板状, 柱状	HgI_2 針状
$TeCl_4$ 板状	$HgBr_2$ 板状	HgI 針状
$HgCl_2$ 板状	$HgBr$ 板状	NH_4I 針状
$HgCl$ 板状	NH_4Br 針状	
NH_4Cl 針状		

を用いた場合には、単斜晶系の c^* 方向に平行に伸びた針状結晶となり、塩素、塩化物、臭素、臭化物の場合には、 c^* に垂直方向に延びた板状結晶となる。特に四臭化テルルを用いた場合には、厚味のある板状、及び柱状結晶となる。これらの写真を図5, 図6, 図7に示す。全体として、板状結

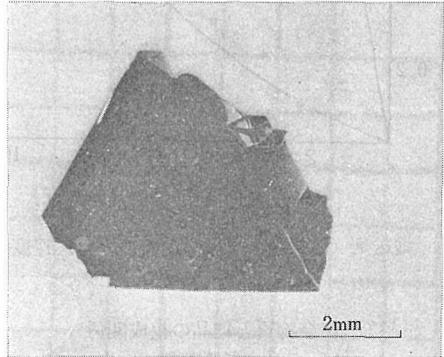


図5 塩素で化学輸送した V_5S_8

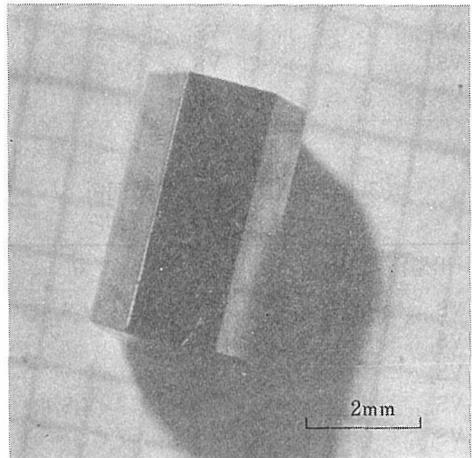


図6 ヨウ素で化学輸送した V_5S_8

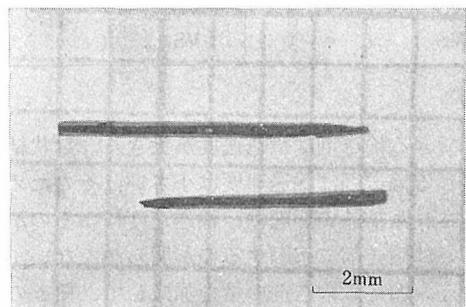


図7 四臭化テルルで化学輸送した V_5S_8

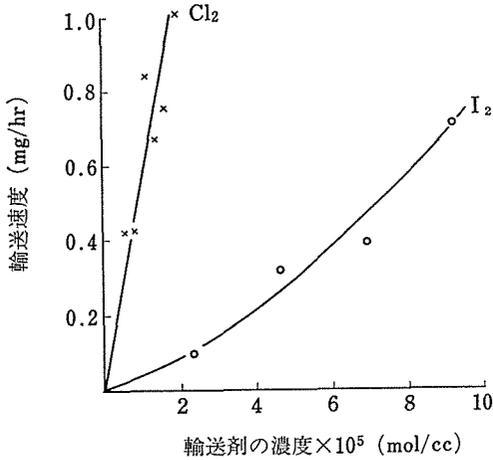


図8 輸送剤（塩素，ヨウ素）の濃度と輸送速度

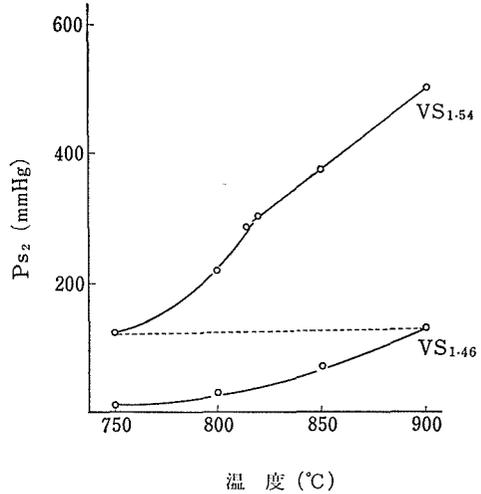


図9 VS_{1.46}, VS_{1.54}の温度と平衡硫黄分圧

表2 出発物質と結晶の組成関係
(輸送剤は塩素)

出発物質の組成	結晶の組成
VS _{1.40} (V ₃ S ₄ 相)	VS _{1.49} (V ₃ S ₄ 相)
VS _{1.46} (")	VS _{1.54} (")
VS _{1.50} (")	VS _{1.57} (V ₅ S ₈ 相)
VS _{1.57} (V ₅ S ₈ 相)	VS _{1.62-1.64} (")

表3 出発物質と結晶の組成関係
(輸送剤はヨウ素)

出発物質の組成	結晶の組成
VS _{1.54} (V ₃ S ₄ 相)	VS _{1.62} (V ₅ S ₈ 相)
VS _{1.54} (")	VS _{1.64} (")
VS _{1.52} (")	VS _{1.58} (")
VS _{1.41} (")	VS _{1.49} (V ₃ S ₄ 相)
VS _{1.41} (")	VS _{1.49} (")
VS _{1.40} (")	VS _{1.50} (")
VS _{1.40} (")	VS _{1.49} (")
VS _{1.40} (")	VS _{1.50} (")
VS _{1.36} (")	VS _{1.49} (")

晶ができる輸送剤は輸送速度が大きく、針状結晶を生じる輸送剤は輸送速度は小さい。そのため、輸送された結晶の形態は、輸送速度によるのか、あるいは輸送剤に起因するのが明らかでない。それゆえ、加える輸送剤の量を加減して、種々の速度で輸送させて、結晶の形態を調べた。

図8に示すように、塩素 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/cc}$ 加えた場合の輸送速度は 0.7 mg/hr である。同じ速度にするには、ヨウ素の場合、 $9 \times 10^{-5} \text{ mol/cc}$ の量を加えねばならない。このとき輸送された結晶は、やはり、塩素では板状であり、ヨウ素では針状となる。この事実から、V₅S₈ の場合には、輸送剤の種類が輸送された結晶の形態を支配している。この理由はわからないが、結晶が析出する場所と同じ温度 (750°C) で、しかも輸送剤が存在しない条件下に V₅S₈ 粉末を3ヵ月放置し、結晶を成長させた結果、微小であるが板状となる。それゆえ、板状結晶となる塩素よりも、針状となるヨウ素の方が、結晶の形態に影響を及ぼしていると推定される。しかし、蛍光X線分析の結果、針状結晶中にヨウ素は検出されなかった。

8.2.2 出発物質と結晶の組成関係

輸送された結晶の組成を調べると、すべて出発物質よりも硫黄過剰組成となっている。例えば、表2、表3に示すように、VS_{1.57}(V₅S₈相)を出発物質にすれば、VS_{1.62-1.64}(V₅S₈相)が結晶として析出する。更に出発物質としてV₃S₄相を用いても、輸送された結晶がV₅S₈相の場合もある。この現象については、既に硫化チタンの化学輸送に関して詳細に報告した¹⁾。そこで述べたように、広い固溶領域を持つ不定比化合物を閉管法に

よる化学輸送を行う場合、管内の硫黄分圧は、高温側に置かれた出発物質の組成に平衡な硫黄分圧に固定される。それゆえ、同じ硫黄分圧で低温側で結晶が析出する場合、その雰囲気は平衡な組成となって析出するので、結晶は高温側組成（出発物質）よりも硫黄豊富組成となる。同様のことが V_5S_8 相についても適用できることを以下に確認した。

図9に $VS_{1.46}(V_3S_4)$ 相と $VS_{1.54}(V_3S_4)$ 相の硫黄豊富側の境界)の温度と平衡硫黄分圧の関係を示す。図9に点線で示すように、 $VS_{1.46}$ の900°Cの平衡硫黄分圧と $VS_{1.54}$ の750°Cの平衡硫黄分圧は等しい。したがって出発物質として、 $VS_{1.46}$ を用いれば、結晶は $VS_{1.54}$ となるはずである。更に $VS_{1.54}$ は V_3S_4 相の中で最も硫黄豊富組成であるので、 $VS_{1.46}$ よりも硫黄豊富組成の V_3S_4 相を出発物質とすれば、結晶は V_5S_8 相となり、反対に $VS_{1.46}$ よりも硫黄不足組成の V_3S_4 相を出発

物質とすれば、出発物質よりも硫黄豊富組成ではあるが、同じ V_3S_4 相となって析出するはずである。このことは表2、表3に示した実験結果ともよく一致し、用いた輸送剤の種類（塩素、ヨウ素）に依存しない²⁾。

[註] 5. では1000Kにおいて V_2S_3 相の存在が示唆されているが、室温まで急冷した場合、X線による同定でこの相は V_3S_4 相と区別がつかなくなるので、本章においては、 $VS_{1.54}$ までを V_3S_4 相として取扱っていることを付記しておく。

参 考 文 献

- 1) M. Saeki: J. Crystal Growth **36** 77 (1976)
- 2) M. Saeki, M. Nakano and M. Nakahira: J. Crystal Growth **24/25** 154 (1974)

9. V_3S_4 相及び V_5S_8 相の結晶構造

VS- V_5S_8 系においては、室温で斜方晶系、六方晶系、単斜晶系、及びもう一つの単斜晶系が代表的な相として知られており、おのおのは NiAs 型を基調として、それぞれの相において金属空位の秩序状態が格子のひずみを与えて、各相を特徴づけている。

前述の二つの単斜晶系相である V_3S_4 相と V_5S_8 相は、共にある程度の組成範囲の幅を有している。それらの結晶構造については、 V_3S_4 について Chevreton と Sapet が、 V_5S_8 について Brunie と Chevreton²⁾ が粉末試料による構造で解析で、それぞれのバナジウム空位の秩序性の構造モデルを得ている。これらの原子パラメータは、de Vries³⁾ によってやはり粉末試料によって精密化されている。われわれの研究グループでは 8. の化学輸送法によりこれらの相の単結晶を得たので構造解析を行った。

9.1 実 験

試料単結晶は 8. の化学輸送法により、石英管中に真空封入し 900~750°C の温度勾配で $TeBr_4$ を輸送剤として合成した。 V_3S_4 は短冊状、 V_5S_8

は六角板状の結晶が得られた。構造解析に用いた試料の化学組成はそれぞれ $VS_{1.47}$ (V_3S_4 相) と $VS_{1.64}$ (V_5S_8 相) である。ここで断っておかねばならないのは、われわれの硫黄分圧一組成曲線によると、 $VS_{1.47}$ という組成は、高温においてはむしろ隣の V_2S_3 相に属するものと考えられるが、これを室温まで急冷すると回折パターンは V_3S_4 と同じであり、 V_2S_3 相というのは室温では観測されないものとして、本報文では $VS_{1.47}$ を V_3S_4 相として扱っていることである。

両者の結晶学的データは下に記すとおりである。

$VS_{1.47}$ (V_3S_4 相)

単斜晶系，空間群 $I2/m-C_{2h}^3$

$a = 5.831 \pm 0.001 \text{ \AA}$

$b = 3.267 \pm 0.001 \text{ \AA}$

$c = 11.317 \pm 0.002 \text{ \AA}$

$\beta = 91.78 \pm 0.01^\circ$

$V = 215.49 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$

$Z = 2$ (V_3S_4 という化学式で)

$D_m = 4.10 \text{ g cm}^{-3}$ (測定密度)

$D_x = 4.11 \text{ g cm}^{-3}$ (理論密度)

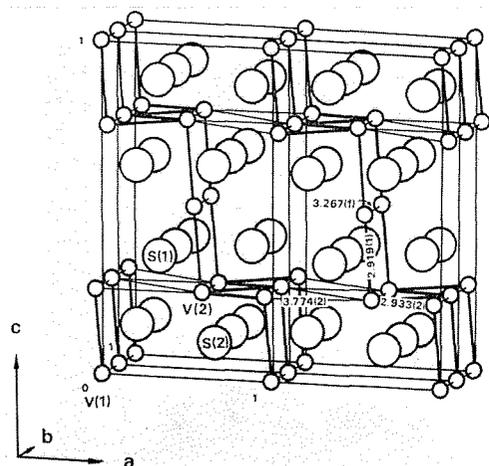


図1 $VS_{1.47}$ の結晶構造. V-V の距離(A)が数値で記されている. 単位胞4個分を图示

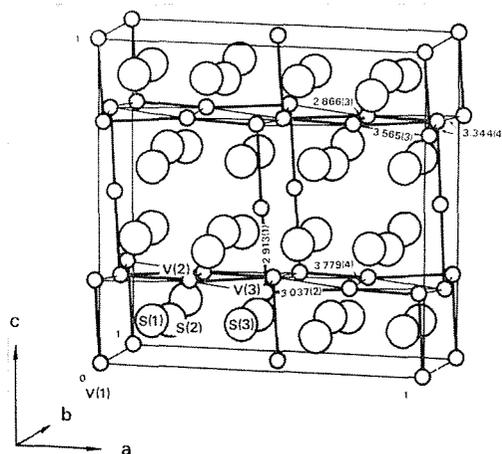


図2 $VS_{1.64}$ の結晶構造. V-V の距離(A)が数値で記されている.

複合バナジウム硫化物に関する研究

表1 原子座標

	位置	重み	x	y	z
VS _{1.47}					
V(1)	2(a)	0.724	0.0	0.0	0.0
V(2)	4(i)	1.0	0.54113(18)	0.5	0.24362(10)
S(1)	4(i)	1.0	0.33862(24)	0.0	0.36289(13)
S(2)	4(i)	1.0	0.66359(25)	0.0	0.11246(13)
VS _{1.64}					
V(1)	4(a)	1.0	0.0	0.0	0.0
V(2)	8(g)	1.0	0.25	0.28437(10)	0.25
V(3)	8(i)	1.0	0.51498(7)	0.0	0.24286(7)
S(1)	8(i)	1.0	0.16263(9)	0.0	0.14069(10)
S(2)	8(i)	1.0	0.16674(9)	0.5	0.11098(10)
S(3)	16(j)	1.0	0.41329(6)	0.25100(10)	0.12347(7)

表2 異方性温度因子

	$\beta \times 10^5$					
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
VS _{1.47}						
V(1)	302(35)	812(112)	96(10)	0	14(15)	0
V(2)	356(19)	1340(65)	115(5)	0	7(8)	0
S(1)	309(28)	807(87)	149(8)	0	2(12)	0
S(2)	360(28)	925(88)	139(8)	0	9(12)	0
VS _{1.64}						
V(1)	68(4)	331(12)	87(4)	0	-5(3)	0
V(2)	93(3)	346(9)	106(3)	0	-11(2)	0
V(3)	115(4)	682(12)	101(3)	0	-10(3)	0
S(1)	68(5)	331(13)	131(5)	0	-24(4)	0
S(2)	89(5)	382(14)	114(5)	0	-13(4)	0
S(3)	79(3)	311(9)	136(4)	-3(4)	9(3)	7(4)

これらの因子は次のように表現されている。 $\exp[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})]$.

VS_{1.64} (V₅S₈相)

単斜晶系, 空間群 F2/m-C_{2h}³

a = 11.391 ± 0.011 Å

b = 6.645 ± 0.007 Å

c = 11.293 ± 0.004 Å

$\beta = 91.45 \pm 0.06^\circ$

V = 854.90 ± 0.13 Å³

Z = 4 (V₅S₈ という化学式で)

D_m = 3.90 g cm⁻³

D_x = 3.92 g cm⁻³

これらにおいて, 空間群は NiAS 型構造の単位

格子との関係を明らかにするために, 既約化されていない表現をとった。

これらの試料単結晶は, まずプリセッション写真をとり結晶が双晶していないものを選んで, それから四軸型自動回折計でX線回折強度を測定した。

9.2 解析

V₃S₄ で1567の独立な反射(うち, F₀=0, 536個), V₅S₈ で2486の独立な反射(うち, F₀=0, 124個)を測定した。両者とも, de Vries の得た原

子座標を出発点として、フルマトリクス最小二乗法でパラメーターの精密化を行った。VS₄においては、初め、すべての回折データを用いた最小二乗法ではよく収斂しなかったため、先ず $l=4n+1$ の低角のみのデータで収斂させ、逐次 l の範囲を広げて行った。F₀=0 を除いたデータで、VS₄ で R=0.052, VS₈ で R=0.057 を得た (R: 信頼度因子, $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$)。

9.3 結 果

構造は基本的には NiAs 型であるが、バナジウムの位置に空位が秩序的に存在する。硫黄原子はほぼ六方最密充填で積み重なっており、バナジウム原子がその間に入る。バナジウムの層のみに着目してみると、バナジウム空位のある層とバナジウムで満たされた層が一層おきに積み重なっている。バナジウムは八面体配位で6個の硫黄原子に取り囲まれている。

図1及び図2に両者の構造を示す。小円がバナジウム、大円が硫黄である。両者の原子配列の同じ領域を比較するために、図1には VS_{1.47} の四つの単位格子分を図示した。両者の原子座標を表1に、異方性熱振動因子を表2に示す。注目すべきことは、VS_{1.47} においては、バナジウム空位を含む層においては、存在するバナジウムの位置 [V(1)] も、その存在確率が約72%であるということである。これは用いた試料の化学組成が VS₄ (=VS_{1.33}) ではなく、それよりもバナジウムが少ない組成であるので、この位置のバナジウムが少なく充填されていることを意味する。これに反して VS_{1.64} におけるバナジウム空位を含む層中における存在しているバナジウム位置 [V(1)] は100%の確率で存在していると見なして差支えない。両者共に、バナジウムで満たされている層においては存在確率は100%であるといえる。

バナジウム—バナジウム間の原子間距離は図1、図2に示してある。この図からまた、NiAs型構造からのひずみを見ることもできる。

VS_{1.47} においてはバナジウム—バナジウムの結合は2.933Åと2.919Åでジグザグの鎖を形成しており、この鎖の間の距離は3.267Åと3.774Åである。VS_{1.64} においては、バナジウム原子はクラスターを作っており、その中での結合距離は2.866Å

表3 VS_{1.47} における原子間距離 (Å)

V—S			
	V(1) ^a		V(2) ^b
S(1 ⁱ)	2.423(1)	S(1)	2.446(1)
S(1 ⁱⁱ)	2.423(1)	S(1 ^{vii})	2.446(1)
S(1 ⁱⁱⁱ)	2.423(1)	S(1 ^{viii})	2.488(2)
S(1 ^{iv})	2.423(1)	S(2)	2.334(1)
S(2 ^v)	2.371(2)	S(2 ^{vii})	2.334(1)
S(2 ^{vi})	2.371(2)	S(2 ^{ix})	2.333(2)
平均	2.406	平均	2.397

配位多面体における S—S			
	V(1)のまわり		V(2)のまわり
最小	3.267(1)	最小	3.178(3)
最大	3.579(3)	最大	3.630(3)
平均	3.401	平均	3.373

硫黄のパッキングから見た S—S			
	S(1)		S(2)
最小	3.178(3)	最小	3.133(3)
最大	3.579(3)	最大	3.630(3)
平均(12個の)	3.353	平均(12個の)	3.391

位置のコード			
i:	$-\frac{1}{2} + x$,	$\frac{1}{2} + y$,	$-\frac{1}{2} + z$
ii:	$-\frac{1}{2} + x$,	$-\frac{1}{2} + y$,	$-\frac{1}{2} + z$
iii:	$\frac{1}{2} - x$,	$\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} - z$
iv:	$\frac{1}{2} - x$,	$-\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} - z$
v:	$-1 + x$,	y ,	z
vi:	$1 - x$,	y ,	$-z$
vii:	x ,	$1 - y$,	z
viii:	$\frac{1}{2} - x$,	$\frac{1}{2} + y$,	$\frac{1}{2} - z$
ix:	$\frac{3}{2} - x$,	$\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} - z$

^a 金属空位を含む層にある

^b 金属で満たされた層にある

と3.037Åであり、このクラスターが2.913Åの距離で層間結合している。同じ層内におけるクラスター間の距離は3.344, 3.565及び3.779Åである。

複合バナジウム硫化物に関する研究

表4 VS_{1.64}における原子間距離 (Å)

V — S					
	V(1) ^a		V(2) ^b		V(3) ^b
S(1)	2.410(2)	S(1)	2.454(2)	S(1 ^{vi})	2.442(3)
S(1 ⁱ)	2.410(2)	S(1 ^{vi})	2.454(2)	S(2 ^{vii})	2.311(2)
S(3 ⁱⁱ)	2.393(2)	S(2)	2.312(2)	S(3)	2.421(2)
S(3 ⁱⁱⁱ)	2.393(2)	S(2 ^{vi})	2.312(2)	S(3 ^{viii})	2.421(2)
S(3 ^{iv})	2.393(2)	S(3)	2.385(2)	S(3 ^{ix})	2.371(2)
S(3 ^v)	2.393(2)	S(3 ^{vi})	2.385(2)	S(3 ^x)	2.371(2)
平均	2.399	平均	2.384	平均	2.390

配位多面体における S-S					
	V(1)のまわり		V(2)のまわり		V(3)のまわり
最小	3.290(3)	最小	3.132(3)	最小	3.277(2)
最大	3.501(2)	最大	3.628(3)	最大	3.564(2)
平均	3.392	平均	3.357	平均	3.371

硫黄のパッキングから見た S-S					
	S(1)		S(2)		S(3)
最小	3.132(3)	最小	3.241(2)	最小	3.241(2)
最大	3.501(2)	最大	3.628(3)	最大	3.564(2)
平均	(12個の)3.339	平均	(12個の)3.384	平均	(12個の)3.361

位置のコード			位置のコード				
i:	$-x,$	$-y,$	$-z$	vi:	$\frac{1}{2}-x,$	$y,$	$\frac{1}{2}-z$
ii:	$\frac{1}{2}-x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$-z$	vii:	$\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}-y,$	z
iii:	$\frac{1}{2}-x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	$-z$	viii:	$x,$	$-y,$	z
iv:	$-\frac{1}{2}+x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	z	ix:	$1-x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	$\frac{1}{2}-z$
v:	$-\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}-y,$	z	x:	$1-x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$\frac{1}{2}-z$

^a 金属空位を含む層にある

^b 金属で満たされた層にある

V-S及び S-S の原子間距離は表3, 表4に示してある。

NiAs 型構造の鉄族遷移金属のカルコゲン化合物の安定度は、構造内に含まれる金属-金属の結合であることはよく知られている⁴⁾。これらの化合物においては、金属-金属の距離は、その金属の原子半径の2倍よりも10~15%大きいだけである⁵⁾。これはこのバナジウム硫化物の場合にもい

えることであって、VS_{1.47}及びVS_{1.64}にとって、V-Vの金属間結合の平均距離は2.92Åであって、これはバナジウムの原子半径の2倍よりも約8%大きいだけである。同じことがFe₇S₈でもいえて、ここでは平均のFe-Fe距離は2.92Å⁶⁾で、これは原子半径の2倍よりも約5%大きいだけである。

表3に見られるように、VS_{1.47}とV_{1.64}におけ

る V-S の距離は2.38Åと2.41Åの間にある。イオン結合モデルでは、V-S の距離はFe-S の距離よりも大きくなければならない。しかし、上の結果によると、V-S は Fe-S の2.449Åよりも小さい（パイライトの場合を除く）。このことは、バナジウム原子と硫黄原子の間の π 結合相互作用が無視できなくて、V-V 結合に加えて、この結合がNiAs 型構造の安定化に寄与しているということである。しかし、Fe, Co, Ni の原子番号が増すに従って、電子の波動関数の動径部分が縮まって来て π 結合の形成の可能性が小さくなる。結果として、これらの化合物の型構造のNiAs 安定性は弱い金属—金属の結合によって保持される。また、金属空位が増すと結合をこわし、構造を不安定にする。上で得た原子間距離のデータから、八面体配位における σ 結合と π 結合に対する重なり積分の大体の見積りから、前述のような傾向が明らかに見られた。

参 考 文 献

- 1) M. Chevreton and A. Sapet: C. R. Acad. Sci. Paris **261** 928 (1965)
- 2) S. Brunie and M. Chevreton: C. R. Acad. Sci. Paris **258** 5847 (1964)
- 3) A. B. de Vries : Dissertation, University of Groningen (1972)
- 4) F. Jellinek, in "Proceedings of the Fifth Materials Research Symposium" (R. S. Roth and S. J. Schneider, Eds.), p. 625, N. B. S. Special Publication 364, Solid State Chemistry (1972)
- 5) J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids," Vol. 2, p. 103, McGraw-Hill, New York (1965)
- 6) M. Tokonami, K. Nishiguchi and N. Morimoto : Am. Mineral. **57** 1066 (1972)

10. V_5S_8 におけるバナジウム空位の秩序性

V_5S_8 の構造は NiAs 型の基本構造からバナジウム空位が秩序的にできることで記述される。これらは鉄やクロムの硫化物でも見られることである。この構造においては、金属空位を含む層と金属で満たされた層が交互に積み重なっている。これらの金属空位は層内において低温では秩序化しているが高温では無秩序になってくる。これらが層間においても高温で無秩序化するかどうかはよく知られていない。これらの層内及び層間の秩序—無秩序の状況を調べるために、単結晶を高温状態に保ってX線回折によるその場測定を行った。

10.1 実験

実験に当たって注意したことは、高温における相が急冷不可能であること、したがって、試料は望みの温度で、平衡硫黄分圧中に保持されねばなら

ないことであった。単結晶試料は化学輸送法によって750°Cで合成され、化学組成は $VS_{1.64}$ で、これは V_5S_8 相のその温度で合成されたもののうちで最も硫黄に富んだ組成である。1.5×1.0×0.3 mm³ の大きさの単結晶を石英ガラスキャピラリーに入れガラス繊維で支え、同じ組成の粉末を平衡硫黄分圧保持のために充分量入れて、このキャピラリーを約 2×10^{-6} torr の真空度にした。このキャピラリー（直径2 mm）はX線単結晶用の通常のコニオメーターヘッドの上につけられ、その上に“小型炉”をかぶせた。この小型炉はパイロフィライトで作り、発熱体はニクロム線で、入射と回折X線が通過できるような窓（直径2 mm）を二つつけてある（図1）。

実験系の原理は白色X線を用い、半導体検出器 [Ge(Li)] と多重波高分析器でエネルギー分析を

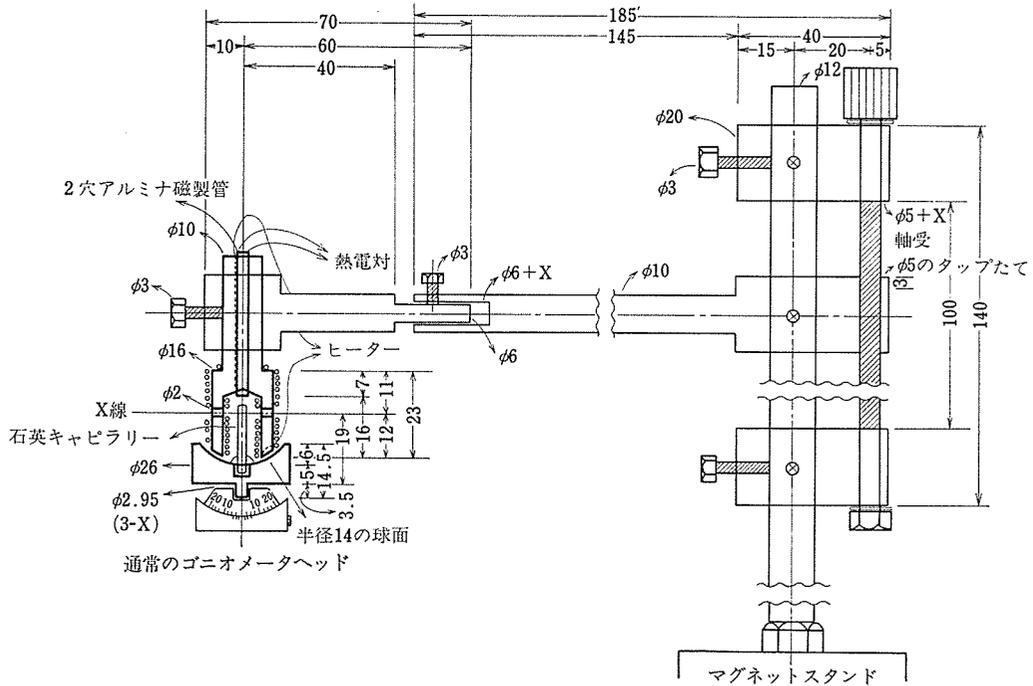


図1 エネルギー分散型X線回折用抵抗加熱炉（ $\approx 1,000^\circ\text{C}$ ）及びその上下移動機構（プレセッション、ワイセンベルク、四軸も可）

表1 V_5S_8 (F 2/m) における反射の分類

型	指	数	構造	因子
I	$h, k = 2n$	$h, k = 4n$	$l = 4n$	$4f_v(P_a + P_b + 2P_e + 2P_h + 2P_i) + 32f_s \cos 2\pi \left(\frac{5}{12}h + \frac{l}{8} \right)$
II		$h, k = 4n$	$l = 2n$	$4f_v(P_a + P_b + 2P_e - 2P_h - 2P_i) - 32f_s \cos 2\pi \left(\frac{5}{12}h + \frac{l}{8} \right)$
III		h 又は $k = 4n$		$4f_v(P_a + P_b - 2P_e)$
IV	$h, k = 2n + 1$			$4f_v(P_a - P_b)$

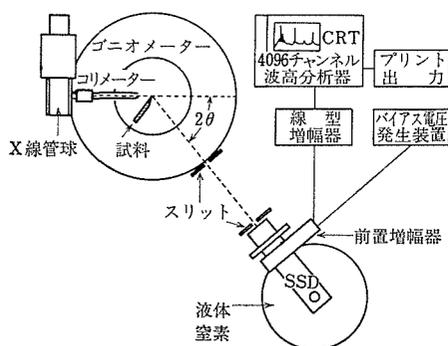


図2 半導体検出器を用いた連続X線回折法

するのであるが、本実験においては Cr の対陰極の封入管を用い、45kV 10mA の条件でX線が発生し、コリメーターは通常の単結晶のものを用いた(図2)。

10.2 構造因子の考察

V_5S_8 の構造は NiAs 型を基本としており、それとの比較で既約化されていない格子をとると空間群は F 2/m(No.12)となり、Brunie と Chevreton¹⁾ による原子座標は次のとおりである。

- (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2) + V(1) 4(a) (0, 0, 0)
- V(2) 8(h) $\pm(1/4, y, 1/4)$ $y \cong 1/4$
- V(3) 8(i) $\pm(x, 0, z)$ $x \cong 1/2, z \cong 1/4$
- S(1) 8(i) $\pm(x, 0, z)$ $x \cong 1/6, z \cong 1/8$
- S(2) 8(i) $\pm(x, 0, z)$ $x \cong 1/3, z \cong 1/8$
- S(3) 16(j) $\pm(x, y, z; x, \bar{y}, z)$ $x \cong 5/12, y \cong 1/4, z \cong 1/8$

更にバナジウム空位の座標は次のように表せる。

- $V_c(1)$ 4(b) (0, 1/2, 0)

$$V_c(2) \quad 8(e) \quad (1/4, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 0)$$

ここで \cong を $=$ として計算した信頼度因子 R ($R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$) は約30%で、Brunie 等による精密化された座標による R は約10%である。また、当研究グループにおける精密化の結果は9.に記した。本実験におけるX線回折強度は上の理想化された座標と場所の占有確率によって考察されている。

これらのパラメーターに基づいて、X線反射は表1のように四つのグループに分けられる。ここで P_a, P_b, P_e, P_h 及び P_i はそれぞれ 4(a), 4(b), 8(e), 8(h) 及び 8(i) の場所の占有確率を表している。ここで第III類及び第IV類の反射は層内におけるバナジウム空位の無秩序に依存しており、第II類の反射は層間の無秩序に依存している。第I類の反射はこれらの無秩序性に無関係である。

白色X線と半導体検出器と多重波高分析器を組合せたエネルギー分散型測定系では、一度セットした回折条件を変更させないで同じ晶帯に属する反射を測定できる利点がある。図3(a), (b)に記されたように、 V_5S_8 の室温における 1 1 1 晶帯の回折パターンが得られた。固定された回折角度 $2\theta = 40.60^\circ$ で hhh 反射の 4 4 4 ~ 10.10.10 までが観測された。第I, II及びIV類の反射がこれら hhh の反射に含まれているので、温度を上昇させながら hhh 反射の強度の変化を追うことによって、層内及び層間の無秩序性を追求した。

10.3 hhh 反射強度の温度依存性

4 4 4, 5 5 5 と 6 6 6 反射のX線回折パターンを異なった三つの温度において図3(b)に示

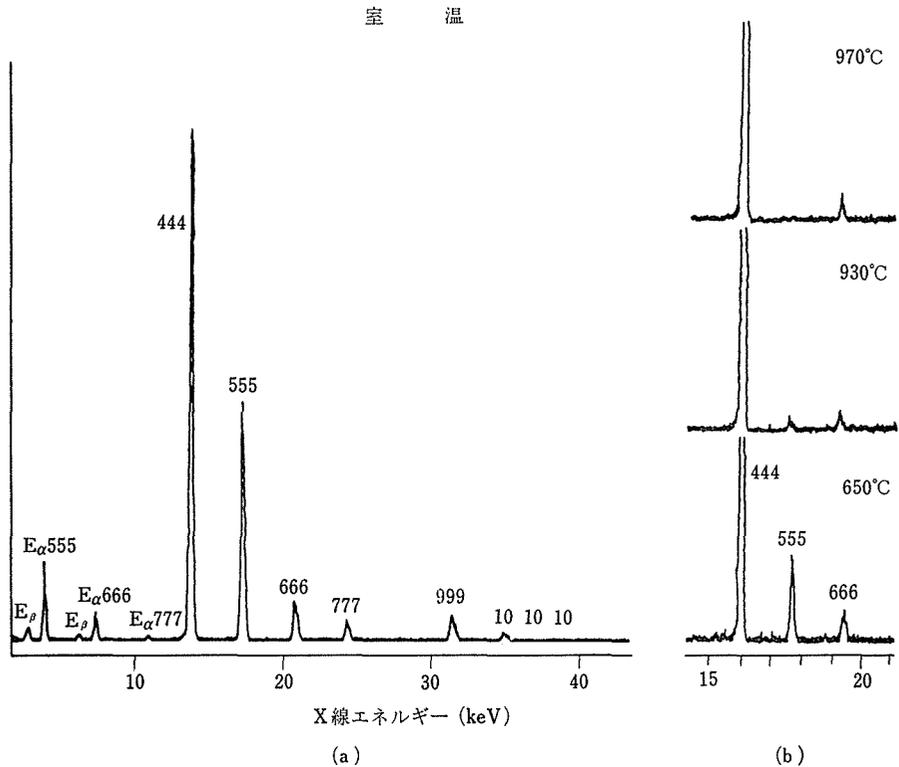


図3 連続X線回折法により得られた hhh 反射 (a) 室温, (b) 650°, 930°, 970°Cにて

す. ここにおいて結晶は約15分間加熱されてからX線に露出された. X線回折の記録時間は100又は200秒である.

入射X線の強度, 結晶による吸収, 半導体検出器の感度はX線の波長によってかなり異なるので, ここで得られた相対強度を比較するために, これらを室温のそれに相当する反射の強度を用いて規格化することが必要であった. 図4(a), (b)に二つの反射555と666の温度依存性を示す. 規格化は上に述べたような $\sqrt{I(hhh)}$ で行っている. 理想化されたパラメーターによれば, 硫黄原子はこれら双方の反射には寄与していない. 555反射は層内無秩序に影響されており, 666反射は層間無秩序に影響されている. この二つのカーブは従って大体のところ層内と層間の無秩序の様相を示している.

図4(a)において, 相対強度の低下に関しては他に二つの要因を考えなければならない. 一つに

は, 高温における熱振動因子の増大によること, もう一つは高温においてやや原子位置が室温と比してずれることである. したがって図4は層内及び層間の無秩序状態の定性的な表現である.

図4によると, 温度の上昇により層内と層間の無秩序は随伴して起り, 約800°Cにおいて層内無秩序は完結するが[図4(b)], 層間の秩序状態はまだ保持されている[図4(a)]. 図4(b)において, 800°C以上の場合555反射の強度が観測されるのは, 転移後の短距離秩序によるものであって, 今のところ無視してもよい. 転移温度は, 平衡硫黄分圧の測定の結果とも一致する.

転移温度より上では, 666反射の強度は, 室温の場合の約25%でほぼ一定で, 層間の無秩序はそれ以上起っていないことを示している. したがって高温相は, この実験に用いた小型炉の上限の温度である1,000°C付近に至るまで安定であるということが出来る. この強度比から求めたところ

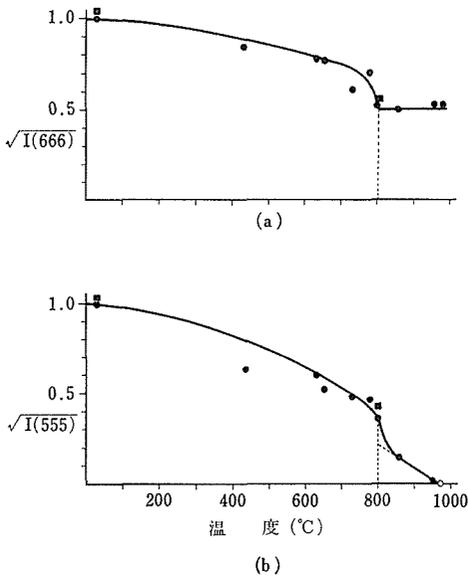


図4 種々の温度による反射強度の変化
 (a) $\sqrt{I(666)}$, (b) $\sqrt{I(555)}$
 昇温過程(●) 降温過程(■)

によると, 金属欠陥を求む層の占有確率 $P_x = 4$

$\times(P_a + P_b + P_c)/16$ は約 $1/2$ で, 金属で満たされた層の確率 $P_y = 8(P_h + P_i)/16$ は約 $3/4$ である. これらの存在確率と, 完全な層間無秩序から, 高温相の構造は NiAs 型と CdI_2 型で, 三方晶系の対称を有することが考えられる. この高温相は急冷不可能であるので, この相の構造を求めるには, その場測定による三次元データの集積が必要である.

上に述べた無秩序状態出現の過程は完全に可逆的である. 555 と 666 反射は, 1,000°C まで加熱した後の 800°C における強度や, 800°C から室温に下げた場合の強度は温度上昇の場合の強度とよい一致を示す. これは図 4(a), (b) において黒い正方形でもって示されている. この実験から予想されることは, ここで見られた中間層は 1,000°C 以上の領域において, 金属空位の完全な無秩序を有した NiAs 型の相に転移するのではないかということである.

参考文献

- 1) S. Brunie and M. M. Chevreton: C. R. Acad. Sc. Paris, 258 5847 (1964).

11. 電子顕微鏡格子像から見た $VS_{1.155}$ の超構造

低温で安定相とみられる V_7S_8 相の $VS_{1.155}$ の試料について、高分解能電子顕微鏡による格子像観察からその超構造の解明を行った。これは六方晶系に属し、 $a=2A$ 、 $c=4C$ である（ A 及び C は $NiAs$ 型サブセルの単位格子）。構造は本質的には Fe_7S_8 に対する Bertaut のモデルと同じである（図1）。

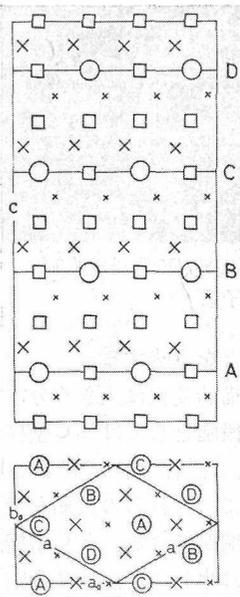


図1 4C型の超構造を有する V_7S_8 の単位胞
 (a) b軸方向の投影,
 (b) c軸方向の投影,
 A, B, C, Dはバナジウム空位を秩序的に含む層の位置を示している。

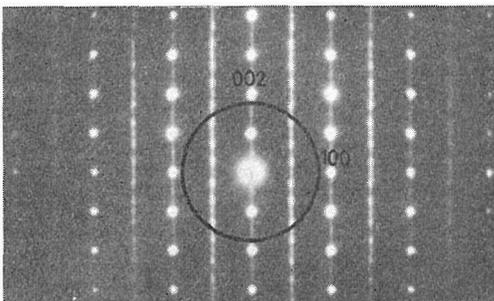


図2 $VS_{1.155}$ 結晶の加熱前の電子線回折像

試料 $VS_{1.155}$ は硫黄分圧 $P_{S_2}=9 \times 10^{-7}$ Torr の下で、1, 217°C、4時間保持することによって得られたものである。この試料を軽く粉砕した後、穴あきカーボン支持膜の上につきあげ、100kV電子顕微鏡 (HU 12A) にて観察した。格子像は通常900Åのアンドーフォーカスで撮影した。

図2は電子線が結晶の(110)面に垂直に入射したときに得られた回折像である。 $NiAs$ 型サブセルからの基本反射の他に c^* 軸に沿うストリークと、その上に $c^*/4$ 、 $c^*/2$ 及び $c^*/3$ 等の点に更に反射が生じている。一方、構造モデルから構造因子を計算して、この結晶には4C型長周期構造の領域が含まれることが予想される。

図3は回折像図2を与えた結晶の一部の格子像である。回折像の場合と同様に、できるだけ低密度の電子線の下で撮影した。白点と局部的に白線が観察される。白点は領域ごとに異なる周期性をもって配列している。写真上部では枠で囲んだ白

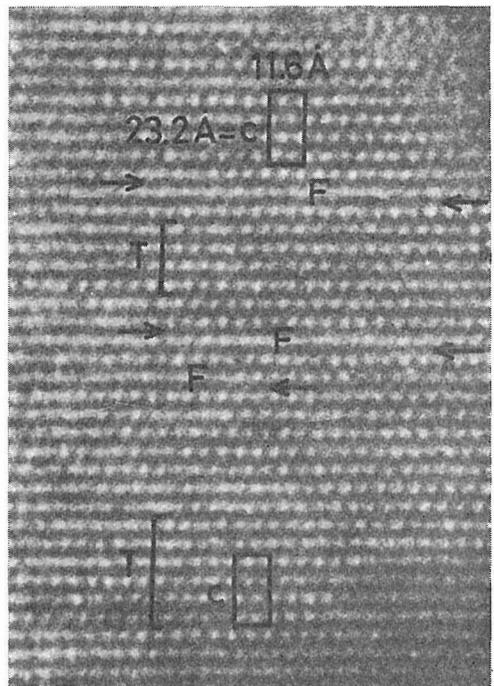


図3 図2の円内の回折点を用いて得た格子像

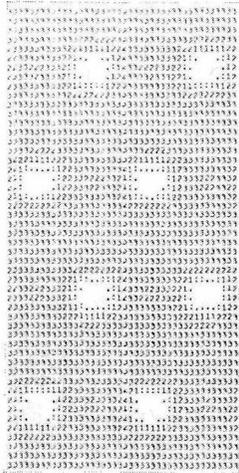


図4 図1(a)に対応するコンピュータシミュレーション像

点配列を周期の単位としてとることができる。一般に、白いコントラストは低ポテンシャル部に対応するから、電子線に平行なV空孔の列が白点に対応すると考えられる。先の構造モデルに従って格子像の動力学的なコンピュータシミュレーションを行うと図4が得られ、上の考察を証拠立てている。図3の上部の枠は4C構造の[110]方向の投影と一致し、下部の枠は[100]方向への投影と一致する。したがってこの場合、上部と下部の領域の間には、[210]面による鏡映又は<210>軸のまわりの180°の双晶関係があるといえる。両領域はともに板状であり、厚みはたかだか50Å、境界面は(001)面に平行である。

観察した結晶領域の半分からは白線が支配的な格子像が得られた。これは $c^*/3$ の反射を与える3C型長周期構造の領域に対応すると考えられる。ただし、この場合、後述のような構造が室温までの冷却時に更に不完全になったと考えられる。

電子線の強度を増すと構造に変化が生じた。一般に、強い照射を受けると汚れたり、欠陥が導入されたりして組織が見にくくなる。そこで、本実験では場所をはずして電子線を集束し、伝導によって試料を加熱した。この方法によれば上記の問題は起らず、組織変化を再現性良く観察し得る。また、電子線強度を減らすと変化は直ちに停止する。これは、電子顕微鏡内では試料の冷却速度が

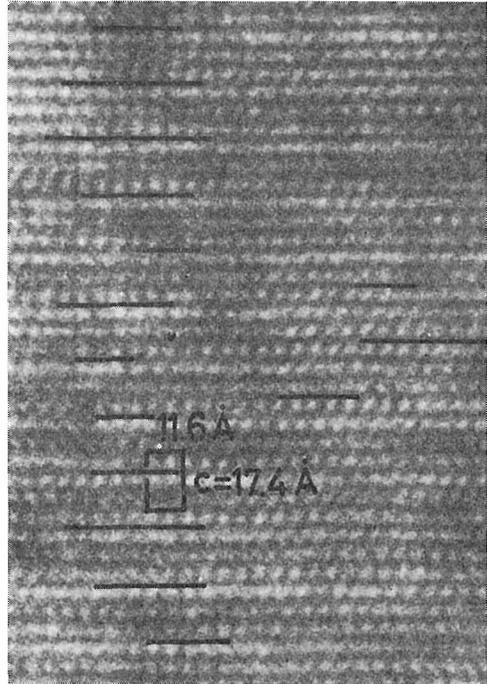


図5 VS_{1.155} 結晶の電子線照射による加熱後の格子像

極めて速いことを意味する。

加熱による構造変化は大きく分けて2段階で進化した。第1段階としては4C型構造の領域において、双晶及び積層欠陥(図3のF)が除かれる。結果として、これらの欠陥を含まない4C型相の大きな領域ができる。3C型構造の領域には目立った変化は生じない。第2段階では、4C型相は消え3C型相が支配的となる。図5に3C型相の領域の格子像を示す。白点は局部的のみ明りょうなコントラストを持つが、その配列はかなり不規則である。これは3C型相は高温安定相であるが、層間のみならず層内においてもバナジウム空位の無秩序が生じていることを示唆する。

今、バナジウム空位を含む層の秩序状態の種類を V_A, V_B, V_C 及び V_D で表すと、4C型構造は $\cdots V_A V_B V_C V_D V_A \cdots$ で表現され、3C型構造は $\cdots V_A V_B V_C V_A \cdots, \cdots V_A V_C V_D V_A \cdots$ などで表される。すなわち4C型からいずれか一つの層が抜けたものであると考えられる。なお、前述の4C型構造の双晶は $\cdots V_A V_C V_B V_D V_A \cdots$ などのように表示し得る。

12. V_5S_8 の磁氣的・電氣的性質

12.1 V_5S_8 の磁性

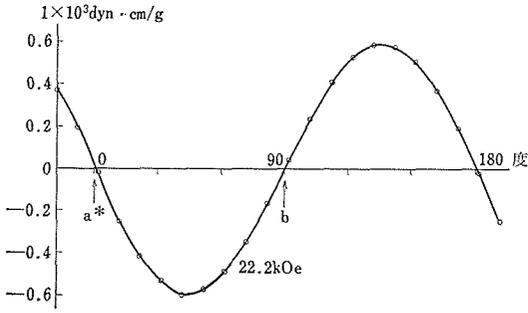
NiAs 型の基本構造から、一層おきに金属原子を抜き取り、その空孔が種々の秩序相をとることに対応して、 $VS \sim VS_2$ まで、いくつかの組成を持つ化合物が存在する。これらの化合物は電氣的には金属的であると考えられるが、その理由は、金属原子の d-軌道が互いに重なり合い、バンドを形成するためであると考えられる。 V_5S_8 は低温において明らかに反強磁性秩序を持ち¹⁻³⁾、Néel 点(32K)以上では Curie-Weiss 的な振舞を示すが、それに対して他の VS 化合物は、磁氣的秩序を持たず、その帯磁率は V_5S_8 ほど顕著な温度依存性を示さないことから、その磁性は主として伝導電子に担われていると考えられている。 V_5S_8 の磁性は、このように他の V-S 化合物とは区別される特性を持つが、この磁性の解釈については、現在二通りの立場がある。一つは De Vries と Haas 及び Silbernagel 等によって行われた粉末帯磁率及び常磁性領域での NMR の実験から、充填層のバナジウムイオンの d-電子は非局在化していてバンド的になっているのに対して、非充填層のバナジウムイオンは、 V^{3+} に対応した局在磁気モーメントを持つという立場であり⁴⁾、一方、今一つは、反強磁性領域での NMR の実験によると、従来、局在磁気モーメントを持つと考えられてきた非充填層のバナジウムイオン核においてすら、非常に小さな内部磁場しか観測されず、この点から、 V_5S_8 は弱い遍歴電子反強磁性体の一つであるとする立場である⁵⁾。この場合、帯磁率の Curie-Weiss 的な振舞は、スピンの揺らぎの理論により説明できるとされている⁵⁾。このように、 V_5S_8 は、なにかんずく V-S 系化合物の中において、磁氣的性質を通して d-電子の挙動を検討するうえで、格好の研究対象を与えてくれる。

当グループでは、化学輸送法により合成した V_5S_8 の単結晶を用いて、帯磁率及びトルクの測

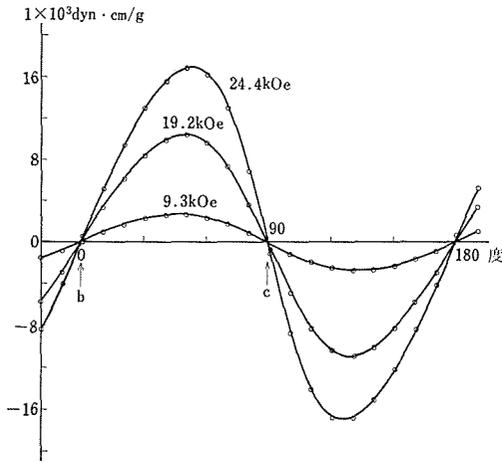
定を行い、主として磁氣的異方性の観点から、 V_5S_8 の磁性の研究を行った。

12.1.1 トルク測定

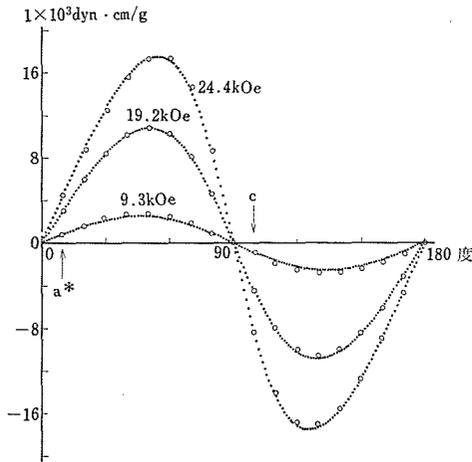
四臭化テルルを輸送剤として用い、化学輸送法により得られた板状結晶の組成は $VS_{1.62} \sim VS_{1.64}$ にある。その多くは双晶構造をとっているため、主として研磨により不必要な部分を取り除き、単結晶を得た。得られた試料は数ミリグラムであった。トルクメーターへの試料の設定は、X線ラウエ法により方位を定めた結晶を、レーザービームの結晶成長面による反射を利用して、ゴニオメーターヘッドから直接トルクメーターに移行する方法を考案して行った。この際、試料の方位設定の誤差は $\pm 1^\circ$ 以内と考えられる。測定は、 a^* 軸、 b 軸及び c 軸の直交した 3 軸の、それぞれのまわりに磁場を回転して行った。直交 3 軸について測定を行えば、容易軸及び磁氣的主軸を、座標変換により一義的に決定することができる。トルクの測定は東京大学物性研究所田沼研究室の装置を用い、磁場強度は 24.4 kOe 以下、測定温度は室温、液体窒素温度及び液体ヘリウム温度の 3 点について行った。室温においては、異方性はほとんど観測されず、77 K においては、若干の異方性が観測されたが、正確な結論を引き出すには至らなかった。4.2 K においては、大きな異方性が観測された。4.2 K において得られた結果が、図 1 (a)、(b)、(c) に示されている。図 1 (a) は磁場が a^*b 面内にある場合の結果であるが、 a^* 軸方向及び b 軸方向の帯磁率が、それぞれこの面内においては最小値及び最大値に対応していることがわかる。同様に、図 1 (b) の bc 面の場合には、 c 軸及び b 軸が帯磁率の最小値及び最大値であることを示している。これらの結果より、容易軸は ac 面内に有り、この面に直交する b 軸が、困難軸の一つであることがわかる。更に図 1 (c) より、容易軸は、 ac 面内において c 軸より a 軸の方向に $9.6 \pm 1.0^\circ$ だけ傾いていることがわかる。したがって、磁氣的主軸は、この容易軸 (c_m 軸) と b 軸



(a)



(b)



(c)

図1 V_5S_8 のトルク。磁場がそれぞれ (a) a^*b 面内, (b) b^*c 面内及び (c) a^*c 面内にあるときのトルクを示している。図(c)の破線は、パラメータとして $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 58.8 = 10^{-6} \text{emu/gram}$ 及び $\xi = 3.14$ ($H = 24.4 \text{kOe}$ のとき) を用いて計算されたトルク曲線である。

(b_m 軸) 及びこれらに直交する a^*c 面内にある軸 (a_m 軸) であると結論される。次にトルクカーブの形状に着目すると、磁場が a^*b 面内 [図1(a)] にある場合のトルクのカーブが、正確に正弦関数形であるのに対して、 b^*c 面 [図1(b)] 及び a^*c 面 [図1(c)] の場合には、磁場強度の増大とともにカーブの形状が正弦関数よりずれていくことが注目される。一般に反強磁性体の多くは、異方性エネルギーが、印加磁場によるゼーマンエネルギーに比較してはるかに大きいため、磁場をかけても、スピン軸は容易軸より動かず、この場合には、トルクは $T = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 \sin 2\theta$ のような正弦関数で表すことができる。今の場合、モール塩及び $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のような常磁性の標準試料による測定では、トルクと H^2 との関係は、正確に直線関係であることが確認されているから、この正弦関数からのずれは、装置上のトラブルによるものではなく、 V_5S_8 の固有の性質であることがわかる。この点については12.1.3に述べる。トルクの振幅より、それぞれの面内での帯磁率の異方性を評価すると、 $4\chi_{a^*b} = 2.4 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$, $4\chi_{bc} = 57 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$ 及び $4\chi_{ca} = 59 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$ で、これは NiAs 型に近い構造を反映して、層面内での異方性は小さい結果が得られた。これらの異方性の大きさは、帯磁率から求めた結果と良く一致しているが、岡等は層面内について、われわれの結果とは異なり、大きな異方性を報告している²⁾。

12.1.2 帯磁率

トルク測定の結果より求めた磁気的主軸 (a_m , b_m 及び c_m) について、液体ヘリウム温度から室温の範囲で、帯磁率の測定を行った。図2に見られるように、帯磁率は典型的な反強磁性体の特徴を表しており、Néel 点以下で平行帯磁率と垂直帯磁率は大きな異方性を示し、平行帯磁率は、0 Kでほぼ零に外挿される。この結果は、 c_m 軸が容易軸であるとするトルクの結果と一致している。注目すべきは、Néel 点以上での帯磁率はほとんど等方的である点である。従来主張されていたように、非充填層のパナジウムイオンが3価であり、その基底状態が軌道的に二重縮重状態にあるとする観点⁴⁾ からは、12.1.4に述べる理由から、この結果を説明することができない。

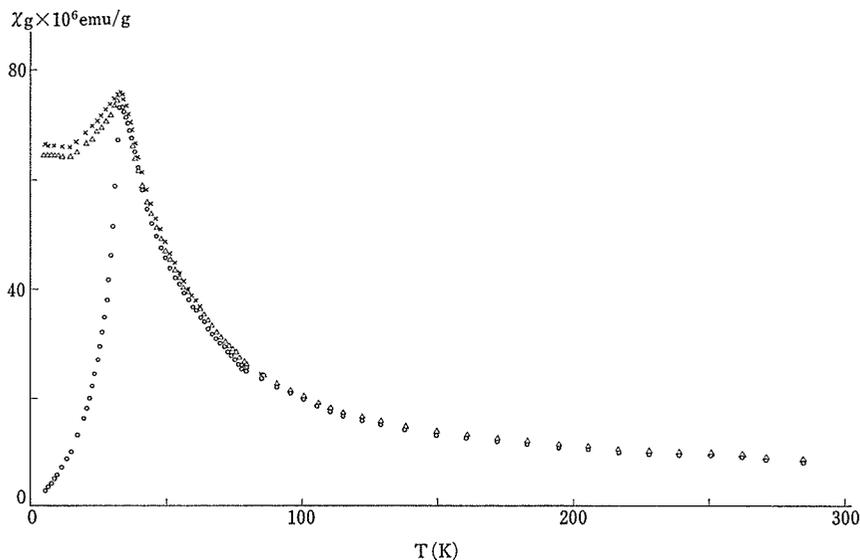


図2 V_5S_8 の帯磁率. 磁場強度は 9.3kOe . ○, ×及び△は, 磁気主軸 c_m , $b_m(b)$ 及び a_m 軸方向のそれぞれの帯磁率を示している. c_m 軸は ac 面内において, c 軸より a 軸方向に $9.6 \pm 1.0^\circ$ 傾いた軸であり, a_m 軸は c_m 及び $b_m(b)$ 軸に直交する軸である.

常磁性領域での帯磁率の果は, これまで粉末のデータについて行われたと同様に¹⁾, $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$ の式に良く合わせることができる. ここに χ_0 は, 温度に依存しない帯磁率の項を表し, 第2項は Curie-Weiss の項である. これより得られたパラメーターの数値は, 平行帯磁率からは $\chi_0 = 4.4 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$, $\theta_p = 29\text{K}$ 及び $C = 1.07 \times 10^{-3} \text{emu} \cdot \text{K/gram}$ であり, 垂直帯磁率からは $\chi_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$, $\theta_p = 29\text{K}$ 及び $C = 1.09 \times 10^{-3} \text{emu} \cdot \text{K/gram}$ である. 一つのバナジウムイオン当りの平均磁気モーメント $\bar{\mu}_{\text{eff}}$ は, Curie 定数 $C = N \bar{\mu}_{\text{eff}}^2 / 3k$ (N はグラム当りのVイオンの数, $N = 5.82 \times 10^{21} / \text{gram}$, k はボルツマン定数である) より計算でき, 平行帯磁率については $\bar{\mu}_{\text{eff}} = 0.94 \mu_B$, 垂直帯磁率については $\bar{\mu}_{\text{eff}} = 0.95 \mu_B$ という結果が得られた. これらの値は, これまでに報告された値に比べて, 若干小さい結果となっているが, 単結晶を用いたために試料が小さく, したがって測定温度範囲が狭いことに起因すると思われる.

12.1.3 磁気異方性エネルギー

12.1.1に述べたように, a^*c 面及び bc 面に

いては, トルクカーブは, 磁場の増大とともに, 正弦関数から次第にずれていく結果が得られた. このことは V_5S_8 の磁気異方性エネルギーが, ゼーマンエネルギーと同程度の大きさであり, そのため, 磁場を印加することによりスピンの容易軸より傾き, その結果として, トルクカーブが正弦関数よりずれていくと考えることができる. このような状況のもとで, もし十分大きな磁場を容易軸方向より印加することができれば, 臨界磁場強度においてスピン軸が磁場に直角になるような突然の回転を行う磁気相転移(スピンプロップ)が観測されるであろう. したがって, トルクを表現する式は, 前に述べた形とは異なり, ゼーマンエネルギーだけでなく, 磁気異方性をも含んだ式でなくてはならない. 磁気異方性エネルギーは, 斜対称性を持つ場合には,

$$E_A = K_1 \alpha^2 + K_2 \beta^2$$

と表すことができる⁶⁾. ここに α と β は, それぞれスピンと a_m -及び b_m -軸との方向余弦であり, K_1 と K_2 は, それぞれの方向の磁気異方性エネルギーである. もし, 磁場が $a_m c_m$ (ac) 面内において, $K_1 < K_2$ を仮定すれば, スピンの回転

は、 $a_m c_m$ 面内で起り、したがって $\beta=0$ と置くことができる。それゆえ、磁気異方性エネルギーは $E_A = K_1 \alpha^2$ となる（もし、 $K_1 > K_2$ ならば、印加磁場が臨界磁場より小さいもとで、スピンはやはり $a_m c_m$ 面内にあり、したがって同様である⁷⁾）。スピンの方向は、ゼーマンエネルギーと磁気異方性エネルギーのバランスで決るから、これらの二つのエネルギーを含んだ自由エネルギーを最小にすることにより求めることができる。トルクは、この最小化された自由エネルギーを磁場の方向に関して微分することにより得ることができて、

$$T = \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot H^2 \cdot \sin 2\theta \cdot \frac{\xi}{\sqrt{(1+\xi)^2 - 4\xi \sin^2 \theta}}$$

となる。ここに、 $\xi = 2K_1 / \{\chi_{\perp} \chi_{\parallel} H^2\}$ 、 θ は磁場と a_m 軸とのなす角度である。磁場が $a_m c_m$ 面内にある場合について、上の式を用いて最適化曲線を求めた結果が図 1(c) に示されている。得られたパラメーターは $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 58.8 \times 10^{-6} \text{emu/gram}$ 及び $\xi = 3.14$ ($H = 24.4 \text{kOe}$ の時) である。これらのパラメーターにより、各磁場に関して計算により求めたトルクカーブは実験値と良く一致している。磁気転移の臨界磁場は次式により求められる。

$$H_c = \sqrt{\xi H^2} = 43 \text{kOe}$$

上述の H_c の値は、 $K_1 < K_2$ の場合、すなわちスピフロップが $a_m c_m$ 面内で生じる場合に相当する。 $K_1 < K_2$ なら、スピフロップは $b_m c_m$ 面内で生じ、この場合の臨界磁場は 43kOe より若干小さくなるであろう。われわれの磁気抵抗の実験によると、容易軸と平行に磁場を印加した場合に、 42kOe の磁場強度において、磁気抵抗が正より負へ突然に変化する異常が観測されているが、この 42kOe での磁気抵抗の異常は、トルクの実験結果及び上述の解析を支持し、相互に矛盾のない結果となっている。

磁気異方性定数は、 $K_1 = 5.5 \times 10^4 \text{erg/gram}$ として得られるが、もし非充填層の V イオンのみが局在磁気モーメントを持っているとすれば、このイオン当りの異方性エネルギーは、 0.24cm^{-1} として評価される。

12.1.4 バナジウムイオンの基底状態

帯磁率とトルクについてわれわれの得た結果は、一見したところ、 $V_5 S_8$ は通常の局在磁気モーメントを持つ反強磁性体であるように見える。Silbernagel 等の常磁性領域での NMR の研究によれば、充填層の V イオンの d-電子は非局在化しているが、非充填層の V イオン (type 1 と呼ぶ) は、局在磁気モーメントを持っているとされている。更に、この type 1 の V イオンは、帯磁率から求めた g-値の結果より ($S=1$ とすれば、 $g_{\text{eff}} = 1.63^{11)}$) 3 価であり、その基底状態は、軌道二重縮重の状態にあるとしている。以下において、遍歴反強磁性体とする立場とは別に、彼らの局在模型に基づいて種々の V イオン状態を考察し、われわれが得た実験結果と矛盾のない結論が得られるかどうかについて検討を行う。

局在模型で、type 1 の V イオンのまわりに配位している陰イオンがこの V イオンに与える結晶場を考えると、立方対称場から三回対称場に対称性が低下した場合には、 V^{3+} 及び V^{4+} のそれぞれの立方対称場中での基底状態である Γ_4 及び Γ_5 は、いずれも軌道的に二重及び一重状態の二つのエネルギーレベルに分かれる⁸⁾。この場合、 $c/a > 1.63$ のときには ($V_5 S_8$ では $c/a = 1.72$)、 V^{3+} 及び V^{4+} のいずれにおいても軌道二重縮重が基底状態となる。しかしながら、 $V_5 S_8$ の構造を考えると、type 1 の V イオンのほぼ c 軸方向の上下には、 2.91\AA の距離をもって、他の二つの V イオンが近接しており、d バンドからなる伝導電子のしゃへい効果を考慮したとしても、これらの V イオンによる結晶場の影響も考えなければならぬ。簡単な点電荷モデルを用いた計算によれば、この金属イオンによる正の結晶場は、c 軸方向 (近似的に 3 回対称軸に対応する) に伸びた軌道 (これは軌道一重縮重の軌道に対応する) のエネルギーを著しく下げて、ほぼ面内に広がっている軌道二重縮重の状態より、むしろこの軌道一重縮重の状態の方が、基底状態となる可能性が強いように思われる。したがって、従来考えられた軌道二重縮重の状態だけでなく、軌道一重縮重についても考察を進めて行かなくてはならない。

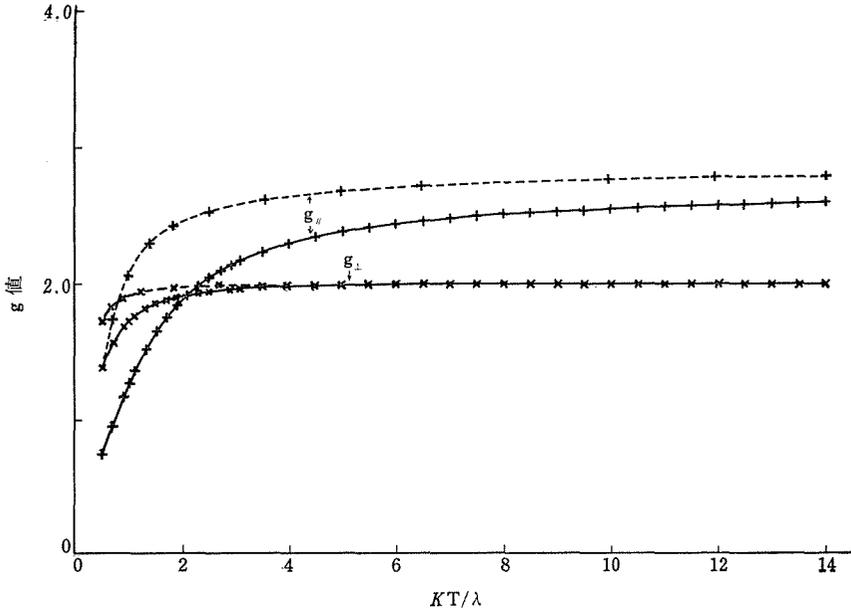


図3 g 値. 実線及び破線は、それぞれ V^{3+} 及び V^{4+} の軌道二重縮重が基底状態である場合の計算値である. +及び×印は、3 回軸に平行ないし垂直に磁場を印加した場合に対応している.

まず、軌道二重縮重の場合を考えよう. 計算の方法は付録に述べるとして、この場合の g -値は、図3に示されるように、非常に異方的となる. 高温の極限では、 V^{3+} の場合は、 $g_{||}=2.72$ 及び $g_{\perp}=2.0$ であり、 V^{4+} の場合には、 $g_{||}=2.83$ 及び $g_{\perp}=2.0$ となる. この結果は、Néel 点以上での帯磁率がほぼ等方的であることを示すわれわれの実験と合わないことがわかる. また、この場合について、スピン軌道相互作用の一次摂動計算の結果として、容易軸は c 軸方向となり、実験とほぼ矛盾がないが、異方性エネルギーは、スピン軌道結合定数 λ の程度、すなわち、およそ 100cm^{-1} 程度の大きな値となり、このことは、われわれの実験結果をほとんど説明できず、 V^{3+} 及び V^{4+} のいずれの場合でも、軌道二重縮重の状態が基底状態であることは否定される.

次に、軌道一重縮重の場合について考察する. この場合の g 値は、Abragam と Bleaney⁸⁾ によって与えられているように、軌道二重縮重の場合に比較して、より異方的でなく、 $\lambda/4 \ll 1$ ならば、ほぼ 2 という値になる. ここに 4 は三回対称場による一重縮重と二重縮重の状態のエネルギー分裂

の大きさを表し、およそ 1000cm^{-1} 程度と考えられる. このように g 値がほぼ等方的であるという点については、われわれの実験結果と矛盾はない. 実験的に得られる type 1 の V イオン当りの有効磁気モーメントは、われわれのデータでは $2.1\mu_B$ であり、De Vries 等の結果では $2.3\mu_B$ であるが、一方計算によって得られる値は、 V^{3+} ($S=1$) に対して $2.83\mu_B$ はであり、 V^{4+} ($S=1/2$) に対しては $1.73\mu_B$ であって、それぞれの値は実験値より、いく分大きすぎるか、又は小さすぎる結果となる.

V^{3+} の軌道一重縮重の場合について、後の表 1 に記載する波動関数を用い、スピン軌道相互作用についての 2 次摂動の計算を行った結果、磁気異方性エネルギーは、 $-\frac{9}{4} \cdot \{S(S+1) - S_z^2\} \cdot \lambda^2 / 4$ として得られ、この表の式に見られるように、スピン軸はこの場合 c 面内となり、また磁気異方性エネルギーの大きさも実験値の 0.24cm^{-1} より一桁ないし二桁程度大きな値になってしまう. 磁気異方性エネルギーの他の原因として、磁気双極子-双極子相互作用及び異方的交換相互作用が考えられるが、前者は type 1-type 1 の V イオン距離が、

表1 V^{3+} の固有関数及びゼーマンエネルギー. ゼーマンエネルギーは簡単のために $\lim \delta=0$ の場合が示されている.

	固有関数	エネルギー	ゼーマンエネルギー	
			$H_{//}$	H_{\perp}
二重縮重 軌道	$2^{-1/2}\{ \tilde{1}, -1\rangle - \tilde{1}, 1\rangle\}$	$\Delta + 3/2 \cdot \lambda$	$\pm 7/2 \cdot \mu_B H$	$4/(3\lambda) \cdot (\mu_B H)^2$
	$2^{-1/2}\{ \tilde{1}, -1\rangle + \tilde{1}, 1\rangle - 2\delta \tilde{0}, 0\rangle\}$	Δ	$\pm 3/2 \cdot \mu_B H$	0
	$ \tilde{1}, 0\rangle - \delta \tilde{0}, 1\rangle$			
	$ \tilde{1}, 0\rangle - \delta \tilde{0}, -1\rangle$			
	$ \tilde{1}, 1\rangle$	$\Delta - 3/2 \cdot \lambda$	$\pm 1/2 \cdot \mu_B H$	$-4/(3\lambda) \cdot (\mu_B H)^2$
	$ \tilde{1}, -1\rangle$			
非縮重 軌道	$ \tilde{0}, 1\rangle + \delta \tilde{1}, 0\rangle$	0	$2\mu_B H$	$2\mu_B H$
	$ \tilde{0}, 0\rangle + \delta \tilde{1}, -1\rangle + \delta \tilde{1}, 1\rangle$		0	0
	$ \tilde{0}, -1\rangle + \delta \tilde{1}, 0\rangle$		$-2\mu_B H$	$-2\mu_B H$
	$\delta = 3/2 \cdot \lambda/\Delta$			

表2 V^{4+} の固有関数及びゼーマンエネルギー. ゼーマンエネルギーは簡単のために $\lim \varepsilon=0$ の場合が示されている.

	固有関数	エネルギー	ゼーマンエネルギー	
			$H_{//}$	H_{\perp}
二重縮重 軌道	$ \tilde{1}, -1/2\rangle - \varepsilon \tilde{0}, 1/2\rangle$	$\Delta + 1/2 \cdot \lambda$	$\pm 2\mu_B H$	$1/\lambda \cdot (\mu_B H)^2$
	$ \tilde{1}, 1/2\rangle - \varepsilon \tilde{0}, -1/2\rangle$			
	$ \tilde{1}, 1/2\rangle$	$\Delta - 1/2 \cdot \lambda$	0	$-1/\lambda \cdot (\mu_B H)^2$
	$ \tilde{1}, -1/2\rangle$			
非縮重 軌道	$ \tilde{0}, 1/2\rangle + \varepsilon \tilde{1}, -1/2\rangle$	0	$\pm \mu_B H$	$\pm \mu_B H$
	$ \tilde{0}, -1/2\rangle + \varepsilon \tilde{1}, 1/2\rangle$			
	$\varepsilon = 1/\sqrt{2} \cdot \lambda/\Delta$			

6.6Aとかなり大きく、したがってその磁気異方性エネルギーへの寄与は、スピン軌道相互作用を通じてのそれに比べてはるかに小さくなる。また、後者についても、交換相互作用とスピン相互作用の和についての三次の摂動であって、前に述べた結晶場による磁気異方性エネルギーよりも小さい。したがって、容易軸についても、磁気異方性エネルギーを持ってc面内に向いてしまうために、この場合は実験をうまく説明できない。

一方、 V^{4+} の軌道一重項状態の場合には、スピンの大きさが1/2であり、かつ軌道一重状態であることから、スピン軌道相互作用は磁気異方性エネルギーに何らの寄与もしない。このことは、スピンフロップが起きること、すなわち小さな異方性エネルギーを説明するうえで都合が良い。異方性の起因として、異方的交換相互作用を考えよう。守谷と芳田によれば、異方的交換相互作用は次式で与えられる⁹⁾。

$$E_{A.E.} = \sum_{i,s} \sum_t \frac{(g,r|v|i,s)(i,s|v|j,t)(j,t|v|g,r)}{(E_i - E_g)^2} - \sum_{\substack{i,s,j,t \\ (i \neq j)}} \frac{(g,r|v|i,s)(i,s|v|j,t)(j,t|v|g,r)}{(E_i - E_g)(E_g - E_j)}$$

ここに $V = \lambda(L_1 S_1) + \lambda(L_2 S_2) + V_{\text{exch.}}$ であって第1項と第2項は、二つの type 1 の V イオンのスピン軌道相互作用を表し、第3項はこれら二つの V のイオン間の交換相互作用を表す。 $E_{A.E.}$ の式で、 i と j は二つの V イオン系の励起状態、 g は基底状態、 s と t はそれらのスピン状態を表す。 E_i と E_g は、それぞれ励起状態及び基底状態のエネルギーを表す。この表式に従い、表2の波動関数を用いて計算を行えば、スピン軸の方向に依存する項のみを取り出して、type 1 の V イオン当りの磁気異方性エネルギーは次のようになる。

$$K = -zJ's^2\gamma^2 (\lambda/D)^2$$

上式で、 z は最近接磁氣的イオンの数、 γ はスピンと3回軸とのなす方向余弦である。 J' は二つのイオンの基底状態と励起状態との間の交換相互作用に関する行列要素の値であるが、直接の計算は困難であって、守谷と芳田に従って、基底状態間の通常の交換相互作用に置き換えられ得るとすれば、この場合、 J' は負の値となる。磁気異方性エネルギーが最小になるのは、 $\gamma=0$ のときで、したがって容易軸は c 面内に向く結果となり、このことはわれわれの実験データと矛盾する。しかしながら、磁気異方性エネルギーの大きさは、 $z|J'| = 2KT_N$ 、 $S=1/2$ 及び $T_N=32K$ として、 $11 \times (\lambda/D)^2 \text{ cm}^{-1}$ となり、 V^{3+} 及び V^{4+} が他の基底状態をとった場合と比べてかなり小さくなり、実験により求めた値（絶対値で 0.24 cm^{-1} ）と同程度ないしそれより小さくなる。

上述の J' についての置き換えは、明りょうではないように思われる。もし、 J' が正になり得て、上述の J' と同程度の大きさであるとすれば——この計算を行うことは困難な問題であるが——ほぼ等方的な g 値とともに、容易軸及び磁気異方性エネルギーの大きさは、われわれの実験データと矛盾がない結果となろう。それゆえ、局在模型のみに基づいた場合には、前述の仮定が正当化されたとして、軌道一重項状態にある V^{4+} の場合が、実験を矛盾なく解釈できる唯一の場合となる。磁気

双極子双極子相互作用は実験値より小さいと予想されるが、現在のところスピン構造が決定されていないために、詳しい計算は行えない。しかし、この場合には異方性エネルギーに寄与している可能性があるように思われる。

12.1.5 結論

実験結果は次のように要約される。

- (1) 反強磁性状態での磁気容易軸は、ほぼ c 軸に近いが c 軸より a 軸方向に $9.6 \pm 1.0^\circ$ 傾いている。
- (2) 得られたトルクカーブは、磁場の増大とともに正弦関数からずれて行き、このことは磁気異方性エネルギーが比較的小さく、 43 kOe の臨界磁場で磁気転移が生ずる。また、磁気異方性エネルギーは、液体ヘリウム温度において、type 1 の V イオン当りで 0.24 cm^{-1} である。

- (3) 帯磁率より得られた有効磁気モーメント及び g 値は、Néel 点以上でほとんど等方的である。

これらの実験結果を用いて、先に提案されている局在模型について検討を行ったが、局在模型の範囲では、 V^{4+} の軌道一重縮重の状態が、われわれの実験結果を矛盾なく説明できる可能性を持つ唯一の場合である。しかしながら実際には V_5S_8 は金属的な伝導を示し、充填層の V イオンから由来する伝導電子は結晶全体を動きまわって、type 1 の V イオンにおける局在磁気モーメントと $d-d$ 交換相互作用を通じて、相互作用を行っているはずである。

この相互作用は、 g 値や有効磁気モーメントの大きさ、更に磁気異方性エネルギーを部分的に変化さすであろう。このような理由で、 V_5S_8 においては、伝導電子がその磁性に大きな役割を担っているであろうと考えられる。この意味で、伝導電子の効果を考慮して、type 1 の V イオンの局在模型の立場から検討を行う必要がある。更に、最初に述べたように、 V_5S_8 が弱い遍歴反強磁性体の一つであるとする提案もなされている。小さな内部磁場が観測されるという実験事実は非常に興味深いものであるが、いずれにせよ中性子回折による研究が待たれるところである。

付録： g 値の計算

V^{3+} の軌道二重項が基底状態である場合の g 値について考える。Abragam と Bleaney⁸⁾ によれ

ば、多重項 Γ_4 は、擬軌道角運動量演算子 $\tilde{l}=1$ なる軌道として取り扱うことができ、有効ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = \tilde{A} \tilde{l}_z^2 + \alpha \lambda \tilde{l} \cdot \mathbf{s} + \mu_B (\alpha \tilde{l} + 2\tilde{S}) \cdot \vec{H}$$

ここに、第1項は三回対称結晶場による分裂を与え、第2項はスピン軌道相互作用、第3項はゼーマンエネルギーである。 α は有効軌道g値で、今の場合 $\alpha = -\frac{3}{2}$ である。 λ が負であれば、軌道二重項が、反対に正であれば、軌道一重項がそれぞれ基底状態となる。これらの固有関数と固有値及びゼーマンエネルギーを表1に示す。帯磁率は次式によって計算され、

$$\chi = -\frac{\partial^2}{\partial H^2} F = -N \kappa T \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z, \\ Z = \sum_i \exp(E_i / \kappa T)$$

ここで総和は、考えている多重項のエネルギー状態について行う。得られた帯磁率を実験式 $\chi = N g^2_{\text{eff}} S(S+1)/(3\kappa T)$ と比較して有効値を得ることができる。

$$g^2_{\text{eff} //} = \frac{3}{8} \frac{(e^y + 9 + 49e^{-y})}{(1 + e^y + e^{-y})}$$

$$\text{及び } g^2_{\text{eff} \perp} = \frac{6(e^y - e^{-y})}{y(e^y + 1 + e^{-y})}$$

$$y = \frac{3}{2} \cdot (\lambda / \kappa T) \quad (S=1)$$

これらの数値は、 $\kappa T / \lambda$ の関数として図3に示されている。Silbernagel等は有効値を計算して、粉末帯磁率に対して1.65という値を出しているが、彼らの計算には誤りがある。

V^{4+} の軌道二重項の場合も、 $\alpha = -1$ 、 $\tilde{l}=1$ を用い同様にして計算すれば、

$$g^2_{\text{eff} //} = \frac{16e^{-x}}{(e^x + e^{-x})}$$

$$\text{及び } g^2_{\text{eff} \perp} = \frac{4(e^x - e^{-x})}{x(e^x + e^{-x})}$$

$$x = \lambda / (2\kappa T) \quad (\lambda / 4 \ll 1 \text{ に対して})$$

であり、数値は図に示されている。

V^{4+} の軌道一重項のg値は次式で与えられる。

$$g_{//} = 2 \times \frac{1 - 2\varepsilon^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{及び } g_{\perp} = \frac{1 - \sqrt{2\varepsilon}}{1 + \varepsilon^2}$$

$$\varepsilon = \lambda / (\sqrt{2} 4)$$

この場合、 $\varepsilon \ll 1$ ではg値はほとんど等方的で、値はほぼ2となる。

12.2. V_5S_8 単結晶の電気的性質

V_5S_8 板状結晶について、金属層に平行な面内(c面内)での電気伝導度及びホール効果の測定を行った。測定温度範囲は1.7 Kから室温の範囲である。用いた結晶の、組成は育成させたときの $VS_{1.67}$ 及びそれを H_2S 雰囲気中で焼鈍して得られた $VS_{1.57}$ であって、蛍光X線分析によれば、合成の際、輸送剤として用いた $TeBr_4$ の臭素がわずかに検出された。 $VS_{1.64}$ についての結果が図4に示されている。比抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の程度であって、全温度領域にわたって正の温度依存性を示すが、温度に対して直線的ではない。ホール係数は、室温付近で非常に小さい正の値 ($R_H = 1 \times 10^{-12}$ volt. cm/amp. gauss) を示すが、150K付近で正より負の値に変化し、それ以下では急激に減少する。室温における小さなホール係数の値は、正孔による伝導によって説明するには小さ過ぎ、したがって、正孔と電子が共存することによって、ホール電圧が補償されていることを示している。それゆえ、ホール係数の反転は、これら二種類の電荷の濃度又は移動度の温度依存性を考慮すれば解釈できると考えられる(2バンドモデル)。今、比抵抗が金属的であることから、電荷濃度は温度に対して変化しないと仮定し、2バンドモデル¹⁰⁾を用いて、 V_5S_8 の伝導的性質は定性的に次のように理解することができる。すなわち、正孔に比して電子の移動度は温度に強く依存し、あまり温度に依存しない正孔の移動度より、低温においてはかなり大きくなる。そのために、低温になるとホール係数のpからnへの反転が生ずると考えられる。実際、格子振動による散乱を考えれば、電子及び正孔の移動度の温度依存性は直線的であると考えられるから、そのような移動度の温度依存性とともな電荷濃度が一定であるという二つの仮定のもとに、Néel点以上での比抵抗及びホールの温度依存性のカーブを合致するよう、移動度及び電荷濃度のパラメーターを求めることができる。このようにして得られた結果は、正孔と電子が室温においてもつ移動度は同程度 ($0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$) であるが、低温においては、電子移動度が大幅大きくなるとの結果を与え、上の定性的説明を支持している。

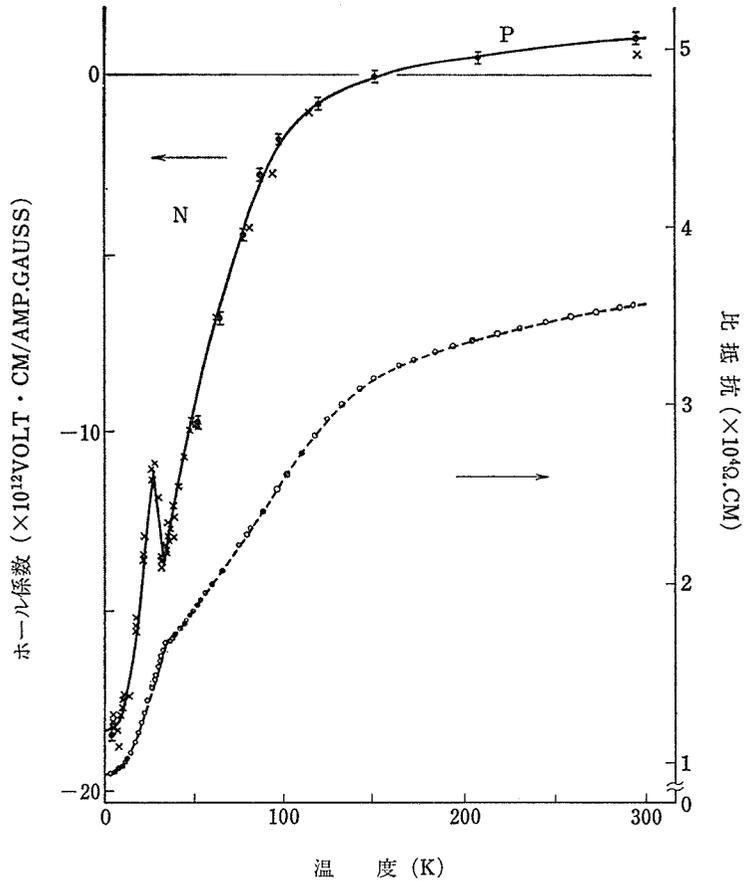


図4 V_5S_8 の比抵抗及びホール係数. 実線はホール係数, 破線は比抵抗を示す. 電流は金属層面内, 磁場はこの面に垂直に印加した.

V_5S_8 の電子構造の計算は現在得ることができないが, 金属充填層の電子は, 非局在化している e_g バンドを占めていると考えられ, V イオンのまわりに配位の対称性が三回対称から更に低対称になっているために, この e_g バンドが多少分裂し, この分裂した e_g バンドの重なりによって, 2 バンドによる伝導が生ずると考えられる.

Néel 点以下で, 比抵抗は磁気散乱の効果により減少し, 常磁性領域の比抵抗を 0 K に外挿することにより, 磁気散乱による比抵抗を求めると, $\rho_{mag} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ という結果が得られる. ホール係数の Néel 点近傍での異常は, おそらく異常ホール効果によるか, 又は反強磁性秩序に伴うバンド構造の変化によるかのどちらかと考えられる

が, いずれによるかは定かでない.

なお, $VS_{1.57}$ の組成についても, ほとんど同じ結果が得られ (ただし, 液体窒素温度から室温の範囲, 及び液体ヘリウム温度においての測定), したがって今までに述べた電気的性質は, 非化学量論的效果ではないと思われる. 更に, ヨウ素を輸送剤として成長した針状結晶について c 軸方向の比抵抗の測定を行ったが, その値は試料により多少ばらつくにしても, 室温ではおよそ $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり, 液体ヘリウム温度ではおよそ $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であって, 若干比抵抗は大きくなるが, c 面内同様, 金属伝導を示す. このことは, c 軸方向において, V-V イオン間の強い相互作用を示している.

12.3. V_5S_8 の磁気抵抗効果

V_5S_8 単結晶の磁気容易軸方向に、磁場を印加しながら電気抵抗を測定すれば、ある磁場強度のところで、何らかの異常が起ることが、トルクの実験から予想される。用いた試料は、トルク測定等に用いた結晶と同様の方法で成長させた板状結晶を適当な形状に切断研磨して得た。測定は四端子直流法により、超伝導マグネットの中で、図5(b)に示すように、b軸を磁束に垂直になるように固定し、この軸方向に電流を流し、かつこの軸を回転軸として試料の回転を行った。すなわち、

磁場は a c 面内（磁気容易軸はこの面内にある）で回転することができる。結晶の成長面によるレーザービームの反射を利用して、装置の回転機構の回転軸方向と b 軸を一致させるように結晶の設定を行った。全体として、磁場の a c 面からのずれは 2° 以下と考えられる。測定温度は 4.2K である。観測された磁気抵抗は高々数パーセントで非常に小さい。b 軸のまわりの回転角度に対して、磁気抵抗の磁場依存性を 60kOe 以下で調べた。

ほぼ磁気容易軸に近い方向に磁場を印加した場合、磁気抵抗は、図5(a)に見られるように特徴的な変化を示す。すなわち、零磁場よりも小さ

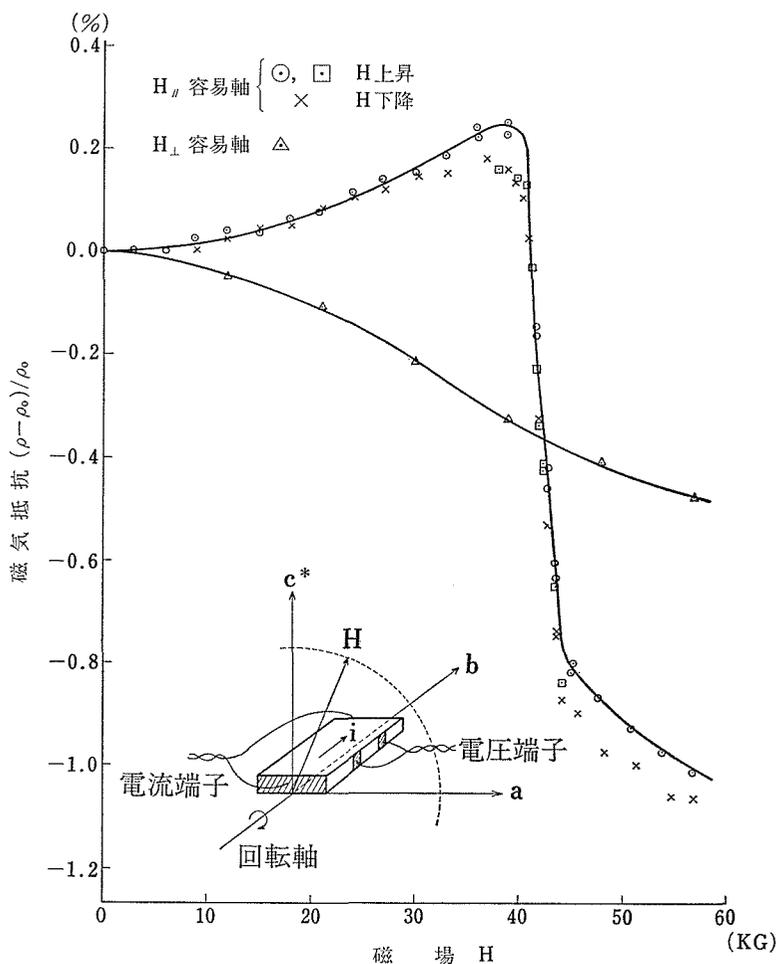


図5 V_5S_8 の磁気抵抗。(a) 磁場が磁気容易軸に平行及び垂直に印加されたときの磁気抵抗の磁場依存性を示している。測定温度は 4.2K である。挿入図(b)は測定法の模式図である。

な正の磁気抵抗を示し、40kOe 近傍で磁気抵抗は、正より負の値への急激な符号の反転を示す。これより大きい磁場に対しては、負の値は更に大きくなっていく。最も急激な不連続的な符号反転を示すときの回転角度の位置から、およそ 10° 前後の回転範囲では、曲線は次第にゆるやかになりながらも前述のような特徴を示す。更に回転を行うと正の磁気抵抗は消え、負の値のみを示すようになる。磁気抵抗が最も急激な符号反転を示すときの磁場方向は、c軸よりa軸方向に $12^\circ \pm 3^\circ$ 傾けた方向であって、トルクにより決定された容易軸と実験誤差内で一致する。また、この符号反転は、およそ3kOeの幅の中で生じ、その中点をもって磁気相転移の臨界磁場とすれば、42kOeを得る。この値は、トルク実験によって得られたスピントロップの臨界磁場の値43kOeに非常に近い。

磁気抵抗において観測された磁気相転移は、一次転移的であり、かつ容易軸方向に磁場を印加したときに生じること、及び相転移の臨界磁場が予想されるスピントロップのそれにほぼ一致していることの2点から、この磁気抵抗の異常は、スピントロップによる磁気相転移に対応して生じていると結論される。また、容易軸方向に低磁場を印加したときに観測される正の磁気抵抗は、磁場に

反平行なスピンのゆらぎが、印加磁場により増大することに起因する散乱効果から生じていると考えられることができる。

参 考 文 献

- 1) A. B. De Vries and C. Haas: J. Phys. Chem. Solids **34** 651 (1972)
- 2) Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi: Phys. Letters **50A** 311 (1974)
- 3) H. Nishihara, H. Yasuoka, Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi: J. Phys. Soc. Japan **42** 787 (1977)
- 4) B. G. Silbernagel, R. B. Levy and F. R. Gamble: Phys. Rev. **11B** 4563 (1975)
- 5) 宇佐美寛, 守谷 亨: 日本物理学会1977年春の分科会
- 6) T. Nagamiya, K. Yoshida and R. Kubo: Adv. in Phys. **4** 1 (1955)
- 7) 芳田奎著: 磁性I——イオン結晶(物性物理学シリーズ2) p. 87 朝倉書店
- 8) A. Abragam and B. Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance 1. Transition Ions, p. 417 and p. 426.
- 9) T. Moriya and K. Yoshida: Prog. Theor. Phys. **9** 663 (1953)
- 10) A. H. Wilson: The Theory of Metals, Cambridge University Press, Cambridge 1965. p. 212.

13. 遷移金属硫化物の赤外スペクトルとラマンスペクトル

13.1. パイライト型 FeS₂ の赤外反射スペクトルとラマンスペクトル

硫化物半導体の一つであるパイライト型構造をもつ FeS₂ について化学結合 (Fe-S) 等についての知見を得る目的で、赤外領域の反射スペクトル及びラマン散乱の測定を行った。赤外反射スペクトルを解析すれば、共鳴振動数、光学定数 (屈折率 n , 吸光係数 k) 及びそれに関連した誘電的性質についての情報が得られ、情報の量は吸収スペクトルから得られるものよりもむしろ豊富である。スペクトルが光学的格子振動によるものであれば波数ベクトルが 0 に近いところの横光学フォ

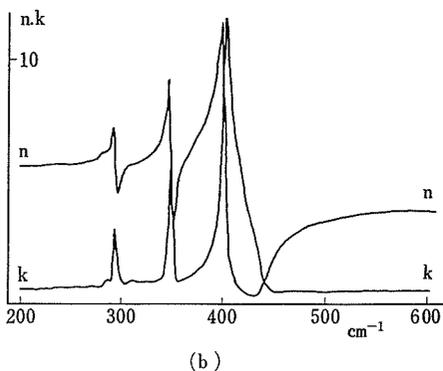
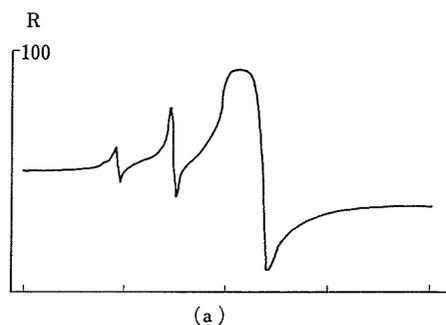


図1 FeS₂ の反射率 (R) と光学定数 (n, k)

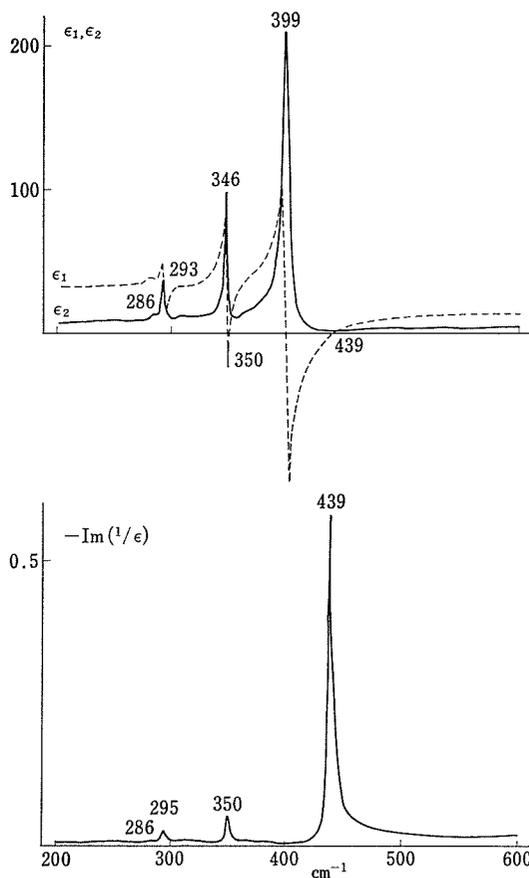


図2 FeS₂ の比誘電率 (ϵ_1), 誘電損失 (ϵ_2) 及び $-\text{Im}(1/\epsilon)$

ノン (TO) 及び縦光学フォノン (LO) の振動数が求められる。しかしながら反射スペクトルの測定のためには、ある程度の大きさで光学的平面を出した結晶が必要であり、解析も吸収スペクトルの場合と比較して面倒である。FeS₂ について測定された遠赤外領域の垂直入射光に対する反射スペクトルは図 1 (a) のようになる。この測定結果をもとにして Kramers-Kronig の解析を行い、屈折率 n , 吸光係数 k , 複素誘電率の実数部 (ϵ_1) 及び虚数部 (ϵ_2) 等を求めたものが図 1 (b) 及び

表1 赤外反射スペクトルの測定結果(cm⁻¹)

	(1)		(2)	
	TO	LO	TO	LO
ν_1	399	439	415	439
ν_2	346	350	402	414
ν_3	293	295	348	352
ν_4	286	286	293	294
ν_5	—	—	—	—

(1) 石井: この仕事における測定

(2) J. L. Verble and R. F. Wallis : Phys. Rev. 182 783 (1969)

図2である。これから ϵ_2 が極大をとる振動数として横光学フォノンの振動数が、 $-\text{Im}(1/\epsilon)$ が極大をとる振動数として縦光学フォノンの振動数が求められた。結果は表1に示すようになった。結晶の対称性から予想される赤外活性な格子振動の数は、パイライト型結晶構造の場合 F_u の対称性のモードが5個であるが、結果は4個のモードに対応する ϵ_2 及び $-\text{Im}(1/\epsilon)$ のピークしか見出せなかった。この結果を表にしたものが表1である。この表1には Verble 等¹⁾ が報告している赤外反射スペクトルの測定結果もあげた。Verble 等の結果はわれわれの結果とやや異なっているがやはり4個のモードしか観測されていない。横光学フォノンと縦光学フォノンの振動数の間には $(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2} = \Pi((\nu_{LO})_i/(\nu_{TO})_i)$ という関係 (Lyddane-Sachs-Teller の関係) が成立するとされているが、表1のデータについてはいずれの場合もこの関係がよく成立している。TOモードとLOモードの分裂の大きさは、結晶中での長距離的なクーロン相互作用の大きさを反映するものであり、結晶内の化学結合の性質についての知見を与えるものと考えられる。FeS₂ の場合、LO と TO の分裂は、典型的なイオン結晶と考えられるものの分裂に比較して、あまり大きくない。これは FeS₂ のなかの Fe-S 結合がかなり“共有結合的”であることを表している。(点電荷モデルを仮定して計算すると FeS₂ の Fe の有効イオン電荷は ~0.9e, ルチル型 TiO₂ の Ti の有効イオン電荷は ~1.35e となる)。赤外スペクトルは主として Fe-S 結合に関係した振動によるピークが現れるのに対して、ラマンスペクトルには S-S 結合に関する振

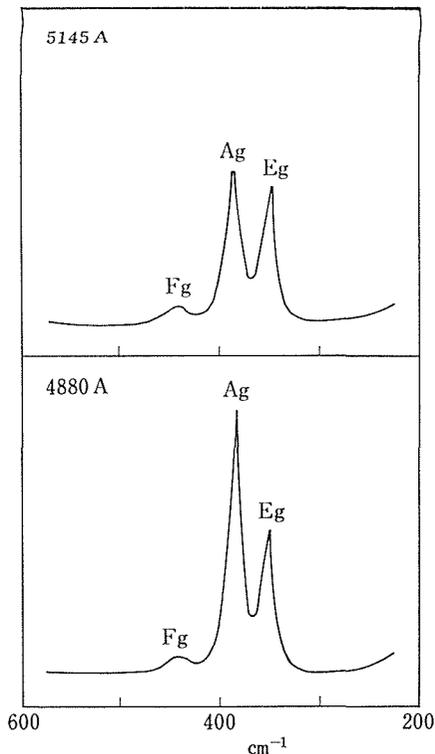


図3 FeS₂ のラマンスペクトル。アルゴンイオンレーザーの5145Å及び4880Åの励起線を用いて測定したもの。

表2 FeS₂ の実測ラマン振動数(cm⁻¹)

対称種	実測値	帰属
Ag	388	S-S 伸縮
Eg	351	回転的格子振動
Fg	444	S-S 伸縮
Fg	—	—
Fg	—	—

動によるピークが主として観測される。FeS₂ は可視領域では不透明であり、ラマン散乱の測定は困難であるが、結晶表面に入射面に平行に偏光した励起光をブルスター角に近い角度で入射させることによって、図3のようなスペクトルを得ることができた。測定された3本のラマン線は偏光測定によりおのおの Ag, Eg, Fg の対称性をもつ振動に帰属された。結晶対称からは更に2個の Fg モードによるラマン線が観測されると期待されるが、実測はできなかった。また図3に示され

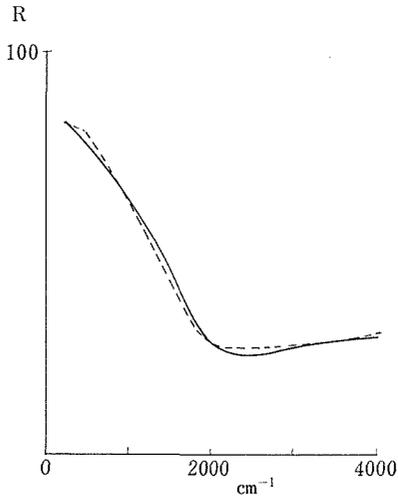


図4 TiS_2 の赤外反射スペクトル
破線：実測値 実線：計算値

ているように FeS_2 のラマンスペクトルを励起線をかえて測定してみると A_g モードのピークが強度変化を示すことが明らかになった。ラマンスペクトルの測定結果は表2に示す。

13.2. TiS_2 の赤外反射スペクトル

“ TiS_2 ” の赤外領域の反射スペクトルは伝導電子による反射率の増大によって光学的格子振動によるピークはみられない。この反射率の変化をプラズマ振動によるものとして古典分散式によって実測値とあわせたものを図4に示した。これから $\text{TiS}_{1.9}$ のプラズマ振動数として $\omega_p \approx 7.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 等が得られた。

参考文献

- 1) J. L. Verble and R. F. Wallis: Phys. Rev. **182** 783 (1969)

14. 今後に残された研究上の問題点

V-S系, 特に VS-V₅S₈ の領域においての大きな問題は, 相の非急冷性であって, 上記の系の VS_{1.25} 付近では, 高温におけるおそらく六方晶系の相が, 冷却の過程で二相共存領域を経て室温にもたらされたときは, 単斜晶系の V₃S₄ 相を示し, 実際に高温の平衡状態においての相の状況を示していない. また, 5. で述べたように, V₂S₃ という相は, 1000Kにおける組成—硫黄分圧曲線には表れてくるが, 室温においては V₃S₄ 相と識別がつかない. これらの急冷不可能性により, 高温状態での相が室温において検出できないので, 高温でのX線回折, 電子線回折, 格子像観察などの方法で, 高温状態での構造を知ることが必要であろう. また, 各相の安定性について, 結合の自由

エネルギーからの取扱いもまとめつつある. 更に, Fe-V-S の三成分系の相平衡の問題においては, 今後, Fe と V という遷移金属原子同志の配列の秩序性について, 中性子回折等の手段を用いて研究することが必要であり, またこれら固溶体の磁気測定及びメスパワー効果の測定も効果的であろう. また, V₅S₈ の局在磁気モーメントに関しての中性子回折の研究が待たれる.

このように複合バナジウム硫化物は, その相平衡及び磁気構造に興味ある問題を有しており, 当グループの5年間の研究によって, 多くの基礎的なデータを得たが, 今後, これらの統一的解釈を行い, 遷移金属カルコゲン化合物の材料開発への寄与という点で考慮すべきであろう.

15. 発 表 論 文

- M. Saeki, N. Kimizuka, M. Ishii, I. Kawada, M. Nakano, A. Ichinose and M. Nakahira "Crystal Growth of V_6O_{13} " J. Cryst. Growth **18** 101 (1973)
- I. Kawada, M. Nakano, M. Saeki, M. Ishii, N. Kimizuka and M. Nakahira "Phase Transition of V_5O_{13} " J. Less-Common Metals **32** 171 (1973)
- N. Kimizuka, M. Ishii, I. Kawada, M. Saeki and M. Nakahira "Behavior of Vanadium Dioxide Single Crystals Synthesized Under the Various Oxygen Partial Pressures at 1500 K" J. Solid State Chem. **9** 69 (1974)
- M. Saeki, M. Nakano and M. Nakahira "Crystal Growth of Nonstoichiometric V_5S_8 by Chemical Transport" J. Cryst. Growth **24** 154 (1974)
- 中平光興, 川田功, 中沢弘基
"遷移金属カルコゲン化合物の結晶化学"
鉱物学雑誌 **11** S2 51 (1974)
- H. Nakazawa, M. Saeki and M. Nakahira "Order-Disorder Phenomena of Cationic Vacancies in a Vanadium Sulphide, V_5S_8 " J. Less-Common Metals **40** 57 (1975)
- I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki and M. Nakahira "Crystal Structures of V_3S_4 and V_5S_8 " J. Solid State Chem. **15** 246 (1975)
- M. Nakano-Onoda, S. Yamaoka, K. Yukino, K. Kato and I. Kawada "A Trigonal Phase $V_{1+x}S_2$ Prepared under High Pressure" J. Less-Common Metals **44** 341 (1976)
- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka und T. Katsura "Die Kristallstruktur von $YbFe_2O_4$ " Z. Kristallogr. **114** 314 (1975)
- I. Kawada, K. Kato and S. Yamaoka "Barium Disulphide" Acta Cryst. **B31** 2905 (1975)
- H. Nozaki, Y. Ishizawa, M. Saeki and M. Nakahira "Electrical Properties of V_5S_8 Single Crystals" Phys. Lett. **54A** 29 (1975)
- M. Saeki "Chemical Transport of Non-Stoichiometric TiS_2 " J. Cryst. Growth **36** 77 (1976)
- S. Horiuchi, I. Kawada, M. Nakano-Onoda, K. Kato, Y. Matsui, F. Nagata and M. Nakahira "Superstructures in an Imperfectly Quenched Vanadium Monosulphide, $VS_{1.155}$, as Observed by High-Resolution Electron Microscopy" Acta Cryst. **A32** 558 (1976)
- K. Kato "Structure Refinement of $H-Nb_2O_5$ " Acta Cryst. **B32** 764 (1976)
- K. Kato und A. Nukui "Die Kristallstruktur des monoklinen Tief-Tridymits" Acta Cryst. **B32** 2486 (1976)
- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura "Die Kristallstruktur von $Yb_2Fe_3O_7$ " Z. Kristallogr. **143** 278 (1976)

- N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada and T. Katsura "New Compounds of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ " *Acta Cryst.* **B32** 1620 (1976)
- I. Kawada, K. Kato and S. Yamaoka "Strontium Disulphide Prepared at High Pressure" *Acta Cryst.* **B32** 3110 (1976)
- M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka and S. Kawai "Raman Spectra of Metallic and Semiconducting Metal Hexaborides (MB_6)" *Solid State Commun.* **20** 437 (1976)
- M. Ishii, T. Tanaka, T. Akahane and N. Tsuda "Infrared Transmission Spectra of Metallic ReO_3 " *J. Phys. Soc. Japan* **41** 908 (1976)
- M. Ishii, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai "Raman Scattering in Metallic LaB_6 " *J. Phys. Soc. Japan* **41** 1075 (1976)
- H. Nakazawa, N. Morimoto and E. Watanabe "Direct Observation of Iron Vacancies in Polytypes of Pyrrhotite" in *Electron Microscopy in Mineralogy*, p. 304 Ed. by H. R. Wenk et al., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1976.
- K. Kato, I. Kawada und T. Takahashi "Die Kristallstruktur von LaCrS_3 " *Acta Cryst.* (印刷中)

無機材質研究所研究報告書第12号

複合バナジウム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

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市

電話 0298-51-3351
