

# 「銅族複合カルコゲナイド」に関する研究

## Study on Ternary Copper Chalcogenide

2002

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第2号

AML/NIMS Reports No. 2

# 目 次

## 英文アブストラクト

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループの構成員	2
1.4 研究会	2
1.5 執筆担当	2
2. 銅族複合カルコゲナイドの合成と構造	3
2.1 はじめに	3
2.2 銅を含んだ三元系化合物の合成	3
2.3 銀ハフニウム硫化物のリチウム化	9
3. 可動銅イオンを含むカルコゲン化合物の相転移と複雑な結晶構造	11
3.1 イオン導電体の低温相: $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ 室温相の多重双晶	11
3.2 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ の相転移	12
3.3 $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$ 中の Gd 空位の短範囲規則配列	14
4. 金属硫化物エピタキシー膜の合成	16
4.1 はじめに	16
4.2 $\text{Ag}_2\text{S}$ 膜のエピタキシャル成長	16
4.3 あとがき	20
5. As-S-Ag 系における構造変化と諸物性	21
5.1 はじめに	21
5.2 新規 As-S-Ag 相図	21
5.3 実験と化学分析	22
5.4 構造変化	23
5.5 計算化学による解析	24
5.6 まとめ	25
6. 高圧下における硫化物の合成	26
6.1 はじめに	26
6.2 圧力発生	27
6.3 温度	28
6.4 合成	30
7. Ba-Nb-S 系新規化合物群の合成	32
7.1 緒言	32

7.2	実験	32
7.3	結果	34
8.	Ta-Te 準結晶の構造モデルと変調構造解析の自動化	42
8.1	Ta-Te 準結晶の 5 次元モデル	42
8.2	変調構造解析の自動化	43
9.	カルコゲナイドにおける超イオン伝導性をどうとらえるか	46
9.1	要約	46
9.2	緒言	46
9.3	実験方法	47
9.4	実験および考察	49
9.5	結論	50
9.6	今後の展望	50
10.	残された問題と将来展望	52
11.	研究成果	53
11.1	発表論文	53
11.2	特許出願	56

# Study on Ternary Copper Chalcogenide (Cu-M-X)

## Abstract

This document is the report on activity of the sulfide research group which continued to exist from April 1, 1997 to March 31, 2002. During this term the several basic researches have been conducted on the “ternary copper and silver chalcogenides (Cu (Ag)-M-X)” and the related compounds in expectation of their potential applications such as solid state ionics materials and electric ceramics devices. All the interesting research results have been described in Chapters 2 to 9.

In the study of the phase relation and preparation of ternary chalcogenides, the systems Cu-M-X with M=Hf, Sn, Ge, Si, Gd and X=S, Se were selected. New compounds of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$ , and  $\text{CuGdS}_2$  have been prepared and its crystal structures have been determined from four-circle X-ray data of CAD4 system. In application to sulfide cathode for Li-ion cell the electrochemical behavior of  $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$  has been studied. The new phase relation of As-S-Ag system has been presented. With respect to thin film formation the epitaxial growth of  $\text{Ag}_2\text{S}$  on (001) plane of substrate MgO has been investigated using MBE method. In the related compounds the system Ba-Nb-S has been studied in terms of the detailed phase relation. Seven new compounds in the Ba-Nb-S system have been described about its crystal structure and composition. The phase relation of alkaline earth containing sulfides has been investigated under the high pressure condition.

In the study of crystal structure and phase transition of ternary copper sulfides the complicated multiple-twinned  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  has been analyzed. Its structure has been solved using the program FMLSM. The crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$  showing diffuse scattering of electron and/or X-ray diffraction has been clarified. In the related materials the structure model of Ta-Te quasicrystal has been presented. With respect to the structure analysis of modulated structures the new approach has been proposed due to automatic calculation method.

In the study of physical property of ternary silver chalcogenides NMR measurements have been done.  $^{109}\text{Ag}$   $\{^{107}\text{Ag}\}$  double-resonance signal of a super-ionic conductor,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ , using the dipolar-dephasing difference technique has been observed first. The electrical resistivity of ternary copper chalcogenides has been measured from liq.  $\text{N}_2$  to room temperature. Typical semiconductive behaviors have been described. In the final chapter all the papers reported during group research terms are listed.

H. Wada, M. Onoda, H. Nozaki, M. Ohta, J. Yoshimoto, M. Saeki, A. Yamamoto, and M. Tansho  
Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science  
1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044, Japan  
Correspondence to: WADA.Hiroaki@nims.go.jp  
Tel: +81-298-51-3354 ext 605  
Fax: +81-298-58-5641

# 第 1 章 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告書は、NIMS の物質研究所（旧無機材質研究所）の硫化物グループが「銅族複合カルコゲナイド」を研究課題として、平成 9 年 4 月から平成 14 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。

硫化物を中心とするカルコゲン化合物は、物質の中でも独特の位置を占めその研究の重要性は不変である。こうした理由で当研究所では創立時より歴史的に鉄、バナジウム、チタン、モリブデン等の遷移金属元素を含んだ多元硫化物がグループ研究課題として選ばれ、相平衡や新規化合物の構造解析といった研究が精力的になされてきた。前グループでは第 I 族銀を含んだ硫化物を対象とし、固体イオニクスという観点での研究がスタートした。周期律表の遷移金属側で新種のアージャイロダイト族化合物を合成したこともあり複合銀硫化物の研究では構造化学的に多くの成果を得ることができた。これまでも銅や銀を含む銅族カルコゲナイドについては天然鉱物を中心とした多くの報告があった。しかし明らかに相関係数などについて詳細はまだ分からない部分が多い。銅や銀を含む硫化物やセレン化物の多くは、複雑な結晶構造を持ち比較的低温で相転移を起こす。金属元素の特性である可動性に立脚して高いイオン導電性を示す。固体イオニクスの分野でカチオン伝導体と呼ばれるこれらの物質については未解明な部分が多い。例えばアージャイロダイト族化合物を中心とした輸送現象としての銅と銀のイオン伝導性の本質的な相違であり、採りうる結晶構造の違いなどである。これからの課題として銅族カルコゲナイド相互の比較が非常に重要で興味有る問題提起になりうると思われた。

当研究グループにおいては、以上のことに基づいて銅族複合カルコゲナイド (Cu(Ag)·M·X) 及びその関連物質の新規化合物の創製と基礎データの集積を目的とし、三元系の相関係数、合成、構造、相転移及び物性に関する研究を進めてきた。合成に関連した基礎データの蓄積は新しい銅族複合カルコゲナイド材の創製を可能とする。また

特に銅族元素を含むカルコゲナイドは固体内部での陽イオン可動性に優れることから、機能的には固体イオニクス材料や電気化学デバイス材料等としての応用が期待される。さらにまた、非線型光学特性や電気光学特性などに優れることから新しいオプトエレクトロ材料としての開発の可能性も高い。これはそうした意味合いでの物質探索への寄与をも含んだ基礎基盤的な成果報告である。

## 1.2 研究概要

本報告書では、研究目標として掲げた相関係数および合成に関する研究、構造および相転移に関する研究、物性に関する研究の三つの分野における当研究グループの研究成果を第 2 章「銅族複合カルコゲナイドの合成と構造」、第 3 章「可動銅イオンを含むカルコゲン化合物の相転移と複雑な結晶構造」、第 4 章「金属硫化物エピタキシー膜の合成」、第 5 章「As·S·Ag 系における構造変化と諸物性」、第 6 章「高圧下における硫化物の合成」、第 7 章「Ba·Nb·S 系新規化合物群の合成」、第 8 章「Ta·Te 準結晶の構造モデルと変調構造解析の自動化」、第 9 章「カルコゲナイドにおける超イオン伝導性をどうとらえるか」、という順序で記載した。その概要は以下のとおりである。

第 2 章では新規銅族複合カルコゲナイドの相関係数と結晶構造について結果をまとめた。三元系として Cu·Hf·S, Cu·Sn·S, Cu·Ge·S, Cu·Si·S, Cu·Si·Se 系を対象として、新規相として三方晶  $P31c$  (No.163)  $Cu_2HfS_3$ 、単斜晶  $P2_1/n$  (No.14)  $Cu_2HfS_3$ 、菱面体  $R\bar{3}m$  (No.166)  $Cu_4Sn_7S_{16}$ 、正方晶  $I42m$  (No.121)  $Cu_2SnS_3$ 、菱面体  $R\bar{3}m$  (No.166)  $Cu_4SnS_6$ 、単斜晶  $P2_1/c$  (No.14)  $Cu_4GeS_4$ 、単斜晶  $Cc$  (No.9)  $Cu_2SiS_3$ 、単斜晶  $Cc$  (No.9)  $Cu_2SiSe_3$  などを合成し構造解析を行った。またリチウムイオン電池への応用として、 $Ag_4Hf_3S_8$  を正極材として電気化学的研究を行い放電曲線の挙動と構造変化、電解質との関係などを明らかにした。第 3 章ではイオン伝導体  $Cu_8GeS_6$  (斜方晶  $Pmn2_1$  (No.31)) の 12 回の多重双晶の構造解析と

散漫散乱を含んだ  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$  の構造解析について記載した。前者では精密化がプログラム FMLS M により行われ高温相からの相転移の様相が明らかになった。第 4 章では分子線エピタキシー法による薄膜合成の結果を報告した。 $\text{Ag}_2\text{S}$  を対象とし基板  $\text{MgO}(001)$  面上にエピ膜を作製、その膜の方位と組織構造の関係を明らかにした。膜厚依存性についても検討した。第 5 章では結晶・非晶質を網羅した As-S-Ag 系の相図を作成した。計算化学による解析検討についても記述した。第 6 章では高圧下での硫化物の合成について論じた。三元系の相関係、相転移の研究結果が記載された。第 7 章では Ba-Nb-S 系の相関係について、7 つの新しい化合物の存在の発見とその構造解析の結果が報告された。粉末 X 線や電子顕微鏡による詳細な研究成果の提示がある。第 8 章では Ta-Te 系の 12 回対称準結晶の構造モデルの構築と複合結晶や変調構造などの構造解析手法の高度化に関する研究成果が報告された。第 9 章では二重共鳴 NMR の新しい手法による固体内の  $^{109}\text{Ag}$ - $^{107}\text{Ag}$  相互作用の観測とその考察がなされ銀イオン伝導体の本質が明らかにされた。

### 1.3 研究グループの構成員

銅族複合カルコゲナイド研究グループの構成員ならびに客員の官職、氏名及び任期は次のとおりである。(独法化後を→で示す)

第 2 研究グループ 平成 9 年 4 月発足

総合研究官 → 主幹研究員

和田弘昭 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

主任研究官 → 主任研究員

石井紀彦 (平成 9 年 4 月～平成 11 年 12 月)

佐伯昌宣 (平成 9 年 4 月～平成 13 年 3 月)

(再任用) (平成 13 年 4 月～平成 14 年 3 月)

小野田みつ子(平成 9 年 4 月～平成 13 年 3 月)

野崎浩司 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

山本昭二 (平成 9 年 4 月～平成 13 年 3 月)

田村脩蔵 (平成 13 年 4 月～平成 14 年 3 月)

太田正恒 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

丹所正孝 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

研究員

吉本次一郎 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

客員研究官 → 客員研究員

林 宏哉 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

八百隆文 (平成 9 年 4 月～平成 14 年 3 月)

石井紀彦 (平成 12 年 4 月～平成 14 年 3 月)

STA フェロー

Xue-an Chen(平成 9 年 8 月～平成 11 年 7 月)

S. Weber (平成 9 年 10 月～平成 11 年 9 月)

科学技術特別研究員

酒巻健司 (平成 9 年 10 月～平成 12 年 9 月)

重点支援協力員

名取一明 (平成 9 年～平成 14 年)

### 1.4 金属硫化物研究会

第 10 回 平成 11 年 3 月 19 日

「複合遷移金属—貴金属ダイカルコゲナイドの構造と性質」 林 宏哉 (岡山理科大)

「新しい短波長励起子フォトニクス材料・ZnO 系半導体のエピタキシーとその光物性」

八百隆文 (東北大学) など

第 11 回 平成 11 年 5 月 27 日

「Inorganic Materials Near the Metal-Insulator Divide」

A.V.Powell (ヘリオワット大学)

第 12 回 平成 11 年 11 月 22 日

「電子・光デバイスの展開を目指した金属酸化物の分子線エピタキシ」(公開セミナー)

八百隆文 (東北大学)

第 13 回 平成 11 年 12 月 13 日 非公開

第 14 回 平成 12 年 12 月 4 日

「遷移金属ダイカルコゲナイドの状態図」

林 宏哉 (岡山理科大) など

第 15 回 平成 13 年 3 月 15 日

退官記念講演会 佐伯昌宣

第 16 回 平成 14 年 2 月 28 日

「遷移金属ダイカルコゲナイドについて」

林 宏哉 (岡山理科大) など

### 1.5 執筆担当

本報告書はグループ員が分担して執筆した。各分担区分は以下のとおりである。

第 1 章 和田、第 2 章 和田、第 3 章 小野田、第 4 章 野崎、第 5 章 太田、第 6 章 吉本、第 7 章 佐伯、第 8 章 山本、第 9 章 丹所、第 10 章 和田。

## 第2章 銅族複合カルコゲナイドの合成と構造

### 2.1 はじめに

銅や銀を含んだ複合カルコゲナイドは天然にも鉱物と産するなど広くその存在が知られる。合成物などについての過去の論文をまとめた LANDOLT-BRÖNSTEIN<sup>1)</sup>の抄録データには約570種にも及ぶ銅族カルコゲナイド化合物が記載されている。その中には興味深い物性を示すものも多い。多岐に亘る銅族カルコゲナイドのうちカルコパイライト型化合物は広幅なバンドギャップの半導体、スピネル型化合物は磁性半導体、シェブレル相は超伝導体、アージアイロダイト族化合物は超イオン伝導体として著名である。応用として太陽電池、電気化学光電池、非線形光学素子、固体イオニクス材などの機能性材料としての期待も高い。しかしながら物を創製する立場で眺めると合成に関する分野ではまだまだ未解決な問題が多い。銅を中心とする多元系の相関係も十分には確立されていない。そこで、当研究グループでは銅族複合カルコゲナイド (Cu(Ag)-M-X) の新規化合物の創製と基礎データの集積を目的として、選択した種々の元素系での相関係、合成、構造、相転移並びに物性に関する研究を行った。

### 2.2 銅を含んだ三元系化合物の合成

#### 2.2.1 Cu-Hf-S 系

##### (a)合成と相関係

当初はこの系ではスピネル  $\text{Cu}_x\text{HfS}_2$  相のみが既知で他の報告はなかった。相関係に関する合成実験の結果、新規硫化物として3種の  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  相の存在を見出した。<sup>2-3)</sup>結晶構造データを表1に示す。

Table 2.1 Summary of Crystal Structure of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$

Compound	Crystal system	S.G	Z	Lattice const.
$\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$	Monoclinic	-	8	$a=12.271(3)\text{\AA}$ $b=11.162(3)\text{\AA}$ $c=6.429(2)\text{\AA}$ $\beta=100.04^\circ$
$\beta$ - $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$	Monoclinic	$P2_1/n$	4	$a=9.611(2)\text{\AA}$ $b=6.444(1)\text{\AA}$ $c=7.127(3)\text{\AA}$ $\beta=98.05^\circ$
$\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$	Trigonal	$P-31c$	4	$a=6.4588\text{\AA}$ $c=12.1943\text{\AA}$

関連する代表的な XRD 図を Fig.2.1 に示す。

合成温度  $900^\circ\text{C}$  の(a)は  $\gamma$ 相、 $650^\circ\text{C}$  の(c)は  $\beta$ 相、 $550^\circ\text{C}$  の(d)は  $\alpha$ 相である。各相の安定存在領域を検討するため熱分析を実施した。セタラム DSC111 を用いて得られた  $\alpha$ 相と  $\beta$ 相についての結果を Fig.2.2 に示す。出現する吸熱ピーク  $515^\circ\text{C}$  は、不純物として存在した  $\text{CuS}$  相の分解反応 ( $1.8\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_{1.8}\text{S} + 0.4\text{S}_2$ )による。粉末 XRD の同定結果との対応から、 $658^\circ\text{C}$  の DSC ピークは  $\alpha$ 相の  $\beta$ 相への、 $787^\circ\text{C}$  のピークは  $\beta$ 相の  $\gamma$ 相への相転移に由来するものと結論された。これより  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  相の温度についての安定度関係は  $\alpha$ 相  $< 650^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C} \leq \beta$ 相  $\leq 787^\circ\text{C}$ ,  $787^\circ\text{C} < \gamma$ 相となる。

XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$

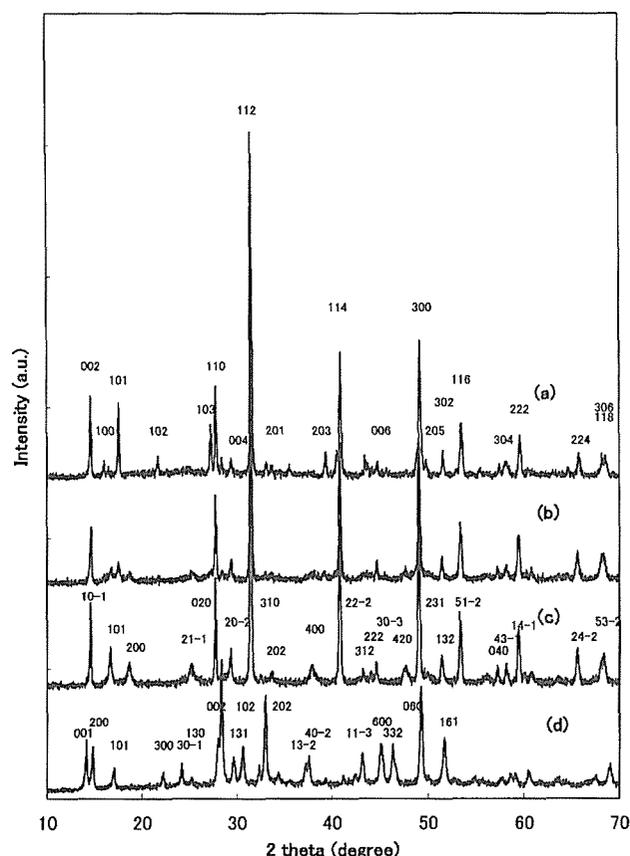


Fig.2.1 Representative XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  prepared at (a)  $900^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $650^\circ\text{C}$  and (d)  $550^\circ\text{C}$ .

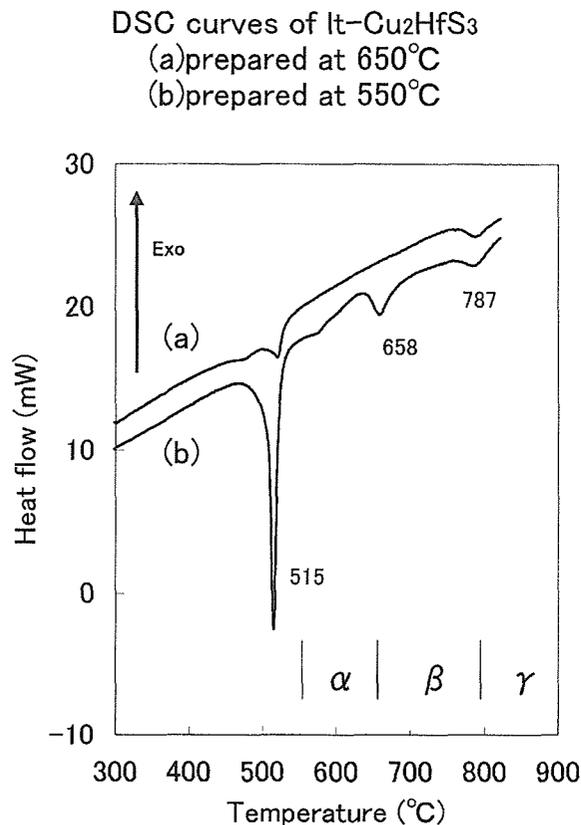


Fig.2.2 DSC heating curves of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$ : (a)  $\beta$ -phase  
 (b)  $\alpha$ -phase.

### (b) 構造解析

これらの新規カルコゲナイドがどのような構造をもつかは結晶化学的に興味ある問題である。まず最初に出発物である  $\text{HfS}_2$  との構造的な関連性について調べてみた。その結果、単純な格子定数の比較から高温の生成相との間に密接な幾何学的関係が存在することが判った。

$\text{HfS}_2$  は三方晶系、空間群  $P-3m1$ 、 $z=1$  で格子定数  $a_0=3.625\text{\AA}$ 、 $c_0=5.846\text{\AA}$  で、

$$\gamma \text{ 相との間には } a_\gamma \sim \sqrt{3}a_0 \quad c_\gamma \sim \sqrt{3}c_0$$

$\beta$  相との間には

$$a_\beta \sim 2/3 \times (a_\gamma - b_\gamma) - 1/2 \times c_\gamma$$

$$b_\beta \sim a_\gamma + b_\gamma$$

$$c_\beta \sim 1/3 \times (a_\gamma - b_\gamma) + 1/2 \times c_\gamma$$

なる関係がある。これらは  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  相理解のための重要なヒントとなった。

結晶構造解析のため、単結晶の作製を石英封管法で試みた。実験の過程で  $\text{Cu-Hf-S}$  系の試料は成長しにくいことが判った。唯一  $\gamma$  相の場合には温度を上げることにより、 $1300^\circ\text{C}$ 、8 時間の加熱で金属光沢のある小結晶  $0.05 \times 0.03 \times 0.12\text{mm}^3$  を得

ることができた。プリセッションでの空間群の判定により、三方晶系の  $P-31c$ (No.163)と  $P31c$ (No.159)のいずれかと分かった。強度データの収集をノニウスの四軸 X 線 CAD4 システムにより行い、 $0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 9, -18 \leq l \leq 18$  の 1655 ケのデータを用いて解析した。構造モデルは  $\text{Ag}_2\text{HfS}_3$ <sup>4-5)</sup> を参照して空間群 No.163 より構築し精密化した。構造解析の結果、最終的に得た原子座標のパラメータを表 2.2 に示す。

Table 2.2

Atomic coordinate for  $\gamma\text{-Cu}_2\text{HfS}_3$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Beq
Hf1	2d	1	0.3333	0.6667	0.2500	0.93(1)
Hf2	2a	1	0	0	0.25	0.90(2)
Cu1	12i	0.5	0.6711(6)	-0.009(6)	0.4464(4)	2.05(7)
Cu2	4f	0.5	0.6667	0.3333	0.3650(8)	2.2(1)
S	12i	1	0.0133(5)	0.3345(5)	0.3681(3)	1.27(5)

この結晶構造モデルを(110)面へ投影してみると Fig.2.3 のようになる。基本格子は特徴的な二次元的な  $2[\text{HfS}_3]$  の A 層と  $\text{CuS}$  の四面体の B 層の組み合わせで構成され、Hf は六配位、Cu は四配位と三配位位置を占める。HfS6 八面体は ab 面内で稜共有して六角形状リングで連結する。この結合模様は  $\text{Ag}_2\text{HfS}_3$  の場合と同様である。両者の構造的違いは六角リングの c 軸方向への積み重ね方の違いによる。 $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  の場合は Fig.2.3 に見るように、A 層が c 軸方向にジグザグに積層する。結合

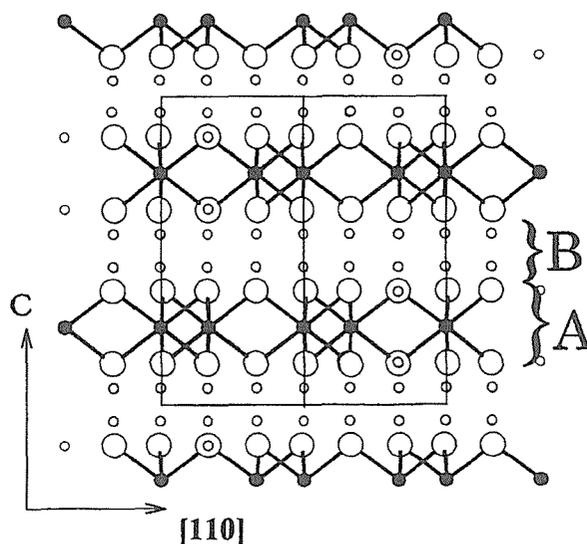


Fig.2.3 View of the  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$  structure projected on the (110) plane, where Hf-S bonds are drawn. Hf, Cu and S atoms are illustrated by black full, small and large circles, respectively.

距離 Hf-S は 2.552~2.562 Å、Cu1-S は 2.388 Å、Cu2-S は 2.235 Å と文献値と矛盾しない。

β 相の構造解析は結晶が得られないため、粉末 X 線データを用いて Rietveld 法にて行った。得られた原子座標の値を表 2.3 に示す。

Table 2.3

Atomic coordinate for β-Cu <sub>2</sub> HfS <sub>3</sub>						
Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Beq
Hf1	2a	0.5	0	0	0	1.5(2)
Hf2	4c	0.75	0.339(2)	0.006(5)	0.328(4)	-
Cu1	4e	0.39	0.575(11)	0.480(28)	0.302(13)	4(1)
Cu2	4e	0.92	0.505(6)	0.262(5)	0.976(8)	-
Cu3	4e	0.69	0.207(8)	0.639(13)	0.523(10)	-
S1	4e	1	0.25(1)	0.853(15)	0.054(14)	3(1)
S2	4e	1	0.404(12)	0.845(17)	0.729(12)	-
S3	4e	1	0.929(10)	0.335(20)	0.180(12)	-

## 2.2.2 Cu-Sn-S 系

### (a) 合成と相関係

Cu-Sn-S 系の相関係について 1970 年代半ばにドイツやフランスで精力的に研究が行われた。その詳細は、Wang, Moh, Khanafer 等の論文に記載されている。多数の相の存在が報告されているが、その多くは Cu<sub>2</sub>S-SnS<sub>2</sub> のタイライン近くにある。

Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, “Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub>”, CuSn<sub>3.75</sub>S<sub>8</sub>, Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub> などの組成を持つ相が知られるが、結晶学的データは粉末 X 線によるものが主で構造については必ずしも解明されていない状況にあった。そこで単結晶を作製して構造解析を行い、三元系の相関係について再検討することを目的として研究を行った。4 ケの新しい結晶データが得られたが、その合成条件は以下のとおりである。

- (1) Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> 板状 0.5mm 大  
Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> → 450°C, 3d → 850°C, 3d → 徐冷 5°C/h, 600°C → 急冷
- (2) Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (tetra) プリズム 0.4×0.4×1mm<sup>3</sup>  
Cu, Sn, S → 1050°C, 2d → 徐冷 5°C/h, 700°C → 保持 2d → 急冷
- (3) Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (monocli) 針状 0.22×0.05×0.03mm<sup>3</sup>  
Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> → 850°C, 2d → 徐冷 5°C, 600°C, → 保持 2w → 急冷
- (4) Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub> 六角板状 0.1×0.1×0.03mm<sup>3</sup>  
Cu<sub>2</sub>S, SnS<sub>2</sub> → 600°C, 1w → +S, 400°C, 3d 結晶成長はフラックス法による。

0.54 KCl + 0.46 LiCl : Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub> = 3: 1

495°C, 60d → 徐冷 3°C/h, 300°C → 急冷  
得られた新規銅錫硫化物の結晶学データを表 2.4 にまとめる。

Table 2.4 Crystal Structures of Copper Tin Sulfides

Compound	Crystal system	S.G	Z	Lattice const.
Cu <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> S <sub>16</sub>	Trigonal	R-3m	3	a=7.372(1)Å c=36.010(7)Å
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	Tetragonal	I-42m	2	a=5.413(1)Å c=10.824(1)Å
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	Monoclinic	Cc	4	a=6.653(1)Å b=11.537(2)Å c=6.665(1)Å β=109.39°
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>6</sub>	Trigonal	R-3m	2	a=3.739(1)Å c=32.941(7)Å

### (b) 構造解析

#### (1) Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> の構造<sup>6)</sup>

Table 2.5

Atomic coordinate for Cu <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub> S <sub>16</sub>						
Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
Sn1	18h	1	0.5017(1)	0.4983(1)	0.2513(1)	0.011
Sn2	3b	1	0	0	0.5	0.012
Cu1	6c	0.5	0	0	0.1884	0.016
Cu2	6c	1	0	0	0.2945	0.039
Cu3	3c	1	0	0	0	0.054
S1	18h	1	0.4937	0.5063	0.1244	0.010
S2	18h	1	0.5074	0.4926	0.3760	0.011
S3	6c	1	0	0	0.1239	0.010
S4	6c	1	0	0	0.3756	0.010

Ueq is defined as one-third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

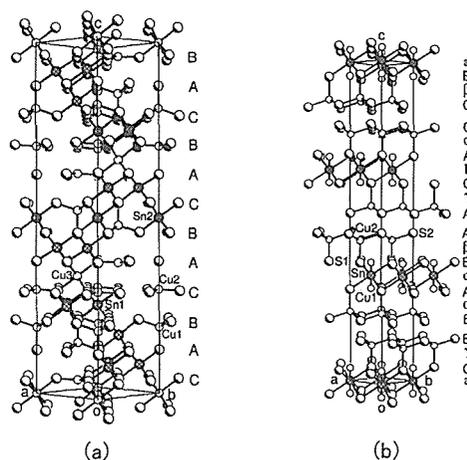


Fig. 2.4 View of the crystal structures of (a) Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> and (b) Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub> along [110]. The small circles are Cu atoms, the cross-hatched circles are Sn, and the large circles are S atoms.

Fig. 2.4 には比較のため  $\text{Cu}_4\text{SnS}_6$  の結晶構造を並べて示した。 $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  の格子定数は閃亜鉛鉱型立方晶相の  $a_c$  と  $a=b=\sqrt{2} \times a_c/2$ ,  $c=2 \times \sqrt{3} \times a_c$  なる関係がある。Wang のいわゆる“ $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ ”と同一物質。立方晶系に極めて近く、空間群  $R-3m$  はスピネル  $Fd-3m$  の並進部分群に属し、陰イオンの充填は ABCABC 型。 $\text{Cu}_3$  は 6 配位で特殊な位置をとるが、XPS 分析では結晶中の Cu は  $\text{Cu}^{+1}$  のみであった。

### (2) 正方 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ の構造<sup>6)</sup>

高温相である正方晶  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  の原子座標と構造模型を表 2.6 と Fig.2.5 に示す。平均構造としての解析の結果、金属サイト M1 と M2 は Cu と Sn の固溶体として説明できる。

Table 2.6

Atomic coordinate for tetragonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
M1	4d	1	0	0.5	0.25	0.019
M2	2b	1	0	0	0.5	0.019
Cu	2a	1	0	0	0	0.022
S	8i	1	0.2461	0.2461	0.1231	0.015

Notes. M1 = 43.6(2)at.% Sn + 56.4(2)at.% Cu, M2 = 46.3(3)at.% Sn + 53.7(3)at.% Cu. Ueq is defined as one-third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

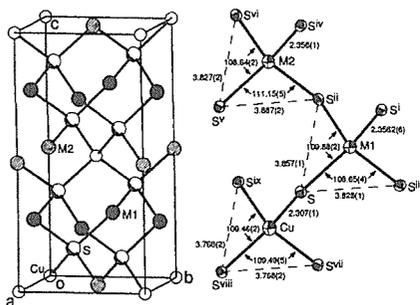


Fig. 2.5 The crystal structures of tetragonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

The interatomic distances and angles are in Å and °.

### (3) 単斜 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ の構造<sup>7)</sup>

複雑な双晶単結晶の FMLS M 解析により得られた結果を表 2.7 と Fig.2.6 に示す。Cu, Sn は 4 配位。

### (4) $\text{Cu}_4\text{SnS}_6$ の構造<sup>8)</sup>

同組成の単斜晶  $C2/m$  の相を合成して構造解析したところ、菱面体の  $R-3m$  の新相と判明した。データ収集後、SIR-92 の直接法で構造を解析し、精密化を SHELXL-93 にて行った。得られた座標値を表 2.8 に構造模型を Fig.2.4 (b) に示す。層状構造で c 軸方向への積層の順序は  $B \alpha A c B \beta A | A \gamma$

Table 2.7

Atomic coordinate for monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
Sn	4a	1	0	0.0898	0	0.012
Cu1	4a	1	-0.0253(5)	0.4125(1)	-0.0181(5)	0.023
Cu2	4a	1	-0.0133(6)	0.2563(1)	0.4984(7)	0.025
S1	4a	1	0.3779(4)	0.0905(2)	0.1185(4)	0.011
S2	4a	1	0.3589(4)	0.2379(1)	0.6179(4)	0.008
S3	4a	1	0.3545(4)	0.4222(2)	0.1123(4)	0.012

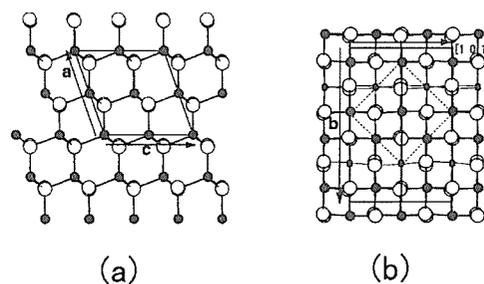


Fig. 2.6 The crystal structures of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  projected along (a)  $[0 -1 0]$  and (b)  $[-1 0 1]$ . The large open, medium shadowed, and small solid circles represent S, Sn, and Cu, respectively.

Table 2.8

Atomic coordinate for trigonal  $\text{Cu}_4\text{SnS}_6$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
Sn	3a	0.661	0	0	0	0.009
Cu1	6c	0.326	0	0	0.0407	0.016
Cu2	6c	1	0	0	0.2204	0.015
S1	6c	1	0	0	0.2896	0.012
S2	6c	1	0	0	0.4686	0.011

$CbA \alpha C | C \beta BaC \gamma B$ 。ここで英字大は S、小は 6 配位の、ギリシャ文字は 4 配位の陽イオン位置を意味する。層間は S-S 結合で結ばれ、Sn は 6 配位位置を占める。Cu1 は 3 配位で Sn の 8 面体の上下の S の 3 角形の中心に位置する。Cu1-Sn 間の距離は  $1.3 \text{Å}$  で両者は共存できず、平均的な統計分布で Cu1 と Sn の和が 1 の占有確率で存在する。部分的には CuS の構造に似ている。

## 2.2.3 Cu-Ge-S 系

### (a) 合成と相関係

500°C 以上での安定度関係について調べた結果、 $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_8$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  相の存在が確認された。ここでは  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  相<sup>9)</sup>について研究した。この相は Wang により、空間群  $A2_122$  の格子定数  $a=13.20 \text{Å}$ ,  $b=15.24 \text{Å}$ ,  $c=12.54 \text{Å}$  の斜方晶と報告さ

れているが構造は未知であった。そこで  $\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{GeS}_2$  を出発物質として  $830^\circ\text{C}$  で 1 ヶ月間加熱後、 $5^\circ\text{C}/\text{h}$  で  $690^\circ\text{C}$  まで徐冷して結晶を作製、構造解析の試料とした。

**(b) 構造解析**

プリセッション写真や四軸による検討から、結晶は単斜晶系の双晶で格子定数は  $a=9.790(2)\text{\AA}$ ,  $b=13.205(2)\text{\AA}$ ,  $c=9.942(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=100.90(2)^\circ$  であることが判明した。SIR92 の直接法、SHELXL97 による解法により得られた  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  の原子座標パラメータを表 2.9 に構造モデルを Fig.2.7 に示す。

Table 2.9

Atomic coordinate for monoclinic  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
Ge1	4e	1	0.0578(3)	0.4118(2)	0.3110(3)	0.012(1)
Ge2	4e	1	0.5496(3)	0.0909(2)	0.3025(3)	0.011(1)
Cu1	4e	1	0.0840(4)	0.6900(3)	0.0142(5)	0.036(1)
Cu2	4e	1	0.1283(5)	0.0483(2)	0.4763(5)	0.035(1)
Cu3	4e	1	0.1628(5)	0.6809(3)	0.2855(5)	0.036(1)
Cu4	4e	1	0.1850(4)	0.1539(2)	0.1799(4)	0.026(1)
Cu5	4e	1	0.2884(5)	0.5801(3)	0.5298(5)	0.051(2)
Cu6	4e	1	0.3525(5)	0.3612(2)	0.0831(5)	0.045(1)
Cu7	4e	1	0.4194(4)	0.3369(2)	0.4275(5)	0.031(1)
Cu8	4e	1	0.6746(5)	0.3478(2)	0.1719(4)	0.031(1)
S1	4e	1	0.0091(8)	0.0672(4)	0.2579(7)	0.015(2)
S2	4e	1	0.1204(7)	0.3273(4)	0.1348(6)	0.013(1)
S3	4e	1	0.1285(7)	0.8319(4)	0.1423(6)	0.014(1)
S4	4e	1	0.2350(7)	0.4152(4)	0.4888(7)	0.017(2)
S5	4e	1	0.2696(7)	0.5875(4)	0.0191(7)	0.016(2)
S6	4e	1	0.3746(7)	0.1713(4)	0.3638(7)	0.017(2)
S7	4e	1	0.5045(8)	0.4314(4)	0.2590(6)	0.014(1)
S8	4e	1	0.6060(8)	0.1745(4)	0.1245(6)	0.017(2)

Ueq is defined as one-third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

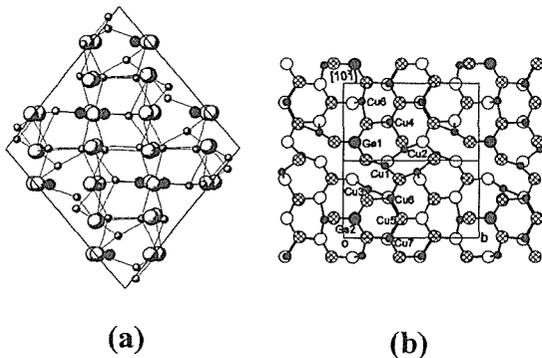


Fig. 2.7 Crystal structures of  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  projected on (a) [010] (b) [-10-1] direction. Large circles are S atoms, medium circles are Ge atoms, and small circles are Cu atoms.

**2.2.4 Cu-Si-X 系 (X=S,Se)**

**(a) 合成と相関係**

この系では、 $\text{Cu}_8\text{SiX}_6$ ,  $\text{Cu}_5\text{Si}_2\text{X}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{SiX}_3$  相などが知られる。これらのうち結晶学データの報告が無い  $\text{Cu}_2\text{SiX}_3$  相<sup>10)</sup>に着目して合成を行った。

硫化物は  $\text{Cu}_2\text{S}+\text{Si}+\text{S}$  を  $800^\circ\text{C}$  で 1w 保ち  $5^\circ\text{C}/\text{h}$  で  $600^\circ\text{C}$  まで下げ 3w 保持し、セレン化物は  $\text{Cu}_2\text{Se}+\text{Si}+\text{Se}$  を KCl/LiCl フラックス中に  $550^\circ\text{C}$  で 6w 保持して結晶を作製した。

**(b) 構造解析**

写真により硫化物とセレン化の物格子定数は  $a=6.332(1)$ ,  $b=11.230(1)$ ,  $c=6.273(1)$ ,  $\beta=107.49(1)^\circ$ ,  $a=6.669(1)$ ,  $b=11.797(1)$ ,  $c=6.633(1)$ ,  $\beta=107.67(1)^\circ$ , の単斜晶系で空間群は  $C_c(\text{No.9})$  であることが分かった。閃亜鉛鉱の超構造型で立方晶の格子定数  $a_c$  と  $a$ ,  $c \sim \sqrt{6} \times a_c/2$ ,  $b \sim 3 \times \sqrt{2} \times a_c/2$  なる幾何学的な関係がある。 $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$  の原子座標を表 2.10 にまたその構造模型を同型の  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  と比較して Fig. 2.8 に示す。

Table 2.10

Atomic coordinates for monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$						
Si	4a	1	0.0263(1)	0.0834(1)	0.0208(1)	0.008(1)
Cu1	4a	1	0	0.4099(1)	0	0.019(1)
Cu2	4a	1	0.0028(1)	0.2464(1)	0.4967(1)	0.019(1)
S1	4a	1	0.3709(1)	0.0829(1)	0.1138(1)	0.010(1)
S2	4a	1	0.3851(1)	0.2654(1)	0.6158(1)	0.010(1)
S3	4a	1	0.3928(1)	0.4265(1)	0.1502(1)	0.008(1)
$\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$						
Si	4a	1	0.0312(2)	0.0835(1)	0.0249(2)	0.009(1)
Cu1	4a	1	0	0.4106(1)	0	0.021(1)
Cu2	4a	1	0.0127(2)	0.2453(1)	0.5029(2)	0.021(1)
Se1	4a	1	0.3832(2)	0.0838(1)	0.1191(1)	0.011(1)
Se2	4a	1	0.3912(2)	0.2620(1)	0.6251(2)	0.011(1)
Se3	4a	1	0.3938(2)	0.4237(1)	0.1495(2)	0.009(1)

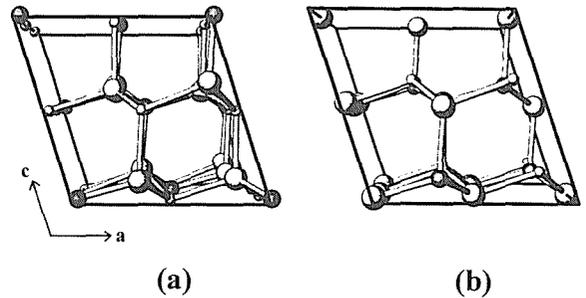


Fig. 2.8 Crystal structures of (a)  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  and (b)  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Projection on [010] direction.

## 2.2.5 Cu-Gd-S 系

### (a) 合成と関係

既に粉末はあるが単結晶の解析の報告のない CuGdS<sub>2</sub> 相について検討した。単結晶の作製は I<sub>2</sub> による化学輸送法による。Cu<sub>2</sub>S と Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の等モル混合物を出発として 950°C → 880°C で合成した。結晶は黒っぽい暗赤色を呈し、格子定数は空間群 *p2<sub>1</sub>/c*(No.14) の *a*=6.4392(2)Å, *b*=7.0548(2) Å, *c*=6.7462(2)Å, β=98.245(3)°である。

### (b) 構造解析

直接法による解法の後、Shelxl-97 を用いて精密化した。吸収補正は Gaussian による。1715 ケの回折データを用いて 38 ケのパラメータを精密化し *R*<sub>1</sub>=0.032, *wR*<sub>2</sub>=0.079 を得た。原子座標を表 2.11 に、結晶構造模型を Fig.2.9 に示す。

結晶構造は CuLaS<sub>2</sub>, CuSmS<sub>2</sub> と同型。Gd は 7 配位で 7 ケの S に、S は 4 配位で 4 ケの Gd に、Cu は 4 配位で 4 ケの S にそれぞれ囲まれている。

その平均的な結合距離は

$$\begin{aligned} \text{Gd-S } & 2.839\text{\AA}, \quad \text{Cu-S } 2.381\text{\AA}, \\ \text{Cu-Gd } & 3.19\sim 3.54\text{\AA}, \quad \text{Cu-Cu } 2.56\text{\AA} \end{aligned}$$

である。

Table 2.11

Atomic coordinate for monoclinic CuGdS<sub>2</sub>

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	Ueq
Gd	4e	1	0.3061	0.5503	0.1969	0.007
Cu	4e	1	0.0894	0.1556	0.0611	0.015
S1	4e	1	0.4250	0.2278	0.0003	0.007
S2	4e	1	0.0900	0.8845	0.28335	0.008

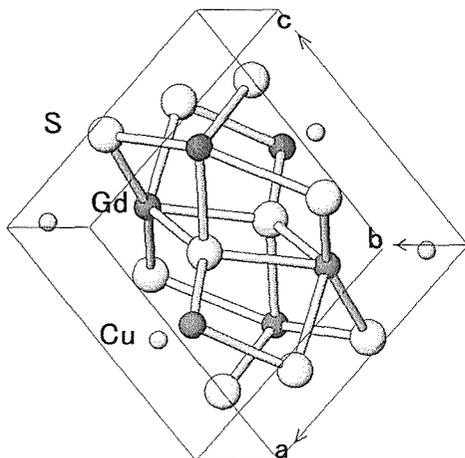


Fig.2.9 Crystal structure of monoclinic CuGdS<sub>2</sub>.

Large circle: S, middle one: Gd, small one: Cu.

## 2.2.6 Cu-TM-C-S 系化合物

新たな視点での遷移金属カーボサルファイドに関する研究が H-Nb<sub>2</sub>SC, 1T-Nb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C, 1T-Cu<sub>2/3</sub>Nb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C などについて行われた。いずれも第 2 種超伝導体で相転移温度が 5K, 8K, <5K であることを見出した。構造化学的に多くの成果が得られた。<sup>11-13)</sup>

### 2.2.6 複合銅硫化物の物性

強結合(tight-binding)近似での拡張ヒュッケル法により計算された Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> と Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> の電子構造の結果を Fig.2.10 に示す。各元素のパラメーター H<sub>ij</sub>(eV), *t* は文献値を用いた。COOP は結晶軌道の重なり度合いを表す。前者では価電子帯の上部は主に Cu 3d と S 3p の混成により、伝導帯は Cu 4s と 4p, Ge 4s 4p よりなりバンド幅は 4.0eV である。また -17~-18eV のバンドは Ge-S の共有結合に由来する。後者も全く同じようなバンド構造が見られ、両方とも半導体である。-20~-22eV は Si-S の共有結合によるバンド。

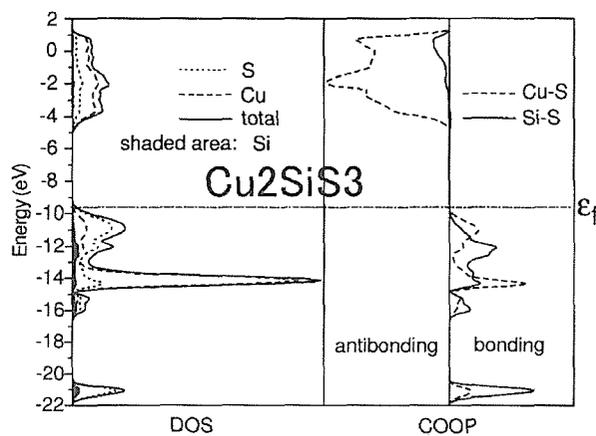
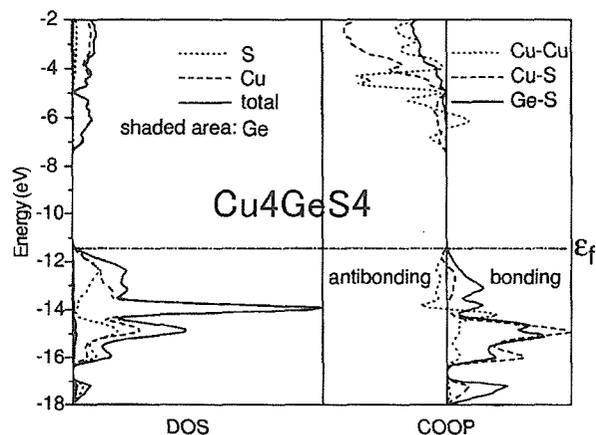


Fig. 2.10 DOS and COOP curves for Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>.

Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>とCu<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub>(X=S,Se)の電気抵抗の測定結果を Fig.2.11 と Fig.2.12 に示す。明らかにいずれも半導体である。活性化エネルギーは78Kから300Kの間でCu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> 0.0023eV, Cu<sub>2</sub>SiSe<sub>3</sub> 0.024eVとなった。但しCu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>は曲率の異なるカーブとなり活性化の機構としては別の要因が考えられる。他の銅族硫化物についての導電率のデータを示すと、Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub>は22°Cでlogσ~-5.01で活性化エネルギーは0.42eVである。Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub>は318Kで2.38Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>位のσでどちらかというフラットな曲線となりメタリッ的な伝導を示す。この理由はCuSの場合と同様に構造中にS<sub>2</sub><sup>2-</sup>対が生成して価電子帯の上部にホールができ、p-型の金属伝導となるものと予想される。

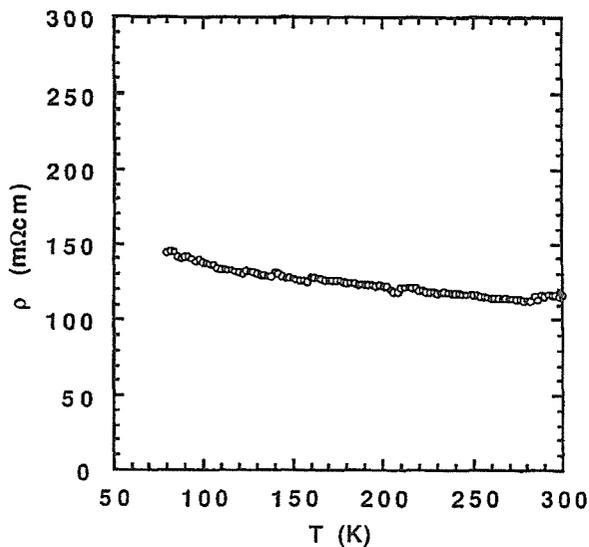


Fig.2.11 Electrical resistivity of Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> as a function of T(K).

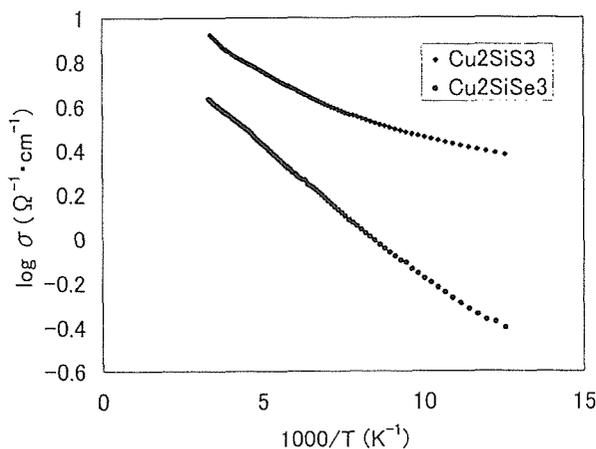


Fig.2.12 Electrical conductivity of Cu<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub> versus 10<sup>3</sup>/T.

## 2.3 銀ハフニウム硫化物のリチウム化

### 2.3.1 電気化学的リチウム挿入と構造変化

n-ブチルリチウムを用いるAg<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>S<sub>8</sub>へのソフト化学的リチウム挿入については既に報告した<sup>14)</sup>。この硫化物について電気化学的にLiの出し入れが可能であれば、三次元構造をもつスピネルやシェブレル相と同様に電極材としての応用が期待される。Ag<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>S<sub>8</sub>を正極材として電池を作製し、Li挿入に伴う充放電挙動を調べるとともにその結晶構造変化について検討した。<sup>15-17)</sup>

試料は850°C 3dで合成し、半径6.35mmのペレットに成型し正極とした。電解液は非水有機溶媒系の(1) 1M LiI + PC (2) 1M LiClO<sub>4</sub> + PC (3) 1M LiPF<sub>6</sub> + PCを、また負極には金属リチウムを使用して電池を構成し、高純度アルゴン雰囲気グローブボックス中で実験を行った。測定にはバッテリー充放電装置 HJR-110mSM6 (北斗電工)を用いた。

LiPF<sub>6</sub>の場合の放電曲線を Fig.13 に示す。この有機溶媒系での初期電圧は3.07Vで、他のLiIやLiClO<sub>4</sub>系の2.4Vに比べて高い値をとる。定電流130μA/cm<sup>2</sup>での放電では、初期段階で正極に少量のLiが吸収されると同時に電位は2.2Vまで急激に降下する。その後2.2~2.1Vにかけて(b)2相共存のフラットな領域が(c)Li/Ag<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>S<sub>8</sub>=3まで続き4で再び電位が降下し(d)5で終了する。粉末X線による同定の結果は、正極ペレットに立方晶相の生成とAgの析出を示し、n-BuLiによるリチウム化の場合と同じであることが確認された。

Liの挿入過程では、①5e<sup>-</sup>を必要とする ②Hfの一部は3価に還元される ③Agはすべて析出する

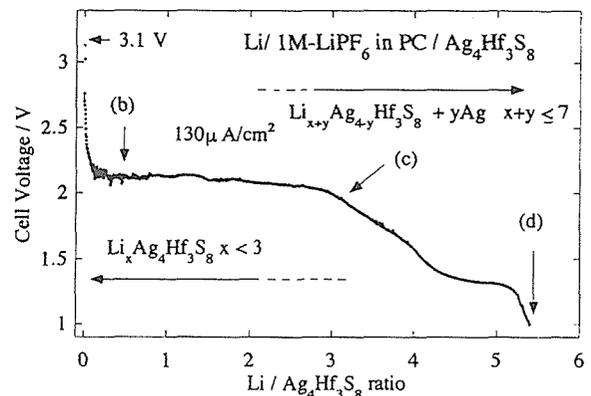
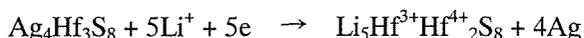


Fig.2.13 First discharge curve for Li/1M LiPF<sub>6</sub> in PC/Ag<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>S<sub>8</sub> cell at the current density of 130μA/cm<sup>2</sup>.

と考えると次式のように表せる。



従って理論エネルギー密度は 224Wh/Kg。充放電サイクル実験も試みたが、まだ必ずしも良い結果は得られていない。現状では正極材としての適用は難しいものと考えられる。

最終的に得られた XRD を Fig.2.14 に示す。Li 化の種々の段階で生成相を調べたが、中間相の存在は認められなかった。最終未知相の構造モデルとして、(1)空間群は出発相と同一(No.212,  $P4_332$ ) (2) 骨格構造  $\text{Hf}_3\text{S}_8$  は反応に対して不変 (3) 化学分析より  $\text{Li} \leq 5$  と仮定してリートベルト法による構造解析を行った。得られた結果を表 2.12 に示す。多相共存下での解析で、 $R_{wp}$ ,  $R_I$ ,  $R_F$  値は 9.9, 5.4, 3.1%であった。構造中 Hf(12d)は 6 配位をとり S のつくる八面体の中心に位置する。この八面体が稜を共有して三次元的に強固な骨格構造をつくり、その間隙に Li が進入し Ag が析出して新構造へと至ることが明らかになった。

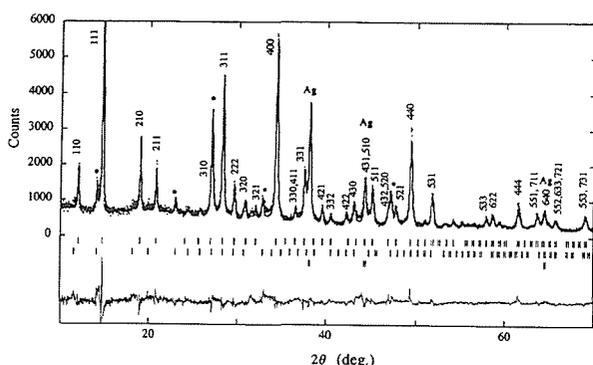


Fig.2.14 Rietveld analysis of electrochemically lithiated  $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ .

Table 2.12

Atomic coordinate for cubic  $\text{Li}_5\text{Ag}_{0.094}\text{Hf}_3\text{S}_8$

Atom	Site	Oc	X	Y	Z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Hf	12d	1	0.125	0.368(1)	-0.119(1)	0.4
S1	24e	1	0.382(4)	0.125(8)	0.134(4)	1.4
S2	8c	1	0.872(8)	-	-	1.3
Ag	4b	0.094	0.625	-	-	1.3
Li1	8c	1	0.024(6)	-	-	2.4
Li2	8c	1	0.551(2)	-	-	2.4
Li3	12d	0.33	0.125	0.651(7)	0.599(7)	2.4

以上、銅族複合カルコゲナイドの、ここ 5 年間に亘って得られた成果について簡単に概観した。詳細な内容については各報文を参照されたい。

謝辞 これらの研究は在籍した STA フェローの Xue-an Chen 氏、科学技術特別研究員の酒巻健司氏の協力により為されたことを付記する。

## References

- 1) Landolt-Börnstein New Series III /14b1, Springer-Verlag (1985).
- 2) H. Wada and A. Sato, J. Alloys Comp. 279, 215 (1998).
- 3) H. Wada, A. Sato and H. Nozaki, J. Alloys Comp. 317-318, 217 (2001).
- 4) H. Wada, O. Amiel and A. Sato, J Alloys Comp. 219, 55 (1995).
- 5) H. Wada, O. Amiel and A. Sato, Solid State Ionics 70, 129 (1995).
- 6) X. -a Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, J. Solid State Chem. 139, 144 (1998).
- 7) M. Onoda, Xue-an Chen, A. Sato, H. Wada, Mat. Res. Bull., 35, 1563 (2000).
- 8) X. -a Chen, H. Wada and A. Sato, Mat. Res. Bull. 34, 239 (1999).
- 9) X. -a Chen, M. Onoda, H. Wada, A Sato, H. Nozaki and R. Herbst-Irmer, J. Solid State Chem., 145, 204 (1999).
- 10) X.-a. Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, J. Alloys Comp. 290, 91 (1999).
- 11) K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, and Maki Kawai, Solid State Commun., 112, 323 (1999).
- 12) K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, and Maki Kawai, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 341, 99 (2000)
- 13) K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, and Maki Kawai, Solid State Commun., 118, 113 (2001).
- 14) H. Wada, O. Amiel and S. Takenouchi, Solid State Ionics, 113-115, 487 (1998).
- 15) H. Wada and K. Sakamaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 340, 89 (2000).
- 16) H. Wada, K. Sakamaki and M. Ishii, Solid State Ionics, 136, 415 (2000).
- 17) H. Wada and K. Sakamaki, J. Alloys comp. 302, 101 (2000).

### 第3章 可動銅イオンを含むカルコゲン化合物の相転移と複雑な結晶構造

#### 3.1 イオン導電体の低温相：Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> 室温相の多重双晶

アージャイロダイト族イオン導電体 Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> は約 330K で相転移をする。高温相は空間群 F  $\bar{4}3m$  の立方晶系であり室温相（低温相）は粉末 X 線回折より斜方晶系と判断された。室温での単結晶 X 線回折データを用い多重双晶を仮定して斜方晶系 Pmn2<sub>1</sub> (A=7.045, B=6.966, C=9.870Å) のモデル<sup>1)</sup>を基に構造の精密化を行った。

合成方法については報告<sup>2)</sup>に示した。三角板状結晶はプリセッション写真から菱面体晶系の 2 ドメイン双晶のように見え Enraf-Nonius CAD4 回折計により MoK $\alpha$  を用い六方軸 a<sub>h</sub>=13.956, c<sub>h</sub>=17.048 Å でデータ収集がされた。対称性の考察(Table 3.1)から指数つけ直しが二倍の体積の擬立方晶系(a=b=9.907, c=9.870Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90.64^\circ$ ) の格子を基に行われ対称操作(0,0,0; 1/2,1/2,0)+x,y,z; y,x,z; 1/4-x,3/4-y,1/2+z; 3/4-y,1/4-x,1/2+z により Pmn2<sub>1</sub> のモデルが表現された<sup>2,3)</sup>。測定データが 1 2 ドメインの双晶からと仮定し 6 次元表示の指数 hkl000, 000h'k'l' と構造因子 F<sub>hklh'k'l'</sub> を用いて精密化が行われた(Fig. 3.1)。

精密化はプログラム FMLSM ver.3.20 (Kato)<sup>4,5)</sup> により 12 個の尺度因子、1804 反射と 77 構造パラメータを用いて行われ R<sub>F</sub>=8.3%, wR<sub>F</sub>=9.1% であった(Table 3.2)。位置パラメータの標準偏差は Rietveld 解析の約 1/4 であった。室温相中で Ge は 2S1, S2, S3 に配位されて孤立した正四面体 GeS<sub>4</sub> をつくり S4, S5 は Ge と結合していない。Cu2 と Cu4 は S4, S5, GeS<sub>4</sub> の 2S からなる歪んだ S-S 四面体の中に、Cu1, Cu3, Cu5 は二つの歪んだ S-S 四面体が共有する S-S 三角面の中に在る。Cu イオンは Cu-Cu<2.9 Å で結ぶと Cu-Cu の網目を作っているように見える(Fig. 3.2)。

12 個の尺度因子は 10.1, 7.1, 6.9, 4.2, 4.2, 4.6, 2.3, 1.7, 1.7, 1.0, 1.5, 1.7 であり |F| についての精密化であることを考慮すると 1 2 ドメインの体積は 106:53:48:18:18:21:6:3:3:1:2:3 となる。体積の多い 1 - 6 番のドメインは x,y,z;y,z,x; z,x,y; z,-y,-z;

Table 3.1. Relations (M\*) among reciprocal bases,  $\sigma$ -, Z-, T-matrixes, t operation, symmetry and twin operations.

M*	$a^*=-a^*/3+2b^*/3+2c^*/3, b^*=2a^*/3-b^*/3+2c^*/3, c^*=2a^*/3+2b^*/3-c^*/3$
$\sigma$ -matrix	(-1/3 2/3 2/3   2/3 -1/3 2/3   2/3 2/3 -1/3)
Z-matrix	(1 0 0 0 0   0 1 0 0 0   0 0 1 0 0)
T-matrix	(0 0 0 1 0   0 0 0 1 0   0 0 0 0 1   1 0 0 0 0   0 1 0 0 0   0 0 1 0 0)
t	t={T 0}
Symmetry operations	1. x, y, z, u, v, w 2. y, x, z, v, u, w 3. 1/4-x, 3/4-y, 1/2+z, 1/4-u, 3/4-v, 1/2+w 4. 3/4-y, 1/4-x, 1/2+z, 3/4-v, 1/4-u, 1/2+w 5. 1/2+x, 1/2+y, z, 1/2+u, 1/2+v, w 6. 1/2+y, 1/2+x, z, 1/2+v, 1/2+u, w 7. 3/4-x, 1/4-y, 1/2+z, 3/4-u, 1/4-v, 1/2+w 8. 1/4-y, 3/4-x, 1/2+z, 1/4-v, 3/4-u, 1/2+w
Domain 1	Symmetry operation 1-8
Domain 2	(Twin operation y,z,x,v,w,u) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 3	(Twin operation z,x,y,w,u,v) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 4	(Twin operation x,-y,-z,u,-v,-w) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 5	(Twin operation -y,-z,x,-v,-w,u) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 6	(Twin operation -z,x,-y,-w,u,-v) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 7	t × (Symmetry operation 1-8)
Domain 8	t × (Twin operation y,z,x,v,w,u) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 9	t × (Twin operation z,x,y,w,u,v) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 10	t × (Twin operation x,-y,-z,u,-v,-w) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 11	t × (Twin operation -y,-z,x,-v,-w,u) × (Symmetry operation 1-8)
Domain 12	t × (Twin operation -z,x,-y,-w,u,-v) × (Symmetry operation 1-8)

Table 3.2. Atomic parameters with e. s. d. in parentheses.

Atomic parameters based on the cell with a=b=9.9073, c=9.8703 Å, $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=90.642^\circ, Z=4$				
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ge1	0.1247(2)	0.1247	0.5	0.009(1)
Cu1	0.3677(4)	0.1567(3)	0.2493(9)	0.025(1)
Cu2	0.1534(5)	-0.0457(4)	0.8439(9)	0.029(1)
Cu3	0.1735(7)	-0.0269(5)	0.1421(10)	0.049(2)
Cu4	0.3006(5)	0.3006	0.0101(13)	0.033(2)
Cu5	0.3646(5)	0.3646	0.4685(10)	0.024(2)
S1	0.4991(6)	0.2573(6)	0.8792(11)	0.011(2)
S2	-0.0002(7)	-0.0002	0.6368(13)	0.010(2)
S3	0.2488(7)	0.2488	0.6331(13)	0.009(2)
S4	0.3876(6)	0.3876	0.2441(17)	0.018(3)
S5	0.1357(5)	0.1357	-0.0073(15)	0.011(2)

Note. Atomic coordinates X,Y, Z based on the orthorhombic cell with a space group Pmn2<sub>1</sub> and cell parameters A=7.045, B=6.966, C=9.870Å can be calculated from the values of x, y, z using the relations X=x-y, Y=x+y and Z=z.

-y,-z,x; -z,x,-y の双晶操作に相当する。体積の少ない 7 - 12 番の各ドメインは 1 - 6 番のそれぞれと擬立方晶系の [111] 上に置いた 2 回軸で関係付けられ、高温相である立方晶の双晶に起源があ

ることがわかる。

1-6番のドメイン、7-12番のドメインのそれぞれの間ではアーjayロダイト型の  $\text{GeS}_6$  枠組みは基本的に重ね合わすことができ Cu-Cu 網目の向きだけが異なる (Fig. 3.3)。約 330K 以上では空間群  $F\bar{4}3m$  の立方晶の構造をとり、 $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  等のアーjayロダイト型超イオン導電体と同じく S の歪んだ四面体が面共有で繋がる枠組み中を Cu イオンが流れると推定される。室温に冷えるとき Cu イオンが停止して各結晶は  $\text{GeS}_6$  枠組みを共有する6ドメインの斜方晶系の双晶に変化し、高温で2ドメイン双晶であった粒が12重双晶になったと考えられる。

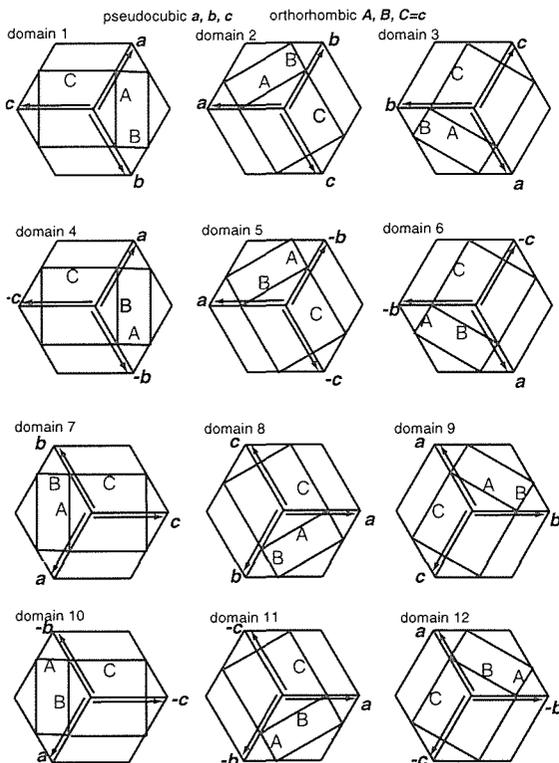


Fig. 3.1. The major twin domains 1-6 and the minor twin domains 7-12. The minor ones are related to the major domains 1-6 by a two-fold rotation on  $[111]$ , respectively.

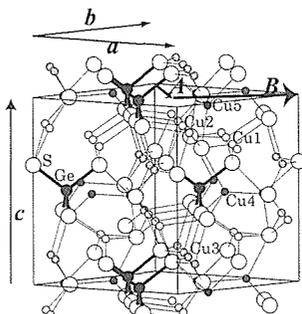


Fig. 3.2. Structure model of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  II. Large open, medium solid and small shaded circles represent S, Ge and Cu, and Ge and Cu are joined to the nearest S with thick and thin rods, respectively.

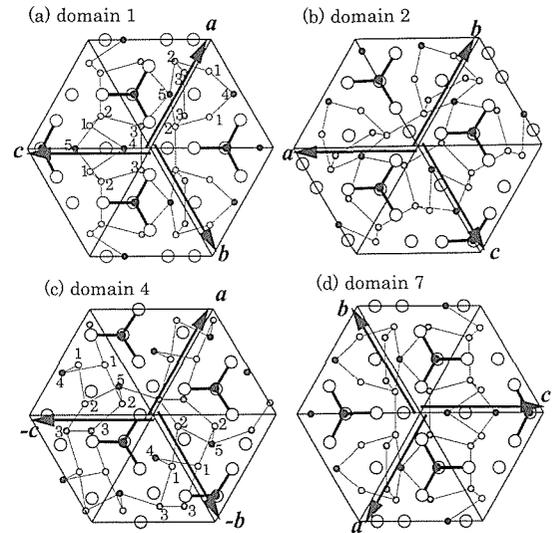


Fig. 3.3 Bounded projection of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  II along the pseudocubic  $[111]$ . (a), (b), (c) and (d) correspond to twin domains 1, 2, 4 and 7, respectively.

### 3.2 $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ の相転移

アーjayロダイト族<sup>1)</sup>  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ 、 $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ 、 $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  に対し  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  は六方晶系となり約 328K で相転移をする。高温相は  $P6_3mc$  ( $a=7.307$ ,  $c=11.75\text{\AA}$ ) で4種の  $6(c)$  サイトに占有率  $2/3$ ,  $1/3$ ,  $2/3$ ,  $1.0$  の Cu イオンが入ると報告され<sup>6)</sup> 室温相 (低温相) は  $P6_3cm$  ( $A=12.648=7.307\times\sqrt{3}$ ,  $C=11.75\text{\AA}$ ) の2種の  $6(c)$  と3種の  $12(d)$  に占有率  $1.0$  の Cu イオンが入るとされた。本研究では低温形を高温形のコメンシュレート変調構造とみなし ESRF 放射光で測定した 350K、290K の粉末回折データを用いて超空間群を応用して解析を行った<sup>7)</sup>。

4次元表示のため室温相の基本格子は  $\mathbf{a}=(2\mathbf{A}+\mathbf{B})/3$ ,  $\mathbf{b}=(\mathbf{A}+\mathbf{B})/3$ ,  $\mathbf{c}=\mathbf{C}$  を選び変調ベクトル  $\mathbf{q}=\mathbf{A}^*=(\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/3$  を用いてすべての反射を  $\mathbf{h}=\mathbf{h}\mathbf{a}^*+\mathbf{k}\mathbf{b}^*+\mathbf{l}\mathbf{c}^*+\mathbf{m}\mathbf{q}$  で表し基本構造の空間群を高温相の  $P6_3mc$  に揃える。 $\mathbf{A}^*=\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{B}^*=(2\mathbf{b}^*-\mathbf{a}^*)/3=\mathbf{b}^*-\mathbf{q}$  より座標の関係  $X=u$ ,  $Y=y-u$  が第4の座標  $u$  を用いて導かれ、整合変調  $\mathbf{q}=(\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/3$  の4次元対称操作の生成要素は  $-y, x-y, z, u-y$ ;  $-x, -y, z+1/2, -u$  となる。

測定条件は報告<sup>7)</sup>に記した。Rietveld 解析は超空間群利用の PREMOS(Yamamoto)により行った。高温相と室温相のモデルと最終パラメータを Table 3.3 に示す。Rietveld パターンは Fig. 3.4 のようになり  $R_{\text{WP}}=0.074$ (高温相),  $R_{\text{WP}}=0.056$ (室温相)であった。

Table 3.3. Structure model of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  I and II described using the positions of  $\text{P6}_3\text{mc}$ : 2Ge in 2(a), 2Se in 2(a), 4Se in two 2(b), 6Se in 6(c), 4Cu in 6(c) and 12Cu in two 6(c). The isotropic thermal parameters,  $B(\text{Ge})$  and  $B(\text{Se})$ , are used common to all Ge and all Se ions respectively, while the individual isotropic thermal parameters are adopted for Cu ions. (a) the high-temperature phase ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  I, 350K),  $a=7.3164(4)$ ,  $c=11.7679(7)$  Å.

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	occ.
Ge	0.0	0.0	0.202(6)	1(1)	1.0
Se1	0.0	0.0	0.0	1.1(6)	1.0
Se2	1/3	-1/3	0.450(8)	1.1[6]	1.0
Se3	-0.179(2)	0.179[2]	0.249(5)	1.1[6]	1.0
Se4	1/3	-1/3	0.084(6)	1.1[6]	1.0
Cu1	-0.472(6)	0.472[6]	0.096(9)	6(2)	2/3
Cu2	0.462(4)	-0.462[4]	0.306(5)	4(2)	1.0
Cu3	-0.187(4)	0.187[4]	0.454(7)	5(1)	1.0

(b) the room-temperature phase ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  II, 290K),  $a=7.2999(1)$ ,  $c=11.7570(1)$  Å.  $A_m$  and  $B_m$  are the amplitudes of the cosine and sine terms with wave vector  $m\mathbf{q}=m(\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/3$  in the modulation function expressed as a Fourier series. To obtain the parameter values of the average structure, the values of  $A_0$  should be added to the corresponding fundamental values.

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	occ.
Ge fundmntl	0.0	0.0	0.20	0.8(7)	1.0
$A_0$	0.0	0.0	-0.001(3)		
$A_1$	0.0	0.0	0.009(7)		
$B_1$	0.0	0.0	0.0		
Se1 fundmntl	0.0	0.0	0.0	0.2(3)	1.0
$A_0$	0.0	0.0	0.0		
$A_1$	0.0	0.0	0.011(4)		
$B_1$	0.0	0.0	0.0		
Se2 fundmntl	1/3	-1/3	0.45	0.2[3]	1.0
$A_0$	0.0	0.0	0.007(4)		
$A_1$	0.027(2)	-0.027[2]	0.0		
$B_1$	0.046[4]	0.046[4]	0.0		
Se3 fundmntl	-0.2	0.2	0.25	0.2[3]	1.0
$A_0$	0.020(1)	-0.020[1]	-0.002(3)		
$A_1$	-0.001(3)	0.001[3]	0.012(3)		
$B_1$	-0.009[5]	-0.009[5]	0.0		
Se4 fundmntl	1/3	-1/3	0.08	0.2[3]	1.0
$A_0$	0.0	0.0	0.005(4)		
$A_1$	0.009(3)	-0.009[3]	0.0		
$B_1$	0.016(6)	0.016[6]	0.0		
Cu1 fundmntl	-0.5	0.5	0.08	1.0	2/3
$A_0$	0.020(2)	-0.020[2]	-0.006(3)	0.8(9)	0.0
$A_1$	0.0	0.0	0.0	0.0	-2/3
$B_1$	0.041(6)	0.041[6]	0.0	0.0	0.0
Cu2 fundmntl	0.5	-0.5	0.31	1.0	1.0
$A_0$	-0.038(1)	0.038[1]	0.006(4)	0.2(6)	
$A_1$	-0.018(2)	0.018[2]	-0.046(3)	-1.1(9)	
$B_1$	0.008(7)	0.008[7]	0.0	0.0	
Cu3 fundmntl	-0.2	0.2	0.45	1.0	1.0
$A_0$	0.015(1)	-0.015[1]	0.003(4)	0.3(7)	
$A_1$	0.001(3)	-0.001[3]	0.019(4)	-1.2(9)	
$B_1$	0.070(5)	0.070[5]	0.0	0.0	

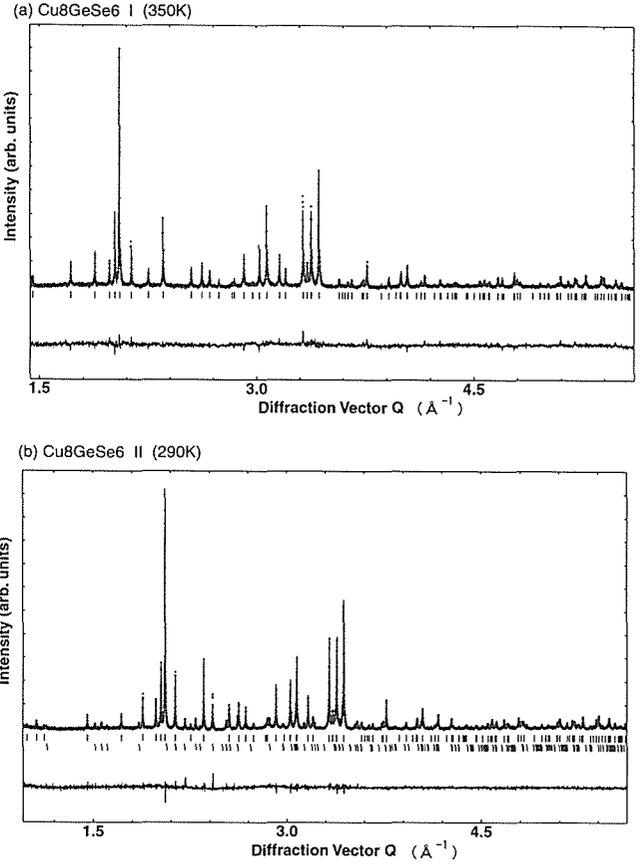


Fig 3.4. The Rietveld patterns of (a)  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  I (350K,  $\lambda=0.6479(1)\text{Å}$ ) and (b)  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  II (290K,  $\lambda=0.6505(1)\text{Å}$ ) based on the data measured on the high-resolution powder diffraction instrument installed on beam line BM1B at the ESRF. The patterns are plotted using the diffraction vector length  $Q(=2\pi/d)$   $\text{Å}^{-1}$  as the x-axis. The vertical lines below the profiles indicate the positions of (a) the reflections and (b) the main (upper) and super- (lower) reflections.

結晶構造の図を Fig. 3.5 に示す。枠組みのカルコゲン配列は高温相、室温相共に Friauf-Laves 相の 2H型の原子配列と同じであり一方アージャイロダイト族では Friauf-Laves 相の 3C型の配列と同じである。Friauf-Laves 相構造ではカゴメ網目と疎な三角網目が交互に積み重なり全ての隙間は四面体配位であり面共有で繋がる。イオン伝導に都合のよい枠組み構造となる。 $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  の高温相モデルでは Cu に占有率 2/3, 1, 1 の 3 個のサイトが割り当てられ室温相モデルでは Cu2, Cu3 は  $x,y,z$ ,  $x+1,y+1,z$ ,  $x+2,y+2,z$  の 3 位置に分かれ Cu1 は密度変調の結果  $x,y,z$  では消え  $x+1,y+1,z$ ,  $x+2,y+2,z$  の 2 位置が残って超構造となる。このように超空間群利用の解析結果は室温相、高温相の関係をコメンシュレート変調の有無により説明できた。

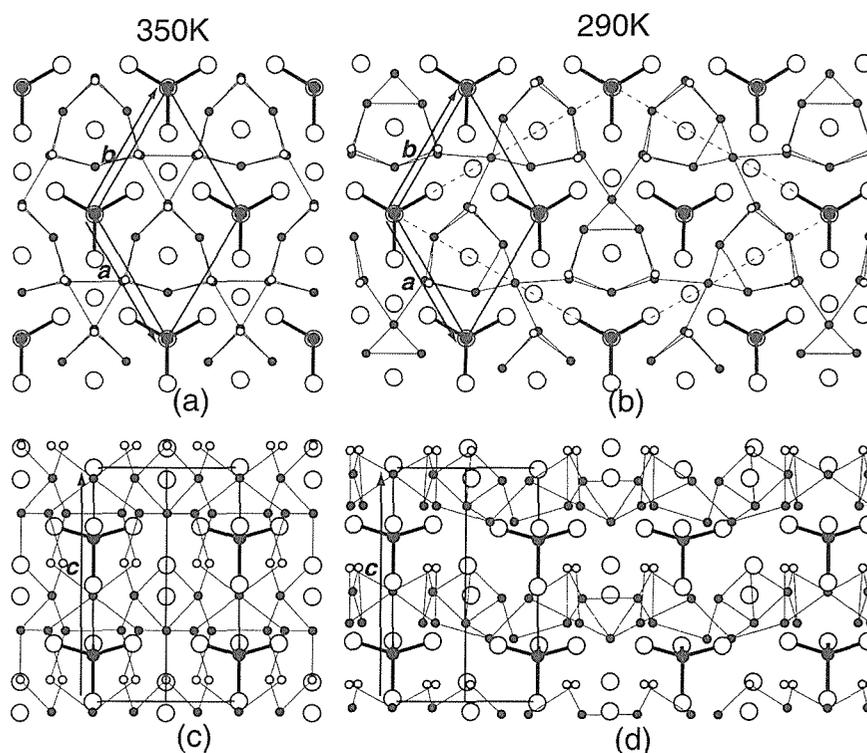


Fig 3.5. Structures of (a) (c)  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  I (350K) and (b) (d)  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  II (290K) described in  $P6_3mc$ : 2Ge in 2(a), 2Se in 2(a), 4Se in two 2(b), 6Se in 6(c), 4Cu in 6(c) and 12Cu in two 6(c). (a), (b) and (c), (d) are respectively the bounded projections of  $0.26 < z < 0.76$  and  $-0.6 < x - y < 0.6$ . Large open and medium solid circles represent Se and Ge respectively. Small circles represent Cu positions: light shaded Cu1, dark shaded Cu2 and solid Cu3. Cu1 in (a) and (c) are partially occupied. Ge are joined with thick rods to the nearest Se, and Cu-Cu distances less than  $3.0\text{\AA}$  are shown by thin rods. Thin broken lines in (b) represent the unit cell adopted by Jaulmes *et al* (6).

### 3.3 $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$ 中の Gd 空位の短範囲規則配列

まず単結晶X線回折データを用いて  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$  の平均構造の精密化が行われた (Table 3.4) ( $P\bar{3}$ ,  $a=3.899$ ,  $c=6.421\text{\AA}$ ,  $Z=1$ ,  $R_F=0.036$ ,  $wR_F=0.041$ ). S の六方密充填を基に四面体位置に Cu が、八面体位置に 2/3 の占有率で Gd が入る (Fig. 3.6(a)).  $c^*$  に平行な濃淡をもつストリーク状の散漫散乱が粉末X線回折、電子線回折パターン上で観測された (Figs. 3.7, 3.8). 面積3倍 ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) の a, b 面内で Gd と空位が規則配列し、規則配列層が2種のシフトを伴い 1/2 ずつの確率で積層するとのモデル (Fig. 3.6(b), Fig. 3.9, Table 3.5) に基づき行列法により散漫散乱強度のシミュレーションを行った (プログラム FU1 (Kato)). 得られた計算結果 (Figs. 3.10, 3.11) は、4軸回折計による散乱強度分布測定値 (Fig. 3.10)、電子線回折パターン (Fig. 3.8)、粉末X線回折パターン (Fig. 3.7) をよく説明できた<sup>8,9)</sup>.

Table 3.4 Atomic parameters of the average structure based on the trigonal cell with  $a=3.899$  and  $c=6.421\text{\AA}$  with estimated standard deviations in parentheses.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Gd*	0	0	0	0.0244(4)
Cu	1/3	2/3	0.3698(2)	0.059(1)
S	2/3	1/3	0.2523(3)	0.027(1)

\* Occupation number of Gd is 2/3.

Table 3.5 Probability table (P table) based on the layer units shown in Fig. 3.9. P1-P1 is forbidden and P1 is followed by P2 and P3 with the same probability and so on.

	P 1	P 2	P 3
P 1	0	0.5	0.5
P 2	0.5	0	0.5
P 3	0.5	0.5	0

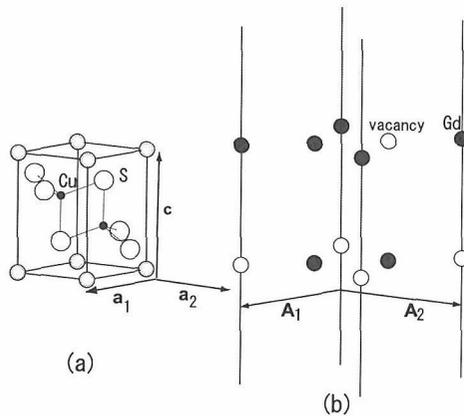


Fig. 3.6. (a) Average structure model (trigonal:  $a=3.899$ ,  $c=6.421\text{\AA}$ ) and (b) stacking model of ordered layers of Gd and vacancy (trigonal:  $A=\sqrt{3}a$ ). Relations between the vectors shown above are expressed as  $A_1=a_1-a_2$ ,  $A_2=a_1+2a_2$ . Small solid and large open circles represent Cu and S. Medium solid, shadowed, and open circles represent Gd, partially occupied Gd and vacancy respectively. Cu and S are eliminated in (b).

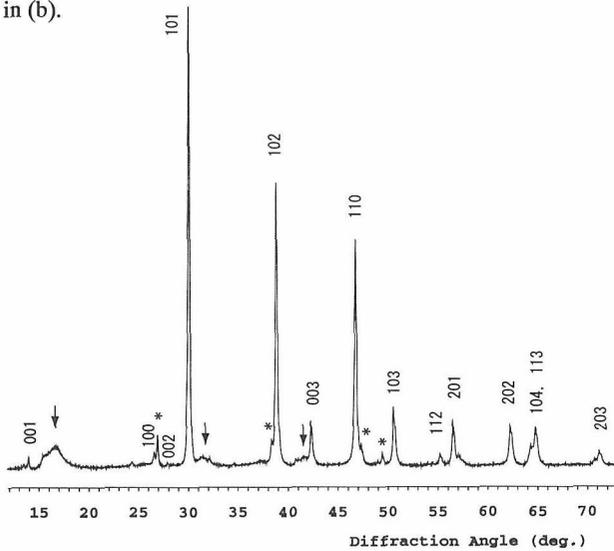


Fig. 3.7 X-ray powder diffraction pattern of  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$  for  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Reflection are assigned based on a trigonal unit cell with  $a=3.899$  and  $c=6.421\text{\AA}$ . The peaks with asterisks are due to impurity. Rises of background indicated by small arrows ( $\downarrow$ ) are observed around the super-reflection positions based on a trigonal cell with  $A=6.753=\sqrt{3}\times 3.899$  and  $C=2\times 6.421\text{\AA}$ .

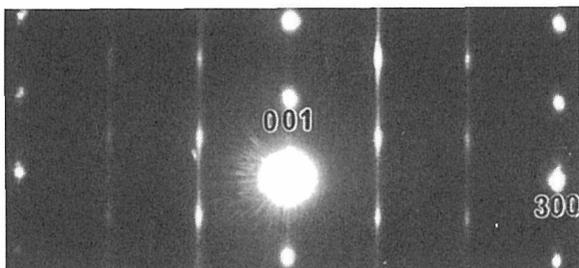


Fig. 3.8. Electron diffraction patterns from  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$ . The incident beam is parallel to the  $[-1\ 1\ 0]$  of the basic cell (trigonal:  $a=3.899$ ,  $c=6.421\text{\AA}$ ). Indices (H, K and l) are based on the trigonal cell with  $A=6.753=\sqrt{3}a$  and  $c=6.421\text{\AA}$ .

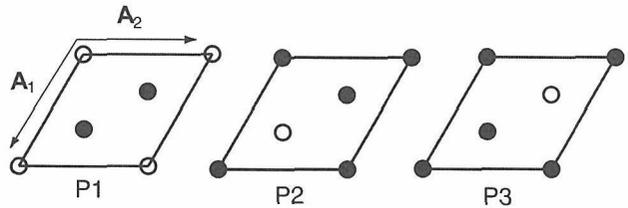


Fig. 3.9. Possible configurations of Gd and vacancy layer. Solid and open circles represent respectively Gd and vacancy.

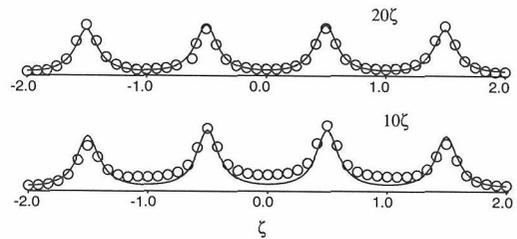


Fig. 3.10. Intensity distributions of X-ray diffuse scattering corresponding streaks  $10\zeta$  (lower) and  $20\zeta$  (upper). Open circles represent measured intensities. Calculated intensities for the model of Table 3.5 are represented by curves.

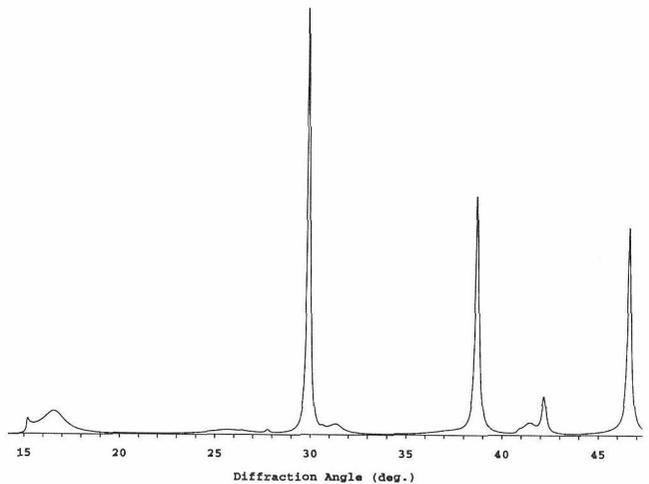


Fig. 3.11. Calculated X-ray powder diffraction pattern ( $\text{CuK}\alpha$ ).

#### References

- 1) M. Ishii, M. Onoda & K. Shibata, *Solid State Ionics*, **121**, 11 (1999).
- 2) M. Onoda, X.-a. Chen, K. Kato, A. Sato & H. Wada, *Acta Cryst.* **B55**, 721 (1999); *ibid* 1109 (1999).
- 3) M. Onoda, X.-a. Chen, M. Ishii & H. Wada, *Solid State Ionics* **136-137**, 415 (2000).
- 4) K. Kato, *Z. Krist.* **212**, 423 (1997).
- 5) K. Kato, *Acta Cryst.* **A50**, 351 (1994).
- 6) S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle & J. Rivet, *Acta Cryst.*, **C41**, 1799 (1991).
- 7) M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison, K. Shibata, A. Yamamoto & G. Chapuis, *J. Solid State Chem.* **146**, 355 (1999).
- 8) M. Onoda, X.-a. Chen, A. Sato & H. Wada, *J. Solid State Chem.* **152**, 332 (2000).
- 9) M. Onoda, *Ferroelectrics*, **250**, 83 (2001).

## 第4章 金属硫化物エピタキシー膜の合成

### 4.1 はじめに

一般に金属硫化物を合成するには、元素または化合物を所定の割合に調合し、石英管の中に真空封入して加熱・固相反応させる方法や、硫化水素等を利用して硫化物や金属を硫化する方法が一般的である。これらの方法は、反応と熱平衡を十分に達成させるために、比較的高温（摂氏400度以上）における加熱が必要である。そのため、高温で不安定な低温相の物質をこれらの方法で合成することは困難である。これに対して各々の元素の単体または分子の流量をコントロールして蒸発させ、比較的低温の基板上で反応させる分子線エピタキシー法（MBE法）は、低温での反応が可能のため、低温安定化合物を合成するのに適している。また、この方法は、高温では硫黄蒸気圧が高いために発生する固体中の硫黄欠損を低温合成により減らすことができ、この方法により得られた硫化物膜の半導体的性質は、従来法により合成された硫化物のそれと顕著に異なったものになると考えられる。さらに、多層膜を作製する場合、低温合成は、層の界面における成分元素の拡散を抑制することができる。

また、MBE法は、基板とその上に合成される膜との格子の周期の整合性や両者間の結合性を利用して、基板の格子周期を強く反映した配向膜（エピタキシー膜）を作製することが可能であるため、自然界に存在する物質とは異なる結晶対称性を有する新物質を生み出すことも可能であろう。そのためには適切な基板を選ぶことが重要である。

本研究は、このようなMBE法の特徴を硫化物合成に利用して、これまで合成が困難な物質、新物質、新たな物性を持つ物質の作製や、基板と膜とのエピタキシーを支配する要因を明らかにするなどの目標のもとに行ってきた。現在の段階は、1) 硫化銀のMgO(001)劈開面上でのエピタキシャル成長、2) 硫化銀のSrTiO<sub>3</sub>(001)またはMgO(001)の熱処理した研磨面上でのエピタキシー膜、3) 正方晶または立法晶

SnSエピタキシー膜、4) Sn金属のエピタキシー膜、などを得ている。このうち1)について詳述するが、2)以降については、投稿中か、または未発表であるので、それらについては別の機会に述べたい。

### 4.2 Ag<sub>2</sub>S膜のエピタキシャル成長

劈開したMgO(001)基板上におけるAg<sub>2</sub>S膜のエピタキシャル成長について以下に述べる。硫化銀は超イオン伝導体であり、銀原子は蒸着基板温度(270—300°C)で、硫黄の立方体心格子の隙間を自由に動くことができる。基板上に成長した膜の結晶構造は、基板の界面における相互作用を通じて、結晶格子の長さが変わるなどの歪みを伴うが、可動な銀イオンはその配列を調整することで、歪エネルギーを緩和することができるであろう。そうであれば、Ag<sub>2</sub>Sは基板に合わせてエピタキシャル成長しやすいと推測され、その時にはどのような銀イオン分布が形成され、緩和をもたらすであろうか？この物質は更に、177°C以下で立方晶から単斜晶に構造相転移するが、その際必然的に双晶粒の集合組織が生み出される。この組織の形態が、基板表面の状態にどのように左右されるのかという問題もある。これらを踏まえて、膜厚を変えた試料を作製し、そのエピタキシーの膜厚依存性と集合組織を調べる研究を行った。

#### 4.2.1 実験法

MBE法による膜合成の実験は、エピックエスト(株)社製の超高真空装置を用いておこなった。蒸着中の排気は窒素トラップ付の油拡散ポンプである。硫化銀を得るには、10<sup>-7</sup>torr台の銀分子線に対して10<sup>-6</sup>torr台の硫黄分子線の濃度が必要で、イオンポンプでは対応できない。銀分子線は、Kセル用ボロンナイトライド(p-BN)のルツボ中の銀(純度5N)を加熱して得た。硫黄分子線の濃度は、硫黄の容器、導管、Kセ

ル先端のクラッキング部の温度とニードルバルブの開度により調節した。それぞれのKセルは、熱シールド板と液体窒素シュラウドにより、熱的に隔離されている。硫黄分子線から派生した余剰の硫黄分子は、このシュラウドに固着されると考えられる。

MgO (001) 基板は、15 mm × 15 mm の MgO 単結晶ロッドから、「110」に垂直にカッターナイフを当てて劈開した。光学顕微鏡下で基板表面を観察すると、劈開の際に生じたと考えられる大小のステップが存在した。基板ホルダーに装着された基板は、クリーンルームから出され、約15分後にMBE装置の真空チャンバーに取り付けられた。基板温度は、基板ホルダーを固定するアームに溶着された熱電対と放射温度計で測定し、MgOに蒸着されたS<sub>n</sub>の融点で温度較正を行った。

作製した硫化銀の膜厚は、銀の蒸着量でそれぞれ、9.8, 48.9, 84.9、および339 nmである。膜のエピタキシーは、X線ディフラクトメータにより基板面に平行およびそれに対して傾斜した面により調べた。この装置は、試料をφ回転する機能を有していないので、基板面内の方位に関して精度が悪い。従って、反射強度のφ依存性は、φ回転機能をもつX線顕微鏡により別途後に測定した。その結果は、ディフラクトメータの結果を確認するものであった。

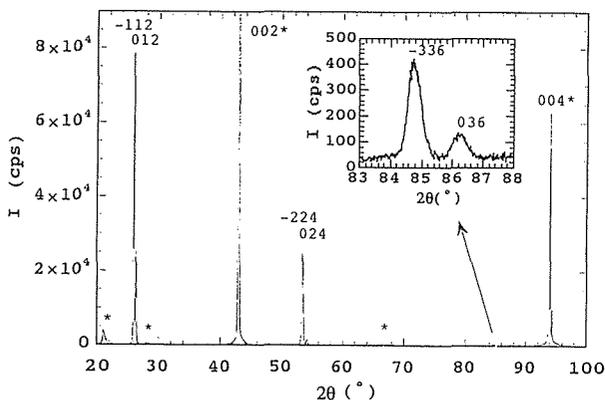


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for 339 nm film taken in the ordinary  $\theta$ - $2\theta$  mode.

基板面に平行な格子面は、通常の $\theta$ - $2\theta$ 掃引法で測定し、この面に垂直な方向のAg<sub>2</sub>S薄膜の方位を決めた。基板面に対して傾斜した格子面は、平行な格子面とその格子面との面角だけ $\theta$ 軸にオフセットをかけて測定した。この場合に注意することは、この面角がブラッグ角 $\theta_B$ より小さい格子面のみが観測可能な反射面であることである。もしそうでなければ反射が基板に遮られるためである。Ag<sub>2</sub>S単斜相の結晶構造は、高温相の立方晶を僅かに歪めた構造であることに留意するならば、単斜相の基板面内の方位は、立方晶の場合の面内方位とほぼ一致していると考えられる。従って、蒸着時には、基板の $\langle 100 \rangle$ や $\langle 110 \rangle$ などの対称性がよい方位と一致するAg<sub>2</sub>S立方晶の方位が、室温でそのままそれに対応する単斜相の方位となると考えられ、このような指針に基づいて、Ag<sub>2</sub>S膜の基板面内の方位を決定した。

## 4. 2. 2 実験結果とその解釈

### 4. 2. 2. 1 エピタキシーの方位関係

図1の339 nm膜厚の試料の $\theta$ - $2\theta$ 掃引法による回折図形が示すように、観測される反射は、012および-112とそれらの整数倍である。これより薄い膜では、さらに040も観測され、その結果、基板面に平行な面は、(-112)と(012)並びに(040)であると結論される。これらの単斜晶

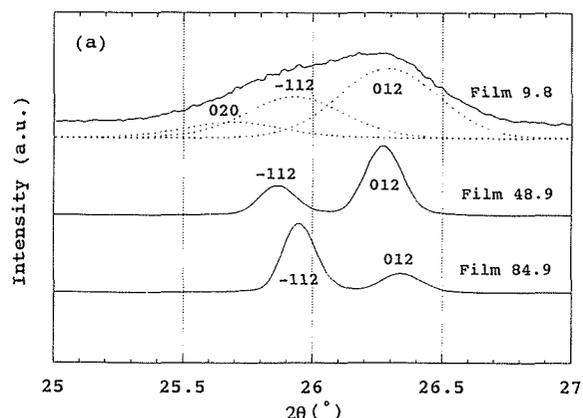


Fig. 2. Thickness dependence of reflection profiles: 020, -112, and 012 reflections.

の格子面はそれぞれ、高温相の立方晶での  $(011)_c$  と  $(101)_c$  並びに  $(220)_c$  に対応し、硫黄の体心格子におけるもっとも稠密な面であって、互いに等価である（添字は立方晶を表す）。 $(-112)$  と  $(012)$  の反射強度は、図2に見られるように厚膜では  $(-112)$  が強いが、膜厚が薄くなるにつれて  $(012)$  の強度が相対的に強くなる。また、もっとも薄い9.8nmの試料の反射の半価幅は広くなり、禁制反射の  $(020)$  が観測される。面内のエピタキシー方位を決めるために、これらの基板面に平行な面に対して傾斜している格子面の反射を測定した。これらの反射面は、厚膜（膜厚339nmと84.9nm）の場合には、 $(-112)$  面内にある  $[1, 1/2, 1/4]$  軸（高温立方晶の  $[100]$  軸に対応）のまわりの回転でブラッグ条件を満足できる  $(-232)$  や  $(-344)$  であり、これらは立方晶の  $(031)_c$  と  $(042)_c$  とにそれぞれ対応する面である。また、 $(012)$  面内にある  $[-1, 1/2, -1/4]$  軸（立方晶の  $[010]$  軸に対応）のまわりの回転でその条件を満足できる  $(-116)$  や  $(132)$  の反射も観測される。薄膜（48.9nmと9.8nm）では、MgO  $(001)$  基板の  $[100]$  を  $\theta$  軸に一致させ、かつ適切なオフセット角をこの軸の周りに与えた時、 $0k1$  反射が系統的に観測された。このことは、単斜相  $Ag_2S$  の  $[100]$  が基板の  $[100]$  とほぼ一致することを示している。これらのことから、 $Ag_2S$  の厚膜および薄膜双方の基板面内の方位を決定した。それらを図3に示す。前述したように、面内エピタキシーをさらに詳細に明らかにするために、基板面内の  $\phi$  回転による強度変化測定を行った。図4は、厚膜に対応する（上述の試料とは異なる）場合で、前述の結果を支持するが、劈開方向を反映して180度回転した場合にその強度が対称でないこと、および、双晶関係によって解釈できる別な配向を持つ粒子の存在があることなどが確認される。

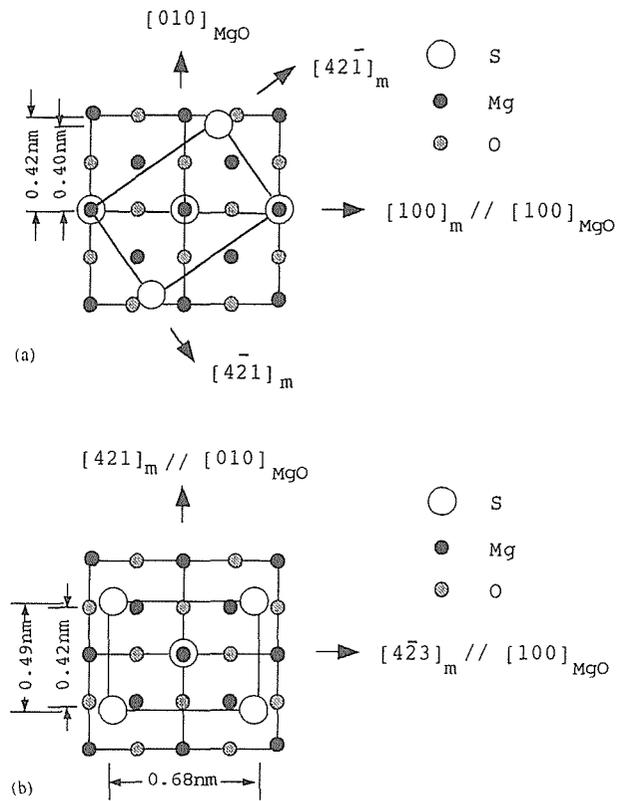


Fig. 3. Schematic illustration of epitaxy within the substrate surface.. (a)  $(012)$  orientation for thin films and (b)  $(-112)$  orientation for thick films.  $(012)$  orientation denotes  $(012)//(001)_{MgO}$ .

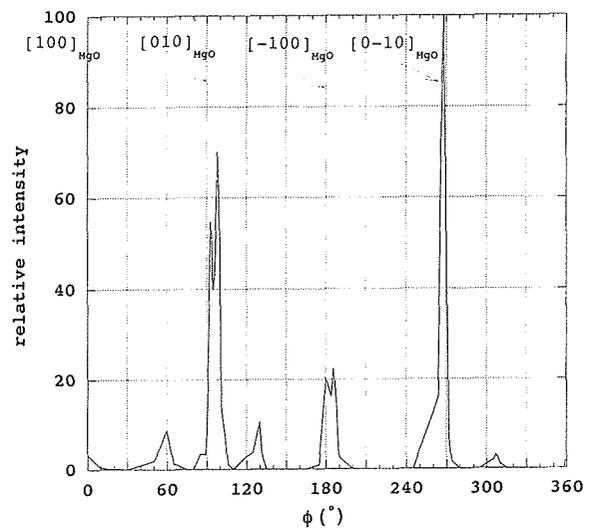


Fig. 4.  $\phi$  dependence of  $-344$  reflection.  $(-344)$  belongs to  $(-112)$  orientation crystallites. The film thickness is 127nm for Ag deposition.

#### 4. 2. 2. 2 Ag<sub>2</sub>S膜と基板との関係

薄い膜（膜厚48.9と9.8 nm）の場合、A軸がMgOの[100]と平行な方位をとるが、これはMgOの格子定数（a=0.4213 nm）とAg<sub>2</sub>S膜の格子定数が、図3に示すようによく一致するためである。

厚膜（膜厚339と84.9 nm）の面内エピタキシーを支配している要因は、基板表面の格子周期だけではなく、基板の劈開表面の最大数μmの高さを持つステップの存在にもよっている。厚膜の透過偏光顕微鏡像によれば、膜の組織は、ひとつのステップに端を発し、数多くのテラスに渡って100 μm以上の広がり結晶成長した結晶粒の集合体であることを示している。薄膜ではこのような組織は観測されず、この場合の結晶粒の大きさは数μm以下であると推測される。即ち、ある臨界の厚みを越えると膜の組織は再編され、ステップを出発点にして大きな結晶粒へと成長すると考えられる。従って、基板面内のエピタキシー方位は、ステップの方位に規制されることになる。この場合の基板表面の格子周

#### 4. 2. 2. 3 格子定数の膜厚依存性

それぞれの膜の格子定数（長さの単位はnm）を記載する。但し、膜厚9.8 nmについては観測できる反射の数が少ないため決定されなかった。

339膜：A=0.4244, B=0.6904, C=0.9530, β=125.67°,

84.9膜：A=0.4216, B=0.6931, C=0.9552, β=125.67°,

48.9膜：A=0.4254, B=0.6938, C=0.9491, β=125.19°,

9.8膜：B=0.6942, C sin β=0.7754

次に、B軸の長さ（B）と基板面に垂直な方向の格子周期の長さ（C sin β）の膜厚依存性を図6に示す。これらの値は0k1反

期とエピタキシー膜の格子周期との整合性は、原著論文に詳述したので、それを参照されたい。ここでは、Ag<sub>2</sub>S膜のエピタキシーが、薄膜の（012）配向から厚膜の（-112）配向へと、膜厚と共に顕著に変化する様子を示しているX線反射強度比（I<sub>0k1</sub>/I<sub>-112</sub>）の膜厚依存性を図5に載せることとする。

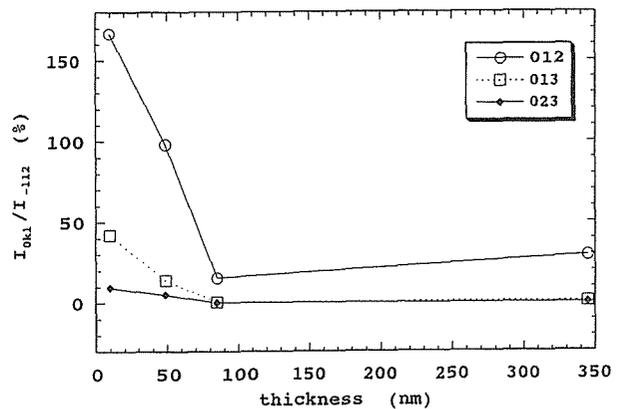


Fig. 5. Thickness dependence of relative intensity, that is, the ratio of intensities between 0k1 and -112.

射のd値から求めたものであり、従って、（012）配向の粒子に関するものであることに注意されたい。図には、Ag<sub>2</sub>Sのバルクについて報告されている通常のもも黒丸と黒四角で示してある。薄膜では（012）配向の結晶粒が主体であるが、Bは（012）面と約30の角度をなし、その（012）への投影は、この面内にあるAに垂直である。Aに垂直な方向の基板の格子周期は、膜の格子周期より5%長く、従って、薄膜ではBを伸張させているであろう。一方、Aの長さは、基板の格子周期と一致して膜厚によらないとすれば、膜厚と共にBが減少する時、C sin βは逆に増大するであろう。図はそのような傾向を示しているが、膜が厚い場合に、C sin βはバルクの値より大きく、Bはそれより小さくなっている。これは、厚膜の（012）粒子は（-112）粒子の存在量に比べてマイナーな存在であり、より長い

Cs in  $\beta$ を持つ (-112) 粒子に引きずられてCs in  $\beta$ が大きくなり、それに対応

してBはバルクの値より小さくなっていると考えられる。

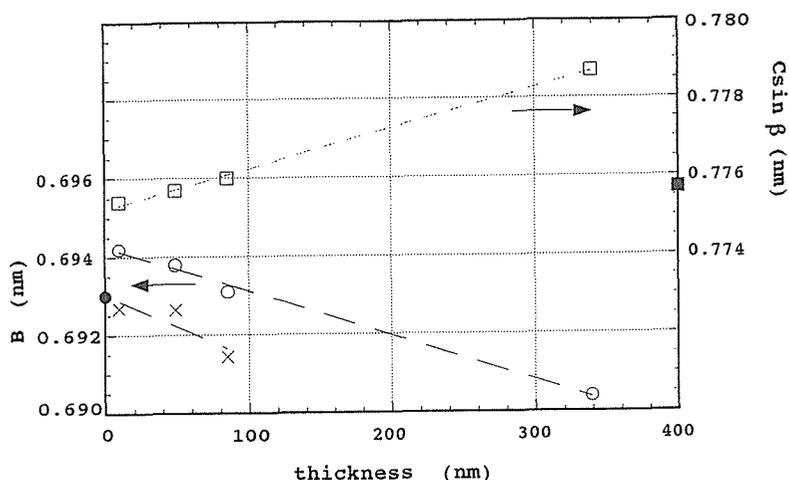


Fig. 6. Thickness dependence of B and Cs in  $\beta$ . Open circles and squares are data for (012) orientation crystallites and marks x are those for (040) orientation crystallites. A solid circle and square are data previously reported.

#### 4. 2. 2. 4 銀イオン分布に対する基板の影響

最後に、膜厚9.8 nmの膜では020反射が観測され、図2に見られるように反射プロファイルがブロードになっている結果について考察する。

040反射は、B軸方向の主として銀イオンの格子周期を反映しているのであり、020反射は硫黄原子の格子周期を反映している。従って、重い原子の銀の周期を反映する040反射の強度は強く、020反射のそれはほとんど観測されないのが通常である。当該の膜で020反射が観測されることは、薄膜では銀の格子周期が基板の影響で乱されていることを示している。また、この膜の反射ピークの半価幅の $\theta$ 依存性は、 $\tan \theta$ に対して一次の関係が成り立つ。このことは、半価幅の広がり膜の厚みが薄いためではなく、格子の乱れから生じていることを示唆

している。

これらのことは、 $Ag_2S$ のような超イオン伝導体においては、超イオン伝導を担うイオンの分布を調節することにより基板の影響を緩和して、エピタキシーを実現しやすくしているとの最初の予測を裏付けているのと考えられる。

#### 4. 3 あとがき

$MgO(001)$  研磨面を熱処理した基板の表面を原子間力顕微鏡で調べると、劈開した場合と異なり、表面のステップの高さは、格子の大きさの程度である。このような基板上の $Ag_2S$ 膜は、前述の劈開 $MgO$ の薄膜に相当するエピタキシーを示すが、反射強度の依存性は、顕著な双晶の存在のために複雑な様相を示す。詳細は後に公表する予定である。

#### 参考文献

Hiroshi Nozaki, Mitsuko Onoda, Keiji Kurashima, and Takahumi Yao, *J. Solid State Chem.*, **157**, 86-93 (2001).

## 第5章 As-S-Ag系における構造変化と諸物性

### 5.1 はじめに

基礎的諸性質と構造との相関の解明は物質材料研究における基本的な第一歩でもある。ここでは3元硫化物As-S-Ag系を取り上げ、この系において見出される結晶、非晶質相を網羅した新規As-S-Ag相図を提示すると共に、本系の構造や化学結合の特徴と諸性質との関連において考察する。また、諸物性の発現機構を追究することを主目標に幾つかの実験および解析等を行った<sup>1,2)</sup>。

本系の結晶化学的特徴を一言で要約すれば、その化学結合様式が無機化合物における共有結合が基本となっていて、そこにAgのようなイオン性の強い元素を導入した場合に相当している（但しAg-rich側は除く）。なお、環境負荷元素Asを含有する系ではあるが、本系を包括的かつ新たな視点から考察することにより、硫化物、さらには広くカルコゲナイド物質全体を

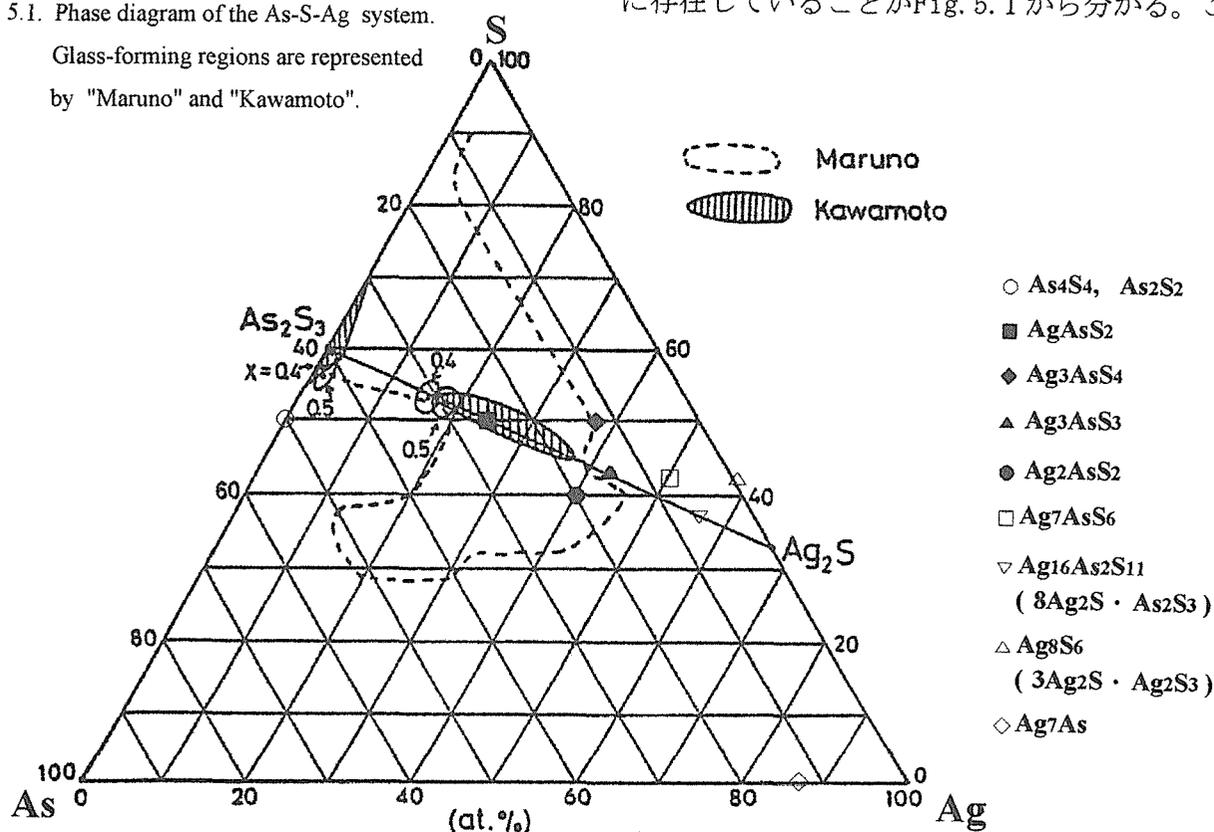
見渡し今後の展開への一里塚のひとつとなれば幸いである。本系の研究歴史を辿れば、1960年代まで遡ることになるが、文献<sup>3)</sup>の多数のreferenceに記載されているのでここでは省略する。因みに、銀化合物の化学的研究の歴史は古く、1727（享保11）年にはドイツの化学者が光との相互作用に関する論文を発表しているが、これは量子力学が建設される200年前の仕事であることに少なからず驚嘆させられる。実は、これが源流となって今日のカメラやフィルムが発達してきたと言えることも附記しておきたい。これを一例として我々は、時流には乗っていないささやかな仕事も、長期的に振り返れば何かの源流の一つになる可能性が大いにあり得ることを教訓としたいものである。

### 5.2 新規As-S-Ag相図

3元系As-S-Ag相図において、結晶相の多くは、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とAg<sub>2</sub>Sを結ぶ線上近傍に存在していることがFig. 5.1から分かる。こ

Fig. 5.1. Phase diagram of the As-S-Ag system.

Glass-forming regions are represented by "Maruno" and "Kawamoto".



ここで、Maruno-, Kawamoto- で表示した領域はガラス形成域であるが、研究者により大きく異なっている<sup>4,5)</sup>。さらに、図中の  $x=0.4$  または  $0.5$  で指示した小領域は、 $As_2S_3Ag_x$  ( $x=0.4, 0.5$ ) の各メルトから徐冷して相分離した非晶質 2 相の組成分析値を表示したものである<sup>6)</sup>。

この相図の  $Ag_2S$  近傍に、 $Ag_{16}As_2S_{11}$  結晶が存在するが、その  $Ag$  サイトに  $Cu$  が部分占有している組成、 $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$  の結晶相 (六方晶) が報告されている (JCPDS #36-0393)。これは、まさに本号の研究報告書の主題そのものとも言えよう。全体を俯瞰しての記述は後節で再度触れることにする。

### 5.3 実験と化学分析

本章で主に実験対象とする試料は、 $As_2S_3Ag_x$  ( $x=0\sim 0.05$ ) で、1at%以下の微量  $Ag$  を含有する組成系列であり、微量  $Ag$  の導入により諸物性が大きく変化する等の諸点からも継続してアプローチしている。この組成範囲では、現在のところ結晶状態では得られていない (但し  $x=0$  の  $As_2S_3$  では、自然界に鉱物結晶 (Orpiment) が見出されている)。実際、結晶化し難い特性を逆利用して、単結晶成長のためのフラックスとして使用された例もある<sup>7,8)</sup>。

#### 5.3.1 合成

合成等の実験方法の詳細は、文献<sup>3)</sup>に記載されているのでここでは、主要な部分のみ記述する。ドーパされた  $Ag$  は 1at%以下の極微量であるため、試料合成のための各元素は 5N 以上の高純度原料を使用している。高純度元素、 $As$  (6N)、 $S$  ( $> 5N$ )、 $Ag$  (5N) を透明石英管に真空封入し (表面酸化防止のため、 $As$  は  $N_2$  または  $Ar$  ガス中で操作)、揺動電気炉中、徐々に加熱後、 $650^\circ C$  ( $Ag$  含有の場合は  $850^\circ C$ ) で  $10\sim 12$  h 溶解後、 $230^\circ C$  まで炉内放冷し、さらに室温まで徐冷してバルク試料、 $As_2S_3Ag_x$  ( $0\leq x\leq 0.05$ ) を各  $10\sim 15$  g (この程度の塊量は必要) を得た。均質な非晶質状態の確認は粉末試料の XRD およびバルク研磨面の EDX-SEM ( $\sim 10^5$  倍) で行った。

#### 5.3.2 密度および硬度測定

各バルク試料を恒温水槽  $25^\circ C$  ( $\pm 0.1$ ) にて浮力測定を行い、密度データを求めた。各組成毎に複数以上の試料に関して測定し平均値を求めた。硬度に関しては、マイクロビッカース硬度 (MVH) を取り上げ、以下の条件で測定した (室温)。

- 鏡面研磨した試料表面に対して、20 g 荷重
- 圧痕 ( $\sim 20\mu$ ) を約 2000 倍以上の拡大像で計測

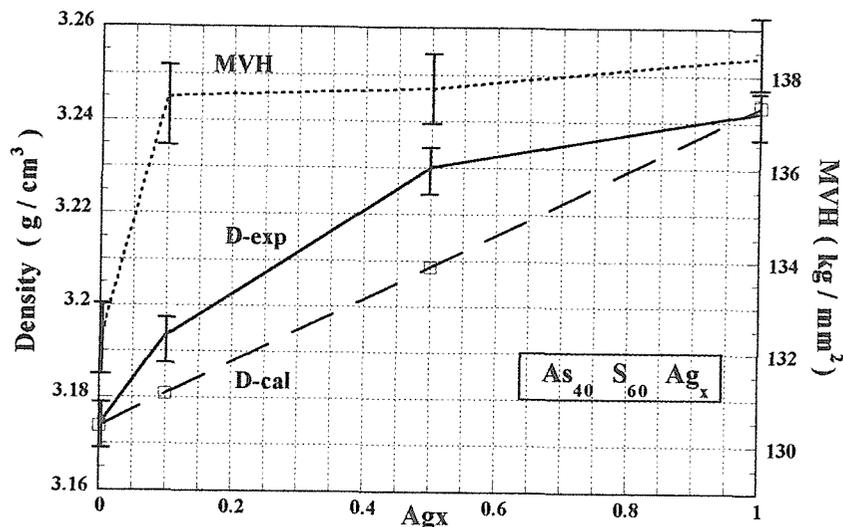


Fig. 5.2. Variation of Density and Micro-Vickers hardness (MVH) with the Ag content.

室温での密度とマイクロビッカース硬度の Agx 依存性を Fig. 5. 2 に示す。密度曲線 D-cal は、Agx 増大に伴う A s 2 S 3 非晶質構造における伸長・収縮・変化が全くないと仮定した場合の計算値を表す。密度の実験値 D-exp は Ag 導入に伴い計算値より大きくなり、構造が収縮することを示しているが、x=1 で再度計算値へ殆ど回帰していくことがわかる。一方、MVH 実験値は Ag 導入に伴い急増するが、さらに Agx を増大させても飽和する傾向が観測された。ここで、導入された Ag は、何らかの形のイオンとして層間に入り、層間相互作用を強めていると推定している。超低周波域（数 Hz 以下と推定）での複素誘電解析から側面の情報が得られると考えている。

### 5. 3. 3 化学分析

合成試料の微量不純物元素に関する半定量的分析データとしての参考例を下記に示す。異なる分析方法によるデータの一致が良くないため、定量的データを得るには至っていないが、基本的には、原料試薬由来ではなく、高純度石英管からの微量不純物汚染が主に原因していると考えられる。なお、微量 Ag 添加の有無による差は殆ど見られなかった。

Impurity data in order of concentration from chemical analysis's of the synthesized samples in this work.

Si >> Mg > Fe >> Cu

一方、99. 99% 程度の原料試薬を使用した場

合は、遷移金属元素ばかりでなく、Tab. 5. 1 の分析表のように不純物元素が無視できないほど既に混入している（ただし、5 N 以上ではそれらの殆どは T r （トレース）表示となり改善されている）。これらは、一般に酸化物系ではそれほど問題にならない原料純度ではあるが、カルコゲナイド系のオプトエレクトロニクス関連では本質的な問題となり無視できない場合もあると考えられるので掲載した。要約すれば、構造や物性、さらには計算シミュレーションも大事であるが、それ以上に微量不純物も影響を及ぼすということを再認識しておく必要がある。因みに、前節の新規相図にて、異なるガラス形成領域が報告されているが、基本的にはこれらのが一原因であると推測している。従って、いずれもそれなりに情報を与えてくれるため、ここでは併記している。

なお、既報<sup>3)</sup>では、電子伝導関係の記述において、記入ミスがあったのでこの場を借りて以下のように訂正させて頂く。

A list of errata on Ref. 3

1) Introduction :

Andreychin et al. の報告に関して「by a factor of about 300」を「by a factor of about 30」と訂正

2) Table 1 :

pre-exponential factor C ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) に関して

「with error-bars of 5 ~ 10%」を附記

### 5. 4 構造変化

本節では A s 2 S 3 結晶組成に対する A g 導入に伴う結晶構造変化を概観し、化学結合の特徴を探る。

Table 5.1 Typical Impurities ( ppm ) in Elements of 99.99% purity

	Mg	Ca	Sb	Si	Fe	Cu	Ag	Pb	Al	Na
As	10		10	20	20	10				
S		2			16		1	2		
Ag	3	30			10	10			10	20

( extracted from a catalogue of High Purity Chemicals Co., Ltd . )

単斜晶  $As_2S_3$  に対して、 $Ag$  添加量を増大させていくと、六方、単斜、、、と変化していくが、特に規則性は見られない。一方、その構造単位は、 $As_6S_{12}$  環、 $As_3S_6$  群、 $As_3S_3$  角錐、、、と変化し、比重も増大していく傾向が見られる（詳細は文献9を参照）。新規相図に示したように途中の周辺領域には、非晶質状態も広がっており、実際、 $Ag$  量の多いメルトから徐冷した場合、 $Ag$ -rich相と  $Ag$ -poor相の非晶質2相の共存状態が観測される<sup>6)</sup>。

次に、 $As_2S_3$  結晶構造の成り立ちを記述すると、 $\{-As-S-\}$  がリング状に連結してできる12員環の構造単位が2次的に展開して層を形成し、それらがb軸方向に積層してFig. 5.3のようになっている。ここで、 $As$  は3配位、 $S$  は2配位の通常サイトを占めている。さらに、各構成原子間の化学結合を詳細に調べてみると、下記のように結合距離、結合角が分散している。

Bond Length (As - S)	21.5 - 23.4 pm
Bond Angle ( - As - )	100 - 110 °
Bond Angle ( - S - )	90 - 102 °
(cf., regular tetrahedron : 109 ° 28 ' )	

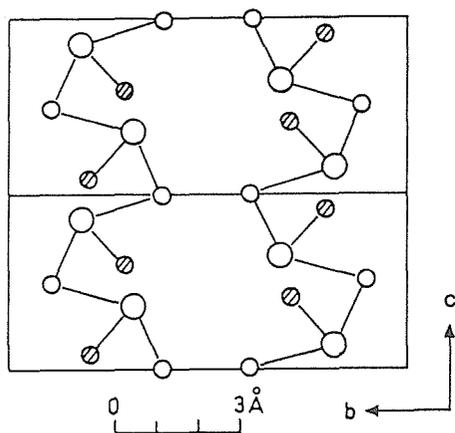


Fig. 5. 3. A projection of the layer structure of crystalline  $As_2S_3$ . Arsenic atoms are larger circles, and sulfur atoms smaller circles. Each circle except smaller shaded ones is indicated strictly by two circles whose centers are apart from each other by about 0.15 Å. The size of each circle means neither effective covalent radii nor effective ionic ones properly (from ref.3).

一方、 $As_2S_3$  組成における両構造間の差異は以下のようになっている。即ち、結晶および非晶質における層間距離は、それぞれ、48 pm, ~50 pm であり<sup>10,11)</sup>、結晶の方が隙間を減じるべく充填されているが、非晶質相では、乱れがあるため少し拡張している。

### 5.5 計算化学による解析

次に、分子軌道法による解析結果の中間報告を行う。総原子数、約50~100個で形成した一層（構造単位は、 $As_6S_{12}$  環）を  $As_2S_3$  の対象モデルとし、その原子間距離と結合角分布は結晶データを反映させた非晶質状態での半経験的分子軌道計算を行った<sup>12)</sup>。下記データは、現在進行中であり最終結果ではないが、その中央部分12員環のデータから抜粋し表示した。一方、電気陰性度 (EN) は、定量的な適用の難しさ、 $AB_2$  元化合物の大半が無生成であることの説明ができない等の難点も抱えているように、古典的な概念の限界が知られている。しかしながら、周期律表のような簡便さと分かり易いメリット（時間と労力を要する煩雑な波動関数計算が不要など）もあるため参考までに掲載した (Allred値)。

Net Atomic Charges of As and S within  $As_6S_{12}$  Rings

As	: + 0.31 ~ + 0.39	( EN = 2.20 )
S	: - 0.21 ~ - 0.32	( EN = 2.44 )
(EN = Electronegativity estimated by Allred)		

従来、層間の主たる結合力は、いわゆる van der Waals 力 (0.013~9 kcal/mol、220~440 pm : 数値は、凡そのエネルギーと距離) と言われてきたが、構成各原子の有効電荷の大きさから分かるように、層間クーロン相互作用が支配的であると考えられる。実際、結晶固体では、殆ど層間へのイオン導入は困難であることと矛盾しない。他方、非晶質では適度な乱れや隙間が存在するため、その層間相互作用が弱められ、適当な外場や各種励起により  $Ag$  イオン等が挿入可能であると推測される。また、 $Ag$  イオン導入に伴う、 $As_6S_{12}$  環への影響等の解析は現在進行中である。なお、計算のための各

元素データは、文献13)に基づいた。

## 5.6 まとめ

3元系As-S-Agにおいて見出される結晶、非晶質相を網羅した新規相図を提示すると共に、本系の化学結合の特徴と諸性質との関連において考察した。

1) 共有結合が支配的な無機化合物にイオン性の高い他元素を導入した場合として、本系のAg濃度の少ない領域を一般化して捉えることができる。

2)  $As_{40}S_{60}Ag_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) において、密度の実験値D-expはAg導入に伴い計算値D-calより大きくなり、構造が収縮するが、 $x=1$ で再度計算値へ殆ど回帰していく。

3) マイクロビッカース硬度 (MVH) のAg<sub>x</sub>依存性からMVH実験値はAg導入に伴い急増するがさらにAg<sub>x</sub>を増大させても飽和する傾向が観測された。

4) 今後の課題として、分子軌道、分子力学等の併用による総合的解析を進め諸物性と構造との相関を追究する必要がある。なお、本系のイオン伝導や磁性面からのデータを一部発表しているが<sup>3,14)</sup>そのシミュレーション及び解釈等も並行して進めている。

## 謝辞

EDX-SEMに関して堤正幸氏、化学分析に関して矢島祥行氏、新規As-S-Ag相図を作成するにあたって情報を頂いた当グループの小野田みつ子、丹所正孝の両氏に感謝致します。

## 関連情報

有機、無機、金属の固液気相を対象に包括的かつ動的に整理統合が初めて可能となった”物質・材料研究の全マップ” 関連は下記参考文献15~17)を参照。例えば、複合体、イオン伝導、非晶質等のような複雑系も概念的に分類整理されている。さらに、生物や地球科学分野も視野に入れ拡張展開した場合<sup>15, 18~20)</sup>においても、基本となるフレームワークが変わるところはない。

## References

- 1) 太田正恒、矢島 祥行、佐伯昌宣、日本物理学会講演概要集、第56巻第2号第2分冊、p. 269、2001年9月 (徳島市)
- 2) M. Ohta, Y. Yajima and M. Saeki, to be published
- 3) M. Ohta, Phys. Stat. Solid (a), 159, 461 (1997)
- 4) S. Maruno, M. Noda and T. Yamada, J. Ceram. Soc. Japan, 81, 445 (1973)
- 5) Y. Kawamoto, M. Agata and S. Tsuchihashi, J. Ceram. Soc. Japan, 82, 502 (1974)
- 6) M. Ohta, M. Tsutsumi, F. Izumi and S. Ueno, J. Mater. Sci. 17, 2431 (1982)
- 7) R. Diehl and R. Nitsche, J. Cryst. Growth, 20, 38 (1968)
- 8) P. Bohac and A. Gaumann, J. Cryst. Growth, 26, 171 (1974)
- 9) 無機材質研究所研究報告書第43号、「りん酸ジルコニウムに関する研究」、p. 91 (1985)
- 10) N. Morimoto, Mineral J. 1, 160 (1954)
- 11) A. J. Apling, Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors (Edited by P. G. LeComber and J. Mort, Academic Press, London, 1973)
- 12) M. Ohta, in preparation
- 13) J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989)
- 14) 太田正恒、矢島祥行、佐伯昌宣、小野晃、吉本次一郎、日本物理学会講演概要集、第55巻第1号第3分冊、p. 337、2000年3月 (吹田市)
- 15) 無機材質研究所研究報告書第101号、「バリウムペロブスカイト」、p. 19 (1998)
- 16) 太田正恒、岡村富士夫、第44回人工結晶討論会講演要旨集、p. 111、1999年11月 (つくば市)
- 17) 太田正恒、岡村富士夫、佐伯昌宣、第26回固体イオニクス討論会演要旨集、p. 112、2000年11月 (徳島市)
- 18) 太田正恒、日本物理学会講演概要集、第53巻第1号第4分冊、p. 853、1998年4月 (船橋市)
- 19) 太田正恒、佐伯昌宣、佐藤忠夫、第56回日本物理学会講演概要集、第56巻第1号第2分冊、p. 319、2001年3月 (多摩市)
- 20) M. Ohta et al., in preparation

## 第6章 複合硫化物の高圧合成

### 6.1 はじめに

高圧下での硫化物の合成を試みてきた。この仕事はもともとの出発点は、酸化物、塩化物やフッ化物でペロブスカイト型化合物が合成されているのにもかかわらず硫化物のペロブスカイトが余りにも少ないことによる。例えば  $BaTiO_3$  のような典型的な立方晶系のペロブスカイトは存在しない。元々ペロブスカイトは稠密充填構造であり高圧合成には有利であろうと想像できる。さすればこれまであまり合成されてないとするならば、高圧合成でなんとかならないかと考えたとしてもうなずいてもらえるところであろう。しかし、ここまでは本当は30年も前に、山岡、岡井によってなされた仕事であり、残念ながらペロブスカイトは合成されなかったが、 $BaSnS_3$ ,  $SrSnS_3$ ,  $PbSnS_3$  で  $NH_4CdCl_3$  型が高圧フォームとして合成されている<sup>1)</sup>。 $BaTiO_3$  に代表されるようにペロブスカイトは強誘電体物質である。しかし、絶縁体だけでなく伝導体もかなりの数ある。 $SrTiO_3$  は還元したり Nb をドーピングすると縮退半導体となり低温に冷やすと極低温 (0.28k) ではあるが超伝導体にも転移する。昔、高温超伝導体が世の中にする前  $BaBi_xPb_{1-x}O_3$  が 13K の超伝導体になり  $HighT_c$  の超伝導体の候補の一つであった<sup>2)</sup>。物理学会の午前や午後のセッションが全部 BPB の発表で熱気があったことをおぼえている<sup>3)</sup>。BPB は  $BaPbO_3$  が超伝導 ( $T_c = 0.4k$ )<sup>4)</sup> になるとわかる前にメタリックの  $BaPbO_3$  と半導体の  $BaBiO_3$  の固溶体の合成から生まれたものである。x=0.05-0.3 で 9k から最大温度が 13k のものが得られた。 $SrTiO_3$  も BPB も電流担体密度が  $10^{25}m^{-3}$  から  $10^{26}m^{-3}$  と小さく、ことに BPB は少数キャリアの  $T_c$  の最も高い位置にいた。この頃の High- $T_c$  のチャンピオンは A15 型の  $Nb_3Ge$  の 23.3k が最も高い超伝導の転移温度であった。 $Nb_3Ge$  はストイキオメトリーに近いものは薄膜でしかできずそういう意味では不安定状態であり定常状態としては A15 型の  $Nb_3Sn$  が 18k,  $V_3Si$  が 17k である<sup>5),6)</sup>。Bednorz と Muller が高温超伝導の走りとなる  $La_{1-x}Ba_xCuO_4$  を発見したのは 1986 年であった<sup>7)</sup>。A15 型は第 2 種の超伝導である。超伝導の壊れる臨界磁場が高くなり実用に耐える超伝導線材への道が A15 型で開けた。A15 型の化合物は構成元素の一つでも遷移元素が含まれていると 10k 付近の転移温度の超伝導物質が数多く合成されたが、23k を越す高い転移温度の物がなかなか見付からなかった。Bernortz と Muller が超伝導物質の数が少ない酸化物で高い転移温度の超伝導物質を見付けようとしたのは、 $SrTiO_3$  や BPB が少数キャリアの超伝導体で  $T_c$  が高く、酸化物ではキャリアがポーラロンを形成して格子との相互作用が強くなるのではと考えたようである。そ

して理論で提案されていたのであるが Cu の 2 個でヤンテラー歪みのペロブスカイトを合成しようとしたようである。それから後の展開は目を見張る勢いで  $T_c$  が上昇して超伝導ブームとなって 135k の  $HgBaCaCu_2O_{6+y}$  に至っている<sup>8)</sup>。ついでに Muller は  $SrTiO_3$  の 110k の構造相転移<sup>9),10),11)</sup>にも tetragonal に EPR で寄与している。BPB も LBCO もキャリアをドーピングすることによって絶縁体から金属状態に転移する。BPB は Bi を Pb に置換することによる B サイト置換であり LBCO は La や Ba の A サイト置換である。 $CuO_2$  面の高温超伝導体はいわゆる Mott 絶縁体である<sup>12)</sup>。藤森淳さんが無機材研でされた仕事で、NiO の光スペクトルを理論的に解析して NiO が Mott Hubbard 絶縁体であることを説明した。d バンドのように狭いバンドで電子が多数入っている時、そこにもう一つ電子を入れる時の電子同士のクーロン反発力 U がバンド幅 W より充分大きいとき d バンドが分裂してバンドギャップが U の局在状態となる。化学結合に出てくる上が antibond バンド下が bond バンドである。Mott-Hubbard 絶縁体の私の稚拙な説明であるが、Fujimori 等は光スペクトルのデータをこのモデルで説明した<sup>13)</sup>。NiO は一電子近似のバンド理論では d バンドはつまってないので金属になる。バンド理論では絶縁体になることを説明できない有名な物質であった。それを光スペクトルのデータを Mott-Hubbard のモデルで説明したわけである。高温超伝導の出る前の 84 年のことである。正確には酸素の p 軌道と d 軌道の混成を考えた電荷移動型絶縁体と説明されている。混成により多くの 3d 遷移金属化合物の電子状態が統一的に説明できるようになった。 $CuO_2$  面が伝導を担っている高温超伝導体も NiO と同じく電荷移動型絶縁体である。電荷のドーピングがゼロの状態では局在しており Cu サイトのスピンの酸素を介して超交換相互作用する反強磁性絶縁体である。電荷のオーバードーピング即ち超伝導の消えたところでは通常バンド理論でプロッホ関数かフェルミ流体論の電子によるかで記述される。中間領域のドーピングのところで交換相互作用の J が大きくないと磁気秩序が現れず、従って量子的な揺らぎが大きいスピン液体にドーピングした電荷が顔を現して超伝導状態になる<sup>14)</sup>。すみません何も知らない高圧やがべらべらと理解をしていないのに受け売りをしてしまいました。いやそれもできていないと思います。昔、超伝導物質を探す時磁気モーメントが残ると超伝導の発現を壊しますから特に 3d 遷移元素のような元素は避けたと聞いています。しかし、A15 型で  $V_3Si$  は高い転移温度の超伝導物質であることは前述しました。遷移元素は価電子の多い元素であることから選ばれる元素でもあります。又、今では申し上げるまでもないことですが、特に 3d 遷移元素は  $CuO_2$  の高温超伝導から電子相関の強い物質を探すと言うこと

で選ばれるようです。Akimitsu が書いてられましたが、今話題の  $MgB_2$  で最初は Ti の入った系で超伝導物質が見付かったようです。Ti をゼロにしたところで  $MgB_2$  として従来からの BCS の高温超伝導物質として注目されるようになったようです。このあたりは、何も知らないものが生意気ですが、遷移元素を入れる入れない、それに  $MgB_2$  は未知物質ではないですから最近の事情を私がくどくどと言うまでもなく良く物語ってくれているのだと思います<sup>15)</sup>。話が外れるかも知れませんが、低温で磁性の酸素の固体も高圧下 (100GPa) で 0.6k の超伝導体になります<sup>16)</sup>。加圧中に構造転移があるようですから最近の Fe の高圧下での超伝導のように磁性の無い相で超伝導になっているのかも知れませんが<sup>17)</sup>。酸素の超伝導は Te, Se, S, が高圧下で超伝導になる延長線上でなされました<sup>18), 19)</sup>。さて、最近の Tc の競争ですが、伝統的な物質、酸化物、それから有機物が高温超伝導を争っているようです<sup>20)</sup>。Bernortz と Muller はふれてはいませんが  $LaCuO_3$  はペロブスカイトでメタリックです。一気圧で合成できる  $La_2CuO_4$  と CuO を 65kbar, 900°C で同時に塩素酸カリウムを酸素の供給源にして  $Cu^{3+}$  のペロブスカイトとして合成されました<sup>21), 22)</sup>。又、同時に  $Cu^{3+}$  がメタリックになることがわかりました。高圧合成で酸素の供給源を使って高酸素圧下の合成は  $Fe^{4+}$  のペロブスカイト  $SrFeO_3$  の合成に使われました<sup>23)</sup>。 $PbFeO_3$  の合成を私も試みましたがうまくいきませんでした<sup>24)</sup>。ペロブスカイト関連の Cu の化合物としては Bernortz と Muller の前に既に YBCO と同じ結晶構造の物が合成されていました<sup>25)</sup>。これから見ると、結晶化学の立場からの合成も非常に大事だと思われま。遂に硫化物の高圧合成について何も触れずに長々書きました。そして結晶化学の立場からも何等奇与をできませんでした。ここではマイナーな事ですが、圧力発生と、温度のことそしてコンタミネーションについて述べていきます。

## 6.2 圧力発生

合成は主にリンク型六方押し高圧装置を用いて行いました<sup>26)</sup>。圧力は 60kbar までです。それより高い圧力は二段押しの 6-8 アンビルを使います<sup>27)</sup>。ずっと 6-8 アンビルの圧力発生をやってきましたが、それで圧力発生の行き止まりはアンビルが破壊してしまうことでした。破壊の直線は  $\sigma_0 = S_0 - 3/2\sigma_m$ (1) で表されます。ここで  $\sigma_0$  は von Mises の相当応力、 $\sigma_m$  は平均垂直応力です。 $S_0$  は丸棒の破壊強度の半分の値です。 $\sigma_m, \sigma_0$  は応力テンソルの座標変換の一次と二次の不変量です。これらはいずれもスカラ量で座標系の選び方に依存しない状態量です。この関係は最初アンビルの材料である超鋼タングステンカーバイト (WC) について決まりまし

た。 $2S_0$  は材料の圧縮強度ですが焼結ダイヤモンド、ガセット材のパイロフィライトについても  $2S_0$  を強度として同じ式で破壊が決まりました。破壊の直線 (1) は破壊の内部摩擦係数の式  $\tau = S_0 - \mu\sigma$ (2) (2) 式と同じ形をしています。(2) 式は  $\tau$  はせん断応力  $\sigma$  は垂直応力で  $\mu$  は摩擦係数となり丁度力学の摩擦で垂直応力がある時にせん断応力が  $\mu\sigma$  で滑り始める事に対応しています。(2) 式は  $\tau, \sigma$  ともに応力テンソルであり、従って各材料が受けているその時の応力状態で  $\tau$  と  $\sigma$  が (2) 式を満足する面で破壊が起こります。(2) 式は最大せん断応力説が破壊の実情と必ずしも合わないため実情を良く説明するように決められたものです。(2) 式は延性金属の破壊には用いられていないが、地質断層や扮体の力学に用いられています<sup>28)</sup>。一方、WC の破壊は最初 von Mises の相当応力で見積もりました。一般的には、延性金属の降伏条件には von Mises の相当応力が使われていますが、相当応力は丸棒の強度に相当し最大せん断応力の 2 倍です。さて、加圧下でのアンビルの WC の破壊に von Mises の相当応力では説明できませんでした。が、 $\sigma_0 - \sigma_m$  平面に有限要素法から計算した最大の  $\sigma_0$  をプロットする事により破壊の条件として (1) 式が決まりました。このように (1), (2) 式ともいずれも破壊や降伏の力学では良く使われこれしか無いと言っても過言でない von Mises の降伏条件と最大せん断応力説の改良版になっています。ところで (1) 式の平均垂直応力  $\sigma_m$  の係数の 3/2 は WC, 焼結ダイヤモンド、パイロフィライトいずれにも共通に同じ 3/2 でした。もし、これが普遍的な事であって、たまたまこの三つの材料に成立している事ではなくて他の材料にも成り立つ事であるならば、ある応力状態での破壊は丸棒の強度  $2S_0$  が分かれば全部分かることになります。さて、仮にアンビルが高圧力下にある場合を考えてみますと、アンビルは何等かの組合せ応力のもとにあると考えられます。材料を延性物質と脆性物質に分けたとき私達が今取り扱おうとしているのは脆性物質です。脆性物質の破壊には脆性破壊とせん断破壊があります<sup>29)</sup>。脆性破壊は脆性物質を引っ張った時に、引っ張りの軸に垂直な面で真直に起こる破壊です。今、丸棒の圧縮強度と言っているのは円筒形の材料を軸方向に圧縮したときに破壊する応力の値です。軸に 45° のせん断応力が最大の面で円錐体が落ちるように割れると考えられていました。しかし、実際は割れ方は円筒の軸を含む面ではほぼ真二つに割れます。これをせん断強度として考えて von Mises の相当応力で破壊を見積もってきました。しかし、破壊の面はせん断応力ゼロの面で割れています。従ってこの割れ方がせん断破壊であるとするのは無理があるのではないのでしょうか。円筒の軸方向に一軸の荷重がかかっていますが、円周方向と径方向はゼロです。これはエフェクティブには円周方向と径方向に

張力が作用したのと同様だと考えました。そしてある一つの径方向が選択されて破壊に至ったものとし、脆性破壊です。圧縮するために円筒の上下の面は支えられていますから上下面で円筒は膨らみにくくなっています。それに、円周と径方向にはポアソン比で張力が作用します。まともな引っ張り試験をした時とは強度の値は一致しないかも知れませんが脆性破壊と考えるほうが実情にあっていると考えました。この強度が  $2S_0$  で (1) 式の  $S_0$  です。次に、アンビルの破壊ですが、アンビルはテーパ部分を持ってマッシュサポートになっています。図1は (1) 式の  $S_0$  の等強度線図ですが、 $S_0$  の最も大きな等強度線に沿って破壊していきますからアンビルの先端部分が円錐形で中心軸に落ち込んでいくのがよくわかります。この部分の破壊はせん断破壊だと考えます。せん断破壊は一軸応力  $2S_0$  に対して  $S_0$  のせん断強度が作用する破壊だと考えます。さて、アンビルが受けている応力状態は一次と二次の応力不変量  $\sigma_0 - \sigma_m$  平面の一点として表されます。図2に応力状態図を示します。 $\sigma_0 - \sigma_m$  平面では一軸状態で作用している応力は  $3\sigma_m$  です。丸棒の一軸圧縮は図2の直線 A で  $\sigma_0 = 3\sigma_m$  です。材料の強度に応じて  $\sigma_0$  が  $2S_0$  の y 点で破壊します<sup>30),31)</sup>。この y 点から仮に平均垂直応力が  $\Delta\sigma_m$  増大するような応力状態に移ったとすると一軸相当の応力は A に沿って  $3\Delta\sigma_m$  だけ  $\sigma_0$  が増大する。一軸相当応力の 1/2 がせん断破壊の条件であるとする  $\Delta\sigma_0 = 3/2\Delta\sigma_m$  となり、(1) 式の破壊の直線が図の C として求まる。この様にせん断強度を一軸相当の 1/2 と仮定すると力学の関係から  $\sigma_m$  係数の 3/2 がでてくる。要するに脆性破壊にせん断破壊がのっかるような組合せ応力状態にあるとして 3/2 が導き出された。なお、3/2 の 3 は 3次元であるから係数の分子は 3 である。ここまでの議論は最大せん断応力説に基づいて 3/2 を導いた。(1) 式は von Mises の降伏条件に基づいているのでそれから導くと  $\sqrt{3}$  である。

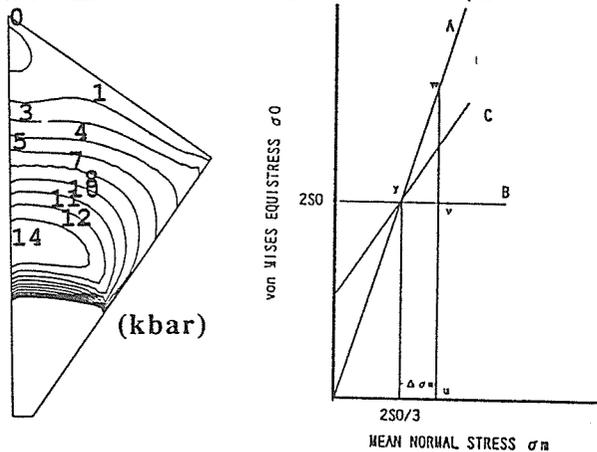


Fig.1

Fig.1 Contour lines of  $S_0$ , that was calculated from eq.(1), at 120 kbar

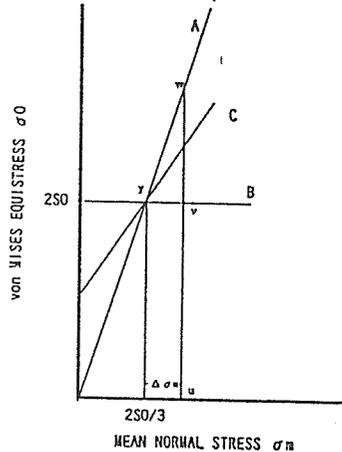


Fig.2

Fig.2 The  $\sigma_m - \sigma_0$  diagram of stress state

図3は各圧力発生後のアンビルの変形を測定したものである。この結果から 120kbar (hiBa 点) 発生後から塑性変形が始まっている。この時の  $S_0$  の値は 14kbar であり、WC の圧縮強度 25kbar とは大きく違っている<sup>32)</sup>。この違いはどこからくるのか、圧縮強度は割れる時の応力値であるのに対して、hiBa 点は割れる前の塑性変形である。同じ割れる時ならば圧縮強度と GaP 点 (253kbar) はつながっている。hiBa 点は支えのないアンビルの中心部での降伏であるが、圧縮強度は支えも含めて全体で考えているための差か。今後に残されている。

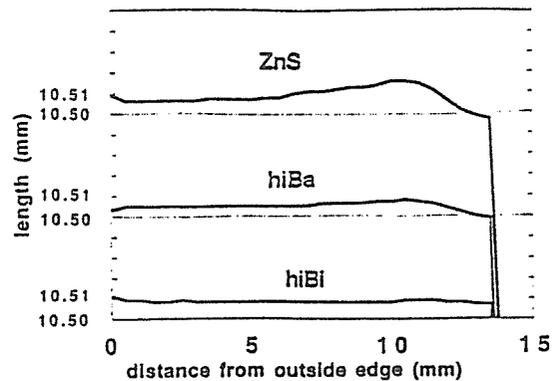


Fig.3 Plastic deformation of cube anvil along the  $[110]$  direction after unload.

### 6.3 温度

高圧装置の温度は厄介でむづかしい問題である。一つは高い温度を例えば  $1500^\circ\text{C}$  を越える温度を出すのは色々問題が出てくる。次に温度の精度の問題で、圧力空間の中は大きな温度分布があり、熱電対で測定してもどこを測っているのか何時も同じところを測っているか等自信がない。高圧や同士の間でも圧力値はまあまあそこそこ合うが温度はお互いに自信が無い場合が多い。ここでは高い温度を出す話でなく精度の話をするが、高級な話ではできなくてごく初等的な温度コントロールの話である。高圧装置の温調は圧力空間の体積が小さくそのため熱容量が小さいので、制御に対する応答が速いと言う事でアナログのコントローラーが使われている。コントロールは熱電対を使って温度を制御すると常に熱電対をセットした実験をしなければならないことや実験中に熱電対が切れる等のことから、通常ヒーターに供給する電力を制御する。前提としては電力と温度は一対一に対応しているという暗黙の了解がある。この了解のために一対一を阻むものとしてどのようなものがあつたかを述べていきたい。コントローラーであるが設定値 (最大出力電力への割合) にたいする電力の出力は大まかに見積もって  $\pm 5\%$  の再現性で電力がきまる。しかし、設定したいのは設定値でなく、ヒーターの電力である。そこでヒーターに印加している電力を測定して読み取りその値から設定

したい電力にするための偏差を計算してその値を改めてコントローラーの設定値に送る事をパソコン (PC-8801) でおこなった。そのために、コントローラーの mV 発生器はデジタルボルトメーターとし GPIB を介してパソコンで発生電圧を制御した。これにより設定したい電力値を入力してその電力が出力されるので電力設定の再現性の誤差がなくなった。更にパソコンでヒーターの電流、電圧、ワットそれに熱電対が入っている時は温度の測定とグラフ化とデータの処理を BASIC プログラムで行っている。電力の制御はアナログコントローラーで  $\pm 1w$  である。パソコンにより設定を直接電力で入力できるようになった事と合成実験を色々なモードでできるのは勿論である。電力をモニターしながら直接ワットが設定できるようになったとして次はサンプリングによる電力と試料内の温度の対応である。ワットは高压装置に近い所で測っている。まず、圧力媒体のパイロフィライトは室温の圧力検定で hiBi 点 (77kbar) を出すために  $700^{\circ}C$  で 1 時間焼成した物を使っている。ところが焼成していない生のパイロフィライトと焼成した物のワットと温度の間には出力 500w 付近で焼成した方が  $200^{\circ}C$  程度高くなる。パイロフィライトの状態によってワットに対する発生する温度が違って来る。次に円筒形のカーボンヒーターの中に Au や Pt のチューブに熔封した試料を置いてある。これらのチューブがカーボンと接触しないようにヒーターの内側に BN の円筒形のスリーブと上下に同じく BN のディスクの蓋を置き電気的な絶縁を取った。ヒーターの中は BN の粉が入っている。BN のスリーブも蓋も無しでヒーターの中心にチューブを持ってきてまわりの BN の粉で絶縁をとることは難しく常にうまくいくというわけにはいかなかった。更に、はじめに圧力空間は体積が小さく熱容量も小さいのでアナログの温調が選ばれていると述べた。確かにワットの変化に対して温度の応答は速い。しかし、徐々にワットを上げてきて目的のワットに設定すると最初 30 分間は温度はかなり上昇する (図 4)。例えば  $1000^{\circ}C$  付近では約  $50^{\circ}C$  である。更に図 4 のフラットな領域でもワットが一定値にコントロールされていても 5 時間の実験で  $1000^{\circ}C$  付近で 1 時間目から 5 時間目で約  $20^{\circ}C$  上昇し、 $1250^{\circ}C$  付近では逆に約  $20^{\circ}C$  温度が下がる。 $1000^{\circ}C$  付近までは徐々に一定ワットで上昇する温度が大きくなってき  $1200^{\circ}C$  付近でほとんど動かないところがあって、それより高い温度では下がるようになる。なお、前述したように制御は  $\pm 1w$  の精度でありこれは  $\pm 2^{\circ}C$  である。最初に述べたように圧力空間には大きな温度分布があり、述べてきたようにワットと温度が一对一で対応しない要素が多々ある。ワットと温度の関係にある精度で決めようとするのは無茶かもしれない。だいたいの温度で高压下で物ができるかどうかなら充分である。しかしそれならこんな

ことを言わなくても最初にメーカーの付けたコントローラーでちょっと温度の検定をすれば充分かもしれない。しかしここではこれまで述べてきたことを踏まえて熱電対を使わずに相図を決めた結果に付いて述べたい。

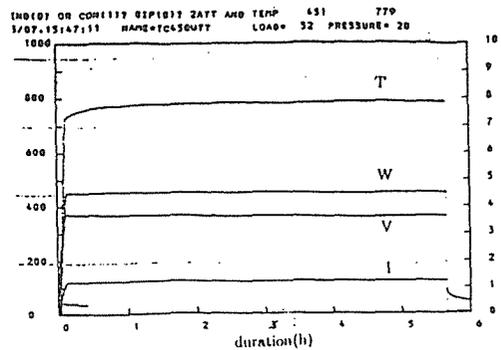


Fig.4 Record of high temperature and high pressure run. T:temperature W:Watt V:voltage I:electric current

$Y_2O_3$  は希土類三산화物と同じキュウビックの C-希土構造をとる。希土類三산화物には A,B,C 三つの構造がある。希土類元素のイオン半径の大きい La から Nd までは A であとは C を取り B は高温型である。 $La_2O_3$  で代表される A-希土構造は Hexagonal で  $CdI_2$  型構造で I を La で Cd を O で置き換えて更に O をユニットセルに 2 個加えた構造である。1 ユニットセルに 1 個の分子を含んでいる。B-希土構造は monoclinic で金属イオンは A と同じく 7 配位である。ユニットセルに 6 個の分子を含んでいる。C-希土構造は cubic で欠陥型  $CaF_2$  構造である。ユニットセルに 16 個の分子を含んでいる。3d 遷移元素の三산화物ではただ一つ  $Mn_2O_3$  だけはコランダムとならずこの構造をとる。分子あたりの体積はそれぞれイオン半径と同じ変化をするが C は A,B に比べて 8% ほど体積が大きく B は A と体積に余り差はなく A が最も小さい。イオン半径の小さな元素で常圧で体積の大きな C が現れるので高压で C から B,A への転移が予想される。実際には B-C の間の転移は一般的であるが、A と B や C の間の転移は普通にはなかなか現れない<sup>33)</sup>。希土類三산화物について圧力と温度の関数として B-C の相関係が Hoekstra によって決められている<sup>34)</sup>。B 型が圧力によって安定化する。一つの温度で (例えば  $1000^{\circ}C$ ) でイオン半径が小さくなるほど転移圧力が高くなりイオン半径と圧力の図で B-C の境界がスムーズなカーブで決められた。更に、P-T 図で B-C の境界線は全ての希土類三산화物について  $dT/dP = -90^{\circ}C/kb$  と得られている。 $Y_2O_3$  ではイオン半径から予想される転移圧力より 5kbar 高い圧力が必要で  $dT/dP$  は変わらない結果となっている。図 5 は我々が  $Y_2O_3$  について圧力実験を行った結果である<sup>35),36),37)</sup>。転移圧力は Hoekstra に比べて高く、境界線の勾配も変わって  $dT/dP$  は  $-53^{\circ}C/kb$  から  $-33^{\circ}C/kb$  になった。これは熱電対を入れていない実験結果である。一方高压で合成された B 相

のイットリアを常圧で温度を上げて転移させ潜熱を測定すると  $528^{\circ}\text{C}$  で  $40\text{J/g}$  であった。C と B のモル体積はそれぞれに  $44.81 \times 10^{-6}\text{m}^3$  と  $41.06 \times 10^{-6}\text{m}^3$  で体積減少は  $3.75 \times 10^{-6}\text{m}^3$  である。潜熱の測定値と体積減少からクラウジユスークラペイロンの関係式を使ってバウンダリイの勾配を求めると  $-33^{\circ}\text{C}/\text{kb}$  である。圧力実験と一気圧の熱測定の結果がコンシステントであり、B-C の境界線は支持されたと思う。熱電対を同時に入れない実験である程度の精度が得られた事にならないだろうか。

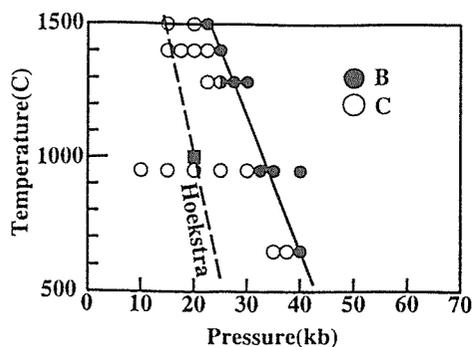


Fig.5 p-T phase diagram of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

#### 6.4 合成

$\text{SrTiS}_3$  と  $\text{BaTiS}_3$  は hexagonal の  $\text{BaNiO}_3$  型で  $\text{SrZrS}_3$  と  $\text{BaZrS}_3$  は orthorhombic の  $\text{GdFeO}_3$  型のいずれもペロブスカイトである。A サイトが Sr の二つは高压で  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  型に転移するが Ba の物は 60kbar の範囲で転移には至っていない<sup>38)</sup>。  $\text{BaTiS}_3$  については 100kbar まで試みたが転移しなかった。そこで、  $\text{BaTiS}_3$  と  $\text{SrTiS}_3$  の固溶体を作り高压下での転移を試みた。一気圧で  $\text{CS}_2$  中で酸化物を硫化する方法で試料を合成した。得られた結果を図 6 に示す。Ba が 0.3 に入った所までは高压相が得られている。この結果からは  $\text{BaTiS}_3$  の高压相は 100kbar 以上で得られそうである。6-8 アンピルで 100kbar の実験を試みたが転移には至っていない。  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  は  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  型が  $\text{K}_2\text{AgI}_3$  型に転移すること、及び  $\text{Sr}_2\text{ZnS}_3$  は高压で  $\text{K}_2\text{AgI}_3$  型として合成されることはすでに報告した<sup>27)</sup>。そこにあるとおり、BaS, ZnS と SrS, ZnS の混合組成からは  $\text{Ba}_3\text{ZnS}_4, \text{Sr}_7\text{Zn}_3\text{S}_{10}$  と決まり、正しい組成は epma で決められた。余分な BaS, SrS は粉末 X 線に  $\text{BaSO}_4$  と  $\text{BaCO}_3$  と同定された。Sr についても同様である。高压下では試料は Au チュウブに熔封されている。金のチュウブの中に入っているから大丈夫のはずである。  $\text{BaSO}_4$  はチュウブの中に残っている空気 (僅かだと思うが)、いや出発物質の BaS が湿気を含んでいれば  $\text{BaSO}_4$  はできると思う。一気圧の合成で空気が入ってしまって  $\text{BaSO}_4$  ができたというのはある。Ba の入った硫化物で空気とのコンタミで  $\text{BaSO}_4$  はお馴染みである。BaS は出発物質を粉末 X 線で試ら

べた。非常に弱い BaS 以外のピークがある原料であった。その弱いピークは何とも同定できないが、あえて一つのピークから  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  と認めなくもない。さて、この BaS だけを高温高压実験を行った結果はだいたい 5kbar 付近の実験であるが  $900^{\circ}\text{C}$  の 1 時間と 5 時間の実験とも出発の BaS と変わり無かったが、  $1400^{\circ}\text{C}$  では合成実験と同じように  $\text{BaSO}_4$  と  $\text{BaCO}_3$  が粉末 X 線にあらわれた。但し  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  の合成実験では  $600^{\circ}\text{C}$  付近でもあらわれる。ここで、  $\text{BaSO}_4$  は酸素が入ってくる所をはっきりとこうだとは今のところ言えないが考えられることではあるのでいわばあらかじめ中にある物でできた化合物である。一方  $\text{BaCO}_3$  は C がどこからきたのか分からない。ヒーターはグラファイトであるのでニクロムのヒーターでやってみた。しかし、結果は変わらなかった。グラファイトのヒーターが近くにあるからと言って Au のチュウブの中に C が入ってくるのも考えにくい。大橋晴夫さんに議論して頂いた。  $\text{BaCO}_3$  は合成中にできたのではないのではないか。金属の Ba は普通油の中に入っており、空気中に置いておくと短時間で白い粉がふいてくる。これは圧力検定で Ba を使う時に経験することである。この白い粉は  $\text{BaCO}_3$  であった。物の本には空气中で常温で表面が酸化されるとあるが、空気中に放置して 30 分程度で白い粉ができるが、粉末 X 線からこれは  $\text{BaCO}_3$  であった。それで次のような反応を考えてみた。  $\text{BaS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-}$   $\text{Ba}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$   $\text{BaSO}_4$  ができる反応を示しただけで金属の Ba ができるとは言えてない。残念ながらどっちつかずの状態である。

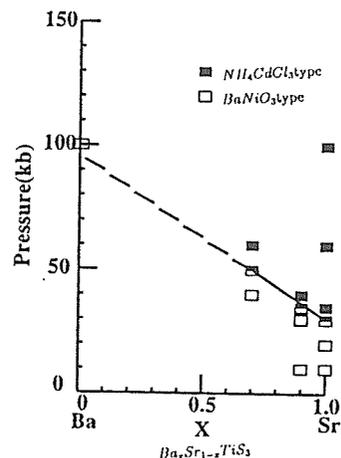


Fig.6 x-p phase diagram of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiS}_3$ .

#### 参考文献

- (1) S. Yamaoka, B. Okai: Mat. Res. Bull., **5**, 789 (1970)
- (2) Sleight, A.W, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt: Solid State Commun. **17**, 27 (1975)
- (3) 塚田隆、磯部雅明、八木和宏、吉本次一郎、岡井敏、植寛素、作道恒太郎: 第 41 回日本物理学会年会 29aCA (1986. Mar 青山学院)
- (4) V.V. Bogatko, Yu.N. Vanevtsev: Sov. Phys. Solid State,

- 22(4), 705 (1980)
- (5) B.T. Matthias, T.H. Geballe, V.B. Compton: *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963)
- (6) M.R. Beasley, T.H. Geballe: *Phys. Today* 36 (10), 60 (1984)
- (7) J.G. Bednorz, K.A. Müller: *Z. Phys. B* 64, 189 (1986)
- (8) A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott: *Nature* 363, 56 (1993)
- (9) K.A. Müller: *Phys. Rev. Lett.* 2, 341 (1959)
- (10) H. Unoki, T. Sakudo: *J. Phys. Soc. Jpn.* 23, 546 (1967)
- (11) B. Okai, J. Yoshimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* 39, 162 (1975)
- (12) 津田惟雄、那須蒼一郎、顧森淳、白鳥紀一、電気電動性酸化物 (裳華房)
- (13) A. Fujimori, F. Minami: *Phys. Rev. B* 30, 957 (1984)
- (14) 福山秀敏: *日本物理学会誌* 52, 176 (1997)
- (15) 秋光純: *バリテイ* 16(7), 50 (2001)
- (16) K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Erements, K. Amaya: *Nature* 393, 767 (1998)
- (17) K. Shimizu, T. Kimura, S. Furumoto, K. Takeda, K. Kotani, Y. Onuki, K. Amaya: *Nature* 412, 316 (2001)
- (18) F.P. Bundy, K.J. Dunn: *Phys. Rev. B* 22, 3157 (1980)
- (19) Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura: *Solid State Commun.* 84, 803 (1992)
- (20) 青木秀夫: *個体物理* 36, 607 (2001)
- (21) G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, P. Hargenmüller: *Mat. Res. Bull.* 7, 913 (1972)
- (22) J.B. Goodenough, N.F. Mott, M. Pouchard, G. Demazeau: *Mat. Res. Bull.* 8, 647 (1973)
- (23) J.B. MacChesney, R.C. Sherwood, J.B. Potter: *J. Chem. Phys.* 43, 1907 (1965)
- (24) 吉本次一郎、岡井敏: 第 13 回高圧討論会講演要旨集 65 (1971)
- (25) 坂東尚周: *日本物理学会誌* 52, 170 (1997)
- (26) M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 10, 357 (1971)
- (27) 無機材質研究所研究報告書第 75 号 (1993)
- (28) 益田森治、室田忠男: *工業塑性力学* (養賢堂)
- (29) J.C. Jueger (飯田汲亭訳): *弾性破壊流動論* (共立全書)
- (30) 無機材質研究所研究報告書第 101 号 (1998)
- (31) 吉本次一郎: 第 42 回高圧討論会講演要旨集 p118 (2001)
- (32) J. Yoshimoto: *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 1514 (1998)
- (33) J. Warsha, R. Roy: *J. Phys. Chem.* 65, 2048 (1961)
- (34) H.E. Hoekstra: *Inorg. Chem.* 5, 754 (1966)
- (35) V. Srikanth, J. Yoshimoto, A. Sato, T. Ikegami: 第 34 回高圧討論会講演要旨集 288 (1993)
- (36) V. Srikanth, A. Sato, J. Yoshimoto, J.H. Kim, T. Ikegami: *Cryst. Res. Technol.* 7, 981 (1994)
- (37) V. Srikanth, J. Yoshimoto, T. Ando, A. Sato, T. Ikegami: 第 35 回高圧討論会講演要旨集 238 (1994)
- (38) B. Okai, K. Takahashi, M. Saeki, J. Yoshimoto: *Mat. Res. Bull.* 23, 1575 (1988)

## 第7章 Ba-Nb-S 系新規化合物群の合成

### 要旨

Ba-Nb-S 系で、7つの未知硫化物を含む化合物群の存在が判明した。そのうち、5つの構造を単一相として合成することができた。これらの構造を Nb 含量の多い順に 6H, 33R, 12H, 18R, 21R と名づけた。このうち、12H と 18R は、多形の関係にある。すべての硫化物の粉末 X 線ピークは、六方晶系 ( $a = 3.3 \text{ \AA}$  で共通、 $c$  は、構造に依存する) で指数付けできる。しかし、電子線回折は、 $3a \times 3a$  の超格子点の存在を示した。最後に、6H 型の構造解析を行った。

### 7.1 緒言

本実験開始以前、Ba-Nb-S 系では、図 1 に示した A から E までの5つの化合物の存在が知られていた。A の構造は未知、B は  $\text{BaNiO}_3$  型、C、D、E は、 $\text{BaNiO}_3$  型類似構造である<sup>1)</sup>。本実験では、図 1 の楕円白丸で囲んだ組成に、未知化合物群の存在が判明したので報告する。

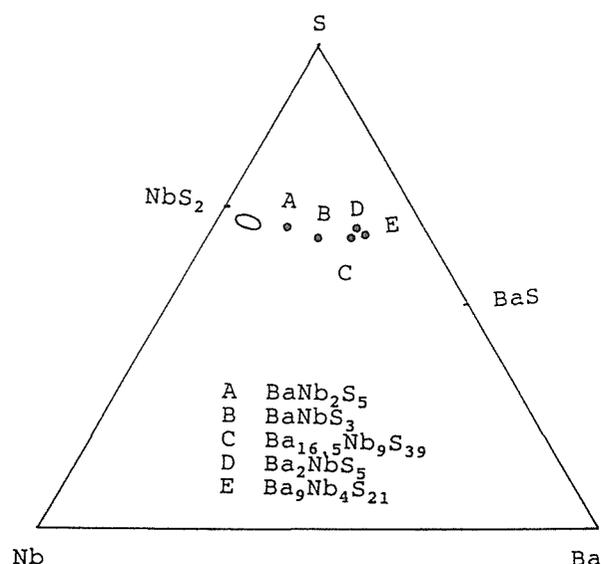


Fig. 7.1

Compounds in Ba-Nb-S system

### 7.2 実験

7.2.1 出発硫化物の合成：出発物 ( $\text{BaCO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) を  $0.09 < \text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ba}) < 0.30$  の組成で混合し、 $\text{CS}_2$  雰囲気中で  $750^\circ\text{C}$ 、3日間加熱する。得られた硫化物を出発硫化物と呼ぶことにする。出発硫化物を種類の硫黄分圧下でアニールし、一連の未知硫化物を単一相として合成した。

7.2.2 硫黄圧の制御：この系の硫化物は、わずかの硫黄含量の増減により、隣接相が混入するので、一部の硫化物は、次のように硫黄蒸気圧を制御して合成した。出発物硫化物 0.5g と硫黄 0.2g を内径 6mm、長さ 400mm の石英ガラス管に真空封入し、温度勾配を付けた電気炉に入れる。出発物硫化物を高温側  $1000^\circ\text{C}$  に置き、低温側の温度は、管内の硫黄蒸気圧制御のために  $600^\circ\text{C}$  以下の温度で可変にする。(硫黄の沸点は、 $444^\circ\text{C}$ )。高温側に置かれた出発物硫化物は、管内の硫黄の蒸気圧により、硫黄を吸収、あるいは、放出する。このようにして、硫化物中の硫黄含量を調節し、単一相を合成した。

7.2.3 化学分析と密度測定：硫化物の化学組成は、次のようにして決めた。バリウムとニオブの含量は、出発物  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の重量から算出した。硫黄含量は、出発物と生成硫化物の重量差から求めた。出発物を  $\text{CS}_2$  中で硫化する時、もし、Ba、Nb が気化した場合、正しい分析値は得られないことになる。そこで、他の重量分析法により得た値と比較したが、良い一致を得た<sup>[2]</sup>。 $\text{CS}_2$  から混入する可能性のある不純物炭素は、 $0.05 \pm 0.05 \text{ wt.}\%$ であった。

硫化物の密度は、次のようにして測定した。試料 0.5g を  $2\text{cm}^3$  のガラス容器に入れ、 $\text{CCl}_4$  液中に浸け、脱泡し、 $25^\circ\text{C}$  恒温水槽中で浮力を測定した。この方法で、シリコン (文献値密度  $2.33\text{g}/\text{cm}^3$ ) を測定すると、 $2.31, 2.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

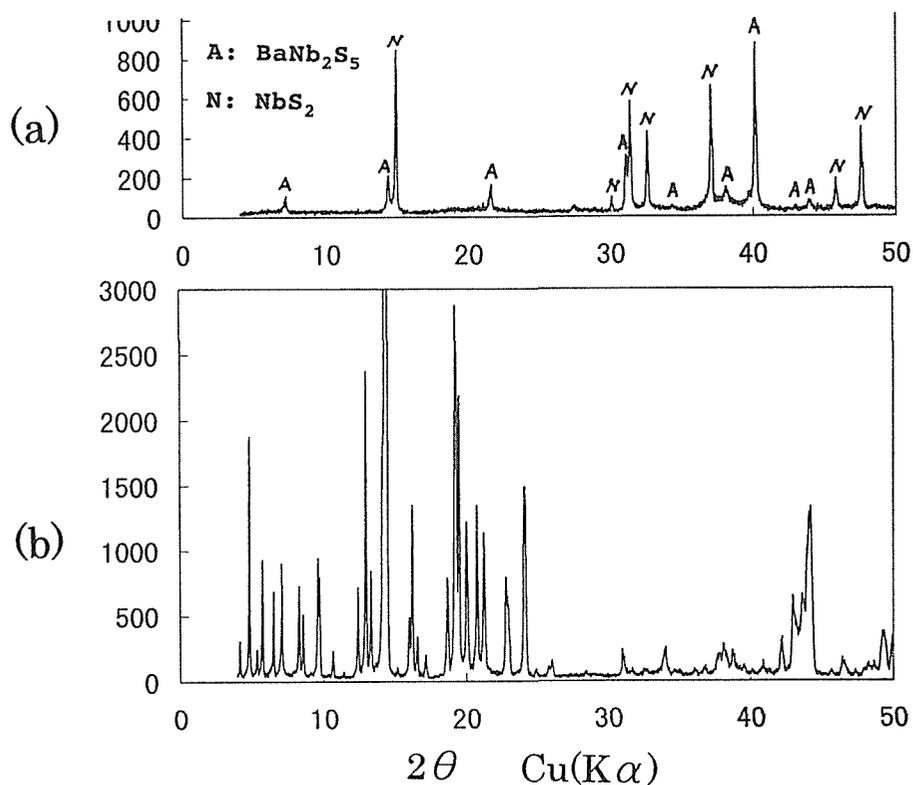


Fig. 7.2

(a): Powder X-ray diffraction pattern (XRD) of a specimen which was obtained by the reaction of  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{CS}_2$ . The specimen is a mixture of  $3\text{R-NbS}_2$  and  $\text{BaNb}_2\text{S}_5$

(b): The XRD of the specimen which was obtained by heating the specimen (a) with small amount of sulfur in an evacuated silica tube.

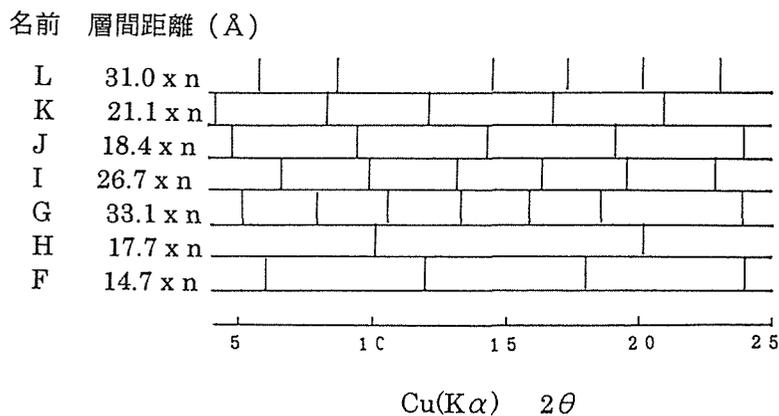


Fig.7.3

Expected XRD of a specimen which contains 7 structures. n is a integer.

### 7.3 結果

図2(a)は、 $\text{BaCO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の混合物を  $\text{CS}_2$  雰囲気中で加熱し、得られた硫化物の粉末 X 線図である。2つの既知化合物、 $\text{NbS}_2$  と  $\text{A}(\text{BaNb}_2\text{S}_5)$  の混合物であることがわかる。これを出発物硫化物と呼ぶことにする。この出発物硫化物を石英ガラス管に、少量の硫黄とともに真空封入し、 $900^\circ\text{C}$  で加熱すると、図2(b)に示す非常に複雑な X 線図を与える化合物が生成する。 $\text{Ba}$  と  $\text{Nb}$  の組成が少し変化しても、また、添加する硫黄量がわずかに増減しても、X 線図は顕著に変化する。2  $\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) = 4 - 25 度間に現れる約 30 本のピークは、特に強度が大きいことから、層状構造の層間反射によるものと考えられる。もし、この仮定が正しければ、図3の左端に示すような層間距離を持つ7つの層状化合物(F - L)が存在することになる。強いピークの位置から、層間距離を求め、層間反射を計算すると、図3に縦線で示した位置にピークが出現することになる。これらのピークは、実験で得られる複雑な X 線図(図2b)と一致する。層間距離を六方晶系の c 方向の周期とし、a は、すべての構造に共通で  $a=3.3 \text{ \AA}$  と仮定すると、複雑な X 線パターンは、7つの構造の混合として説明可能である。もし、この仮定が正しければ、7つの未知硫化物が共存していることになる。しかし、この実験条件下で、7相共存は、熱力学的には説明できない。しかしながら、共存化合物は、層状構造と推定される。一般に、層状構造を持つ化合物は、平衡に達し難い場合が多い。すなわち、非平衡状態であれば、7相共存も不思議ではない。このような観点から、もし、7つの未知硫化物が、共存しているのであれば、それらを単一相として、取り出すことができるはずである。 $\text{Nb}$  含量の多い順に F、H、G、I、J、K、L と命名し、単離を試み、H (6H 型)、G (33R 型)、J (12H 型と18R 型)、K (21R 型) を単一相として、取り出すことができた。以下に、その合成方法を紹介する。

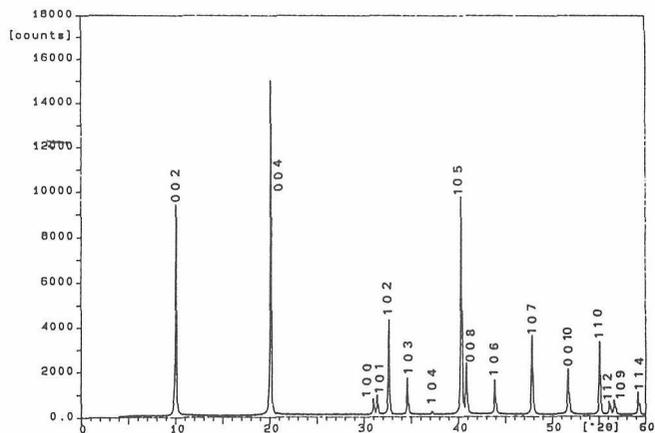


Fig. 7.4

XRD of type 6H

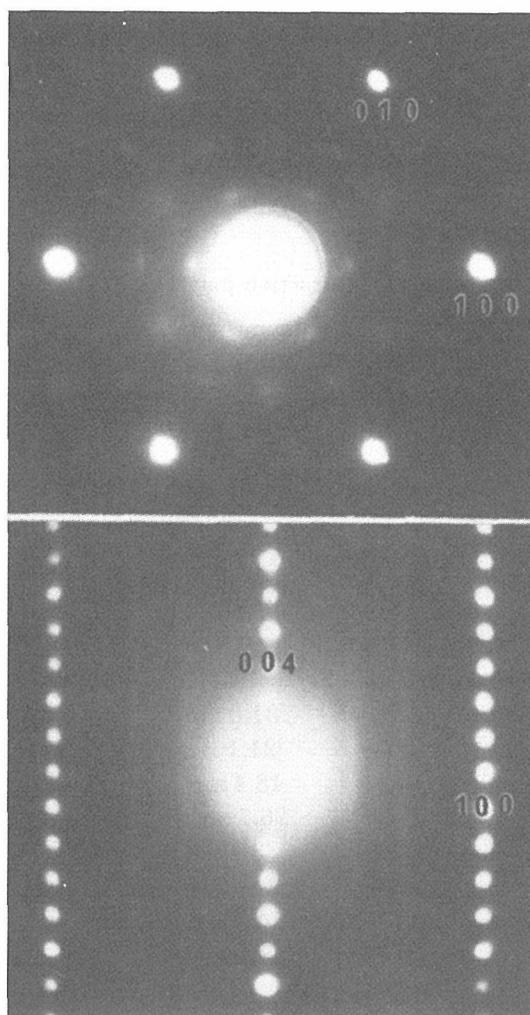


Fig. 7.5

Electron diffraction patterns of type 6H. The diffraction spots are indexed with the subcell

### 7.3.1 H相 (BaNb<sub>5.67</sub>S<sub>10.8</sub>, 6H型):

組成(Nb/Ba)=5.67の出発物硫化物を用い、硫黄圧を制御して合成した。高温側(1000°C)に出発物硫化物を置き、低温側温度を変化させて、管内の硫黄圧を調節した。低温側温度が、360°C以下で、Hの単一相が得られる。低温側温度400°C以上では、G、1、NbS<sub>2</sub>などが混入する。化学組成は、BaNb<sub>5.67</sub>S<sub>10.8</sub>である。粉末X線ピーク(図4)は、六方晶系  $a=3.3363(2)\text{\AA}$ ,  $c=17.680(2)\text{\AA}$

で、指数付け可能であり、 $hh\ell$ ;  $\ell=2n$ の消滅則がある。長時間で精密に測定しても余分のピークは見られない。電子線回折も、粉末X線回折結果と一致するが、余分に弱い散漫な回折点がみられる(図5)。詳細は、引用文献[2]。

### 7.3.2 G相 (BaNb<sub>5.33</sub>S<sub>11.0</sub>, 33R型):

硫黄圧制御による合成を試したが、常に隣接相が混入し、単一相が得られなかった。それ故、出発物硫化物((Nb/Ba)=5.33)に余分の硫黄を真空封入し、1000°Cで合成した。

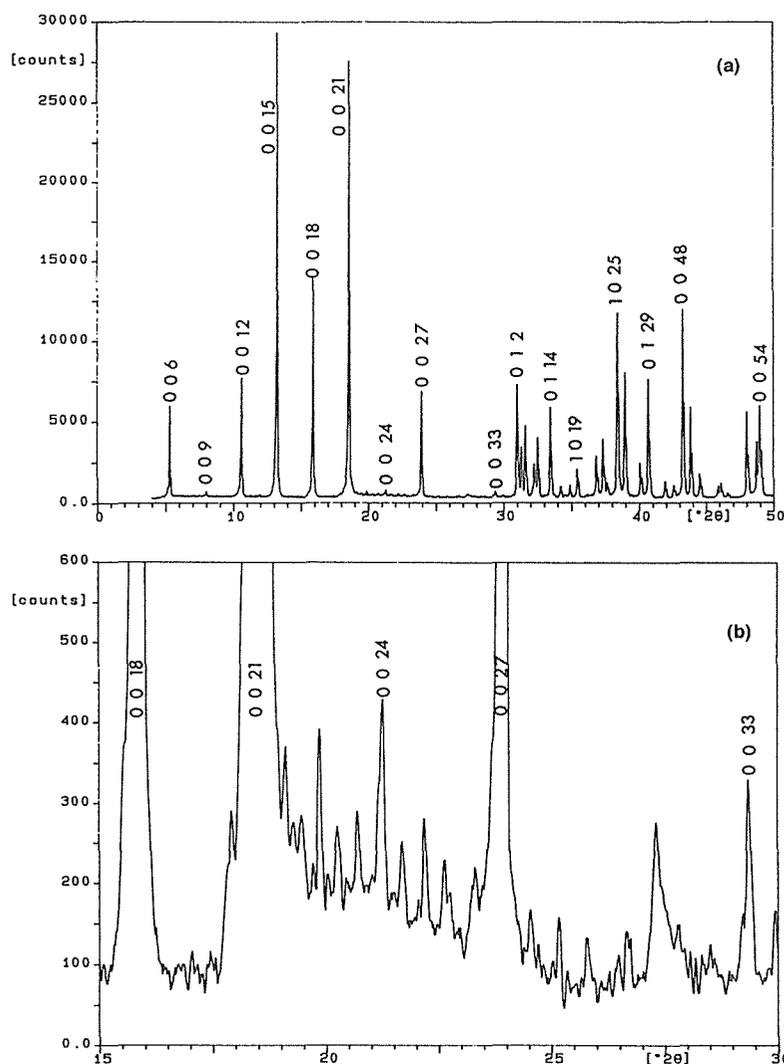


Fig. 7.6

(a): XRD of type 33R. Indices of some peaks are not given in the pattern because of lack of space. The indices of those peaks can be found in reference [3].

(b): Enlarged pattern of (a). There are many small peaks which can be indexed with the unit cell of  $3a \times 3a \times c$ .

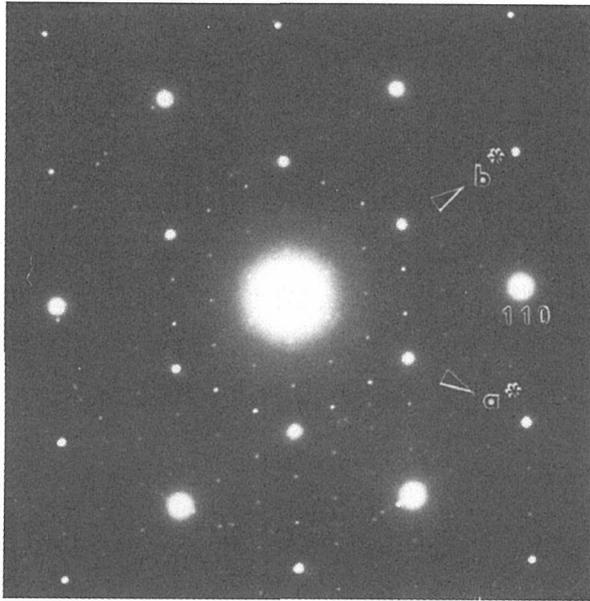


Fig. 7.7

Electron diffraction of type 33R

生成硫化物の種類は、添加硫黄量に依存する。添加硫黄量  $1.7\text{--}2.0\text{ mg/cm}^3$  の場合に、Gの単一相が得られた。Gの粉末X線ピーク (図 6a) は、六方晶系 ( $a=3.3339(2)\text{ \AA}$ ,  $c=100.450(7)\text{ \AA}$ ) で、指数付け可能であり、 $-h+k+l=3n$  の消滅則がある。しかし、精密な粉末X線測定を行うと、図 6(b)に見られるように、余分の小さいピークが多数観測される。図 6(b)は、これら余分の小さいピークを見やすくするために、図 6(a)を拡大した。これらのピークは、不純物によるピークでもなければ、隣接相によるピークでもない。 $3a \times 3a \times c$  の超格子を仮定すれば、説明可能になる。事実、電子線回折では、粉末X線回折結果と一致する強い回折点に加えて、 $3a \times 3a$  の弱い回折点が見える (図 7)。化学組成は、 $\text{BaNb}_{5.33}\text{S}_{11.0}$  である。詳細は、引用文献[3]。

**7.3.3 J相 ( $\text{BaNb}_{3.50}\text{S}_{7.83}$ 、12H型と18R型) :**  $(\text{Nb}/\text{Ba})=3.50$  組成の出発物硫化物を用い、硫黄圧を制御して、合成を試みた。低温側温度  $530^\circ\text{C}$  で、単一相と思える試料が得られた (図 8a)。しかし、図 8a の粉末X線ピークは六方晶 (12

H型) で指数付けすると、数本のピークに指数が付かない。格子定数を変えてみたが、単一相としては、指数付けできない。12H以外の余分のピークについては、不純物と考え、その同定のため、次の実験を行った。(1) Nb/Ba の割合を変化させて合成した。その結果、隣接相が析出し、12Hとともに、不純物と思われるピークも減少した。(2) 組成を固定し、合成温度を変化させると、12H型と不純物のもと思われるピークの割合が変化した。(1)、(2) の実験から、不純物は、12H型と同じ組成で、12Hとは異なるもう一つの結晶構造であることを暗示していることになる。この試料の電子線回折を撮ると、12H型 (図 9c) に加えて、18R型に相当する回折点を得られた (図 9a,b)。それ故、不純物を18R型と仮定して、図 8a を12Hと18Rの混合物として、指数付けすると、すべてのピークが矛盾なく説明できた。粉末X線回折ピーク (図 8a) で、12Hと18Rの  $00l$  が重り、不純物 (18R) の同定を困難にしたのである。電子線回折の結果、12H、18R型ともに、 $3a \times 3a$  の超格子点が観測される。以上の結果から、12Hと18Rは、同じ組成で、a,b 面内は同じ構造で、c 方向だけが異なると考えられるので、多形の関係になる。

上述したように、硫黄圧制御法による合成では、Jは、12H、18R型の混合物となり、単一相は得られない。しかし、出発物硫化物に硫黄と沃素を加えて加熱することにより、12H、18R、それぞれの単一相を得ることができた。図 10 に示すように、12Hの単一相は、出発物硫化物  $300\text{mg}$ 、硫黄  $3\text{mg/cm}^3$ 、沃素  $5\text{mg/cm}^3$ 、合成温度  $900^\circ\text{C}$  で得られ、18Rの単一相は、図 11に見られるように、出発物硫化物  $300\text{mg}$ 、硫黄  $3\text{mg/cm}^3$ 、沃素  $15\text{mg/cm}^3$ 、合成温度  $950^\circ\text{C}$  で得られた。12H型のX線ピーク (図 8b) は、六方晶系 ( $a=3.3315(4)\text{ \AA}$ ,  $c=36.944(4)\text{ \AA}$ ) で 指数付け可能であり、 $hh\ l$ ;  $l=2n$  の消滅則がある。

18R型も六方晶系  $\{a=3.3333(4) \text{ \AA}, c=55.646(9) \text{ \AA}\}$  で指数付け可能であり、 $-h+k+l=3n$  の消滅則がある。12H、18Rの安定関係

は不明であるが、900-950°Cの温度では、12Hの方が出現割合が高い。詳細は、引用文献[4]。

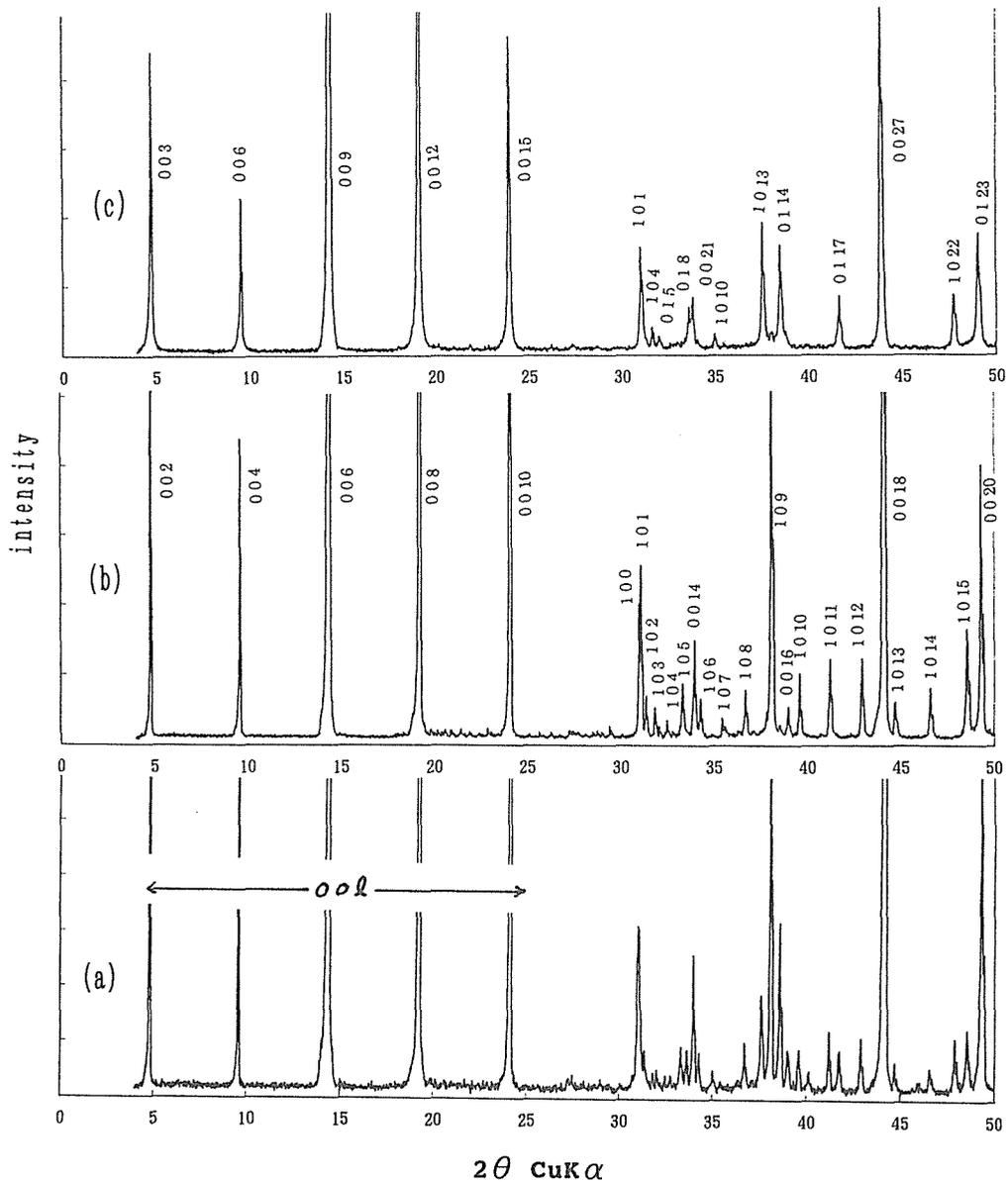


Fig. 7.8

(a): XRD of a sulfide prepared without iodine. The sulfide is composed of two structures, type 12H and type 18R.

(b): XDR of type 12H. (c) XRD of type 18R

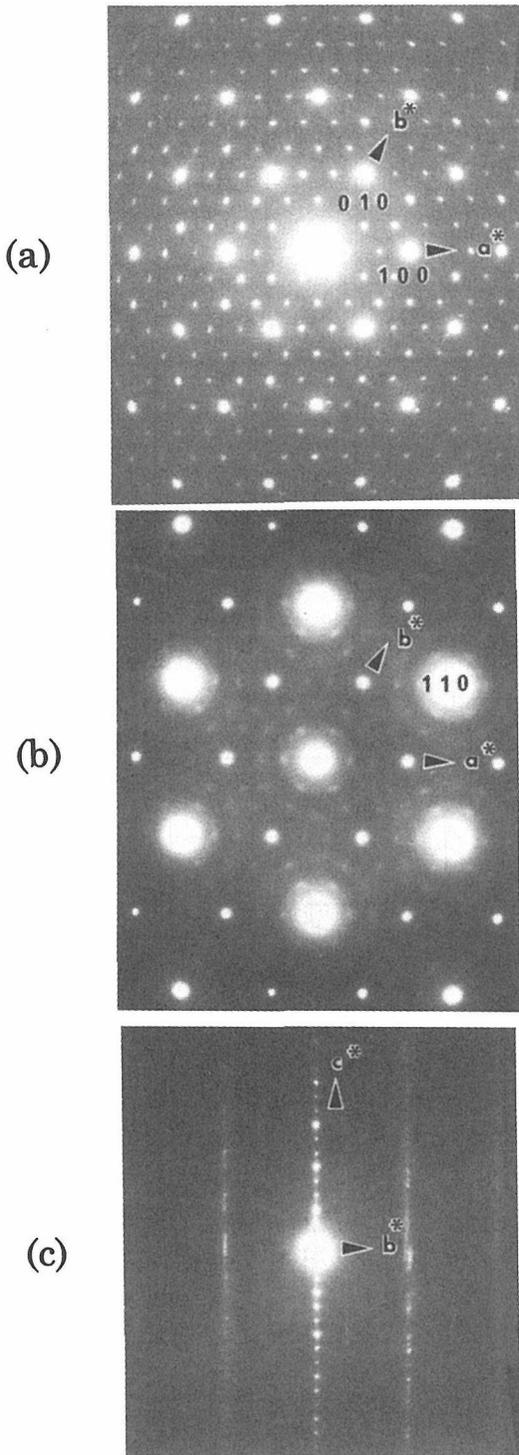


Fig. 7.9  
 (a): ED of type 12H, (b) and (c): ED of type 18R

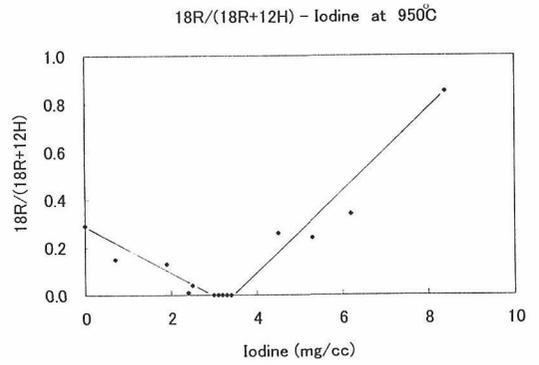


Fig. 7.10  
 Relationship between the amount of iodine and  
 $12H/(18R + 12H)$   
 Temperature: 950°C

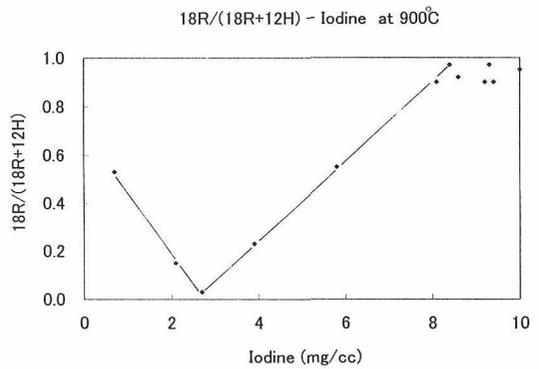


Fig. 7.11  
 Relationship between the amount of iodine and  
 $18R/(18R + 12H)$   
 Temperature: 900°C

7.3.4 K相 ( $BaNb_{2.85}S_{6.23}$ , 2 1 R型): 組成(Nb/Ba) = 2.85 の出発物硫化物を用い、硫黄圧を制御して合成した。高温側 (1000°C) に硫化物を置き、低温側温度を変化させて、管内の硫黄圧を調節した。低温側温度が、260 - 430°Cに相当する硫黄圧の時、Kの単一相が得られた。粉末X線ピーク(図 12a)は、六方晶系( $a=3.3341 \text{ \AA}$ ,  $c=63.714(4) \text{ \AA}$ )で指数付け可能であり、 $-h+k+l=3n$ の消滅則がある。しかし、精密な粉末X線測定を行うと、余分の小さいピークが多数観測される。

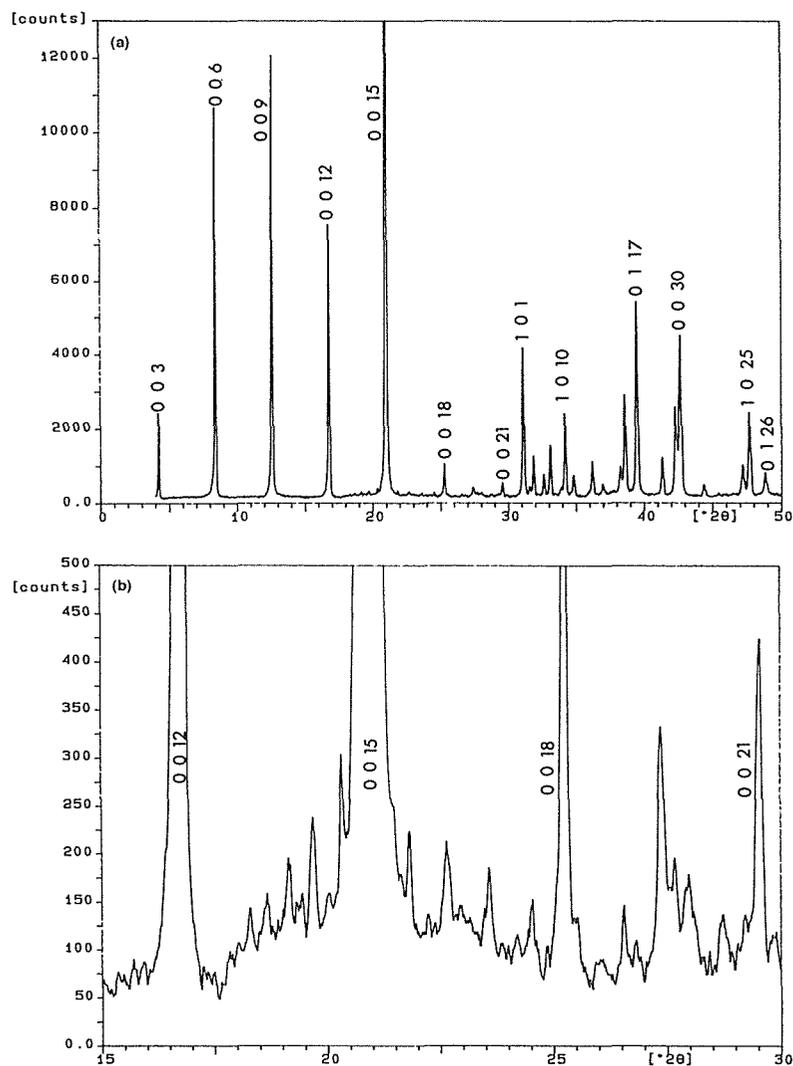


Fig. 7.12

(a): XRD of type 21R. Indices of some peaks are not given in the pattern because of lack of space. The indices of those peaks can be found in reference 3).

(b): Enlarged pattern of (a). There are many small peaks which can be indexed with the unit cell of  $3a \times 3a \times c$ .

図 12(b)は、これら余分の小さいピークを見やすくするために、図 12(a)を拡大した。これらのピークは、不純物によるピークでもなければ、隣接相によるピークでもない。 $3a \times 3a \times c$ の超格子を仮定すれば、説明可能になる。事実、電子線回折では、粉末X線回折結果と一致する強い回折点に加えて、 $3a \times 3a$ の弱い回折点が見える(図 13)。詳細は、引用文献 3)。

7.3.5 F、1、L相：Fの単一相らしき試料は、既に合成し、粉末X線ピークの指数付けも可能である。しかし、電子線回折結果と矛盾する点があり、現在、検討中である。1とLの単一相の合成は難しく、未だ、成功していない。不安定相の可能性がある。これらの未知化合物を表 1 に示す。表中のnは、整数を表す。

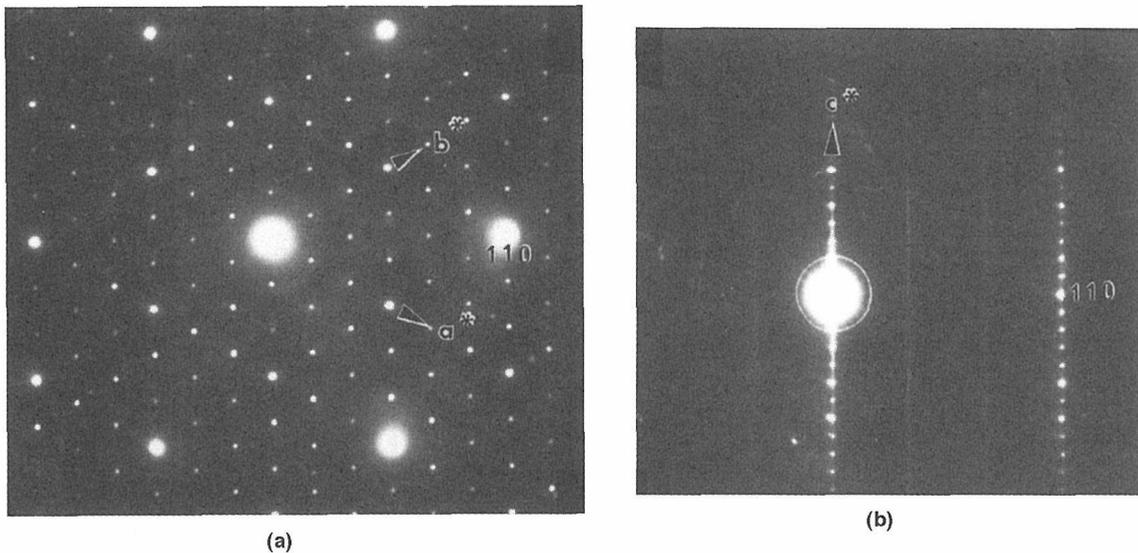


Fig. 7.13

ED of type 21R

The diffraction spots were indexed with the subcell

Table 7.1 Chemical compositions of the unknown sulfides and the lattice parameters in hexagonal setting

名称	構造	化学組成	a(Å)	c(Å)
F			a=3.3	c=14.8 x n
H	6 H	BaNb <sub>5.67</sub> S <sub>10.8</sub>	a=3.3363(2),	c=17.680(2)
G	3 3 R	BaNb <sub>5.33</sub> S <sub>11.0</sub>	a=3.3339(2),	c=100.450(7)
I			a=3.3	c=26.7 x n
J	1 2 H	BaNb <sub>3.50</sub> S <sub>7.83</sub>	a=3.3315(4)	c=36.944(4)
J	1 8 R	BaNb <sub>3.50</sub> S <sub>7.83</sub>	a=3.3333(4)	c=55.646(9)
K	2 1 R	BaNb <sub>2.85</sub> S <sub>6.23</sub>	a=3.3341(2)	c=63.714(4)
L			a=3.3	c=31 x n

7.3.6 結晶構造： H相（6 H型）の結晶構造を調べた。Hの粉末と微量の沃素を石英ガラス管に真空封入し、1200℃、3日で単結晶を育成した。結晶の粉末X線図には、余分のピークは見られないが、電子線回折では、弱い散漫な非整数

の長周期回折点が観測される。この長周期回折点を無視し、平均構造（六方晶系 a=3.3Å, c=18Å）を求めた。

用いた単結晶(0.10x0.08x0.02 mm)は、金属光沢の黒色、c面が発達した板状である。Z=1

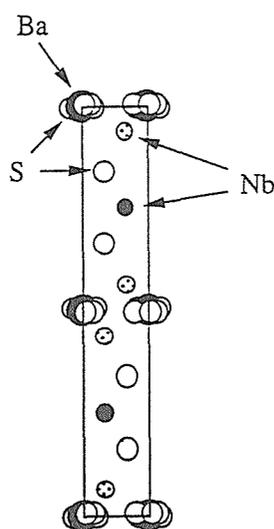


Fig. 7.14

Average structure of type 6H.

Ba atoms are indicated by large solid circles, S atoms by large open circles, Nb atoms by small solid circles, and partially occupied Nb atoms by small open circle with dots.

( $\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2.8}\text{S}_{5.4}$ )、 $\theta_{\text{max}}=35(\text{MoK}\alpha)$ 、682 反射の強度測定を行い、強度補正をし、 $I>1.5\sigma(I)$  の等価の反射を平均して得た 160 のデータを使用して、直接法プログラム SIR92、差フーリエ合成により構造を求めた。上記の化学組成よりも硫黄不足組成 ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2.8}\text{S}_{5.1}$ ) で、R 値が最小  $R=2.1$ 、 $wR=2.7\%$  になった。空間群 :  $P6_3/mmc$  (NO 194)、実験密度 :  $4.71 \text{ mg/cm}^3$  計算密度 :  $4.81 \text{ mg/cm}^3$ 。Hexagonal の c 軸に沿った原子配列は、bAbAbCaBaBaC である。A,B は 硫黄の位置。a,b は ニオブの位置。AA 間, BB 間のニオブの占有率は 1.0。AC 間, BC 間のニオブの占有率は 0.2。C は バリウムと硫黄の位置を示す。硫黄は C の位置を中心に 12 個に分裂している。C 位置のバリウムと硫黄は、ほぼ同じ位置であるが、平均構造のためである。

## まとめ

既述した方法で合成した硫化物の粉末 X 線パターンは、非常に複雑で多くのピークを与える。 $2\theta(\text{CuK}\alpha)=4-25$  度の間に約 30 本の強いピークが存在する。これらの強いピークは、層状構造の層間反射によるものと仮定すれば、7つの層状構造が共存することになる。強いピーク位置から層間距離を求め、六方晶系の c 方向の周期とし、a は、すべての構造に共通で  $a=3.3 \text{ \AA}$  と仮定すると、複雑な X 線パターンは説明可能である。もし、この仮定が正しければ、少なくとも、7つの未知硫化物を含む化合物群が存在することになる。隣接化合物を含まない単一相の合成は、困難を極めたが、5つの構造を単離した。これらの構造を Nb 含量の多い順に、Ramsdell notation にしたがって、6H, 33R, 12H, 18R, 21R と名づけた。このうち、12H と 18R 多形の関係にあることが判明した。6 H 型の結晶構造は、硫黄と  $\text{BaS}_x$  の層から成り、層間に Nb 原子が存在する。硫黄層と  $\text{BaS}_x$  層間の Nb は、部分占有である。

## 謝辞

Ba, Nb, S, C の定量分析に関して無機材質研究所の矢島祥行氏、SEM による不純物測定に関して堤正幸氏、結晶構造解析に関して佐藤晃氏、有益な議論に関して大橋晴夫氏、小野田みつ子氏に感謝します。

## References

- 1) M. Saeki and M. Onoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 64, 2923(1991)
- 2) M. Saeki, H. Nozaki, M. Onoda, J. Alloys and Compounds, 234, 178(1996)
- 3) M. Saeki and Y. Yajima, J. Alloys and Compounds, 259, 170(1997)
- 4) M. Saeki, M. Ohta, Y. Yajima, Gay-Ying YAN, Mat. Res. Bull., 36, 1205(2001)

## 第8章 Ta-Te 準結晶の構造モデルと変調構造解析の自動化

### 8.1 Ta-Te 準結晶の5次元モデル。

合金以外ではカルコゲナイドが準結晶をとる唯一の例である。これまでに合金で見出された12回対称の準結晶は準安定であったが、最近 Ta-Te で見付かった12回対称準結晶は初めての安定な12回対称準結晶といわれている。[1] この準結晶には化学組成の近い近似結晶と呼ばれる結晶相があり、[2] その構造は既に明らかとなっていることから、[3] これと局所的に類似の構造をとる、準結晶のモデルを構築した。12回対称の準結晶は5次元空間の周期構造から、3次元断面をとることで得られる事が知られている。[4] この準結晶は原子クラスターが準周期的に配列していることも高分解能電子顕微鏡写真で明らかになっている。電子顕微鏡ではクラスターの配列は分かるが、クラスター内の個々の原子までは分解能の限界で見ることができない。一方近似結晶は6回対称のクラスターが周期的に並んだ構造を持っている。また準結晶の5次元モデルから、適当なフェイゾン歪みを入れることによって、近似結晶と同じ周期構造をとる結晶モデルを得ることができることは、これまでの我々の研究で明らかになっている。[4] そこで、本研究では5次元の適当な周期構造を考え、それにフェイゾン歪みを加えたとき、近似結晶の構造が導かれるようなモデルを構築した。[5] そのような5次元のモデルは今までの他の準結晶の例からも構造解析のための初期モデルとして有望なものである。

この準結晶は一方向(c軸)に周期を持つ。これまでの電子顕微鏡による観察から、クラスターは約20 Åの直径をもつ、c軸に平行な円筒状のもので、これは近似結晶に見られるものと大きさが一致している。またクラスターは一辺が20 Åの正3角形と正4角形からなる図形の頂点にあり、その配列は12回対称の図形、Stampfli タイリング、に類似している。[4] 近似結晶に含まれるクラスターは6回対称であり、これがどこでも同じ方位をもっていて Stampfli タイリングの頂点にある場合、Stampfli タイリングは12回対称の図形であるのに、結果として得られた構造は6回対称になってしまう。このことから、クラスターには2種類あり、一方は他方から30度回転した関係にある必要がある。そのようなモデルは無限に考えられるが、ここでは最も簡単

な秩序構造を考えた。

このようなモデルはこれまでに我々が提唱してきた多次元クラスターモデルの理論によって構築できる。この理論によれば、回折図形を指数付けするのに必要なベクトルの数に等しい空間の次元が必要となる。いまの場合は5次元空間である。この空間は実際の3次元物理空間に直交する2次元補空間を有する。前者を外部空間、後者を内部空間と呼ぶ。多次元クラスターモデルではまず、クラスターの中心をあたえる2次元内部空間上の占有領域を決定する必要がある。このような占有領域は既に知られており、適当な大きさの正12角形で与えられる。また、その周囲のクラスターを構成する原子は、この中心原子の位置を与える占有領域を外部空間方向に移動したもので与えられる。図1の(b-e)に全ての準結晶の原子位置を与える占有領域を示す。この占有領域から得られる準結晶のモデルに適当なフェイゾン歪みを与え、近似結晶の構造を出すことができる。そのようにして求めた近似結晶のc軸からの投影をを図2(a)に示す。(b)はc軸の半分の領域の投影である。図で太い実線で与えられる正3角形と正方形の頂点がクラスターの中心である。これは図1(b)の中心の正12角形から生じる。その他の占有領域はその周囲の原子位置を与える。また図2(a)は実際の近似結晶の構造に一致している。

クラスターが比較的大きいことから、全ての原子位置を与える占有領域は多くの正12角形が部分的に重なった図形になる。しかしそれぞれの大きな占有領域の縁には、図1(a)に示す矢車状に一部が切り取られたような占有領域がある。これはクラスターの第1から第4近接原子がそれぞれ6個しか無いことによる。これがクラスターの対称性を6回対称にしている。一方ここに正12角形を置くとこれが12個になってしまい、近似結晶に存在するクラスターを得ることが出来ない。また、矢車状の占有領域には2種類あり、一方が他方から30度回転した方位をとっている。この2種類の占有領域が等しい数あることで2種類の6回対称クラスターの数が同じであることが保証される。実際近似結晶の構造はそうになっており、図2(a)の太い実線で結ばれた正方形の辺の両端のクラスターは方位が異なっているのが分かる。

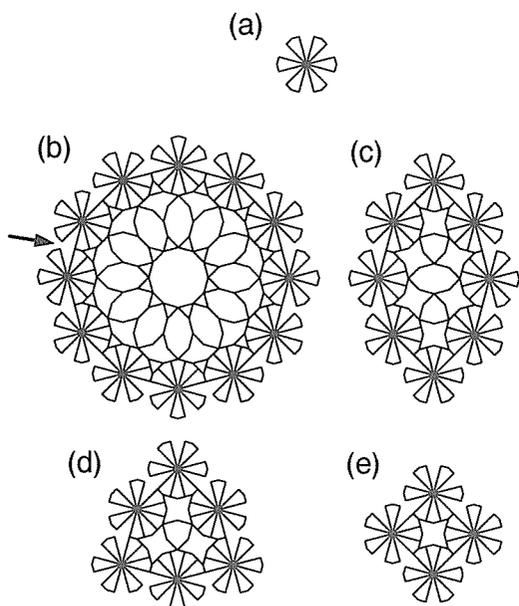
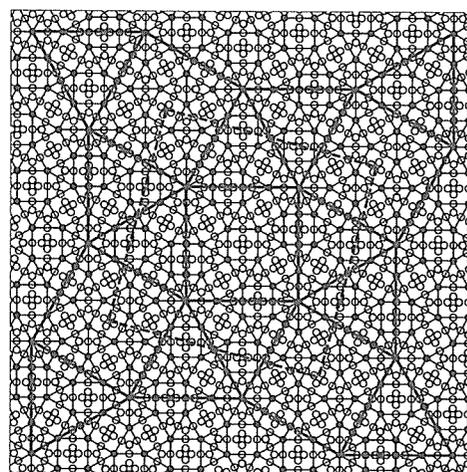


図 1: Occupation domains which generate atom positions in the dodecagonal Ta-Te quasicrystal model.

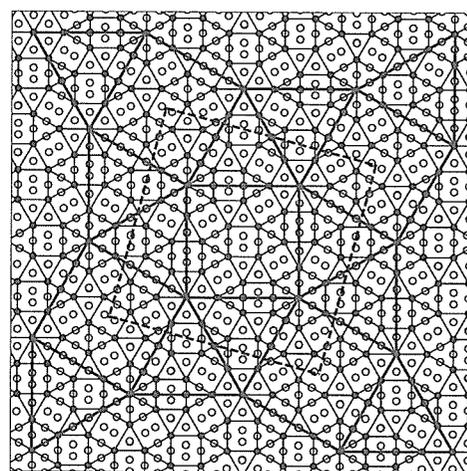
また図 1 で与えられる 5 次元の構造モデルから準結晶の回折強度の正確な計算が可能である。このモデルから計算した 1 2 回軸 (c 軸) に垂直な 2 つの回折面の強度分布を図 3 に示す。これは単結晶 x 線回折の precession 写真に酷似しており、[2,3] このモデルが構造解析の初期モデルとして使えることを示している。Ta-Te 準結晶の構造精密化のための最小 2 乗法のプログラムは開発済であるが、現在この単結晶の作成に成功しているのはドイツのグループだけであり、構造精密化は行えなかった。

## 8.2 変調構造解析の自動化

硫化物には変調構造や、特に複合結晶構造が多く存在することが知られている。後者は前者のより一般的な形態で、複数の変調構造が入れ子になった構造である。変調構造には現在 1、2、3 次元変調構造が知られており、そのうち 1 次元変調構造は最小 2 乗法でルーチンワークとして解かれるようになって来た。この際一番困難な作業は、超空間群の決定と、部位対称を満たす、変調波のパラメータの決定である。前者については通常の結晶にたいする International Tables のような、空間群とその消滅則を書いた表が、超空間群に対しては無いことが原因の一つである。そのため、4,5,6 次元超空間群の



(a)



(b)

図 2: The approximant structure obtained from the occupation domains in Fig. 1 by introducing the phason strain. Projections along the c axis within (a)  $0 \leq z \leq 1$  and (b)  $0 \leq z \leq 1/2$

示す消滅則を計算し我々がこの表を Web で公開したことにより、この問題の大部分は解消されたと思われる。後者を支援するソフトは書かれていたが、専用の記号処理言語で書かれていたため、その結果に基づいて、構造精密化のための最小 2 乗法のプログラムの入力データを手作業で行わなくてはならなかった。そこでその部分の数値計算言語による計算法を考案した。[6]

これは群論における投影演算子法を応用したものであるが、対象となる群は通常の空間群ではなく、超空間群であるところが、新規なことである。平均構造の単位胞の特殊位置に原子が存在し、それ

includegraphics[width==7.0cm]fig3.eps

図 3: Diffraction patterns normal to the 12-fold axis given by the model. (a) zero layer ( $l = 0$ ), (b) first layer ( $l = 1$ ).

に変調波が加わった変調構造では、その原子に許される変調波に対称性による制約が加わる。通常の結晶では特殊点では、 $x, y, z$  座標のどれかが特別の値に固定されるあるいは、2、3の座標が互いに相関があり、全ての場合について、International Tables に表として与えられている。また異方的温度因子の成分にも相関が出て来ることはよく知られている。変調構造に対してもそのような表を計算することも可能であるが、制約条件は多様であり特に異方的温度因子に関する制約条件は、複雑で表が膨大なものになってしまう。

そこで、最小 2 乗法のプログラムの中で、与えられた超空間群の情報と、平均構造の座標のデータから、それが特殊点であるかどうかを判定し、可能な制約条件を計算するソフトを開発した。これによって後者の問題は解決し、可能なパラメータを最小 2 乗法のプログラム中で発生し構造精密化を自動化することが可能となった。以下にその計算法の概略を記す。

#### ・射影演算子法

占有確率や等方的温度因子のようなスカラー量に対しては波の変換則のみを考えればよい。最初にこれを考える。平均構造の特殊点にある原子の変調波は超空間群の対称性により、制約を受ける。特殊点では、部位対称群 (site symmetry group) のもとで、変調波が不変でなければならない。可能な変調波を求めることは部位対称群の恒等表現の基底を求めることに帰着し、これには射影演算子法を用いることが出来る。まず各原子の部位対称群を計算する。これは平均構造の座標から計算出来る。これは平均構造の特殊点の部位対称群と変調構造の超空間群の部位対称群に 1 対 1 対応があるためである。異なるのは群 (あるいは対称操作) の表現の基底である。空間群ではこれは占有率や、 $x, y, z$  座標そのものであるのたいし、超空間群ではこれらに対応するのはそれらの波である。

以下では簡単のため 1 次元変調構造に対するス

カラー量 (占有率等) の波を考える。この場合超空間群に含まれる対称操作の回転部分は、変調波の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  をそれ自身に変換するかあるいは  $-\mathbf{k}$  に変換するものに限られる。前者を  $\mathbf{k}$  群、これに後者を含めたものを  $\mathbf{k}'$  群ということにする。

これらの群の表現の基底として  $\sin(2\pi x_4)$  と  $\cos(2\pi x_4)$  をとることが出来る。この表現が恒等表現を含むとき、その基底は可能な変調関数を与える。計算にはこれらの代わりに複素関数  $\exp(2\pi i x_4)$  と  $\exp(-2\pi i x_4)$  をとることが出来る。後者に対する射影演算子が分かれば前者の射影演算子は簡単に計算できる。前者を  $P$  後者を  $Q$ 、また

$$U = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix}$$

とすると、 $P = UQU^{-1}$  が成り立つからである。

超空間群の対称操作で変調波の位相は 4 次元座標の第 4 成分  $x_4$  に対応し、これは  $\mathbf{k}$  群の回転操作で、不変であり、 $\mathbf{k}$  を  $-\mathbf{k}$  に変換する対称操作では符号を反転する。ここで超空間群の対称操作の並進ベクトルの第 4 成分が重要な役割を演ずる。並進ベクトルの第 4 成分を  $\tau_4$  と書くと  $\mathbf{k}$  群の対称操作で  $\exp(2\pi i x_4)$  および  $\exp(-2\pi i x_4)$  は  $\exp(2\pi i(x_4 - \tau_4))$ , および  $\exp(-2\pi i(x_4 - \tau_4))$  に変換される。一方  $\mathbf{k}$  を  $-\mathbf{k}$  に変換する対称操作ではこれらは  $\exp(-2\pi i(x_4 - \tau_4))$ ,  $\exp(2\pi i(x_4 - \tau_4))$  に変換される。したがってこれらを基底にした群の  $2 \times 2$  行列表現は対角行列か反対角行列になる。すなわち

$$\begin{pmatrix} \exp(-2\pi i \tau_4) & 0 \\ 0 & \exp(2\pi i \tau_4) \end{pmatrix}$$

あるいは

$$\begin{pmatrix} 0 & \exp(2\pi i \tau_4) \\ \exp(-2\pi i \tau_4) & 0 \end{pmatrix}$$

がえられる。この行列は変数を含んでいないので数値計算出来る。 $\mathbf{k}'$  群を  $G$ 、その対称操作を  $\{R|\tau\}$  で、またこれに対する表現行列を  $S(\{R|\tau\})$  と書くとき、射影演算子  $Q$  は次式で与えられる。

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{\{R|\tau\} \in G} S(\{R|\tau\})$$

ここで  $N$  は群  $G$  の対称操作の数である。 $Q$  は  $a, b$  を複素数、 $a^*, b^*$  をその共役複素数とす

るとき、 $\begin{pmatrix} a & b \\ b^* & a^* \end{pmatrix}$  の形に書けるので、 $Q = \begin{pmatrix} \text{Re}(a+b) & -\text{Im}(a-b) \\ \text{Im}(a+b) & \text{Re}(a-b) \end{pmatrix}$  となる。すなわち上半分の計算で済むことになる。

cosine 波を  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  sine 波を  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  の行列であらわすとき、 $P$  をこれらに施すと可能な変調波が得られる。結果として得られたものが、 $\begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$  であるときは ( $c, d$  は実数) 可能な波として

$$c \cos(2\pi x_4) + d \sin(2\pi x_4)$$

があることを表す。特別な場合として部位対称群が  $k$  群となる場合がある。そのとき  $b$  は零になり、一般に cosine 波が許されれば sine 波も許されるかあるいは両方とも許されない。

ここでは基本波を考えたが、2 次の高調波に対しては基底を  $\sin(4\pi x_4)$  および  $\cos(4\pi x_4)$  にとって同様の計算を行う。 $\tau_4$  は一般に  $0, 1/2, 1/3$  等の簡単な有理数であるが、これは超空間群によって異なり、このため超空間群によって許される変調波が異なる。

これまでは最も簡単なスカラー量にたいする可能な波を考えた。計算の対称となる物理量は、座標、占有確率および、温度因子である。座標は回転操作に対してベクトルの変換則に従う。また占有確率および等方的温度因子は、スカラー量の変換則、また異方的温度因子は、2 階の対称テンソルの変換則に従うことは良く知られている。次に変位の波の場合を考える。この場合は  $x, y, z$  座標の sine 波 cosine 波があるので、群の表現の基底が 6 個となり、表現行列は  $6 \times 6$  行列となる。また  $x, y, z$  はベクトルの変換則に従って変換されることがスカラーの場合と異なる。同様に異方的温度因子の場合は、 $18 \times 18$  行の行列になる。さらに、2 次元変調の場合は表現が多次元になる。スカラーに対しては、行列の次数はいわゆる  $k$  star の次数となる。これを  $n$  とするそのとき座標に対する表現は  $3n \times 3n$  となり、異方的温度因子に対する表現は、 $9n \times 9n$  になる。(ここで述べた 1 次元変調構造の場合は高々  $n = 2$  である。) これらの表現行列はブロック構造になり、特殊な形をとるが、複雑であるので、詳細は文献に委ねたい。[6]

このようにして数値計算で変調波に対する制約条件を求めることが出来るので、これを以前に開発した変調構造解析プログラム REMOS に組み込んだ。これによって変調構造の精密化に要する時間を飛躍的に減少させることが出来る。このプログラムを REMOS 2 k として公開する予定である。

#### 参考文献

- [1] F. Krumeich, M. Conrad, and B. Harbrecht, ICEM 13-Paris 751 (1994).
- [2] M. Conrad and B. Harbrecht, in *Aperiodic '97* (World Scientific, Singapore, 1998), p.199
- [3] M. Conrad, Ph.D. thesis, Univ. Dortmund, Aachen, 1997.
- [4] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr.* **A52**, 509 (1996).
- [5] A. Yamamoto, IUCr '99, Glasgow, UK, (1999.8.13)
- [6] A. Yamamoto, *Ferroelectrics*, 250 (2001) 139-142.

## 第9章 カルコゲナイドにおける超イオン伝導性をどうとらえるか

### 9.1 要約

カルコゲナイド超イオン伝導体における超イオン伝導の原因を調べる目的で、銀系超イオン伝導体に着目し、高速可動イオン間の二重共鳴核磁気共鳴の実験をおこなった。イオンの運動がランダムでなおかつ十分に速い時、カチオン間の相互作用が取り除かれるので、動いているイオン間の異核二重共鳴信号は観測できないはずである。しかしながら、 $0.1\sim 1\text{Sm}^{-1}$ の高速イオン伝導体である  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  について  $^{109}\text{Ag}\text{-}^{107}\text{Ag}$  二重共鳴信号が実際に観測された。このことは、この固体電解質中でのカチオンの運動は相関しており、ある種の化学結合を含む何らかの束縛がカチオン間に残ったまま、イオンが高速運動をしていることを意味している。

### 9.2 緒言

固体中のイオン伝導の研究は19世紀の終わりに始まった [1, 2]。1914年には $\alpha\text{-AgI}$ について大きくて重い銀イオンが500K付近の温度では $10^2\text{Sm}^{-1}$ 以上のイオン伝導となり、液体と同様(むしろ場合によっては液体より速い)であることが発見された[3]。イオン伝導度が $0.1\text{Sm}^{-1}$ を越えた時これらの物質はイオン伝導体と呼ばれるが、未だにその本質については議論の対象となっている。

一方で近年は固体電解質を用いたリチウム二次電池の研究が盛んになってきている。しかしながら、室温におけるイオン伝導度の $0.1\text{Sm}^{-1}$ は必要な電流値を得るのに十分とは言えない[4, 5]。それゆえ実用的に十分なイオン伝導性をもつリチウムイオン伝導体を効率的に開発するのに超イオン伝導と通常のイオン伝導の本質的な差をできる限り詳細に調べることが重要である。

超イオン伝導体についてはその低い Haven ratio から、通常のイオン伝導体におけるランダムウォークプロセス(Fig. 1a)は相応しくないので、1966年に横田によりキャタピラーメカニズム(Fig. 1b)が提唱された[6]。その後他にもいくつかのイオンの集团的運動モデルが提唱され、例えばイオンペアモデル[7]、クラスターモデル[8]の他にも多数あ

る[9-11]。しかしながら、イオンの集団運動を直接的に観測する手段が非常に限られているため、実験的にどのモデルが相応しいかを証明するのは難しい[12, 13]。

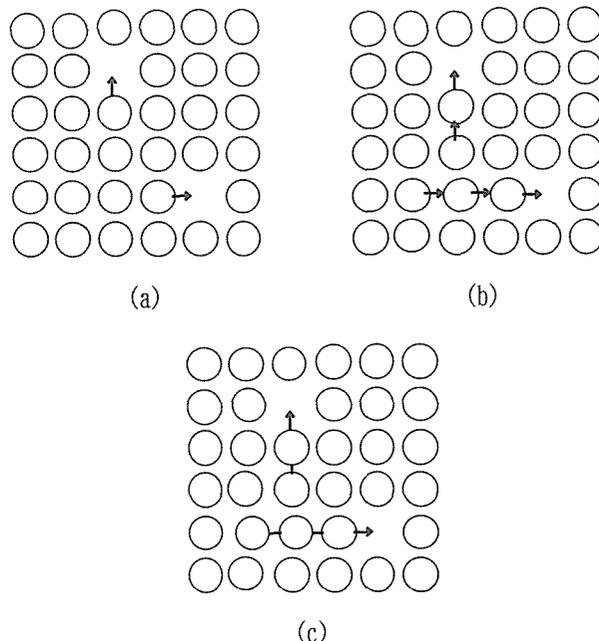


Fig. 1 Models of ion conductive motion. (a) random walk by way of vacancies, (b) caterpillar mechanism, and (c) collective motion with inter-cationic restraints such as chemical bonds.

NMR について言えば、通常の単共鳴 NMR 測定はイオンの運動について一定の情報を与えることができる。そして超イオン伝導体や通常のイオン伝導体についての原子レベルでのイオンの運動を調べるための多くの研究がなされてきた。通常のイオン伝導体については極めて単純なモデルである空孔を通して行なうランダムウォーク過程によって説明されてきたのに対し[14-17]、超イオン伝導体の場合は、カチオンの集団運動が示唆され、特に1次元系の超イオン伝導体の場合はそれが顕著である[13]。

銀系超イオン伝導体の場合、銀の原子核の極めて小さい磁気回転比 ( $\gamma$ ) のために、双極子相互作用によりスピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) が支配されている場合、 $T_1$  が 1000s のオーダーとなることが予測される[18, 19]。しかしながら、多くの銀系超イオン伝導体の銀核の  $T_1$  極小は 100ms のオーダー

であることが実際に観測されている[18-22]。 $\beta$ - $\text{Ag}_3\text{SBr}$ [18]や $\text{AgI-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ガラス系[22]については高温極限で  $T_1^{-1}$  が共鳴周波数の2乗に比例している為、ケミカルシフトの異方性の揺らぎやイオンのサイト交換によるケミカルシフトの揺らぎなどのケミカルシフトの揺らぎが短い  $T_1$  値の原因として適当である。

その一方で $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ について $T_1^{-1}$ は高温極限で共鳴周波数に依存しないので、緩和機構としてはスカラー結合の揺らぎの方がありそうである。ここで、双極子結合が空間を通した核スピン間の直接的な相互作用であるのに対し、スカラー結合は電子密度の重なりを通してスピンの間接的に結合していることに注意する必要がある。銀核のスピン スピン緩和時間 ( $T_2$ ) について言えば、ランダムウォークプロセスでイオンが動いている場合、高温極限ではカチオン間の相互作用が残されていないはずなので、 $T_2$ は $T_1$ に一致することになる[14-17]。これに対し、 $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  は他の化合物と同様に  $T_1$  の実測値は  $T_2$  と2桁違うことが観測された[23-25]。実際  $T_2$  の値である 10ms は  $T_1$  の値である 1s と 100 倍の差がある[20, Fig. 2]。

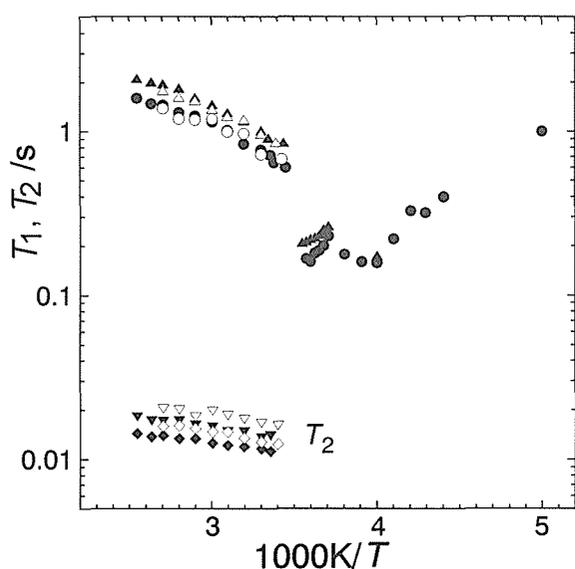


Fig. 2 Temperature dependence of the  $T_1$  and  $T_2$  of  $^{109}\text{Ag}$  and  $^{107}\text{Ag}$ .  $T_1$ :  $\triangle$ ,  $^{107}\text{Ag}$  at 7.05T;  $\blacktriangle$ ,  $^{107}\text{Ag}$  at 9.39T;  $\circ$ ,  $^{109}\text{Ag}$  at 7.05T;  $\bullet$ ,  $^{109}\text{Ag}$  at 9.39T.  $T_2$ :  $\nabla$ ,  $^{107}\text{Ag}$  at 7.05T;  $\blacktriangledown$ ,  $^{107}\text{Ag}$  at 9.39T;  $\diamond$ ,  $^{109}\text{Ag}$  at 7.05T;  $\blacklozenge$ ,  $^{109}\text{Ag}$  at 9.39T.

二重共鳴 NMR 法は主に物質の静的構造を研究するのに使われてきたが、この方法は超イオン伝

導体におけるイオンの運動を研究するのに魅力的な方法に違い無い。なぜなら、この方法はイオン伝導そのものよりもイオンの相対的な運動を観測するのに向いていると想像されるからである。すなわち、通常の NMR 法を含む他の方法と比較して、二重共鳴法は一体問題と多体問題（二体問題）を区別できるだろうからである。可動イオンについての同元素異核間相互作用は運動によってそれほど影響を受けていないと思われるので、イオン伝導の低い通常のイオン伝導体については二重共鳴信号は容易に観測できるが[26, 27]、高温極限では速いランダムウォークの影響で核間の相互作用は破壊され、二重共鳴信号は観測不可能となるであろう。超イオン伝導体の場合、高温極限においてすらカチオン間の相対的な運動が遅いと思われるので、カチオン間の異核種二重共鳴信号が観測可能であろう。そこで超イオン伝導体におけるカチオン間相互作用が実際に観測可能であるかどうかを調べる目的で、 $^{109}\text{Ag}$ - $^{107}\text{Ag}$  二重共鳴 NMR 測定に初めて挑戦した。ここで、試料としては室温で十分に高いイオン伝導度  $0.1\sim 1\text{Sm}^{-1}$  を示す  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  を選んだ。この研究では、dipolar-dephasing difference 法を用いて二重共鳴法を測定した[28, 29]。この方法は本質的には SEDOR 二重共鳴法と同じであり[30, 31]、粉末試料を回転させないで行なう場合、その差スペクトルは異核双極子相互作用だけでなく異核スカラー結合も反映する。このようにして、非常に速く動くイオン間の残存相互作用を観測することが可能になるであろう。

### 9. 3 実験方法

$\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  の粉末試料は石英ガラスに natural abundance の原材料 Ga, Se 及び  $\text{Ag}_2\text{Se}$  の混合物を封管し、加熱することにより行なった[32]。

固体二重共鳴 NMR の測定は、Bruker 社の MSL-400 に第 3 の周波数を発生できるように改造を加えたものを用いておこなった[33]。主磁場は 9.4T であり、 $^{109}\text{Ag}$  ( $I=1/2$ , 48%) と  $^{107}\text{Ag}$  ( $I=1/2$ , 52%) の共鳴周波数はそれぞれ 18.6 及び 16.2 MHz である。この 2 つの周波数は  $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  の二重共鳴の場合と同じように周波数が近すぎるので[34]、他の典型的な二重共鳴の実験の場合とは異なっ

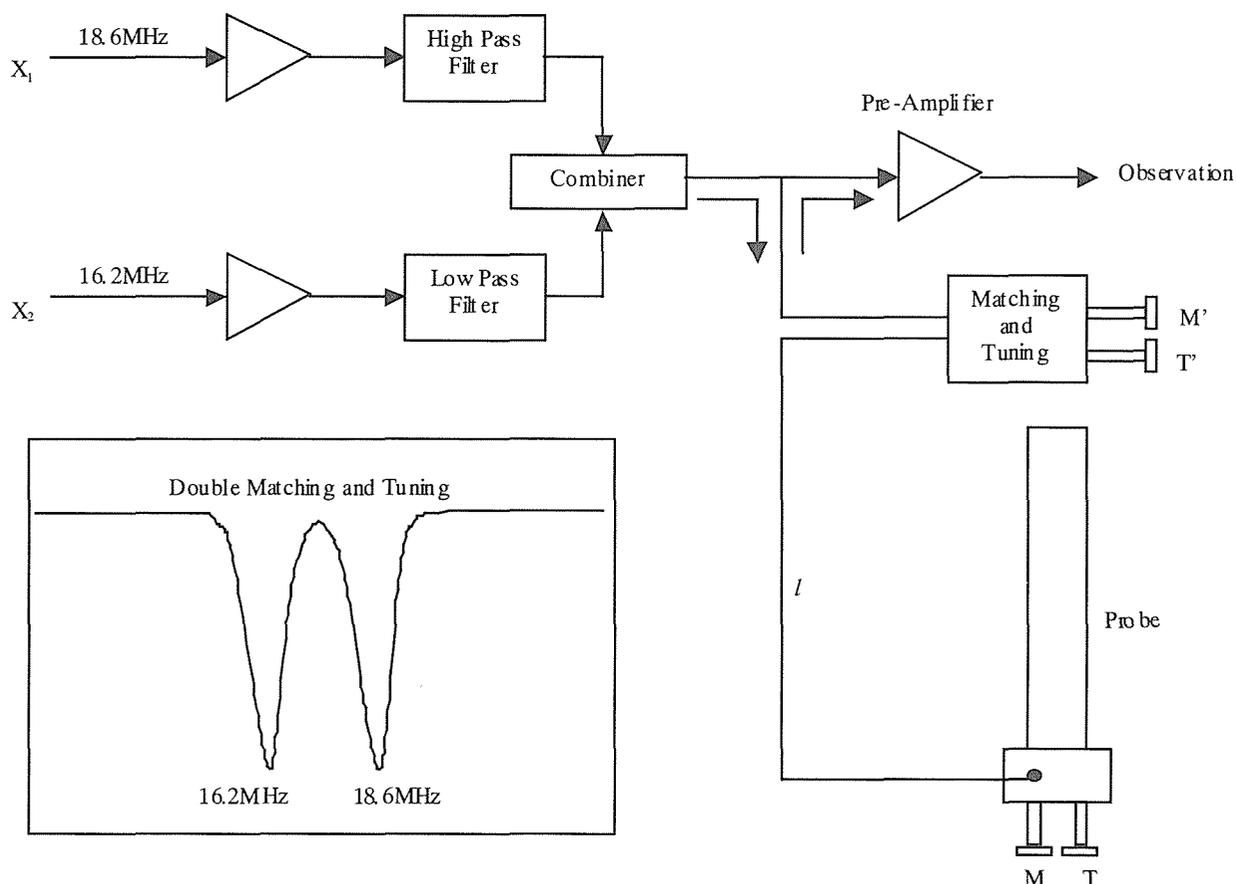


Fig. 3 Block diagram of the experimental arrangement for the  $^{109}\text{Ag}$ - $^{107}\text{Ag}$  double-resonance NMR measurement. Here,  $l$  has to be of the appropriate length,  $M$  and  $M'$  are for matching, and  $T$  and  $T'$  are for tuning. The insert shows a schematic of the resulting double-tuning of the solenoid coil.

た共鳴回路を用いている。ここで通常の1つの周波数のチューニングを2つの周波数に分けて対照的に2つの周波数でプローブのチューニングがとれるようにするために、2つの可変コンデンサーを組み合わせた電気回路を作成し、プローブとプリアンプの間には適当な長さのケーブルを繋げた(Fig. 3)。さらに2つの周波数の間の相互干渉を防ぐために、高周波数用フィルターと低周波数用フィルターも繋いだ。

dipolar-dephasing difference と呼ばれるパルス系列は  $I$  核(ここでは  $^{109}\text{Ag}$ ) のエコーについて  $S$  核(ここでは  $^{107}\text{Ag}$ ) に電磁波を照射した場合としない場合の差を測定するようになっている [28, 29]。  $S$  核をデカップリングした場合としない場合に望まれる効果は、周波数のオフセットリストを用いて  $^{107}\text{Ag}$  に対応する第3のチャンネルの周波数を切り替えることによりおこなった。しばしば起こりやすい不正確な位相まわしが原因で起きる偽の信号の観測が起きていないかどうかをチ

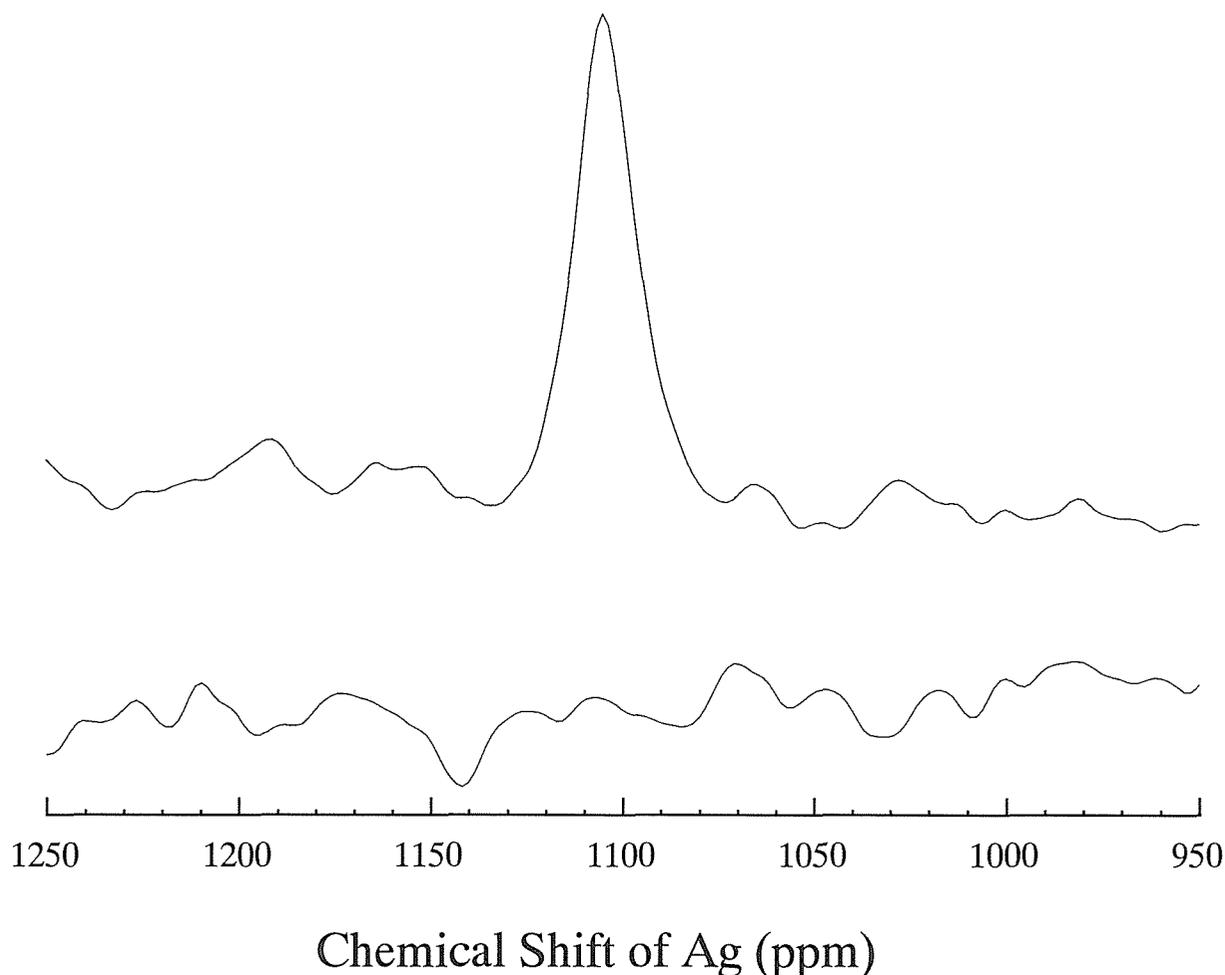
ェックするために、 $^{107}\text{Ag}$  に対して off-resonance の周波数のみを照射して実験をおこなった場合は差スペクトルは確かに観測できないことを確かめた[28, 29]。

周波数のオフセットは 1MHz とし、 $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -acquisition 系列におけるスピン エコーの間隔時間の  $\tau$  の値は  $T_2$  の半分の時間の 6ms にして測定した。また、acquisition time は 8.704ms、sweep width は 29.4kHz とした。S/N 比を改善するために、80,000 回の積算を 3 s 間隔( $\sim 4T_1$ )でおこなった。FID に対する data point は 512 とし、フーリエ変換に際してはベースラインを 16k まで増やしておこなった。また、室温における通常スペクトルの半値幅は 200Hz であるが、大幅な S/N 比の改善をする為にフーリエ変換に際して用いる指数関数も同様の大きさの 200Hz とした。なお、二重共鳴信号のケミカルシフトの温度変化は室温から 370K の範囲で測定した。

#### 9. 4 実験および考察

実際に超イオン伝導体  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  の室温相についての  $^{109}\text{Ag}\{^{107}\text{Ag}\}$  二重共鳴信号が観測できた

(Fig. 4)。(期待されたように参照実験は偽の信号を示さなかった。) この最も大きな信号のみが再現性を示す。

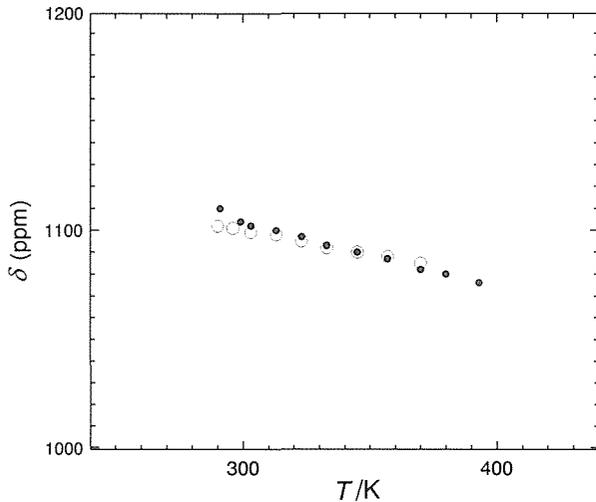


**Fig. 4.**  $^{109}\text{Ag}\{^{107}\text{Ag}\}$  double-resonance signal of a super-ionic conductor,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ , using the dipolar-dephasing difference technique (upper) and the result of the corresponding null experiment (lower).

二重共鳴信号について得られたケミカルシフトの温度依存性は通常測定の結果と同じ値を示した (Fig. 5)。銀のケミカルシフトが化学的な環境の変化に極めて依存しやすい[35, Table 1]ことを考えると、観測された極めて弱いシグナルは不純物によるものでも、構造的な欠陥にトラップされたものでもあり得ない。

$^{109}\text{Ag}\{^{107}\text{Ag}\}$ 二重共鳴信号が観測されたということは、 $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  の超イオン伝導相において  $^{109}\text{Ag}$  核と  $^{107}\text{Ag}$  核の間の何らかの相互作用 (双極子、スカラーまたはその両方) が残されていることを意味する。ランダムに動くイオン間に残された統計的に小さな部分が観測されることがあり得るかもしれない。しかしながら、高温極限で

は銀イオンの並進運動は  $T_1$  極小における  $10^9\text{s}$  のオーダーより速い[20, 21]ので、短距離における異核の双極子相互作用やスカラー相互作用はエコーの時間間隔 ( $2\tau=12\text{ms}$ ) の間に著しく小さくなっているに違い無い。それゆえ、Fig. 1a に示されているようにイオンの運動がランダムウォークであるなら、相互作用は残っているはずがない。さらに、銀系については核の双極子が小さいために溶液系におけるプロトンについて観測されるような長距離の双極子効果は重要とはなりえない。長距離のスカラー効果はイオンが動いている場合存在しえないので、この物質におけるイオンの運動はよって本質的にランダムウォークではありえない。



**Fig. 5** Temperature dependences of the chemical shift of the  $^{109}\text{Ag}\{^{107}\text{Ag}\}$  double-resonance signal (○) and of the  $^{109}\text{Ag}$  single frequency signal (●) of the super-ionic conductor,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ .

**Table 1:**  $^{109}\text{Ag}$  NMR Chemical Shifts,  $\delta$  (ppm)

Compound	$\delta$ (ppm)	Compound	$\delta$ (ppm)
$\text{Ag}_7\text{NbS}_6$	1282 *	$\text{KAg}_4\text{I}_5$	810
$\text{Ag}_7\text{TaS}_6$	1287 *	$\text{RbAg}_4\text{I}_5$	790
$\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$	1105 *	$\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$	580
$\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$	1056 *	AgI-doped glasses	400 - 630
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$	1040 *	AgI-alkylammonium	800
AgF (solid)	-110	AgF (solution)	430
AgCl (solid)	370	AgCl (solution)	495
AgBr (solid)	350	AgBr (solution)	585
AgI (solid)	710	AgI (solution)	790

\*, our data

残された相関は恐らく高温極限においても  $T_1$  が  $T_2$  より長いことの原因となっており、このことは  $T_1$  極小の高温側においても共鳴線の先鋭化が完了していないことを意味する。もしこれがリチウム系のイオン伝導体だったら  $^7\text{Li}$  や  $^6\text{Li}$  の双極子は大きいので残余相関は双極子相互作用でもあり得た。しかしながら、銀系に関しては、双極子モーメントが非常に小さいので、双極子相互作用は非常に小さいに違いない。上に記述したように、この相において  $T_1$  を支配する緩和機構は例えば Ag–Ag または Ag–Se–Ag 結合を含めた直接また

は間接的な化学結合の交換による第 1 種のスカラー緩和であろうと指摘した[20, 21]が、やはりここでも、その相互作用はそのような化学結合を通じた相互さようであると考えられる。ここで Se は動くことができないので、Ag–Se–Ag としてできる間接的な銀間の化学結合は、残された相関としてふさわしくない。それに対し、 $\text{Ag}^+ \text{Ag}^+$  のような直接的な銀間結合は一見ありそうもないように思われるが、そのような結合は銀イオンの電子状態が理想的な  $d^{10}$  状態でなく[21, 35]、銀イオンをとりかこむ Se 原子により歪められた状態であれば、十分ありうることである。実際に、銀の二核クラスター化合物ではこのような銀間の直接化学結合は観測されており[36]、分子軌道計算も銀核について電子密度の重なりを示している[37]。よって、より適切なモデルとして Fig. 1c の方が Fig. 1b よりふさわしい。

## 9. 5 結論

通常の実験からは、イオンの並進運動は総体としては 20MHz より速いことがわかっている[20, 21]。その一方で、二重共鳴信号が観測できたことから、銀イオンの他の銀イオンに対する相対的な運動は、 $^{109}\text{Ag}$  と  $^{107}\text{Ag}$  の測定周波数の差である 2MHz より遅いに違いない[19-21]。そしてこの原因はカルコゲナイドによって誘起される  $\text{Ag}^+$  間の化学結合にあると考えられる[38]。

## 9. 6 今後の展望

二重共鳴信号の観測結果にも関わらず、その核スピン間の相関の本質についてはまだよくわからない部分がある。しかしながら、様々なエコー時間を変化させることにより、交換結合の強さを見積もることは可能であり、マジックアングルスピニングとの組み合わせにより、より詳細が明らかになるであろう。また、リチウム系カルコゲナイドについても同様の研究が期待される。

## References

- [1] E. Warburg, F. Togetmeier, Wiedeman Ann. Phys. 32 (1888) 455.
- [2] W. Nernst, Z. Electrochem. 6 (1899) 41.
- [3] C. Tubandt, E. Lorenz, Z. Phys. Chem. 87 (1914) 513.

- [4] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 189.
- [5] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 877.
- [6] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21 (1966) 420.
- [7] J. C. Wang, M. Gaffari, S.-I. Choi, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 772.
- [8] F. Boucher, M. Evain, R. Brec, *J. Solid State Chem.* 107 (1993) 332.
- [9] K. Funke, I. Riess, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 140 (1984) 217.
- [10] W. van Gool, P. H. Bottelberghs, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 59.
- [11] M. Onoda, H. Wada, M. Tansho, M. Ishii, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 515.
- [12] H. U. Beyeler, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1557.
- [13] E. Schweickert, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, P. M. Richards, R. M. Biefeld, *Solid State Ionics* 9&10 (1983) 1317.
- [14] B. A. Huberman, J. B. Boyce, *Solid State Commun.* 25 (1978) 759.
- [15] D. M. Follstaedt, R. M. Biefeld, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 5928.
- [16] K. Kitahama, Y. Furukawa, S. Kawai, O. Nakamura, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 335.
- [17] M. Tansho, Y. Furukawa, D. Nakamura, R. Ikeda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992) 550.
- [18] H. Huber, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 1441.
- [19] S. H. Chung, K. R. Jeffrey, J. R. Stevens, L. Börjesson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6154.
- [20] M. Tansho, H. Wada, M. Ishii, Y. Onoda, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 155.
- [21] M. Tansho, H. Wada, M. Ishii, Y. Onoda, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5047.
- [22] N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Nakamura, T. Erata, "The 25th Symposium on Solid State Ionics in Japan," *Extended Abstracts*, 1C1, p.51, 1999, Sapporo.
- [23] H. Huber, *Dissertation*, University of Zürich, 1986.
- [24] J. Roos, D. Brinkmann, M. Mali, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 710.
- [25] A. Pradel, M. Ribes, M. Maurin, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 762.
- [26] A. T.-W. Yap, H. Förster, S. R. Elliot, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3946.
- [27] B. Gee, H. Eckert, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3705.
- [28] E. R. H. van Eck, R. Janssen, W. E. J. R. Maas, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 428.
- [29] C. A. Fyfe, K. T. Mueller, H. Grondey, K. C. Wong-Moon, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13484.
- [30] D. E. Kaplan, E. L. Hahn, *J. Phys. Radium* 19 (1958) 821.
- [31] C. D. Makowka, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5663.
- [32] J.-P. Deloume, M. Roubin, *C. R. Acad. Sci. Sér. C* 283 (1976) 747.
- [33] C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey, K. T. Mueller, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8707.
- [34] R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 506.
- [35] K. Endo, K. Yamamoto, K. Matsushita, K. Deguchi, K. Kanda, H. Nakatsuji, *J. Magn. Reson.* 65 (1985) 268.
- [36] S. S. D. Brown, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, M. Murray, I. D. Salter, V. "Sik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 53.
- [37] Y. Kowada, Y. Yamada, M. Tatsumisago, T. Minami, H. Adachi, "12th International Conference on Solid State Ionics," *Extended Abstracts*, F-12, p.456, 1999, Halkidiki, Greece.
- [38] M. Tansho, C. A. Fyfe, H. Grondey, T. Markus, H. Wada, *Solid State Ionics* 132 (2000) 87.

## 第 10 章 残された問題と将来展望

銅族複合カルコゲナイドの最も主要な課題は可動イオンを中心としたイオン導電体の合成構造および物性に関する研究であり、前グループの複合銀硫化物の研究と密接な繋がりをもつ提案であった。そのひとつは超イオン導電体として知られる三元ないしは四元系のアーjayロダイト族カルコゲナイドである。ゲルマニウムを含むものでは銅系にも銀系にも同一組成比の相が出現する。このような銀銅両系の相関係や結晶構造ならびに物性の違いを検証してアーjayロダイト全般の結晶化学的本質を解明することが重要な問題と思われた。一連の研究を通じて銀や銅を含むアーjayロダイトは室温前後 100 度以内で構造相転移することが明らかになった。付随する可動イオンの凍結と関連して結晶は複雑な双晶となり単結晶構造解析は極めて困難となる。 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  の場合には当所で開発された複合結晶や複雑な双晶用のプログラム FMLSMM が威力を発揮し解析に成功した。構造解析の観点から言えばソフットの重要性は大である。複合結晶など複雑な結晶の解析に有力な当所固有のプログラム REMOS についても将来にわたる更なる発展を期待したい。しかしながらイオン導電体の構造についてはまだ色々問題があり今後の解決に待たなければならない側面も多いことに注意したい。複合銅カルコゲナイドの合成では  $\text{Cu-Hf(Zr)-S}$ ,  $\text{Cu-Sn-S}$ ,  $\text{Cu-Ge-S}$ ,  $\text{Cu-Ge-Se}$ ,  $\text{Cu-Si-S}$ ,  $\text{Cu-Si-Se}$ ,  $\text{Cu-Gd-S}$  系の研究を行い 9 個にもおよぶ新規相を得て構造解析を行ったが、残念ながら超イオン導電体の新規化合物の創製には至らなかった。将来の課題としてより組成を限定した目的を絞った探索的研究が必要となろう。リチウム二次電池の正極材に銀ハフニウム硫化物を用いる研究は電気化学的構造化学的に基礎的分野では一応の成果を得る事ができた。応用面での期待は甚だ薄いがモデルケースとして他のカルコゲナイドの開発に期待したい。As-S-Ag 系の研究ではガラスと結晶を網羅した相図の作成と物性の研究が行われた。Ag 元素の特性と関連した物性変化の研究の進展が

期待される。MBE 法による薄膜合成では硫化銀などの配向膜が作製できる実験条件がようやく整いつつある。今後の課題として  $\text{SnS}$  や  $\text{CuS}$  の薄膜の作製と硫化物系相互の比較が重要と思われる。

関連物質として Ba-Nb-S 系物質群の研究の重要性が挙げられる。本研究では 7 つの未知硫化物の存在が明らかにされた。その粉末 X 線パターンは非平衡的にしばしば多くの相が共存した複雑な難解な模様を呈した。電顕による研究から構造は  $a=3.3\text{\AA}$  を共通とし c 軸長の異なる六方晶系格子であることが特定され精密な温度と硫黄分圧制御のもとに 5 個の単一相 6H, 33R, 12H, 18R, 21R を単離するのに成功した。しかしながらその結晶構造はいまだに完全には解明されていない。層状構造であるため単結晶が成長しにくく解析を困難にしているのがその一因である。今後は何らかの方法で単結晶を作製して四軸 X 線による構造解析を試みる事が重要であろう。高圧下における硫化物の合成はかなりの実験的な困難さを伴う。継続的な課題として基礎データの収集が必要と思われる。

イオン導電体の研究に NMR の力は絶大である。本研究では Ag-Ag 相互作用の証明として Ag-Ag 二重共鳴信号の観測に初めて成功した。しかしながら核スピン間の相関の本質についてはまだ完全には解明されていない。交換結合の強さを知るにはエコー時間を色々変えての実験が必要でありマジックアングルスピンングとの組み合わせによる詳細な検討が要請される。今後の課題として他の可動イオン Li や Cu を含んだカルコゲナイド系への NMR の同様な研究手法の展開が期待されよう。物性の面では一部の試料について赤外やラマンの観測がなされ、貴重なデータが得られている。詳細は他の出版物を参照してもらうこととし本報告書では割愛した。

将来の課題として銀や銅を含んだカルコゲナイドの合成・構造・物性に関連する更により総合的な包括的な研究が行われることを期待したい。

## 第 11 章 研究成果

### 11.1 発表論文

- M. Onoda, M. Tansho, H. Wada and M. Ishii, "Powder X-ray diffraction of low-temperature phases of  $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$ ", *Solid State Ionics*, 93, 297(1997).
- M. Onoda, H. Wada, M. Tansho and M. Ishii, "Crystal Structures of Low-Temperature Phases (Phase II) of Ionic Conductors  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  and  $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$ ", *J. Alloys and Compounds*, 262-263, 39 (1997).
- M. Onoda, H. Wada, M. Tansho and M. Ishii, "Rietveld Analysis of a Low-Temperature Phase (Phase II) of  $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$  Based on a Commensurately Modulated Structure Approach", *Ferroelectrics*, 203, 299 (1997).
- M. Isobe, J.Q.Li, Y. Matsui, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, T. Matsumoto, H. Hayakawa and E. Takayama-Muromachi, "Crystal Structure and Physical Properties of the Spin-1/2 Two Leg Ladder System,  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+d}$ ", *Physica C*, 282-287, 811 (1997).
- T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and A. W. Hewat, "Modulated Structure of the Composite Crystal  $\text{Ca}_{13.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn*, 66, 3107 (1997).
- Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto, M. Sohma, T. Tsunoda, H. Hayakawa and M. Onoda, "Preparation, characterization and intercalation of ternary chalcogenides with layered composite crystal structures formed in the Bi-Ta-S and Bi-Ta-Se systems", *Solid State Ionics*, 101-103, 9, (1997).
- M. Tansho, Y. Onoda, R. Kato, S. Kutsumizu, and S. Yano, "14N NMR Studies on an Optically Isotropic Liquid Crystalline D Phase of 4'-n-Alkyl-3'-Nitrobiphenyl-4-Carboxylic Acids (ANBC)", *Liquid Cryst.*, 24, 525 (1997).
- M. Saeki and Y. Yajima, "New barium niobium sulfides II. Preparation of  $\text{BaNb}_{2.85}\text{S}_{6.23}$  and  $\text{BaNb}_{5.33}\text{S}_{11.0}$ ", *J. Alloys and Compounds*, 259, 170 (1997).
- M. Ohta, "Effect of Small Amounts of Silver on The Electrical Properties of  $\text{As}_2\text{S}_3$  Glasses", *Phys. Stat. Sol.*, 159, 461 (1997).
- A. Yamamoto and S. Weber, "Five-dimensional superstructure model of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals", *Phys. Rev. Lett.* 78, 4430 (1997).
- A. Yamamoto, and S. Weber, "Superstructure and Color Symmetry in Quasicrystals", *Phys. Rev. Lett.* 79, 861 (1997).
- S. Weber and A. Yamamoto, "Application of the five-dimensional maximum entropy method to the structure refinement of decagonal  $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ ", *Phil. Mag. A* 76, 85 (1997).
- 小野田みつ子, "複雑多様な金属硫化物の結晶構造の解明", *日本結晶学会誌*, 39, 347 (1997).
- M. Onoda, H. Wada, M. Tansho and M. Ishii, "Low-Temperature Phases (Phase II) of Ionic Conductors  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  and  $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$ ", *Solid State Ionics* 113-115, 515 (1998).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda and N. Kimizuka, "Modulated Structures of Homologous Compounds  $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$  (M=In, Ga; m=Integer) Described by Four-Dimensional Superspace Group", *J. Solid State Chem.* 139, 347 (1998).
- M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "Structural and electrical properties under high pressure for the superconducting spin-ladder system  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+z}$ ", *Physical Review B*, 57, 613 (1998).
- M. Tansho, H. Wada, M. Ishii, Y. Onoda, "Mobility of Silver Ions in Silver Ion Conductor  $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$  Studied by Ag and Nb NMR", *J. Phys. Chem. B*, 102, 5047 (1998).
- Y. Gotoh, J. Akimoto, Y. Oosawa and M. Onoda, "Modulated structure of incommensurate composite

- crystal, (SnS)<sub>1.17</sub>NbS<sub>2</sub>", *Aperiodic* 1997,307 (1998).
- Y. Nishino, S. Yano, M. Tansho, and T. Yamaguchi, "Dynamic Mechanical Properties of Strontium Stearate", *Chem. Phys. Letters*, 296, 408 (1998).
- M. sekita, Y. Miyazawa and M. Ishii, "Stark Splitting Scheme and Induced Emission Cross Section of TbAlO<sub>3</sub>", *J. Appl. Phys.* 83, 7940 (1998).
- G. Y. Yang, Y. Bando, M. Saeki and M. Onoda, "Structural characterizations of 6H-Barium Niobium Sulfide", *Acta Mater.* 46, 5985 (1998).
- 小野田みつ子, "超空間群応用入門 (その1 : 変調構造)", *日本結晶学会誌*, 40, 161 (1998).
- 小野田みつ子, "超空間群応用入門 (その2) : 複合結晶", *日本結晶学会誌*, 40, 202 (1998).
- A. Yamamoto, S. Weber and A. P. Tsai, "Phase Transition of Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystals", *Proc. 6th Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific Singapore, pp 77-80, (1998).
- A. Yamamoto and S. Weber, "Superstructure and Color Symmetry in Quasicrystals", *Proc. 6th Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific Singapore, pp 411-414, (1998).
- A. Yamamoto, "Structure Determination of Quasicrystals", *Proc. 6th Int. Conf. On Quasicrystals*, World Scientific Singapore, pp 3-10, (1998).
- A. Yamamoto, "Superstructures and Generalized Quasiperiodic Patterns", *Proc. Aperiodic '97* (1998).
- S. Weber and A. Yamamoto, "Noncentrosymmetric Structure of a Decagonal Al<sub>70</sub>Mn<sub>17</sub>Pd<sub>13</sub> Quasicrystal", *Acta Cryst.* A54, 997 (1998).
- X. -a. Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, "Synthesis, Electrical Conductivity, and Crystal Structure of Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> and Structure Refinement of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>", *J. Solid State Chem.* 139, 144 (1998).
- H. Wada and A. Sato, "Preparation and crystal structure of a new compound Cu<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub>", *J. Alloys and compounds*, 279, 215 (1998).
- H. Wada, O. Amiel and S. Takenouchi, "Insertion of Lithium into Ag<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>S<sub>8</sub> and Ag<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub> by n-BuLi and its Structural Change", *Solid State Ionics*, 113-115, 487-491 (1998).
- M. Ishii, M. Onoda and K. Shibata, "Structure and Vibrational Spectra of Argyrodite Family Compounds Cu<sub>8</sub>SiX<sub>6</sub> (X=S, Se) and Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>", *Solid State Ionics* 121, 11-18 (1999).
- T. Grande, M. Ishii, M. Akaishi, S. Aasland, H. Fjellvåg and S. Stølen, "Structural Properties of GeSe<sub>2</sub> at High Pressure", *J. Solid State Chem.* 145, 167 (1999).
- F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri and M. Nakamura, "Phase relations in the system In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1100°C in Air", *J. Solid State Chem.* 144, 91 (1999).
- X. -a. Chen, H. Wada and A. Sato, "Preparation, Crystal Structure and Electrical Properties of Cu<sub>4</sub>SnS<sub>6</sub>", *Mat. Res. Bull.* 34, 239-247 (1999).
- X.-a.Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, "Synthesis, structure, and electronic properties of Cu<sub>2</sub>SiQ<sub>3</sub> (Q=S, Se)", *J. Alloys and compounds*, 290, 91 (1999).
- K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Oonuki, Maki Kawai, "Carbosulfide superconductor", *Solid State Communication* 112,323 (1999).
- M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison, K. Shibata, A. Yamamoto, G. Chapuis, "Superspace-group approach to the phase transition of Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>", *J. Solid State Chem.*, 146, 355 (1999).
- X.-a. Chen, M. Onoda, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki and R. Herbst-Irmer, "Preparation, electrical properties, crystal structure, and electronic structure of Cu<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>", *J. Solid State Chem.*, 145, 204 (1999).
- X.-a. Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, "Synthesis, structure and electric properties of Cu<sub>2</sub>SiQ<sub>3</sub> (Q=S, Se)", *J. Alloys and Compounds* 290, 91 (1999).
- M. Onoda, X.-a. Chen, K. Kato, A. Sato & H. Wada, "Structure Refinement of Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> II Using X-ray Diffraction Data from a Multiple-Twinned Crystal", *Acta Cryst.* B55, 721 (1999).
- M. Onoda, X.-a. Chen, K. Kato, A. Sato & H. Wada, "Structure Refinement of Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> II Using X-ray Diffraction Data from a Multiple-Twinned Crystal: Erratum", *Acta Cryst.* B55, 1109 (1999).

- 小野田みつ子, “積層不整の解析”, 日本結晶学会編「結晶解析ハンドブック」, p280 (1999).
- H. Wada and K. Sakamaki, “Electrochemical reduction of  $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$  in a nonaqueous lithium cell”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 340, 89 (2000).
- K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Oonuki and M. Kawai, “Carbosulfide Superconductor”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 341, 903 (2000).
- M. Onoda, H. Wada, P. Pattison, A. Yamamoto, M. Ishii and G. Chapuis, “Low-Temperature Form (Phase II) of Ionic Conductor  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  Analyzed Using High-Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffraction Data”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 341, 75 (2000).
- Y. Gotoh, J. Akimoto and M. Onoda, “Structural properties and interlayer interaction in  $(\text{MX})_x\text{TX}_2$ -type ternary chalcogenides with layered composite crystal structure”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 341, 81 (2000).
- 後藤義人、小野田みつ子, “層状複合結晶構造を持つ遷移金属カルコゲナイド”, *金属* 70, 527 (2000).
- M. Tansho, C. A. Fyfe, H. Grondy, T. Markus, H. Wada, “First observation of a residual inter-cationic correlation in the ‘super’-ionic conductor,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ :  $^{109}\text{Ag}$ - $^{107}\text{Ag}$  double-resonance NMR study of ion dynamics”, *Solid State Ionics* 132, 87 (2000).
- H. Wada, K. Sakamaki and M. Ishii, “Electrochemical and structural characterization of silver hafnium sulfide cathodes”, *Solid State Ionics* 136-137, 469 (2000).
- M. Onoda, X.-a. Chen, M. Ishii and H. Wada, “Multiple-twinning crystal of the room-temperature phase of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ”, *Solid State Ionics* 136, 415 (2000).
- M. Ishii, M. Onoda, X. Chen, H. Wada and K. Shibata, “Vibrational spectra and phase transitions of  $\text{Cu}_8\text{MX}_6$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) and  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ”, *Solid State Ionics* 136, 403 (2000).
- H. Wada and K. Sakamaki, “Electrochemical lithiation of the silver hafnium sulfide  $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ ”, *J. Alloy and Compounds*, 302, 101 (2000).
- M. Ishii and H. Wada, “Raman and Infrared Studies of a Silver-Tantalum Sulfide”, *Mat. Res. Bull.* 35, 1361 (2000).
- M. Onoda, X.-a. Chen, M. Ishii & H. Wada, “Multiple-Twinning Crystal of the Room-Temperature Phase of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ”, *Solid State Ionics*, 136-137, 415 (2000).
- M. Onoda, X.-a. Chen, A. Sato and H. Wada, “Crystal Structure of  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$ : Interlayer Short-Range Order of Gd Vacancies”, *J. Solid State Chem.* 152, 332 (2000).
- M. Onoda, X.-a. Chen, A. Sato and H. Wada, “Crystal Structure and Twinning of Monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ”, *Mat. Res. Bull.* 35, 1563 (2000).
- M. Isobe, M. Onoda, T. Ohta, F. Izumi, A. W. Hewar and Takayama-Muromachi, “Low-temperature structure and hole localization in a one-dimensional chain-ladder composite material  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$ ”, *Physica C* 341/348, 465 (2000).
- Y. Gotoh, Y. Takahashi, J. Akimoto, S. Mizuta, M. Onoda, H. Fujino, T. Nagata and J. Akimitsu, “Role of structural modulation in the composite crystal  $(\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_{0.70}\text{CuO}_2$ , “ $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ” with two-legged spin ladder”, *Physica C* 341/348, 469 (2000).
- M. Isobe, M. Onoda, M. Ohta, F. Izumi, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi, A.W. Hewat & K. Ohya “Low-temperature crystal and magnetic structures of the chain-ladder composite material  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$ : Hole redistribution and antiferromagnetic order” *Phys. Rev. B* 62 11667 (2000).
- Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Onoda, M. Nakamura, M. Watanabe, M. Orita & H. Ohta “Crystal Structure of  $\text{In}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.375}$  and Phase Relations in the Pseudobinary System  $\text{InFeO}_3$ - $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at  $1300^\circ\text{C}$ ” *Chemistry of Materials*, 12, 2244 (2000).
- H. Wada, A. Sato and H. Nozaki, “Preparation and crystal structures of  $\text{Cu}_2\text{HfS}_3$ ”, *J. Alloys and Compounds*, 317-318, 217 (2001).
- H. Nozaki, M. Onoda, K. Kurashima and T. Yao, “Epitaxial Growth of  $\text{Ag}_2\text{S}$  Film on Cleaved Surface of  $\text{MgO}$  (001)”, *J. Solid State Chem.* 157,

86 (2001).

- Y. Miyazaki, M. Onoda, A. Yamamoto, P.P. Edwards & T. Kajitani, "Structure Refinement of the Composite Crystal  $(\text{Ca}_{0.565}\text{Y}_{0.435})\text{CuO}_2$ " *J. Phys. Soc. Japan*, **70** Suppl.A 238 (2001).
- M. Onoda, Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, "Structure Refinement of the Composite Crystal  $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$  in a Five-Dimensional Formalism" *Ferroelectrics*, **250**, 19 (2001).
- M. Onoda, "Simulation of Diffuse Scattering: Interlayer Short-Range Order in  $\text{Cu}_2\text{Gd}_{2/3}\text{S}_2$  and  $\text{Ti}_{1.43}\text{S}_2$  and Two-Directional Positional Disorder in Composite Crystals  $\text{M}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ " *Ferroelectrics*, **250**, 83 (2001).
- Y. Gotoh, I. Yamaguchi, Y. Takahashi, J. Akimoto, S. Mizuta, M. Onoda, H. Fujino, T. Nagata & J. Akimitsu "Modulated Structure Analysis of Composite Crystal  $(\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_{0.7}\text{Cu}_2\text{O}_2$ , " $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_4$ " with Two-Legged Ladder and One-Dimensional Chain" *Ferroelectrics* **250**, 19 (2001).
- M. Onoda, Y. Shi, A. Leithe-Jasper & T. Tanaka, "Structure Refinement of the Layered Composite Crystal  $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$  in a Five-Dimensional Formalism" *Acta Cryst.* **B57**, 449 (2001).
- Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka "Modulated Structure of the Pseudohexagonal  $\text{InFe}_{1-x-4d}\text{Ti}_{x+3d}\text{O}_{3+x/2}$  ( $x=0.61$ ) Composite Crystal" *Acta Cryst.* **B57**, 458 (2001).
- Y. Miyazaki, M. Onoda, P. P. Edwards, S. Shamoto & T. Kajitani "Modulated Structure of the Composite Crystal  $\text{Ca}_{0.83}\text{CuO}_2$ " *J. Solid State Chem.* in the press (2002).
- M. Saeki, M. Ohta, K. Kurashima, M. Onoda, "Composite Crystal  $\text{Sr}_8/7\text{TiSy}$  with  $y=2.84-2.97$ " *Mat. Res. Bull.*, in press.

## 11.2 特許出願

和田弘昭、佐藤 晃、野崎浩司、"Cu<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub>とその製造法"、出願日:平成9年12月

野崎浩司、中沢弘基、雪野 健、岡村富士男、"X線全反射による表面評価法"、出願日:平成12年1月

---

発行日 平成14年3月31日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第2号

「銅族複合カルコゲナイド」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

電話 0298-51-3354

FAX 0298-52-7449

---