

複合銀硫化物に関する研究

Studies on Ternary
Silver Sulfides

1 9 9 7

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第95号

目 次

第1章 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	4
1.4 金属硫化物研究会	4
1.5 執筆分担	4
第2章 遷移金属元素を含む複合銀カルコゲナイドに関する研究	5
2.1 アージャイロダイト族化合物	5
2.2 Ag-Hf-S系の新規化合物	12
2.3 ソフト化学的リチウム導入による新規複合銀硫化物の合成	19
第3章 バリウムを含む複合結晶硫化物, および, 新規硫化物の合成に関する研究	22
3.1 組成適応型構造であり, 各構造が複合結晶であるBaTiS ₃ の合成	22
3.2 組成適応型構造であり, 各構造が複合結晶であるSrTiS ₃ の合成	33
3.3 新規硫化物の合成	36
第4章 複雑多様な三元系硫化物の結晶構造に関する研究	46
4.1 カラムから成る複合結晶Sr _x TiS ₃ (x=1.1~1.2)の結晶構造	46
4.2 イオン導電体Ag ₇ TaS ₆ の低温相(Ⅱ相)の結晶構造	54
第5章 赤外・ラマン分光法による銀カルコゲナイドの研究	59
5.1 AgTaS ₃	59
5.2 アージャイロダイト族化合物及び関連化合物	62
第6章 銀イオン導電体Ag ₉ GaSe ₆ における銀イオンの運動	78
第7章 遷移金属硫化物の構造相転移ならびに電磁氣的性質に関する研究	84
7.1 CuSeの構造相転移と準安定相	84
7.2 CuS _{1-x} Se _x の構造相転移と陰イオン分布	88
7.3 BaTa ₂ S ₃ の電磁氣的性質と結晶構造との相関	91
7.4 MBE法による硫化銀エピタキシー膜の合成	96
第8章 残された問題と将来の展望	98
第9章 研究成果	99
9.1 発表論文	99
9.2 特許出願	101
9.3 表彰	101

第1章 研究概要及び構成

1. 1 はじめに

本報告書は、無機材質研究所第2研究グループが「複合銀硫化物」を研究課題として、平成4年4月から平成9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。

銀を含む硫化物には銀の可動性に基づく高いイオン導電性を示すものがあり、その特性を生かした固体アイオニクス材料としての応用が期待されている。また、非線形光学材料、発光材料等として優れた特性を示すものもある。当研究グループにおいては、このうち、主としてイオン導電性という特性に着目し、三元系の銀硫化物について、相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行い、組成と構造・物性の関係を明らかにして、新しい化合物を合成することを目標として研究を進めてきた。

銀を含む二元系硫化物で安定に存在するものは $Ag_{2-x}S$ の組成のもののみであり、これについては銀によるイオン導電性を示す基本的な化合物として、組成、結晶構造、イオン導電機構等に関して多くの研究がなされている。当研究グループにおいてはそれらの研究成果を踏まえ、銀による高イオン導電性を示す三元系硫化物について、相関係・合成の研究を進め、遷移金属を含むアーjayロダイト型構造を持つもの等、いくつかの新化合物を合成することができた。このような化合物は高温では、銀の可動性により、銀のみがいわば一種の液体状態にある乱れた構造をとるが、低温では相転移して、銀が他原子の作る骨格構造間の各種のサイトに固定され低対称の複雑な構造をとる。これらの相転移、構造、銀の可動性等の研究は、X線回折測定、赤外ラマン分光測定、NMR(核磁気共鳴)測定、電気的・熱的性質の測定等の方法によった。また、膜状銀硫化物の合成を目指し、MBE(分子線エピタキシー)法による合成研究を行った。

近年、多元系遷移金属硫化物には、複合結晶構造等複雑な構造をとる化合物が各種存在することが知られてきたが、この種の化合物の組成と構造の関係を解明する方法を確立することは、多元系遷移金属硫化物の相関係・合成研究において、基本的で重要なことである。これに関連して、本報告書では多次元超空間群に基づく構造解析法を用いて、複合結晶構造をとる三元

系遷移金属硫化物の組成と構造の関係を研究した結果を記載する。また、関連するいくつかの系について、新化合物の合成研究、構造相転移の研究等を行った結果についてもあわせて記載する。

これらの研究、特に合成研究とそれに伴う結晶構造の研究は、無機材質研究所第2研究グループが、「複合バナジウム硫化物」(昭和47年~51年)、「複合チタン硫化物」(昭和52年~56年)、「複合モリブデン硫化物」(昭和57年~61年)及び「複合タンタル硫化物」(昭和62年~平成3年)の研究課題で行った遷移金属硫化物に関する研究結果の蓄積に基づくものであり、本報告書がこの分野の研究に興味を持たれる方々の参考資料として役立てば幸甚である。本報告書の内容には、既に学会誌等に発表したもののみでなく、未発表資料も含まれている。前者については、概略にとどめているものもあり、より詳しい内容については、それぞれの発表論文を参照して頂きたい。

当研究グループの5年間の研究に際して、ご指導、ご鞭撻を頂いた藤木良規前所長、猪股吉三所長をはじめ、客員研究官の林宏哉教授(岡山理科大学)、八百隆文教授(東北大学)に厚く御礼申し上げます。

1. 2 研究概要

本報告書では、当研究グループの研究概要の概要を、遷移金属元素を含む複合銀カルコゲナイドに関する研究(第2章)、バリウムを含む複合結晶硫化物、および、新規硫化物の合成に関する研究(第3章)、複雑多様な三元系硫化物の結晶構造に関する研究(第4章)、赤外・ラマン分光法による銀カルコゲナイドの研究(第5章)、銀イオン導電体 Ag_9GaSe_6 における銀イオンの運動(第6章)、遷移金属硫化物の構造相転移ならびに電磁気的性質に関する研究(第7章)、という順序で記述した。その概要は次の通りである。

第2章では、銀によるイオン導電性を示す新規多元系カルコゲナイドとそれに関連する化合物の合成研究の結果を中心に報告する。富銀組成相であるアーjayロダイト型構造の相に着目して、 $Ag-M-X$ (M =遷移金属元素、 X =カルコゲン元素)系について相関係の研究を行い、硫化物では M 原子がタンタル、ニオブ、チタンの系、セレン化物及びそれとヨウ素との固溶体

では M 原子がタンタルの系について、高イオン導電特性を示す新規アージャイロダイト族化合物を見いだし、これらについて結晶構造、相転移、イオン導電特性等を明らかにした(2.1節)。Ag-Hf-S 系の相関係・合成研究の結果、室温で銀による高イオン導電性を示し、銀イオン輸率が1に近い値をとる2種の新規化合物、 Ag_2HfS_3 (斜方晶系)及び $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ (立方晶系)を見いだし、その結晶構造、相転移、イオン導電特性等を明らかにした(2.2節)。リチウムによるイオン導電性を研究するため、Ag-Hf-S 系化合物等へのリチウムのインターカレーションについて研究し、生成物の構造、イオン導電特性等に関する知見を得た(2.3節)。

第3章では、複雑な結晶構造をとる三元系遷移金属硫化物の組成と構造の関係を詳細に研究した結果及び関連する新規硫化物の合成研究の結果を報告する。 BaTiS_3 及び SrTiS_3 は従来 BaNiO_3 型構造をとるとされていたが、X線回折および電子線回折測定の結果を詳細に検討したところ、これらの化合物は、M(M=Ba, Sr)部と TiS_3 部の2種類の部分構造からなる複合結晶構造をとることが明らかになった。“ BaTiS_3 ”は Ba_xTiS_3 ($x=1.00\sim 1.05$)と表示したとき、この組成範囲で、組成 x の僅かな変化で大きく異なった周期の構造が無数に出現する組成適応型構造(infinitely adaptive structure)をとるが、このような複雑な無数の構造の集合も、4次元超空間群の結晶構造表示で表すと、固溶領域のある単一相として記述できる(3.1節)。“ SrTiS_3 ”も存在組成範囲内で組成適応型構造をとり、それぞれの構造は複合結晶構造である(3.2節)。また、関連する化合物の相関係・合成研究の結果、バリウムを含む新規硫化物として Ba-Zr-S 系で Ba_2ZrS_4 (正方晶系)及び $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ (斜方晶系)、Ba-Ti-S 系で Ba_3TiS_5 (正方晶系)、Ba-Cu-S 系で BaCu_2S_2 (正方晶系)を見いだした(3.3節)。

第4章では、複合結晶構造等複雑な構造をとる三元系遷移金属硫化物の結晶構造を X 線・電子線回折測定データに基づいて解析した結果を報告する。3.2節でも述べるように、 Sr_xTiS_3 ($x=1.1\sim 1.2$)は複合結晶構造をとるが、この化合物について粉末 X 線回折データに基づき、4次元超空間群を用いたリートフェルト解析による構造精密化を行った。その結果、この化合物は Sr 部と TiS_3 部の2種類の部分構造が互いに貫入し、結晶全体としては3次元の周期を持たない非整合複合結晶構造をとることが明らかになり、原子座標、原子間距離等に関する知見を得た(4.1節)。アージャイロダイト族化合物 Ag_7TaS_6 は室温以下で2回相転移

し、室温の立方晶系の構造から、より低対称の構造に変わるが、このうち280K から170K の温度領域の低温相(II相)の構造について、粉末 X 線データに基づくリートフェルト解析を行い、その結晶構造を明らかにした(4.2節)。

第5章では、当研究グループにおいて見いだされた銀を含む新規カルコゲナイドを中心に、赤外・ラマン分光法により、構造、相転移等の研究を行った結果を報告する。半導体的な電子伝導特性を示す化合物 AgTaS_3 の赤外透過スペクトルには、銀原子の振動するモードによるピークが低振動数領域に観測されるが、これらのモードと構造の関係等について知見を得た(5.1節)。アージャイロダイト族化合物は、4.2節で報告する Ag_7TaS_6 の場合を含め、高イオン導電性を示す高対称の高温相は温度の低下とともに、低対称の低温相に相転移する。これらの化合物のうち、 Ag_yMX_6 (M=Ta,Nb,Ti,Ga;X=S,Se;y=7~9)等について、赤外・ラマンスペクトルの温度変化測定を行って、格子振動計算の結果等に基づいて解析し、相転移による構造の変化、結晶構造と格子振動の関係等を明らかにした(5.2節)。

第6章では、銀によるイオン導電性を示すアージャイロダイト族化合物 Ag_9GaSe_6 中の銀イオンの運動に関する NMR(核磁気共鳴)による研究結果を報告する。銀によるイオン導電性を示す化合物中の可動性銀イオンの並進運動の活性化エネルギーについては、電気伝導測定から得られる値と、NMR から得られる値が一致しないという問題が指摘されていたが、この化合物の4種類の核種について NMR 測定を行った結果と、銀を含む他のいくつかの化合物の NMR 測定の結果を比較検討することにより、その原因を明らかにした。また、銀の NMR のスピン-格子緩和時間の緩和機構については、ケミカルシフトの異方性の揺らぎによる場合と銀核間のスカラー結合の揺らぎによる場合の2種類あることが明らかになった。

第7章では、いくつかの遷移金属カルコゲナイドについて、構造相転移、電磁氣的性質を研究した結果及び MBE(分子線エピタキシー)法による硫化銀膜の合成を試みた結果について報告する。コペリン型構造をとる CuSe は400K から300K の温度領域で2回構造相転移するが、この相転移における構造変化について、粉末 X 線回折の温度変化測定により詳細な知見を得るとともに、昇温過程で準安定な中間相が出現することを明らかにした(7.1節)。固溶体 $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0\leq x\leq 1$)の構造相転移について、粉末 X 線回折により研究

し、相転移温度の組成依存性と陰イオン分布の組成依存性の相関について考察した(7.2節)。3K 付近に転移点を持つ超伝導体である BaTa_2S_5 は試料の合成法により、その超伝導転移温度、電磁氣的性質等に違いが見られるがその原因について考察した(7.3節)。また、膜状銀硫化物の合成を目指し、MBE 法による合成研究を行った結果について報告する(7.4節)。

以上、本報告書の第2章から第7章に記載した当研究グループの研究結果の概要を述べた。この他にもいくつかの関連物質について研究を行ったが、それらについては本報告書中には記さず、第9章にその研究成果を記載するにとどめた。

英文アブストラクト

The results of the research works made by the members of 2nd research group (ternary silver sulfides) in the period from April, 1992 to March, 1997 have been described in chapters 2,3,4,5,6 and 7 of this report, respectively. Title and abstract of each chapter is as follows.

Chapter 2. "Syntheses, crystal structures and ionic conductivities of silver-transition metal chalcogenides":

The phase relations of Ag-M-X ($\text{M}=\text{transition metal}$; $\text{X}=\text{S, Se}$) systems have been investigated, and the new argyrodite family compounds of Ag_7TaS_6 , Ag_7NbS_6 , Ag_8TiS_6 , Ag_7TaSe_6 and $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), which show high ionic conductivities, have been found. Crystal structures, phase transitions and ionic conductivities of these compounds have been studied. (Section 2.1.). In Ag-Hf-S system, two new compounds, orthorhombic Ag_7HfS_3 and cubic $\text{Ag}_7\text{Hf}_3\text{S}_8$, have been prepared by solid state reaction. The conductivities of silver ions of these compounds reach values around $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at ambient temperature, and the transference numbers of silver ions have found to be close to unity. Single crystal structure analyses of these compounds have also been made. (Section 2.2.). To study the ionic conduction of lithium ions in silver-transition metal sulfides, intercalation of lithium atoms to the compounds of Ag-M-S ($\text{M}=\text{Hf, Ta}$ etc.) systems has been investigated. (Section 2.3.).

Chapter 3. "Syntheses of barium-transition metal sulfides of the composite crystal structure, and of the new sulfides":

Prior to this work, it has been believed that BaTiS_3 and SrTiS_3 are isostructural with BaNiO_3 , however, the precise X-ray powder and electron diffraction studies lead us to the conclusion that BaTiS_3 and SrTiS_3 crystallize in the columnar composite crystals, which consist of two substructures, i.e., M ($\text{M}=\text{Ba, Sr}$) and TiS_3 , respectively. The composite crystal exists

in the composition range of x and y in Ba_xTiS_y and Sr_xTiS_y , and an infinite number of structures with different periodicities are generated over the composition range of x and y . Most of the structures crystallize in an incommensurate structure. This type of structure can be called an infinitely adaptive structure. The aggregation of the structures can be represented as a single structure with the homogeneity range of x and y when four-dimensional formalism is employed. (Sections 3.1 and 3.2.). The results of the studies on the syntheses and structures of several new ternary sulfides found in Ba-Zr-S , Ba-Ti-S and Ba-Cu-S systems have been reported. (Section 3.3.).

Chapter 4. "Crystal structures of ternary sulfides with complicated structural features":

The structure of the incommensurate columnar composite crystals Sr_xTiS_3 ($x=1.1\sim 1.2$) has been analyzed on the basis of the four-dimensional superspace group approach using powder X-ray diffraction data and the Rietveld analysis. The structure models obtained consist of columns of face-sheared TiS_3 polyhedrons, directed along the c -axis, and Sr atoms packed between the columns. Each real crystal is described as mutually modulated structures, and especially S atoms are modulated remarkably. (Section 4.1.). The crystal structure of a low-temperature phase II of silver ionic conductor Ag_7TaS_6 has been investigated through the Rietveld analysis based on the powder X-ray diffraction intensities measured at 253K. The structure proposed has been described in a monoclinic system. Seven independent Ag positions are present and they are close to some of the numerous sites for statistically distributed Ag ions of the cubic room-temperature phase. (Section 4.2.).

Chapter 5. "Infrared and Raman spectroscopic studies of silver chalcogenides":

The new ternary sulfide AgTaS_3 has been studied through infrared and Raman spectroscopic measurements. The frequencies of the vibration modes of the silver atoms between Ta-S slabs have been identified, and the relation between the structure and the vibrational properties has been discussed on the basis of the lattice dynamical calculations. (Section 5.1.). Infrared and Raman spectra of several new transition metal chalcogenides of argyrodite family have been measured in the temperature range from 300 to 80K, and analyzed on the basis of the lattice dynamical calculations. The results have suggested that phase transitions take place in these temperature range for most of these compounds. The transformations of the

structures at these phase transitions have been discussed in relation to the results of the powder X-ray measurements. (Section 5.2.).

Chapter 6. "Silver ions in silver ionic conductor Ag_5GaSe_6 studied by Ag and Ga NMR":

Temperature dependences of ^{109}Ag , ^{107}Ag , ^{71}Ga and ^{69}Ga NMR line shapes and relaxation times (T_1 and T_2) have been measured for the silver ionic conductor Ag_5GaSe_6 , structure of which is an argyrodite type one. In the high temperature cubic phase, line widths of ^{109}Ag signals have suggested that the motional narrowing is completed. The values of experimental ratio of $T_1(^{107}\text{Ag})/T_1(^{109}\text{Ag})$ and the magnetic field independence of T_1 in the fast motion limit have been explained on the basis of the scalar coupling of first kind. As to the activation energy of the translational motion of silver ions in silver ionic conductors, it was known that there exist some discrepancies between the values obtained from the conductivity measurements and those obtained from the Ag-NMR measurements. On the basis of the experimental results, the reasons of these discrepancies have been discussed.

Chapter 7. "Structural phase transitions and physical properties of transition metal sulfides":

In CuSe(klockmannite), two phase transitions take place in the temperature range from 400 to 300K. The structural transformations at these phase transitions have been investigated by the use of the x-ray diffractometry, and new intermediate phase has been found in a heating process. (Section 7.1.). The temperature dependences of lattice parameters and the phase transitions of the solid solutions $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) have also been studied by the use of the powder X-ray diffractometry. On the basis of these experimental results, the relation between the composition dependence of transition temperatures and that of anion distributions has been discussed. (Section 7.2.). It has become clear that in BaTa_2S_9 , which is superconducting below about 3K, there exist two types of compounds. These two types of compounds have been specified according to their physical properties and superlattices. (Section 7.3.). The results of studies on the synthesis of thin films of silver sulfides by the use of MBE method have been reported. (Section 7.4.).

1. 3 研究グループ構成員

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

第2研究グループ 平成4年4月発足

総合研究官

石井 紀彦 (平成4年4月～平成9年3月)

主任研究官

芝田 研爾 (平成4年4月～平成9年3月)

和田 弘昭 (平成4年4月～平成9年3月)

佐伯 昌宣 (平成4年4月～平成9年3月)

小野田みつ子 (平成4年4月～平成9年3月)

野崎 浩司 (平成4年4月～平成9年3月)

葛葉 隆 (平成4年4月～平成8年12月)

研究員

丹所 正孝 (平成6年4月～平成9年3月)

客員研究官

林 宏哉 (平成4年4月～平成9年3月)

八百 隆文 (平成5年4月～平成9年3月)

1. 4 金属硫化物研究会

第6回 平成5年5月26日

議題 低次元固体の設計

外部出席者 J.Rouxel(フランス：ナント大学)

第7回 平成6年3月25日

議題 セラミック粉体と焼結機構

外部出席者 J.M.Heintz(フランス：ボルドー大学)

第8回 平成8年6月11日

議題 ボルドー大学凝縮物質化学研究所における研究活動について

外部出席者 J.Etourneau(フランス：ボルドー大学)

第9回 平成8年7月2日

議題 レニウムクラスター化学における新研究成果

外部出席者 V.E.Fedorov(ロシア：ロシア科学アカデミー無機化学研究所, ノボシビルスク大学)

1. 5 執筆分担

本報告書はグループ員が分担して執筆した。各分担区分は次の通りである。

第1章 石井, 第2章 和田, 第3章 佐伯, 第4章 小野田, 第5章 石井, 第6章 丹所, 第7章 野崎, 第8章 石井, 第9章 石井。

第2章 遷移金属元素を含む複合銀カルコゲナイドに関する研究

2. 1 アーjayロダイト族化合物

2. 1. 1 はじめに

銀系カルコゲナイドは高いイオン導電性をもつ混合伝導体物質として知られ、応用として電気化学デバイスとしての二次電池正極材料、電位記憶素子、リソグラフィなど固体アイオニクス関連材料への適用が期待される¹⁾。銀イオンの固体内での動きに関連する輸送現象に興味をもたれ、その物性解明のためこれまでに色々な化合物についての研究が行われてきた。しかしカルコゲナイド系の研究対象物質は必ずしも多くはなく、特に遷移金属元素を含んだ三元ならびに多元系複合銀カルコゲナイド化合物に関する研究は、過去にも報告例が極めて少ない。注目すべき化合物の一つに30年ほど前にヨーロッパで関心を持たれたアーjayロダイト Ag_8GeS_6 ²⁾を中心とする富銀カルコゲナイド物質群が挙げられる。広義にはアーjayロダイト族化合物は一般組成式は $Ag_{12-n-x}M^{n+}X_{6-x}^{2-}Y_x$ ($M=Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As$; $X=S, Se, Te$; $Y=Cl, Br, I$; $0 \leq x \leq 1$)で表される一群のカルコゲナイド物質³⁾を意味し、これまでは典型元素側でのみ知られてきた。本研究ではこの物質を目標物質として導電性において新機能を有する新規複合銀カルコゲナイドの創製を目的として、周期律表のⅢ～Ⅴ族の遷移金属元素を含む合成研究を実施した。

2. 1. 2 実験

試薬としてレアメタリック社のAg粉末(3N), Ta(3N6), Nb(3N), Ti(3N), Sc_2S_3 (3N), V(3N), Y(3N), Ag_2S (3N), Ag_2Se (4N), Ag_2Te (3N), S(6N), Se(6N), Te(5N), AgI(3N)などを用いた。遷移金属元素の場合は、最初に TaS_2 , $TiS_{1.36}$ などを合成してから全体の組成調整を行った。試料は錠剤とし石英封管法で400～1000℃で加熱処理し、生成物について実体顕微鏡, SEM, EDAX, 粉末X線, 単結晶X線により調べた。単結晶はエンラフ・ノニウス社製四軸X線CAD-4システムにより構造解析を行った。なお密度測定は CCl_4 法によった。

2. 1. 3 結果と考察

2. 1. 3. 1 アーjayロダイトの生成条件

遷移金属側の探索研究の結果、アーjayロダイト類似構造を持つ相を見いだしたのは、硫化物ではⅣ族Ti, Ⅴ族Nb, Taで、セレン化物ではTaのみである⁴⁻⁶⁾。テルル化物ではまだ確認していない。周期律表でのアーjayロダイト生成領域を図2.1に示す。

遷移金属(TM)-アーjayロダイトの結晶系と格子定数を表2.1にまとめる。いずれも400℃以上で容易に生成し、体積は1.5倍ほどに膨潤する。また、しばしば Ag_2S がペレットの上部に析出し結晶成長する傾向がある。生成条件として元素のサイズが重要な意味を持つ。アーjayロダイト構造は基本的には四配位構造であり、硫化物で遷移金属側でこの配位が可能な1.43 Å以下のTi, Nb, Taがその必要条件を満たしているものと考えられる。

2. 1. 3. 2 単結晶と外形

TM-アーjayロダイトはいずれも950℃以下で融解するため、小さな単結晶の作製が可能である。特にセレン系では結晶が成長しやすい。800℃ 2週間 で500 μmにも達する。 Ag_7TaSe_6 の単結晶の実体顕微鏡写真を図2.2に示す。同様に $Ag_{6.8}TaSe_{5.8}I_{0.2}$ のSEM写真を図2.3に示す。観察されるモルフォロジーはcubo-octahedralの特徴をもち、特に{111}面や{100}面の発達著しい⁷⁾。また Ag_7NbS_6 では{332}を基調とする三八面体の平行連晶も観察された⁸⁾(図2.4)。

2. 1. 3. 3 アーjayロダイトの結晶構造

TM-アーjayロダイトについて、四軸X線CAD4システムによる結晶構造解析を実施した。以下に空間群 $F\bar{4}3m$ の Ag_8TiS_6 相⁹⁾と $P2_13$ の Ag_7TaSe_6 相の場合を中心として記述する。

(1) $F\bar{4}3m$ 構造

a) Ag_8TiS_6 の合成

Ag_8TiS_6 相は400℃以上で生成し、Agリッチ側では Ag_2S と共存、Tiリッチ側では層間化合物である Ag_8TiS_2 と共存する。図2.5に Ag_8TiS_6 の粉末XRDパターンを、また表2.2にd値とhkl指数の関係を示す。 $2\theta < 70$ の範囲で四軸データを収集しSDP法¹⁰⁾により

II B												III B	IV B	VB	VI B	VII B	
Be												B	C	N	O	F	
Mg	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VII A					I A	II A	Al	Si	P	S	Cl
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Cd	Ge	As	Se	Br	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
Ra	Ac	Th	Pa														

Fig.2.1 Periodic table of the elements showing those that form argyrodite family phase.

Table 2.1 Crystal data of TM-argyrodites.

Compound	$a(\text{\AA})$	D_x	D_{obs}	Z	S.G
Ag ₈ TiSe ₆	10.6280(7)	6.11	6.00	4	$\bar{F}43m$
Ag ₇ NbSe ₆	10.5001(6)	5.97	5.90	4	$\bar{F}43m$
Ag ₇ TaSe ₆	10.5123(3)	6.45	6.45	4	$\bar{F}43m$
Ag ₇ TaSe ₆	10.8277(5)	7.38	7.33	4	$P2_13$
Ag _{6.8} TaSe _{5.8} I _{0.2}	10.8319(8)	7.31	7.31	4	$\bar{F}43m$

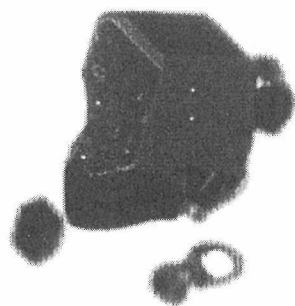


Fig.2.2 Micrograph of Ag₇TaSe₆.

SEM image

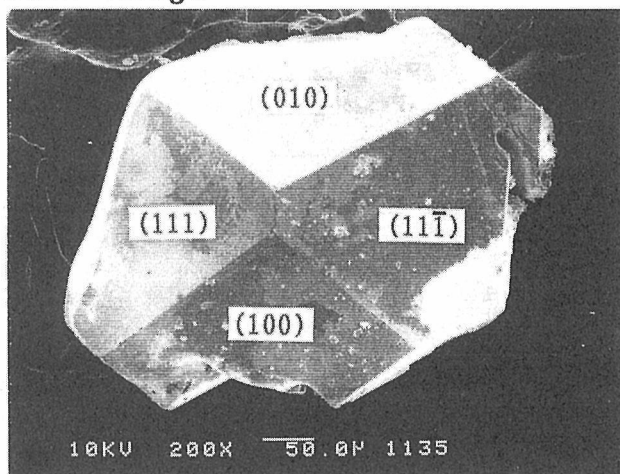


Fig.2.3 SEM image of the cubo-octahedral habit of Ag_{6.8}TaSe_{5.8}I_{0.2}.

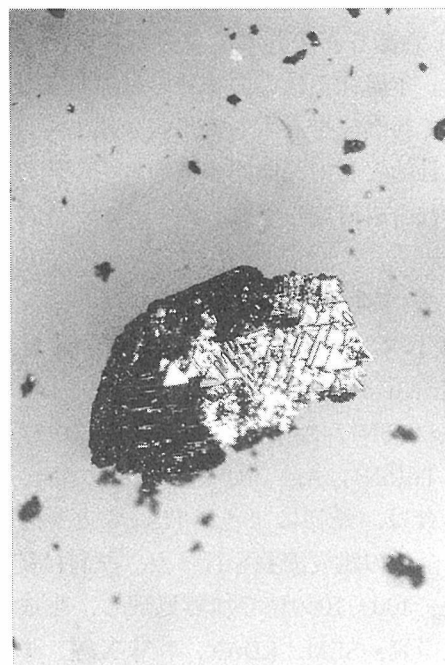


Fig.2.4 Micrograph of Ag₇NbSe₆ showing trisoctahedral habits {332}.

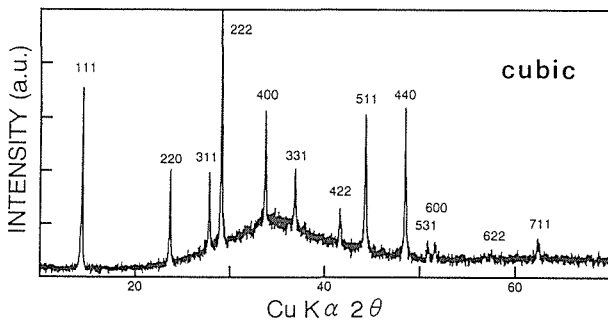


Fig.2.5 X-ray powder diffraction pattern of Ag_8TiS_6 .

構造精密化を行った。結晶学的データを表2.3に示す。強度の補正を実施し、 $I > 3\sigma(I)$ の等価の反射を平均して得た118ケのデータを使用して、最終的な R 値として $R(F)=0.11$, $R_w(F)=0.12$ を得た。表2.4に構造パラメーターである原子座標と等方性温度因子の値を示す。図2.6にスプリット・モデルにより得られた Ag_8TiS_6 の構造を示す。アージアイロダイトの特徴は、陰イオン四面体の最密充填構造によりなりたっている。24ケのカルコゲン原子が4a,4c,16eのサイトに分布して全体で136ケの四面体を構成する。ここで16eサイトの位置が理想位置5/8よりずれているため、四面体は六つの結晶学的に異なる組に分類されることになる。六種の数の内訳や構成するS原子の種類、その体積、ならびに面共有して隣接する四面体相互の関係を表2.5に示す。Ti原子は四面体T1の重心を占め、Ti-Sは2.34Åである。Ag原子は四面体T5とT6にあり、A群(Ag5-Ag6)、B群(Ag1-Ag2-Ag3-Ag4-Ag7)の集合となる。四面体T5-T6中のAg原子の分布の状態を占有確率に応じた大きさで表現すると図2.7のようになる。配位についてはAg1,Ag4,Ag5は三配位で四面体T5-T6あるいはT5-T5の共有面上にある。同様な観点から、Ag6は二配位、Ag2,Ag3,Ag7は四配位となる。Ag-Sの平均距離は2.43Å(Ag1), 2.69Å(Ag2), 2.66Å(Ag3), 2.47Å(Ag4), 2.48Å(Ag5), 2.24Å(Ag6), 2.70Å(Ag7)である。すべては統計分布しておりサイトの数がAgの数32ケよりはるかに多いことよりイオン伝導性の存在が予測される。

同様にして得られた Ag_7TaS_6 と Ag_7NbS_6 の原子座標と等方性温度因子の値を表2.6と2.7に示す。最終的な R_p 値は前者が8%, 後者が7.2%であった。この場合、いずれもAgはTaとかNbから遠い位置にある四面体、T5とT6、の中に分布している。Ag分布の部分構造の比較を図2.8に示す。興味深いことに、 $\gamma-Ag_8SiTe_6$ や $\gamma-Ag_8GeTe_6$ について同じ様な解析結果が

Table 2.2 X-ray powder diffraction data of Ag_8TiS_6 .

<i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obsd} (Å)	<i>d</i> _{calcd} (Å)
111	64	6.1418	6.1355
220	38	3.7590	3.7572
311	32	3.2043	3.2042
222	100	3.0682	3.0678
400	36	2.6574	2.6568
331	25	2.4391	2.4380
422	16	2.1697	2.1692
333	64	2.0448	2.0452
511			
440	49	1.8791	1.8786
531	6	1.7958	1.7963
600	2	1.7715	1.7712
622	4	1.6018	1.6021
444	2	1.5334	1.5339
551	10	1.4881	1.4881
711			

Table 2.3 Crystallographic data for Ag_8TiS_6 .

Formula	Ag_8TiS_6
<i>M_r</i>	1103.221
Space group	<i>F</i> $\bar{4}3m$
Cell parameters	
<i>a</i> (Å)	10.6280(7)
<i>V</i> (Å ³)	1200.48(7)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	297
Radiation	Mo K α
Crystal shape	Irregular
Crystal volume (mm ³)	0.17×0.17×0.15
Linear absorption coefficient (cm ⁻¹)	142.95
Scan type	ω - θ
Scan speed	Variable
Scan angle	0.8+0.35 tan θ
Limits (deg)	1.0 $\leq\theta\leq$ 30
Data collected	+ <i>h</i> , + <i>k</i> , \pm <i>l</i>
Number of reflections	936
Number of variables	41
Independent reflections with <i>I</i> ₀ \geq 3 σ (<i>I</i> ₀)	118
<i>R</i> (<i>F</i>)	0.11
<i>R_w</i> (<i>F</i>)	0.12

報告されている^{11,12)}。

(2) $P2_13$ 構造

a) $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ ($0 \leq x \leq 1$)の合成

単結晶構造解析と共にカルコゲンのハロゲン元素置換による固溶体系の結晶化学的研究を行った。 $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ の多結晶試料は、原料を $Ag_2Se : AgI : Ta : Se = (3.5-x) : x : 1 : 2.5$ の混合比で乳鉢中で攪拌し、約500mgの錠剤に成形、500~550℃ 4日の熱処理で作製した。四軸X線でのデータ収集は $\sin \theta / \lambda = 0.0246 \sim 0.9969$ の範囲で行った。

Xの全域にわたり立方晶系であるが、組成によって構造が変わる。 $0.2 \leq x \leq 1$ (相I)では消滅則が $hkl : h+k=2n+1, k+l=2n+1, l+h=2n+1$ で中心対

Table 2.4 Positional parameters for Ag_8TiS_6 .

Atom	Position	Occupancy	x	y	z	B
Ti	4b	1	0.500	-	-	2.0
Ag1	96i	0.017	-0.061(11)	0.147(13)	0.167(13)	5.5
Ag2	96i	0.037	0.8124(32)	0.3444(30)	0.5287(28)	3.2
Ag3	96i	0.043	0.7913(34)	0.8216(36)	0.0156(37)	4.5
Ag4	96i	0.079	0.7508(17)	0.7888(15)	0.0289(15)	4.0
Ag5	96i	0.042	-0.0006(30)	0.0375(21)	0.2144(23)	3.1
Ag6	96i	0.028	-0.0773(66)	0.0341(65)	0.2131(65)	8.8
Ag7	96i	0.088	0.0519(27)	0.1193(27)	0.2045(31)	9.4
S1	16e	1	0.6269(9)	-	-	3.6
S2	4c	1	0.250	-	-	3.6
S3	4a	1	0.000	-	-	3.6

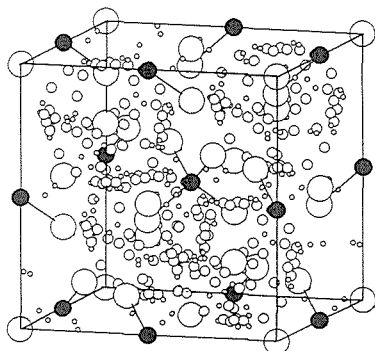


Fig.2.6 Crystal structure of Ag_8TiS_6
 large open circles: S, black circles: Ti,
 small circles: Ag

Table 2.5 Classification of anion tetrahedra of Ag_8TiS_6 .

Type	Numbers	Volume (\AA^3)	Combination	Neighbors
T1	4	6.5	4S1	4T3
T2	4	6.0	4S1	4T4
T3	16	8.0	3S1+1S2	1T1+3T5
T4	16	7.6	3S1+1S3	1T2+3T6
T5	48	9.5	2S1+1S2+1S3	1T3+1T5+2T6
T6	48	9.3	2S1+1S2+1S3	1T4+2T5+1T6

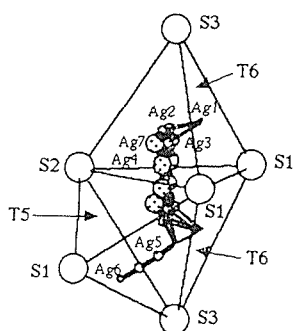


Fig.2.7 A part of crystal structure of Ag_8TiS_6 .
 T5 and two T6 tetrahedra are drawn.
 large open circles: S, small circles: Ag.

Table 2.6 Atomic coordinates for Ag_7TaS_6 .

atom	Wyckoff	occupancy	X	Y	Z	B (\AA^2)
Ta	4b	1	0.5000	-	-	1.17(2)
S1	16e	1	0.6305	-	-	3.6(2)
S2	4c	1	0.2500	-	-	5.5(7)
S3	4c	1	0.0000	-	-	4.8(4)
Ag1	96i	0.080	0.0485	0.0953	0.2115	5.9(6)
Ag2	96i	0.074	0.7883	0.7665	0.0210	8.9(5)
Ag3	96i	0.051	0.8040	0.8405	0.0240	3.0(5)
Ag4	96i	0.039	0.0318	0.0097	0.2142	2.4(4)
Ag5	96i	0.026	-0.1346	0.0616	0.1835	5.8(9)

Table 2.7 Atomic coordinates for Ag_7NbS_6 .

atom	Wyckoff	occupancy	X	Y	Z	B (\AA^2)
Nb	4b	1	0.5000	-	-	1.24(2)
S1	16e	1	0.6305	-	-	4.3(1)
S2	4c	1	0.2500	-	-	5.2(2)
S3	4c	1	0.0000	-	-	5.3(2)
Ag1	96i	0.080	0.0529	0.0827	0.2137	6.1(2)
Ag2	96i	0.122	0.7981	0.8431	0.0306	8.4(2)
Ag3	96i	0.045	0.7480	0.7891	0.0276	4.0(3)
Ag4	96i	0.030	0.0324	-0.0035	0.2143	1.2(1)
Ag5	96i	0.012	0.3688	0.0682	0.8583	4.0(6)

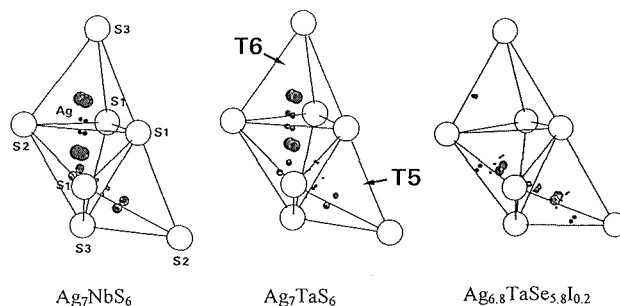


Fig.2.8 View of refined Ag positions in adjacent T5-T6 tetrahedra of Nb and Ta argyrodites.

Ag atom size is arbitrary, but dependent upon occupancy probability.

称のない $F\bar{4}3m$ 相で、 $0 \leq x < 0.2$ (相 II) では消滅則 ($00l$): $l=2n+1$ のみで $P2_13$ 相となる。サイズ効果により、Se の I による置換で相 I の格子定数は 10.83 から 10.88 \AA まで単調に増加した。

$F\bar{4}3m$ 相の構造解析には組成 $\text{Ag}_{6.8}\text{TaSe}_{5.8}\text{I}_{0.2}$ の単結晶 ($0.27 \times 0.19 \times 0.20 \text{ mm}$) を用いた。格子定数は $10.8319(8) \text{ \AA}$, $Z=4$, $D_{\text{meas}}=7.31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。結晶外形は六角棒状で $\{111\}$, $\{100\}$ 面が発達。吸収補正は $\mu=388 \text{ cm}^{-1}$ 。 $P2_13$ 相には Ag_7TaSe_6 の単結晶 ($0.17 \times 0.15 \times 0.07 \text{ mm}$) を用いた。格子定数は $10.8276(6) \text{ \AA}$, $Z=4$, $D_{\text{meas}}=7.38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。cubo-octahedron の自形を示し、線吸収係数は $\mu=359 \text{ cm}^{-1}$ 。前者と後者の構造解析には 1524 ケと 2318 ケのデータを測定し、 $I > 3\sigma(I)$ の独立の反射 516 ケと 1141 ケのデータを使用した。構造精密化を行い最終的な R 値として 6% と 4% を得た¹³⁾。原子座標と等方性温度因子の結果を表 2.8 と 2.9 に示す。 $P2_13$ 相の構造的特徴は、 $F\bar{4}3m$ の場合と同様に陰イオンが四面体的に密充填し、センター芯のある相互に入り組んだ歪んだ二十面体を形成することである。これは Laves 相の MgCu_2 格子の類型である。 24 ケの Se 原子は $12b$ と $4a$ サイト上に分布して 136 ケの四面体をつくる。これは 14 ケの結晶学的に異なる非等価な組、 10 ケの 12 回対称と 4 ケの 4 回対称関連の四面体に分けられる。 Ta 原子は 4 回対称関連の四面体サイトに位置し Se 2 と Se 4 とに 2.445 と 2.436 \AA の距離で接している。 Ag 原子は $12b$ サイトにあり 7 ケの位置に統計分布し、 3 種類の Se 四面体にもみ見いだされる。こうした Ag の集合は 3 つのグループ (A 群: (Ag 1, Ag 5, Ag 7); B 群: (Ag 2, Ag 4, Ag 6); C 群: (Ag 3)) に分類でき、スプリット模型による解釈のみが可能となる。 図 2.9 に Ag_7TaSe_6 と $\text{Ag}_{6.8}\text{TaSe}_{5.8}\text{I}_{0.2}$ の部分構造の Ag 配列の相互比較を示す。高温型 $F\bar{4}3m$ 構造では、Ag 原子は $24f$ サイトや $48h$ サイトに分布して直線的になり、低温型 $P2_13$ 構造の局在化した Ag 配置とは異なった様相が見られる。それは、或る四面体サイトから隣の四面体サイトへの共有面を通じての $\langle 110 \rangle$ 方向へ向かうイオンパスに相当している。低温相では、これらの銀が凝集して 3 種類のグループを形成し低対称化しイオン伝導性の低下をもたらす。

Table 2.8 Atomic coordinates for $\text{Ag}_{6.8}\text{TaSe}_{5.8}\text{I}_{0.2}$.

atom	Wyckoff	occupancy	X	Y	Z	B (\AA^2)
Ta	4b	1	0.500	-	-	1.15
Se1	16e	0.987	0.6295	-	-	2.75
Se2	4c	1	0.250	-	-	6.05
Se3	4a	1	0.000	-	-	5.30
I	16e	0.033	0.6295	-	-	2.8
Ag1	24f	0.283	0.000	-	0.2156	4.43
Ag2	48h	0.208	0.4180	-	0.2337	7.4
Ag3	48h	0.103	0.550	-	0.229	8.5

Table 2.9 Atomic coordinates for Ag_7TaSe_6 .

atom	Wyckoff	occupancy	X	Y	Z	B (\AA^2)
Ta	4a	1	0.5031	-	-	0.840
Se1	4a	1	0.0159	-	-	1.33
Se2	4a	1	0.6334	-	-	1.53
Se3	4a	1	0.2819	-	-	1.81
I	12b	1	0.3797	0.6399	0.3741	1.71
Ag1	12b	0.435	-0.0022	0.2792	0.5020	2.41
Ag2	12b	0.657	0.4076	0.2719	0.0695	2.41
Ag3	12b	0.314	0.1701	0.1300	0.1490	7.0
Ag4	12b	0.181	0.5849	0.1128	0.7512	2.8
Ag5	12b	0.183	0.5079	0.9621	0.2759	2.0
Ag6	12b	0.178	0.2326	0.9383	0.8677	2.5
Ag7	12b	0.384	0.2229	0.4670	0.4777	1.17

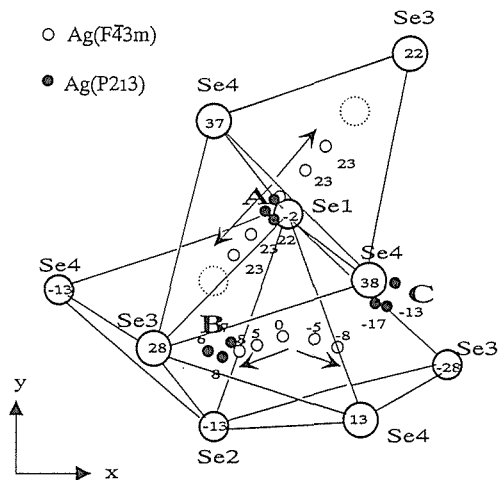


Fig.2.9 Projection of a part of structures of Ag_7TaSe_6 and $\text{Ag}_{6.8}\text{TaSe}_{5.8}\text{I}_{0.2}$ on $(00l)$ plane.

Ta atoms are omitted for clarity. Numbers indicate the z parameter values in hundred-fold.

2. 1. 3. 4 アーjayロダイトのイオン伝導特性

TM-アーjayロダイトの物性に関しては、これまでほとんど報告がない。成分に Ag を多く含むことからその輸送現象が注目される。イオン伝導特性を調べるため AC および DC 法による測定を行った。セル構

成は $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{試料}/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$ で DC 法では $30 \mu\text{A}$ 以下の定電流下での電圧降下を調べた。イオン伝導率は $\sigma = (l/S) \cdot (i/E)$ である (l はペレットの長さ, S は断面積, i は電流, E 電圧)。なお全伝導率測定にはグラファイトや Ag 電極を用いた。AC 法による硫化物の結果をまとめて表 2.10 と 図 2.10 に示す。

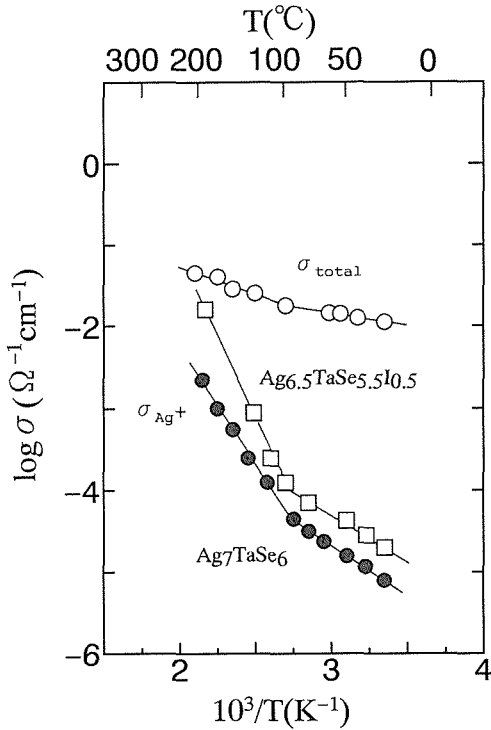


Fig.2.11 Silver ionic conductivity of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$, with $x=0$ and 0.5 .

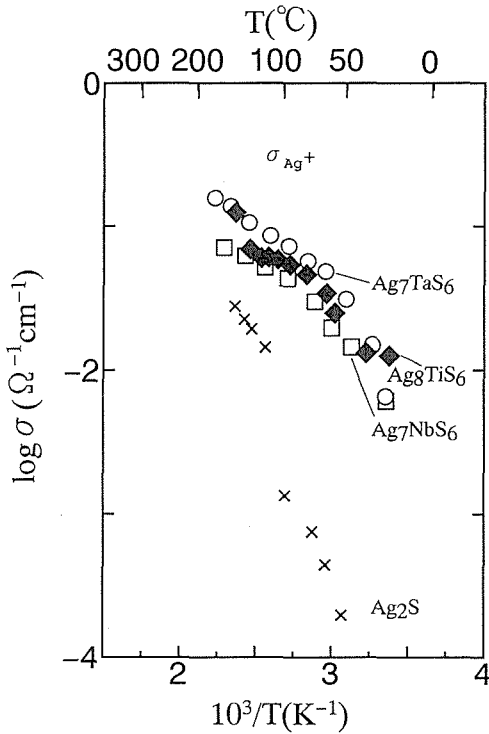


Fig.2.10 Silver ionic conductivity of TM-argyrodites, $Ag_{12-n}M^{n+}S_6$ ($M=Ti, Nb, Ta$).

また以前行った DC 法によるセレン化物の場合を図 2.11 に示す。 Ag_7TaSe_6 の $\log \sigma_{Ag^+}$ は 27℃ で -5.0 で直線的に温度とともに増加 100℃ では -4.35、活性化エネルギー 0.19eV となり、さらに 200℃ では -2.65 に達する。途中のクニックは相転移による。転移温度は 100℃ で Ag_2Se の 133℃ より低い。 Ag_7TaSe_6 は混合伝導体で輸率は 0.07 (200℃) である。Se の I による置換で伝導性は若干増し、輸率は 0.15 と向上した。硫化物とセレン化物とで差があるのは、測定法による違いが影響している可能性が高い。この系の分極現象の正しい評価が必要であろう。

2. 1. 3. 5 アーjayロダイトの相転移

(1) 低温 X 線による研究

アーjayロダイト相は Ag の動きと関連して低温で相転移を起こす。 Ag_7TaS_6 と Ag_7NbS_6 の低温粉末 X 線では、立方晶より単斜相への構造相転移が確認された (図 2.12)。低温相の構造解析の詳細は第 4 章を参照されたい。

図 2.13 に Ag_8TiS_6 系の結果を示す。 -100℃ までに 2 段の相転移がある。相 I : 立方晶 $F\bar{4}3m$, $a=10.63 \text{ \AA}$ → 相 II : 立方晶 $I432$, $I\bar{4}3m$, $I m\bar{3}m$ のいずれかで $a=21.20 \text{ \AA}$, または斜方晶 $I2_12_12_1$ の体心格子 →

Table 2.10 Ionic conductivity of TM-argyrodites.

compound	$\log \sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	T/°C	$\Delta E_a / \text{eV}$
Ag_8TiS_6	-1.90	23	0.16
	-2.73	1	0.61
Ag_7TaS_6	-1.82	33	0.33
	-3.26	0	0.72
Ag_7NbS_6	-2.21	25	0.32
Ag_7TaSe_6	-5.00	27	0.19

Table 2.11 Phase transition temperature of TM-argyrodites.

Compound	phase I		phase II	
	Temp/°C	J/g	Temp/°C	J/g
Ag_8TiS_6	13.3	-1.41	-68.4	-1.64
Ag_7TaS_6	-17.8	-2.69		
Ag_7NbS_6	-33.5	-2.47	-66.7	-0.78
Ag_7TaSe_6	57.8	1.16		

相Ⅲ：三斜晶 $a=18.05\text{Å}$, $b=18.25\text{Å}$, $c=18.27\text{Å}$, $\alpha=109.4^\circ$, $\beta=110.1^\circ$, $\gamma=108.8^\circ$ へと変わる。上記は四軸X線による低温実験の情報も加味されている。しかしながら単結晶での低温相の構造解析は、複雑な超周期構造と双晶の発生のため不可能であった。

なおセレン化物においても、 $\text{Ag}_{6.5}\text{TaSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$ では0℃近辺に相転移があり、相Ⅰ：立方晶 $F\bar{4}3m$ → 相Ⅱ：立方晶 $P2_13$ へと変化が観測された。

(2) DSCによる熱的研究

DSC測定は、SETARAM社製DSC111型装置を用いて温度範囲-110~830℃で行った。試料は数100mg以下でセルには透明石英およびAl容器を用いた。昇温および降温速度は5または10℃/minで行った。

アーjayロダイト系の Ag_8TiS_6 , Ag_7TaS_6 , Ag_7NbS_6 の低温相転移のDSC曲線を図2.14に示す。また降温過程におけるピーク位置での相転移温度と熱量の関係を表2.11に与える。他のアーjayロダイトと同様、これらはいずれも一次の転移であり、温度-110~80℃の間で Ag_8TiS_6 と Ag_7NbS_6 は二つの、また Ag_7TaS_6 は一つの相転移が観測された。吸収あるいは発熱ピークは第1の相転移に関しては3試料ともほぼ同一の大きさを示している。これは Ag^+ イオン凍結による第一段の構造相転移に対応しているものと考えられる。また Ag_7TaSe_6 の転移温度は58℃であった。室温では空間群 $P2_13$ であり、転移温度以上で $F\bar{4}3m$ 相に変わるものと

思われる。なお Ag_2S の実験も行ったが、この場合の転移温度は179℃で潜熱16.11 J/gであり文献値(Thompson & Flengasのデータ¹⁴⁾と良く一致した。

アーjayロダイトの高温側では融解が起こる。熱挙動を検討する目的でDSCによる測定を行った。昇温速度10℃/minにおける融点近傍のDSC曲線を図2.15に示す。本装置の加熱の上限が830℃のため、 Ag_7TaS_6 については全体の吸熱曲線を追跡できなかった。しか

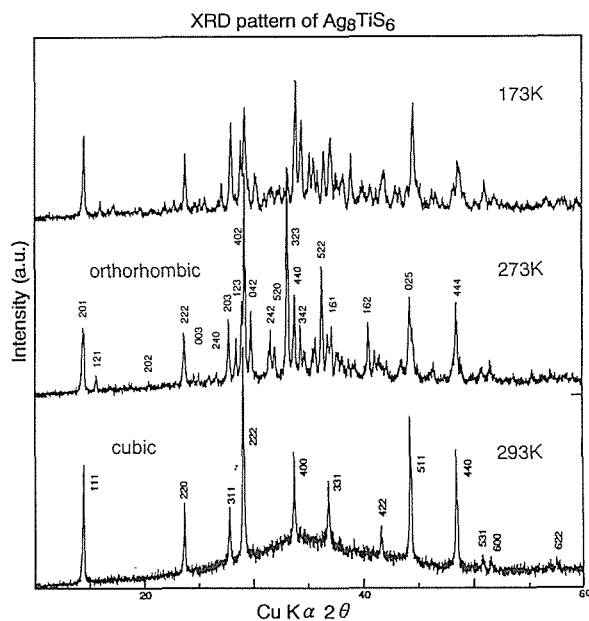


Fig.2.13 Low-temperature XRD of Ag_8TiS_6 .

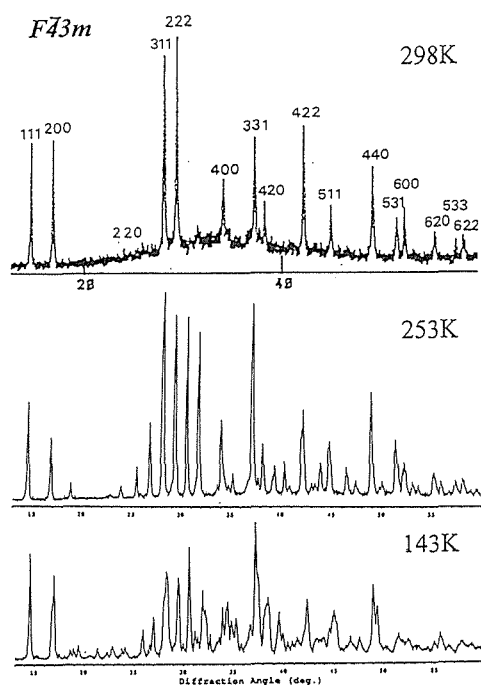


Fig.2.12 Low-temperature XRD of Ag_7TaS_6 .

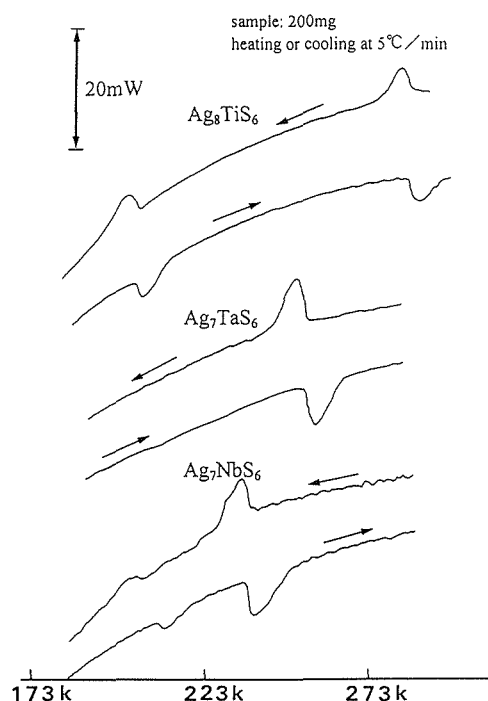


Fig.2.14 DSC curves of TM-argyrodites at temperatures between -110 and 80℃.

し前駆現象となる吸熱ピーク(γ 転移と命名)は観測されており, Ag_8TiS_6 系との類推からその融点はおおよそ 850°C と推定された。表2.12に融点と転移点のエンタルピーを示す。なお昇温と降温の過程では約 $30\sim 40$ 度の温度差がある。

2. 2 Ag-Hf-S系の新規化合物

2. 2. 1 はじめに

遷移金属IV a族元素Hfの複合銀硫化物に関する研究はこれまで全く報告がなかった。Nb, TaのVa族元素を含んだアージアロダイトの発見で周期律表の隣のIV a族元素の場合にはどのような相関係になるのか関心をもたれた。アージアロダイト類似構造相が存在するか否かという多銀硫化物相の安定領域を検討する過程でこの系の研究が始まり, 新規化合物の発見に至った。

Landolt-Börnstein¹⁵⁾のデータによればこれまでに報告された複合銀カルコゲナイドの数は320種に上る。組成的にAgとMの和がカルコゲンより多いものに注

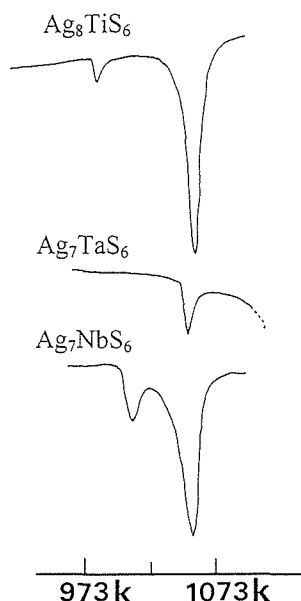


Fig.2.15 DSC-curves near melting point of TM-argyrodites

Table 2.12 Melting point of TM-argyrodites.

peak	Ag_8TiS_6	Compound Ag_7NbS_6	Ag_7TaS_6
γ -trans	713°C 2.26J/g	738°C 7.03J/g	779°C 4.99J/g
m.p	784°C 41.6J/g	782°C 41.4J/g	$\sim 850^\circ\text{C}$ -

目してみる。一般組成式で複合銀化合物を $\text{Ag}_\alpha\text{M}^n\beta\text{X}_\gamma$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)と表すと比較的多く報告されているものでは, $\alpha + n\beta = 2\gamma$, $\alpha > \beta$ で $\gamma = 2, 3, 6, 8$ の関係が成立するものが多い。と同時にAgイオン導電率が高い特徴がある。第IV a族の系列ではTiを含んだS豊富組成領域の三元系^{16,17)}のみの研究が行われてきただけで他の元素についてはなく, しかもイオン導電性や機構に関する報告はほとんど知られていない。

2. 2. 2 実験

合成は石英封管法による。出発原料には Ag_2S (3N), Hf(3N), S(6N)を用い, ドライボックス中で組成調整後乳鉢中で良く混合しペレット($\phi 7\text{mm}$)とし 10^{-3} Torr以下で石英アンプルに真空封入した。反応は 600°C 以上の温度で4~14日の範囲の加熱でおこなった。解析研究のために単結晶を作製したが, $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ の場合は 1100°C で2週間, Ag_2HfS_3 の場合は 650°C で1ヶ月の加熱で適切な試料を得た。

2. 2. 3 結果と考察

2. 2. 3. 1 Ag-Hf-S系の相関係

新規硫化物として Ag_2HfS_3 と $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ の組成で新物質を得た¹⁸⁻²⁰⁾。しかしながら, 遷位金属第V族の系で見られるような Ag_xHfS_2 ($0 \leq x \leq 1$)のインターカレーション化合物については確認出来なかった。 $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ は, Agリッチ側では Ag_2S とSリッチ側では Ag_2HfS_3 と共存する。 Ag_2HfS_3 は 700°C 以下のみで安定である。それ以上の加熱では, 数日で部分的に高温相へと移行し始め 850°C で完全に転移する。更にこの高温相も安定ではなく, 900°C 以上で $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ と Ag_2S 相へと分解する。 Ag_2HfS_3 の高温相は急冷不可能相と思われ, 室温では三斜晶系へと変わった。

2. 2. 3. 2 Ag-Hf-S系硫化物の結晶構造

(1) $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$

橙色を呈す合成試料の粉末X線図を図2.16に示す。立方晶系で指数付けができ消滅則は $00l: l=4n$ で空間群は $P4_332$ である。格子定数は $a=10.9015(4)\text{Å}$, $V=1295.5(1)\text{Å}^3$ で測定密度は 6.26g/cm^3 , 従って $Z=4$ で単位胞中に4分子入る。Enraf-Noniusの四軸X線装置CAD-4を用いて結晶構造解析を行った。 $2\theta < 2\theta$ ($\text{MoK}\alpha_1$) < 32 の21ヶのデータより格子定数を求め, ω - θ 法で強度データを収集し, 球として形状による補正とLorentz-polarizationによる補正を実施した。四軸の

解析結果を表2.13に示す。空間群 $P4_32$ (No.212) とし MULTAN 直接法²¹⁾により解析を進め最終敵 R 値として 0.042 を得た。最終的な座標値と温度因子を表2.14に記す。

以下に結晶構造の詳細について述べる。図2.17に陰イオンの充填の様態を示す。構造中 S 原子は 2 つの異なるサイト 24e と 8c を占め 32 ケの八面体を形成する。各八面体は稜共有により他の 12 ケの八面体と連結

Table 2.13 Crystallographic data and conditions for intensity data collection

Chemical formula	$\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$
Formula weight (g)	1223
Space group	$P4_32$ (No. 212)
a (Å)	10.9051(2)
Volume (Å ³)	1296.85(3)
Z	4
Calculated density (g cm ⁻³)	6.27
Measured density (g cm ⁻³)	6.26
Temperature of data collection (°C)	23
Radiation monochromated	0.71073
λ (MoK α) (Å)	
Crystal shape	Spherical
Crystal color	Gray-black
Crystal size (mm)	Diameter = 0.04
Linear absorption coefficient μ (cm ⁻¹)	307.731
Transmission factors	0.187–0.219
Scan type	$\omega - \theta$
Scan speed	Variable
Scan range	(0.6 + 0.35 tan θ)
2 θ (max)	70°
Data collected	$\pm h, +k, +l$ ($m3m$)
No. of reflections measured	1248
No. of unique reflections	979
No. of refined reflections with $I_o > 1.5 \sigma I_o$	734
R_{int}	0.036
R (F)	0.042
R_w (F)	0.048

Table 2.14 Atomic coordinates, site type and occupancy, equivalent isotropic and anisotropic thermal factors for $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$

	Atom					
	Hf	Ag ₁	Ag ₂	Ag ₃	S ₁	S ₂
Wyckoff notation	12d	8c	24e	24e	24e	8c
x	0.625	0.0073(1)	0.313(1)	0.2143(8)	0.3924(2)	0.8711(2)
y	0.1148(1)	0.0073(1)	0.179(1)	-0.0195(9)	0.0927(2)	0.8711(2)
z	0.1351(1)	0.0073(1)	0.968(1)	0.330(1)	0.1442(3)	0.8711(2)
Site occupancy	1	1	0.1667	0.1667	1	1
$B(1, 1)$	1.12(1)	2.24(2)	8.3(6)	5.6(3)	0.93(7)	0.87(4)
$B(2, 2)$	1.016(8)	2.24(2)	10.0(8)	5.4(3)	0.90(7)	0.87(4)
$B(3, 3)$	1.016(8)	2.24(2)	4.7(4)	8.8(6)	3.0(1)	0.87(4)
$B(1, 2)$	-0.04(1)	-0.20(3)	3.2(4)	4.5(2)	0.08(6)	0.11(6)
$B(1, 3)$	-0.04(1)	-0.20(3)	-3.7(3)	3.8(3)	-0.00(8)	0.11(6)
$B(2, 3)$	-0.07(1)	-0.20(3)	2.1(3)	2.2(4)	-0.26(7)	0.11(6)
$B(\text{eq})^a$	1.050(5)	2.238(7)	7.7(3)	6.6(2)	1.61(4)	0.87(1)

$$^a. B(\text{eq}) = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j.$$

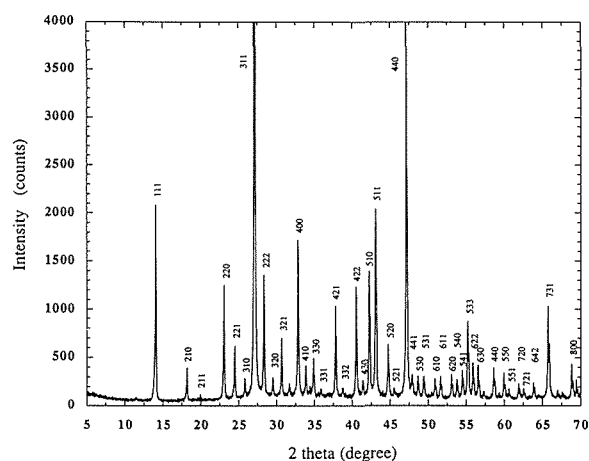


Fig.2.16 X-ray powder diffraction pattern of $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$.

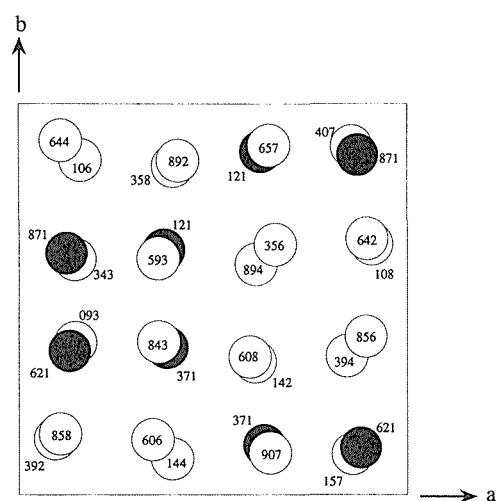


Fig.2.17 Projection in the (a , b) plane of S1 and S2 sulfur atoms.

Numbers indicate the z parameter values in 1/1000s. White and shaded atoms correspond to S1 and S2, respectively.

している。Hf原子は12d位置を占めS八面体の中心にある。HfS₆八面体の連結の様子をc軸方向よりの投影図で図2.18に示す。z=0.3852, 0.6352, 0.8852のいずれの断面図の場合でもHfを含んだ八面体のab面への連

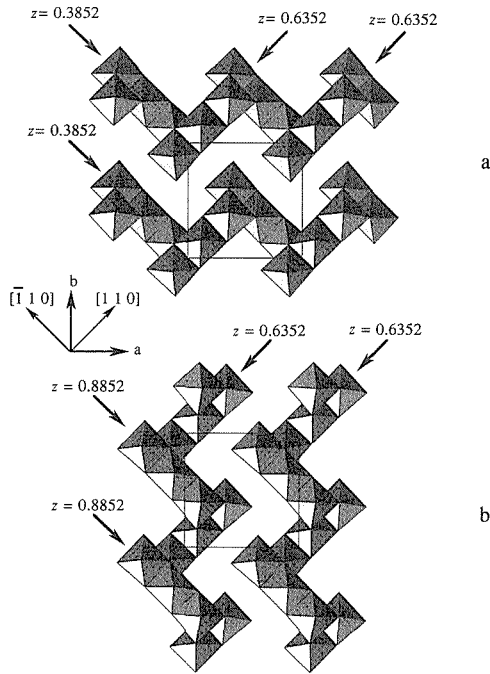


Fig.2.18 Projection in the (a, b) plane of (a) the superposition of the cross sections at $z=0.6352$ and $z=0.3852$; (b) the superposition of the cross sections at $z=0.6352$ and $z=0.8852$.

Table 2.15 Selected bond lengths and angles describing the environment of Hf atoms.

Interatomic distances	(Å)
Hf-S1(1)	2.495(2)
Hf-S1(4)	2.495(2)
Hf-S1(5)	2.550(2)
Hf-S1(6)	2.550(2)
Hf-S2(2)	2.577(2)
Hf-S2(3)	2.577(2)
Angles	(°)
S1(6)-Hf-S1(4)	90.53(9)
S1(6)-Hf-S1(5)	169.19(2)
S1(6)-Hf-S2(3)	89.06(8)
S1(6)-Hf-S2(2)	83.77(7)
S1(6)-Hf-S1(1)	96.9(1)
S1(4)-Hf-S1(5)	96.9(1)
S1(4)-Hf-S2(3)	84.87(6)
S1(4)-Hf-S2(2)	174.01(8)
S1(4)-Hf-S1(1)	94.00(8)
S1(5)-Hf-S2(3)	83.77(7)
S1(5)-Hf-S2(2)	89.06(8)
S1(5)-Hf-S1(1)	90.53(9)
S1(3)-Hf-S2(2)	96.9(1)
S1(3)-Hf-S1(1)	174.01(8)
S1(2)-Hf-S1(1)	84.87(6)

結は、-3ブロック-空位-の繰り返しでc軸方向の層交互に [110], $[\bar{1}10]$ というように90度で走る方向が異なるパッキングとなる。表2.15にHfの結合距離や結合角を示す。Hf-S距離は2.495(2)~2.577(2) Åである。Agのサイトは3つ存在する。Ag1は8cサイトでS四面体の中央に位置する。表2.16に結合距離と角度を示す。Ag2とAg3は一般等価位置の24eサイト上に統計分布する。表2.17と2.18に主要な結合距離と角度のデータを掲げる。Ag原子の分布の様子を図2.19に示す。Ag2とAg3はほぼ同じ位置にありスプリットしていて占有確率はそれぞれ1/6である。ここでのAg-Ag距離は0.45 Åでイオン半径の和より小さく、他の超イオン伝導体の結果と似たようなものになる。同時に近接位置を占めることが不可能なため、イメージとしては空のサイト間をジャンプして液体のように動き回るAgイオンの存在が想定される。またAgなどd¹⁰の電子構造を持つ原子は相互作用により互いに凝集し易いという報告²²⁾もあり注目される。Ag2のサイトは3配位でSの三角形の中心近くに位置し図2.20に示すようなリング状の特異な形状の集合体となっている。Ag1四面体とはS1(2)-S1(3)の稜を共有して隣あわせAg1-Ag2距離で4.28 Åの間隔にある。

(2) Ag₂HfS₃

650°Cで1ヶ月放置して作製した赤褐色の微小結晶(60x40x30 μm³)を使って四軸X線による構造解析を実施した。プレセッション写真の結果から、ラウエ対称が^smmmで消滅則は $hkl, h+k=2n; 0kl, k=2n, l=2n; h0l, h=2n, l=2n; hk0, h=2n, k=2n; h00, h=2n; 0k0, k=2n; 00l, l=2n$ に相当することが分かった。可能な空間群は斜方晶系のCmca(No.64)かC2cb(No.41)のいずれかであるが解析では前者を用いた。データ収集はEnraf-NoniusのCAD-4システムにより ω - θ スキャンモードで行い、標準の反射は2時間ごとにチェックした。結晶学的データを表2.19に示す。格子定数は $a=11.458(2)$ Å, $b=6.628(1)$ Å, $c=12.774(2)$ Å, 測定密度は6.64gcm⁻³でZ=8。実際のデータ収集は単斜晶系のセル($a=a_{\text{ortho}}, b=c_{\text{ortho}}, c=(b_0-a_0)/2, \beta=120^\circ$)で $-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 20, -10 \leq l \leq 10$ の範囲で行い4412ケの反射を得た。等価の反射の強度を平均し $I > 3\sigma(I)$ を満たす700ケデータを用いて構造精密化を行った。Ag₂HfS₃の出発の構造モデルは試行錯誤で考察しPPRG法²³⁾で粉末X線強度をチェックし修正した。最適なものを出発点としSDP法により異方性温度因子を用いフルマトリックスで精密化を行った。最終的な信頼性因子は $R(F)=4.1\%$, $R_w(F)=4.8\%$ であった。

Table 2.16 Selected bond lengths and angles describing the environment of Ag1 atoms.

Interatomic distances	(Å)
Ag1-S1(1)	2.548(3)
Ag1-S1(2)	2.548(3)
Ag1-S1(3)	2.548(3)
Ag1-S2(4)	2.572(1)
S1(1)-S1(2)	4.280(4)
S1(1)-S1(3)	4.280(4)
S1(1)-S2(4)	4.039(3)
S1(2)-S1(3)	4.280(4)
S1(2)-S2(4)	4.039(3)
S1(3)-S2(4)	4.039(3)
Angles	(°)
S1(1)-Ag1-S1(2)	114.24(9)
S1(1)-Ag1-S1(3)	114.24(9)
S1(1)-Ag1-S2(4)	104.13(6)
S1(2)-Ag1-S1(3)	114.24(9)
S1(2)-Ag1-S2(4)	104.13(6)
S1(3)-Ag1-S2(4)	104.13(6)

Table 2.17 Selected bond lengths and angles describing the environment of Ag2 atoms.

Interatomic distances	(Å)
Ag2-S1(1)	2.75(1)
Ag2-S1(2)	3.26(1)
Ag2-S1(3)	2.31(1)
Ag2-S1(4)	2.57(1)
S1(1)-S1(2)	3.584(4)
S1(1)-S1(3)	4.666(4)
S1(1)-S1(4)	3.774(4)
S1(2)-S1(3)	4.280(4)
S1(2)-S1(4)	3.650(4)
S1(3)-S1(4)	4.476(4)
Angles	(°)
S1(1)-Ag2-S1(2)	72.6(3)
S1(1)-Ag2-S1(3)	134.0(5)
S1(1)-Ag2-S1(4)	90.2(4)
S1(3)-Ag2-S1(2)	98.9(4)
S1(3)-Ag2-S1(4)	132.7(5)
S1(2)-Ag2-S1(4)	76.4(3)

差フリーエの残差は $0.03e\text{\AA}^{-3}$ 。表2.20に得られた原子座標と温度因子パラメータを示す。表2.21には結合距離と角度の代表値を与える。図2.21に ac 面への投影図を示す。 Ag_2HfS_3 の構造はA層とB層の交互の組み合わせでできている。A層は二次元的な $[\text{HfS}_3]$ であり、構造的には $\text{CrCl}_3^{24)}$ や $\text{BiI}_3^{25)}$ と同じである。B層はAg-Sの四面体の層からなる。図2.22にA層の c 軸方向よりの投影を示すが、Hfは8dサイトにあり6ケのSの作る八面体の中心に位置する。この八面体は平面内で三方対称で他の八面体と連なる。例えば $[100]$ 方

Table 2.18 Selected bond lengths and angles describing the environment of Ag3 atoms.

Interatomic distances	(Å)
Ag3-S1(1)	2.86(1)
Ag3-S1(2)	3.06(1)
Ag3-S1(3)	2.32(1)
Ag3-S1(4)	2.49(1)
S1(1)-S1(2)	4.280(4)
S1(1)-S1(3)	4.476(4)
S1(1)-S1(4)	4.666(4)
S1(2)-S1(3)	3.650(4)
S1(2)-S1(4)	3.584(4)
S1(3)-S1(4)	3.774(4)
Angles	(°)
S1(1)-Ag3-S1(2)	76.0(3)
S1(1)-Ag3-S1(3)	119.0(4)
S1(1)-Ag3-S1(4)	89.5(3)
S1(3)-Ag3-S1(2)	104.3(4)
S1(3)-Ag3-S1(4)	151.5(5)
S1(2)-Ag3-S1(4)	79.7(3)

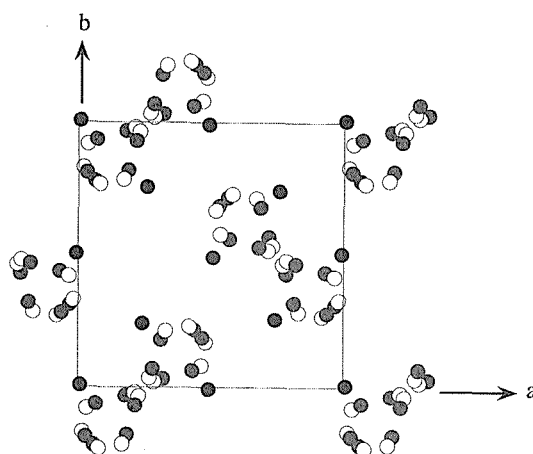
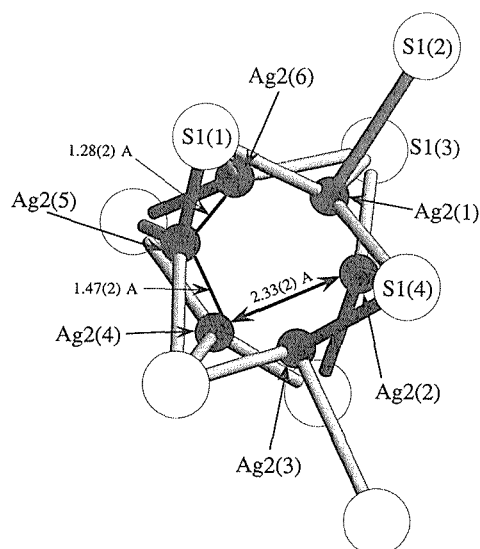
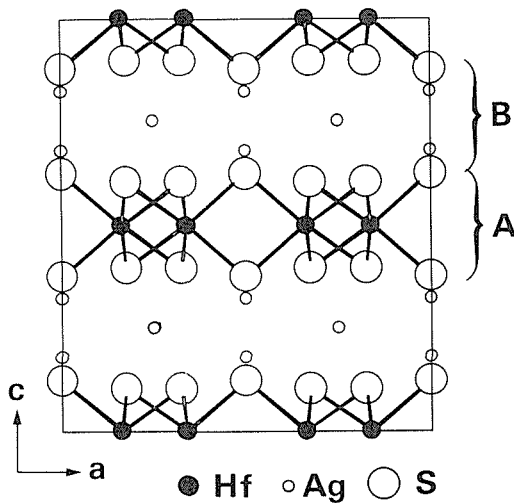
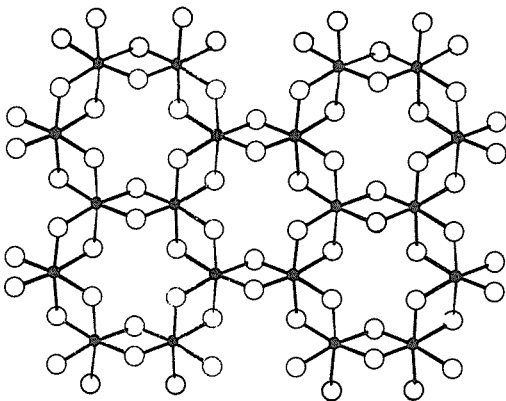

 Fig.2.19 Projection in the (a, b) plane of Ag1 (black circles), Ag2 (shaded circles), and Ag3 (white circles) atoms.


Fig.2.20 Structure of an elementary ring consisting of Ag2 atoms.

Table 2.19 Crystallographic data for Ag_2HfS_3 .

Formula	Ag_2HfS_3
M_r	490.424
Space group	$Cmca$
Cell parameters	
a (Å)	11.4579(16)
b (Å)	6.6275(10)
c (Å)	12.7739(16)
V (Å ³)	970.01(23)
Z	8
T (K)	297
Radiation	Mo $K\alpha$
Crystal shape	Irregular
Crystal volume (mm ³)	0.000072
Linear absorption coefficient (cm ⁻¹)	301.7
Scan type	ω - θ
Scan speed	Variable
Scan angle	$0.8 + 0.35 \tan \theta$
Limits (deg)	$1.0 < \theta < 35$
Data collected	$\pm h, \pm k, \pm l$
Number of reflections	4412
Number of variables	32
Independent reflections with $I_o > 3\sigma(I_o)$	700
$R(F)$	0.041
$R_w(F)$	0.048

Fig.2.21 Projection of the structure of Ag_2HfS_3 along $[010]$.Fig.2.22 Isolated $[\text{HfS}_3]$ layer viewed along the $[001]$ direction: ●, Hf atom; ○, S atom.Table 2.20 Atomic coordinates for Ag_2HfS_3 .

Atom	Position	X	Y	Z	B_{eq} (Å ²)
Hf	8d	0.16220(6)	0.000	0.000	0.942(8)
Ag1	8e	0.250	-0.1026(3)	0.250	2.77(3)
Ag2	8f	0.000	-0.0247(3)	0.3208(2)	2.57(3)
S1	16g	0.3250(3)	0.1729(5)	0.1036(3)	1.11(5)
S2	8f	0.000	0.3913(7)	0.6237(4)	0.98(6)

Table 2.21 Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of Ag_2HfS_3 .

Hf-Hf	3.717(1)
-2Hf	3.877(1)
Hf-2S1	2.559(3)
-2S1	2.544(3)
-2S2	2.543(3)
Average	2.549
Hf-2Ag1	3.417(1)
Ag1-2Ag1	3.314(3)
Ag1-2Ag2	3.048(1)
Ag2-2Ag2	3.775(3)
Ag1-2S1	2.751(4)
-2S1	2.539(4)
Average	2.645
Ag1-2S2	3.804(3)
-2S2	3.574(3)
Ag2-2S1	2.582(4)
-S2	2.531(5)
-S2	2.669(5)
Average	2.591
S1-S1	3.318(5)
-S1	3.502(5)
-2S1	3.733(5)
S1-S2	3.757(3)
-S2	3.525(5)
-S2	3.814(5)
S2-S2	3.473(7)
\angle S1-Hf-S1	81.1(1)
	86.4(1)
	94.0(1)
	173.4(1)
\angle S1-Hf-S2	94.9(1)
	168.8(1)
	97.1(1)
	87.7(1)
\angle S2-Hf-S2	86.1(1)
\angle S1-Ag1-S1	89.7(1)
	96.8(1)
	141.6(1)
\angle S1-Ag2-S1	101.9(1)
\angle S1-Ag2-S2	112.5(1)
	100.7(1)
\angle S2-Ag2-S2	125.6(2)

向へは S(2)-S(2) の稜共有で, [130] 方向へは S(1)-S(1) の稜共有による。6 ケの八面体は六角形のネットワークを形成し, この際 Hf 原子の [100] 方向へのつながりは -Hf-Hf-空位-Hf-Hf- で, この鎖が $(1/2)b$ の間隔で $(1/2)a$ ずつ交互に連なる。B 層は [100] 方向に平行に二つの S 層を S-S 距離の半分だけ相互にずらした時に生ずる S 四面体によりなる。単位胞当たり 72 ケの四面体がある。このうち 2/9 が二種の Ag(8e と 8f) により占められる。図 2.23 に Ag(1) と Ag(2) の四面体配位を示す。Ag(1) の四面体は S(1)-S(1) の稜共有により上と下の Hf 四面体とつながる。Ag(1) の鎖は [010] 方向に $x = 1/4$ と $x = 3/4$ のところに走っている。これに対して Ag(2) 四面体は 4 つの Hf 八面体と 2 ケの S(1) と 2 ケの S(2) を介して頂点結合して [010] 方向に $x = 0$ と $x = 1/2$ の所に Ag(2) のジグザグ鎖が通じている。Hf 原子は上下の層で b 軸方向に半分だけずれがある。HfS₆ の八面体は多少歪んでいる。平均の Hf-S 距離は 2.549 Å で Ag₄Hf₃S₈ の 2.541 Å に近い。二成分系の Hf-S 距離は Hf₂S₆²⁶⁾ では 2.63 Å, HfS₃²⁷⁾ では 2.622 Å といずれも多少長い。この差は Hf の周囲の環境の違いによる。Hf₂S の八面体は Hf が 3 ケの S と 3 ケの Hf に囲まれている歪んだ八面体である。HfS₃ では Hf は 8 ケの S に囲まれてキャップのある三方プリズムを形成している。一方, Ag の四面体では Ag(1)-S 距離は 2.751 Å から 2.540 Å まで, 平均で 2.645 Å で, Ag(2)-S 距離は 2.669 Å より 2.531 Å まで平均で 2.591 Å まで変わる。これは Ag₂S²⁸⁾ の 2.56 Å と非常に近い。面間と面内の S-S 距離は 3.318 Å と 3.525 Å で相互作用は存在しない。形式的な酸化数は Ag(+1), Hf(+4), S(-2) と考えられる。

Hf の八面体の連結の仕方は Ag₂HfS₃ と Ag₄Hf₃S₈ とでは多少差がある。図 2.24 にその様相を示す。Ag₂HfS₃ 相の高温相は室温に急冷した場合, 三斜晶として出現し, 格子定数は $a = 3.71 \text{ \AA}$, $b = 3.70 \text{ \AA}$, $c = 6.64 \text{ \AA}$, $\alpha = 99^\circ$, $\beta = 91^\circ$, $\gamma = 117^\circ$, $V = 79.32 \text{ \AA}^3$ である。Ag₂HfS₃ と Ag₄Hf₃S₈ の Hf-Hf 距離は 3.72 Å から 3.88 Å であり, 高温型 Ag₂HfS₃ の a, b 軸長はこれに極めて近い。更に γ 角も 120 度に近く, 構造的には HfS₆ の連結の様式がかなり保存されている。しかしながら結晶性はあまり良くない。このため高温安定相に到る中間遷位相との位置付けが妥当で, 不安定さの要因は可動イオン Ag の無秩序化に関連しているものと思われる。

2. 2. 3. 3 Ag-Hf-S 系の化合物の伝導特性

銀ハフニウム硫化物の輸送現象を検討するのにクロノアムペロメトリーが有力である。用いるセル構成は Ag/試料/Ag および Pt/試料/Pt で, 最初 -0.4 V に 10 秒, ついで 1.2 V に電圧を変え 10 秒, さらにまた -0.4

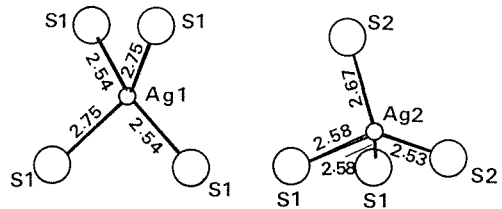
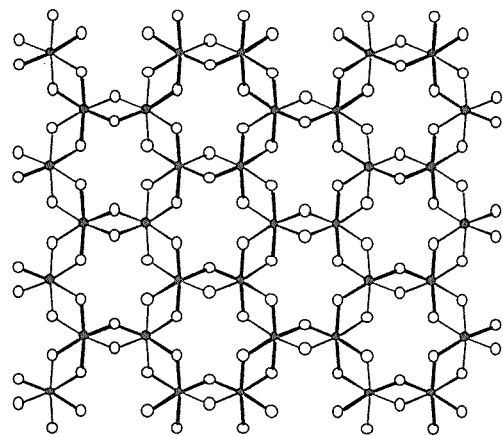
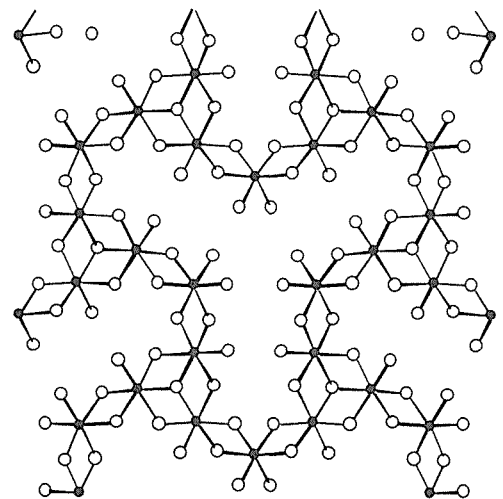


Fig.2.23 Environment of Ag1 and Ag2 atoms; numbers indicate bond distances.



(a)



(b)

Fig.2.24 Linkage of Hf-octahedra (a) (001) projection of an isolated $[HfS_3]^{2-}$ layer of Ag_2HfS_3 and (b) (111) projection of HfS_6 -octahedral layer of $Ag_4Hf_3S_8$.

Vに戻して10秒と保持して電流の変化をみる。Ag₂HfS₃の場合を図2.25に示す。Ag電極使用時には明らかに電流は流れるが、Pt電極の場合は変化が無い。これより伝導のメカニズムは電子ではなく、イオンであることが判明する。サイクリックボルタンメトリーでも同様な結果が得られる。

銀ハフニウム硫化物のイオン伝導の測定はAg/RbAg₄I₅/試料/RbAg₄I₅/Agのセル構成で測定された。RbAg₄I₅は電子ブロッキング材である。ACとDC両方の方法を併用した。AC法の場合は1Hz近辺のインピーダンスを実際の抵抗成分と仮定した。また予備実験よりRbAg₄I₅の伝導度²⁹⁾よりAg₂HfS₃はずっと低いことを確認した。本実験で使用したRbAg₄I₅の抵抗成分はバルクの試料に対して無視し得る。電子伝導の測定はPt/試料/Ptのセル構成で実施した。結果を図2.26に示す。Ag₂HfS₃のイオン伝導率は22℃で $\log \sigma_{Ag^+} = -3.00$, 180℃では-1.25へと直線的に増加する。活性化エネルギーは0.29eVである。一方、Ag₂HfS₃の電子伝導は22℃で $10^{-5.8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ でありイオン伝導に比べて $10^{2.8}$ 程低い。高温でも同じ傾向が観測された。ht-Ag₂HfS₃は22℃で-2.43, 132℃では-1.34であり活性化エネルギーは0.25eVであった。またAg₄Hf₃S₈は26℃で-3.26, 166℃で-1.44と増加し活性化エネルギーは0.33eVである。Ag₄Hf₃S₈の σ_e / σ_{Ag^+} 比は25から150℃で0.0014であり、勾配の変化もみられず相転移は観測されない。

これらの系で輸率を電気化学的手段³⁰⁾で検証した。EMF測定はガルバニ電池-Ag(1)/試料/Ag_{0.5}Au_{0.5}(2)+による。合金は等量の金銀を950℃で石英管中で加熱融解して作製した。Ag(1)とAg(2)の活動度の関係は $a_{Ag(2)} \ll a_{Ag(1)} = 1$ で、この起電力は $E = (1 - t_e) RT / F \ln a_{Ag(2)}$ で与えられる。もしも t_e が1%以下ならポテンシャルは $E = RT / F \ln a_{Ag(2)}$ となる。25℃の値はAg₂HfS₃, ht-Ag₂HfS₃, Ag₄Hf₃S₈の順に0.107V, 0.104V, 0.098VとなりKubaschewski & Huchler³¹⁾の値と良く一致する。比較するためにAg₂SとRbAg₄I₅の測定を行ったが、0.030Vと0.101Vであった。前者が低いのは電子伝導の寄与による。結論として銀ハフニウム硫化物の輸率は室温の状態でほとんど1となる。固体電解質としての性質を見積もるため次の電池の実験を試みた。セルは(-)Ag/Ag₂HfS₃/C, I₂(+)でプラス側はグラファイトとヨードのコンポジット電極である。こセルの開路電圧は25℃で $\text{Ag}(s) + 1/2 \text{I}_2 = \text{AgI}(s)$ の反応の生成の自由エネルギーの計算に従って687mVである³²⁾。組立直後のEMFを測定して

22℃で656mVであった。平衡に達するのに時間がかかるものと考えれば、この値はそれほどおかしくはない。同じ実験条件下でAg-I₂系の挙動を調べたがセルは(-)Ag/I₂/C(+)で654mVであった。これは前のデータとほぼ一致しており、Ag₂HfS₃系の輸率が1であることを示唆している。

イオン伝導と結晶構造との関連性についてまとめてみる。超イオン伝導体の輸送現象を説明する単純なモデルはまだ存在しないが、一般的には以前の研究の集

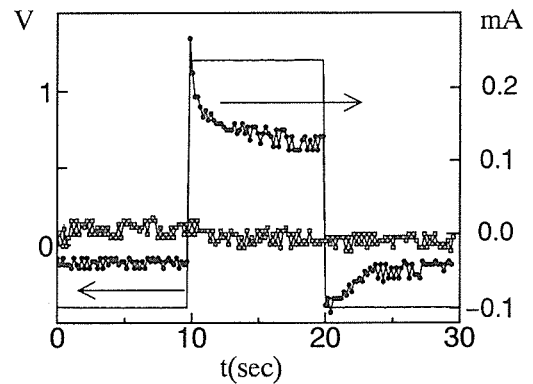


Fig.2.25 Potential step chronoamperometry of cells: Ag/Ag₂HfS₃/Ag and Pt/Ag₂HfS₃/Pt. Current variation is marked with (●) for Ag-Ag electrode and (□) for Pt-Pt electrode.

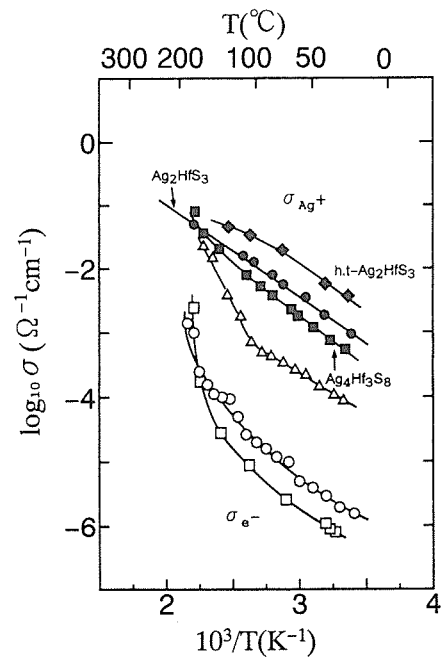


Fig.2.26 Electrical conductivity of silver hafnium sulfides versus temperature. Ag₂HfS₃: σ_{Ag^+} (●), σ_e (○); ht-Ag₂HfS₃: σ_{Ag^+} (◆). Ag₄Hf₃S₈: σ_{Ag^+} (■), σ_e (□), and previous dc data σ_{Ag^+} (△).

大成として、(1)可動イオンの配位数が低ければ低いほど活性化エネルギーは低く、クーロン力も小さい。面共有した四面体の形状が最もイオン伝導に適する^{33,34)}。(2)イオンの運動はサイト間のポテンシャル障壁に依存する。可動イオンの密度分布も重要な因子となる³⁵⁾。(3)銀イオンを中心とする配位多面体の結晶構造中での配置、すなわち陰イオンのつくる副格子の違いによりイオンパスの通路も異なる。(4)輸送機構としてキャタピラー運動が支配的な場合は、空位への移動ばかりでなくすでに占有している場所にも玉突き衝突のように協同現象的にイオンが動く³⁶⁾などの説明がある。例えば $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ では Ag_1 の動きとしてジグザグキャタピラー機構モデルなどが考えられよう。

2. 3 ソフト化学的リチウム導入による新規複合銀硫化物の合成

2. 3. 1 はじめに

25年前頃、層状カルコゲナイドへのLiの導入を試みるインターカレーション反応が注目をあびた。当時、多くの層状あるいはカラム状化合物へn-ブチルリチウムを作用させた挿入実験が数多く試みられた³⁷⁾。特に遷移金属カルコゲナイドの層状化合物^{38,39)}は、その層間に種々のイオン(Li^+ , Na^+ , Cu^+)を含みうることから二次電池正極材としての応用が期待された。この種の研究は、三次元高次構造を有する硫化物についても行われた。Jamesら^{40,41)}は CuTi_2S_4 , CuZr_2S_4 などのチオスピネル系を対象として研究を行い、Cuの除去とソフト化学的ならびに電気化学的Liのインターカレーションが可能であることを示唆した。しかしこれまで複合銀硫化物に対して同様な反応が起こるか否かは全く知られていない。n-ブチルリチウムを用いた挿入実験を行い生成物の結晶構造やイオン伝導性について検討してみた。

2. 3. 2 実験方法

Liのインターカレーション実験はグローブ・ボックス中で不活性雰囲気下室温で行った。本実験の試料として Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{Hf}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$, Ag_7TaS_6 などを用いた。90mgの粉末試料をガラス容器に入れ、一定量の種々の濃度のn-ブチルLiヘキサン溶液を加えて反応させ数分から数日間保持した。終了後、上澄み溶液の一部を取り出し標準HCl溶液で滴定してLi吸着量の定量を行った。固体生成物は口過しn-ヘキサン溶液で良く洗浄した後、粉末X線により同定しICP-AES法により化学組成を分析した。

2. 3. 3 結果と考察

(1) Li挿入と生成物

一般的なLIインターカレーションの反応は、 MS_2 化合物に対して



が成立しオクタンが生ずる。またそのほかブテンができるとも言われている⁴²⁾。

三次元高次構造の銀ハフニウム硫化物について、n-ブチルリチウムを作用させた時どのような固体生成物が得られるか現象面に着目して実験を行った。

Ag_2S : n-ブチルLi添加後、すぐにLiが固体に吸収される。主要な相のXRD図は Ag_2S のままで変化は無いが、Agのピークが現れる。濃度が濃いと残存 Ag_2S 量は減少し、最終的にはAgのみとなる。格子定数の変化は殆どない。

Ag_7TaS_6 : 本質的にXRD図は変わらず、Agが析出。

$\text{Ag}_2\text{Hf}_3\text{S}_8$: 分解して、 Ag_2S , Ag, HfS_x の混合相となる。

$\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$: Li化した新相と一部Agの析出。

以上のようにAg系硫化物の場合は、還元反応により必ずと言っていいほど結晶性Agの析出を伴うことが分かった。n-ブチルLiはソフト的な反応といわれているけれども、現実にはかなりアクティブで金属を還元してしまうらしい。Cu系化合物でも同様な反応が報告されている⁴³⁾。しかし、溶液中の有機物の分析は実施していないので、実際にはどのような過程で反応が進行するのか不明である。 Ag_2S -Ag系の平衡⁴⁴⁾を考慮して熱力学的にAg元素の析出の条件を考えると、溶液中では少なくとも平衡イオウ分圧として

$P_{\text{S}_2} < 10^{-28} \text{ atm}$ の状態が出現していなければならない。

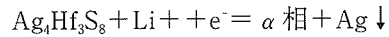
(2) $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ のLi化に関する研究

90mgの試料にn-ブチルリチウム1.6Mヘキサン溶液を添加することにより室温で容易に結晶性の新規物質が得られる。この際銀ハフニウム硫化物原料は赤褐色から黒色へと変わる。ヘキサン溶液中に残った未反応のLiを定量することにより $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ に吸収され消費されたLi量について調べた。Li添加量の総量と粉末試料へのLi吸収量の関係を図2.27に示す。添加量が2ml以上ではLi消費量は飽和に達し、それ以後は殆ど増加していない。化学的に不安定なため途中で析出・損失となるLiも僅かではあるが存在する。相当する吸収量から固相(α 相)の組成を見積もると $\text{Li}_{1.9}\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ となる。得られた生成物は空気中でも比較的安定であり、その粉末X線図を図2.28に示す。明らかに未知物質と共にフリーのAgが存在している。この新しい相 α は表2.22に示すように立方晶系で指数付

けが可能で、格子定数は $a=10.4327(9) \text{ \AA}$, $V=1135.5(3) \text{ \AA}^3$ となる。 α 相の化学組成を求めるため ICP による分析を行った。試料は α 相, 水洗した α 相, それを更に AgNO_3 溶液に浸したものの3種で分析の結果を表2.23に示す。固相に吸収された Li も水処理に対しては弱く簡単に溶出してしまうことは、後二者の分析結果より明かである。析出したフリーの Ag

を含んだ α 相の組成比は $\text{Li}:\text{Hf}:\text{Ag}=5:3:4$ となる。この Li 値が正しいことは AgNO_3 処理による完全な Ag 置換により $\text{Hf}:\text{Ag}$ 比が $3:9$ と変わることからも保証される。

全体の反応は



で表現されるが、ここではすべての Ag が還元析出するのではないことに注意しなければならない。n-ブチル Li の添加により有機溶媒中で Ag と Li のイオン交換反応が起こり、さらに Hf が 4 価より 3 価へと完全に還元されると考えると α 相の組成は $\text{Li}_5\text{Ag}_2\text{Hf}_3\text{S}_8$ となる。結晶化学的観点よりこの反応を検討してみると以下のようなモデルで説明できる。 $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ 構造は S が立方充填し 32 ヶの八面体を形成し、Hf が六配位で 12 ヶの八面体の中心を占め、Ag が四配位を主として統計分布して、 $\langle 111 \rangle$ 方向から見ると図2.24に見られるように Ag が点在するポイド構造が存在している。それを囲む HfS_6 八面体ブロック連結体のフレームは強固に保持され、Li 挿入反応では Li はこの間隙を攻撃し

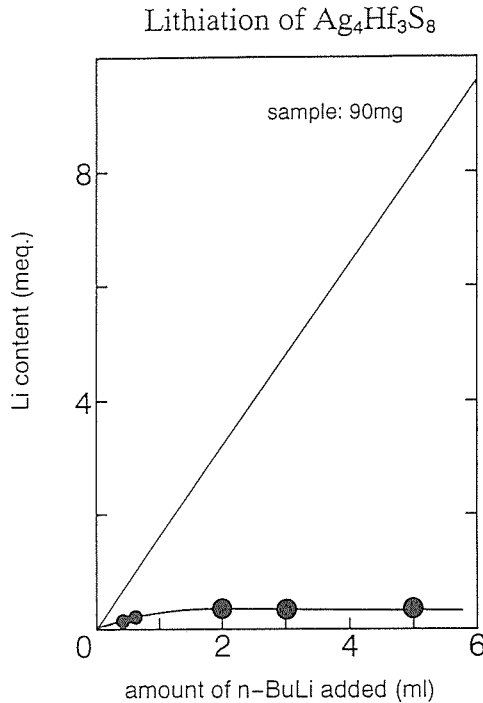


Fig.2.27 Variation of Li content absorbed in 90mg of $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ with amount of n-BuLi added.

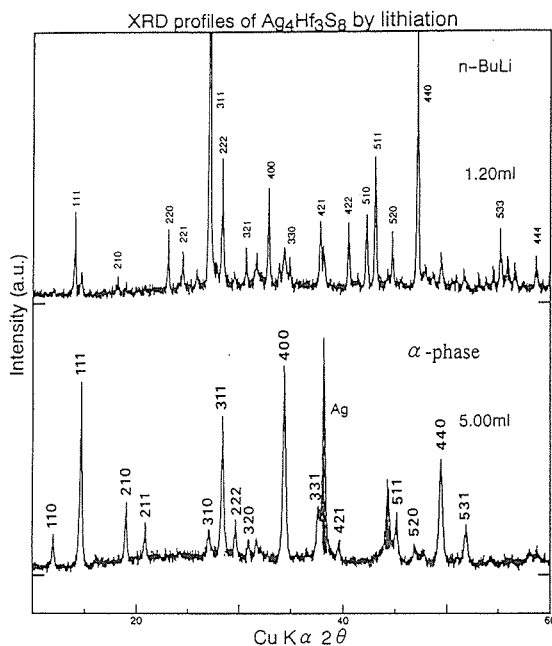


Fig.2.28 Change of XRD pattern of $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ by lithiation.

Table 2.22 X-ray powder diffraction data of α -phase

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i> / <i>l</i> ₀	<i>d</i> _{obsd}	<i>d</i> _{calcd}
1	1	0	6	7.3934	7.3770
1	1	1	100	6.0372	6.0233
2	1	0	11	4.6668	4.6656
2	1	1	8	4.2628	4.2591
3	1	0	7	3.2971	3.2991
3	1	1	35	3.1486	3.1456
2	2	2	8	3.0133	3.0116
3	2	0	3	2.8950	2.8935
4	0	0	57	2.6092	2.6082
3	3	0	3	2.4583	2.4590
3	3	1	16	2.3926	2.3934
4	2	1	4	2.2750	2.2766
5	1	0	5	2.0473	2.0460
5	1	1	13	2.0077	2.0078
5	2	0	5	1.9371	1.9373
5	2	1	5	1.9049	1.9047
4	4	0	32	1.8447	1.8443
5	3	1	10	1.7628	1.7634
5	3	3	5	1.5913	1.5910
6	3	0	3	1.5546	1.5552
4	4	4	10	1.5056	1.5058
5	5	1	7	1.4609	1.4609
7	3	1	2	1.3582	1.3582

Table 2.23 Chemical analysis of α -phase.

Sample	Element			
	Li wt%	Hf wt%	Ag wt%	Σ %
① α -phase	2.5	31	38	71.5
② washed by H_2O	0	40	27	67
③ in AgNO_3 soln	0	25	47	72

て一部の Ag と置換し安定化する。出発原料の格子定数 $a = 10.90 \text{ \AA}$ からの4.3%程の体積の縮小は Li 置換によるサイズ効果によるものと思われる。 α 相の粉末 X 線回折強度をこの構造モデルによるシミュレーションにより検討した。仮定として(イ)反応はトポタクチック(ロ)空間群は母相と同一 $P4_332$ (ハ)Li は Ag サイトを置換を用い, PPRG 法により回折強度を計算した。その結果, 8c に Li を入れ24e に Ag を $1/6$ ほど残すモデルが最も良くパターンを再現することが分かった。 α 相の Ag のイオン導電率の測定を行ったところ, $\log \sigma_{\text{Ag}^+}$ 値は24℃で-3.05より54℃で-1.7程度までほぼ直線的に変化した。対応する活性化エネルギーは0.85eVであり, 出発の $\text{Ag}_2\text{Hf}_3\text{S}_8$ に対して数倍の値となった。しかしながら, この導電現象の解明はフリーの Ag が介在するため難しい。応用を考えた場合には, この Ag の除去が今後の課題となるだろう。

参考文献

- 1) 工藤徹一, 笹木和雄, 固体イオニクス, 9~12章, 講談社(1986)
- 2) O. Gorochoy, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser.C 266, 1054 (1968).
- 3) W.F. Kuhs, R. Nitsche and K. Scheunemann, Mater. Res. Bull.,14, 241 (1979).
- 4) H. Wada and M. Onoda, J. Less-Common Met. 175, 209 (1991).
- 5) H. Wada, J. Alloys Comp. 178, 315 (1993).
- 6) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2022 (1991).
- 7) H. Wada and A.Sato, J. Cryst Growth, 128, 1109 (1993).
- 8) 和田弘昭, 佐藤晃, 小野田みつ子, 石井紀彦, 第41回人工結晶討論会要旨集(1996).
- 9) H. Wada, M. Ishii, M. Onoda, M. Tansho & A. Sato, Solid State Ionics 86-88, 159 (1996).
- 10) B.A.Frenz & Associates, Inc. "SDP Structure Determination Package," 4th ed. College Station, Texas, 1985.
- 11) F. Boucher, M. Evain, and R. Brec, J. Solid State Chem., 100, 341 (1992).
- 12) F. Boucher, M. Evain, and R. Brec, J. Solid State Chem., 107, 332 (1993).
- 13) H. Wada, M. Ishii, O. Amiel, and A.Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 179 (1993).
- 14) W.T.Thompson and S.N.Flengas, Can. J. Chem., 49, 1550 (1971).
- 15) B.Eisenmann and H.Schäfer, in "Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-New Series" (K.H.Hellewege and A.M.Hellewege, Eds.), Group III, Vol.14, Subvol.b.Springer-Verlag 1986.
- 16) G.A.Wiegers, K.D.Bronsema, S.Van Smaalen, R.J.Haange, J. E.Zondag and J.L.de Boer, J. Solid State Chem. 67, 9 (1987).
- 17) G.Scholz and R.F.Frindt, Mat. Res. Bull. 15, 1703 (1980).
- 18) O.Amiel and H.Wada, J. Solid State Chem. 115,112 (1995).
- 19) H.Wada, O.Amiel and A.Sato, J. Alloys comp. 219, 55 (1995).
- 20) H.Wada, O.Amiel and A.Sato, Solid State Ionics 79, 129 (1995).
- 21) P.Main, S.J.Fiske, S.Hull, L.Lessinger, G.Germain, J.-P.Decerleq and M.M.Woofson, Multan 11/82:Universities of York, UK and Louvain, Belgium, 1982.
- 22) M.Jansen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26, 1098 (1987).
- 23) K.Kato, personal communication, 1976.
- 24) N.Wooster, Z.Kristallogr., 74, 363(1930).
- 25) H.Brakken, Z.Kristallogr., 74, 67(1930).
- 26) H.F.Franzen and J.Graham, Z.Kristallogr., 123, 133(1966).
- 27) S.Furseth, L.Brattas and A.Kjekshus, Acta Chem. Scand. A, 29, 623(1975).
- 28) A.J.Frueh, Jr., Z.Kristallogr., 110, 136(1958).
- 29) O.Raleigh, J.Appl.Phys., 41, 1876(1970).
- 30) E.Robinel, A.Kone, M.J.Duclot and J.L.Souquet, J. Non-Cryst. Solids 57, 59(1983).
- 31) O.Kubaschewski and O.Huchler, Z.Elektrochem 52, 170(1948).
- 32) T.Takahashi, S.Ikeda and O.Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 119, 477(1972).
- 33) B.Cros, A.Zerouale, M.Pintard, E.Philippot, and M.Ribes, Eur.J.Solid State Inorg. Chem. 25, 541(1988).
- 34) P.Vashishta and A.Rahman, in "Fast Ion Transport in Solids" (Vashishta, Mundy, and Shenoy, Eds.), p527. Elsevier-North Holland, Amsterdam, 1979.
- 35) T.Geisel, in "Fast Ion Transport in Solids", p541, 1979.
- 36) I.Yokota, J. Phys. Soc. Japan 21, 420(1966).
- 37) M.S.Whittingham, Prog. Solid State Chem.12, 41 (1978).
- 38) M.B.Dines, Mat. Res. Bull. 10, 287 (1975).
- 39) D.W.Murphy, F.J.Disalvo, G.W.Hull and J.W.Waszczyk, Inorg.Chem. 15, 17(1976)
- 40) W.P.James, B. Ellis and J.B.Goodenough, Solid State Ionics, 27, 45(1988).
- 41) W.P.James, J.B.Goodenough, N.J.Clayden and P.M.Banks, Solid State Ionics, 24, 143(1989).
- 42) M.S.Whittingham and M.B.Dines, J. Electrochem. Soc. 124, 1387(1977).
- 43) 附田之欣, 吉川信一, 金丸文一, 日本化学会誌, 3, 232(1993).
- 44) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes, J. Iron Steel Inst., 171, 167(1952).

第3章 バリウムを含む複合結晶硫化物、および、新規硫化物の合成に関する研究

一般的に硫化物は酸化物に比べて、イオン結合性が弱く、結晶構造も酸化物とは異なる場合が多い。ところがアルカリ金属やアルカリ土類金属は、硫化物中においてもイオン結合が支配的であり、酸化物と同型の化合物が多い。このようにイオン結合が支配的であるアルカリ土類金属と、共有結合性の強い遷移金属から成る三元系硫化物の結晶構造や物理的性質は、他の硫化物とは異なっていることが期待される。特に三元系バリウム硫化物($Ba_xM_yS_z$, M: 遷移金属)は、次の二つの理由により興味深い。一つは、 $Ba_xFe_2S_4$ の例に見られるように、複合結晶と呼ばれ、二つの部分より成る結晶構造の化合物が存在すること、他は、超伝導体としての可能性である。事実、新規化合物 $BaTa_2S_5$, $SrTa_2S_5$, $SrNb_2S_5$ が、低温(3K)であるが、超伝導体になることを前報で報告した。また、後述するように、酸化物超伝導体として、有名な K_2NiF_4 型構造が硫化物で存在することが明らかになった。これら興味ある結晶構造や物理的性質を新たに見いだすためには、新規化合物の合成が不可欠である。特に、バリウムを含む系は、多くの未知硫化物の存在を暗示している。

3. 1 組成適応型構造であり、各構造が複合結晶である $BaTiS_3$ の合成

「要旨」

この実験を開始する以前、 $BaTiS_3$ は $BaNiO_3$ 型と考えられていた。しかし、粉末X線回折図には説明不可能な余分の弱いピークが観測され、また、電子線回折でも余分の回折点が出現した。これら余分の回折点は、四次元表示により指数付けすることが可能であり、Baセルと TiS_3 セルから成る複合結晶であることが判明した。従来言われていた $BaNiO_3$ 型(六方晶)であれば、構造中に含まれる TiS_3 鎖と Ba鎖の周期が一致している。ところが、 $BaTiS_3$ では、互いの鎖の周期が一致しないために、格子全体として非常に長い周期となっている。組成によっては、周期性がなくなる場合もある。

$BaxTiS_3$ の $x=1.00 - 1.05$ の組成の範囲では、Ba量が増加すると、Ba鎖の周期が収縮し、 TiS_3 鎖の周期が延びる。結晶構造の周期は二つの鎖の最小公倍数であるので、どのような僅かのBa量の変化に対しても、

大きく異なった周期の構造が出現する。すなわち、無数の構造が存在することになる。また、どの組成にも対応する構造が発生することから、どの組成でも、常に単一相であり、二相共存領域はない。組成に応じて鎖の周期を調節するためである。組成適応型構造(Infinitely adaptive structure)の一種である。このように複雑な、そして、無数の構造の集合も四次元表示では、固溶領域のある単一相として記述できる。

3. 1. 1 緒言

最近、硫化物の分野では、複合結晶が多くの人の興味を呼んでいる。複合結晶とは、後述するように、二つの結晶構造が入り組んだ構造である。これら硫化物の複合結晶は、二つに分類される。層状と鎖状複合結晶である。層状複合結晶の例として、 $(PbS)_{1.12}VS_2$ を挙げることができる¹⁾。図1に示すように、この構造はNaCl型のPbS層と、 CdI_2 型の VS_2 層が交互に積み重なった構造である。しかし、PbS層内の繰り返し周期(b_1)と VS_2 層内の周期(b_2)が一致しない。そのため、結晶全体の周期 b は、 b_1 と b_2 の最小公倍数で表わされ、大きな値を持つ。 $(b_1$ と b_2 は、整数ではないので、最小公倍数という言葉は不適當であるが理解しやすい)。

$$b = pb_1 = qb_2 \quad (1)$$

ここで、 p , q は、整数である。この硫化物の化学組成が、 b_1 , b_2 の比で表現できることは、構造から明らかである。すなわち、 $PbS/VS_2 = b_2/b_1 = 1.12$ である。しかし、現実の結晶の周期は、 b_1 , b_2 に固定されているのではなく、原子位置は構造内で規則的に変位している。平均として、 b_1 , b_2 であり、基本構造の周期と呼ばれる。にもかかわらず、(1)式は成立する。

一方、鎖状複合結晶として、硫化物では、唯一、 $Ba_xFe_2S_4$ ²⁾ が知られていた。しかし、本実験で、従来 $BaNiO_3$ 型と考えられていた $BaTiS_3$ と $SrTiS_3$ が、 $Ba_xFe_2S_4$ と類似の鎖状複合結晶であり、同時に組成適応型構造(infinitely adaptive structure)と呼ばれる興味深い結晶構造の一種であることが判明した。以下、 $BaTiS_3$ について述べる。

Ba-Ti-S系のこの実験を開始する以前に、 $BaTiS_3$ の結晶構造について三報の報告があった³⁻⁵⁾。これらの論

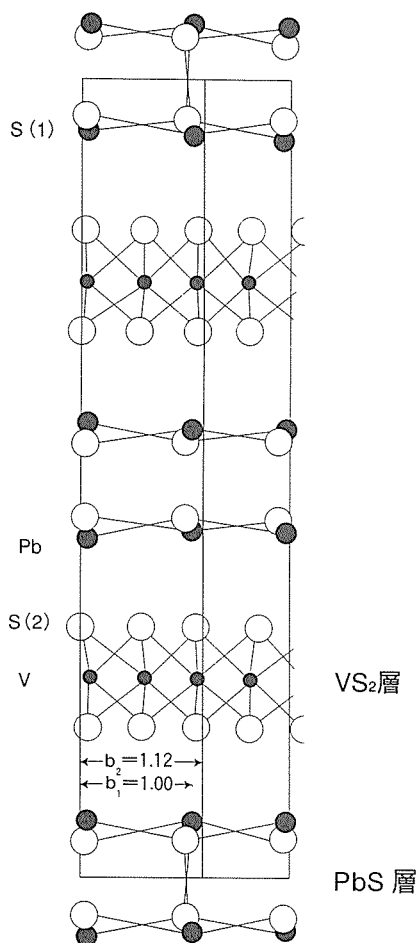


Fig.1 Schematic crystal structure of $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$ ¹⁾

文によると、 BaTiS_3 は、 BaNiO_3 型(六方晶系)構造とされている。図2に BaNiO_3 型 BaTiS_3 の構造を示す。図から明らかなように、この構造は、 TiS_3 八面体の面共有鎖と、Ba鎖の二種類の鎖から成り立っている。しかし、Hahn³⁾は、粉末X線の回折強度の実験値と計算値の間に、深刻な矛盾があると報告している。また、Clearfield⁴⁾は、回折強度の実験値と計算値の差が大きいため、 BaNiO_3 型の不規則構造と推定した。Huster⁵⁾は、単結晶を用いた構造解析で、 $R=0.03$ で BaNiO_3 型であるとしている。このように、過去の報告の中には、 BaNiO_3 型を疑わせる証拠が見え隠れしていた。

1986年、筆者が、Ba-Ti-S系の新規化合物 Ba_3TiS_6 ⁶⁾を合成した時、その近辺に存在する BaTiS_3 の粉末X線回折を測定した。その回折図の中に、 BaNiO_3 型では帰属できない弱い余分の回折ピークが存在した。図3の丸印の付いたピークである。これら余分のピークは、隣接相によるものでもなければ、不純物によるものでもなかった。また、化学組成を変化させると、これら余分のピークの強度や位置が変動する。この変動は、 BaNiO_3 型として指数付けされる強いピークに連動

した。これらの結果から、余分のピークは、 BaTiS_3 の構造に起因すると確信できた。すなわち、 BaTiS_3 は、 BaNiO_3 型ではないことを示唆していた。

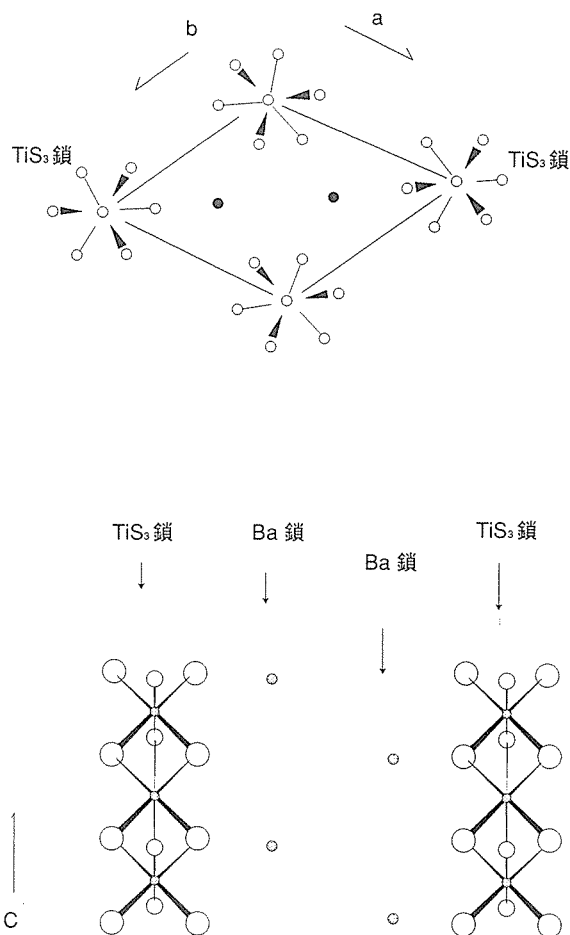


Fig.2 Crystal structure of BaNiO_3 . Some sulfur atoms which surround Ba atoms are eliminated. Sulfur atoms are represented by open circles, barium atoms by solid circles, and titanium atoms by hatched circles.

3. 1. 2 電子線回折点の指数付け

図4(a)は、 BaTiS_3 の電子線回折図である。 BaNiO_3 型で指数付け可能な強い主反射以外に、弱い余分のサテライトが存在する。しかも、そのサテライトは、2つに分裂している。このサテライト間の距離が短いことから、構造は、六方晶系のc方向に非常に長い周期であることを示している。図4(b)は、わずかにBa含量を増やした $\text{Ba}_{1.01}\text{TiS}_3$ の電子線回折図である。図4

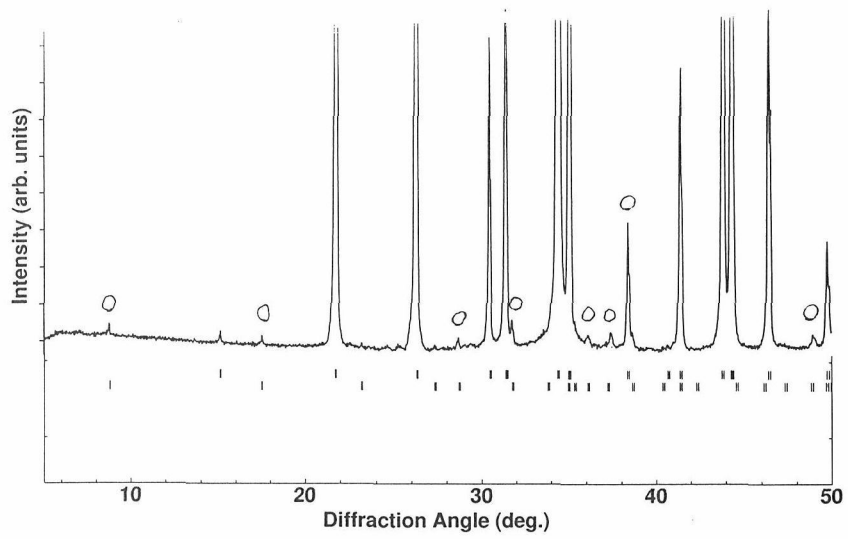


Fig.3 X-ray powder diffraction pattern of BaTiS₃

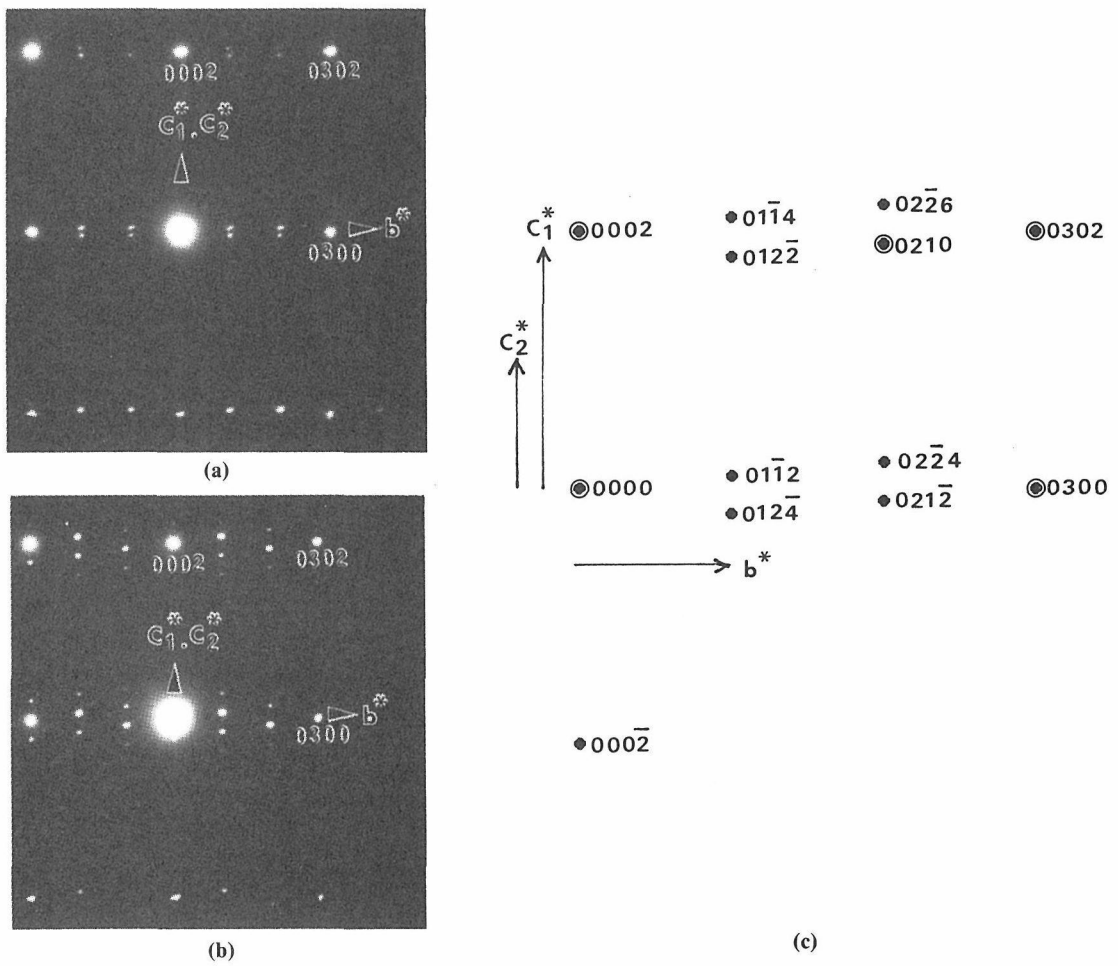


Fig.4 Electron diffraction patterns

- (a) BaTiS₃
- (b) Ba_{1.04}TiS₃
- (c) Schematic drawing of (a)

は、次の特徴を示している。(1)Baの含量が増加すると、主反射間の距離が僅かに変化するの比べ、サテライト間の距離は、大きく変化する。(2)サテライトは、2 - 4点集合しているが、回折図全体に周期的に配列していない。すなわち、通常の長周期構造とは異なる。(3)主反射間の距離は、サテライト間の距離の簡単な整数倍ではない。

電子線回折図に見られる、これらの特徴、特に(3)の特徴は、BaTiS₃の構造が変調構造か、あるいは、複合結晶構造であることを暗示している。電子線回折図から変調構造と複合結晶構造の区別は難しい。しかし、一般的に、変調構造の場合は、電子線回折の主反射は、1つの単位格子で指数付けできる。一方、複合結晶の場合、主反射は、2種類、あるいは、それ以上の単位格子からの回折点として、指数付けしなければならない。しかしながら、この方法による区別は難しく、結局、X線回折強度から導かれた構造が、変調構造、あるいは、複合結晶構造として、矛盾が生じないかどうかで決定されるようである。

BaTiS₃は、後述するように、複合結晶であるが、図4(a),(b)の主反射は、1つの単位格子(六方晶)で指数付け可能に見える。これは、Baの散乱因子に比べ、TiやSの散乱因子が小さいために、Ba格子からの回折点だけが、主反射に見え、一方、TiS₃格子からの主反射は、弱くてサテライトのように見えるためである。事実、図4は、2種類の主反射(図4cの二重丸)とサテライト(図4cの黒丸)として指数付けでき、複合結晶であることを示す。さらに、後述するように、SrTiS₃の構造解析は、複合結晶であることを証明した。類似構造のBaTiS₃も複合結晶であることは明白であるので、以後、複合結晶として取り扱う。

次に、図4(a)の指数付けを考えてみる。前述したように、主反射間のc方向の距離が、サテライト間の距離の簡単な整数倍ではない。それ故、cが非常に大きいか、あるいは、c方向に周期性がない。(周期性がなければ、回折点は生じないはずである。しかし、後述するように、四次元空間を仮定すれば周期性はある)。このような場合、指数付けは不可能であるので、de Wolf⁷⁾やJanner and Janssen⁸⁾により、考案され、山本⁹⁾、加藤¹⁰⁾、小野田¹¹⁾らにより発展した四次元表示による指数付けを用いた。この方法は、互いに直交するx,y,z軸とそれらに直交する第四の軸からなる仮想的な四次元空間を考える。三次元空間で観測した周期性のない図4の回折点も四次元空間に移せば、簡単な周期性を示す。逆に言えば、四次元空間で周期性

のある回折点を三次元空間に投影したものを我々は観測していることになる。次元を下げて考えると理解しやすい。例えば、二次元空間で周期性がある点列も一次元空間に投影すると、周期性が消滅する場合が多い。逆に言えば、一次元空間で周期性がなくても、二次元空間に移すと周期性が発生する場合がある。

このような考えで、図4(a)の回折点を4つの指数、h,k,l,mを用いて、指数付けしてみる。最初、指数付けのしやすさのために、通常の三次元表示で、六方晶のa,b共通で、2種類のc、すなわち、c₁、c₂を持つ二つのセルから成っていると仮定する(図6)。発生する回折点は、次の三種類である。セル(1)による回折点、セル(2)による回折点、サテライトの三種類である。セル(1)による回折点は、hkℓ0で表し、四番目の指数は0である。セル(2)による回折点は、hk0mで表し、三番目の指数は0である。サテライトは、hkℓmの四つの指数で表し、ℓもmも0ではない。これは、指数付けするための便宜的な考えであるので、この節の終わりに四次元表示との関係を述べる。

(1) セル(1)による回折点 (hkℓ0(ℓ≠0))

これに属する回折点は、hkℓ0(ℓ≠0)で表現する。図4(c)の0210がこれに属する。0300は、二つのセルに共通であるので、格子定数は、六方晶a=11.7Å、c₁=2.9Åである。図4(a)に見られるように、これに属する回折点は、主反射であるにもかかわらず、強度は弱い。これはTiS₃セルからの反射によるためである。四次元表示で表現すれば、これらの回折点は、四次元空間中の部分三次元空間に存在する回折点である。(部分三次元空間の意味が分かり難いかも知れない。例えば、通常の三次元表示では、回折点はhkℓの指数で表現される。h,kは0ではなく、ℓが0であれば、この回折点は、三次元空間中の部分二次元空間に存在すると表現できる)。

(2) セル(2)による回折点(hk0m(m≠0))

これに属する回折点は、hk0m(m≠0)で表現する。Baセルによる反射であり、図4(c)の0002、0302、000 $\bar{2}$ がこれに属する。0300は、二つのセルに共通である。これらの点は、(1)とは異なったセル(六方晶a=11.7、c₂=5.85Å)で指数付けできる。四次元表示では、これらの回折点は、四次元空間中の(1)とは異なった部分三次元空間に存在する回折点である。(1)、(2)の2つのセルのaは、共通であることが解る。

(3) hkℓm(ℓ, m≠0)

これに属する回折点は、サテライトで、強度は弱い。図4(c)に黒丸で示す。TiS₃セルとBaセルの相互

作用による変調(規則的な格子の変位)により発生した回折点である。基本周期 c_1 の格子には、 c_2 の波長の変位波がたち、一方、基本周期 c_2 の格子には、 c_1 の波長の変位波がたち。これらの回折点は、既に指数付けされた(1)と(2)に属する2つの回折点(図4cの二重丸、図5の黒丸)のベクトルの和により指数付けすることができる。例えば、図5に示すように、黒丸000 $\bar{2}$ と黒丸0210の和は白丸021 $\bar{2}$ である。さらに、図5に示すように、0210と0302の差は01 $\bar{1}$ 2であるから、この二点を結ぶ延長線上にある点は01 $\bar{1}$ 2を加えたり、引くことにより指数付けできる。図5に白丸で示した012 $\bar{2}$ 、04 $\bar{1}$ 4などである。このようにして、図4(c)のすべての点が矛盾なく指数付けできる。四次元表示で表現すれば、サテライトは、四次元空間に在る。

指数付けの容易さのため、回折点は、2つのセルからの主反射とサテライトに分類した。これは、あくまで、便宜のためである。格子は、 a, b, c_1, c_2 の格子定数を持つ四次元空間にある一つのセルであることを留意すべきである。このように、電子線回折点から、四次元空間では、 $a=11\text{\AA}$ 、 $c_1=3\text{\AA}$ 、 $c_2=6\text{\AA}$ の簡単な周期を持つことが判明した。但し、 c_1 、あるいは、 c_2 は、三次元空間に投影した値である。

この節の初めに、四次元表示で指数付けすると述べたにもかかわらず、三次元表示の考え方、すなわち、二つのセルからの回折点として指数付けした。ここで、二つのセルと四次元表示の関係を明白にしておかなければならない。三次元表示の二つのセル(a^*, b^*, c_1^*

と a^*, b^*, c_2^*)は、Hexagonalで、 a^*, b^* は二つのセルに共通である。 c_1^* は各々異なり、 c_1^* と c_2^* の値を持つ。四次元表示では、 a^*, b^*, c_1^*, c_2^* の四つの軸を持つ一つのセルである。Hexagonalであるので、 a^*, b^* 軸の角度は、60度である。 c_1^* 軸は a^*, b^* 軸に垂直であり、 c_2^* 軸も、また、 a^*, b^* 軸に垂直である。しかし、 c_1^* 軸と c_2^* 軸の方向は一致せず、ある角度を持っている。三次元空間では、考えられないが四次元空間では、可能であろう。三次元表示の二つのセルの c_1 軸と c_2 軸は、四次元表示の三番目と四番目の軸に相当する。それゆえ、二つのセルの c_1 と c_2 の値は、四次元表示の格子定数の三番目と四番目の格子定数に相当する。但し、 c_1 、あるいは、 c_2 は、三次元に投影した値である。

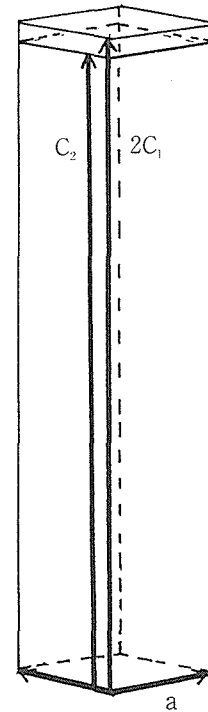


Fig.6 Fundamental cell of BaTiS₃

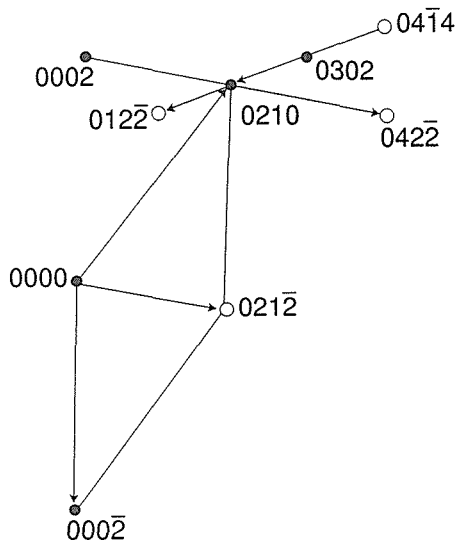


Fig.5 Main spots are indicated by solid circle, and satellite by open circle.

3. 1. 3 格子定数の算出

次に、粉末 X 線回折ピークの指数付けを行い、精密な格子定数を計算する。四次元六方晶の場合の面間隔(D)の表現について考えてみる。まず、仮想的四次元空間の逆格子ベクトル(\mathbf{q})は、次式で表される。

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{d}^* \quad (2)$$

$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}_1^*, \mathbf{d}^*$ は、互いに直交する単位ベクトルであり、 h, k, ℓ, m は整数である。三次元の場合と比較して、次元増えるので、 $m\mathbf{d}^*$ が加わるだけである。

(2)式を次のように分割する。

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_1^* + \mathbf{q}_2^*$$

$$\mathbf{q}_1^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$$

$$\mathbf{q}_2^* = l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{d}^*$$

六方晶の場合、 $q_1^* = \sqrt{((4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2)}$ であることは、三次元表示の場合と同じである。

次に、 $\mathbf{q}_2^* (= l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{d}^*)$ を考えてみる。 c_1^* 軸も d^* 軸も a^* 軸、 b^* 軸に垂直であり、 c_1^* 軸と d^* 軸は、ある角度を持つ(図7)。このことは、三次元空間では考えられないが、四次元空間では可能である。 d^* 軸は、四次元空間内に存在するので、図7に示した c_1^* 軸と d^* 軸のなす角度も解らなければ、また、 $m\mathbf{d}^*$ の値も不明である。しかしながら、 $m\mathbf{d}^*$ を c_1^* 軸に投影した値($m\mathbf{c}_2^*$)や、 $\mathbf{q}_2^* (= l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{d}^*)$ を c_1^* 軸に投影した値 $\mathbf{r}_2^* (= l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{c}_2^*)$ は測定可能である。ここで、 c_2^* 軸は、 d^* 軸を c_1^* 軸上に投影した軸であるので、 c_2^* 軸と c_1^* 軸は、同じ方向の軸である。それ故、四次元空間の逆格子ベクトル(\mathbf{q})の三次元空間へ投影した逆格子ベクトル(\mathbf{r}^*)は、次式で表現される。

$$\mathbf{r}^* = \mathbf{q}_1^* + \mathbf{r}_2^*$$

\mathbf{q}_1^* 、 \mathbf{r}_2^* のなす角は90度であるから、

$$(\mathbf{r}^*)^2 = (\mathbf{q}_1^*)^2 + (\mathbf{r}_2^*)^2$$

それ故、三次元に投影した面間隔(D)は次式で表される。

$$(\mathbf{r}^*)^2 = 1/D^2 = 4/3((h^2 + hk + k^2)/a^2) + (l/c_1 + m/c_2)^2 \quad (3)$$

式(3)と電子線回折から得られる消滅則、格子定数を用いて、粉末X線回折ピークの指数付けを行った。その結果を表1に示す。 $hk\ell m$ に対して $-h+k+\ell=3n$ 、 $h0\ell m$ に対して $m=2n$ の反射が、観測できる。組成 Ba_xTiS_3 表示で $x=1.00$ の格子定数は $a=11.490(3)$ 、 $c_1=2.990(2)$ 、 $c_2=5.197(2)$ Å、である。図3のX線図の下に示す棒はピーク位置の計算値である。上方の棒は主反射、すなわち、 ℓ 、 m のいずれか、あるいは、双方が0である反射を示す。下方の棒はサテライト、すなわち、 ℓ も m も0でない反射である。このように、電子線回折点もX線回折ピークも4つの指数 $hk\ell m$ を用いて、矛盾なく指数つけできることが判明した。

次に、Baの量を変えた試料を合成した。上述の構造は Ba_xTiS_3 の $x=1.00 - 1.05$ の組成範囲で存在し、 $x=0.99$ 以下では未確認の隣接相が、 1.06 以上ではBaSが混入する。図8は Ba_xTiS_3 の組成 x と格子定数 a 、 c_1 、 c_2 の関係を示す。Baの量が増加すると、 a と c_1 が伸び、 c_2 が収縮する。次章で述べる構造解析した Sr_xTiS_3 の類推から、あるいは、化学組成と格子定数の関係から、 c_1 は TiS_3 鎖の周期、 c_2 はBa鎖の周期である。 BaNiO_3 型では、 $2c_1=c_2$ である。 BaTiS_3 の構造では、Ba

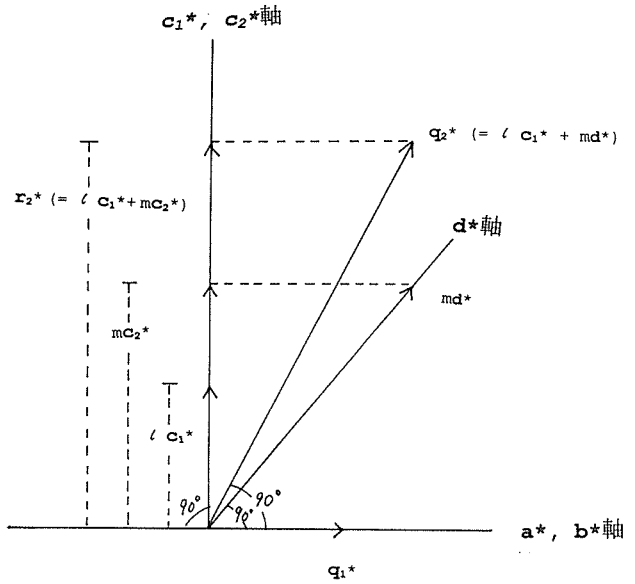


Fig.7 Reciprocal vector in imaginarily four dimensional space

Table 1 Indices, calculated and observed values of d spacing for BaTiS_3

h	k	l	m	d_{calc}	d_{obs}	$(I/I_0)_{\text{obs}}$
1	0	1	-2	10.06	10.04	2
1	1	0	0	5.862	5.855	3
0	2	1	-2	5.065	5.061	2
1	1	0	1	4.085	4.083	365
2	1	1	-2	3.832	3.831	2
3	0	0	0	3.385	3.383	393
2	1	1	-1	3.257	3.255	1
3	1	1	-3	3.107	3.105	2
2	2	0	0	2.9311	2.9293	66
0	0	0	2	2.8474	2.8465	97
1	3	1	-2	2.8138	2.8141	4
2	2	0	1	2.6062	2.6055	1000
1	1	0	2	2.5613	2.5601	95
1	3	1	-3	2.4861	2.4852	2
1	2	2	-2	2.4018	2.4006	3
2	1	1	0	2.3431	2.3427	46
3	0	0	2	2.1789	2.1791	99
4	1	0	1	2.0649	2.0651	237
2	2	0	2	2.0424	2.0425	237
3	3	0	0	1.9541	1.9540	150
2	3	2	-2	1.8577	1.8574	3
3	2	1	0	1.8302	1.8305	41

の割合が増加すると、Ba鎖の周期が短くなって、余分のBaを収容することになる。一方、 TiS_3 鎖は延びる。この構造を三次元構造の観点から見ると、三次元構造の周期 c は、(1)式のように c_1 と c_2 の最小公倍数で表される。しかし、 c の値は非常に大きく、現実には決定することができない。無限に大きければ、周期性がないことになる。また、 Ba_xTiS_3 の $x=1.00 - 1.05$ の組成の範囲では、Ba量が増加すると、Ba鎖の周期

が収縮して、Baを収容する。結晶構造の周期は二つの鎖の最小公倍数であるので、どのような僅かのBa量の変化に対しても、大きく異なった周期の構造が出現する。すなわち、無数の構造が存在することになる。また、どの組成にも対応する構造が発生することから、どの組成でも、常に単一相であり、二相共存領域はない。組成に応じて鎖の周期を調節するためである。組成適応型構造(Infinitely adaptive structure)の一種である。しかし、このように無数の構造の集合も四次元で取り扱えば固溶領域をもつ単一相とみなすことができる。このように、複雑な構造になったのは、 $2c_1$ と c_2 の値が一致していないために生じた現象である。もし、 $2c_1=c_2$ であれば、 $BaNiO_3$ 型構造である。

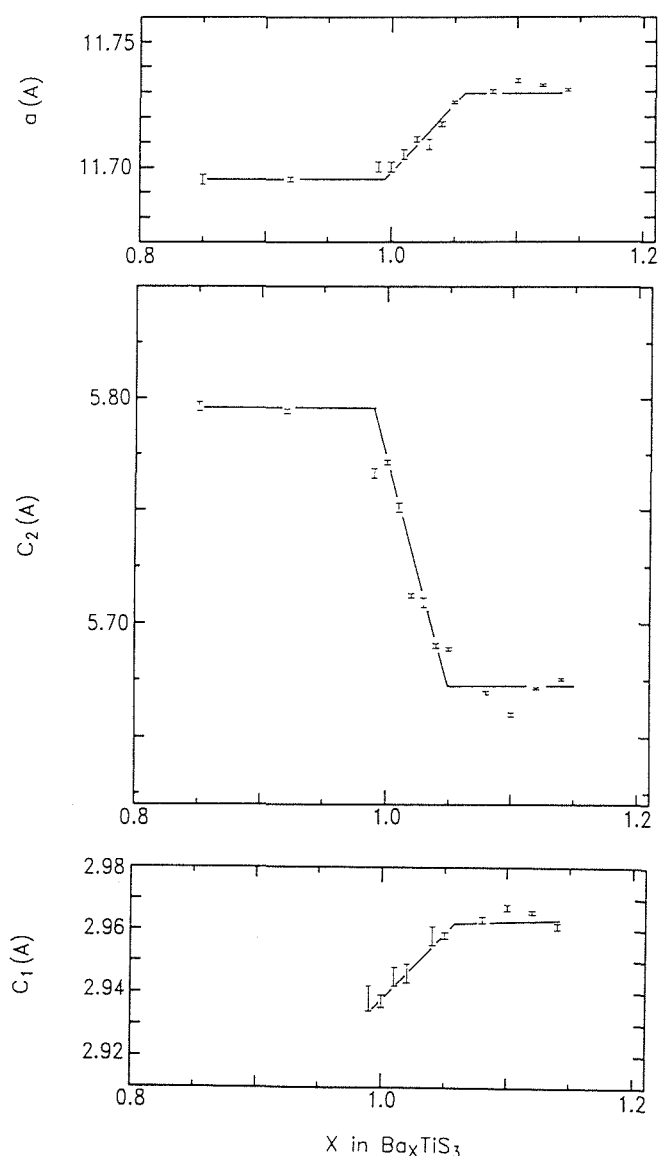


Fig.8 Relation between lattice parameters(a , c_1 and c_2) and Ba content

3. 1. 4 格子定数から求めた組成と実測組成

複合結晶では格子定数の比から化学組成を決定することが可能であることは、図1, 図2から理解できる。 Ba_xTiS_3 の場合は、 c_1 は TiS_3 の平均周期であり、 c_2 はBaの平均周期である。それ故、化学組成は、 $Ba/TiS_3 = 2c_1/c_2$ で表される。 c_1/c_2 ではなく、 $2c_1/c_2$ であるのは、図2に示すように、単位格子中にBa鎖が TiS_3 鎖の2倍含まれているからである。図9に格子定数から得られた組成(Ba/Ti)と化学分析値の関係を示す。もし、両者が一致していれば、図9の直線上に測定点がのるはずである。比較的良い一致であるが、厳密には、 $x=1.00$ で $2c_1$ と c_2 は等しくない。この不一致は後述する Sr_xTiS_3 の場合により顕著に現れる。格子定数から得られる組成(Ba/Ti)が実験値に一致しないと言うことは、 Ba_xTiS_3 の中で、Baの繰り返し平均周期とTiのそれとの比が x ($=Ba/Ti$)に等しくないことである。この原因は、硫黄含量に関係があると考えられるので、今まで Ba_xTiS_3 と考えてきた硫化物中の硫黄含量を厳密に測定した。 CS_2 中で硫化して得られた硫化物 Ba_xTiS_y の y の値は、3.00としてきた。しかし、厳密に分析すると、 $Ba/Ti = 1.00$ の場合、 $y=2.93$ であることが判明した。すなわち、 CS_2 中で合成した硫化物の硫黄含量は、厳密に $y=3.00$ に保持されているわけではない。それ故、格子定数から求めた組成(Ba/Ti)も硫黄欠損、あるいは、過剰を考慮していないので、事実と異なる場合が発生すると推察される。この推察の正否を調べるために、 $BaTiS_3$ 中の硫黄含量を変化させることができるかどうか調べた。

硫化物中のBaとTiの含量を再現性良く一定に保つために、出発物は $BaTiO_3$ を用いた。最初、 $BaTiO_3$ を CS_2 中、 $750^\circ C$ で硫化し、得られた硫化物 Ba_xTiS_y ($y=2.93$)を CS_2-H_2 の種々の混合比の雰囲気中で脱硫した。雰囲気と硫化物中の硫黄含量の関係を図(10)に示す。 CS_2 は窒素ガスで運んだので、窒素ガスの流量 N_2 で表す。硫黄含量は $BaTiS_y$ 中の y で示す。 CS_2 を含まない H_2 ガス中で脱硫した場合には、 $y=2.81$ であり、それ以上脱硫されなかった。 $y=2.81$ より、さらに、硫黄不足の試料を得るために、Ti粉末を用いて脱硫した。実験方法の詳細は合成の項(3.1.5)で述べる。その結果、 $y=2.81$ よりも、硫黄不足組成が得られた。 $y=2.70$ の組成まで同じ相として、粉末X線ピークを指数付けすることができる。更に、脱硫すると、結晶系が変化し($y=2.65$)、対称性の低い構造になる。さらに、脱硫を進めると、BaSが析出する($y=2.60$)。

このようにして脱硫した $BaTiS_{2.70}$ の粉末X線図を

図(11)に示す。図から明らかなように、Ba/Ti =1に保持しても、硫黄含量が、 $y=2.93$ と 2.70 では、X線回折図の様子が異なる。しかし、すべてのピークは指数付け可能であり、格子定数は変化するが、四次元表示で同じ構造として記述できる。また、電子線回折図も

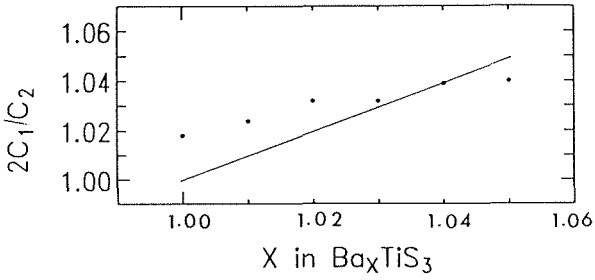


Fig.9 Relation of chemical composition (Ba/Ti) estimated from lattice parameters and experimental composition obtained by chemical analysis

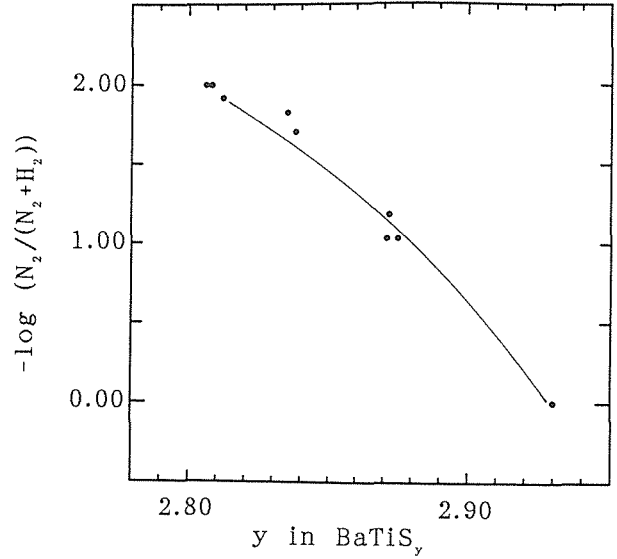


Fig.10 Relation of sulfur content (y in BaTiS_y) and atmosphere

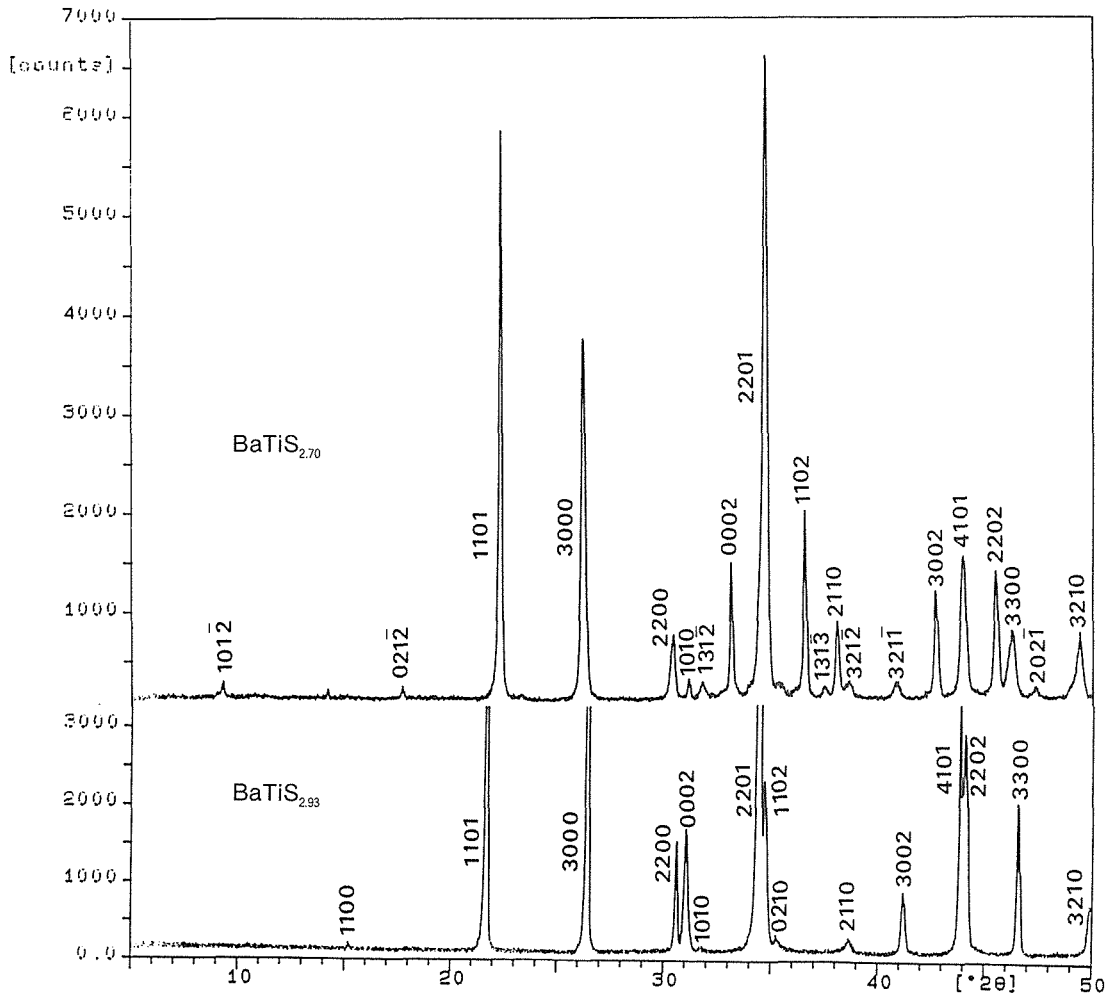


Fig.11 X-ray powder diffraction patterns of BaTiS_{2.70} and BaTiS_{2.93}

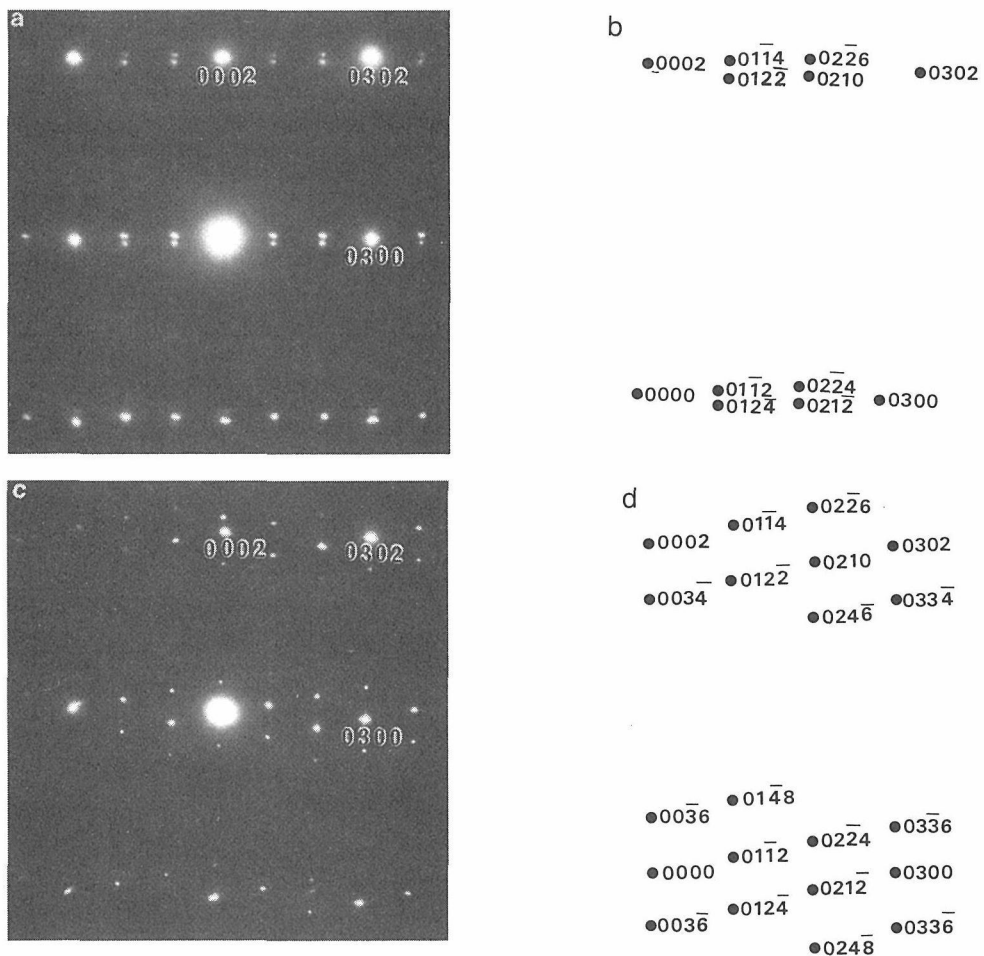


Fig.12 (a) Electron diffraction pattern of $\text{BaTiS}_{1.82}$ and $\text{BaTiS}_{2.93}$
 (b) schematic drawing of (a)

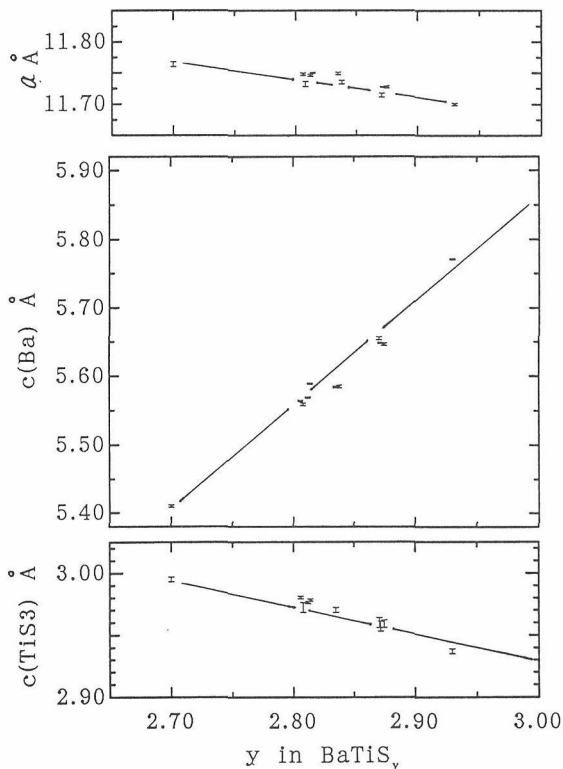


Fig.13 Relation of lattice parameters and sulfur content

図(12(a)(c))に示す。これも四次元で指数付け可能で単一相として取り扱うことができる(図12(b)(d))。格子定数と硫黄含量の関係を図(13)に示す。硫黄含量が増加すると格子定数 a と C_1 は減少する。一方 C_2 は増加する。Ba と Ti の割合を一定に保持して、硫黄含量を増加させることは、硫黄含量を一定に保って、Ba 含量を増加させた場合と同じ格子定数の変化を示す。このように、 $\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$ に保持しても、硫黄含量の変化により、 C_1 、 C_2 が、変化することが解る。すなわち、格子定数から得られる見かけの組成(Ba と Ti の比)は、硫黄含量により影響される。例えば、 $\text{Ba}/\text{Ti} = 1$ であっても、 $y = 2.70$ では、格子定数から得られる組成は $2C_2/C_1 = 1.11$ となり、 1.00 とはならない。このように、格子定数から得られた組成(Ba/Ti)が実験値と一致しない理由は硫黄含量の不足に基付くことが判明した。図(9)に見られたように、 CS_2 雰囲気中で合成した試料において、 $x = 1.00$ に近い組成で、格子定数から得られた組成が実験値と異なるのも、その近辺で y が 3.00 よりも小さいためであることが図(13)から読みとれる。そして、図(13)の格子定数を $x = 3.00$ ま

で外挿すると $2C_1/C_2 = 1.00$ となり、実験値と一致することが解る。このように、 $BaTiS_3$ で、格子定数から求めた Ba と Ti の比が実験値と一致しない理由は、硫黄欠損によることが判明した。以上のことから、格子定数から複合結晶の組成を求める場合は、硫黄欠損がないことを確認することが重要であることが解る。

ここで、1つの疑問が発生する。 $BaTiS_y$ の硫黄含量が減少すると、Ba 鎖の周期が小さくなり、Ti 鎖の周期が大きくなる。Ba と Ti が等モル含まれているにもかかわらず、Ba 格子点の数が、Ti 格子点の数よりも多くなる。すなわち、格子点の数と原子の数が一致しない。これは、構造中に、ある種の欠陥が存在することを意味する。欠陥構造の種類を明らかにするために、欠陥構造の計算密度と実測密度を比較した。最初、次のような3種類の欠陥構造を仮定した。(1) Ba 空孔モデル (Ba の格子点の一部が空孔になっている)。計算密度は $M/2 V_1$ で表される。ここで、M はサブセル中に含まれる分子量、 V_1 は TiS_3 サブセルの体積である。(2) 格子間 Ti モデル (Ti 格子点以外にも Ti 原子が存在する)。計算密度は M/V_2 で表される。ここで、 V_2 は Ba サブセルの体積である。(3) 置換モデル (Ba の一部が Ti によって置換されている)。計算密度は、 $M(2 V_1 + V_2)/(4 V_1 V_2)$ で表される。M、 V_1 、 V_2 は化学分析、格子定数から得られた値である。図(14)に実測密度を縦棒で示し、モデル(1)、(2)、(3)の計算密度を白丸、四角、黒丸で示した。図(14)は、モデル(1)、(2)が正しくないことを示している。一方、モデル(3)の計算密度は、実測密度と矛盾しない。しかし、この場合、Ba 格子点の一部が Ti によって置換されていると想像するのは困難である。密度測定から、断言できることは、(1)のモデルでもなければ、(2)のモデルでもないことである。構造解析の結果が待たれる。

これまで、格子定数から求めた化学組成の是非を考えてきたが、上述の実験結果は、さらに重要な事実を含んでいることに気付く。すなわち、 Ba_xTiS_y が、x の組成範囲で組成適応型構造が存在するばかりでなく、硫黄減少方向にも同様な組成適応型構造が存在することである。このように、 Ba_xTiS_y では、Ba/Ti、S/Ti の変化により、その組成に適応した構造を取り、無数の構造が発生する。しかし、これらの構造を四次元表示で表現すれば、固溶領域を持つ単一相として取り扱うことができる。 Ba_xTiS_y のように、二つの成分、すなわち、Ba の増加と S の減少、の変化により、組成適応型構造が存在する例は知られていない。

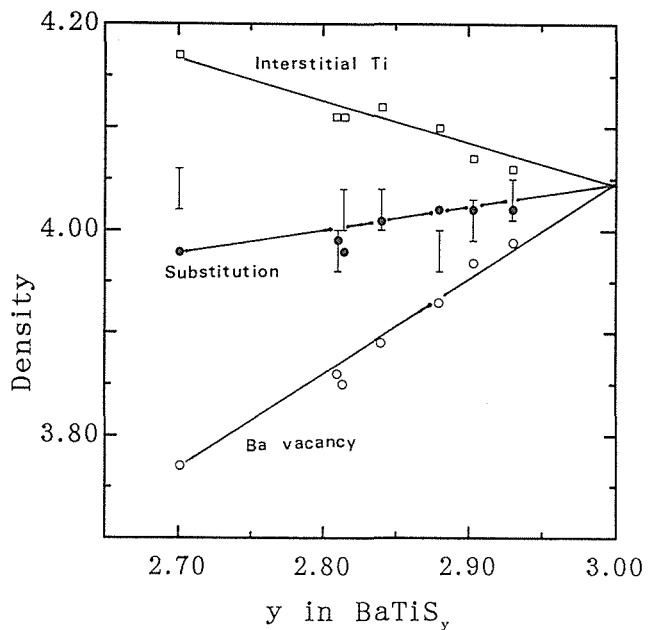


Fig.14 Density and sulfur content
Calculated density for the Ba vacancy model is represented by open circles, the interstitial Ti model by open squares, and the substitution model by solid circles.

以上の結果を要約する。

(1) $BaTiS_3$ の構造は、従来言われていた $BaNiO_3$ 型ではなく、複合結晶である。構造を形成する TiS_3 鎖と Ba 鎖の周期が一致しないために複合結晶になった。(周期が一致すれば、 $BaNiO_3$ 型である)。複合結晶のために、構造の周期が長くなり、X線、あるいは、電子線回折の指数付けは、不可能である。

(2) Ba 含量が増加すると、余分の Ba を収容するために、Ba 鎖の周期が収縮する。そのため、 TiS_3 鎖と Ba 鎖の最小公倍数で表される三次元表示の周期が変化し、ある組成範囲では、無数の異なった構造が出現する。これらは、組成適応型構造の一種である。

(3) Ba 含量増加の場合と同様に、硫黄不足組成範囲でも、組成適応型構造がある。

(4) 通常の三次元表示では指数付けできない回折点も、四次元表示を用いれば、簡単な周期を持つ構造として記述可能であり、三次元表示では、無数の構造の集合(組成適応型構造)も、四次元表示では、固溶領域を持つ一つの構造として表現することができる。

(5) 複合結晶の組成は格子定数から求められる。しかし、 $BaTiS_3$ の格子定数から求めた組成が実際の組成と一致しない場合が発生する。これは、硫黄欠損によるものである。

3. 1. 5 実験方法

「合成」

Ba_xTiS_y は次のようにして合成した。出発物、 $BaCO_3$ (純度99.9%)と TiO_2 (99.9%)を計算量秤量し、混合した後、石英ボートに入れ、図15に示した電気炉中で $750^\circ C$ 、三日間、 CS_2 雰囲気中で加熱することにより硫化した。得られた硫化物を石英ガラス管中に真空封入し $900^\circ C$ 、七日間加熱した後、水中に入れて急冷した。特に $Ba/Ti = 1$ の組成の試料は $BaTiO_3$ を出発物にした。

種々の硫黄含量の試料を作るために、 CS_2 中に H_2 を混合して、 CS_2 気流中で合成した $BaTiS_{2.93}$ を脱硫した。 CS_2 蒸気は N_2 ガスによって運ばれたので、雰囲気は、 H_2 と N_2 の割合で表現した。合成雰囲気中の硫黄分圧を計算することは可能である。しかし、本実験では、 CS_2 は室温に置いているので、温度を調節していない。さらに、 CS_2 の速い蒸発を防ぐために、 CS_2 中にワセリンを溶かして蒸気圧を下げている。これらの理由のために、硫黄分圧としてのデータは信頼できない。単に、硫黄含量の異なった試料の作成だけを目的とした実験である。 $BaTiS_y$ の $y=2.81$ より、さらに、硫黄不足の試料を得るために、脱硫材として、Ti粉末を用いた(図16)。 CS_2 気流中で合成した $BaTiS_{2.93}$ を石英坩堝に入れ、微粉末Tiとともに石英ガラス管に真空封入し、 $750^\circ C$ 、数日脱硫した。この硫化物を再

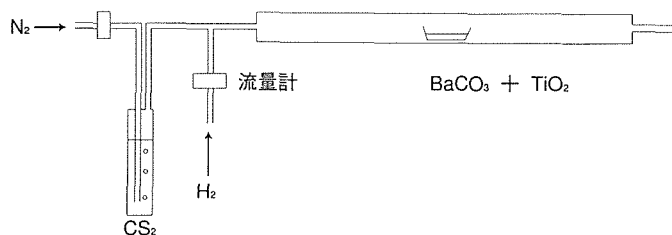


Fig.15 Instrument for the preparation of the sulfide

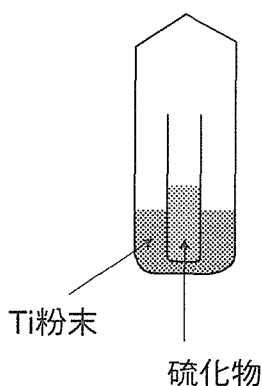


Fig.16 Desulfidization by Ti metal

度、石英ガラス管に真空封入し、 $900^\circ C$ 、五日間加熱して、水中に入れて急冷した。脱硫された硫黄量は硫化物の重量減少から求めた。 $y=2.70$ の試料だけは、石英ガラス管に真空封入した後、 $900^\circ C$ では結晶性が悪くなるので、 $750^\circ C$ で加熱した。

「密度測定」

硫化物500mgを容積2mlの瓶に入れ、 CCl_4 を加えて、脱泡した後、 $25^\circ C$ 、 CCl_4 中で浮力を測定した。測定した密度の正確さを知るために、密度既知の高純度Siの密度を測定した。その結果、 $2.31, 2.32(g/cm^3)$ であった。文献値は、 $2.33(g/cm^3)$ である。

「化学分析」

Ba, Ti, Sの含量は次の二方法により定量した。

(1) 出発物 $BaCO_3, TiO_2$ を $100^\circ C$ の乾燥器中で1日乾燥させて、表面に付着した水分を除去する。この出発物を計算量混合して、石英ボートに入れて CS_2 中で硫化させて、硫化物にする。このときの重量変化から硫黄量を計算する。BaとTiの量は $BaCO_3, TiO_2$ の量から計算した。このようにして得られた組成には、次のような不安が付きまとう。(a) CS_2 中で硫化する時、BaやTiが蒸発飛散しないか。(b) CS_2 からの炭素が試料中に混入していないか。(a),(b)により発生する誤差があるかどうか調べるために異なった方法で化学分析を行った。

(2) 試料約150mgを白金坩堝にとり、試料が酸化して、白変するまで空気中で加熱する。酸化した試料を $K_2S_2O_7$ で溶融し、 HCl, H_2O_2 を添加した後、濾過する。ろ紙上の $BaSO_4$ の量からBaの含量が得られる。濾液に余分のEDTAを加え、亜鉛標準溶液で逆滴定することによりTi含量を得た。次に硫黄含量を得るために、試料約100mgを50%-NaOHと30%- H_2O_2 溶液の中に入れ、Tiを溶かすために密封容器に入れ、 $120^\circ C$ -16時間加熱する。この液に $BaCl_2$ を加えて $BaSO_4$ を沈殿させて濾過し、 $BaSO_4$ の重量から硫黄含量を求めた。

(1),(2)の方法で得られた結果を示す。

Table 2 Comparison of chemical compositions determined by two methods

試料 $BaTiS_{2.872}$	Ba (wt.%)	Ti (wt.%)	S (wt.%)
方法(1)	49.52	17.27	33.21
方法(2)	49.04	17.35	33.7
	49.14	17.32	33.6
	49.30	17.34	33.3

二つの方法でえられた化学組成はよく一致するので、本実験では(1)の方法で組成決定を行った。

3. 2 組成適応型構造であり、各構造が複合結晶であるSrTiS₃の合成

「要旨」

BaNiO₃型と言われていたSrTiS₃の粉末X線回折図は、単一相であるにもかかわらず、指数付けできない多くのピークを含む。電子線回折図も説明できない余分の回折点が存在し、しかも、周期が非常に長いために指数付けできない。

更に、Sr含量が増加すると、あるいは、硫黄含量が減少すると、回折図の様子は、激しく変化する。しかし、四次元表示をもちいれば、指数付け可能であり、回折図の変化は、格子定数の違いにより説明できる。このことから、Sr_yTiS₃は、y=3.0では、x=1.05 - 1.22の組成範囲、x=1.143では、少なくとも、y=2.81 - 3.00の組成範囲で存在し、組成適応型構造であり、一つ一つの構造は、複合結晶であることが判明した。

3. 2. 1 電子線回折、粉末X線回折の指数付け

SrTiS₃も、BaTiS₃と同様に、BaNiO₃型と考えられてきた。しかし、BaTiS₃と同じく組成依存型構造であり、各構造が、複合結晶である可能性があるので、合成し、粉末X線回折を測定した。

図17は、Sr_{1.143}TiS₃の粉末X線回折図である。図中の*印を付けたピーク以外はBaNiO₃型では説明できない。指数付けできない強いピークが余りにも多いため、二相共存のように見える。しかし、後述するよう

に、すべてのピークは四次元で指数付け可能であり、電子線回折ともよく対応している。また、格子定数の変化もよく説明できる。

図18は、Sr_{1.143}TiS₃の電子線回折図である。c*方向の点間隔が等距離でないことが図から窺える。そのため、三次元では指数付けできないので、四次元で指数を付ける。BaTiS₃の場合と同様に六方晶のa, b共通で、2種類のc, すなわち、c₁, c₂を持つ構造を仮定する。最初に、一番目のセルによる主反射点(hkℓ0)を決める。図18, 19中の3000, $\bar{3}000$, 1010, $\bar{2}010$, $\bar{1}020$, 2020, $\bar{1}020$ が一番目のセルによる反射である。二番目のセルによる反射(hk0m)は、3000, $\bar{3}000$, 0002, 3002, 0004, 3004, $\bar{3}004$ である。

次にサテライトの指数付けをするために、先に指数付けした一番目と二番目のセルによる回折点のベクトル差を求める。図19に示すように、1010と0002の差は $\bar{1}0\bar{1}2$ 、3002と1010の差は20 $\bar{1}1$ 、3004と2020の差は10 $\bar{2}4$ である。既に指数付けした一番目か二番目のセルによる回折点に、これらの値を加えるか、あるいは、差し引くと、すべての回折点の指数付けが可能となる。例えば、図19に示すように、0002と1010の差は $\bar{1}0\bar{1}2$ であるので、1010と0002を結ぶ直線を $\bar{1}0\bar{1}2$ だけ延長した点が $\bar{1}0\bar{1}4$ になる。このようにして、すべての回折点が矛盾なく指数つけできる。その結果を図19に示した。白丸は、主回折点、三角はサテライトである。主回折点とは、三次元表示では、一番目か、あるいは、二番目のセルによる回折点である。一方、四次元標示では、四次元空間内の部分三次元空間内にある回折点である。

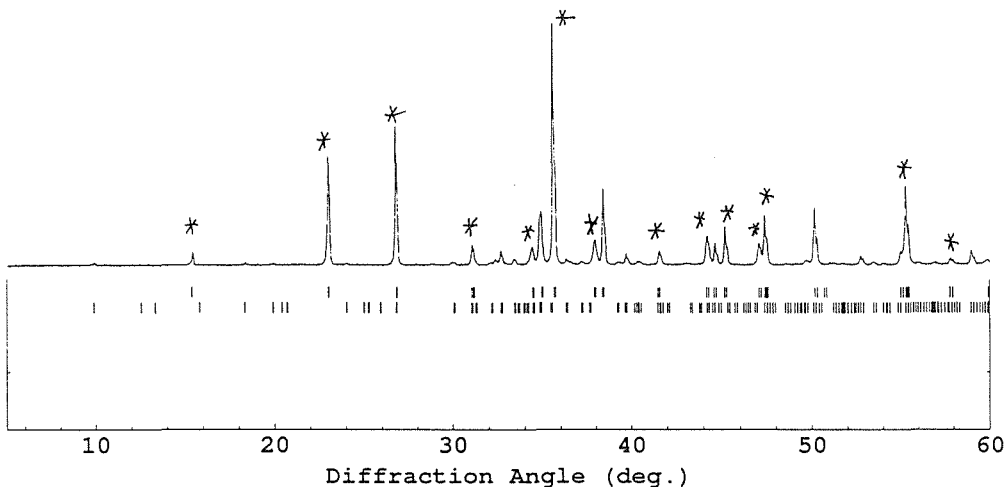


Fig.17 X-ray powder diffraction of Sr_{1.143}TiS₃

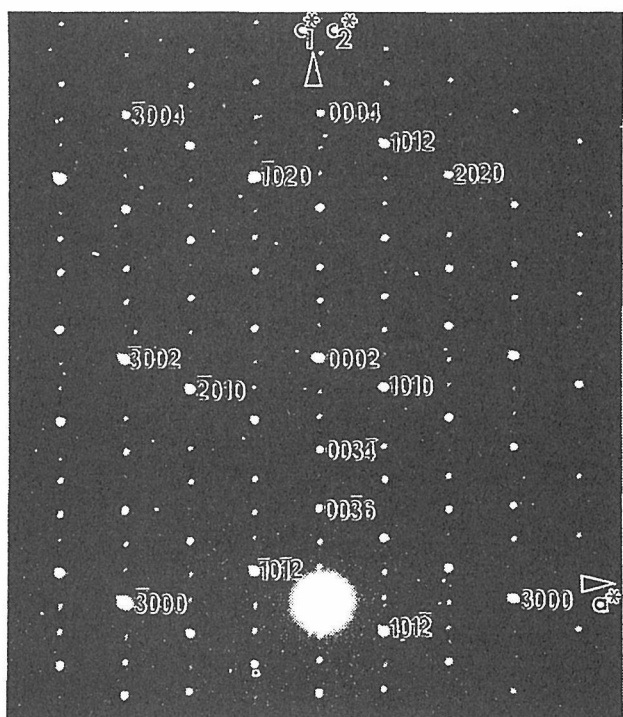


Fig.18 Electron diffraction pattern of $Sr_{1.143}TiS_3$

このようにして、すべての回折点は、四次元標示で簡単な周期を持つ単一相として指数付け可能であることが明らかとなった。組成 $Sr_{1.15}TiS_3$ の格子定数は、六方晶 $a=11.490$, $c_1=2.990$, $c_2=5.197\text{\AA}$ である。次に、この格子定数を用いて、粉末X線回折ピークの四次元指数付けと精密な格子定数を求める。最初、主反射の指数を決める。大体の格子定数が電子線回折で明らかとなっているので、この操作は容易である。主反射から、2つのセルの三次元格子定数を算出する。前述したように、Hexagonalの2つセルの a , b は共通である。このようにして、得られた a , c_1 , c_2 と、(2)式、消滅則から、図17の粉末X線回折ピークの指数付けができる。回折図の下に縦棒で計算値のピーク位置を示す。上方の縦棒は、主反射の位置であり、下方の縦棒はサテライトの位置である。表(3)に面間隔の計算値と実測値の関係を示した。

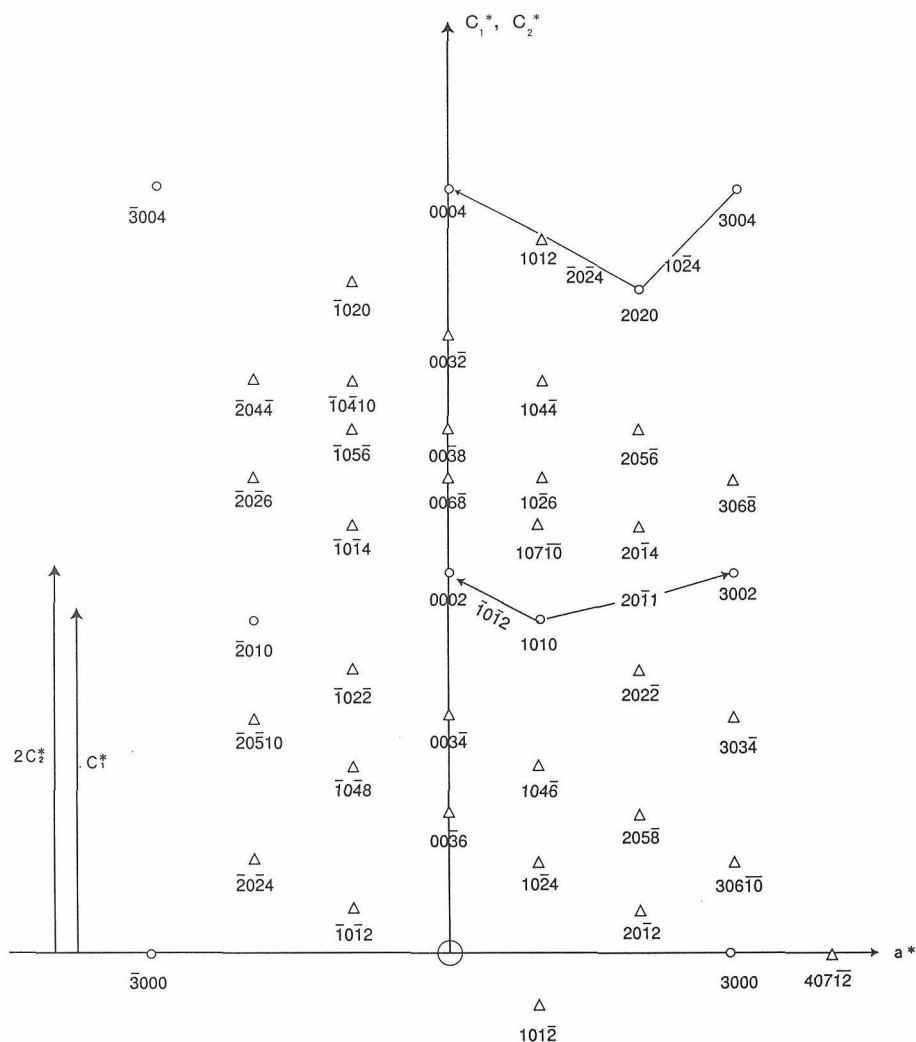


Fig.19 Schematic drawing of Fig.18

図20は、組成(Sr/Ti)と格子定数(a , c_1 , c_2)の関係を示す。Srの割合が増加すると、 a , c_1 は延びるが、 c_2 は収縮する。このように、四次元表示では、固溶範囲を持つ単一相として表現できる。しかし、三次元表示の観点から見れば、組成(Sr/Tiの割合)が非常に僅か変化しても、 c_1 と c_2 の最小公倍数で表される三次元の c は、大きく変化して、他の構造になる。Sr_xTiS₃表示で $x = 1.05 - 1.22$ の範囲では無数の構造が存在することになる。すなわち、組成適応型構造(Infinitely adaptive structure)である。

3. 2. 2 格子定数から求めた組成と実測組成

BaTiS₃の項で詳述したように、この構造では、化学組成は格子定数の比から求めることができるはずである。図21は、格子定数から求めた組成と実験値の関係である。2つの組成が一致すれば、黒丸は、点線の上になるはずである。図から明らかのように、黒丸は、点線の上にはない。格子定数から求めた組成が実測値と一致しない場合、BaTiS₃の場合から推察すれば、原因は、硫黄欠損によるものである。同時に硫黄不足組成方向にも組成適応型構造が存在することを暗示している。

Table 3 Indices, calculated and observed values of d spacing for SrTiS₃

h	k	l	m	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1	0	1	$\bar{2}$	8.90	8.93	<1
1	1	0	0	5.74	5.73	5
2	0	$\bar{1}$	2	4.83	4.82	<1
1	1	0	1	3.854	3.850	43
2	1	1	$\bar{2}$	3.696	3.697	<1
3	0	0	0	3.317	3.313	53
3	0	$\bar{3}$	6	2.965	2.967	2
2	2	0	0	2.873	2.871	10
2	1	1	$\bar{3}$	2.777	2.778	1
3	1	$\bar{4}$	7	2.759	2.757	3
3	1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	2.733	2.732	7
3	1	2	$\bar{3}$	2.675	2.673	3
0	0	0	2	2.599	2.598	12
3	1	$\bar{1}$	1	2.569	2.563	33
2	0	$\bar{1}$	0	2.563		
2	2	0	1	2.514	2.513	100
4	0	1	$\bar{2}$	2.468	2.468	4
4	0	$\bar{2}$	4	2.413	2.414	2
1	1	0	2	2.368	2.367	17
2	1	1	0	2.340	2.340	32
3	1	$\bar{1}$	3	2.293	2.293	2
3	2	1	$\bar{2}$	2.268	2.268	5
3	2	$\bar{2}$	3	2.234	2.234	3
3	2	$\bar{2}$	4	2.225	2.228	
4	1	0	0	2.172	2.170	8
3	2	1	$\bar{1}$	2.171		
3	0	0	2	2.046	2.047	18
3	1	$\bar{1}$	0	2.028	2.028	10

3. 2. 3 硫黄不足組成側の組成適応型構造

格子定数から求めた組成が実測値と一致しないことから、Sr過剰組成側と同様に硫黄不足組成側にも組成適応型構造の存在が予想される。このことを明らかにするために、CS₂中で合成したSr_{1.143}TiS₃を種々の異なる硫黄分圧の雰囲気中で脱硫して、種々の硫黄含量の試料を合成した。BaTiS₃の場合と同様に、硫黄含

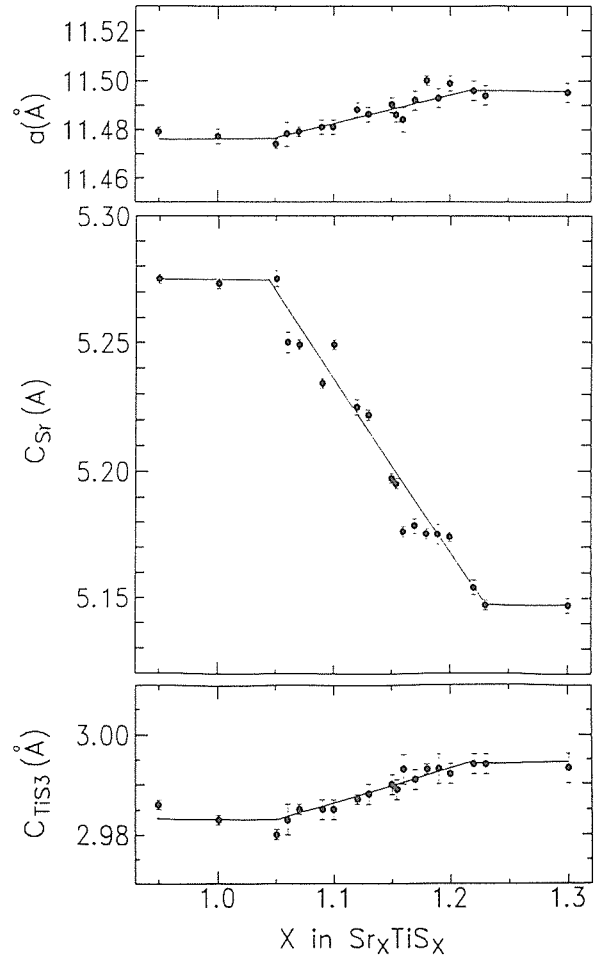


Fig.20 Relation of lattice parameters and Sr content

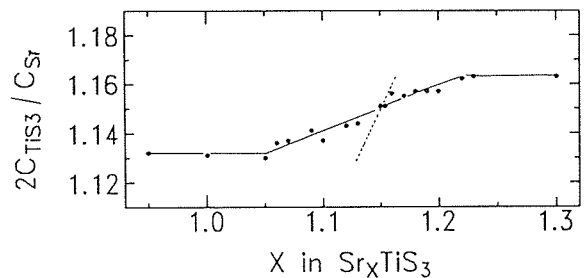


Fig.21 Relation of composition (Sr/Ti) estimated from lattice parameters and experimental composition (Sr/Ti) determined by chemical analysis

量が増加すると、 a と c_1 が伸び、 c_2 が収縮する。Sr と Ti の含量が不変であっても、硫黄含量により、格子定数に変化する。このことから、格子定数から求めた組成が実測値と一致しない原因も $BaTiS_3$ の場合と同様に硫黄含量の不足によることが明らかである。さらに、Sr 豊富組成側と同様に、硫黄不足組成側にも組成適応型構造が存在することが明らかである。また、個々の構造が複合結晶であり、三次元では、指数付けできない。

以上のことから、 $SrTiS_3$ も $BaTiS_3$ と同様に、 $BaNiO_3$ 型ではないことが判明した。詳細な構造は次章で述べられるが、 $BaNiO_3$ 型構造に含まれる 2 種類の鎖 (TiS_3 鎖と Sr 鎖) の周期が僅かに異なっているために、発生した構造である。Sr の含量が増加すると、あるいは、S の含量が減少すると、 TiS_3 鎖の周期が伸び、Sr 鎖の周期が収縮する。そのため、六方晶の c 方向の周期は (1) 式で表され、非常に大きくなり、三次元では指数付け不可能になる。ある組成範囲で、周期の異なる無数の構造が存在する。しかし、四次元で指数付けすれば、簡単な周期で指数付け可能となり、三次元では無数存在する結晶構造も四次元表示では、1 つの相として取り扱うことができる。

3. 3 新規硫化物の合成

3. 3. 1 新規硫化物 Ba_2ZrS_4 , $Ba_3Zr_2S_7$

「要旨」

新規硫化物 Ba_2ZrS_4 と $Ba_3Zr_2S_7$ を合成した。 Ba_2ZrS_4 の結晶構造は、 K_2NiF_4 型 (Tetragonal, $I4/mmm$, $a=4.7852(1) \text{ \AA}$, $c=15.9641(3) \text{ \AA}$) であり、 $Ba_3Zr_2S_7$ は、歪 $Sr_3Ti_2O_7$ 型 (Orthorhombic, $a=7.0697(2) \text{ \AA}$, $b=25.4923(8) \text{ \AA}$, $c=7.0269(2) \text{ \AA}$) である。

「緒言」

本実験開始以前に、Ba-Zr-S 系では、 $BaZrS_3$ (歪ペロブスカイト型) の存在だけが知られていた。ここでは、新規化合物 Ba_2ZrS_4 と $Ba_3Zr_2S_7$ の合成と構造を報告する。

「合成方法」

出発物 $BaCO_3$ (99.9%) と ZrO_2 (99.9%) を計算量を混合し、 750°C 、3 日間、 CS_2 雰囲気中で硫化する。得られた硫化物を石英管に真空封入し、 1100°C 、5 時間、加熱した後、水中に急冷する。このようにして得られた組成と相の関係を表 4 に示す。

表から、 $Ba/Ti = 1.5$ と 2.0 の組成で未知化合物が単一

Table 4 Relation of chemical composition and phase Ba-Zr-S system

A: $BaZrS_3$, B:未知化合物 ($Ba_3Zr_2S_7$), C:未知化合物 (Ba_2ZrS_4), D: BaS						
組成 (Ba/Zr)	1		1.5		2.0	
相	A	A+B	B	B+C	C	C+D

相として存在する。

未知硫化物 c は橙色、B は黒茶色である。化学分析の結果、B は、 $Ba_3Zr_2S_7$ 、C は、 Ba_2ZrS_4 であった。

「化学分析」

Ba と Zr の定量

硫化物 0.2g を坩堝に入れ、 900°C 、15 分間、空気中で加熱し、 $K_2S_2O_7$ を加えて、 500°C 、15 分間、熔融する。これに濃硫酸 5ml 加えて、 $BaSO_4$ を沈殿させ、濾過し、 1000°C で焼いて、 $BaSO_4$ を秤量する。Zr は、濾液を EDTA で滴定することにより、定量した。指示薬は、Xylenol orange を用いた。

硫黄の定量

硫化物 0.2g を $NaOH$ 水溶液と H_2O_2 の混合溶液に溶かす。この液に HNO_3 と Br_2 を加えて、酸化した後、 $BaCl_2$ を加えて、 $BaSO_4$ を沈殿させる。 $BaSO_4$ の重量から硫黄含量が得られる。上記の方法で定量した結果を表 5 に示した。

「結晶構造」

Ba_2ZrS_4 の電子線回折図 (図 22) は正方晶系 $a=5 \text{ \AA}$, $c=16 \text{ \AA}$ で指数付け可能である。 $h+k+l=2n$ の消滅則が

Table 5 Chemical composition of unknown compounds

未知硫化物 B			
元素	Ba (wt.%)	Zr (wt.%)	S (wt.%)
実験値	55.2, 55.5	18.4, 18.3	24.9, 25.0
	55.6, 55.6	18.4, 18.6	25.1, 25.0
	55.9	18.1	25.0
実験値の平均値	55.6	18.5	25.0
Ba_2ZrS_4 とした場合の計算値	55.6	18.5	26.0
未知硫化物 C			
元素	Ba (wt.%)	Zr (wt.%)	S (wt.%)
実験値	50.5, 49.9	22.4, 22.5	27.3, 27.3
	49.8, 49.9	22.5, 22.4	27.5, 27.3
	50.5	22.1	27.2
実験値の平均値	50.1	22.4	27.3
Ba_2ZrS_4 とした場合の計算値	50.3	22.3	27.4

観測された。粉末X線回折図(図23)も正方晶系($a=4.7852$ (1) Å, $c=15.9641$ (3) Å) 指数付けできる。

図24は, $Ba_3Zr_2S_7$ の電子線回折図である。弱い超格子点が見える。この弱い点を無視したサブセルは, 正方晶系($a_T=5$ Å, $c_T=25$ Å)で指数付けできる。超格子点を含む回折点は, 斜方晶系 ($A=5 \times \sqrt{2} = \sqrt{2} a_T$, $B=25$ Å= c_T , $C=5 \times \sqrt{2}$ Å = $\sqrt{2} a_T$)で指数付け可能であり, $H+K=2n$ (HKL), $L=2n$ (HOL)の消滅則が見られる。粉末x線回折測定から, 精密な格子定数は, $A=7.0697$ (2) Å, $B=25.4923$ (7) Å, $C=7.0269$ (2) Åである。

Ba_2ZrS_4 と $Ba_3Zr_2S_7$ の結晶構造を考える前に, 相当する酸化物の構造データを表6に示す。表に示すように, $Zr/Ba=1$ と $Zr/Ba=0$ の組成間で, すなわち, $BaZrS_3$ (ペロブスカイト型)と BaS (NaCl型)の組成間で, 硫化物の構造は相当する酸化物の構造と同型である。このことは, Zr/Ba が, 1と0の間の組成である

Ba_2ZrS_4 ($Zr/Ba=1/2$)と $Ba_3Zr_2S_7$ ($Zr/Ba=2/3$)の構造も, また, 相当する酸化物と同型である可能性強い。事実, 電子線回折測定, 粉末x線回折測定の結果も硫化物と酸化物が同型であることを暗示している。

「 Ba_2ZrS_4 の構造」

K_2MgF_4 (空間群 $I4/mmm$)の原子位置データ¹²⁾を初期値として, リートベルト法¹³⁾で精密化した。配向性の補正をすることにより, 計算値は実測値と良く一致した($R_{wp}=10.9\%$, $R_p=8.5\%$, $R_I=6.9\%$, $R_F=4.2\%$)。構造のデータは, 表7に示し, 面間隔, 回折強度の計算値と実測値を表8に示す。計算と実測の回折図は図23に示した。この結果, Ba_2ZrS_4 は, 相当する酸化物と同型(K_2NiF_4 型, 空間群 $I4/mmm$)であることが判明した。図26にその構造を, 原子間距離を表11に示す。

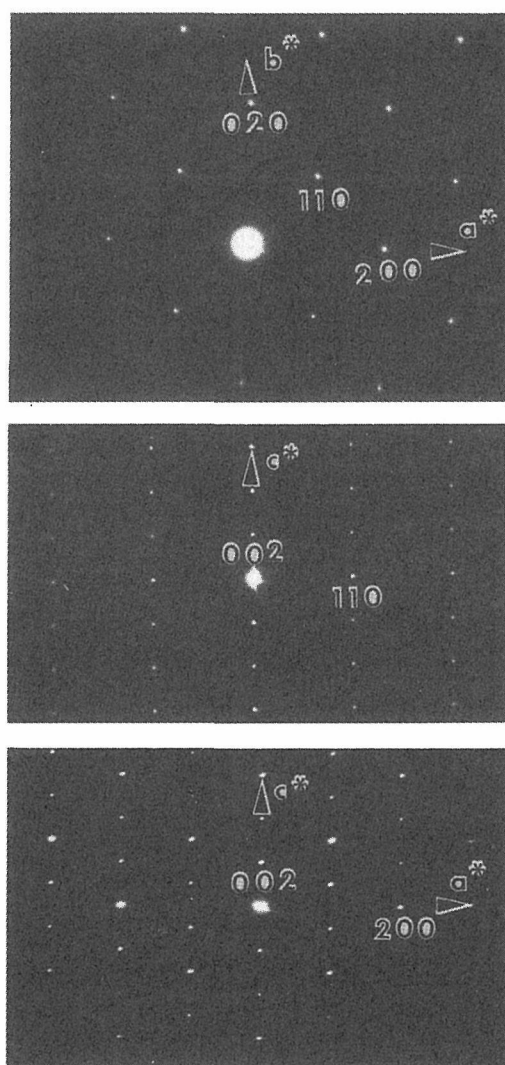


Fig.22 Electron diffraction patterns of Ba_2ZrS_4

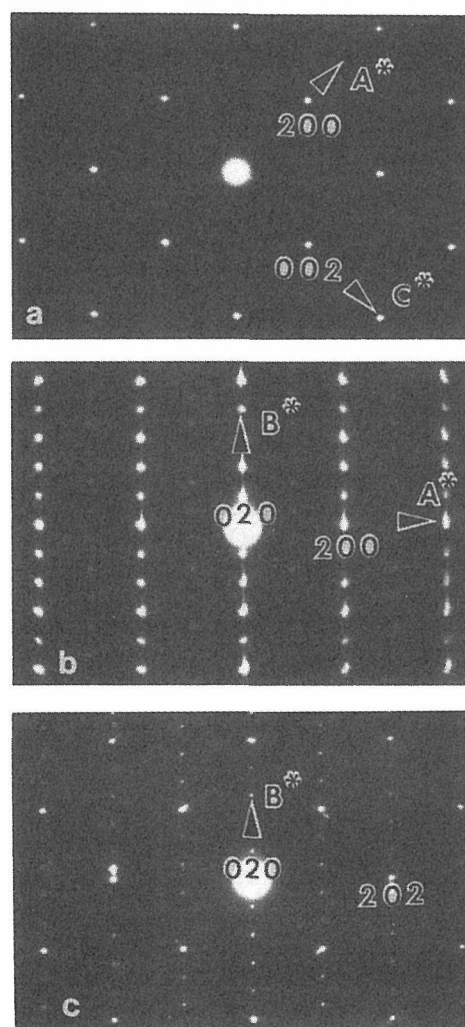


Fig.24 Electron diffraction patterns of $Ba_3Zr_2S_7$

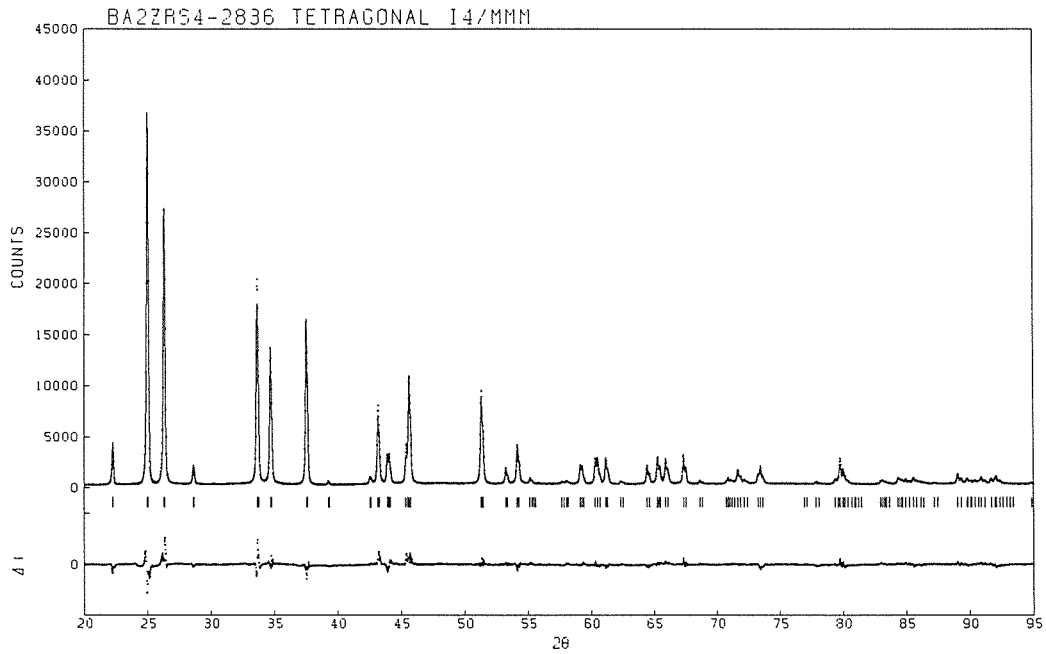


Fig.23 X-ray powder diffraction pattern of Ba₂ZrS₄

Table 6 Structure data of oxides and sulfides

Zr/Ba:	1	2/3	1/2	0
Oxide	BaZrO ₃ Cubic $a = 4.19 \text{ \AA}$ (Perovskite type)	Ba ₃ Zr ₂ O ₇ Tetragonal $a = 4.19 \text{ \AA}$ $c = 21.72 \text{ \AA}$ (X ₃ Y ₂ Z ₇ type)	Ba ₂ ZrO ₄ Tetragonal $a = 4.18 \text{ \AA}$ $c = 13.48 \text{ \AA}$ (K ₂ NiF ₄ type)	BaO Cubic $a = 5.83 \text{ \AA}$ (NaCl type)
Sulfide	BaZrS ₃ Orthorhombic $a = 4.99 \times \sqrt{2} \text{ \AA}$ $b = 4.99 \times 2 \text{ \AA}$ $c = 4.97 \times \sqrt{2} \text{ \AA}$ (Distorted Perovskite type)	Ba ₃ Zr ₂ S ₇ Orthorhombic $a = 5.00 \times \sqrt{2} \text{ \AA}$ $b = 25.49 \text{ \AA}$ $c = 4.97 \times \sqrt{2} \text{ \AA}$ (Distorted X ₃ Y ₂ Z ₇ type)	Ba ₂ ZrS ₄ Tetragonal $a = 4.79 \text{ \AA}$ $c = 15.96 \text{ \AA}$ (K ₂ NiF ₄ type)	BaS Cubic $a = 6.39 \text{ \AA}$ (NaCl type)

Table 7 Crystal data and atomic parameters of Ba₂ZrS₄

Crystal data (tetragonal, space group *I4/mmm* (No. 139)) $a = 4.7852(1) \text{ \AA}$, $c = 15.9641(3) \text{ \AA}$, $V = 365.55 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (according to the formula Ba₂ZrS₄)

Atom	Occupation	Atomic parameters		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba	1.0	0	0	0.3567(4)
Zr	1.0	0	0	0
S(1)	1.0	0	1/2	0
S(2)	1.0	0	0	0.164(1)

$$B(\text{Ba}) = 1.3(2) \text{ \AA}^2, B(\text{Zr}) = 4.2(4) \text{ \AA}^2, B(\text{S}(1)) = B(\text{S}(2)) = 3.1(4) \text{ \AA}^2$$

「Ba₃Zr₂S₇の構造」

表6に示したように、相当する酸化物との類似性から、歪Ba₃Zr₂O₇型構造(ペロブスカイト関連構造: 歪X₃Y₂Z₇型: C₂ccm)を仮定した。歪X₃Y₂Z₇型の原子位置データ¹²⁾を初期値として精密化した。その結果、計算値は実測値と良く一致した ($R_{wp}=10.6\%$, $R_p=8.2\%$, $R_1=6.3\%$, $R_f=4.0\%$)。構造のデータは、表9に示し、面間隔、回折強度の計算値と実測値を表10に示す。計算と実測の回折図は図25に示した。図26にその構造を、原子間距離を表11に示す。

Table 8 Indices, calculated and observed values of d spacings and intensities for Ba_2ZrS_4

H	K	L	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}
0	0	2	7.99	7.98	10	13
1	0	1	4.59	4.58	4	4
0	0	4	3.994	3.991	9	7
1	0	3	3.559	3.558	100	100
1	1	0	3.386	3.384	85	82
1	1	2	3.117	3.115	5	6
0	0	6	2.660	2.661	64	25
1	0	5		2.656		19
1	1	4	2.582	2.581	44	40
2	0	0	2.394	2.393	49	55
2	0	2	2.292	2.292	<1	1
2	1	1	2.122	2.121	2	2
1	1	6	2.092	2.092	26	20
1	0	7	2.054	2.059	14	7
2	0	4		2.052		5
0	0	8	1.996	1.996	48	5
2	1	3	1.986	1.986		36
2	0	6	1.780	1.779	22	24
2	1	5		1.778		9
1	1	8	1.720	1.719	5	4
2	2	0	1.693	1.692	14	16
1	0	9	1.664	1.663	2	1
0	0	10	1.597	1.596	2	1
2	1	7	1.561	1.561	9	6
2	2	4		1.558		2
2	0	8	1.533	1.533	15	7
3	0	3	1.529	1.528		7
3	1	0	1.514	1.513	10	11
3	1	2	1.487	1.487	1	1
1	1	10	1.445	1.444	7	6
2	2	6	1.428	1.428	11	9
3	0	5	1.424	1.427		1
3	1	4	1.415	1.415	12	10
1	0	11	1.390	1.389	11	7
2	1	9	1.366	1.366	1	1
2	0	10	1.328	1.328	4	2
3	2	1	1.325	1.323		1
3	1	6	1.316	1.315	7	6
3	0	7	1.308	1.307	2	2
2	2	8	1.291	1.291	9	3
3	2	3	1.288	1.288		6
3	2	5		1.226		2
3	1	8	1.206	1.206	1	2
2	1	1	1.202	1.201	7	9

Table 9 Crystal data and atomic parameters of $Ba_3Zr_2S_7$

Crystal data (orthorhombic, space group *Cccm* (No. 66) $A = 7.0697(2) \text{ \AA}$, $B = 25.4923(7) \text{ \AA}$, $C = 7.0269(2) \text{ \AA}$, $V = 1266.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (according to the formula $Ba_3Zr_2S_7$)

Atomic parameters				
Atom	Occupation	x	y	z
Ba(1)	1.0	1/4	3/4	0
Ba(2)	1.0	0.246(1)	0.9318(1)	0
Zr	1.0	0.261(2)	0.159(1)	0
S(1)	1.0	1/4	1/4	0
S(2)	1.0	0	0.159(1)	1/4
S(3)	1.0	0.219(4)	0.0520(5)	0
S(4)	1.0	0	0.350(1)	1/4

$B[Ba(1)] = B[Ba(2)] = 2.20(9) \text{ \AA}^2$, $B(Zr) = 0.9(1) \text{ \AA}^2$
 $B[S(1)] = B[S(2)] = B[S(3)] = B[S(4)] = 2.0(2) \text{ \AA}^2$

Table 11 Inter atomic distances

Ba_2ZrS_4		
Ba—S1		4 × 3.310(5)
—S2		4 × 3.399(2)
—S2		1 × 3.08(2)
Zr—S1		4 × 2.393
—S2		2 × 2.61(2)
$Ba_3Zr_2S_7$		
Ba1—S1		2 × 3.535
—S1		2 × 3.514
—S2		4 × 3.42(2)
—S4		4 × 3.56(2)
Ba2—S2		2 × 3.38(2)
—S3		3.80(3)
—S3		3.543(2)
—S3		3.07(1)
—S3		3.32(3)
—S3		3.543(2)
—S4		2 × 3.24(2)
Zr—S1		2.538(5)
—S2		2 × 2.55(1)
—S3		2.53(1)
—S4		2 × 2.55(1)

Table 10 Indices, calculated and observed values of d spacings and intensities for $Ba_3Zr_2S_7$

H	K	L	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	H	K	L	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}
0	2	0	12.73	12.75	3	6	2	6	2	2.149	2.150	2	2
0	4	0	6.38	6.37	5	6	0	12	0	2.124	2.124	4	4
1	1	1	4.89	4.89	2	1	1	11	1	2.101	2.101	3	3
1	3	1	4.29	4.30		2	2	10	0		2.068	16	9
0	6	0	4.25	4.25	5	4	0	10	2	2.063	2.063	9	9
1	5	1	3.562	3.564	100	100	3	5	1	2.047	2.046	39	21
2	0	0	3.509	3.535		39	1	5	3	2.039	2.038		20
0	0	2		3.514	78	39	3	7	1	1.903	1.905	4	2
2	2	0	3.404	3.406	1	1	1	7	3	1.899	1.898		2
0	2	2	3.388	3.387		1	0	14	0	1.819	1.821		2
0	8	0		3.187	<1	1	2	12	0		1.821	5	2
2	4	0	3.081	3.091	<1	2	0	12	2		1.818		2
0	4	2		3.077	3	2	2	10	2	1.782	1.782	23	26
1	7	1	2.940	2.941	11	10	4	0	0	1.767	1.767		9
2	6	0	2.711	2.717		18	0	0	4	1.754	1.757	24	10
0	6	2		2.708	39	18	3	9	1		1.754		3
0	10	0	2.549	2.549	29	23	1	9	3		1.749		4
2	0	2	2.497	2.492	69	65	2	14	0		1.619		1
1	9	1	2.462	2.463	14	11	0	14	2	1.617	1.617		1
2	2	2		2.446		1	2	12	2		1.617	12	6
2	8	0	2.362	2.367		1	1	15	1	1.609	1.609		2
0	8	2		2.360	2	1	3	11	1		1.609		1
2	4	2	2.321	2.321	2	2	1	11	3	1.605	1.605		1

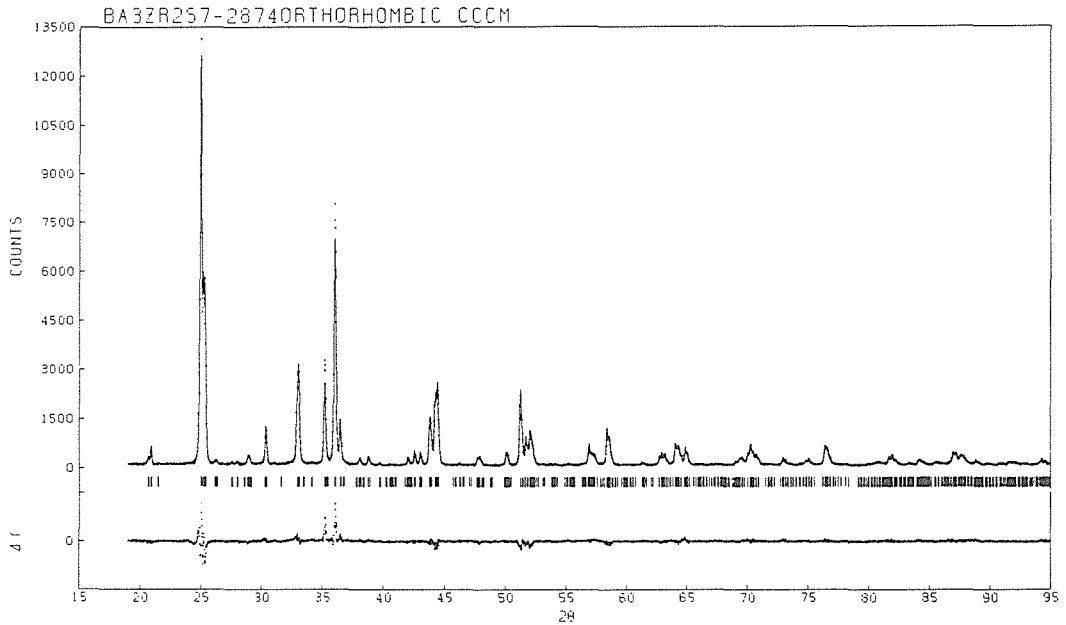


Fig.25 X-ray powder diffraction pattern of $Ba_3Zr_2S_7$

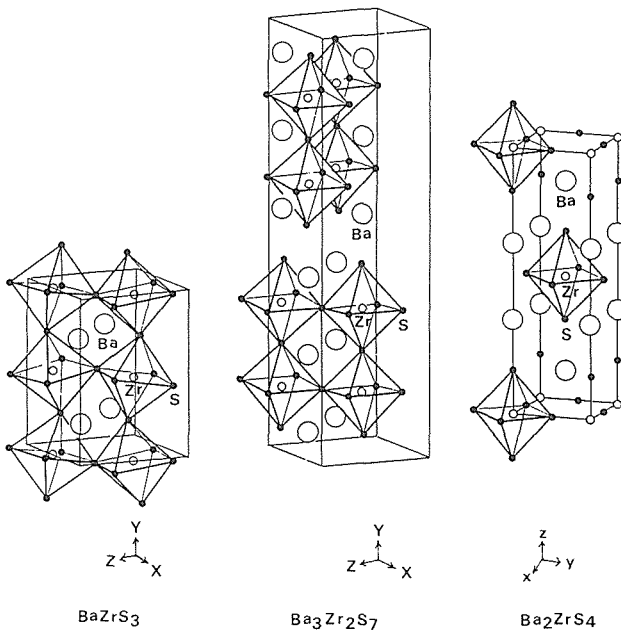


Fig.26 Crystal structures of Ba_2ZrS_4 and $Ba_3Zr_2S_7$

3. 3. 2 新新規硫化物 Ba_3TiS_5

「要旨」

未知硫化物 Ba_3TiS_5 を合成した。結晶構造は、 Cs_3CoCl_5 型 (Tetragonal, $I4/mcm$, $a=8.465 \text{ \AA}$, $c=13.767 \text{ \AA}$) である。

「緒言」

本実験開始以前に、Ba-Ti-S系では、 $BaTiS_3$ と Ba_2TiS_4 の存在が知られていた。 $BaTiS_3$ は $BaNiO_3$ 型と報告されていたが、組成適応型構造であり、その各構造は複合結晶であることは上述した。 Ba_2TiS_4 は、K. Susa¹⁴⁾

により研究され、 $BaSO_4$ 型である。ここでは、新規化合物 Ba_3TiS_5 の合成と構造を報告する。

「合成方法」

Ba_3TiS_5 は、次のようにして合成した。出発物 $BaCO_3$ (99.9%) と $BaTiO_3$ (99.9%) を 100°C 、2日間乾燥し、計算量を秤量し混合する。混合物を 750°C 、15時間、 CS_2 雰囲気中で硫化する。得られた硫化物を石英管に真空封入し、 950°C 、3日間、加熱した後、水中に急冷する。このようにして得られた組成と相の関係を表12に示す。

Table 12 Relation of chemical composition and phase in Ba-Ti-S system

	A: $BaTiS_3$	B: Ba_2TiS_4	C:未知硫化物	D: BaS		
組成 (Ba/Ti)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
相	A	A+B	B	B+C	C	C+D

表から、 $Ba/Ti = 3.0$ の組成で未知化合物 (橙色) が単一相として存在する。この化合物は、温度 $700 - 1300^\circ\text{C}$ では相転移は観測されない。

「硫黄含量測定」

$Ba/Ti = 3.0$ であるが、硫黄含量は不明であるので、次の方法で定量した。

(1) 酸化法

試料500mg を石英坩堝に入れ、酸素気流中で 1000°C

で加熱し、粉末 x 線を測定すると、BaTiO₃と BaSO₄の混合物が生成していた。この時の重量変化から硫黄量を求めた。



(2) 出発物と硫化物の重量差

出発物と生成硫化物の重量差から硫化物中の硫黄含量を計算した。この場合、CS₂雰囲気中で硫化するとき、Ba と Ti が蒸発しないと仮定した。



(3) EPMA

特性 x 線の波長が重なるので、Ba と Ti の定量はできなかったが、硫黄含量は測定可能であり、表13に他の方法による結果とともに示した。

Table 13 Sulfur content of unknown sulfide (Ba₃TiS₅)

方法	硫黄含量 (wt. %)
(1)	24.4, 23.5, 25.3, 24.8
(2)	23.5, 25.5, 25.5
(3)	24.7, 25.5, 22.3
方法	硫黄含量 (wt. %)
Ba ₃ TiS ₅ の場合 の計算含量	25.8

表13の結果から、未知硫化物の組成は Ba₃TiS₅であることがわかる。

「結晶構造」

BaTiS₃の電子線回折図を図27に示す。一般の反射 $hk\ell$ では、 $h+k+\ell=2n$ 、 $h0\ell$ の反射に対しては、 $h=2n$ 、 $\ell=2n$ の消滅則が観測された。この消滅則から、 $\bar{I}4c_2$ 、 $I4cm$ 、 $I4/mcm$ の空間群の可能性に絞られる。格子定数は、正方晶 $a=8.5\text{\AA}$ 、 $c=14\text{\AA}$ である。粉末 x 線回折測定から、精密な格子定数は、 $a=8.458\text{\AA}$ 、 $c=13.752\text{\AA}$ である。格子定数の値と消滅則の類似性から、結晶構造は、Cs₃CoCl₅と仮定した。この構造を出発モデルとして、粉末 x 線回折図(図28)を用いて、リートベルト解析を行った。その結果、 $R_{wp}=11\%$ 、 $R_p=7.8\%$ 、 $R_1=3.1\%$ 、 $R_F=1.9\%$ となった。面間隔、回折強度の計算値と実測値を表14に示す。この結果、Ba₃TiS₅は、Cs₃CoCl₅型であることが判明した。構造を図29に、構造データを表15に、原子間距離を表16に示す。Ba₃MO₅(M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Si, Ge)等、多くの酸化物は、この構造を持つが硫化物では、おそらく、Ba₃TiS₅だけである。

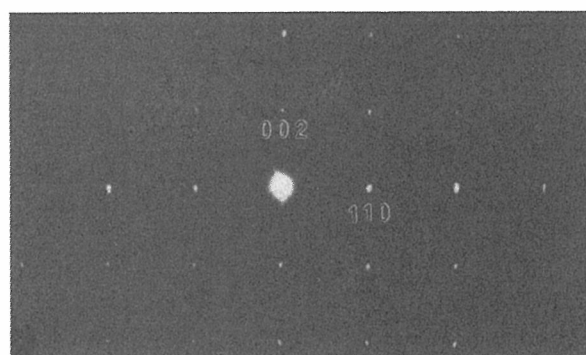
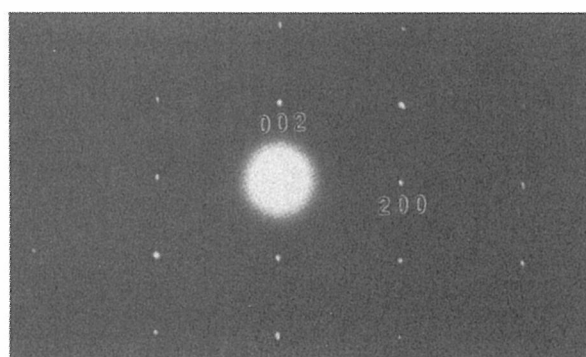
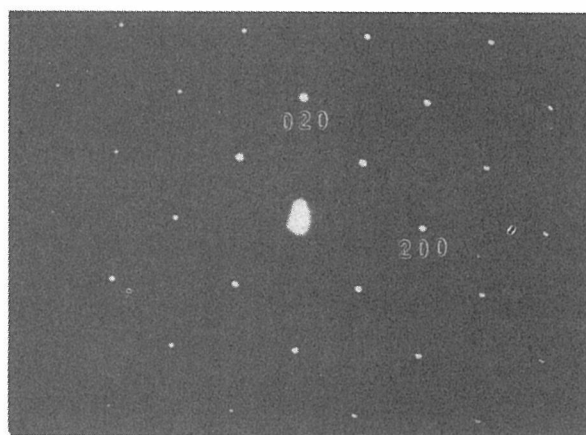


Fig.27 Electron diffraction patterns of Ba₃TiS₅

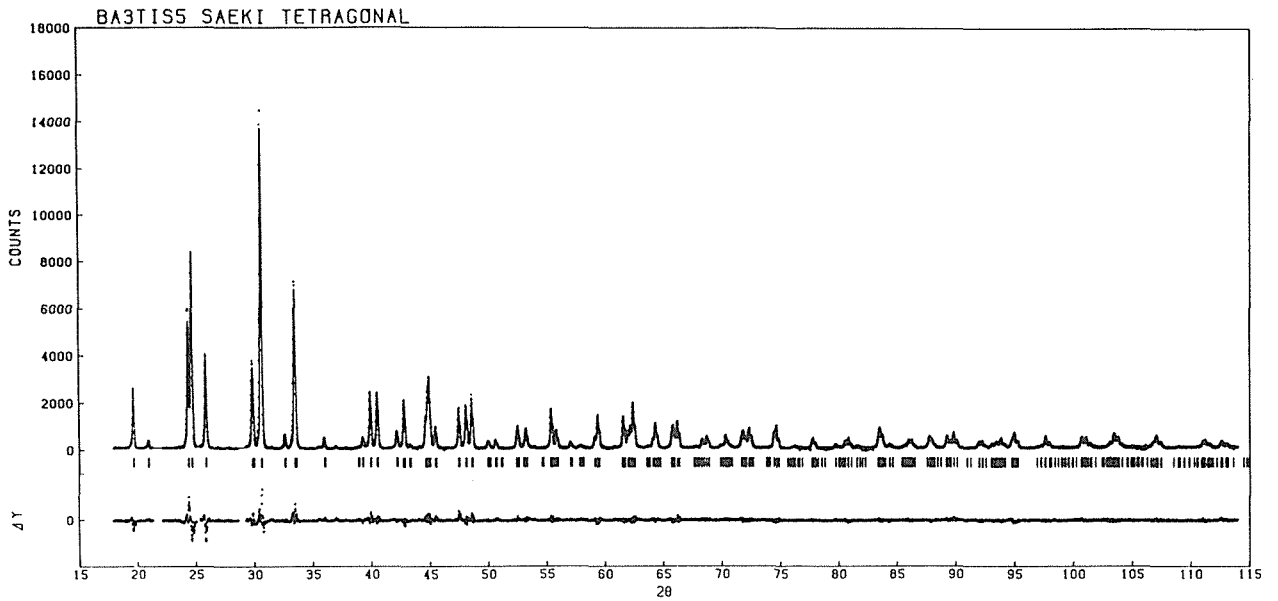


Fig.28 X-ray powder diffraction pattern of Ba₃TiS₅

Table 14 Indices, calculated and observed *d* spacings and intensities for Ba₃TiS₅

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	(<i>I</i> / <i>I</i> ₀) _{obs}
0	0	2	6.87	6.86	5
1	1	0	5.98	5.97	1
1	1	2	4.513	4.507	15
2	0	0	4.229	4.223	2
2	1	1	3.647	3.645	34
2	0	2	3.602	3.598	55
0	0	4	3.439	3.434	24
2	2	0	2.990	2.988	28
2	1	3	2.918	2.915	100
2	2	2	2.742	2.741	5
3	1	0	2.675	2.673	56
3	1	2	2.493	2.491	3
0	0	6	2.293	2.292	4
2	2	4	2.2565	2.2553	18
2	1	5	2.2249	2.2244	19
1	1	6	2.1407	2.1406	6
3	1	4	2.1113	2.1110	16
3	2	3	2.0884	2.0878	2
4	1	1	2.0289	2.0290	40
2	0	6	2.0155	2.0178	1>
3	3	0	1.9936	1.9935	8
3	3	2	1.9147	1.9140	14
4	2	0	1.8913	1.8908	15
4	1	3	1.8725	1.8725	18
4	2	2	1.8236	1.8233	3
4	0	4	1.8012	1.8010	3
3	1	6	1.7407	1.7409	8
0	0	8	1.7195	1.7190	8
5	1	0	1.6587	1.6576	14
4	1	5	1.6445	1.6445	7
5	1	2	1.6125	1.6124	2
5	2	1	1.5605	1.5608	16
4	0	6	1.5543	1.5541	1>
3	3	6	1.5044	1.5047	12
4	4	0	1.4952	1.4951	27
2	2	8	1.4906	1.4908	1>
5	3	0	1.4505	1.4507	12
3	1	8	1.4464	1.4467	1>
2	1	9	1.4171	1.4177	10
6	0	0	1.4097	1.4101	11
4	4	4	1.3712	1.3714	3
5	2	5	1.3640	1.3641	5
5	1	6	1.3439	1.3442	1>
6	2	0	1.3373	1.3369	8
6	2	2	1.3127	1.3133	10
6	0	4	1.3043	1.3045	10
4	2	8	1.2723	1.2728	12

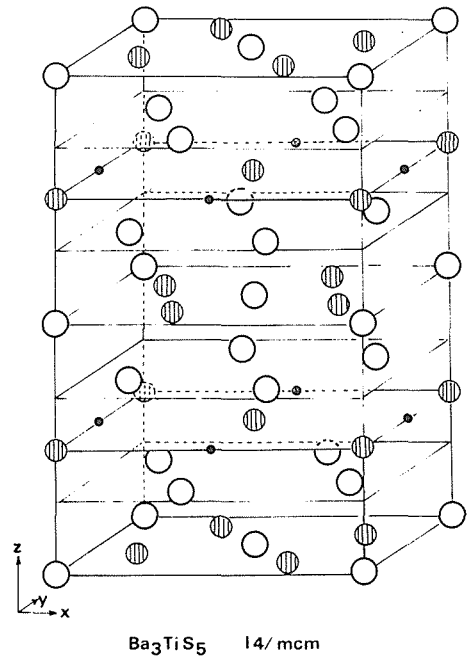


Fig.29 Crystal structure of Ba₃TiS₅

Table 15 Crystal data and atomic parameters of Ba₃TiS₅

Crystal data (tetragonal, space group I4/mcm(No.140))									
a=b=8.4646(1)Å, c=13.7668(2)Å, V=986.4(1)Å ³ , Z=4									
Atomic parameters [B(Ba)=B(Ti)=B(S)=0.30(6)Å ²]									
Atom*	site	x	y	z	Atom*	site	x	y	z
Ba(1)	4a	.0	.0	.25	S(1)	4c	.0	.0	.0
Ba(2)	8h	.3371(3)	.8371	.0	S(2)	16l	.1487(8)	.6487	.1518(5)
Ti	4b	.0	.5	.25					

*; Occupation number of each atom is 1.0.

Table 16 Inter atomic distances in Ba₃TiS₅

Ba(1)-S(1)	2 × 3.442
-S(2)	8 × 3.501(7)
Ba(2)-S(1)	2 × 3.169(3)
-S(2)	2 × 3.075(7)
	4 × 3.367(7)
Ti -S(2)	4 × 2.235(7)

3. 3. 3 新規構造 BaCu₂S₂

「要旨」

新規構造の BaCu₂S₂ を合成した。結晶構造は、ThCr₂Si₂ 型 (Tetragonal, I4/mmm, a=3.909Å, c=12.648Å) である。

「緒言」

Ba-Cu-S 系では、α, β-BaCu₄S₃, BaCu₂S₂ (Orthorhombic) の存在が知られていた^{15,16)}。本実験では、今まで報告されていない正方晶 BaCu₂S₂ を CS₂ 雰囲気中で合成した。

「合成方法」

未知正方晶 BaCu₂S₂ は、次のようにして合成した。出発物 BaCO₃ (99.9%) と CuO (99.9%) を計算量秤量し混合する。混合物を 700C, 5時間, CS₂ 雰囲気中で硫化する。得られた組成と相の関係を表17に示す。Cu/Ba =2.0 の組成で未知化合物が単一相として存在

する。2.0より, Ba 過剰では, BaS が混入し, Cu 過剰では, α-BaCu₄S₃ が混入する。未知化合物の化学組成は, 図30で示す方法で定量した。結果を表18にしめす。組成は, BaCu₂S₂ である。

電子線回折図を図31に示す。a=4Å, c=13Å の正方晶であり, 消滅則 h+k+l=奇数 がある。粉末X線回折から, 正確な格子定数は, a=3.9096(6)Å, c=12.655(2)Å である。表19に指数と面間隔の関係を示す。

消滅則 から, 空間群 I4/mmm を仮定し, 2a に2Ba, 4d に4Cu, 4e に4S を置きリートベルト解析を行った。その結果, R_{wp}=7.1%, R_p=5.4%, R_i=6.7%, R_f=3.9% となった。図32にその構造を, 表20に構造データを, 表21に原子間距離を示す。

最後に, リートベルト解析のプログラム (Rietan) を使用させて下さった泉富士夫主任研究官に感謝します。

Table 17 Relation of chemical composition and phases in Ba-Cu-S

	A:BaS, B:未知硫化物, c:α-BaCu ₄ S ₃				
組成(Cu/Ba)	0	1.0	2.0	3.0	4.0
相	A	A+B	B	B+C	C

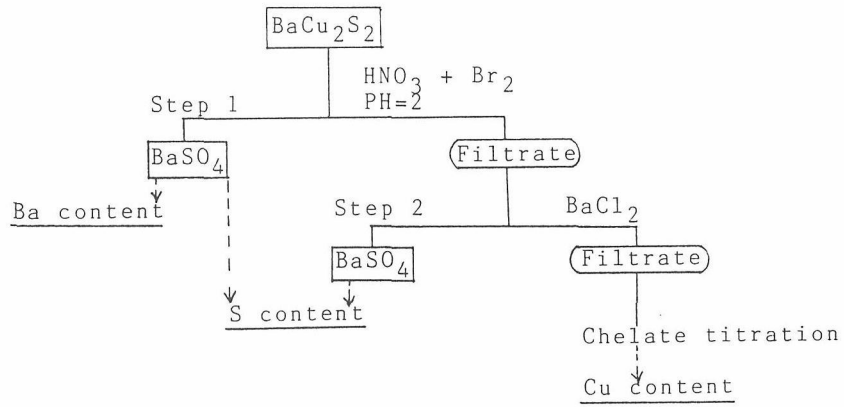
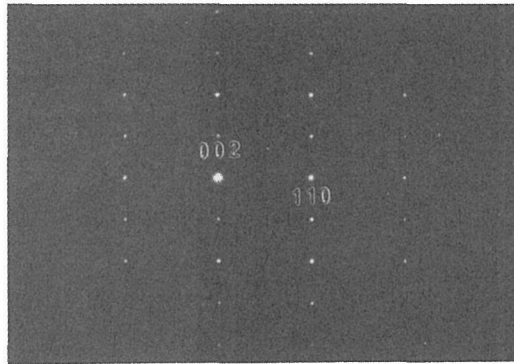


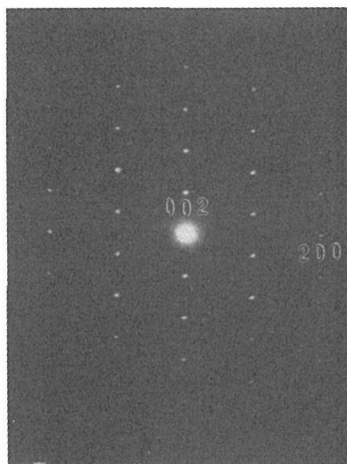
Fig.30 Procedure of chemical analysis

Table 18 Chemical composition of BaCu₂S₂

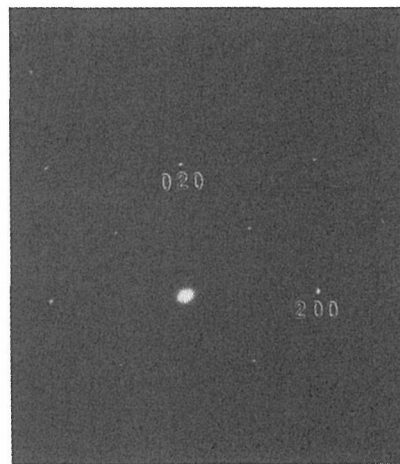
	Ba (wt.%)	Cu (wt.%)	S (wt.%)
Theoretical value	41.8	38.7	19.5
Experimental value (1)	40.2	38.6	18.4
(2)	40.1	38.3	18.6
(3)	40.1	38.0	19.0
(4)	39.8	37.6	19.3
(5)	39.9	37.4	19.1
(6)	39.8	37.6	19.4



(A) $[1\bar{1}0]$ E.D. pattern



(B) $[0\bar{1}0]$ E.D. pattern

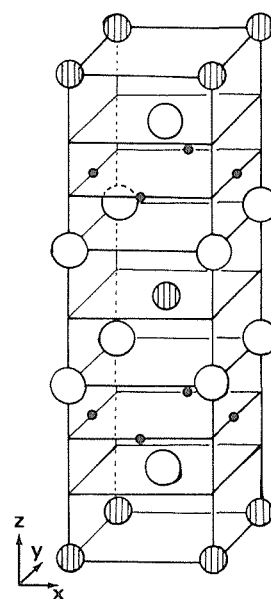


(C) $[001]$ E.D. pattern

Fig.31 Electron diffraction patterns of BaCu₂S₂

Table 19 Indices, calculated and observed d spacings and intensities for $BaCu_2S_2$

h	k	l	d_{calc}	d_{obs}	$(I/I_0)_{obs}$
0	0	2	6.33	6.35	4
1	0	1	3.735	3.745	30
0	0	4	3.164	3.168	50
1	0	3	2.867	2.871	100
1	1	0	2.765	2.769	5
1	1	2	2.533	2.536	82
1	0	5	2.1247	2.1262	37
1	1	4	2.0818	2.0841	4
2	0	0	1.9548	1.9568	34
2	1	1	1.7320	1.7335	8
1	1	6	1.6769	1.6777	42
2	0	4	1.6630	1.6637	21
1	0	7	1.6409	1.6423	4
2	1	3	1.6152	1.6158	25
0	0	8	1.5819	1.5823	14
2	1	5	1.4386	1.4391	15
2	0	6	1.4337	1.4343	2
2	2	0	1.3823	1.3846	10
1	0	9	1.3232	1.3232	4
2	2	4	1.2667	1.2664	5
3	0	3	1.2451	1.2455	7
2	0	8	1.2297	1.2295	17
3	1	2	1.2134	1.2133	13
3	0	5	1.1586	1.1590	3
1	1	10	1.1507	1.1505	7
1	0	11	1.1037	1.1033	8
2	1	9	1.0957	1.0956	5
3	1	6	1.0666	1.0663	15
3	2	3	1.0502	1.0501	9
2	2	8	1.0409	1.0404	9
3	2	5	0.9967	0.9962	4
2	1	11	0.9611	0.9608	14
4	1	3	0.9251	0.9251	14



tetragonal
 $BaCu_2S_2$ $I4/mmm$

Fig.32 Crystal structure of $BaCu_2S_2$

Table 20 Crystal data and atomic parameters of $BaCu_2S_2$

Crystal data (tetragonal, space group $I4/mmm$ (No. 139))									
$a=b=3.90896(9)\text{\AA}$, $c=12.6477(3)\text{\AA}$, $V=193.256(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$									
Atomic parameters [$B(Ba)=B(Cu)=B(S)=0.55(20)\text{\AA}^2$]									
Atom*	site	x	y	z	Atom*	site	x	y	z
Ba	2a	.0	.0	.0	S	4e	.0	.0	.362(1)
Cu	4d	.0	.5	.25					

*; Occupation number of each atom is 1.0.

Table 21 Interatomic distances in $BaCu_2S_2$

Ba - S	$8 \times 3.271(7)$
Cu - S	$4 \times 2.412(8)$

文献

(1) M.Onoda, K.Kato, Y.Gotoh and Y.Oosawa, Acta Crystallogr., Sect. B 46, 487(1990)
 (2) I.E.Grey, J. Solid State Chem. 11, 128 (1974)
 (3) H.Hahn and U.Mutschke, Z. Anorg. Chem. 288, 269 (1956)
 (4) A.Clearfield, Acta Crystallogr., 16, 134 (1963)
 (5) J.Hustter, Z. Naturforsch B 35, 775 (1980)
 (6) M.Saeki and M.Onoda, Mat. Res. Bull., 23, 1027 (1988)
 (7) P.M. de Wolff, Acta Crystallogr., Sect. A 30, 777 (1974)
 (8) A.Janner and T.Janssen, Acta Crystallogr., Sect. A 36,

408(1980)
 (9) A.Yamamoto, Acta Crystallogr., Sect. A 38, 87 (1982)
 (10) K.Kato, Acta Crystallogr., Sect. B 46, 39 (1990)
 (11) M.Onoda and K.Kato, Acta Crystallogr., Sect. B 47, 630 (1991)
 (12) R.Wyckoff, "Crystal Structures", Interscience, New York (1967)
 (13) F.Izumi, J.Crystallogr. Soc. Jpn., 27, 23(1985)
 (14) K.Susa and H.Steinfink, J. Solid State Chem., 3, 75 (1971)
 (15) J.E.Iglesias, K.E.Pachali and H.Steinfink, Mat. Res. Bull., 7, 1247 (1972)
 (16) J.E.Iglesias, K.E.Pachali and H.Steinfink, J. Solid State Chem., 9, 6 (1974)

第4章 複雑多様な三元系硫化物の結晶構造に関する研究

4.1 カラムから成る複合結晶 Sr_xTiS_3 ($x=1.1\sim 1.2$)の結晶構造

4.1.1 はじめに

新規三元系硫化物 Sr_xTiS_3 ($x\sim 1.1$) の単一相の粉末 X線回折パターンは一見単純に見えて $BaNiO_3$ 型化合物のようであるのに、説明できないピークが共存し、異常なことが起こっている可能性があると思われた¹⁾。電子線回折は複雑で回折斑点間の距離が等距離でないものもあることから、基本周期の簡単な倍数では表せないような大きな寸法にわたって原子位置等に揺らぎのある非整合相(インコメンシユレート相)であると判断された。二つの構造が互いに貫入している可能性を考慮してリートフェルト解析を行い、カラムから成る非整合複合結晶であることを明らかにした²⁾。

4.1.2 複合結晶の特徴

複数の周期の異なる構造が互いに貫入した結晶は複合結晶と名付けられている。複数の部分構造(サブシステムと呼ぶ)の周期が簡単な整数比で表されなければ互いに非整合であり、構造全体は三次元の周期をもたない。部分構造の基本構造はそれぞれ三次元の対称性と周期をもつが、現実の構造では部分構造間の相互作用のために変位変調が生じるのが一般的である。複合結晶の構造全体の記述には高次元対称すなわち超空間群の利用が適当である。通常の変調構造と異なる点の一つは複数組の基本周期が在るため回折パターンにも複数組の主反射が観察される点にあり、指数付けの際に複合結晶であるかないかを判断することになる。

4.1.3 Sr_xTiS_3 ($x=1.1\sim 1.2$) の回折パターンの指数付け

2つの六方軸(共通の $a(=b)=11.51\text{ \AA}$, 異なる2つの c , $c_1=3.0\text{ \AA}$, $c_2=5.2\text{ \AA}$)を用いて電子線回折と粉末X線回折パターンの強い回折は指数付けできた。パターンの特徴が $BaNiO_3$ 型類似であることを考慮すると2種の部分構造(TiS_3 部とSr部)が互いに貫入した構造で、それぞれがc方向に基本周期 $c_{TiS_3}\sim 3.0\text{ \AA}$, $c_{Sr}\sim 5.2\text{ \AA}$ をもつ複合結晶の可能性がある。電子線回折と粉末X線回折パターンには強い回折の他に多数の弱い回折が観測されるが非整合相特有の衛星反射としてすべて

が説明できれば単一相の証拠ともなり、その回折強度を利用しての結晶内での揺らぎの解析も可能になる。結晶内での揺らぎが互いに相手の部分構造の影響によるとすれば衛星反射の位置も相手の周期に関係するはずである。電子線回折パターンに現れる回折斑点のすべての位置が共通の $a(=b)$ と2つの c を基にした4つの単位ベクトルの差し引きで表現できるので、2種の部分構造の主反射(強い回折)とすべての衛星反射の指数を4つの整数 h, k, l, m (a, b, c_{TiS_3}, c_{Sr} に対応)を用いて表すことが可能である。 TiS_3 部の主反射が $hk10$ にSr部の主反射が $hk0m$ になるように、つまりは面間隔が $d = [(3/4)(h^2 + hk + k^2)(1/a)^2 + (l/c_{TiS_3} + m/c_{Sr})^2]^{-1/2}$ で表されるように指数を付けると、 $l\neq 0$ かつ $m\neq 0$ の反射には TiS_3 部とSr部の相互作用のための揺らぎによる衛星反射のみが寄与している。このようにして $Sr_{1.145}TiS_3$ の粉末X線回折パターンを4整数 h, k, l, m を用いて指数を付けた(Fig. 4.1)。 l, m の絶対値の少なくとも一方が6以下であるとの条件で指数を発生させたとき弱い反射まですべてに指数が付くことから6次までの変調波の存在が窺われる。

4.1.4 対称性

高次元対称の利用が有効であるが、今回は4つの指数 h, k, l, m が示すように4次元対称で記述できる。用いたプログラムはいずれも無機材質研究所内で作成されたもので³⁻⁹⁾、対称性の検討にSPA, SPL, ASL等(Kato), リートフェルト解析にPREMOS(Yamamoto), 原子位置, 原子間距離と角度の計算にATOML, BOND(L) (Kato), 結晶構造モデル描画にPRJMS(Yamamoto)であった。 TiS_3 部の主反射 $hk10$ については $-h+k+l=3n$ の反射条件が観測され TiS_3 部基本構造の可能な空間群は $R\bar{3}m$ か $R3m$ と考えられる。Sr部の主反射の反射条件は $hk0m$ については $-h+k=3n$ が、 $(3j)00m$ については $m=2n$ が観測されたが、 $A^*=2a^*-b^*$ と $B^*=a^*+b^*$ を単位ベクトルにとれば反射条件は $HH0m$ についての $m=2n$ のみになりSr部基本構造の可能な空間群が $P\bar{3}1c$ か $P31c$ であり $A=B=6.65\text{ \AA}$ の三方晶が $\sqrt{3}A\times\sqrt{3}B$ に拡張されて $a=b=11.51\text{ \AA}$ の格子をとると考えられた。4次元対称操作は、例えば対称心なしと仮定したときは TiS_3 部の空間群 $R3m$ とSr部の空

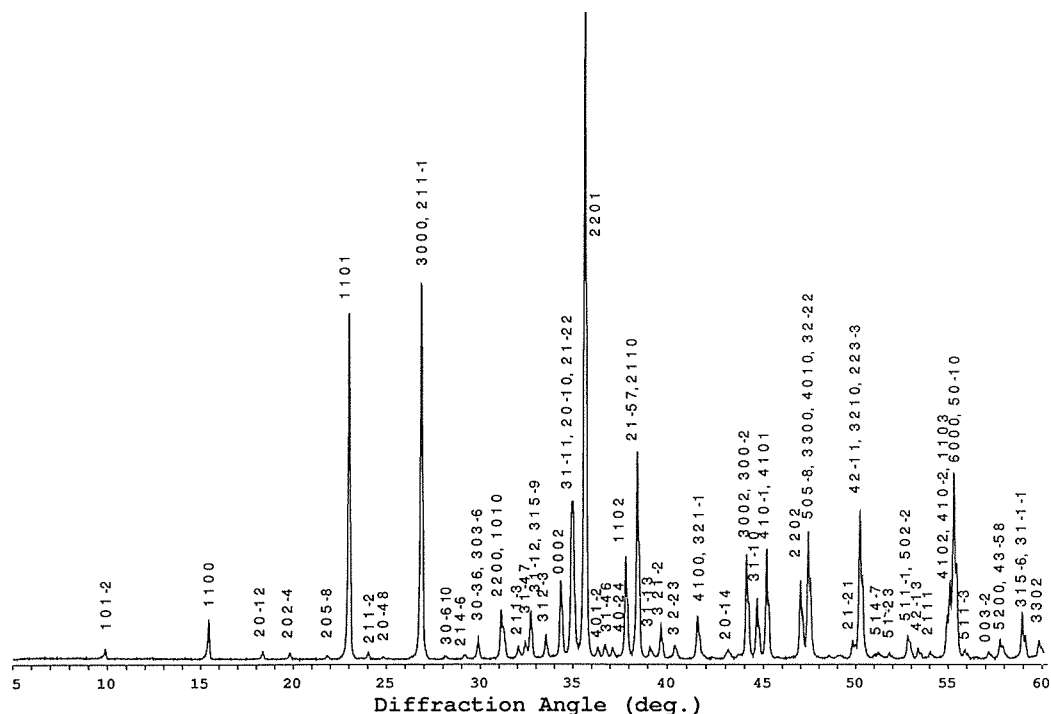


Fig. 4.1 The powder X-ray diffraction pattern of Sr_{1.145}TiS₃ (CuK α). Reflections are assigned by four integers: h , k , l and m .

間群拡張 P31c の対称操作を，逆格子空間でのベクトルの組 $\{a^*, b^*, c_1^*, c_2^*\}$ が 4 次元逆格子の基本ベクトルの 3 次元への投影であることを考慮して合体させれば得られる [Table 4.1(a)]。こうして得た 4 次元超空間群の候補について 4 次元対称の反射条件を求めることができ [Table 4.1(b)]，観測された二組の主反射 $hk0$ ， $hk0m$ と衛星反射のみが寄与する $l \neq 0$ かつ $m \neq 0$ の反射もこの条件に合うことが Fig. 4.1 からわかる。変調関数としては波数ベクトルについての複素フーリエ振幅 (cosine 項 A と sine 項 B) が用いられるが，特殊点にある原子については変調波の振幅に関する制約条件が存在する [Table 4.1(c)]。

4. 1. 5 リートフェルト解析とその結果

不純物のごく少ない試料の粉末回折プロフィールが得られればどの組成でもリートフェルト解析が可能であるが，ここでは Sr_{1.145}TiS₃ について詳しく述べる。結晶構造精密化はプログラム PREMOS により粉末 X 線回折強度データを用い Table 4.1 の超空間群に基づき行われた。複合結晶をそれぞれ高次元対称をもつ複数の変調構造が互いに貫入したものとして取り扱う [Table 4.1(d)]。構造パラメータとして基本構造の原子パラメータの他に変調関数が使われた。今回の解析では

TiS₃部とSr部の相互作用のための変位の波が 6 次の高調波まで結晶中に存在するとのモデルがたてられ，TiS₃部とSr部の波数ベクトルはそれぞれ c_{Sr}^* と $c_{TiS_3}^*$ を基本にとり 6 次の cosine 項と sine 項まで用いて解析された。計算プロフィールと実測値の一致は良く 47 個の構造パラメータを用いて信頼性因子 $R_{wp} = 10.4\%$ であった (Fig. 4.2)。Table 4.2 に最終パラメータを，Fig. 4.3 に最終パラメータより描かれた構造 (変調を含む) の一部を示した。BaNiO₃型構造に似ていて，面共有多面体のカラム (TiS_{6/2})_∞ があり TiS₆多面体は多くは八面体であるが所々三角柱に近い形となり S の位置の反位相境界をなす。カラムは z 方向に互いにシフトして菱面体晶系となり，カラム間に詰まった Sr 列にとっての余分のサイトを可能にする。余分の Sr はほぼ三角柱の配位の Ti の近くに位置し，その Ti 数全体に対する割合は 1/7 に近いが，Fig. 4.3 から c_{Sr} と c_{TiS_3} の比からもわかるように簡単な整数比では表せない非整合相である。TiS₃部の基本構造は TiS₆三角柱の面共有カラムであることが基本周期からわかるが，現実のカラムは S が激しく変位して大部分で八面体配位となり Ba_x(Cu,Pt)O₃での酸素と同様の状況を示している¹⁰⁾。

Table 4.1 Symmetry of $Sr_{1.145}TiS_3$.

(a) Lattice constants and symmetry operations(generator set)

3-dimensional		4-dimensional
TiS ₃ part	Sr part	[TiS ₃][2Sr] _{0.57227}
a=11.5108,	a=11.5108,	a=11.5108,
c ₁ =2.9909 Å	c ₂ =5.226 Å	c=2.9909 Å
		$\sigma = (0 \ 0 \ c_1/c_2) = (0 \ 0 \ 0.57227)$

$x+2/3, y+1/3, z+1/3$	$x+2/3, y+1/3, z$	$x+2/3, y+1/3, z+1/3, u$
$-y, x-y, z$	$-y, x-y, z$	$-y, x-y, z, u$
$-y, -x, z$	$-y, -x, z+1/2$	$-y, -x, z, u+1/2$
R3m	P3lc(extended)	P ^{R3m} _{ls}

(b) Systematic reflection conditions

	$hklm$	$h(-h)lm$	$h0lm$	$0klm$
P ^{R3m} _{ls}	$-h+k+l=3n$	$m=2n$	$m=2n$	$m=2n$

(c) Requirements on the atomic modulation waves[A_i and B_i for i=x, y, z, B are the cosine and sine amplitudes of the Fourier series]

Subsystem 1

Wave vector	Ti (0,0,z)	S (x,x/2,z)
$(2n+1)c_{Sr}^*$	$A_x=B_x=A_y=B_y=A_z=B_z=0, A_u=B_u=0$	$A_x=B_x=A_z=B_z=0, A_u=B_u=0$
$(2n)c_{Sr}^*$	$A_x=B_x=A_y=B_y=0$	$A_x=2A_y, B_x=2B_y$

Subsystem 2

Wave vector	Sr (1/3,0,z)
$(3n+1)c_{TiS_3}^*$	$A_x=(1/2)A_y+(\sqrt{3}/2)B_y, B_x=-(\sqrt{3}/2)A_y+(1/2)B_y, A_z=B_z=0, A_u=B_u=0$
$(3n+2)c_{TiS_3}^*$	$A_x=(1/2)A_y-(\sqrt{3}/2)B_y, B_x=(\sqrt{3}/2)A_y+(1/2)B_y, A_z=B_z=0, A_u=B_u=0$
$(3n)c_{TiS_3}^*$	$A_x=B_x=A_y=B_y=0$

(d) Superspace groups for the subsystems 1 and 2 used in the program PREMOS.

Subsystem	1 (TiS ₃ part)	2 (Sr part)
Generator set of the superspace group	$x+2/3, y+1/3, z+1/3, u$ $-y, x-y, z, u$ $-y, -x, z, u+1/2$	$x+2/3, y+1/3, z, u+1/3$ $-y, x-y, z, u$ $-y, -x, z+1/2, u$
Symbol	P ^{R3m} _{ls}	P ^{R3lc} _{III}

4. 1. 6 4次元対称の結晶

4つの整数で指数付けられる非整合な回折斑点の位置は仮想的な4次元逆格子の3次元への投影と考えることができる。対応する仮想的な4次元実格子を考えることも可能でその基本ベクトル A_1, A_2, A_3, A_4 をとるとき、 $A_4=d$ (d は3次元実格子の基本ベクトル a, b, c に直交する) ととれば A_1, A_2, A_3 をそれぞれ a, b, c と d の1次結合で表すことができる。4次元逆格子は d に沿って3次元へ投影される。物理的に意味のある空間は d に垂直な断面で表され、仮想的な4次元空間での位置 (x_1, x_2, x_3, x_4) を表すベクトルを r として

$d \cdot r = \text{一定} = t$ がその断面を表す。複合結晶で a, b 方向には共通の周期をとり c 方向に2つの基本周期 c_1, c_2 を考えればよい場合、 x_1, x_2 には共通の a, b を基にした x, y 座標を x_3, x_4 にはそれぞれ c_1, c_2 を基にした z 座標を用いることができ、 $A_3=c_1-(c_1/c_2)A_4$ であることから $t=-(c_1/c_2)x_3+x_4$ が様々な3次元空間断面を指す内部座標となる。先に述べた解析で求められた構造パラメーター (Table 4.2) より t の関数として各原子の変位の波を Å 単位で描く (Fig. 4.4)。最も顕著な変位変調は S の y 座標にあることがわかる。仮想的な4次元空間での複合結晶を表現するために、原点を通る水平

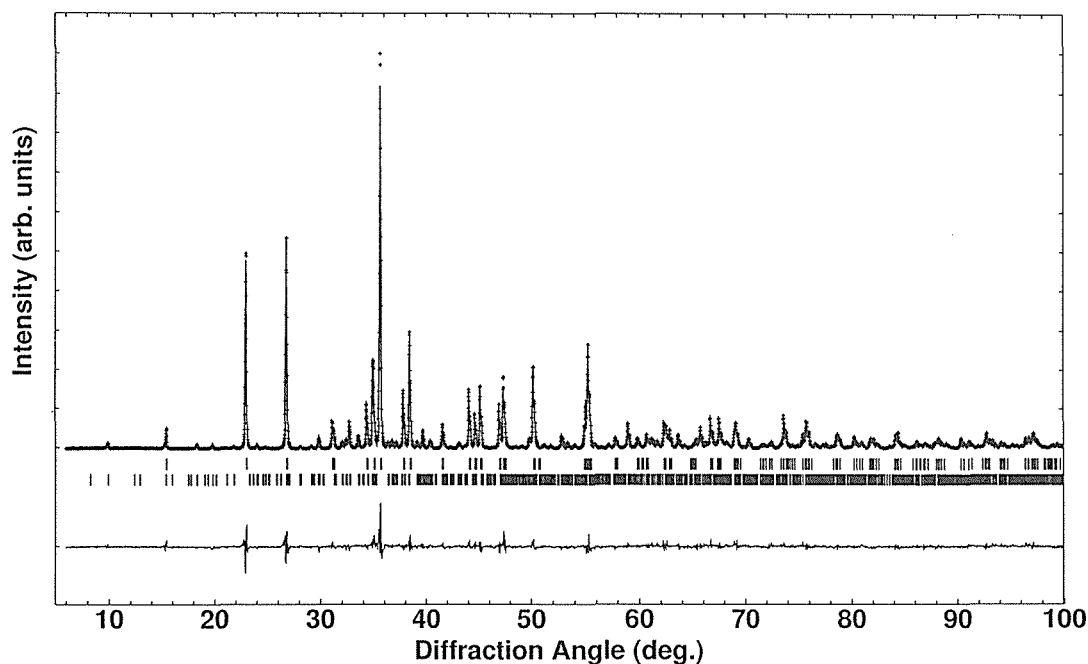


Fig. 4.2 The Rietveld analysis pattern of $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$. The vertical bars below the diffraction pattern show the position of the main (upper) and satellite (lower) reflections of the two subsystems. The lower solid line represents the difference between the observed and calculated intensities.

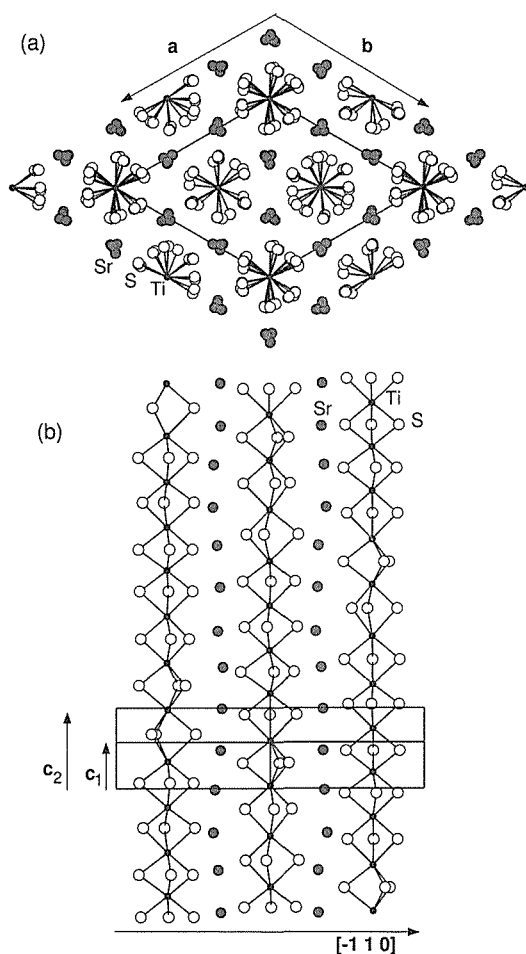


Fig. 4.3 (a) Projections of the modulated structure along $[0\ 0\ -1]$.
(b) Bounded projection along $[-1\ -1\ 0]$.

線上に c 方向の 2 つの部分構造の原子位置をとり、それに垂直に t 座標をとる。構造パラメーターより t の関数として原子位置を算出して z 座標をプロットすると Ti, S, Sr の各原子は線状点集合で表されるがそれぞれ z の揺らぎのため波うつ線となる (Fig. 4.5)。 Sr' は $P31c$ の対称操作 $x, x-y, z+1/2$ により Sr から得られた。図上の c_1 と c_2 は 3 次元空間での 2 つの基本周期 c_{TiS_3} , c_{Sr} に対応し A_3 , A_4 は仮想的な 4 次元空間での繰り返し周期を表現している。重要な y 座標変調を図上で表す目的で y 座標の値に応じた濃さの変化を各原子の波うつ線に付けて示している。ある t = 一定で示される断面が、相当する一定の位相の複合結晶の実際を表現する。隣り合う 2 つの S を考えて、ある t で y 座標の値が互いに大きく変わるようであれば間にある Ti の周りの S の配位は八面体に近い。隣り合う 2 つの S の y 座標の値がほとんど等しければその t では三角柱配位といえる。この TiS_6 三角柱は Fig. 4.5 の破線で繋いだ 2 つの S が表現していて、仮想的な 4 次元空間では厳密に繰り返していることがわかる。Fig. 4.5 の原点を通る水平線を延長して考えると、ある t = 一定の断面と同じ状態が $t=0$ の水平線で示される断面上のどこかに必ずある。この $t=0$ の断面を図示したのが Fig. 4.3(b) であり、3 次元空間では TiS_6 三角柱はカラム上で準周期的に現れている。

出発物質の Sr/Ti 比を変えると $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ の異なる Sr_xTiS_3

Table 4.2 Atomic parameters of $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$. A_{hklm} and B_{hklm} are the amplitudes of the cosine and sine terms with wave vector $h^*+k^*+l^*$ $c_1^*+m^* c_2^*$ in the modulation function expressed as a Fourier series. To obtain the parameter values for the average structure, the values of A_{0000} should be added to the corresponding fundamental values. If the average structure thus obtained is taken as the basic structure, the amplitudes of the higher ordered Fourier terms must be changed by compensating the phase difference corresponding to A_{0000} . The independent and propagated standard deviations are in () and [].

Subsystem 1	x	y	z	B (\AA^2)
Ti				
Fundamental	0.0	0.0	0.0	1.0
A_{0000}	0.0	0.0	0.0	0.37 (17)
A_{0002}	0.0	0.0	0.042 (12)	0.0
B_{0002}	0.0	0.0	0.058 (6)	0.0
A_{0004}	0.0	0.0	0.013 (10)	0.0
B_{0004}	0.0	0.0	-0.016 (10)	0.0
A_{0006}	0.0	0.0	0.009 (10)	0.0
B_{0006}	0.0	0.0	-0.018 (11)	0.0
S				
Fundamental	0.17	0.085	0.5	1.0
A_{0000}	-0.0099 (13)	-0.0048[7]	0.027 (10)	0.4 (2)
A_{0001}	0.0	0.100 (4)	0.0	0.0
B_{0001}	0.0	-0.066 (4)	0.0	0.0
A_{0002}	0.0197 (19)	0.0099[9]	-0.037 (9)	-1.6 (4)
B_{0002}	0.008 (3)	0.0041[15]	-0.047 (6)	-0.4 (7)
A_{0003}	0.0	-0.009 (5)	0.0	0.0
B_{0003}	0.0	0.040 (2)	0.0	0.0
A_{0004}	-0.015 (2)	-0.0074[11]	0.000 (5)	0.9 (6)
B_{0004}	-0.004 (3)	-0.0021[17]	-0.002 (8)	-0.8 (6)
A_{0005}	0.0	-0.017 (6)	0.0	0.0
B_{0005}	0.0	-0.026 (4)	0.0	0.0
A_{0006}	0.015 (2)	0.0073[12]	0.002 (10)	0.0
B_{0006}	0.003 (3)	0.001[2]	0.027 (8)	0.0
Subsystem 2	x	y	z	B (\AA^2)
Sr				
Fundamental	0.33333	0.0	0.0	1.0
A_{0000}	0.0	0.0	-0.018 (8)	1.41 (13)
A_{0010}	0.0241 (6)	0.062[19]	0.0	0.0
B_{0010}	-0.007 (2)	-0.0243[12]	0.0	0.0
A_{0020}	-0.000 (2)	-0.0113[12]	0.0	0.0
B_{0020}	0.0128 (6)	0.006[2]	0.0	0.0
A_{0030}	0.0	0.0	0.018 (3)	1.3 (4)
B_{0030}	0.0	0.0	-0.008 (6)	-0.9 (4)
A_{0040}	-0.007 (2)	-0.010[2]	0.0	0.0
B_{0040}	-0.008 (3)	0.002[2]	0.0	0.0
A_{0050}	0.001 (3)	0.007[2]	0.0	0.0
B_{0050}	-0.0077 (12)	-0.003[3]	0.0	0.0
A_{0060}	0.0	0.0	-0.015 (2)	0.0
B_{0060}	0.0	0.0	0.0*	0.0

*:Not refined to fix the phase origin.

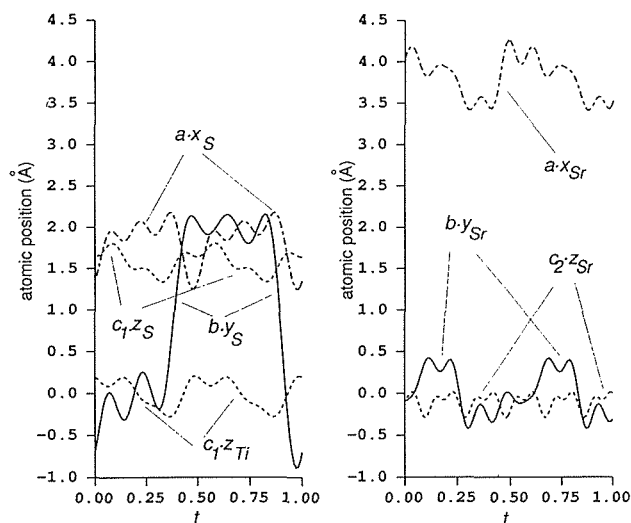


Fig. 4.4 Displacive modulation waves as functions of $t(=-0.57227x_3+x_4)$ which classifies the different three-dimensional space section. (a) $a \times x$ and $b \times y$ of S, $c_1 \times z$ of Ti and S (b) $a \times x$, $b \times y$ and $c_2 \times z$ of Sr.

を合成することができる。組成の異なる二つの Sr_xTiS_3 を考えて例えば $c_{TiS_3}/c_{Sr}=7/12$ と $4/7$ ではそれぞれ $C=12c_{TiS_3}=7c_{Sr}$ と $C=7c_{TiS_3}=4c_{Sr}$ の大きなCを用いれば3次元周期をもつ化合物と考えてよい。この場合は $c_{TiS_3}/c_{Sr}=7/12$, $4/7$ の二つの化合物は格子定数も空間群も異なる別の化合物として記述される。 $c_{TiS_3}/c_{Sr}=1.1 \sim 1.2$ の間には限りない数の三次元周期の化合物が存在することになり、組成の僅かの変化にも合わせた構造ができるとの意味で無限合致構造とも呼ばれる。それに対し4次元表示では Sr_xTiS_3 ($x=1.1 \sim 1.2$)の範囲の限りない数の化合物の結晶構造が同じ超空間群の対称性を持ち、同じ一組の構造パラメーターで記述できる。格子定数 a , b , c_{TiS_3} , c_{TiS_3}/c_{Sr} が組成に応じ変化すると考えて一つの相とみなすのが妥当であり、4次元対称を用いて初めて Sr_xTiS_3 ($x=1.1 \sim 1.2$)の相としての統一的理解が可能になったといえる。

4. 1. 7 原子間距離

表2のパラメータより計算されたTi-SとSr-Sの距離をtの関数としてのプロットしてFig.4.6に示す。TiとSrの周りの典型ともいえる多面体を(i),(ii)...(viii)で表している。その多面体に関する原子間距離と角度をTable 4.3に示す。Fig. 4.7はFig. 4.3(b)と同じ内容を別の方向に投影した図であり、 $t=0$ での多面体(i),(ii)...(viii)が図示されている。Tiの周りの多面体(i)-(vi)はそれぞれ(i)理想に近い八面体(ii)歪んだ6配位多面体(iii)三角柱(iv)Tiが偏心して入る八面体を表し、Ti-Sの最小、平均、最大距離はTable 4.3(c)にSr-Sの最小距離とともに挙げられている。Sr-Sの距離は異なるサブシステム間の距離であるため特徴的な挙動を示す。とりわけSの変位変調が大きいためFig. 4.6に示したとおり複雑な様相を示すが、結晶の大部分でSrの周りのSの配位数が9であることがこの図から読みとれる。

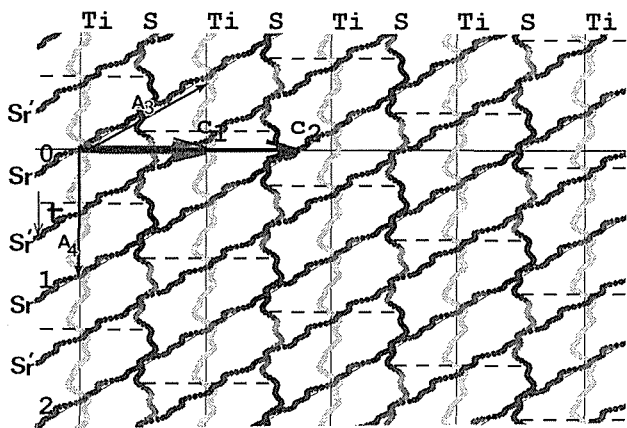


Fig. 4.5 Four-dimensional description of the incommensurate composite crystal $Sr_{1.145}TiS_3$. The horizontal line represents the physical coordinates along the c_1 or c_2 axis and $t(=-0.57227x_3+x_4)$ is the complementary coordinate. Atoms are depicted as wavy strings with density changes corresponding to modulations in y coordinates. Sr' is obtained from Sr by $x, x-y, z+1/2$ of $P31c$. The periodical broken lines indicate the trigonal prisms around Ti.

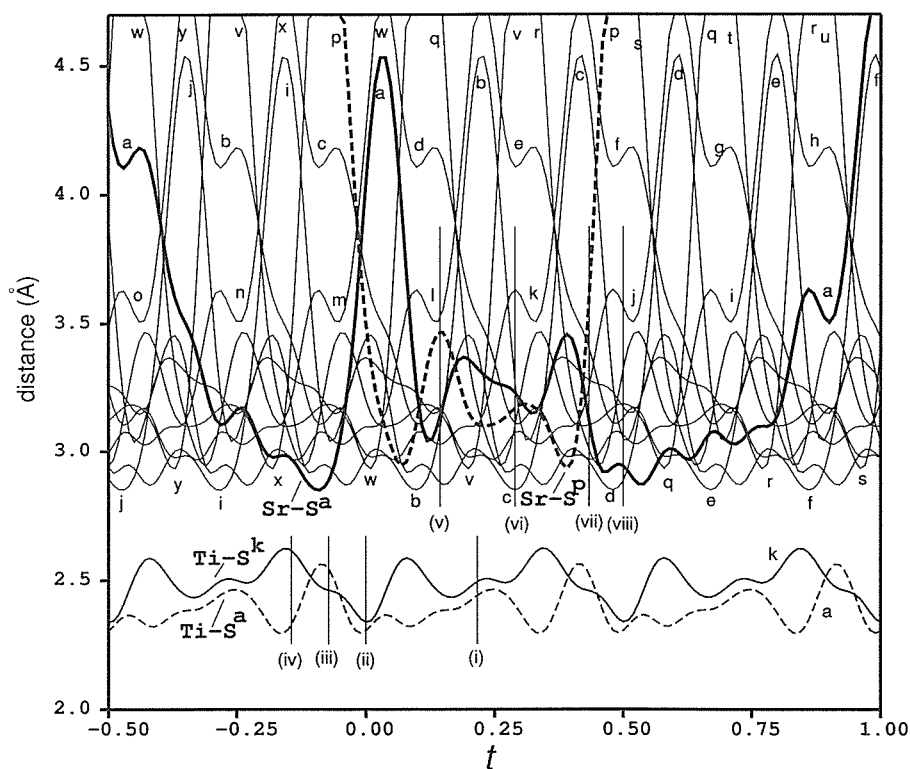


Fig. 4.6 Metal-sulfur distances as functions of the complementary coordinates $t(-0.57227x_s+x_s)$. Distances equivalent to those some typical polyhedra around Ti and Sr are designated by (i), (ii), ..., (viii). The letters, a, b, ..., z, represent symmetry codes of R3m of S atoms as follows. (a) $x, y, z-1$ (b) $1/3-y, 2/3+x-y-1, 2/3+z-2$ (c) $2/3+y-x, 1/3-x, 1/3+z-2$ (d) $x, y, z-2$ (e) $1/3-y, 2/3+x-y-1, 2/3+z-3$ (f) $2/3+y-x, 1/3-x, 1/3+z-3$ (g) $x, y, z-3$ (h) $1/3-y, 2/3+x-y-1, 2/3+z-4$ (i) $2/3+y-x, 1/3-x, 1/3+z-1$ (j) $1/3-y, 2/3+x-y-1, 2/3+z-1$ (k) x, y, z (l) $2/3+y-x, 1/3-x, 1/3+z$ (m) $1/3-y, 2/3+x-y-1, 2/3+z-1$ (n) $x, y, z+1$ (o) $2/3+y-x, 1/3-x+1, 1/3+z$ (p) $y-x, -x, z-1$ (q) $1/3+x, 2/3+y-1, 2/3+z-2$ (r) $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z-2$ (s) $y-x, -x, z-2$ (t) $1/3+x, 2/3+y-1, 2/3+z-3$ (u) $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z-3$ (v) $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z-1$ (w) $1/3+x, 2/3+y-1, 2/3+z-1$ (x) $y-x, -x, z$ (y) $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z$ (z) $1/3+x, 2/3+y-1, 2/3+z$.

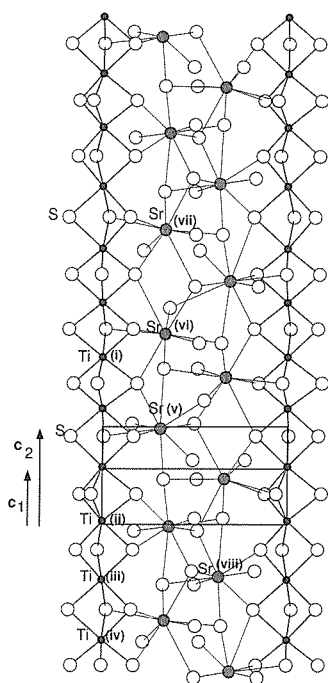


Fig. 4.7 Bounded projection ($-0.31 < x < 0.31$ for most atoms and $-0.36 < x < 0.36$ for some S atoms) along $[-1 0 0]$. Coordination polyhedra around Ti and Sr listed in Table 4.3(a) (b) are respectively indicated by (i), (ii), ..., (viii).

Table 4.3 Selected interatomic distances (Å) and angles (°).

(a) Distances and angles at t=0 around some typical Ti atoms shown in Figs. 4.6 and 4.7.

(i)	Ti(1)-S(1), S(2), S(3)	2.49(5)	S(1)-Ti(1)-S(4)	92.7(1.3)
	-S(4), S(5), S(6)	2.44(5)	S(1)-Ti(1)-S(5)	88.9(1.8)
(ii)	Ti(7)-S(7), S(8), S(9)	2.34(5)	S(1)-Ti(1)-S(6)	175.8(2.4)
	-S(10), S(11), S(12)	2.30(5)	S(7)-Ti(7)-S(10)	111.5(1.9)
			S(7)-Ti(7)-S(11)	159.6(2.4)
(iii)	Ti(10)-S(10), S(11), S(12)	2.46(6)	S(7)-Ti(7)-S(12)	84.6(1.8)
	-S(13), S(14), S(15)	2.54(6)	S(10)-Ti(10)-S(13)	83.4(1.5)
			S(10)-Ti(10)-S(14)	125.1(5.8)
(iv)	Ti(13)-S(13), S(14), S(15)	2.62(5)	S(10)-Ti(10)-S(15)	146.0(6.4)
	-S(16), S(17), S(18)	2.33(5)	S(13)-Ti(13)-S(16)	88.8(1.5)
			S(13)-Ti(13)-S(17)	95.5(2.4)
			S(13)-Ti(13)-S(12)	172.1(2.6)

(b) Distances at t=0 around some typical Sr atoms shown in Figs. 4.6 and 4.7.

(v)	Sr(48)-S(19)	2.88(4)	(vii)	Sr(50)-S(32)	2.98(5)
	-S(20)	3.08(11)		-S(33)	3.01(7)
	-S(21)	3.14(6)		-S(34)	3.10(5)
	-S(22)	3.47(6)		-S(35)	3.28(6)
	-S(4)	3.03(5)		-S(36)	3.25(8)
	-S(23)	3.17(5)		-S(37)	3.12(11)
	-S(24)	3.15(6)		-S(38)	3.60(21)
	-S(25)	3.17(5)		-S(31)	2.96(5)
	-S(26)	3.52(5)		-S(30)	3.40(6)
	(vi)	Sr(49)-S(27)		2.94(5)	(viii)
-S(26)		2.85(4)	-S(40)	2.88(5)	
-S(28)		3.10(6)	-S(41)	3.05(6)	
-S(29)		3.26(17)	-S(42)	3.32(7)	
-S(30)		3.07(5)	-S(45)	3.06(5)	
-S(1)		3.23(4)	-S(43)	3.18(5)	
-S(3)		3.17(5)	-S(44)	3.17(4)	
-S(4)		3.11(5)	-S(46)	3.13(5)	
-S(31)		3.63(4)	-S(47)	3.56(4)	

(c) The minimum, average and maximum distances of Ti-S and the minimum distances of Sr-S.

	Minimum	Average	Maximum
Ti(7)-S(7)	2.34(5)	2.49(5)	2.62(5)
-S(10)	2.30(6)	2.39(5)	2.56(5)
Sr(7)-S(10)	2.85(5)		
-S(12)	2.93(4)		

Symmetry operators: (1) x_1, x_2, x_3+3, x_4 (2) $-x_2, x_1-x_2, x_3+3, x_4$ (3) $x_2-x_1, -x_1, x_3+3, x_4$ (4) x_1, x_2, x_3+2, x_4 (5) $-x_2, x_1-x_2, x_3+2, x_4$ (6) $x_2-x_1, -x_1, x_3+2, x_4$ (7) x_1, x_2, x_3, x_4 (8) $-x_2, x_1-x_2, x_3, x_4$ (9) $x_2-x_1, -x_1, x_3, x_4$ (10) x_1, x_2, x_3-1, x_4 (11) $-x_2, x_1-x_2, x_3-1, x_4$ (12) $x_2-x_1, -x_1, x_3-1, x_4$ (13) x_1, x_2, x_3-2, x_4 (14) $-x_2, x_1-x_2, x_3-2, x_4$ (15) $x_2-x_1, -x_1, x_3-2, x_4$ (16) x_1, x_2, x_3-3, x_4 (17) $-x_2, x_1-x_2, x_3-3, x_4$ (18) $x_2-x_1, -x_1, x_3-3, x_4$ (19) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3+1, x_4$ (20) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3, x_4$ (21) x_1, x_2, x_3+1, x_4 (22) $x_2-x_1, -x_1, x_3+1, x_4$ (23) $2/3+x_2-x_1, 1/3-x_1, 1/3+x_3+1, x_4$ (24) $2/3-x_2, 1/3+x_1-x_2, 1/3+x_3+1, x_4$ (25) $2/3+x_2-x_1, 1/3-x_1, 1/3+x_3, x_4$ (26) $2/3+x_2-x_1, 1/3-x_1, 1/3+x_3+2, x_4$ (27) $2/3+x_2-x_1, 1/3-x_1, 1/3+x_3+3, x_4$ (28) $1/3+x_1, 2/3+x_2, 2/3+x_3+2, x_4$ (29) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3+2, x_4$ (30) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3+3, x_4$ (31) x_1, x_2, x_3+4, x_4 (32) $2/3+x_2-x_1, 1/3-x_1, 1/3+x_3+5, x_4$ (33) $2/3-x_2, 1/3+x_1-x_2, 1/3+x_3+4, x_4$ (34) $1/3+x_1, 2/3+x_2, 2/3+x_3+4, x_4$ (35) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3+4, x_4$ (36) $1/3-x_2, 2/3+x_1-x_2, 2/3+x_3+5, x_4$ (37) x_1, x_2, x_3+5, x_4 (38) $x_2-x_1, -x_1, x_3+5, x_4$ (39) $1-x_2, x_1, x_3-1, 1/2+x_4$ (40) $1-x_2, -x_1, x_3-2, 1/2+x_4$ (41) $2/3+x_1, 1/3+x_1-x_2, 1/3+x_3-2, 1/2+x_4$ (42) $2/3+x_2-x_1, 1/3+x_2, 1/3+x_3-2, 1/2+x_4$ (43) $1/3-x_2+1, 2/3-x_1-1, 2/3+x_3-2, 1/2+x_4$ (44) $1/3+x_2-x_1+1, 2/3+x_2-1, 2/3+x_3-2, 1/2+x_4$ (45) $2/3+x_1, 1/3+x_1-x_2, 1/3+x_3-1, 1/2+x_4$ (46) $1/3+x_2-x_1+1, 2/3+x_2-1, 2/3+x_3-3, 1/2+x_4$ (47) $1/3+x_2-x_1+1, 2/3+x_2-1, 2/3+x_3-1, 1/2+x_4$ (48) x_1, x_2, x_3, x_4+1 (49) x_1, x_2, x_3, x_4+2 (50) x_1, x_2, x_3, x_4+3 (51) $-x_2, 1-x_1, x_3, 1/2+x_4-1$.

4. 2 イオン導電体 Ag_7TaS_6 の低温相(II相)の結晶構造

4. 2. 1 はじめに

新規アーjayロダイト族化合物として Ag_7TaS_6 ($F43m, a=10.51 \text{ \AA}$)と Ag_7NbS_6 ($F43m, a=10.50 \text{ \AA}$)が合成され共にイオン導電体であることが見出された^{11,12)}。室温相(I相)では TaS_6 または NbS_6 の枠組みの中にAgが統計的に分布する構造モデルが得られた。両化合物の室温の粉末X線回折パターンのバックグラウンドには強い散漫散乱も観測され、Agの分布に周期性は無いが短範囲規則があると解釈できる。枠組み中の多数のサイトを使ってジャンプするAgイオンの存在が推定される。

試料水平型ゴニオメーターにHe循環式クライオスタット付きのサンプルホルダーを用いて $\text{CuK}\alpha$ 線源による低温粉末X線回折実験を行った。その結果、それぞれに二つの低温相(II相とIII相)の存在が見出された。いずれも室温相(I相)で観測された散漫散乱は消えて余分の回折線が現れることから、Agイオンが静止して低対称構造の中の定まったサイトに固定されたと考えられる。ここでは Ag_7TaS_6 (II相)のリートフェルト解析の結果について述べ、他の低温相の同定については文献を挙げる¹³⁻¹⁵⁾。

4. 2. 2 Ag_7TaS_6 (II相)のリートフェルト解析

Ag_7TaS_6 のII相(約280-170K)の回折パターンは斜方晶系を仮定し $A=7.44$, $B=7.40$, $C=10.53 \text{ \AA}$ で指数付けでき反射条件 $H0L$ につき $L+H=2n$ より空間群は $\text{Pmn}2_1$ かと思われた。この単位格子は $A=1/2(a+b)$, $B=1/2(-a+b)$, $C=c$ により、室温相モデルの立方晶系($a=10.51 \text{ \AA}$)の主軸 a , b , c と関連つけられる(Fig. 4.8)。253Kで測定された粉末X線回折強度を基にRietveld解析を試みたが斜方晶系では $R_{wp}=0.22$ 程度の一致しか得られなかった。

対称操作 x , y , z と $1/2+x$, $-y$, $1/2+z$ のみを用いると急速に収束した($R_{wp}=0.069$) (Fig. 4.9)。パラメーターをTable 4.4に示す。構造モデル(Fig. 4.10)は対角映進面のある単斜晶系($A=7.453$, $B=7.403$, $C=10.540 \text{ \AA}$, $b=90.07^\circ$)で記述できる。 $A'=A$, $B'=B$, $C'=C-A$ を別の一組の基本ベクトルとして採れば(Fig. 4.8), 反射条件は $L'=2n(H'0L')$ となり、 c 軸方向に進む映進面 x' , $-y'$, $1/2+z'$ の条件と一致する。この場合は $A'=7.453$, $B'=7.403$, $C'=12.916 \text{ \AA}$, $b=125.31^\circ$ となり、構造モデルは空間群 $\text{Pc}(\text{No.7})$ を基に記述できる。

4. 2. 3 Ag_7TaS_6 (II相)の結晶構造の特徴

結晶構造の投影図はFig. 4.10(a)-(d)に示されている。Table 4.4のパラメータより計算された原子間距離はTable 4.5のとおりである。

アーjayロダイト型の枠組みは余り歪んでいない。Sの四面体密充填副格子が存在し、それはFriauf-Laves相の MgCu_2 のCuとMgの配列と類似である。Table 4.1のS1-S4がCuサイト類似の、S-Sの正20面体的配位多面体(12配位)の中心位置に在る。S1-S4は2種の正規に近い四面体T(1), T(2)のカゴメ枠組みをつくり、そのうちのT(1)内にTaを含む。S5, S6はMgサイト類似で、S-SのFriauf配位多面体(16配位)の中心にある。S5, S6の近傍はT(3)-T(6)の4種の歪んだ四面体とそれらの二つが共有する多種の三角配位位置が数多く存在している。

室温相(I相)のAgはT(5)内、T(6)内、二つのT(6)に共有される三角面内の多数の位置に統計的に分布すると理解される¹⁾。A, B, Cを基に座標値を表現しなおして低温相(II相)中のAgの座標値と比較した(Fig. 4.10(e,d), Table 4.6)。

II相の独立な7個のAgの内の4個は各々3個のSに囲まれ3個はSの四面体内に在ることが表2よりわかる。Fig. 4.10ではAg-Ag距離 $<3.3 \text{ \AA}$ を細い実線で結んであるが、3種のAg-Ag三角形(Ag1-Ag5-Ag2, Ag2-Ag4-Ag7, Ag7-Ag3-Ag1)が繋がりAg6は短い距離 2.89 \AA でAg4に結びついている。C'=C-Aに沿ってAgのzigzag鎖があるように見える[Fig. 4.10(b)]。S5を中心とするFriauf多面体はAg2, Ag3... Ag7の6

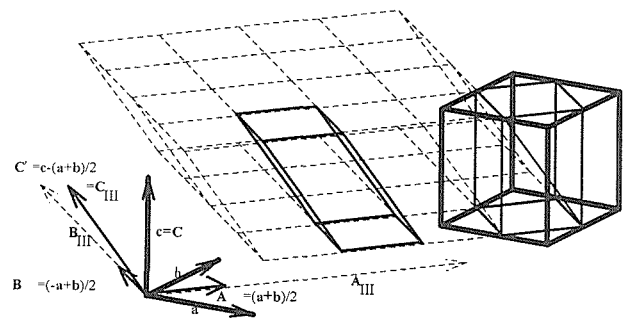


Fig. 4.8 Relations among the unit cells of the phases I and II of Ag_7TaS_6 . The axes are expressed by a , b and c for the cubic phase I, A , B and C for the phase II with nearly rectangular β angle. A , B and C' are for the phase II based on the monoclinic unit cell with $\beta = 125.31^\circ$. Tentative axes for the phase III are expressed as A_{III} , B_{III} and C_{III} .

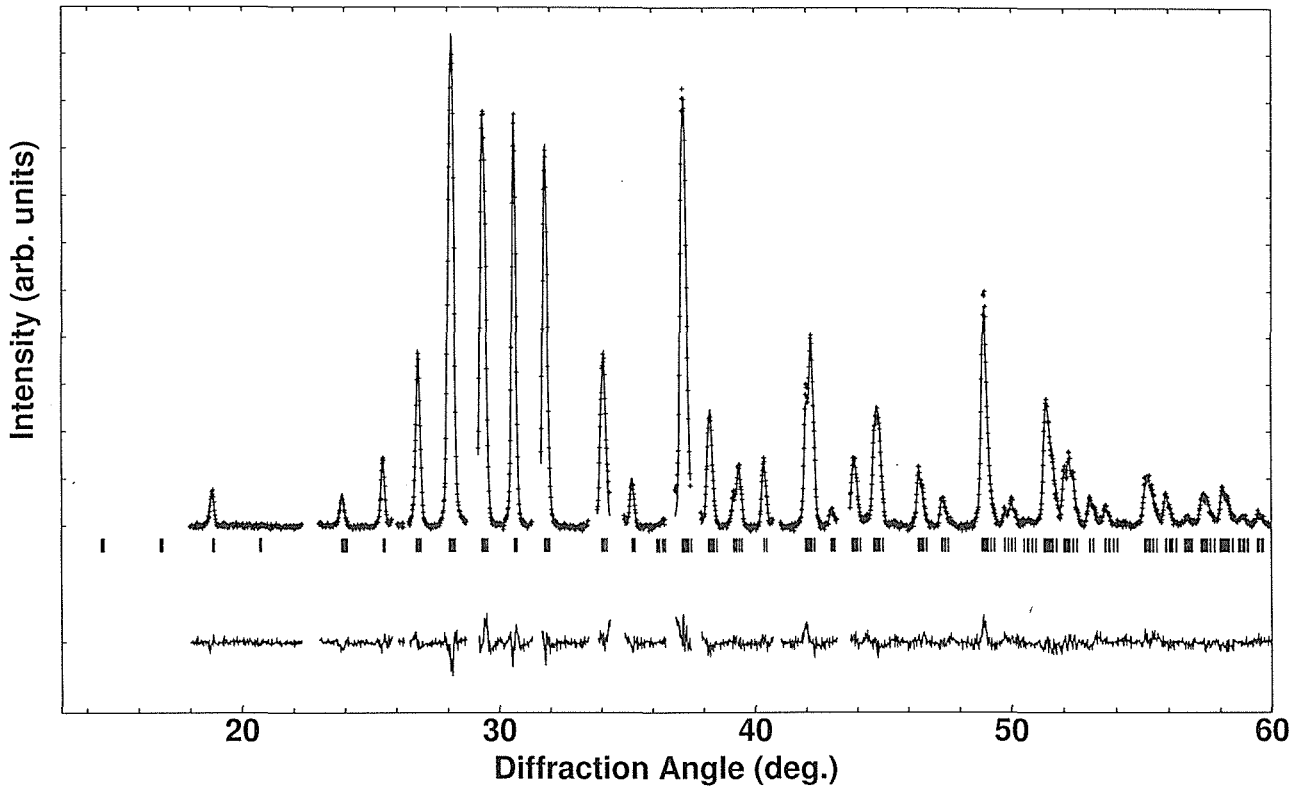

 Fig. 4.9 The Rietveld analysis pattern (CuK α) of Ag₇TaS₆ II.

 Table 4.4 Crystal data and the atomic parameters of the phase II of Ag₇TaS₆ at 253K.

Crystal data (Monoclinic, Space group No.7)							
Monoclinic unit cell with nearly rectangular β angle, space group Pn							
A=7.4530(4), B=7.4026(4), C=10.5401(5) Å, $b=90.069(4)^\circ$, V=581.514 Å ³ ,							
Monoclinic unit cell, Space group Pc							
A'=7.4530(4), B'=7.4026(4), C'=12.9163(7) Å, $b=125.310(4)^\circ$, V=581.514 Å ³							
Z=2 (according to the formula Ag ₇ TaS ₆)							
Atomic parameters based on the monoclinic unit cell with $\beta=90.069^\circ$ and the space group Pn							
Isotropic thermal parameters: B(Ag)=3.0(6), B(Ta)=B(S)=0.2(4) Å ²							
Coordinates of equivalent positions: x,y,z; 1/2+x,-y,1/2+z							
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ag1	0.293(8)	0.026(8)	-0.010(7)	Ta	0.5	0.254(4)	0.5
Ag2	-0.291(9)	0.074(7)	0.191(7)	S1	0.257(13)	0.25(2)	0.634(12)
Ag3	0.299(9)	0.353(8)	0.152(7)	S2	-0.216(12)	0.25(2)	0.601(12)
Ag4	-0.209(9)	0.489(8)	0.265(6)	S3	0.46(2)	-0.002(12)	0.366(11)
Ag5	0.581(10)	0.119(6)	0.792(6)	S4	0.48(3)	0.497(13)	0.347(13)
Ag6	0.073(9)	0.433(6)	0.450(6)	S5	0.03(2)	0.24(2)	0.27(2)
Ag7	-0.046(9)	0.291(7)	0.029(9)	S6	0.54(2)	0.26(2)	0.01(3)

注 1. The standard deviations are listed in parentheses.

注 2. Atomic parameters x' , y' , z' based on the monoclinic unit cell with $\beta=125.310^\circ$ and the space group Pc can be calculated from the values of x , y , z using the relations $x'=x+z$, $y'=y$ and $z'=z$.

Table 4.5 Selected interatomic distances(Å).

Ag1-Ag2(i)	3.28(10)	Ag5-Ag1(viii)	3.06(10)
-Ag3	2.96(9)	Ag2(ix)	3.29(9)
-Ag5(ii)	3.06(10)	-S1	3.08(13)
-Ag7	3.22(9)	-S2(v)	2.70(14)
-S2(i)	2.38(14)	-S3(ix)	3.05(14)
-S3(iii)	2.81(13)	-S5(ix)	2.68(16)
-S6	2.53(16)	-S6(viii)	2.53(27)
Ag2-Ag1(iv)	3.28(10)	Ag5-Ag1(viii)	3.06(10)
-Ag4	3.22(8)	-Ag2(ix)	3.29(9)
-Ag5(iii)	3.29(9)	-S1	3.08(13)
-Ag7	2.97(10)	-S2(v)	2.70(14)
-S1(iii)	2.48(12)	-S3(ix)	3.05(14)
-S3(v)	2.68(13)	-S5(ix)	2.68(16)
-S5	2.81(20)	-S6(viii)	2.53(27)
-S6(v)	2.65(23)	Ag6-Ag4	2.89(9)
Ag3-Ag1	2.96(9)	-S1	2.74(13)
-Ag7	2.92(10)	-S2	2.99(12)
-S2(vi)	2.98(14)	-S5	2.41(19)
-S4	2.68(17)	-S6(x)	2.39(16)
-S5	2.50(20)	Ag7-Ag1	3.22(9)
-S6	2.45(21)	-Ag2	2.97(10)
Ag4-Ag2	3.22(8)	-Ag3	2.92(10)
-Ag6	2.89(9)	-Ag4	3.12(11)
-Ag7	3.12(11)	-S3(iii)	2.75(12)
-S1(vii)	2.40(13)	-S4(vii)	2.48(15)
-S4(v)	2.47(21)	-S5	2.62(22)
-S5	2.57(18)	-S6(v)	3.09(17)
		Ta -S1	2.30(11)
		-S2(v)	2.37(10)
		-S3	2.38(10)
		-S4	2.41(11)

Symmetry operators (i) $1/2+x, -y, -1/2+z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $-1/2+x, -y, -1/2+z$; (iv) $-1/2+x, -y, 1/2+z$; (v) $-1+x, y, z$; (vi) $1/2+x, 1-y, -1/2+z$; (vii) $-1/2+x, 1-y, -1/2+z$; (viii) $x, y, 1+z$; (ix) $1/2+x, -y, 1/2+z$; (x) $-1/2+x, 1-y, 1/2+z$.

Table 4.6 Comparison of Ag positions in Ag_7TaS_6 (253K, phase II) and Ag_7TaS_6 (300K, phase I)¹¹⁾

Ag position in the phase II			Ag site in the phase I	
Ag1	(0.29 0.03 -0.01)	among	Ag(1)	(0.30 0.01 -0.08),
			Ag(1)	(0.20 0.11 0.02),
			Ag(1)	(0.26 0.06 0.08),
			Ag(1)	(0.36 -0.05 -0.02)
Ag2	(-0.29 0.07 0.19)	close to	Ag(2)	(-0.29 0.15 0.16)
Ag3	(0.30 0.35 0.15)	close to	Ag(2)	(0.29 0.35 0.16)
Ag4	(-0.21 0.49 0.27)	between	Ag(3)	(-0.20 0.50 0.23),
			Ag(3)	(-0.25 0.45 0.27)
Ag5	(0.58 0.12 0.79)	between	Ag(1)	(0.55 0.15 0.78),
			Ag(2)	(0.60 0.04 0.84)
Ag6	(0.07 0.43 0.45)	close to	Ag(2)	(0.00 0.44 0.44)
Ag7	(-0.05 0.29 0.03)	close to	Ag(3)	(0.0 0.30 0.03)

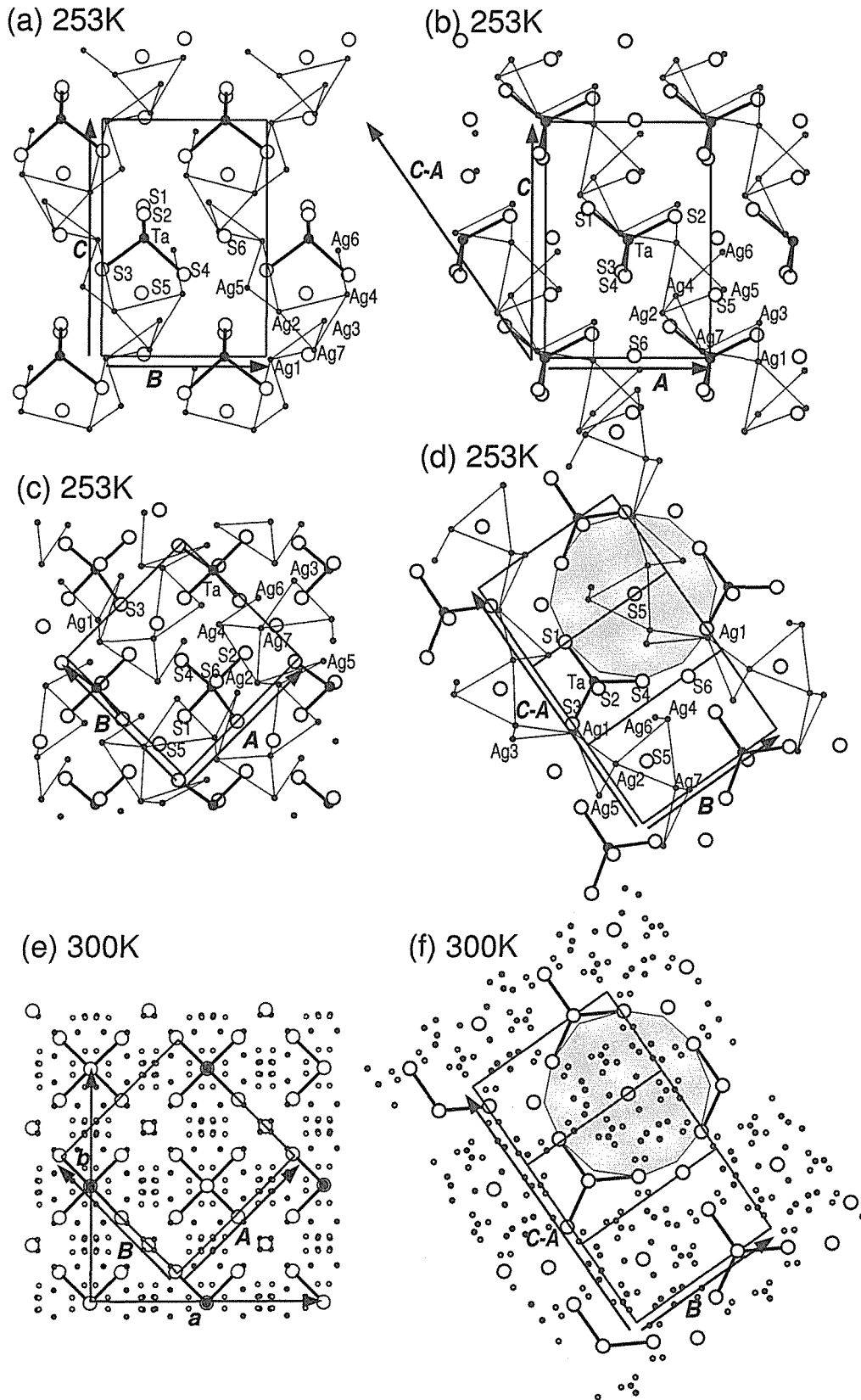


Fig. 4.10 Projections of the structure model of Ag_7TaS_6 II along (a) $[-1\ 0\ 0]$, (b) $[0\ 1\ 0]$, (c) $[0\ 0\ -1]$ and (d) $[-2\ 0\ -1]$, on the basis of the monoclinic unit cell with nearly rectangular β angle. For comparison the model of the room-temperature phase I is shown in (e) and (f), whose projection directions are respectively the same as those of (c) and (d).

個の Ag を含み, Ag1 は隣接する 2 個の Friauf 多面体の境界にある。これらの独立な 7 個の Ag 位置 [Ag2, Ag3, Ag6 は T(6) 内, Ag1, Ag4, Ag5, Ag7 は三角面内] は Table 4.6 からわかるように室温相(統計分布モデル)の多くの Ag(1), Ag(2), Ag(3) の一つに近いか, 近接する二つまたは四つの中間にある。室温では, 低温相の Ag 位置に近い多数のサイトを使って Ag イオンが動いていて, 低温では単斜晶系で記述できる位置に止まり対称が低下すると考えられる。

参考文献

- 1) M. Saeki and M. Onoda, J. Solid State Chemistry, 102, 100 (1993).
- 2) M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto and K. Kato, Acta Cryst. B49, 929 (1993).
- 3) K. Kato, Acta Cryst. B46, 39 (1990).
- 4) K. Kato and M. Onoda, Acta Cryst. A47, 55 (1991).
- 5) K. Kato and M. Onoda, Acta Cryst. A47, 448 (1991).
- 6) K. Kato and M. Onoda, Acta Cryst. A48, 73 (1992).
- 7) A. Yamamoto, Acta Cryst. A48, 476 (1992).
- 8) A. Yamamoto, Acta Cryst. A49, 831 (1993).
- 9) K. Kato, Acta Cryst. A50, 351 (1994).
- 10) K. Ukei, A. Yamamoto, A. Watanabe, T. Shishido and T. Fukuda, Acta Cryst. B49, 67 (1993).
- 11) H. Wada and M. Onoda, J. Less-Common Metals, 175, 209 (1991).
- 12) H. Wada, J. Alloys Compounds, 178, 315 (1991).
- 13) M. Onoda, H. Wada, K. Yukino and M. Ishii, Solid State Ionics, 79, 75 (1995).
- 14) M. Onoda, H. Wada and M. Ishii, Solid State Ionics 86-88, 217 (1996).
- 15) M. Onoda, M. Tansho, H. Wada and M. Ishii, Solid State Ionics 93, 297 (1997).

第5章 赤外・ラマン分光法による銀カルコゲナイドの研究

本章では、当所において見いだされた新しい三元系銀カルコゲナイド及び関連化合物に関する赤外・ラマン分光法による研究結果について報告する。

5.1 AgTaS₃

Ag-Ta-S系で新しく見いだされたAgTaS₃は、半導体的な電子伝導特性を示す化合物である。結晶構造はFig.5.1に示したように斜方晶系で、タンタル原子には8個の硫黄原子が配位してキャップのある三方柱を形成し、銀原子はTa-S骨格間の歪んだ八面体位置に入る。このような構造の特殊性に着目し、主として銀の振動するモードに関する知見を得ることを目的として、赤外・ラマンスペクトルの測定解析を行った。この化合物はイオン導電性は示さないが、Ta-S骨格間の空隙に銀が入った構造であり、その銀の振動するモードに関する知見は、可動イオンが銀であるイオン導電体のイオン導電機構の研究にも有用と思われる。

この化合物の結晶構造については、Wada等¹⁾は空間群Cmc2₁(C_{2v}¹²)の構造としているが、Marsh²⁾は同じデータを空間群Cmcm(D_{2h}¹⁷)に基づいて解析できるとした。この2種類の構造の基本的な差は、空間群Cmcmは対称中心がある構造で銀が対称中心上にあるが、空間群Cmc2₁は対称中心がない構造という点で、後者は前者よりわずかに歪んだ構造になっている。Table 5.1に示したように、いずれの空間群において

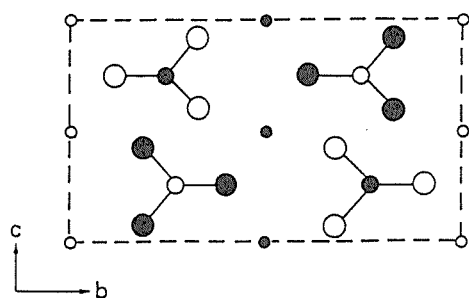


Fig.5.1. Crystal structure of AgTaS₃ (orthorhombic, space group: Cmc2₁) projected on the (100) plane. Large, medium and small circles denote sulfur, tantalum and silver atoms, respectively. Open circles: $z=0$, solid circles: $z=1/2$.

も基本単位胞(primitive unit cell)に含まれる原子の数は同じであり、銀が対称中心上にあれば、銀の振動するモードは赤外スペクトルにのみ活性で、銀が対称中心上になければ、このモードは赤外スペクトル、ラマンスペクトルのいずれにも活性になる。

AgTaS₃の赤外透過スペクトルはFig. 5.2に、ラマンスペクトルはFig. 5.3に示したようになるが、いずれにも400cm⁻¹以下の振動数領域に約10個のピークが観測される。このうち400~100cm⁻¹の領域のピークは、TaS₂等のデータと比較することにより、主としてTa-S骨格の振動によるものに帰属される³⁾。赤外透過スペクトルの100cm⁻¹以下の振動数領域には、3個のピークが58, 41及び32cm⁻¹に観測される(Fig.5.2)。Ta-S伸縮振動及びTa-S骨格の変角振動はこの振動数領域にはピークを示さず、これらのピークは銀が振動するモードによるものと考えられる。これに対応するピークはラマンスペクトルには観測されていない。Table 5.1に示したように結晶対称から予想される銀の並進的格子振動(translational lattice modes)の数はCmcm, Cmc2₁のいずれの構造に基づいても5個となり実測結果と矛盾しないが、赤外透過スペクトルとラマンスペクトルを比較すると、特に300cm⁻¹以下の振動数領域ではそれぞれのピークの振動数は互いに異なっており、この測定結果は対称中心がある構造(Cmcm)で解析できると考えられる。Fig. 5.3に示した300Kと80Kのラマンスペクトルは基本的に同じで、この温度領域で不連続的な構造の変化を示すスペクトルの変化は観測されない。

これらの測定結果は多結晶試料についてのもので、ピークの帰属は実験的には決められない。そこで、特に低振動数領域のピークの帰属を検討するため、空間群Cmcmの結晶構造に基づいて、短距離的な相互作用のみを考慮した簡単なモデルによる計算を行った。このモデルはTaS₂等の格子振動の計算に用いられ、実測値とよく対応する結果が得られている^{3,4)}。用いた力の定数は、結合の伸縮(K)、結合角の変角(H)、非結合原子間の相互作用(f)及び結合-結合相互作用(p)である。計算結果はTable 5.2に、力の定数はTable 5.3に示した。力の定数の値はTaS₂, Ag₂Sの計算に用いられているもの^{3,5)}をもとにして決めたものであるが、

Table 5.1. Crystal structures and infrared or Raman active modes of AgTaS₃. R and IR in the parentheses refer to the mode active in Raman and infrared spectra, respectively.

<p>I.Space group: Cmc2₁(C_{2v}¹²) Z(P.U.C.)^{a)}: 10 (2(AgTaS₃)). $\Gamma_{opt} = 9A_1(R, IR) + 5A_2(R) + 4B_1(R, IR) + 9B_2(R, IR)$. Translational lattice modes of Ag atoms: 2A₁(R, IR) + A₂(R) + B₁(R, IR) + 2B₂(R, IR).</p>
<p>II.Space group: Cmc_{2h}(D_{2h}¹⁷) Z(P.U.C.): 10 (2(AgTaS₃)). $\Gamma_{opt} = 4A_g(R) + 3B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + 4B_{3g}(R) + 2A_u + 5B_{1u}(IR) + 5B_{2u}(IR) + 3B_{3u}(IR)$. Translational lattice modes of Ag atoms: A_u + 2B_{1u}(IR) + 2B_{2u}(IR) + B_{3u}(IR).}}}</p>

a): Z(P.U.C.) denotes the number of atoms in a primitive unit cell.

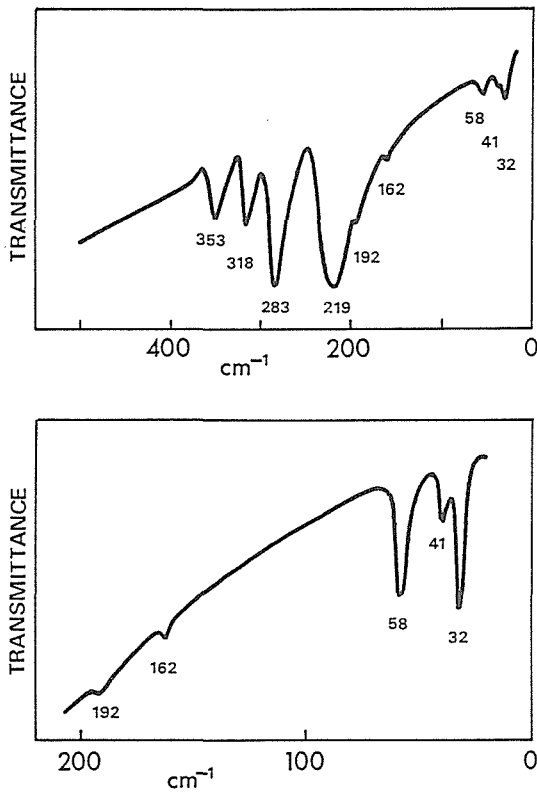


Fig.5.2. Infrared transmission spectra of AgTaS₃ observed at 300K.

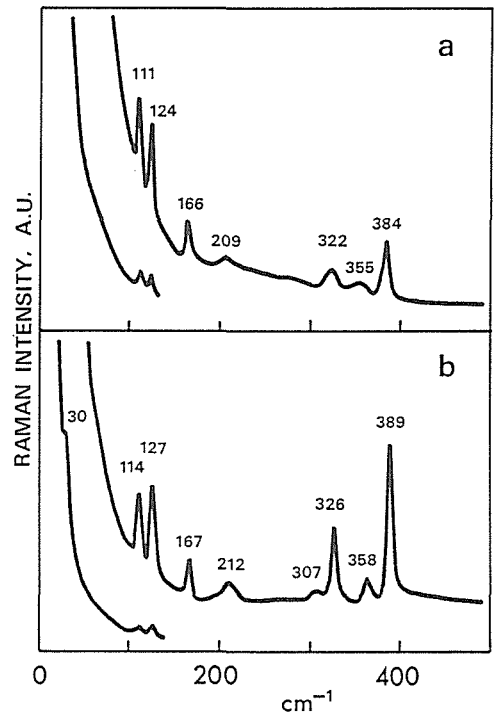


Fig.5.3. Raman spectra of AgTaS₃ observed at 300K(a) and at 80K(b) with 514.5nm excitation.

簡単なモデルにもかかわらず、計算結果は実測結果を良く説明している。Fig. 5.4に100cm⁻¹以下の低振動数モードを図示した。このうち、B_{1u}の2個(64cm⁻¹と34cm⁻¹)、B_{2u}(40cm⁻¹)及びB_{3u}(32cm⁻¹)の4個が銀が振動する赤外活性モードであり、赤外透過スペクトルに実測される3個の低振動数ピークがこれらのモードに帰属されると考えられる(Table 5.2)。B_{1g}モードはTaS₃鎖が鎖方向に互いに振動するラマン活性モードで、ラマンスペクトルの30cm⁻¹のピークがこのモードに帰属

されると考えられる。

この計算結果に基づいて、銀原子、タンタル原子及び硫黄原子の平均二乗振幅(U)⁶⁾の比を計算すると、U(Ag):U(Ta):U(S)=2.8:0.7:1.0となる。一方、X線結晶構造解析の結果によれば、温度因子(B)の比は、B(Ag):B(Ta):B(S)=3.0:0.8:1.0であり⁷⁾、平均二乗振幅の比と良く対応している。また、赤外透過スペクトルに観測される銀原子が振動するモードによるピークの強度を、この計算結果に基づいて見積もると⁷⁾、Ta-S伸縮

Table 5.2. Frequencies(cm^{-1}) of the peaks observed in Raman or infrared transmission(IR) spectra of AgTaS_3 and calculated frequencies(cm^{-1}) based on the orthorhombic structure ($\text{Cmcm}(D_{2h}^{17})$).

Obs. (Raman)	Calc.			
	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
384	384			
355	353	353		
322				327
307	309			
260				263
209		219	204	
166				173
124				118
111	101			
~30		25		

Obs. (IR)	Calc.		
	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
390		388	
353		354	352
318	324		
283	281	284	
219			217
192	184		
162		154	
58	64		
41		40	
32	34		32

Table 5.3. Force constants ($\times 10^2 \text{N/m}$) used in the calculation based on the orthorhombic structure ($\text{Cmcm}(D_{2h}^{17})$).

$K(\text{Ta-S})_1$	0.943	$f(\text{S-S})_1$	0.023
$K(\text{Ta-S})_2$	0.590	$f(\text{S-S})_2$	0.001
$K(\text{Ta-S})_3$	0.370	$K(\text{Ag-S})_1$	0.877
$H(\text{STaS})_1$	0.212	$K(\text{Ag-S})_2$	0.104
$H(\text{STaS})_2$	0.517	$p(\text{AgS,AgS}')_1$	0.022
$H(\text{STaS})_3$	0.311	$p(\text{AgS,AgS}')_2$	-0.021
$p(\text{TaS,TaS}')_1$	0.045	$p(\text{AgS,AgS}')_3$	0.065
$p(\text{TaS,TaS}')_2$	0.006		
$p(\text{TaS,TaS}')_3$	-0.055		

振動によるピークの強度に比較して弱いことが予想される。これらの結果は上述した AgTaS_3 の振動スペクトルの帰属を支持していると考えられる。

Table 5.3に示した力の定数を用いたモデルにより、フォノンの分散曲線を計算した結果はFig. 5.5に示したようになる。このFig.には、斜方晶系のブリル

アン・ゾーンの Γ -X, Γ -Y及び Γ -Z方向についての分散曲線を示した。このうち、 Γ -Y方向は TaS_3 鎖の鎖の方向に平行で分散曲線は複雑に変化しているが、 TaS_3 鎖に垂直な Γ -X及び Γ -Z方向の分散曲線の変化は小さい。このような結果はこの化合物の構造の低次元性に対応していると考えられる。

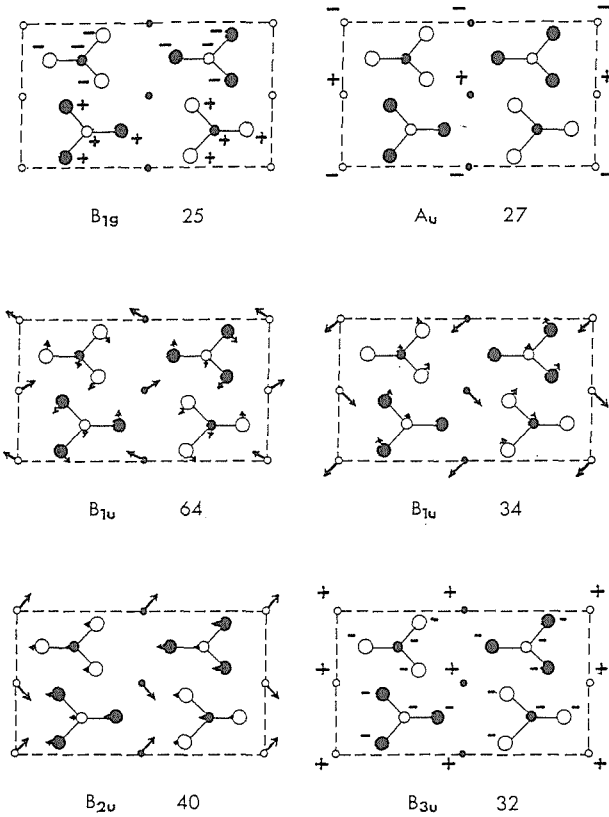


Fig.5.4. Low frequency modes (below 100cm^{-1}) of AgTaS_3 . Large, medium and small circles denote sulfur, tantalum and silver atoms, respectively. Open circles: $z=0$, solid circles: $z=1/2$. Numerical values denote the frequencies(cm^{-1}) calculated based on the orthorhombic (space group: Cmcm) structure.

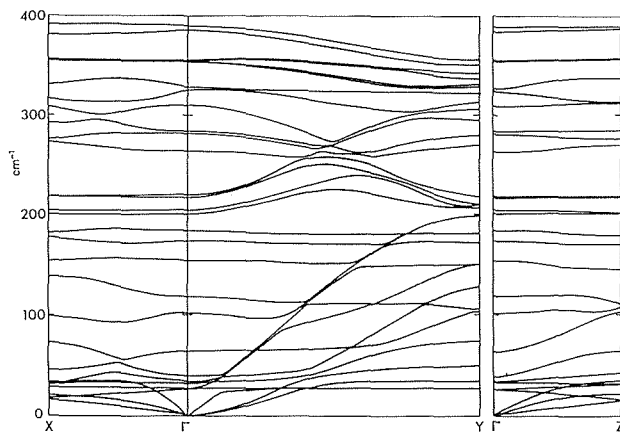


Fig.5.5. Phonon dispersion curves of AgTaS_3 along the high-symmetry directions of the orthorhombic Brillouin zone calculated based on the orthorhombic (space group: Cmcm) structure. X, Y and Z directions are parallel to b, a and c axes, respectively.

5. 2 アーjayロダイト族化合物及び関連化合物

5. 2. 1 はじめに

アーjayロダイト族化合物は、一般式 $\text{A}^{m+}_{(12-n)/m}\text{M}^{n+}\text{X}_6$ (A:Cu,Ag etc.,M:Si,Ge,Ga,Ta,Nb,Ti etc.,X=S,Se,Te etc.) で表され、カルコゲン原子の一部をハロゲン原子が置換した化合物も知られている⁸⁾。カルコゲン原子は四面体的に密充填して、貫入型の中心を持つ歪んだ二十面体副格子を形成しており、M原子はそのうちの特定の四面体位置を占める。A原子はM原子及びX原子により形成される骨格構造間の各種のサイトに位置しており、高温ではAイオンによる高イオン導電性を示すものが多い。高温相はFig.5.6に示したように、M-X骨格間の各種のサイトにA原子が無秩序に分布した立方晶系の結晶構造を有すると考えられるが、各々の化合物に特有の温度以下では、A原子は特定のサイトを占めるようになり、それに応じて結晶構造も低対称のものに変わる。

M原子は4個のX原子に囲まれ、四面体型 MX_4 ユニットを形成するが、アーjayロダイト族化合物の振動スペクトルのうち、このユニットのM-X伸縮振動は比較的局在したモードになり、 MX_4 サイトの対称、結晶の対称を反映して変化する。本節では、M原子として遷移金属元素を含む、当所で見いだされた新化合物 Ag_7TaS_6 ⁹⁾, Ag_7NbS_6 ¹⁰⁾, Ag_8TiS_6 ¹¹⁾, Ag_7TaSe_6 ¹⁰⁾, $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}$ ¹⁰⁾ ($0 \leq x \leq 1$)¹⁰⁾ 及び $n=3$ の化合物 Ag_9GaSe_6 について、主としてこのM-X伸縮振動によるピーク

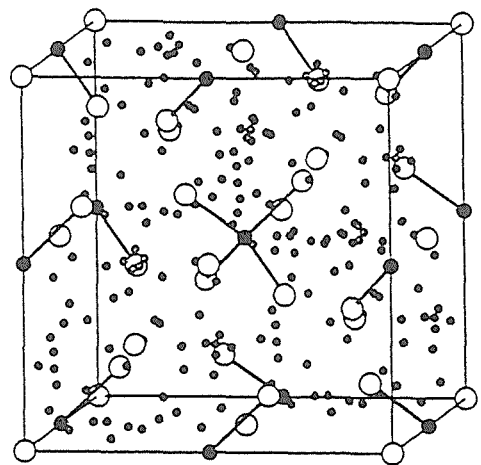


Fig.5.6. Typical high temperature crystal structure(cubic, space group: $\text{F}\bar{4}3\text{m}$) of argyrodite family compounds $\text{A}^{m+}_{(12-n)/m}\text{M}^{n+}\text{X}_6$. Open circles denote X atoms. Large and small solid circles denote M and A atoms, respectively.

に着目して、構造と振動スペクトルの関係を赤外・ラマン分光法により検討した結果を報告する。また、可動イオンである銀の関係する振動スペクトルに関する知見を得るため、低振動数領域の赤外・ラマンスペクトルについて、二元系の銀イオン導電体である Ag_2S 及び Ag_2Se のそれと対応させて検討した結果についても報告する。

5. 2. 2 結晶構造と赤外・ラマン活性モード

本節で報告するアージャイロダイト族硫化物は室温では、いずれも銀が無秩序に分布した立方晶系の結晶構造(空間群： $F\bar{4}3m$)をとるが、温度の低下とともに低対称の結晶構造に転移する。X線回折測定の結果では、 Ag_7TaS_6 は、280Kで低温Ⅱ相、170Kで低温Ⅲ相に^{12,13)}、 Ag_7NbS_6 は、280Kで低温Ⅱ相、140Kで低温Ⅲ相に¹⁴⁾転移する。このうち、 Ag_7TaS_6 の低温Ⅱ相は単斜晶系の結晶構造(空間群： Pn)¹³⁾であるが、他はより複雑な構造をとる¹⁴⁾。 Ag_8TiS_6 は273K以下で体心立方格子を持つ構造に、さらに183K以下で別の構造に転移するが詳細は検討中である¹¹⁾。セレン化物 Ag_7TaSe_6 は室温で立方晶系の結晶構造(空間群： $P2_13$)をとる¹⁰⁾。また、 Ag_9GaSe_6 では、室温の立方晶系の構造(空間群： $F\bar{4}3m$)が280K付近で、より低対称の立方晶系の構造(空間群： $P2_13$)に転移する^{15,16)}とされているが、NMRによる研究¹⁷⁾ではさらにその中間に別の相が存在するという結果が得られている。

これらの化合物の室温構造のように銀が無秩序に分布した構造では、赤外あるいはラマンスペクトルに活性な銀を含めた全体の格子振動モードの数は結晶対称からは計算できないが、近似的にほぼ孤立している MX_4 ユニットの振動については見積もることができると。正四面体対称(T_d)を持つ孤立した MX_4 ユニットの分子振動はM-X伸縮振動が2個($\nu_1(A_1), \nu_3(F_2)$)と変角振動が2個($\nu_2(E), \nu_4(F_2)$)になる¹⁸⁾。このうち、 $\nu_2(E)$ は2重縮重モードで、 $\nu_3(F_2)$ 及び $\nu_4(F_2)$ は3重縮重モードである。結晶中ではこれらの振動は結晶の対称性により、種々の既約表現に分布する。アージャイロダイト族化合物では、変角振動は他の格子振動と混合するため帰属が難しいが、M-X伸縮振動は比較的局在しており、結晶対称の変化によるピークのシフト、分裂が観測される。

Table 5.4に示したように Ag_7TaS_6 、 Ag_7NbS_6 、 Ag_8TiS_6 及び Ag_9GaSe_6 は、300Kでは立方晶系の結晶構造($F\bar{4}3m$)をとり、基本単位胞(primitive unit cell)には、 MX_4 ユニット1個が含まれる。この結晶中での MX_4 ユニットのM-X伸縮振動のうち、ラマン活性なものは A_1+F_2 の2個、赤外活性なものは F_2 の1個である。 Ag_7TaSe_6 の300Kでの結晶構造及び Ag_9GaSe_6 の低温相の結晶構造は立方晶系($P2_13$)で、4個の MX_4 ユニットが基本単位胞に含まれる。結晶中でのM-X伸縮振動は、ラマン活性なものは $2A+E+4F$ の7個、赤外活性なものは $4F$ の4個となる。 Ag_7TaS_6 の低温Ⅱ相は低対称の

Table 5.4. Crystal structures and M-X stretching modes of the tetrahedral MX_4 units in argyrodite family compounds (Ag_yMX_6 : $M=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ga}$; $X=\text{S}, \text{Se}$; $y=7\sim 9$). ν_1 and ν_3 denote $\nu_1(A_1)$ and $\nu_3(F_2)$ modes of the tetrahedral MX_4 units, respectively. R and ir in the parentheses refer to the mode active in Raman and infrared spectra, respectively.

1) Space group: $F\bar{4}3m(T_d^2)$, Z(P.U.C.): MX_4^a . $\Gamma_{\text{opt}}(\text{M-X str.})=A_1(\text{R})+F_2(\text{R, ir})$ [$\nu_1:A_1, \nu_3:F_2$]. Site symmetry of the site of M: T_d , (M-X str. modes of a MX_4 unit of T_d sym.: $A_1(\text{R})+F_2(\text{R, ir})$ [$\nu_1:A_1, \nu_3:F_2$]. [Crystal structures of Ag_7MS_6 ($M=\text{Ta}, \text{Nb}$) (300K), Ag_8TiS_6 (300K) and Ag_9GaSe_6 (300K)].
2) Space group: $P2_13(T^4)$, Z(P.U.C.): 4(MX_4). $\Gamma_{\text{opt}}(\text{M-X str.})=2A(\text{R})+E(\text{R})+4F(\text{R, ir})$ [$\nu_1:A+F, \nu_3:A+E+3F$]. Site symmetry of the site of M: C_3 , (M-X str. modes of a MX_4 unit of C_3 sym.: $2A(\text{R, ir})+E(\text{R, ir})$ [$\nu_1:A, \nu_3:A+E$]). [Crystal structures of Ag_7TaSe_6 (300K) and Ag_9GaSe_6 (268K)].
3) Space group: $Pn(C_2^2)$, Z(P.U.C.): 2(MX_4). $\Gamma_{\text{opt}}(\text{M-X str.})=4A^+(\text{R, ir})+4A^-(\text{R, ir})$ [$\nu_1:A^+A^-, \nu_3:3A^++3A^-$]. Site symmetry of the site of M: C_1 . [Crystal structure of Ag_7TaS_6 (253K)].

a): Z(P.U.C.) denotes the number of MX_4 unit in a primitive unit cell.

結晶構造(Pn)となり、 $4A' + 4A''$ の8個のTa-S伸縮振動のいずれもがラマン及び赤外活性モードになる。

5. 2. 3 Ag_7MS_6 (M=Ta,Nb) 及び Ag_8TiS_6 の相転移
 Ag_7MS_6 (M=Ta,Nb)の300Kのラマンスペクトルには Fig.5.7及び Fig.5.8に示したように、それぞれ450 cm^{-1}

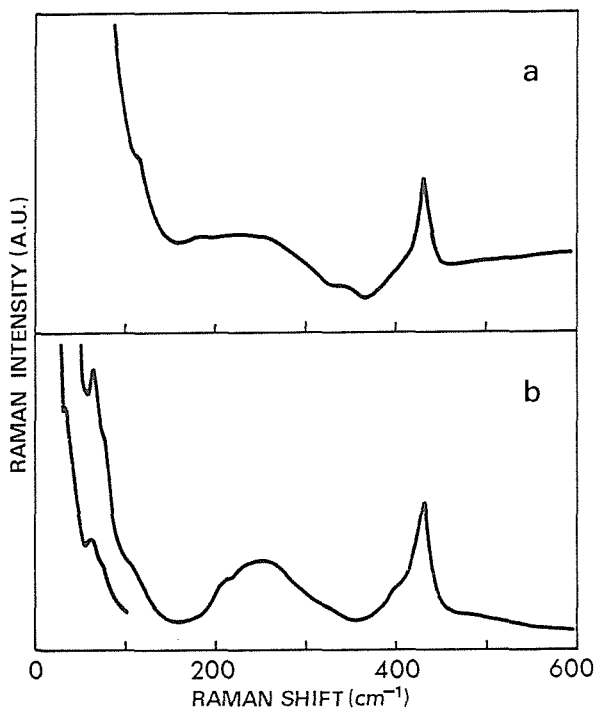


Fig.5.7. Raman spectra of Ag_7TaS_6 with 514.5 nm excitation. a:300K, b:80K.

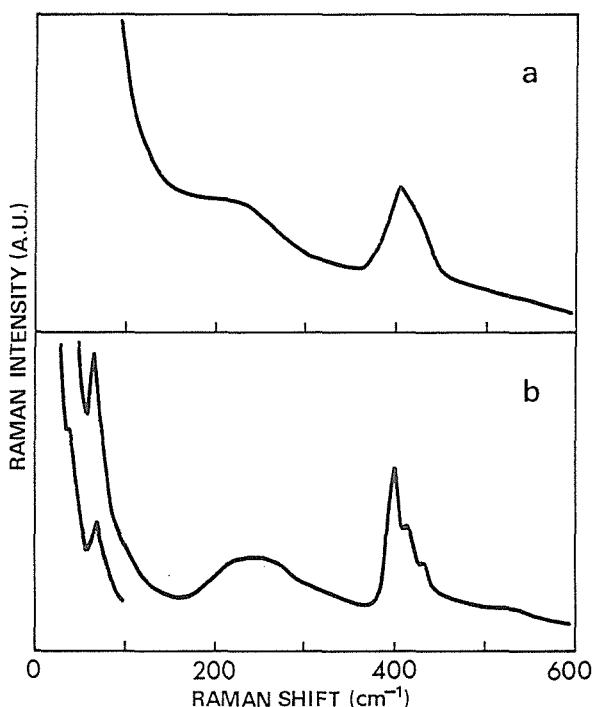


Fig.5.8. Raman spectra of Ag_7NbS_6 with 514.5 nm excitation. a:300K, b:80K.

から350 cm^{-1} の領域に比較的強いピークが、300 cm^{-1} から150 cm^{-1} の領域に幅広いピークが、また、レイリー散乱のテイルが150 cm^{-1} 以下の領域に観測される。Fig. 5.9に示した赤外透過スペクトルにも同様に、450 cm^{-1} から350 cm^{-1} の領域に強いピークが、300 cm^{-1} から150 cm^{-1} の領域に幅広いピークが、また、150 cm^{-1} 以下の領域に弱いピークが観測される。このうち、450 cm^{-1} から350 cm^{-1} の領域のピークがM-S(M=Ta,Nb)伸縮振動によるものと考えられる。 MS_4 ユニットの分子内振動数は、サルバナイト型、 Tl_3MS_4 型の化合物について報告されているが^{19,20,21)}、Table 5.5に示したようにアージャイロダイト族化合物のM-S(M=Ta,Nb)伸縮振動数は他の化合物のそれと良く対応している。

Ag_7TaS_6 のラマンスペクトルに観測されるTa-S伸縮振動のピークは、80Kでは424 cm^{-1} の強いピークのほかに、397 cm^{-1} と384 cm^{-1} に弱いピークが認められる。300Kでは424 cm^{-1} のピークのみ明瞭に観測され、これは ν_1 モードによるピークと考えられる。80Kで観測される弱いピークは ν_3 モードによるピークが対称の低下により分裂したのと考えられる。Table 5.6に示したように、80Kでの ν_3 モードの分裂は赤外透過スペクトルの測定結果からも得られている²²⁾。赤外透過・ラマンスペクトルの測定結果では、 Ag_7TaS_6 の低温Ⅱ相(280K~170K)と低温Ⅲ相(170K以下)の区別は明瞭でない。

Ag_7NbS_6 のラマンスペクトルに観測されるNb-S伸

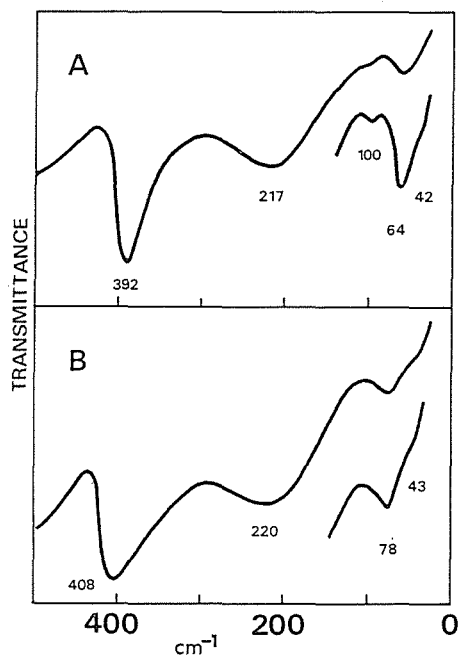


Fig.5.9. Infrared transmission spectra of Ag_7TaS_6 (A) and Ag_7NbS_6 (B) at 300K.

縮振動によるピークの温度変化は、Fig.5.10に示したようになる⁹⁾。300Kでは406cm⁻¹にピークの極大があるが、200Kではピークの極大は397cm⁻¹にシフトする。これは相転移に対応していると考えられるがピークの分裂は見られない。100Kではピークの様相は変わるが、ピークの極大は200Kの場合と同じであり、80Kで397、413及び428cm⁻¹の3個のピークに分裂する。270Kでのスペクトルは200Kで測定したものと同一様相を呈しており、300Kと200Kの間の変化は、X線回折測定の結果¹⁴⁾から得られている280Kの相転移に対応するものと考えられる。100Kと80Kの間にはX線回折測定からは相転移は見つかっていないが、銀原子の乱れ、あるいは銀の振動の非調和性が小さくなること等に対応した“秩序化”が生じていると考えられる。Table 5.6に示したように、赤外透過スペクトルにも構造の変化に対応する変化が見られる²²⁾。

Ag₈TiS₆の室温の結晶構造は、Table 5.4に示したように立方晶系(空間群:F43m)であり¹¹⁾、この構造から予想されるように、300Kの赤外透過・ラマンスペクトルにはTi-S伸縮振動によるピークが赤外透過スペクトルに1個、ラマンスペクトルに2個観測され、その振動数は、 ν_1 :362cm⁻¹、 ν_3 :410cm⁻¹である(Table 5.6)。これらのTi-S伸縮振動数を、Ba-Ti-S系化合物のTiS₄ユニットのもの(ν_1 :~416cm⁻¹、 ν_3 :~470cm⁻¹)²³⁾と比較すると、Table 5.7に示したように、いずれも50cm⁻¹以上低振動数側にシフトしているが、X線回折測定からも、Ag₈TiS₆のTi-S原子間距離は、Ba-Ti-S系のそれより長いという結果が得られている¹¹⁾。80Kでは ν_1 、 ν_3 いずれのピークも分裂を示す(Table 5.6)。

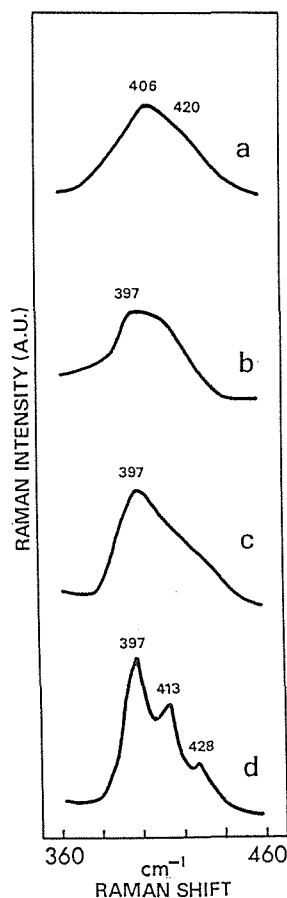


Fig.5.10. Raman spectra of Ag₇NbS₆ in the frequency region from 460 to 360cm⁻¹ with 514.5nm excitation. a:300K, b:200K, c:100K, d:80K.

Table 5.5. Vibrational frequencies (cm⁻¹) of the tetrahedral MS₄(M=Ta, Nb) units in several compounds.

	ν_1 (A ₁)	ν_2 (E)	ν_3 (F ₂)	ν_4 (F ₂)
TaS ₄ ^{a)}	424	170	399	170
TaS ₄ ^{b)}	414.3		420.4	
TaS ₄ ^{c)}	413		411	
TaS ₄ ^{d)}	424		392	
TaS ₄ ^{e)}	415,424		384,397	
NbS ₄ ^{a)}	408	163	421	163
NbS ₄ ^{b)}	404		440	
NbS ₄ ^{c)}	404		431	
NbS ₄ ^{d)}	406		408	
NbS ₄ ^{e)}	395,401		409,413	

a):Ti₃MS₄(From Ref.19), b):Cu₃MS₄(From Ref.20),
 c):Cu₃MS₄(From Ref.21), d):Ag₇MS₆(300K)(From Ref.5),
 e):Ag₇MS₆(80K)(From Ref.5).

このうち、 ν_1 モードは基本単位胞にある複数個の TiS_4 ユニット間の相互作用により、また、3重縮重した ν_3 モードは主として TiS_4 サイトの対称の低下により分裂すると考えられ、この実験結果は、 Ag_8TiS_6 の80K の低温相においては TiS_4 のサイトが正四面体対称から歪むとともに、基本単位胞に2個以上の TiS_4 ユニットが入った構造になっていることを示している。

5. 2. 4 $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_6 \cdot x\text{I}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)

Ag_7TaSe_6 の300Kでの結晶構造は、立方晶系(空間群:P2₁3)であるが、そのセレンの一部をヨウ素で置換した固溶体では、立方晶系の、より高対称の結晶構造(空間群:F43m)になる。すなわち、 $0.0 \leq x < 0.2$ では空間群 P2₁3の構造であるが、 $0.2 \leq x \leq 1.0$ では F43m の構造に変わり、格子定数も Fig.5.11に示したように $x=0.2$ で不連続的に変化する^{24,25)}。

Ag_7TaSe_6 ($x=0.0$) の300K のラマンスペクトルには、Fig.5.12に示したように、 266cm^{-1} と 246cm^{-1} に2個のピークが、 200cm^{-1} 以下には強いレイリー散乱のテイルが観測される。

また、Fig.5.13に示したように、この化合物の300Kの赤外透過スペクトルにもこの領域に強いピークが観測される。このうち、 300cm^{-1} から 200cm^{-1} の領域に見られるピークが Ta-Se 伸縮振動によるものと考えられるが、これらの実測振動数を TaSe_4 ユニットを持つ化合物の Ta-Se 伸縮振動数と比較すると Table 5.8 のようになり、互いにほぼ対応している。

Fig.5.12に示したように、 Ag_7TaSe_6 ($x=0.0$) のラマンスペクトルに見られるレイリー散乱のテイルの強度は、温度の低下とともに減少し、80K では 200cm^{-1} 以下に約7個のピークが観測され、 250cm^{-1} 付近の Ta-Se 伸縮振動のピークも80Kでは分裂して4個のピークに

Table 5.6. Observed frequencies (cm^{-1}) of the M-S (M=Ta,Nb,Ti) stretching modes of the MS_4 (M=Ta,Nb,Ti) units in Ag_7TaSe_6 , Ag_7NbS_6 and Ag_8TiS_6 . ν_1 and ν_3 denote $\nu_1(A_1)$ and $\nu_3(F_2)$ modes of the tetrahedral MS_4 (M=Ta,Nb,Ti) units, respectively. IR: infrared transmission spectra, R: Raman spectra.

		ν_1	ν_3
Ag_7TaSe_6	IR (300K)		392
	R (300K)	424	
	IR (80K)	415	384,397
	R (80K)	424	384,397
Ag_7NbS_6	IR (300K)		408
	R (300K)	406	
	IR (80K)	395,401	409,413
	R (80K)	397	413
Ag_8TiS_6	IR (300K)		410
	R (300K)	362	410
	IR (80K)	356	395,416,439
	R (80K)	355,364	416

Table 5.7. Ti-S stretching frequencies (cm^{-1}) of the tetrahedral TiS_4 units in Ba_3TiS_5 ^{a)}, Ba_2TiS_4 ^{a)} and Ag_8TiS_6 observed in Raman (R) or infrared transmission (IR) spectra.

		$\nu_1(A_1)$	$\nu_3(F_2)$
Ba_3TiS_5	R	416	462,478
	IR		439,463
Ba_2TiS_4	R	403,415	441,457,477
	IR	405	462, 491
Ag_8TiS_6 (300K)	R	362	410
	IR		410
Ag_8TiS_6 (80K)	R	355,364	416
	IR	356	395,416,439

a): From Ref.23.

なるが変化は連続的である。また、Fig.5.14に示した Ag_7TaSe_6 ($x=0.0$) の80Kの赤外透過スペクトルには、4個のピークが観測される。室温の結晶構造に基づけば、この化合物の Ta-Se 伸縮振動には7個のラマン

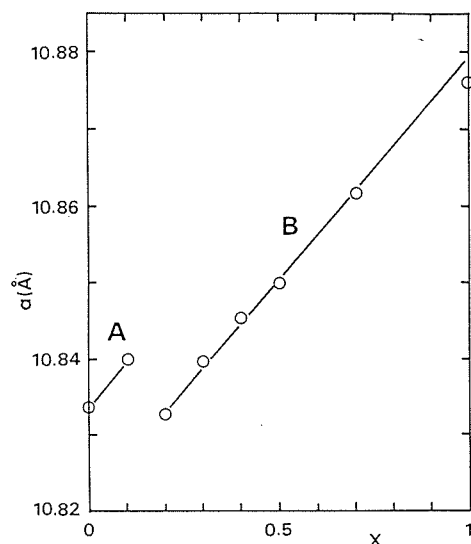


Fig.5.11. Composition (x) dependences of the lattice constants (a) of $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ at 300K. A: cubic structure (space group: $P2_13$), B: cubic structure (space group: $F43m$).

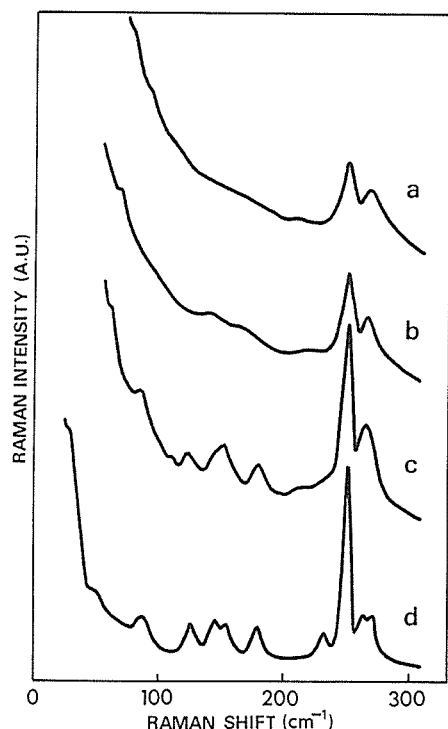


Fig.5.12. Raman spectra of Ag_7TaSe_6 with 514.5 nm excitation. a:300K, b:200K, c:125K, d:80K.

活性モードと4個の赤外活性モードがあるはずで (Table 5.4), 80Kの実測結果は室温の結晶構造に基づいて説明できる。Fig.5.12に示したようなスペクトルの変化は温度の低下とともに、銀原子が特定のサイトに入る傾向が強くなる等、構造的な乱れが減少することを示していると考えられる。

固溶体 $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) の300Kの赤外透過スペクトルには、Fig.5.13に示したように300~200 cm^{-1} の領域に Ta-(Se,I)伸縮振動による強いピークが観測される。200 cm^{-1} 以下の振動数領域に観測されるピークは $\text{Ta}(\text{Se,I})_4$ ユニットの歪角振動と銀原子の関係する格子振動によるものである。組成領域 $0.2 \leq x \leq 1.0$ の固溶体については、赤外透過スペクトルは互いに似た様相を呈し、結晶対称(立方晶系, 空間群: $F43m$) から予想されるように Ta-(Se,I)伸縮振動によるピークは1個のみ観測される (Table 5.4)。これに対し、 Ag_7TaSe_6 ($x=0.0$) の赤外透過スペクトルはこれらのものとは異なっており、結晶構造の違いを反映している。

Ag_7TaSe_6 ($x=0.0$) の80Kの赤外透過スペクトルは、前述したように300Kの結晶構造に基づいて帰属できるが⁵, $x=0.2, 0.3$ 及び 0.4 の固溶体の80Kの赤外透過スペクトルは300Kのものとは異なり、それぞれ Ag_7TaSe_6 の80Kのスペクトルに似た様相を呈するようになる。このような結果は、 $x=0.2, 0.3$ 及び 0.4 の組成の固溶体については、80Kの結晶構造は300Kのものとは異なり、 Ag_7TaSe_6 の80Kの構造になっていることを示していると考えられる。 $x=1.0$ の固溶体では、80Kの赤外透過スペクトルと300Kのそれとは本質的に同じであり、このデータからはこの温度領域で構造の変化はないと考えられる²⁹。

$\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ の300K及び80Kのラマンスペクトルはそれぞれ Fig.5.15及び Fig.5.16に示したようになる。300Kのスペクトルはいずれの化合物についてもレイリー散乱のテイルによるバックグラウンドの上昇が200 cm^{-1} 付近まで見られるのに対し、80Kではバックグラウンドが低下し200 cm^{-1} 以下にもピークが観測されるようになるが、300Kと80Kの間の結晶構造の変化によるスペクトルの変化は、赤外透過スペクトルの場合ほど明瞭には観測されない²⁶⁾。

Table 5.9に、各組成の固溶体について、Ta-(Se,I)伸縮振動の実測振動数を示した。この固溶体では、ヨウ素は全てのセレンのサイトを等しく置換していると考えられているが²⁵⁾, ヨウ素の置換によるピーク振動数のシフトはほとんど観測されない。

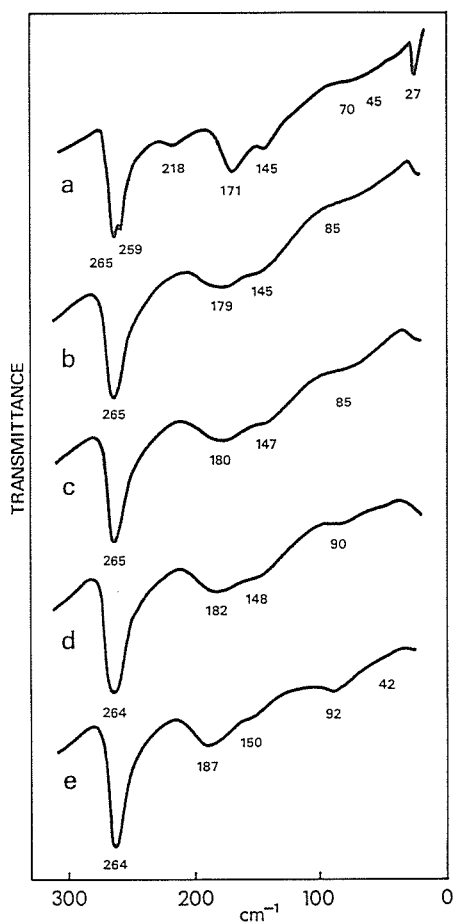


Fig.5.13. Infrared transmission spectra of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ observed at 300K. a:x=0.0, b:x=0.2, c:x=0.3, d:x=0.4, e:x=1.0.

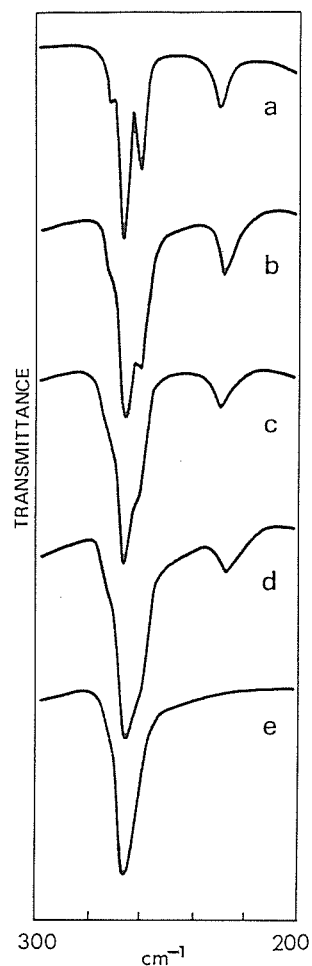


Fig.5.14. Infrared transmission spectra of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ in the frequency region from 300 to 200 cm^{-1} observed at 80K. a:x=0.0, b:x=0.2, c:x=0.3, d:x=0.4, e:x=1.0.

Table 5.8. Vibrational frequencies(cm^{-1}) of the tetrahedral $TaSe_4$ units in several compounds.

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
$TaSe_4^a)$	249	103	277	103
$TaSe_4^b)$	243		280	
$TaSe_4^c)$	246		266	
$TaSe_4^d)$	231,250	(87)	261,267	(87)

a): Tl_3TaSe_4 (From Ref.19),

b): Cu_3TaSe_4 (From Ref.20),

c): Ag_7TaSe_6 (300K)(From Ref.5),

d): Ag_7TaSe_6 (80K)(From Ref.5).

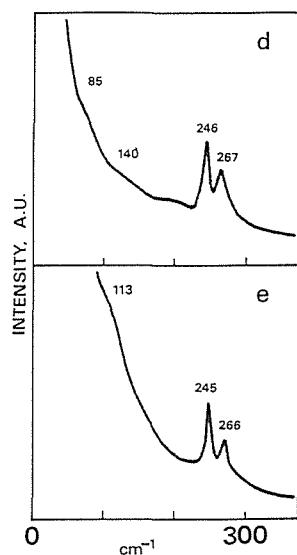
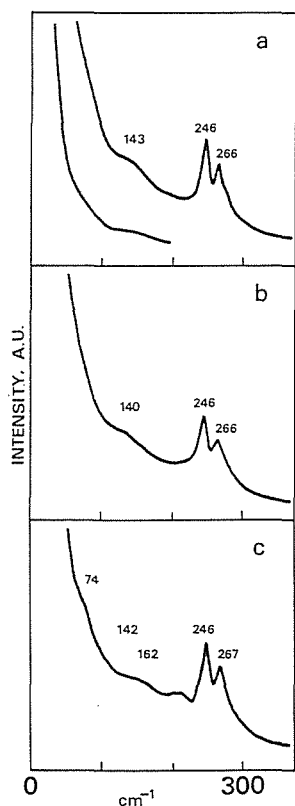


Fig.5.15. Raman spectra of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ observed at 300K with 514.5nm excitation. a:x=0.0, b:x=0.2, c:x=0.3, d:x=0.4, e:x=1.0.

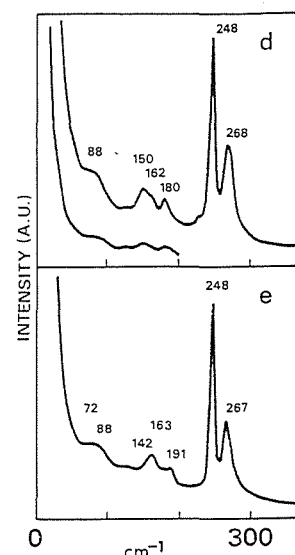
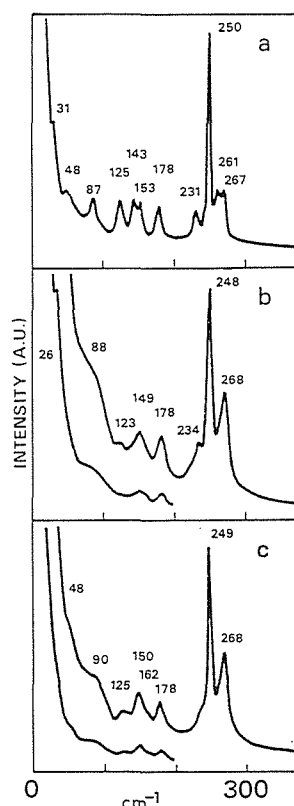


Fig.5.16. Raman spectra of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ observed at 80K with 514.5nm excitation. a:x=0.0, b:x=0.2, c:x=0.3, d:x=0.4, e:x=1.0.

Table 5.9. Observed frequencies(cm^{-1}) of the Ta-(Se, I) stretching modes of the $Ta(Se, I)_4$ units in $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$. ν_1 and ν_3 denote $\nu_1(A_1)$ and $\nu_3(F_2)$ modes of the tetrahedral $Ta(Se, I)_4$ units, respectively.

IR: infrared transmission spectra, R: Raman spectra.

x		ν_1		ν_3	
		IR	R	IR	R
0	300K	218	246	259,265	266
	80K	229	231,250	261,267,272	261,267
0.2	300K		246	265	266
	80K	229	234,248	261,267	268
0.3	300K		246	265	267
	80K	229	249	261,267	268
0.4	300K		246	264	267
	80K	228	248	260,266	268
1.0	300K		245	264	266
	80K		245	266	267

5. 2. 5 構造と MX_4 (M=Ta,Nb,Ti,Ga; X=S,Se) ユニットの M-X 伸縮振動

これまでに述べたように、アーjayロダイト族化合物中の MX_4 ユニットの M-X 伸縮振動は比較的局在しており、この振動に帰属される赤外・ラマンスペク

トルのピークは結晶の対称、 MX_4 サイトの対称を反映してシフト、分裂等を示す。これまでの項では対称性のみを考えていたが、この項では、 Ag_7TaS_6 、 Ag_7NbS_6 、 Ag_8TiS_6 、 Ag_7TaSe_6 及び Ag_6GaSe_6 について格子力学的な計算を行い、構造の変化によるピークのシ

フト・分裂をより定量的に検討するとともに、低対称相の赤外吸収、ラマン散乱の相対強度を見積もり、実測値との比較を試みた結果について述べる。M-X伸縮振動のみを考慮するので、計算はM-X骨格のみからなる仮想的な結晶について、2原子間(M-X,X-X)の相互作用に対応する力の定数と、M-X結合間の相互作用に対応する力の定数のみを考慮した簡単なモデルに基づいて行った。X原子間の力の定数は、電荷-双極子相互作用(charge-dipole interaction)、及び反発相互作用(steric repulsion)を考慮したポテンシャル^{27,28)}に基づいて見積もった。赤外吸収、ラマン散乱の相対強度の計算は、このモデルによる計算結果を用いて、赤外吸収については点電荷モデル(point charge model)⁷⁾により、ラマン散乱については結合分極率近似(bond polarizability approximation)^{29,30,31)}により行った。ラマン散乱の相対強度については、励起レーザー光に対し90°方向の散乱光を測定した場合を示した³²⁾。

Ag₇TaS₆のTa-S伸縮振動について、300Kの構造と253Kの構造(低温Ⅱ相)に基づいた計算結果を実測結果と対応させてTable 5.10に示した。低温Ⅱ相の構造では、室温相と比較して、基本単位胞に含まれるTaS₄ユニットの数は2倍になり、結晶対称は低下している

(Table 5.4)。低温の実測結果は80Kのものであるが、X線回折測定による80Kでの構造(低温Ⅲ相)の詳細は検討中であり、また実測赤外・ラマンスペクトルにも低温Ⅱ相と低温Ⅲ相ではほとんど変化が見られないため、低温Ⅱ相の構造に基づく計算値を示した。簡単なモデルであるが、計算結果は実測結果とよく対応している。Ag₇TaS₆の低温Ⅱ相の結晶構造は、対称要素として映進面しかない構造であるため、低対称で室温相の2倍の基本単位胞を持つモデル構造として、Ag₇NbS₆及びAg₈TiS₆についてもこの構造による計算を行い、低温相の実測値と対応させた結果をそれぞれ、Table 5.11及びTable 5.12に示した。

赤外吸収、ラマン散乱の相対強度は、低温相のモデル構造による計算結果にもとづいて計算した。ラマン散乱強度の計算に用いた分極率パラメーターの値はTable 5.13に示した³¹⁾。計算結果はFig.5.17, Fig.5.18及びFig.5.19に示した。Ag₇TaS₆については、計算された強度は定性的に実測結果を説明している。Ag₇NbS₆及びAg₈TiS₆については、低温におけるM-X伸縮振動の分裂、赤外吸収、ラマン散乱の相対強度の計算結果は、実測結果と対応していない部分があり、このモデル構造は実際の低温相構造のモデルとしては不十分で

Table 5.10. Ta-S stretching frequencies (cm⁻¹) of TaS₄ units in Ag₇TaS₆ observed in Raman(R) or infrared transmission(ir) spectra and the calculated frequencies (cm⁻¹) (I) and (II). (I): Frequencies (cm⁻¹) calculated on the basis of the crystal structure at 300K (F43m(T_d²)). (II): Frequencies (cm⁻¹) calculated on the basis of the crystal structure at 253K (Pn(C_s²)).

obs.		calc.	
300K	80K	I	II
	424 (R)		424 (A ['])
424 (R)		424 (A ₁)	
	415 (ir)		420 (A ['])
	397 (R,ir)		397 (A [']), 398 (A ['])
			392 (A [']), 391 (A ['])
392 (ir)		392 (F ₂)	
	384 (R,ir)		384 (A [']), 384 (A ['])
Force constants used in the calculation (×10 ³ N/m).			
Calc. (I)			
K (Ta-S)	1.970	f (S-S) ₁	0.289
F (S-S)	0.078	f (S-S) ₂	0.027
p (TaS, TaS')	-0.016		
Calc. (II)			
K (Ta-S) ₁	2.190	p (TaS, TaS')	0.040
K (Ta-S) ₂	2.100	f (S-S) ₁	0.195
K (Ta-S) ₃	2.010	f (S-S) ₂	0.050
F (S-S)	0.102		

Table 5.11. Nb-S stretching frequencies (cm^{-1}) of NbS_4 units in Ag_7NbS_6 observed in Raman (R) or infrared transmission(ir) spectra and the calculated frequencies (cm^{-1}) (I) and (II). (I): Frequencies (cm^{-1}) calculated on the basis of the crystal structure at 300K ($F\bar{4}3m(T_d^2)$). (II): Frequencies(cm^{-1}) calculated on the basis of the monoclinic structure ($\text{Pn}(C_s^2)$).

obs.		calc.	
300K	80K	I	II
	(428(R))		
	423(ir)		430(A ⁻)
	413(R,ir)		416(A ⁻),412(A ⁻)
	409(ir)		409(A ⁻)
408(ir)	ν_3	408(F ₂)	
406(R)	ν_1	406(A ₁)	
	401(ir)		405(A ⁻)
	397(R)		396(A ⁻)
	395(ir)		397(A ⁻)
			377(A ⁻)

 Force constants used in the calculation ($\times 10^3\text{N/m}$).

Calc. (I)			
K(Nb-S)	1.819	$f(\text{S-S})_1$	0.292
F(S-S)	0.080	$f(\text{S-S})_2$	0.027
$p(\text{NbS},\text{NbS}')$	-0.066		
Calc. (II)			
$K(\text{Nb-S})_1$	2.020	$p(\text{NbS},\text{NbS}')$	0.020
$K(\text{Nb-S})_2$	1.920	$f(\text{S-S})_1$	0.197
$K(\text{Nb-S})_3$	1.880	$f(\text{S-S})_2$	0.050
F(S-S)	0.105		

 Table 5.12. Ti-S stretching frequencies (cm^{-1}) of TiS_4 units in Ag_8TiS_6 observed in Raman(R) or infrared transmission(ir) spectra and the calculated frequencies (cm^{-1}) (I) and (II). (I): Frequencies (cm^{-1}) calculated on the basis of the crystal structure at 300K ($F\bar{4}3m(T_d^2)$). (II): Frequencies(cm^{-1}) calculated on the basis of the monoclinic structure ($\text{Pn}(C_s^2)$).

obs.		calc.	
300K	80K	I	II
	439(ir) ν_3		421(A ⁻)
	416(R, ir) ν_3		415(A ⁻),413(A ⁻)
			410(A ⁻)
410(ir)	ν_3	410(F ₂)	
	395(ir) ν_3		397(A ⁻),397(A ⁻)
	364(R) ν_1		364(A ⁻)
362(R)	ν_1	362(A ₁)	
	355(R, ir) ν_1		345(A ⁻)

 Force constants used in the calculation ($\times 10^3\text{N/m}$).

Calc. (I)			
K(Ti-S)	1.522	$f(\text{S-S})_1$	0.156
F(S-S)	0.114	$f(\text{S-S})_2$	0.024
$p(\text{TiS},\text{TiS}')$	-0.044		
Calc. (II)			
$K(\text{Ti-S})_1$	1.540	$p(\text{TiS},\text{TiS}')$	-0.010
$K(\text{Ti-S})_2$	1.540	$f(\text{S-S})_1$	0.105
$K(\text{Ti-S})_3$	1.540	$f(\text{S-S})_2$	0.044
F(S-S)	0.149		

あることを示していると考えられる。

基本単位胞に4個のMX₄ユニットがある場合として、Ag₇TaSe₆及びAg₉GaSe₆についてもモデル計算を行い、M-Se(M=Ta,Ga)伸縮振動の分裂、赤外吸収・ラマン散乱の相対強度について検討した。Ag₇TaSe₆の室温での結晶構造は、前述したように立方晶系(空間群:P2₁3)である。Ag₉GaSe₆は室温では高温相(立方晶系,空間群:F43m)であるが、280K付近で低温相(立方晶系,空間群:P2₁3)に転移する。この化合物の赤外透過・ラマンスペクトルのいずれにも、300cm⁻¹から200cm⁻¹の振動数領域に強いピークが観測され、GaSe₄

ユニットのGa-Se伸縮振動によるものと帰属されるが^{33,34)}、これらのピークは低温相では分裂を示す。計算は空間群P2₁3の構造に基づき、M-Se(M=Ta,Ga)骨格のみからなる仮想的な結晶について行った。結果はTable 5.14, Table 5.15及びFig.5.20, Fig.5.21に示した。Ag₇TaSe₆については、赤外吸収、ラマン散乱の相対強度の計算結果は定性的に実測結果とよく対応している。Ag₉GaSe₆については、赤外吸収の相対強度の計算結果は、実測結果とほぼ対応しているが、ラマン散乱の実測結果には計算結果から予想されるピークの分裂が見られない。

Table 5.13. Raman polarizability parameters used in the calculations of the Raman intensities of the M-S(M=Ta,Nb,Ti) stretching modes in Ag₇TaSe₆, Ag₇NbSe₆ and Ag₈TiSe₆.

	Ag ₇ TaSe ₆	Ag ₇ NbSe ₆	Ag ₈ TiSe ₆
α_{\parallel} ^{a)}	7.0 Å ³	7.9 Å ³	7.4 Å ³
α_{\perp}	2.7 Å ³	2.2 Å ³	2.8 Å ³
α'_{\parallel}	9.3 Å ²	11.0 Å ²	10.0 Å ²
α'_{\perp}	3.0 Å ²	4.0 Å ²	4.0 Å ²

a): α_{\parallel} and α_{\perp} are parallel and perpendicular components of the M-S bond polarizabilities, respectively. M=Ta for Ag₇TaSe₆, M=Nb for Ag₇NbSe₆ and M=Ti for Ag₈TiSe₆.

Table 5.14. M-Se(M=Ta,Ga) stretching frequencies(cm⁻¹) of Ag₇TaSe₆ and Ag₉GaSe₆ observed in infrared transmission(IR) or Raman(R) spectra. Frequencies(cm⁻¹) calculated based on the cubic structure (P2₁3(T')) are also listed. I:IR(300K), II:IR(80K), III:R(300K), IV:R(80K). ν_1 and ν_3 denote $\nu_1(A_1)$ and $\nu_3(F_2)$ modes of the tetrahedral MSe₄ units, respectively.

Ag ₇ TaSe ₆							
I	obs.				calc.		mode
	II	III	IV	A	E	F	
	272					274	ν_3
265	267	266	267		265	265	ν_3
259	261		261	257		259	ν_3
		246	250	246			ν_1
218	229		231			227	ν_1
Ag ₉ GaSe ₆							
I	obs.				calc.		mode
	II	III	IV	A	E	F	
				281			ν_3
	280					280	ν_3
	265				265	267	ν_3
260						265	ν_3
	256					250	ν_1
			253	256			ν_1
		253					
		238					

Table 5.15. Force constants ($\times 10^2 \text{N/m}$) used in the calculation of the lattice vibration frequency of TaSe_6 framework in Ag_7TaSe_6 and GaSe_6 framework in Ag_9GaSe_6 (Space group: $\text{P}2_13(\text{T}^4)$, $\text{Z}(\text{P.U.C.}):4(\text{MSe}_6)^{\text{a)}$). Raman polarizability parameters used in the calculations of the Raman intensities are also listed.

	TaSe_6	GaSe_6
1.K(M-Se) ₁ ^{a)}	1.930	1.620
2.K(M-Se) ₂	1.700	1.530
3.F(Se-Se) ₁	0.087	0.091
4.F(Se-Se) ₂	0.067	0.118
5.p(MSe,MSe') ₁	0.030	0.340
6.p(MSe,MSe') ₂	-0.030	0.280
7.f(Se-Se) ₁	0.194	0.065
8.f(Se-Se) ₂	0.140	0.070
9.f(Se-Se) ₃	0.048	0.025
10.f(Se-Se) ₄	0.033	0.029
$\alpha_{\parallel}(\text{M-Se})^{\text{b)}$	8.2 \AA^3	8.9 \AA^3
$\alpha_{\perp}(\text{M-Se})$	3.3 \AA^3	2.5 \AA^3
$\alpha_{\parallel}(\text{M-Se})'$	10.0 \AA^2	11.0 \AA^2
$\alpha_{\perp}(\text{M-Se})'$	0.0 \AA^2	0.0 \AA^2

a): $\text{Z}(\text{P.U.C.})$ denotes the number of MSe_6 in a primitive unit cell. $\text{M}=\text{Ta}$ for TaSe_6 in Ag_7TaSe_6 and $\text{M}=\text{Ga}$ for GaSe_6 in Ag_9GaSe_6 .

b): $\alpha_{\parallel}(\text{M-Se})$ and $\alpha_{\perp}(\text{M-Se})$ are parallel and perpendicular components of the M-Se bond polarizabilities, respectively.

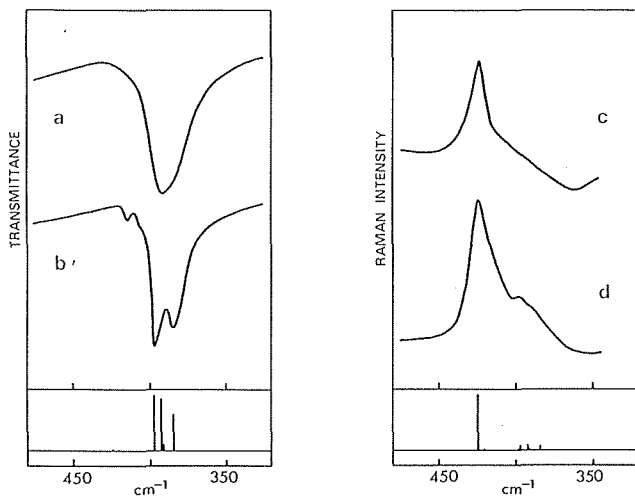


Fig.5.17. Infrared transmission (IR) and Raman (R) spectra of Ag_7TaSe_6 in the frequency region from 450 to 350cm^{-1} . a:IR (300K), b:IR (80K), c:R (300K), d:R (80K). Vertical bars denote the frequencies of Ta-S stretching modes calculated based on the monoclinic structure ($\text{Pn}(\text{C}_s^2)$). Length of each bar denotes the calculated relative intensity.

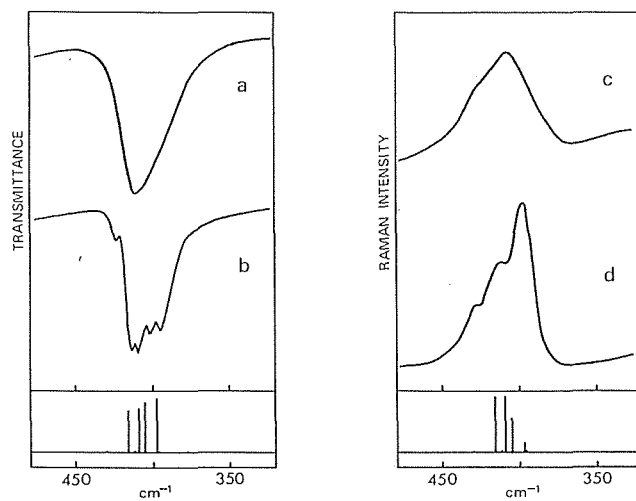


Fig.5.18. Infrared transmission (IR) and Raman (R) spectra of Ag_7NbSe_6 in the frequency region from 450 to 350cm^{-1} . a:IR (300K), b:IR (80K), c:R (300K), d:R (80K). Vertical bars denote the frequencies of Nb-S stretching modes calculated based on the monoclinic structure ($\text{Pn}(\text{C}_s^2)$). Length of each bar denotes the calculated relative intensity.

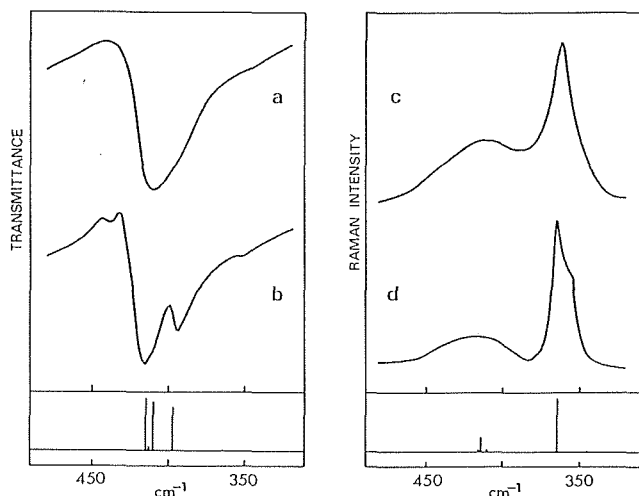


Fig.5.19. Infrared transmission (IR) and Raman (R) spectra of Ag_8TiS_6 in the frequency region from 450 to 350cm^{-1} . a: IR (300K), b: IR (80K), c: R (300K), d: R (80K). Vertical bars denote the frequencies of Ti-S stretching modes calculated based on the monoclinic structure ($\text{Pn}(\text{C}_s^2)$). Length of each bar denotes the calculated relative intensity.

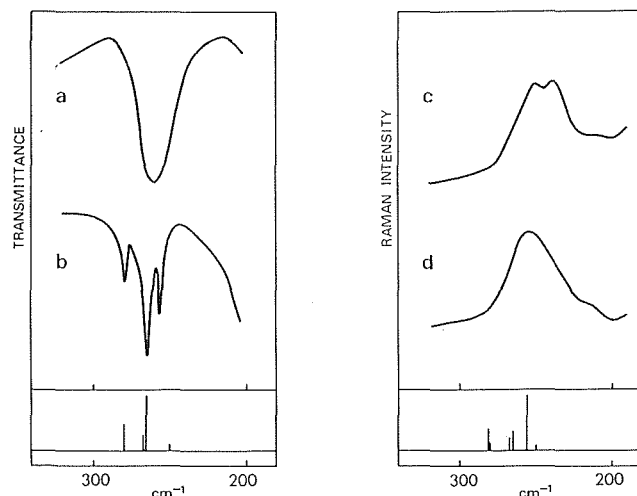


Fig.5.21. Infrared transmission (IR) and Raman (R) spectra of Ag_9GaSe_6 in the frequency region from 300 to 200cm^{-1} . a: IR (300K), b: IR (80K), c: R (300K), d: R (80K). Vertical bars denote the infrared active (F) or Raman active (A, E, F) frequencies calculated based on the cubic structure ($\text{P}_{2,3}(\text{T}^4)$). Length of each bar denotes the calculated relative intensity.

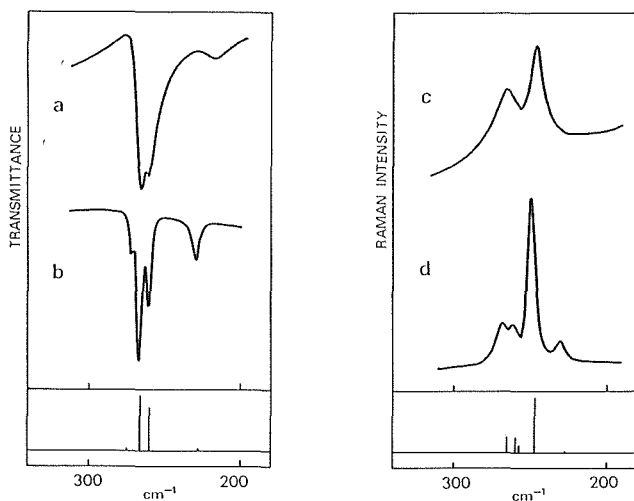


Fig.5.20. Infrared transmission (IR) and Raman (R) spectra of Ag_2TaSe_6 in the frequency region from 300 to 200cm^{-1} . a: IR (300K), b: IR (80K), c: R (300K), d: R (80K). Vertical bars denote the infrared active (F) or Raman active (A, E, F) frequencies calculated based on the cubic structure ($\text{P}_{2,3}(\text{T}^4)$). Length of each bar denotes the calculated relative intensity.

5. 2. 6 銀原子の関係する低振動数モード

銀を含むアージャイロダイト族化合物の銀原子の関係するモードは、 Ag-S 格子については 300cm^{-1} 以下、 Ag-Se 格子については 200cm^{-1} 以下の振動数領域に観測されるが、これらは、銀の可動性とも関係して興味がある。これらのモードについて知見を得るために、二元系銀カルコゲナイドで、高温において銀による高いイオン導電性を示す Ag_2S 及び Ag_2Se の赤外・ラマンスペクトルについて検討した。低温型の Ag_2S は単斜晶系の結晶構造(空間群: $\text{P}2_1/\text{n}(\text{C}_{2h}^5)$)で基本単位胞は 4 (Ag_2S)³⁵⁾ となり、ラマン活性モードは $9\text{A}_g + 9\text{B}_g$, 赤外活性モードは $8\text{A}_u + 7\text{B}_u$ となる。また、低温型の Ag_2Se は斜方晶系の結晶構造(空間群: $\text{P}2_12_12_1(\text{D}_{2h}^4)$)で基本単位胞は 4 (Ag_2Se)³⁶⁾ となり、ラマン活性モードは $9\text{A} + 8\text{B}_1 + 8\text{B}_2 + 8\text{B}_3$, 赤外活性モードは $8\text{B}_1 + 8\text{B}_2 + 8\text{B}_3$ となる。これらの化合物について、赤外・ラマン活性振動数を、クーロン相互作用 (Coulomb interaction), 電荷-双極子相互作用 (charge-dipole interaction) 及び反発相互作用 (steric repulsion) を考慮したポテンシャルに基づき計算した。有効イオン電荷は Ag_2S については $Z(\text{Ag}) = +0.45$, $Z(\text{S}) = -0.90$, Ag_2Se については $Z(\text{Ag}) = +0.45$, $Z(\text{Se}) = -0.90$ とした。結果は Fig.5.22, Fig.5.23 及び Fig.

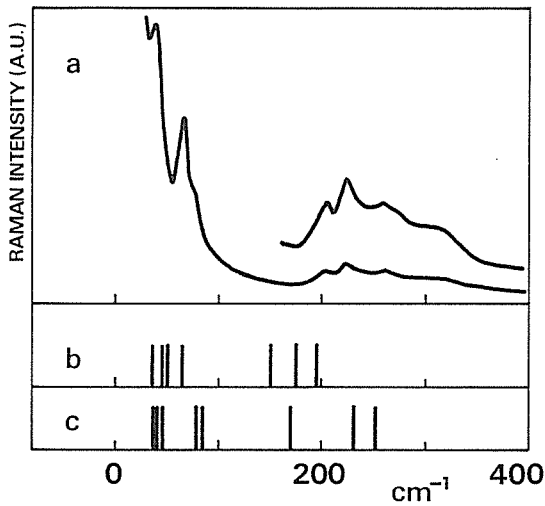


Fig.5.22. Raman spectra of Ag_2S observed at 80K (a) with 514.5nm excitation. Calculated frequencies (cm^{-1}) of the Raman active modes of the low temperature form of Ag_2S ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) are also shown by vertical bars (b: A_g , c: B_g).

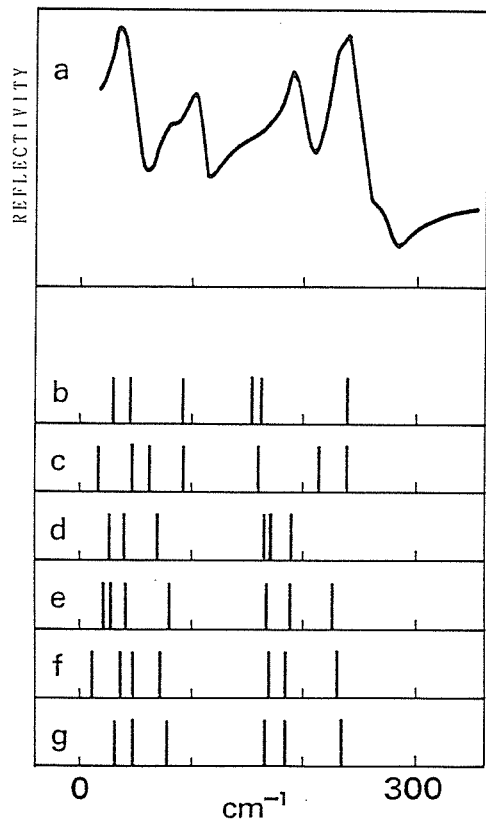


Fig.5.23. Infrared reflectivity of Ag_2S at 62K^{*)} (a). Calculated frequencies (cm^{-1}) of the infrared active modes of the low temperature form of Ag_2S ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) are also shown by vertical bars (b: A_u (TO), c: A_u (LO), d: B_u (TO), e: B_u (LO)₁, f: B_u (LO)₂, g: B_u (LO)₃).
*): From Ref.37.

5.24に示した。このポテンシャルは Ag_2S 及び Ag_2Se の分子動力学計算に用いられたものであるが^{27,28)}、計算結果は実測結果と良く対応している。このうち 100cm^{-1} 以下の振動数領域に観測されるピークが主として銀原子が振動するモードと考えられる。

アージュイロダイト族化合物の低振動数領域のスペクトルとして、 Ag_7TaS_6 、 Ag_7NbS_6 及び Ag_7TaSe_6 の80Kのラマンスペクトルを Fig.5.25に示した。このうち、 Ag_7TaS_6 と Ag_7NbS_6 のスペクトルは互いによく似た様相を呈し、いずれにもレイリー散乱によるバックグラウンドの上昇に重なって、 60cm^{-1} 及び 40cm^{-1} 付近にピークが観測される。一方、Fig.5.22に示したように Ag_2S の80Kのラマンスペクトルもこれらと似た様相を呈し、 64cm^{-1} と 38cm^{-1} にピークが観測される。これらの銀硫化物中の銀原子は80Kではそれぞれ特定のサイトを規則的に占有していると考えられるが、ラマン分光測定の結果は、80Kでは Ag_7MS_6 ($M=\text{Ta}, \text{Nb}$)中で銀原子が占めるサイトが Ag_2S 中で銀が占めるサイトと似ていることを示しており、高温で三次元的な高イ

オン導電性を示す硫化物に共通した銀の配列に対応しているとも考えられる。セレン化物 Ag_7TaSe_6 の低振動数モードについては、 TaSe_4 ユニットの変角振動が 100cm^{-1} 以下の領域に観測されることもあり、 Ag_2Se の低振動数モードとの対応は明確ではない。300Kではこの領域のラマンスペクトルは、レイリー散乱によるピークがより幅広くなり、銀原子のモードによるピークは観測されない。

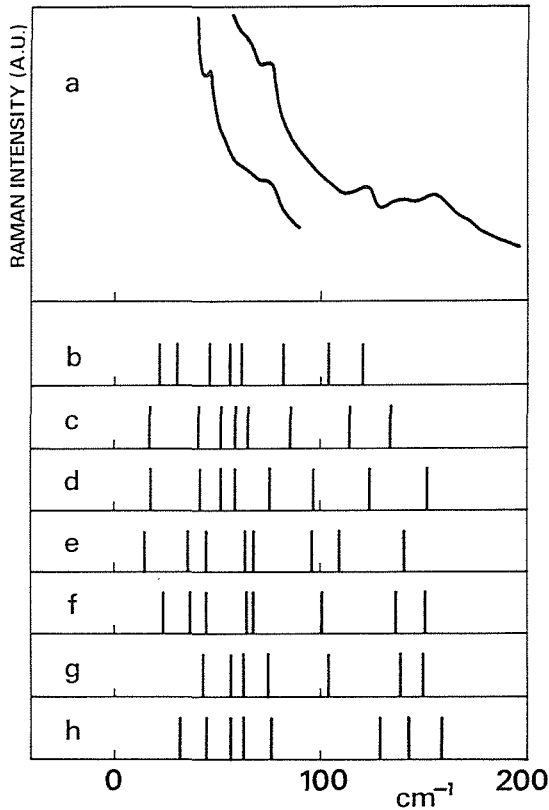


Fig.5.24. Raman spectra of Ag_2Se observed at 80K (a) with 514.5nm excitation. Calculated frequencies (cm^{-1}) of the Raman active modes of the low temperature form of Ag_2Se ($\text{Ag}_2\text{Se}(\text{II})$) are shown by vertical bars (b:A, c: $B_1(\text{TO})$, d: $B_1(\text{LO})$, e: $B_2(\text{TO})$, f: $B_2(\text{LO})$, g: $B_3(\text{TO})$, h: $B_3(\text{LO})$).

参考文献

- 1) H.Wada, M.Onoda and H.Nozaqi, J. Solid State Chem. 97, 29(1992).
- 2) R.E.Marsh, J.Solid State Chem. 102, 283(1993).
- 3) W.G.McMullan and J.C.Irwin, Can.J.Phys. 62, 789(1984).
- 4) S.Jiménez Sandoval, X.K.Chen and J.C.Irwin, Phys.Rev. B45, 14347(1992).
- 5) M.Ishii and H.Wada, Mater.Res.Bull. 28, 1269(1993).
- 6) M.Ishii and C.Scheringer, Acta Crystallogr. A35, 613(1979).
- 7) E.Dowty, Phys.Chem.Minerals 14, 67(1987).
- 8) W.F.Kuhs, R.Nitsche and K.Scheunemann, Mater. Res.Bull. 14, 241(1979).
- 9) H.Wada and M.Onoda, J.Less-Common Met. 175, 209(1991).
- 10) H.Wada, J.Alloy Compounds 178, 315(1992).
- 11) H.Wada, M.Ishii, M.Onoda, M.Tansho and A.Sato, Solid State Ionics 86-88, 159(1996).
- 12) M.Onoda, H.Wada, K.Yukino and M.Ishii, Solid State Ionics 79, 75(1995).
- 13) M.Onoda, H.Wada and M.Ishii, Solid State Ionics 86-88,

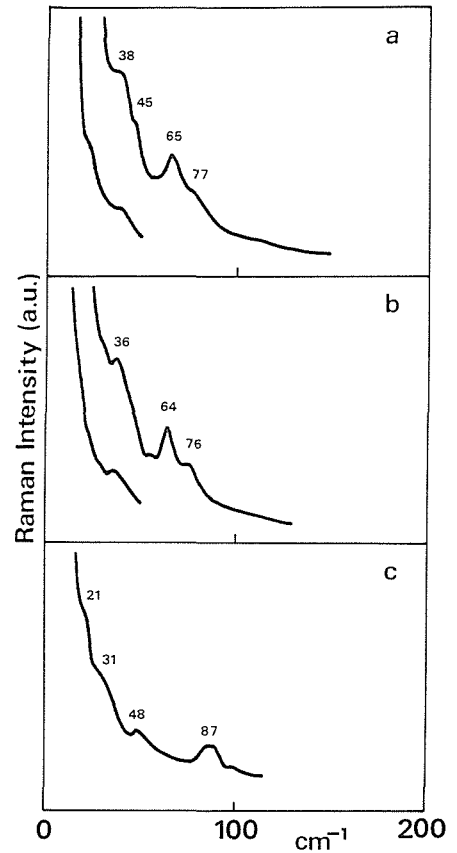


Fig.5.25. Raman spectra of Ag_7TaS_6 (a), Ag_7NbS_6 (b) and Ag_7TaSe_6 (c) in the frequency region below 100cm^{-1} . The spectra are observed at 80K with 514.5nm excitation.

217(1996).

- 14) M.Onoda, M.Tansho, H.Wada and M.Ishii, Solid State Ionics 93, 297(1997).
- 15) J.-P.Deloume and F.Faure, J. Solid State Chem. 36, 112(1981).
- 16) J.-P.Deloume, R.Faure, H.Loiseleur and M.Roubin, Acta Crystallogr. B34, 3189(1978).
- 17) M.Tansho, H.Wada, M.Ishii and Y.Onoda, Solid State Ionics 86-88, 155(1996).
- 18) G.Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", p.100 (D.Van Nostrand Co., New York, 1945).
- 19) A.Müller, K.H.Schmidt, K.H.Tytko, J.Bouwma and F.Jelinek, Spectrochim. Acta 28A, 381(1972).
- 20) D.Petritis, G.Martinez, C.Levy-Clement and O.Gorochoy, Phys.Rev. B23, 6773(1981).
- 21) E.Riedel, K.Ereku and Yüksel, Z. anorg. allg. Chem. 465, 131(1980).
- 22) M.Ishii and H.Wada, Solid State Ionics 79, 26(1995).
- 23) M.Ishii and M.Saeki, Phys. Status Solidi(b) 169, K53(1992).
- 24) H.Wada and A.Sato, J.Cryst. Growth 128, 1109(1993).

- 25) H.Wada, M.Ishii, O.Amiel and A.Sato, Jpn.J. Appl.Phys. 32, Suppl. 32-3, 179(1993).
- 26) M.Ishii and H.Wada, Phys.Status Solidi(b) 181, K81(1994).
- 27) J.R.Ray and P.Vashishta, J.Chem.Phys. 90, 6580(1989).
- 28) J.P.Rino, Y.M.M.Hornos, G.A.Antonio, I.Ebbsjö, R.K.Kaila and P.Vashishta, J.Chem. Phys. 89, 7542(1988).
- 29) R.J.Bell, Meth.Comp.Phys. 15, 215(1976).
- 30) S.Guha, J.Menéndez, J.B.Page and G.B.Adams, Phys.Rev. B53, 13106(1996), 及びそこに引用されている文献.
- 31) E.R.Lippincott and J.M.Stutman, J.Phys.Chem. 68, 2926(1964).
- 32) E.B.Wilson,Jr., J.C.Decius and P.C.Cross, "Molecular Vibrations", p.47 (McGraw-Hill, New York, 1955).
- 33) J.Camassel, L.Artus and J.Pascual, Phys.Rev. B41, 5717(1990).
- 34) L.Artus, J.Pujol, J.Pascual and J.Camassel, Phys.Rev. B41, 5727(1990).
- 35) R.W.G.Wyckoff, "Crystal Structures", Vol.1, p.332 (Interscience Publishers, New York, 1965).
- 36) G.A.Wiegers, Am.Mineral. 56, 1882(1971).
- 37) P.Brüesch and J.Wullschleger, Solid State Commun. 13, 9(1973).

第6章 銀イオン導電体 Ag_9GaSe_6 における銀イオンの運動

6. A 研究の目的

固体中における分子、原子、及びイオンの並進運動は、常識的に考え、液体中におけるそれよりもかなり遅いことが予想される。しかしながら、ある種の固体については例外的に、液体に比較しうる程度に高い並進運動が起きていることが、近年明らかにされてきた。その中でもイオンの並進運動については、最も簡便な方法としては、結晶、ガラス、ペレット等の電気抵抗を計れば済むことからその観測が容易であり、また、高いイオン電導を示す物質は、液漏れのしない固体電池への実用化が可能であることから、集中的に多くの研究がなされてきた。このようなイオンの高い伝導性($\sigma \sim 1 \text{ Sm}^{-1}$)を示す固体電解質は「超イオン導電体」又は「超イオン伝導体」と呼ばれる。

超イオン伝導は、通常「 H^+ 、アルカリ金属 $^+$ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、 F^- 、 O^{2-} 」のうちのいずれかのイオンの並進運動が原因で起きることが知られている。このうち、「 H^+ 、 Tl^+ 、 F^- 、 O^{2-} 」によって超イオン伝導を示す系の場合には、イオンの高い運動エネルギーを得るのに比較的高い温度($T \sim 500\text{K}$)を必要とするが、それに比べ「アルカリ金属 $^+$ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 」のいずれかを含む系では、室温付近で既にイオンが十分な運動エネルギーを獲得し、超イオン伝導を示す場合が多い。

超イオン電導の発現の有無についてはその観測が容易であるのと比較して、反面、その伝導機構については、多くの研究がなされている割に、明らかになっていないことが多い。伝導機構を知る手段としては、通常、X線又は中性子等を用いた「構造」から迫る方法と、電気伝導度測定や核磁気共鳴(NMR)吸収等を用いた、「速度論」から迫る方法の主に二種類の方法が考えられるが、ここでは、構造の既に明らかになっている系について速度論的な方法からのアプローチを試みた。

超イオン導電体の速度論的研究に関して多くの研究者によってなされてきた今までの研究での最大の問題点のひとつは、「実験により求めたイオンの並進運動の活性化エネルギー(E_a)」が、電気伝導度測定と核磁気共鳴(NMR)吸収とで、しばし異なる」ことである。そこで我々は、特にその違いが顕著な「銀イオン(Ag^+)導電体」に注目し、NMRを用いた実験を行った。

6. B 銀イオン導電体の NMR

銀イオン導電体についてNMRを用いて行われた幾つかの研究例を比較すると、報告されている系により、 ^{109}Ag 及び ^{107}Ag NMRのスピン-格子緩和時間(T_1)の測定周波数(または、測定磁場)に対する依存性に違いが見られる¹⁾²⁾。具体的には、Brinkmannらにより「 $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$ の場合、スピン-格子緩和速度(T_1^{-1})は、周波数の増加とともに増加し、緩和速度は、ケミカルシフトの異方性により支配されている¹⁾」と報告されているが、その一方で、Jeffreyらにより「 Ag-B-O 系ガラスの場合、 T_1^{-1} は周波数にほとんど依存せず、緩和速度は、ケミカルシフトの異方性により支配されていると考えられるが、スカラー緩和により支配されている可能性もある²⁾。」と報告されている。(ここでNMRの測定周波数と、測定磁場は通常互いに比例関係が成り立つので、カギ括弧内の周波数という言葉は、磁場という言葉で置き換えが可能である。)「ケミカルシフトの異方性による緩和」の場合と「スカラー緩和」による場合で緩和時間の周波数依存性は、原理的に異なり、緩和機構の解明は分子運動の解釈に密接にかかわっているため、周波数依存性(または、磁場依存性)に注目して解析をおこなった。また、緩和がケミカルシフトの異方性により起きている場合、二つの同位体の緩和速度の比が各同位体の磁気回転比(γ)の自乗の比に等しく、 $T_1^{-1}(^{109}\text{Ag})/T_1^{-1}(^{107}\text{Ag}) = \gamma^2(^{109}\text{Ag})/\gamma^2(^{107}\text{Ag}) = 1.32$ にならなければならない¹⁾ことから、緩和速度の同位体比にも注目した。

6. C 測定対象化合物の選択

Ag 核のNMRの実験上の一番大きな問題点は、シグナルが弱いということである。そのため、対象化合物は、できうるかぎり銀を多く含む化合物であることが望ましい。また、スペクトルの線幅は、系によって何桁も異なり、同じ面積強度の場合でも、系によってSN比が大きく異なるので、狭い線幅を得るために銀イオンのまわりの対称性がより球対称に近い系を選ぶ必要がある。

また、超イオン導電性を示す電解質の状態としては、「結晶」、「高分子」、「ガラス」などをあげることができるが、現時点では高分子やガラスの場合の

NMR 測定の結果の解析は複雑過ぎるので、結晶を形成する系を特に選ぶ必要がある。

以上二点の理由から、対象となる系は、結晶であり、その中で銀イオンが立方中心に存在するか、イオンの運動により、結果的に異方性が消える系が望ましい。

銀イオン導電体となることが既に明らかになっている化合物として、二成分系では、 AgI , Ag_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 三成分系では、 RbAg_4I_5 ³⁾, Ag -Chalcogenide-Halide 系(代表例として Ag_3SBr , Ag_3SI), Ag -P-O 系ガラス, Ag -B-O 系ガラス, Ag -Metal-Chalcogenide 系などが知られている。この中で立方晶化合物が最多数報告されているのは Ag -Metal-Chalcogenide 系であり、また、銅イオン導電体となる Cu -Metal-Chalcogenide 系を含む同様の化合物との比較がしやすいところに、この系を選ぶ意義があると思われる。

Ag -Metal-Chalcogenide 系の立方晶化合物としては、当グループの和田らが1992年の解散報告書で報告した Ag_7TaS_6 ⁴⁾ を含む、 $\text{Ag}_{7-9}\text{MX}_6$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) が知られている^{5), 6)}。どの結晶の室温相も全て同じ空間群 ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$) をもつことが知られている。銀イオンの運動を NMR 法を用いて観測する方法としては、動いている銀核に直接注目して Ag NMR を直接測定する方法と、動かない核を通して間接的に銀の運動を見る方法の二種類あるが、どちらの測定も可能であり、かつ測定できる核種の最も多い化合物は Ag_9GaSe_6 であるので、この化合物を選び、 ^{109}Ag , ^{107}Ag , ^{71}Ga , ^{69}Ga NMR の 4 種類の測定を室温相(空間群 $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ ⁷⁾) 及び低温相 ($\text{P}2_13$ ⁸⁾) について行った。

6. D 実験

測定に用いた全ての試料は、固相反応により合成したものをを用いた。

粉末 X 線回折の測定は、線源に $\text{CuK}\alpha$ を使い、ステップスキャン法により測定した。温度制御は、ヘリウムクライオスタットを用いて行った⁹⁾。

電気伝導度の温度変化の測定は、ペレットにした粉末試料について、交流二端子法により 1.6Hz で行った^{4), 5)}。電子電導の寄与を取り除いた正味のイオン伝導度 (σ) を得るため、試料を薄い RbAg_4I_5 のペレットではさんで測定した。

各結晶相についての Ag 及び Ga の NMR 吸収線の粉末パターンは、主磁場 9.39T (テスラ) でエコーサイクル法¹⁰⁾ により測定した。

^{71}Ga 及び ^{69}Ga NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) は主磁場 9.39T で $\pi-\tau-\pi/2$ 法¹¹⁾ により測定した。 ^{109}Ag 及び ^{107}Ag NMR の T_1 及びスピン-スピン緩和時間 (T_2) は、9.39T と 7.05T の二種類の主磁場で測定した。ここで、 T_1 及び T_2 測定には、それぞれ saturation recovery 法¹²⁾ および CPMG 法¹³⁾ を用いた。

6. E 結果及び考察

Fig. 6.1. に ^{71}Ga 及び ^{69}Ga NMR の吸収線形の温度変化を示す。227K における低温相の吸収線および 303K における室温相の吸収線は、それぞれ、一軸対称性および球対称性の粉末スペクトルのパターンを示した^{14), 15)}。このことは、 Ga 原子が低温相で 3 回軸上にあり、室温相で立方中心にあるという X 線結晶回折の報告^{7), 8)} にそれぞれ一致する。これまでの報告では Ag_9GaSe_6 について二種類の結晶相のみ報告されていたが、274K 付近ではもうひとつ別の形状の吸収線があらわれたことから、 Ag_9GaSe_6 には少なくとも三種類の結晶相が存在することになる。以後高温側から順に各相の名称を I 相 ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$), II 相, III 相 ($\text{P}2_13$) とする。

Fig. 6.2. に各相の X 線粉末回折の測定結果を示す。超イオン導電体によく見られる X 線の散漫散乱が I 相と同様に II 相でも観測された。他の Ag -Metal-Chalcogenide 系立方晶化合物の II 相では散漫散乱は観測されないので、珍しいケースである。

Fig. 6.3. に ^{107}Ag NMR の吸収線形の温度変化を示

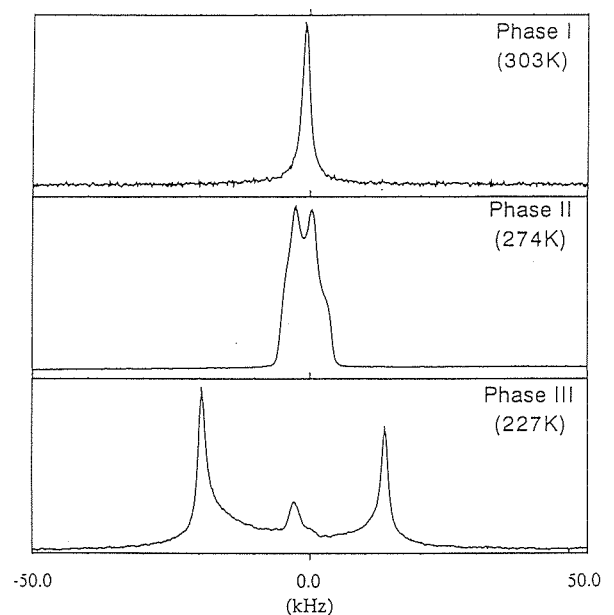


Fig. 6.1. Line Shapes of ^{71}Ga NMR measured at 9.39T in each phase.

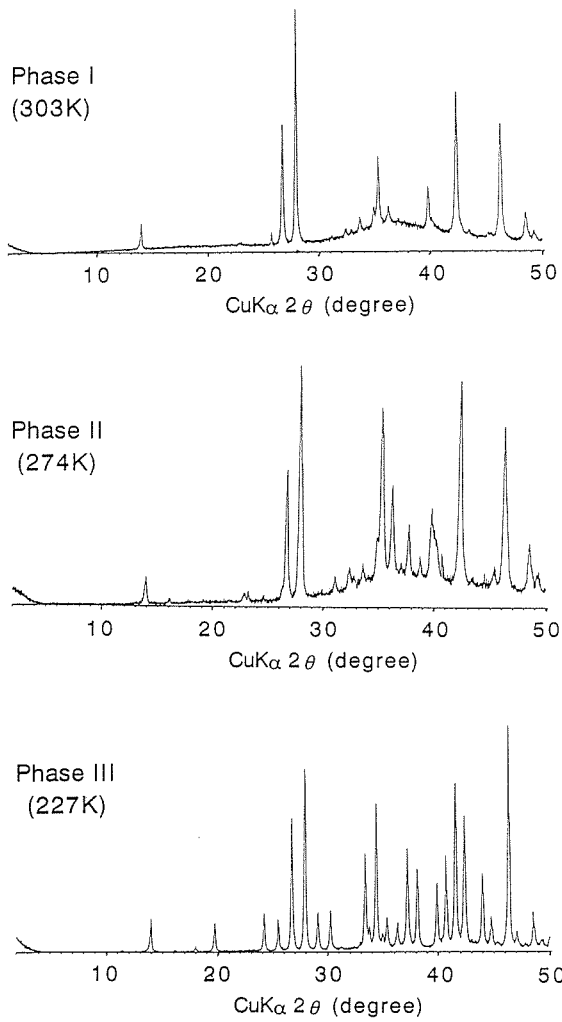


Fig. 6.2. The powder X-ray diffraction patterns (CuK α) of Ag₅GaSe₆.

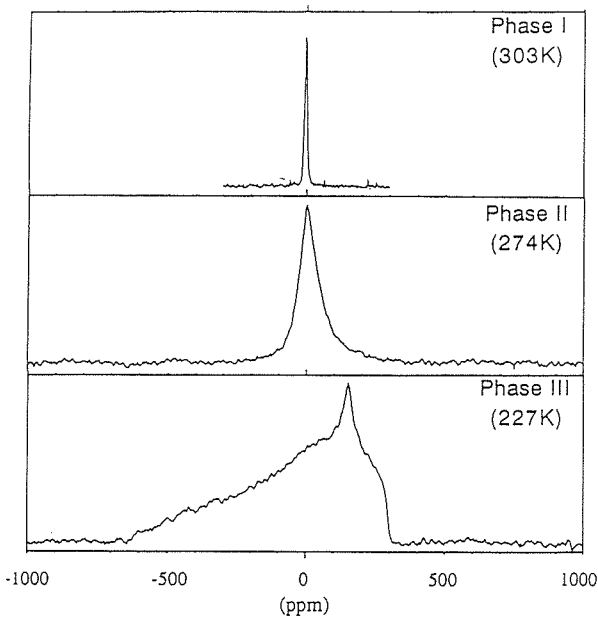


Fig. 6.3. Line Shapes of ¹⁰⁷Ag NMR measured at 9.39T in each phase.

す。III相の線形は、約1000ppmの左右非対称のケミカルシフトの異方性による広がりを示した。このことから、III相ではAg⁺イオンの運動は観測周波数約16MHzに比べて十分に遅いと考えられる。一方、II相では、それに比べ線幅が狭くなったことから、Ag⁺イオンの運動が速くなり始めていると考えられる。I相では、Ag⁺イオンが、結晶の立方中心の位置にないにもかかわらず、ケミカルシフトの異方性による広がりがほとんど消えたことから、Ag⁺イオンの運動が観測周波数約16MHzに比べて十分に速くなっていると考えられる。

σT (ここで σ はイオン伝導度をあらわす)のアーレニウスプロットから、銀イオンの並進運動の活性化エネルギー $E_a(\sigma) = 0.25\text{eV}$ が得られた。

I相における¹⁰⁹AgNMRのケミカルシフトは、1103ppm(at 296K)から1076ppm(at 393K)まで平均して-0.3ppm/Kの割合で単調に変化し、AgI¹⁶⁾やホウ酸銀ガラスの場合¹⁷⁾と同じ変化率になった。ケミカルシフトの値は、通常、核のまわりの電子分布に大きく依存することから、銀イオンの平均的な電子状態が温度とともに変化したと考えられる。

Fig. 6.4. に⁷¹Ga及び⁶⁹Ga NMRの T_1 についてアーレニウスプロットした温度変化の図を示す。I相において T_1 は温度の上昇とともに増加した。 T_1 の傾きから得られる活性化エネルギーは⁷¹Ga、⁶⁹Gaのどちらも $E_a(\text{Ga NMR}, T_1) = 0.26\text{eV}$ となり、 $E_a(\sigma)$ に一致した。⁷¹Ga及び⁶⁹Gaは、ともに核スピン $I = 3/2$ の四極子であるため、緩和時間は、⁷¹Gaまたは⁶⁹Ga核の周りの電場勾配の揺らぎによって支配される。⁷¹Gaまたは⁶⁹Ga核の周りの電場勾配は、結晶中に含まれる三種の元素Ag、Ga、Seのうちどれが動いても揺らぐことになるが、 $E_a(\text{Ga NMR}, T_1)$ が $E_a(\sigma)$ に一致することから、 $E_a(\text{Ga NMR}, T_1)$ は銀イオンの並進運動の活性化エネルギーを示していると思われる。また、 T_1 が温度の上昇とともに増加することから、銀イオンの並進運動は、高温近似の成り立つ速さで起きていると考えられる^{18), 19)}。

Fig. 6.5. に¹⁰⁹Ag及び¹⁰⁷Ag NMRの T_1 及び T_2 の温度変化の図を示す。I相における T_1 及び T_2 は温度とともに増加し、その傾きは¹⁰⁹Agと¹⁰⁷Agで一致した。それぞれの緩和時間の温度変化から、 $E_a(\text{Ag NMR}, T_1) = 0.12\text{eV}$ 及び $E_a(\text{Ag NMR}, T_2) = 0.025\text{eV}$ が得られた。どちらの値も $E_a(\text{Ga NMR}, T_1) = E_a(\sigma)$ に較べて小さいことから、Agの T_1 や T_2 を支配している運動は、銀イオンの並進運動ではないと考えられる。 E_a

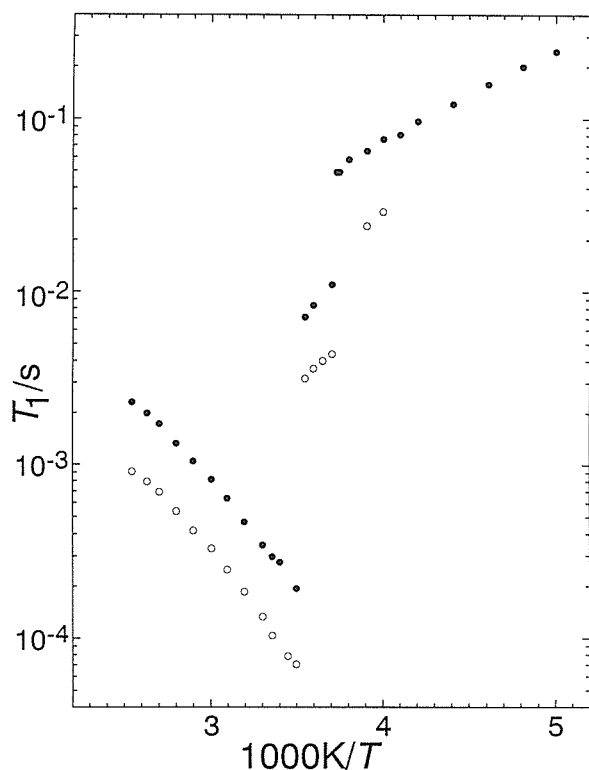


Fig. 6.4. The temperature dependence of the T_1 of ^{71}Ga (●) and ^{69}Ga (○).

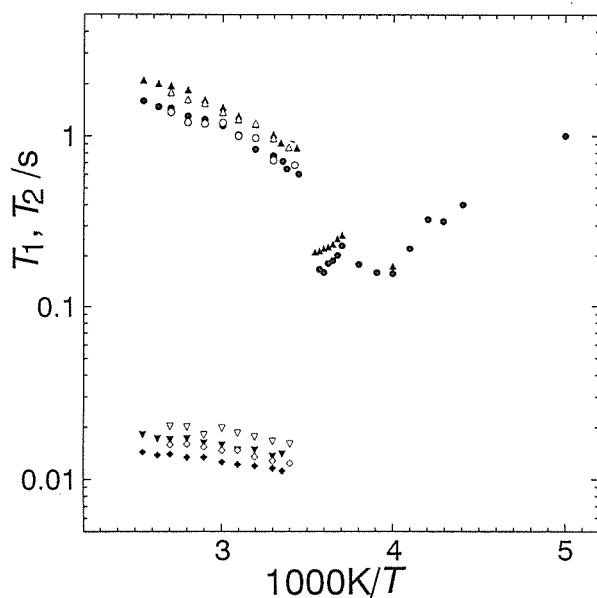


Fig. 6.5. The temperature dependence of the T_1 and T_2 of ^{109}Ag and ^{107}Ag . T_1 : \triangle , ^{107}Ag at 7.05T; \blacktriangle , ^{107}Ag at 9.39T; \circ , ^{109}Ag at 7.05T; \bullet , ^{109}Ag at 9.39T. T_2 : ∇ , ^{107}Ag at 7.05T; \blacktriangledown , ^{107}Ag at 9.39T; \diamond , ^{109}Ag at 7.05T; \blacklozenge , ^{109}Ag at 9.39T.

(Ag NMR, T_1) $< E_a(\sigma)$ となる理由としては、これまで、 σ が1 Hz~10kHzの間の周波数で測定されることが多いのに対し、Ag NMRが15MHz付近の周波数ではかられていることが原因であるとされてきた^{20),21)}。しかし、 Ag_9GaSe_6 の場合は、1 Hz付近での測定で得られた σ と100MHz付近での測定から得られたGa NMRの T_1 について $E_a(\sigma) = E_a(\text{Ga NMR}, T_1)$ の関係があるのに対し、その間の周波数の10MHz付近で測定した $E_a(\text{Ag NMR}, T_1)$ 及び $E_a(\text{Ag NMR}, T_2)$ だけが異なった値を与えたことから、Agの T_1 や T_2 を支配している運動は、銀イオンの並進運動ではないと考えた方が妥当であると思われる。

Ag NMRの T_1^{-1} の磁場依存性が観測されなかった一方で、Ag NMRの T_2^{-1} はほぼ磁場に比例した。実験により得られた ^{107}Ag と ^{109}Ag の緩和速度 T_1^{-1} の同位体比は、他の銀イオン導電体についての報告例と同じく、 $T_1^{-1}(^{109}\text{Ag}) / T_1^{-1}(^{107}\text{Ag}) = 1.31$ となった。緩和速度の同位体比が1.31であり、 $\gamma^2(^{109}\text{Ag}) / \gamma^2(^{107}\text{Ag})$ に一致したことは、 Ag_9GaSe_6 のI相における T_1 は、「ケミカルシフトの異方性による緩和で支配されている」ことを示唆する^{1),2)}。その一方で、緩和速度が磁場に依存しないことは、緩和機構が「ケミカルシフトの異方性による緩和で支配されていない」ことを示^{2),19)}、明らかに矛盾する。そこで、別の緩和機構で説明することを試みた。

緩和機構として一般的に知られているものは、[1] 双極子緩和、[2] 四極子緩和、[3] ケミカルシフトの異方性による緩和、[4] スカラー緩和、[5] スピン回転緩和、の5種類である¹⁹⁾。銀核の場合、核は四極子を持たないので、最初から、[2]は除外して考えることができる。[5]のスピンの回転緩和の場合は、温度の上昇とともに T_1 が短くなる必要があるが、測定結果は逆に長くなっているため、不適当である。[1]の場合、銀核の磁気回転比が小さいため、 T_1 は極小値でも1000s以上の長さになると考えられるが、実験結果は、III相で160ms、I相でも1s程度であるため、論外である。可能性として残るのは、[3]ケミカルシフトの異方性による緩和と[4]スカラー緩和であるが、[3]のケミカルシフトの異方性による緩和の場合は、高温極限で緩和速度が磁場に依存しなければならないのに実験結果は磁場依存性を示さなかったことから、妥当ではないと考えられる。そこで、[4]のスカラー緩和による説明を試みることにした。スカラー緩和の場合は、高温極限で原理的に磁場依存性を示さないため、十分考慮に値すると考えられる。

銀のスカラー緩和を支配するスカラー結合(核スピ
ンと核スピンの間の電子を通じた結合)の揺らぎとし
ては, Ag_9GaSe_6 の場合「Ag-Ag, Ag-Ga, Ag-Se」の
3種類が可能がある。しかし, 同様の化合物である
 Ag_7NbSe_6 , Ag_7TaS_6 , Ag_8SiTe_6 , Ag_8GeTe_6 の I 相(全て
空間群 $F43m$)における T_1 も似た傾向を示す²²⁾ので,
Ag-Ga や Ag-Se のスカラー結合の場合は考える必要
がなく, Ag-Ag のスカラー結合の場合のみに注目す
れば良いと思われる。

また, スカラー緩和の場合, 第一種と呼ばれる「ス
カラー結合の強さの時間変化が緩和の原因になる場
合」と, 第二種と呼ばれる「結合した核のスピンの揺
動が緩和の原因になる場合」のどちらであるか判断す
る必要がある。第二種の場合は, 結合した核の緩和時
間測定周波数程度に短い(10MHz または, 10^{-7} s に近
いオーダーである)四極子核の場合に支配的になりや
すいが⁵, 銀核の場合は双極子であり, 緩和時間は 1s
に近いので, 第二種のスカラー緩和は除外できる。そ
の一方, 第一種に対応する銀と銀の間の共有結合が,
測定周波数に近い速さで生成及び消滅を繰り返すよ
うな場合は考慮に値する。そこで, Ag-Ag のスカラー
結合に関わる第一種スカラー緩和による緩和時間の解
釈を試みた。

Ag NMR の T_1^{-1} が Ag-Ag のスカラー結合に関わる
第一種スカラー緩和で支配されている場合, スピン格
子緩和速度(T_1^{-1})は, Tl 塩について良く知られてい
る場合と同様, 式(1)であらわされる²³⁾。

$$T_1^{-1} = \langle (\delta\omega)^2 \rangle_\alpha + \langle (\delta\omega)^2 \rangle_\beta 2J (\Delta\omega) \quad (1)$$

ここで, $\langle (\delta\omega)^2 \rangle_\alpha$ はスカラー結合による α -スピ
ンの二次モーメント, J はスペクトル密度, そして $\Delta\omega$
は銀核のふたつの同位体の Larmor 周波数の差をそれ
ぞれあらわす。角周波数単位であらわされる二次モー
メント $\langle (\delta\omega)^2 \rangle_i (i = \alpha, \beta)$ はスカラー結合定数 A_{ki}
により式(2)であらわされる²⁴⁾。

$$\begin{aligned} \langle (\delta\omega)^2 \rangle_i &= (1/3) S(S+1) \sum_{k,l} A_{ki}^2 \\ &= (1/4) n p_j \bar{A}_j^2 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで, 銀の核スピンについて $S=1/2$ であり, n は
最近接の銀核の数である。 p_j は j -スピン ($j = \alpha, \beta$)
の存在比であり, 銀核の場合¹⁰⁹Ag および¹⁰⁷Ag のど
ちらに対しても, $p_j=0.5$ である。したがって, スピン格
子緩和速度 T_1^{-1} は, それぞれのスピンに対し,

$$T_{1\alpha}^{-1} = (n/4) (A_{\alpha\alpha}^2 + A_{\alpha\beta}^2) J(\Delta\omega) \quad (3)$$

または

$$T_{1\beta}^{-1} = (n/4) (A_{\beta\alpha}^2 + A_{\beta\beta}^2) J(\Delta\omega) \quad (4)$$

となる。

各スカラー結合定数の間には, $A_{\alpha\alpha} = (\gamma_\alpha / \gamma_\beta) A_{\alpha\beta}$
 $= (\gamma_\alpha / \gamma_\beta) A_{\beta\alpha} = (\gamma_\alpha^2 / \gamma_\beta^2) A_{\beta\beta}$ の関係(ここで γ_α
および γ_β は各スピンの磁気回転比である)が成り立つ²⁵⁾
ので, 結果として

$$T_{1\alpha}^{-1} / T_{1\beta}^{-1} = \gamma_\alpha^2 / \gamma_\beta^2 = 1.32 \quad (5)$$

が得られる²⁶⁾。この関係式は, ケミカルシフトの異方
性による緩和に対して成り立つ

$$T_1^{-1}({}^{109}\text{Ag}) / T_1^{-1}({}^{107}\text{Ag}) = \gamma^2({}^{109}\text{Ag}) / \gamma^2({}^{107}\text{Ag}) \quad (6)$$

と全く同じものである。このようにして, 実験により
得られたスピン格子緩和速度の同位体比 1.31 は Ag-Ag
間のスカラー結合の揺らぎによる第一種スカラー緩和
によって矛盾のない説明ができた。

9.39T で測定した¹⁰⁹Ag の T_1 は III 相で最も短くな
り, 160ms となった。I 相, III 相ともに構造が複雑で
あるため, 最近接数を決めるのは簡単ではないが, 仮
に $n=4$ の場合を選んで式(4)を使って計算すると,
スカラー結合の強さ $A_{\beta\alpha}$ は少なくとも 10krad/s 以上
の大きさにならねばならないことがわかる。この値は,
周波数単位であらわすと, 1.6kHz であり, Ag-Ag ス
カラー結合の文献値 30~50Hz²⁷⁾ にくらべ, 非常に大き
な値が得られた。スカラー結合の大きさは, 核間距離
に大きく依存し, 距離が短い程大きくなるので, この
場合の銀イオンの結合距離は文献の場合と比較してか
なり短いと思われる。

Ag_9GaSe_6 について¹⁰⁹Ag 及び¹⁰⁷Ag NMR の T_1 を決定
している緩和機構が⁵ Ag-Ag 間のスカラー結合の揺ら
ぎによる第一種スカラー緩和であり, 同時にその活性
化エネルギーが $E_a(\text{Ag NMR}, T_1) = 0.12\text{eV}$ であること
から, この活性化エネルギーは, 銀イオン間の結合の生
成または消滅に必要なエネルギーに対応すると言える。

6. F まとめ

これまでの報告例では, 多くの銀イオン導電体の実
験結果が $E_a(\text{Ag NMR}, T_1) < E_a(\sigma)$ となる理由とし
て, Ag NMR の測定周波数が⁵ σ の測定に比べ数桁大
きいことが原因であるとされてきた^{20,21)}。しかし,

Ag₃GaSe₆の場合、実験結果について式(7)の様な関係が成り立つことから、

$$E_a(\text{Ag NMR}, T_1) < E_a(\sigma) = E_a(\text{Ga NMR}, T_1) \quad (7)$$

$$0.12\text{eV} < 0.25\text{eV} = 0.26\text{eV}$$

$$\sim 15\text{MHz} \quad \sim 1\text{Hz} \quad \sim 100\text{MHz}$$

従来とは異なった解釈が必要である。そこで、 $E_a(\text{Ga NMR}, T_1) = E_a(\sigma)$ が銀イオンの並進運動の活性化エネルギーを与えているのに対し、 $E_a(\text{Ag NMR}, T_1)$ は別の活性化エネルギーを与えているからであると考えた。また、Agの緩和時間、 T_1 は、従来の報告例にあるケミカルシフトの異方性による緩和ではなく、銀イオン間のスカラー結合の生成消滅による緩和であるとして説明できた。このことから、 $E_a(\text{Ag NMR}, T_1)$ は銀イオン間のスカラー結合の生成または消滅の活性化エネルギーを与えている可能性が高い。

6. G 残された問題点

Ag NMRの T_1 の最小値から見積もった銀イオン間のスカラー結合の大きさ1.6kHzが、文献値30~50Hzにくらべて非常に大きな値であるが、この値の妥当性は、詳細に検討する必要がある。Ag NMRの T_1 については、矛盾のない説明ができたが、Ag NMRの T_2 については、過去の報告例と同じく、適切な解釈ができなかったので、妥当なモデルを見つける必要がある。測定手段による活性化エネルギーのちがいは、Ag₃GaSe₆と同様の構造をもつ銅イオン導電体と比較することにより、より詳細な解析が期待できる。

References

1) H. Huber, M. Mali, J. Roos and D. Brinkmann, Phys. Rev. B37 (1988) 1441.
 2) S. H. Chung, K. R. Jeffrey, J. R. Stevens and L. Börjesson, Phys. Rev. B41 (1990) 6154.

3) H. Looser, D. Brinkmann, M. Mali and J. Roos, Solid State Ionics 5 (1981) 485.
 4) H. Wada and M. Onoda, J. Less-Common Metals 175 (1991) 209.
 5) H. Wada, J. Alloys Compounds 178 (1992) 315.
 6) F. Boucher, M. Evain and R. Brec, J. Solid State Chem. 100 (1992) 341.
 7) J. -P. Deloume and R. Faure, J. Solid State Chem. 36 (1981) 112.
 8) J. -P. Deloume, R. Faure, H. Loiseau and M. Roubin, Acta Cryst. B34 (1978) 3189.
 9) M. Onoda, H. Wada, K. Yukino and M. Ishii, Solid State Ionics 79 (1995) 75.
 10) J. H. Davis, K. R. Jeffrey, M. Bloom, M. I. Valic and T. P. Higgs, Chem. Phys. Lett. 42 (1976) 390.
 11) G. C. Levy and I. R. Peat, J. Magn. Resonance 18 (1975) 500.
 12) G. G. McDonald and J. S. Leigh, Jr, J. Magn. Resonance 9 (1973) 358.
 13) S. Meiboom and D. Gill, Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 688.
 14) B. C. Gerstein and C. R. Dybowski, "Transient Techniques in NMR of Solids", Academic Press London (1985).
 15) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Heidelberg (1990).
 16) K. D. Becker E. von Goldammer, Chem. Phys. 48 (1980) 193.
 17) M. Villa, G. Chiodelli, A. Magistris and G. Licheri, J. Chem. Phys. 85 (1986) 2392.
 18) A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, London (1961).
 19) T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York and London (1971).
 20) K. Funke, Z. Phys. Chem. Neue Folge 154 (1987) 251.
 21) K. Funke, Solid State Ionics 28-30 (1988) 100.
 22) M. Tansho et al. to be published.
 23) M. Villa and A. Avogadro, Phys. Stat. Sol. (b) 75 (1976) 179.
 24) Y. Furukawa and H. Kiriyama, Chem. Phys. Letters 93 (1982) 617.
 25) N. Bloembergen and T. J. Rowland, Phys. Rev. 97 (1955) 1679.
 26) M. Tansho, H. Wada, M. Ishii and Y. Onoda, Solid State Ionics 86-88 (1996) 155.
 27) S. S. D. Brown et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 53 (1986).

第7章 遷移金属硫化物の構造相転移ならびに電磁氣的性質に関する研究

7. 1 CuSe の構造相転移と準安定相

7. 1. 1 はじめに

CuSe (Klockmannite) は393K 以上で六方晶であり, CuS (covellite) と同型であると考えられる。冷却と共に393K から323K の間では斜方晶, 323K 以下で再び六方晶となる。^{1,2)} 高温の六方晶の結晶構造は, Cu と Se とが互いに三角配位した CuSe 層と, 分子的な Se-Se 対の上下に Cu が反プリズ的に配位した Cu₂Se₂ 層とが, c 軸方向に交互に積層していると考えられる。^{3-7),*} 393K 以下の斜方晶は, これらの層が相互に反対向きにシフトすることにより実現され, 55K における CuS の六方晶/斜方晶の構造相転移と同様と考えられる。⁹⁾ 323K 以下の六方晶では, 高温相の六方晶の格子定数 $a_h \times c_h$ に対して, $a_h \sqrt{13} \times c_h$ の単位格子をとる。しかしながら, その超格子反射は極めて弱く十分な結晶構造解析はなされていないが, Cu または Se イオンの一部が正規の位置から若干シフトして, それが統計的に分布する結晶構造と考えられている。¹⁰⁾ 本節では, CuSe の構造相転移を調べる目的で, 粉末 X 線回折図形を297K から420K の間で測定した結果, およびこれまで報告されていない準安定単斜相の存在ならびにその指数付け等を報告する。¹¹⁾

7. 1. 2 実験方法

試料の作製方法は, 7.2 節に記載した方法と同様である。粉末 X 線回折計は, X 線源として線焦点の CuK α を用い, パイロリティック グラファイト(002) の湾曲モノクロメータならびにガスフロー型のクライオスタットを使用した。試料ホルダーは, 図7.1 に示した形状のアルミニウム製のものを用い, 試料表面は, アルミ箔を被せて温度の均一性を保つようにした。試料まわりの雰囲気は真空である。120K に立方晶/正方晶の構造相転移を持つ BaTiO₃ を参照試料として用いて試験した結果, 回折に寄与する試料表面の温度誤差は ± 3 K 以内と見積った。熱電対は試料内部に埋め込まれているにもかかわらず, アルミ箔を試料に被せないで, 転移温度は見かけ上100K 程度高めに得られる。これは, X 線回折に寄与する部分が試料の極

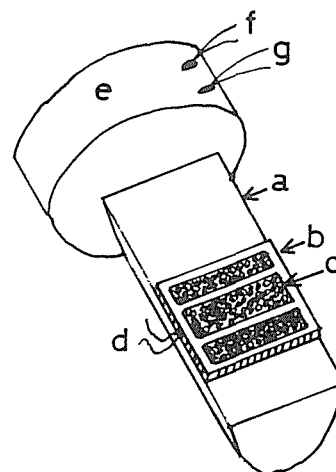


Fig. 7.1 Schematic illustration of specimen holder for X-ray powder diffraction. a: Al block, b: Al frame, c: specimen, d: CA thermocouple, e: Cu block, f: heater, and g: thermometer for temperature control. The surface of specimen is covered by an Al foil.

く薄い表面に限られており, その試料表面の温度は, 熱放射のために試料内部に較べ100K 程度低くなることを示している。アルミ箔は試料表面の温度の均一性をよく改善したが, 反射強度はアルミ箔の吸収により一桁程度弱くなった。

7. 1. 3 CuSe の構造相転移

合成したままの CuSe (Klockmannite) の粉末 X 線回折図形の主反射は, 六方晶の基本格子 ($a_h=3.9444$ (17) Å, $c_h=17.265$ (7) Å) により指数付けされるが, $2\theta=25^\circ$ 付近に極めて弱い超格子反射が観測され, 真の単位格子は $A=a_h \sqrt{13}$, $C=c_h$ となる (図7.2 A)。この試料をメノウ乳鉢でよくすり潰すと, 超格子反射の数および強度はともに著しく増大する (図7.2 B)。同時に, 001 以外の主反射の強度は三分の一程度減少する。即ち, 超格子反射に寄与する試料の割合が増大することを示している。これらの超格子に基づく指数付けについては後に述べる。

* CuSe の高温型六方晶相ならびに斜方晶相については, S. Stølen 等によって最近結晶構造解析が行なわれた。⁹⁾

この超格子反射を顕著に示す試料を用いて、温度可変粉末X線回折実験を行なった。図7.3に299Kから407Kまでの粉末X線回折図形の変化を示す。六方晶の基本格子による反射は323Kで突然変化して、この温度以上で斜方晶(325Kにおいて $a = 3.9472(12) \text{ \AA}$ $b = 6.9601(44) \text{ \AA}$ $c = 17.244 \text{ \AA}$)で指数付けすることが出来る。しかしながら、超格子反射に変化がないことに注意する必要がある。この点については後に述べる。超格子反射は約398K以上で消失して高温型の六方晶となる(407Kにおいて $a_h = 3.9887(13) \text{ \AA}$, $c_h = 17.263(7) \text{ \AA}$)。六方晶/斜方晶の転移温度を通過するとき、六方晶の116反射は斜方晶の136および206反射に分裂する。この変化は緩慢なので、これらの反射からなるピークの形状変化を外挿して相転移温度を決めることとした。これとは対照的に323Kにおける相転移は顕著な変化を示す。

図7.4に格子定数ならびに格子体積の温度変化を

示す。 a_h および $b/\sqrt{3}$ の温度変化において、323Kならびに398Kの相転移による変化は顕著であるのに対して、 c においてはほとんど変化が見られない。体積変化は398Kにおいて連続であるが、傾きの変化は不連続であることが注目される。323Kにおいて、 $b/\sqrt{3}$ は不連続的に a_h まで縮小するが、 a と a_h はほぼ連続的に変化している。その結果、体積は不連続的に縮小している。

高温型六方晶および低温型六方晶の a_h を比較すると、後者は前者に対して約1%減少している。これは、熱収縮では解釈できない顕著な収縮である。 a_h は、平均的にはCuSe層面内のSe-Se距離に対応すると考えられるから、低温型では高温型に較べて、面内Se-Se距離が顕著に縮小していると考えられる。格子体積の温度変化は、323Kにおいては一次転移であり、398Kでは二次転移であることを示している。

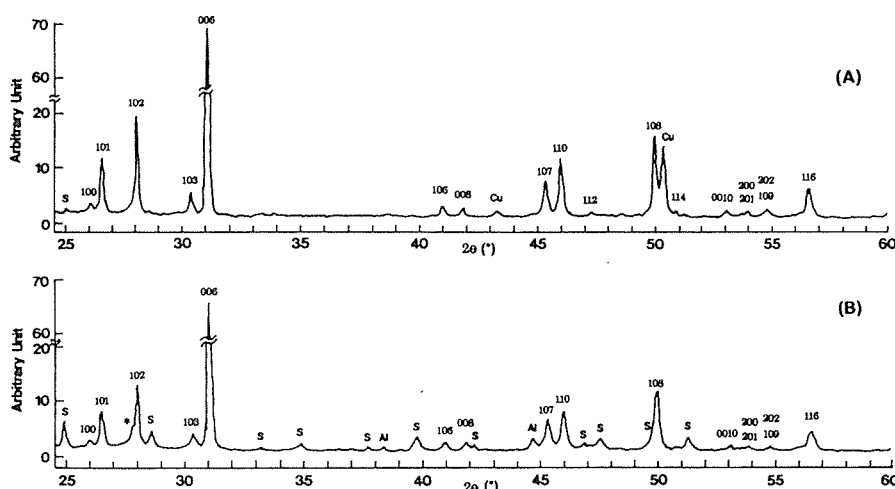


Fig. 7.2 X-ray diffraction patterns of as grown CuSe (A) and its pulverized specimen (B) at 297 K without the Al foil. The mark "s" represents superlattice reflections.

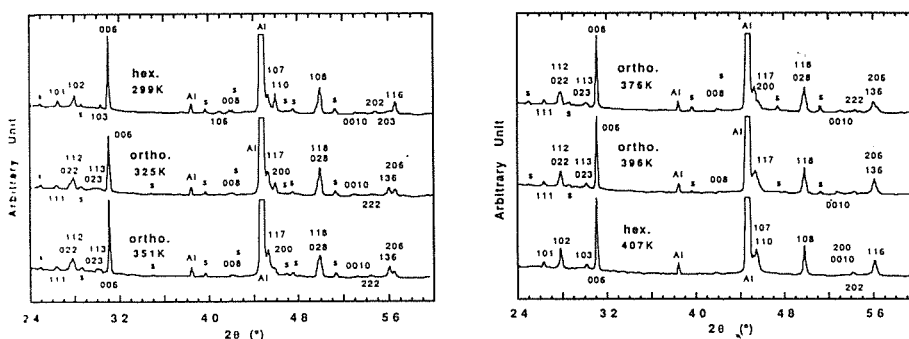


Fig. 7.3 Temperature dependence of X-ray diffraction patterns.

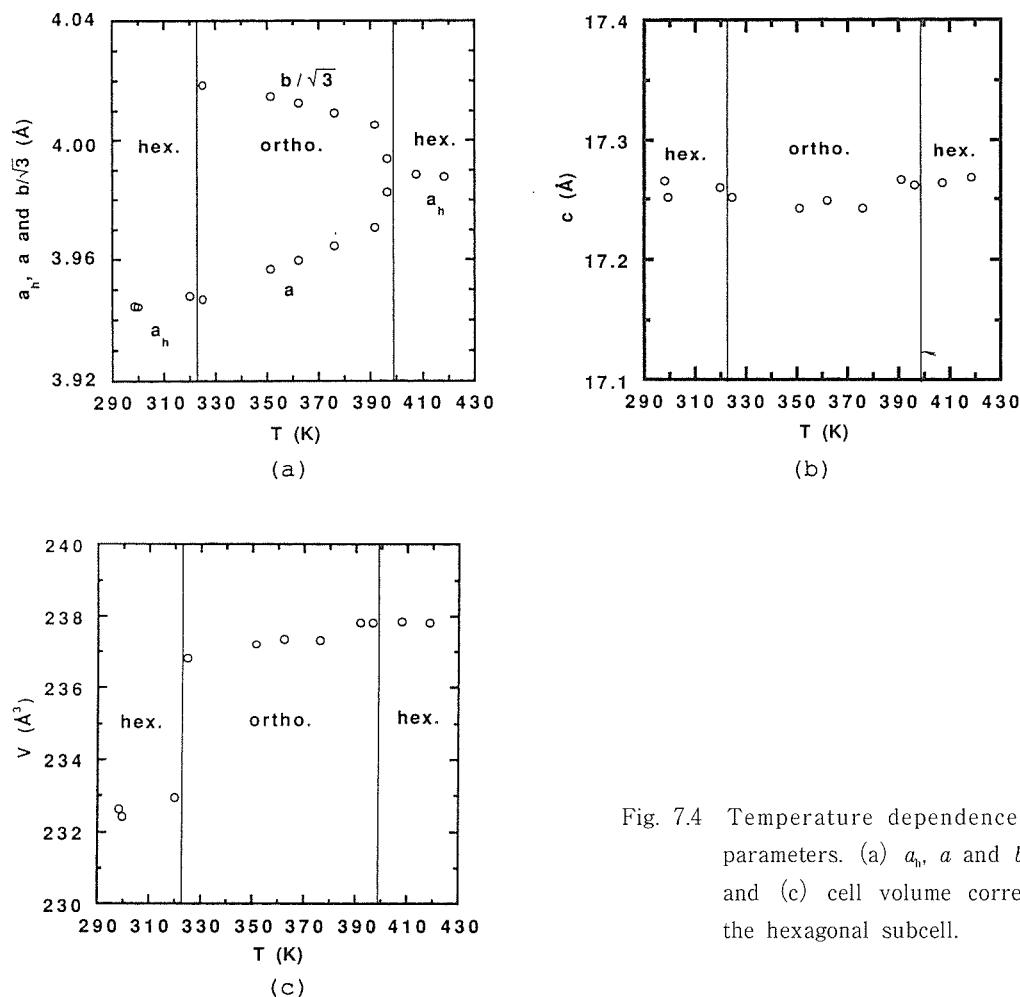


Fig. 7.4 Temperature dependence of lattice parameters. (a) a_h , a and $b/\sqrt{3}$, (b) c , and (c) cell volume corresponding to the hexagonal subcell.

7. 1. 4 CuSe の準安定相

すでに記述したように、低温型の六方晶の真の単位格子の格子定数は、 $A = a_h\sqrt{13}$ および $C = c_h$ であり、13個の基本格子を包含する。333K 以上では、超周期反射に変化はないが、主反射は六方晶から斜方晶へ変わるように見える。従って、この323K から398K までの相は、六方晶でも斜方晶でもない擬六方晶とも呼ぶべき新しい相である。高温型の六方晶を398K 以下に冷却する過程では、超格子反射は観測されず、従来の報告にある斜方晶と一致する。従って、この新しい相は昇温過程でのみ出現するので準安定相といえる。

この準安定相のすべての反射を単斜晶格子(擬六方晶格子)で指数付けを行なった。低温型六方晶の真の格子に対する指数付けとあわせて表 7.1 に示す。333K における格子定数は、 $A = 14.477(9) \text{ \AA} \approx a_h\sqrt{13}$, $B = 17.217(7) \text{ \AA} = c_h$, $C = 14.360(7) \text{ \AA} \approx a_h\sqrt{13}$, $\beta = 120.75(4)^\circ$ であり、低温型六方晶の真の単位格子

の格子定数は、297K において $A = 14.218(2) \text{ \AA}$, $C = 17.242(3) \text{ \AA}$ である。

準安定相が昇温過程でのみ出現することは、昇温の際に相転移に伴うエネルギー障壁が、降温の際のそれに較べて大きいことを示している。低温型の六方晶において CuSe 層の Cu または Se は、それらの正規位置から格子間隙位置の方向に僅かにシフトしていることが、構造解析のデータから示唆されている。¹⁰⁾ 十分強い超格子反射を持つ試料による解析結果ではないので断定は出来ない。しかしながら、今その観点から考察すれば、ひとたび低温でシフトした Cu 又は Se は、高温型六方晶まで昇温されて初めて正規の位置に復帰することが出来るといえる。最初にふれたように、室温においてメカノケミカルな効果で原子の再配列を促すことが可能であり、この効果を利用して超格子反射の強度を高め、CuSe のより精度の高い結晶構造解析を行なうことは、次の課題のひとつと考える。

Table 7.1 Indexing of Superlattice

Monoclinic						Hexagonal					
h	k	l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs} **	h	k	l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs} **
0	2	0	8.6087	8.665	<1	0	0	2	8.6210	8.623	1
0	4	0	4.3044	4.288	1	0	0	4	4.3105	4.288	<1
2	0	2*	3.5639	3.559	7	2	2	0*	3.5544	3.559	7
						1	3	0	3.4150 [~]	3.420	2
-4	1	3	3.4118	3.411	1						
3	1	1	3.3701	3.373	7	1	3	1	3.3499	3.348	11
-1	1	4	3.3664	3.373							
-4	2	3	3.2270	3.224	6				-	3.195	3
3	2	1	3.1916	3.190	20	1	3	2	3.1749	3.179	18
-1	2	4	3.1885								
-2	5	1*	3.1095								
-1	5	2*	3.1048	3.113	5						
1	5	1*	3.1006			1	1	5*	3.1026	3.113	4
-4	3	3	2.9762	2.976	4						
3	3	1	2.9484	2.947	2	1	3	3	2.9358	2.938	4
-1	3	4	2.9459								
0	6	0	2.8696	2.873	100	0	0	6	2.8737	2.877	100
1	0	4*	2.6906	2.6924	<1	4	1	0*	2.6869	2.6845	<1
1	2	4*	2.5681	2.5652	2	4	1	2*	2.5652	2.5688	1
3	0	3*	2.3759	2.3811	1	3	3	0*	2.3696	2.3720	<1
0	3	5*	2.2675	2.2658	4	5	0	3*	2.2635	2.2631	4
3	6	1	2.2026	2.1996	1	1	3	6	2.1988	2.1990	2
0	8	0	2.1522	2.1495	1	0	0	8	2.1553	2.1544	2
0	4	5*	2.1413	2.1373	2	5	0	4*	2.1382	2.1397	1
3	7	1	2.0001	2.0003	17	1	3	7	1.9977	1.9969	9
2	0	5	1.9743	1.9755	3	5	2	0	1.9716	1.9714	11
0	3	6*	1.9364	1.9337	1	6	0	3*	1.9326	1.9357	1
3	3	4*	1.9126	1.9126	3	4	3	3*	1.9093	1.9088	3
-5	3	7	1.8882	1.8883	1						
3	6	3*	1.8301	1.8295		3	3	6*	1.8282	1.8295	3
-1	8	4	1.8234	1.8244	14						
3	8	1	1.8240	1.8244		1	3	8	1.8226	1.8227	17
						5	2	4	1.7930	1.7926	<1
4	0	4*	1.7820	1.7779	4	4	4	0*	1.7772	1.7769	4
0	10	0	1.7217	1.7219	<1	0	0	10	1.7242	1.7240	1
						2	6	1	1.6992	1.6996	<1
6	2	2	1.6850	1.6838	1	2	6	2	1.6749	1.6738	1
-2	2	8	1.6832								
						2	6	3	1.6368	1.6381	1
-7	6	2	1.6418	1.6408	7						
-5	6	7	1.6405								
2	6	5	1.6265	1.6274	3	5	2	6	1.6258	1.6248	6

The Indexing of d spacings of a monoclinic superlattice (pseudo-hexagonal) at 333 K and that of a hexagonal superlattice at 297 K are shown. Superlattice reflections are marked by *. The lattice parameters are described in the Text.

** No correction for absorption nor preferred orientation were made.

7. 2 CuS_{1-x}Se_xの構造相転移と陰イオン分布

7. 2. 1 はじめに

複合タンタル硫化物に関する以前の研究グループにおいてCuS(covelite)の電磁氣的性質を研究した。その過程においてCuSならびにCuSeの六方晶/斜方晶の構造相転移に興味を持ち、CuS_{1-x}Se_x(0 ≤ x ≤ 1)の構造相転移温度の組成依存性を粉末X線回折法により調べた。その予備的な結果は上記研究グループの研究報告書に一部記載している。また、同じ系についての石井等の赤外・ラマン分光法による研究¹²⁾により、構造相転移温度付近で格子振動の特定のモードがソフト化すること、ならびに陰イオン分布の組成依存性等を明らかにされ、その結果は同研究報告書に記載されている。本研究は、その後にCuS_{1-x}Se_xの構造相転移温度を粉末X線回折法により正確に求め、相転移温度の組成依存性と陰イオン分布の組成依存性との相関を明らかにしようとした。¹³⁾

前節でCuS(CuSe)の結晶構造について簡単に述べたが、この節で問題とする構造相転移は、*c*軸方向に交互に積層するCuS層とCu₂S₂層とが*c*面内において僅かに互いにずれることにより生じる六方晶(P6₃/mmc)/斜方晶(Cmcm)の相転移である。⁸⁾ CuS層ならびにCu₂S₂層のイオンをそれぞれCu1, S1(CuSeの場合はSe1)ならびにCu2, S2(Se2)と呼ぶことにする。CuSの相転移温度は55K、^{8,14)} CuSeのそれは398Kである。

7. 2. 2 実験方法

試料は元素を組成比で混合し、石英管に真空封入し、300℃で約10日程度反応させ合成した。いくつかの試料については、CuSとCuSeを出発物質として合成した。粉末X線回折の測定方法は7.1と同様であるが、室温以下の温度測定には、Au-0.07%Fe/クロメル熱電対を使用した。相転移温度は、格子定数の温度依存性、ならびに116反射(六方晶)または206及び136反射(斜方晶)の半値中の温度依存性から決定した。相転移温度の測定精度は±5K以内である。

7. 2. 3 格子定数の温度依存性

CuS_{1-x}Se_x(0 ≤ x ≤ 1)の各組成に対する格子定数ならびに格子体積の温度変化を図7.5に示す。格子体積は六方晶格子に対応する体積で表わしている(図7.5c)。*a*と*b*/√3の分裂が見れるように、すべての*x*に対して六方晶/斜方晶転移が存在する。転移温度以下で温度の減少と共に*a*と*b*/√3の分裂は連続的に

増大する(図7.5a)。それとは対照的に、*c_h*(又は*c*)および格子体積の温度変化には、相転移温度(図中白抜き矢印で示す)においてほとんど変化は見られない(図7.5b, 5c)。これらの格子定数の温度依存性から六方晶/斜方晶の相転移は2次の相転移と考えられる。一方、図中(7.5a, 5c)の黒塗矢印で示した不連続な変化は、CuSeの別の1次の相転移によるもので、既に前節で述べた。

更にこの図から、CuS_{1-x}Se_xは、297Kにおいて三つの相が存在することがわかる。即ち、*x*=0から*x*=3/6の間ではCuSと同型の六方晶相、*x*=4/6から5/6では斜方晶相、*x*=6/6は*a_h*√13 × *a_h*√13 × *c_h*の超格子を伴う六方晶相である。

次に、六方晶相における*c_h*/*a_h*の組成依存性を見ると(図7.6)、*x*の増大と共に必ずしも単純な変化ではない。この図で*x*=0から*x*=3/6では297Kにおける値を採用し、*x* ≥ 4/6では相転移温度直上における値を選んである(熱膨張による格子定数の変化は、組成変化に較べて無視できるほど小さい)。図に見られるように*c_h*/*a_h*は*x*<0.6以下で*x*の増大と共に増大し、その後*x*>0.6では減少している。これは、SeがS2位置を優先占有することによるものであり、以下にその点について述べる。

CuS_{1-x}Se_xは層状構造であり、陰イオンにはS1とS2の2種類の結晶学的位置がある。それぞれの位置の配位の仕方の相違からSをSeで置換していく場合、*c_h*/*a_h*はS1位置での優先置換の際には減少し、S2位置では逆に増大すると予測される。即ち、*a_h*/*a_h*の組成依存性は、*x*=0から*x*=0.6の間ではSeがS2位置を優先占有し、その後*x*>0.6ではSeが残ったS1位置を占めていくことを表わしている。この結果は、ラマン分光の研究¹¹⁾で得られた結果と良く一致している。

SeのS2位置への優先占有の結果、格子体積は*x*と共に異方的に膨張するにもかかわらず、格子体積はヴェガード則に従い、*x*と共に直線的に増大することも注目される(図7.6の挿入図)。これは、格子に亘って平均してみると、*x*の全領域においてSとSeは一定の体積を持つことを意味すると考えられる。

7. 2. 4 相転移温度と陰イオン分布との相関

相転移温度*T_i*は、*x*=0の55Kから*x*=4/6の361Kまで、*x*と共に増大した後*x*>4/6では飽和する傾向にあり、*x*=1で398Kとなる(図7.7の挿入図)。この相転移温度の組成依存性は、陰イオンの優先占有と相関があるように見える。それを見るため

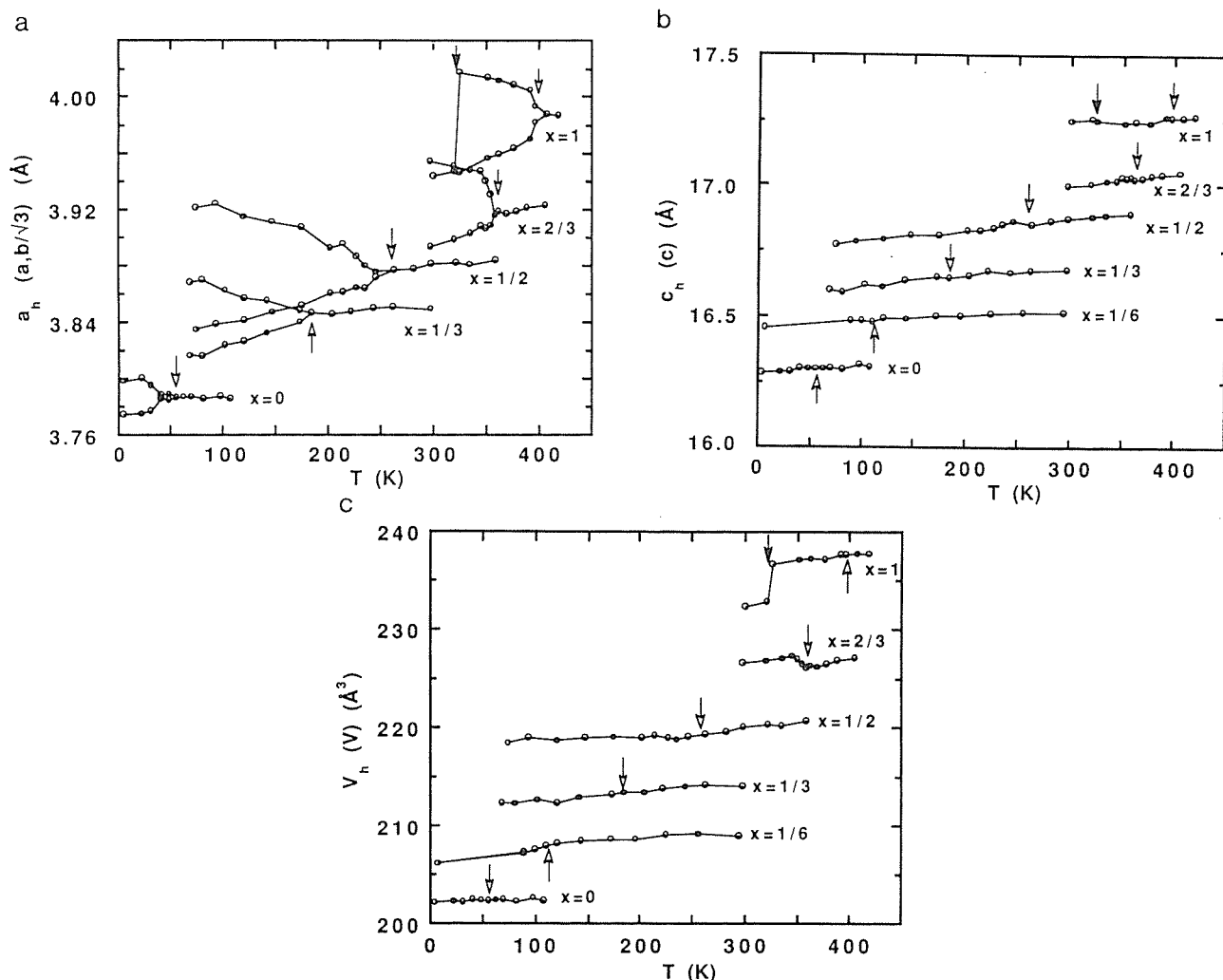


Fig. 7.5 Temperature dependence of lattice parameters in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). (a), (b), and (c) show a_h (a and $b/3$), c_h (c) and V_h ($V/2$), respectively. Open arrows show the hexagonal/orthorhombic transition temperature. A solid arrows shows another transition temperature at 323K for CuSe.

に、横軸をS2位置へのSeの占有率 α で表わしたものが図7.7である。占有率 α は、各組成に対してラマン分光法により決定された陰イオン分布の値を用いた。¹²⁾ 図の破線は、最小二乗法により求めた2次曲線であり、次のように表わされる。

$T_i = 404.8\alpha^2 + 131 \times 2\alpha(1-\alpha) + 56.7(1-\alpha)^2$,
 ここで α^2 , $2\alpha(1-\alpha)$ および $(1-\alpha)^2$ は、それぞれ Cu_2S_2 層におけるSe-Se, Se-SおよびS-S対の存在確率を表わしている。但し、SeはS2位置にランダムに占有すると仮定した。この式の意味するところは、SeがS2位置を完全に占有した場合($\alpha = 1$)の相転移温度は405Kであり、S-S対のみしか存在しない場合($\alpha = 0$)では相転移温度は57Kになるということである。第2項は、S-Se対の相転移温度に対する寄与の程度を表わしている。相転移温度の組成依存性は、S-S, S-Se及びSe-Se対のそれぞれの寄与の和として

表わされるのであり、このことは、 $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ の相転移温度が Cu_2S_2 層の陰イオン対の結合特性に関連づけられることを示唆している。

7. 2. 5 相転移の動因について

六方晶から斜方晶への相転移は、斜方晶の b 軸方向へのCuS層と Cu_2S_2 層との間の相対的なシフトによって生じる。これらの層の b 軸方向のずれ振動に対応する格子振動の振動数が、相転移温度付近で極小となる、即ち、この六方晶/斜方晶の相転移が、特定のモードの格子振動のソフト化によって生じている可能性を、以前に我々はラマン分光実験によって示した。¹²⁾ CuSの相転移に関して、Cu1とCu2の間の金属間結合の形成が、斜方晶へ相転移する動因であると示唆する報告がある。⁸⁾ 一方、CuS層と Cu_2S_2 層とのずれをもたらす動因を層間の硫黄イオンのファン・デル・ワー

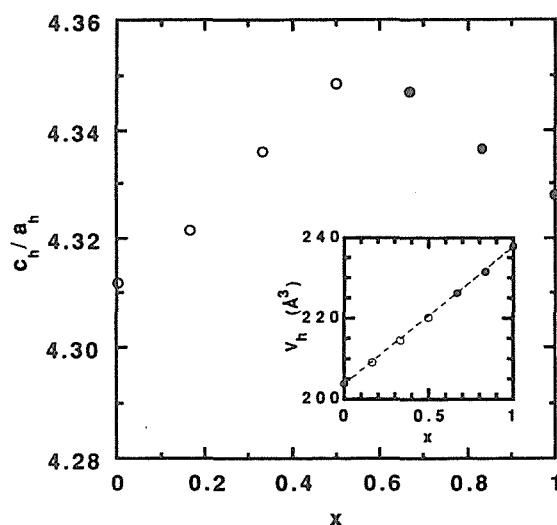


Fig. 7.6 Composition dependence of high-temperature hexagonal c_h/a_h in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) and that of hexagonal cell volume (inset). Data marked by open circles were taken at 298K and those by solid circles were taken just above transition temperatures which are 358, 404, and 407K for $x=2/3$, $5/6$, and 1, respectively.

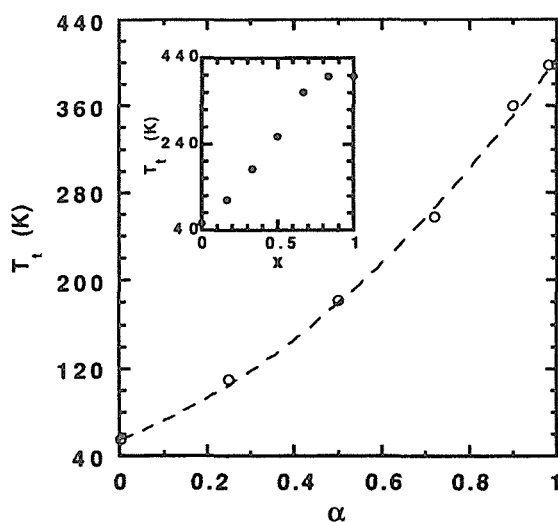


Fig. 7.7 Hexagonal/orthorhombic transition temperature versus occupancy of Se at S2 sites. A dotted line is fitted to a quadratic equation by the least-squares method. The inset shows the composition dependence of transition temperature.

ルス力の結合に求める理論的な報告もある。¹⁵⁾ 本研究の結果は、S2位置をSeがSを置換すると相転移温度は顕著に上昇するが、S1位置をSeがSを置換する場合にはそれほど上昇しないということであった。即ち、S2位置へのSeによる置換が相転移の動因とどのような連関があるのか、以下に若干の可能性を指摘する。

1) S1位置のSとS2位置のSeとの間のファン・デル・ワールス力と、S1位置のSとS2位置のSとの間のそれとを比較した場合、前者が大きいとすれば六方晶の不安定さが増大して、相転移温度は高くなるであろう。しかしながら、この仮定は必ずしも自明ではない。

2) Se-Se対の結合力は、S-S対のそれに較べて弱いと言える。そのことは陰イオン対間の伸縮の結合力をラマン振動数から求めた結果から示すことができる。陰イオン対間の結合力が弱くなることで Cu_2S_2 層とCuS層とのずれが生じやすくなる、その結果として、相転移温度が上昇すると考えることができるかもしれない。

3) CuSにおいて、斜方晶のS-S対の8Kにおける結合距離(2.03(2) Å)は、六方晶のS-S対の295Kにおける結合距離(2.071(4) Å)⁹⁾に較べて約2%短い。この収縮は、膨張率に較べてかなり大きいと考えられる。CuSの静水圧(33kbar)の下で行なわれた構造解析によれば、S2-S2距離が減少するとその反面Cu2-S1距離が増大すると報告されている。¹⁶⁾ 温度を下降させたときに、S2-S2距離の縮小とCu2-S1距離の増大が生じれば、層間の結合力が弱まり、斜方晶が安定化するであろう。しかしながら、最近行なわれたCuSeの高温型六方晶及び斜方晶の構造解析⁹⁾によれば、Se-Se対の結合距離は、顕著には変化しないと報告されている。

4) Cu1とCu2の間の金属結合の形成により、CuSの斜方晶が安定化する考えは、本研究の結果との連関が見当たらないし、CuSeとの比較で考察すると矛盾がある。即ち、CuSeの格子定数は、CuSのそれに較べてかなり大きい。従って、CuSeにおけるCu2-Cu1距離は、CuSの当該距離より大きく金属結合は弱まるはずであり、CuSeの相転移温度はCuSのそれより低くならなければならないはずであるが、事実はこちらと反対である。

以上のように、本実験の結果をよく説明できる六方晶/斜方晶の構造相転移の機構の解明は、将来の興味深い問題である。

7. 3 BaTa₂S₅の電磁氣的性質と結晶構造との相関

7. 3. 1 はじめに

複合タンタル硫化物の研究報告書において、新物質として報告されたBaTa₂S₅¹⁷⁾が3.1Kに転移点を持つ超伝導体であることを報告した。その後、この物質の超伝導や常伝導の性質が、合成方法により2種類あることが判明し、その相違の原因が何であるかを明らかにする目的で、電子線回折等の研究を併せて行なった。超伝導のデータにおいて、前報告書と若干の重複があるが、あらためてこの物質の電磁氣的性質と結晶構造について報告する。¹⁸⁾

BaTa₂S₅は六方晶であり、その基本格子($a=3.326 \text{ \AA}$, $c=25.21 \text{ \AA}$)に対して、 $a\sqrt{28} \times a\sqrt{28} \times nc$ の大きな超格子(n は10から20の未定の値)をとる複雑な構造で、構造解析は行なわれていない。

7. 3. 2 実験方法

異なる格子定数や結晶性を示すいくつかの試料を作製した。出発物質は、BaCO₃とTa₂O₅をBa/(Ba+Ta)=0.33に混合したものである。混合物をいくつかの方法で硫化した。即ち、a)CS₂/N₂雰囲気中、700℃で1日、900℃で3日間保持した後、毎分100℃の速度で冷却したもの(試料A)、b)同じ雰囲気、750℃で3日保持した後、石英管に真空封入し900℃で3日間加熱、その後水中に急冷したもの(試料B)、c)同じ雰囲気、それぞれ600、700、900℃に1日保持した後、石英管に真空封入し900℃で3日間加熱、その後徐冷したもの(試料C)の3種類の試料である。

試料AのCuK α の粉末X線回折図には、BaTa₂S₅の反射以外に、BaTaS₃の100及び110の弱い反射ならびに $2\theta=31.9^\circ$ に未知の反射が観測された。試料B及びCの場合には、極く僅かにBaTaS₃の混入が認められた。粉末X線回折図は、試料により強い001の優先配向が見られたので、配向の程度を ϵ -走査法¹⁹⁾により見積った。試料Aについての電子顕微鏡を用いた電子線回折によれば、不純物としてBaTaS₃に加えて、TaS₂も混入していた。BaTa₂S₅の硫黄含量を、硫化する前後の重量の差を測定することにより分析した。この場合、焼成中にBaやTaが蒸発しないことが前提であるが、その点は既に確認されている。¹⁷⁾

電気抵抗、磁気抵抗およびホール係数の測定は、直流4端子法で行なった。試料は、AおよびBの試料粉末を圧縮し、真空の石英管中で950℃および900℃でそれぞれ3日間焼成後、厚さ約0.2mm、幅1.5~2mm、長さ8~10mmに成型したものをを用いた。電氣的測定

の際の温度(1.6K~300K)は、カーボングラスセンサーにより測定した。超伝導反磁性はLCRメーターによる交流帯磁率法により、また温度はGeセンサーを用いて測定した。超伝導反磁性磁化の大きさの参照試料として99.999%のPb粉体を使用した。常伝導状態の帯磁率は、SQUIDマグネトメータおよびファラデー型の磁気天秤により測定した。前者の較正試料としてCu、後者の較正試料としてAuとSiを用いた。

以前報告したBaTa₂S₅の77K~273Kの帯磁率は、¹⁷⁾本節の値に較べて一桁大きい。これは、磁気天秤の磁石からの漏洩磁場が電気天秤に無視できない影響を与えていたためで、本節の値が正しい。¹⁸⁾

7. 3. 3 実験結果

7. 3. 3. 1 超伝導の性質

試料Aの電気抵抗は、約3.3Kで下がり始め3.07K以下でゼロとなるが、試料Cのそれは、約3.0Kで下がり始め2.82Kでゼロとなる(図7.8)。超伝導転移点(T_c)直上の電気抵抗の1/2の値の温度を T_c^* とすれば、AとCでそれぞれ3.14Kおよび2.88Kである。また、Cの常伝導の電気抵抗は、Aのその約3倍大きい。

AおよびCの交流帯磁率を図7.9に示す。Pbのそれも併せて示した。Bの交流帯磁率の温度依存性はCとほぼ重なるので図から省いた。帯磁率の降下は、Aで3.08KおよびCで2.82Kでそれぞれ始まり、ここでも T_c が両者で異なる。また、Pbが理想的な超伝導磁化を示していると仮定して、AとCの超伝導体積比を見積ると、それぞれ約65%および38%である。BのそれはCとまったく同じである。

上述の超伝導的性質から、Aに属するものとC(B)に属するものとの2種類に区別される超伝導体が、BaTa₂S₅にあると推定される。次に常伝導的性質からこの点を検討する。

7. 3. 3. 2 常伝導の性質

AとCの電気抵抗の温度依存性はいずれも金属的である(図7.10)。Cの297Kにおける値は、Aのその1.7倍であり、Cの5Kにおける値、即ちCの残留抵抗はAの残留抵抗の3.3倍である。また、Aの電気抵抗は、70K以下で温度に対する勾配が約13%程度大きくなっている。

AとCのホール係数は、全温度領域で共に正であり(図7.11)、BaTa₂S₅の伝導は正孔によるものと考えられる。Aのホール係数は、およそ70K以下で降温と共に

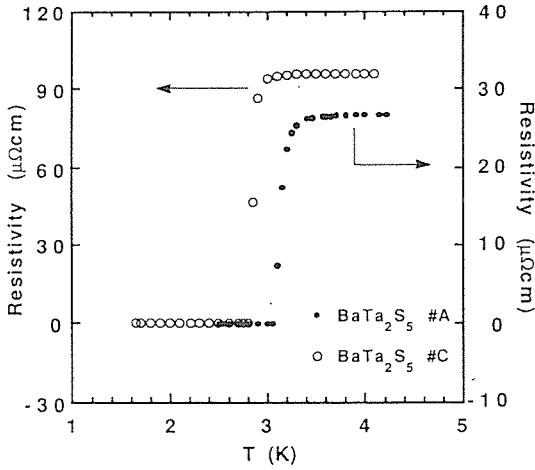


Fig. 7.8 Superconducting transition in resistivity for BaTa₂S₅.

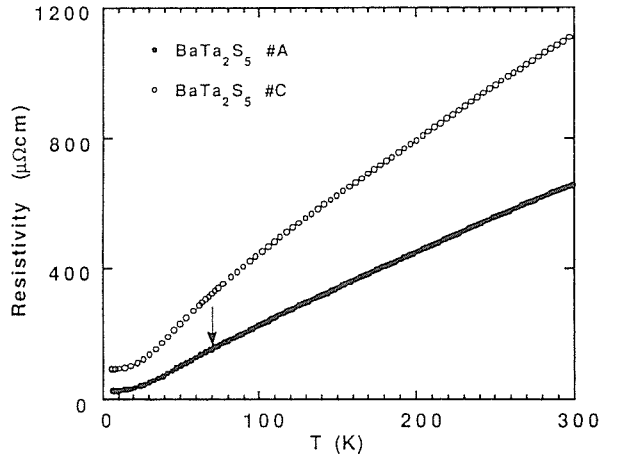


Fig. 7.10 Electrical resistivity of BaTa₂S₅ in the normal state. The temperature derivative of resistivity for A changes slightly at the temperature marked by arrow.

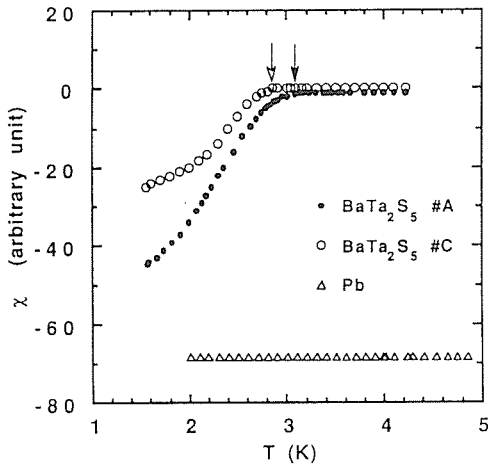


Fig. 7.9 Superconducting transition in ac magnetic susceptibility for BaTa₂S₅.

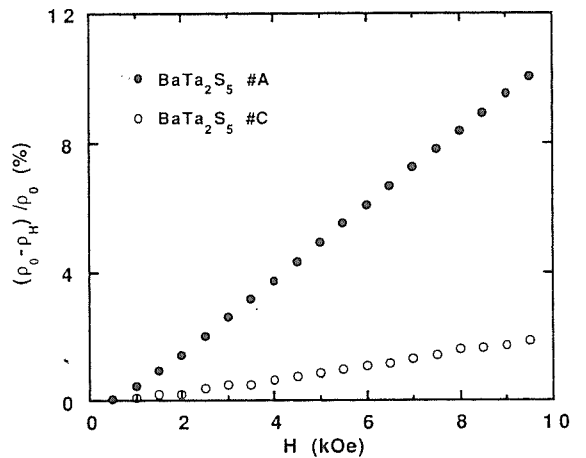


Fig. 7.11 Field dependence of magnetoresistance for BaTa₂S₅ at 5K.

に顕著な立ち上がりを示す。また、その温度付近に小さなピークが観測される(図中矢印)。一方、Cのホール係数は、70K以下の立ち上がりは顕著ではなく、またピークも観測されない。室温におけるAの正孔密度ならびにホール移動度は、 3.9×10^{21} (基本格子当たり0.93個)及び $2.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、Cのそれらは 6.4×10^{21} (基本格子当たり1.5個)及び $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。

5KにおけるAの磁気抵抗は、9.5kOeで約10%であり、Cのそれに較べると5.3倍大きい(図7.12)。磁場依存性は、共に直線的である。5KにおけるAの大きな磁気抵抗は、温度と共に急激に減少して30Kではおよそ2%となる。

BaTa₂S₅の3種の試料ならびに主な不純物であるBaTa₃S₃のSQUIDで測定した帯磁率が図7.13に示されている。100K以上のAとCの帯磁率はパウリ常磁性

であるが、Cの値はAのそれに較べて約2倍大きい。磁気天秤で測定した293KにおけるCの帯磁率は $0.69 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$ であって、SQUIDから得た値と良い一致を示した。100K以下のCの帯磁率は、キュリー・ワイス型の常磁性を示す($X_g = X_0 + C/(T - \theta)$, $X_0 = 0.604 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$, $C = 14.72 \times 10^{-7} \text{ Kemu/g}$, $\theta = 3.85 \text{ K}$)。キュリー定数Cから求めた有効磁気モーメントの値は、高々 $0.06 \mu_B / \text{Ta}$ であって、 $S = 1/2$ と仮定した場合の常磁性Taイオンの密度は0.1%となる。Bの低温の帯磁率は、同じくキュリー・ワイス型の常磁性であるが、20Kから80Kにかけて巾広いピークがやや重なっているように見える。これは、測定中に混入した酸素の効果と考えられる。これらと対比的に、Aの低温での帯磁率はキュリー・ワイス的な裾を持たない。更に、70Kに明瞭な山(以後、尖頭と呼ぶ)が存在

する。既に述べたようにこの温度付近では、電気抵抗やホール係数に僅かな変化が見られる。BaTa₂S₅の帯磁率は、反磁性であり、ほとんど温度に依存しない。

以上に見てきたように、BaTa₂S₅の常伝導の性質は、AとCとの2種類の性質があるように見える。次にこれらの試料の結晶構造の相違について検討する。

7. 3. 3. 3 結晶構造の特徴

BaTa₂S₅の粉末X線回折図は、CからB、更にAへと系統的な変化を示す。Cの回折図は図7.14に見られるように、極めてシャープであって $2\theta = 35^\circ$ から 60° の間のCuK α_1 とCuK α_2 の分離も明瞭である。001の優先配向のために、001の反射が強調されている。図の反射は、六方晶の基本格子($a = 3.3258(5) \text{ \AA}$, $c = 25.208(4) \text{ \AA}$)に基づいて指数付けされている。これと比較してAの回折図の反射はブロードで、 $2\theta = 60^\circ$ 以下ではCuK α_1 とCuK α_2 の分離が見られない。このAの回折図において、 $1, 0, 2m+1$ ($m = 0 \sim 5$)の強度は非常に弱いから、 $1, 0, 2m$ ($m = 0 \sim 6$)の強度は弱くはない点が注目される。001の強度はCのそれと較べて弱く、 ϵ -走査法によって、優先配向がないことを確認している。Aの基本格子($a = 3.3204(5) \text{ \AA}$, $c = 25.005(4) \text{ \AA}$)の大きさは、Cの基本格子に較べて小さい。Bの基本格子($a = 3.3203(5) \text{ \AA}$, $c = 25.083(4) \text{ \AA}$)の大きさは、Aとほぼ同じであるから、CuK α_1 とCuK α_2 の分離ならびに $1, 0, 2m+1$ や001の反射強度はCとAとの中間である。

試料Cの $a^* - b^*$ 及び $c^* - a^*$ の電子線回折図を、図7.15a及び15bにそれぞれ示す。 $a^* - b^*$ の超格子反射は、 $(a^* + 2b^*)/14 \times (-2a^* + 3b^*)/14$ の六方晶の

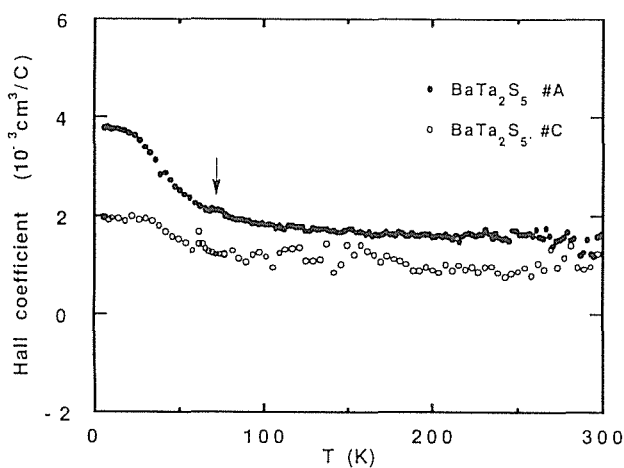


Fig. 7.12 Hall coefficient of BaTa₂S₅ in the normal state. A small peak is seen at the temperature marked by an arrow.

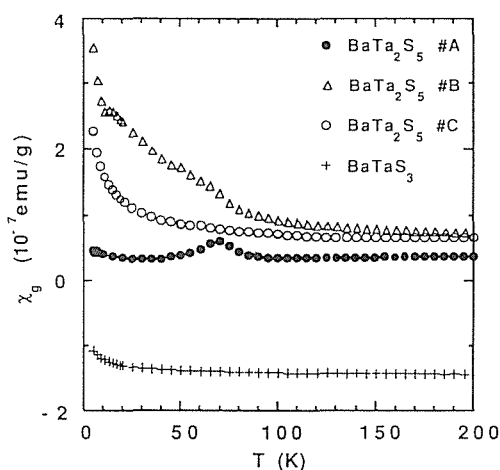


Fig. 7.13 Magnetic susceptibility of BaTa₂S₅ in the normal state measured under 10 kOe. The susceptibility of BaTaS₃ is also shown.

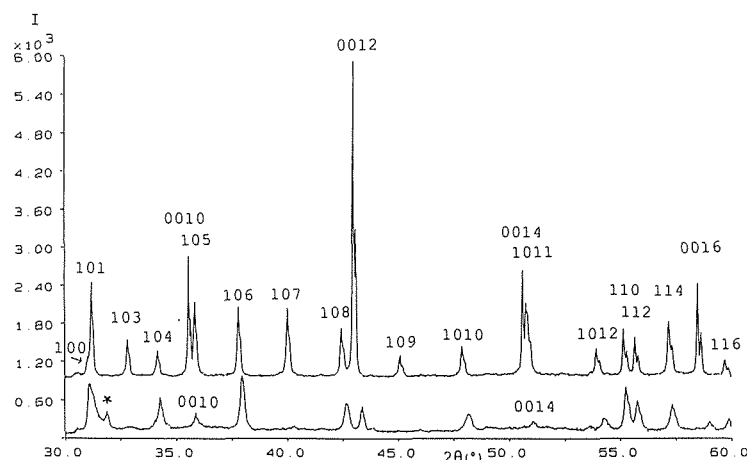


Fig. 7.14 X ray powder diffraction patterns of BaTa₂S₅. The upper pattern is for C and the lower is for A. The peak marked by * in the lower pattern is an unknown peak.

網目を形成している。 c^*-a^* の超格子反射は、 c^* 方向に $i/2, 0, j/n$ (i は奇数, n は弱い反射が連なっているため特定できない)として表わされる。これらの超格子反射は $a\sqrt{28}\times a\sqrt{28}\times nc$ の超格子を形成しており、既報の BaTa_2S_5 の超格子反射と類似のものである。一方、Aの a^*-b^* と c^*-a^* の電子線回折図はCのそれとは異なっている(図7.15c および15d)。 a^*-b^* の回折図は、ほぼ同じ強度の2種類の超格子反射から形成されている。ひとつは上記と同じものであり、もうひとつはこれを $[120]$ と $[210]$ との角度(21.8°)だけ回転すると重なり合う回折反射に対応するものであって、 $(2a^*+b^*)/14\times(-a^*+3b^*)/14$ の超格子を形成する。この超格子反射は、Cにおいても非常に弱く観測される。Aの場合にはさらにこの超格子反射に加えて、 $a^*/14\times b^*/14$ (即ち $14a\times 14b$ の超格子に対応する)の極めて弱い超格子反射の網目が観測される。

Aの c^*-a^* の回折図はCのそれとは以下の点で異なる。Aの基本格子による反射のうち $1, 0, 2m+1$

の反射は散漫にボケているか分裂しているように見えるが、 $1, 0, 2m$ の反射はシャープである。これらはAのX線回折の結果とも一致する。一方、Cの $1, 0, 2m+1$ ならびに $1, 0, 2m$ の反射は散漫にボケてはいない。 c^*-a^* の超格子反射については、AとCとで類似のように見える。

重量法による硫黄含量の分析の結果、CとAの組成はそれぞれ $\text{BaTa}_2\text{S}_{4.914}$ と $\text{BaTa}_2\text{S}_{4.903}$ であって、Aの方が若干より硫黄欠損であるがその差は小さい。

これまで述べたように、 BaTa_2S_5 は、試料に依存して2種類に区別される物理的性質や結晶学的性質を示す。これらの試料の格子定数、超格子反射ならびに物理的性質の相違を要約したものを、表7.2に示す。

7. 3. 4 考察

表に示されるように、超伝導の性質はBとCとは同じであるが、Aのそれと較べて T_c や超伝導体積比において明らかに劣っている。それにもかかわらず、粉末X線回折の上では、Cの結晶性や不純物の混入の程度は、BとCのそれらに較べて優れており、Cは BaTa_2S_5 の典型物質のように見える。Aの格子定数はBとほぼ同じであるが、Cと較べて小さい。格子が小さいことは硫黄の欠損量が大きいことを示唆しており、硫黄含量の分析とも一致している。しかしながら、この組成分析は $\pm 0.1\text{wt}\%$ の誤差を含んでおり、この大きさは分析によって求められた硫黄含量の相違の約2倍程度に相違すること、ならびにAには不純物相が少し混入していることなどを考慮すれば、硫黄の含量の分析から得た組成は必ずしも結論的なものと言えない。興味深いことは、AとBの格子定数はほぼ同じであるにもかかわらず、超伝導の性質が異なること、更にBとCは格子定数が異なるにもかかわらず、超伝導の性質が同じであることである。この点を考慮すれば、超伝導の性質の相違をもたらしているものは、格子定数の相違や硫黄欠損の相違ではないと言えるであろう。

電子線回折の結果、Cは $a\sqrt{28}\times a\sqrt{28}\times nc$ の超格子からなるが、Aはこの超格子とこれを 21.8° 回転して得られる超格子との2種類の超格子からなることを既に述べた。このことは、これら2種類の超格子が c 軸方向に互いに積層しており、それぞれの超格子の積層の厚みは、 c 軸の超格子の長さ程度ではないかと推測される。ここで $14a\times 14b$ の網目が、2種類の超格子の共通の格子点であることに注目すると、これらの格子点が電子線の可干渉距離の範囲にあるかぎり、異な

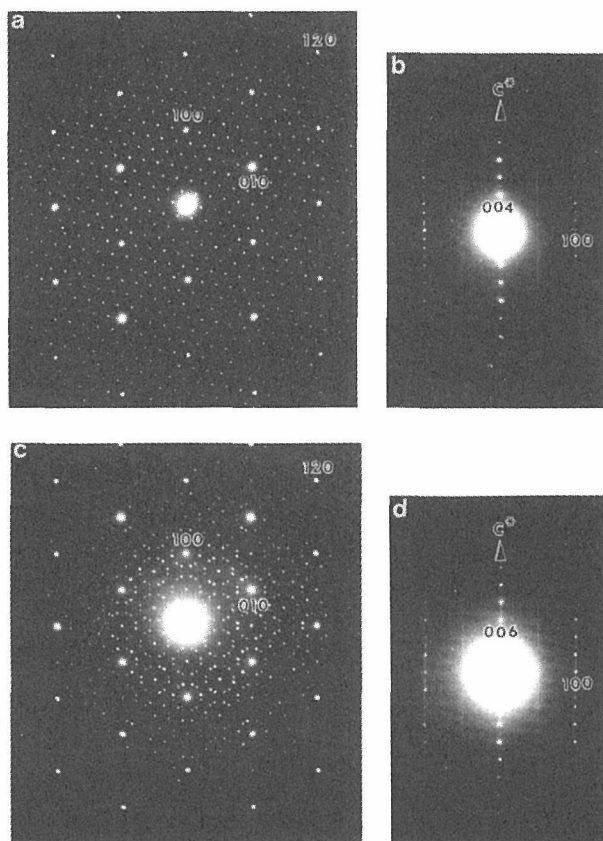


Fig. 7.15 Electron diffraction patterns of BaTa_2S_5 : (a) a^*-b^* pattern of C, (b) c^*-a^* pattern of C, (c) a^*-b^* pattern of A, and c^*-a^* pattern of A.

Table 7.2 Comparison of Sublattice parameters, Superlattice Reflections, Superconducting, and Normal State Properties.

Specimen	Sublattice parameters		Superlattice reflections		T_c (K)	Volume ratio (%) at 1.5 K
	a (Å)	c (Å)	S1	S2		
A	3.3204(5)	25.005(4)	++	++	3.14	65
B	3.3203(5)	25.083(4)		—	2.88	38
C	3.3258(5)	25.208(4)	++	+-	2.88	38

Specimen	Resistivity at 5 K ($\mu\Omega$ cm)	Magnetoresistance at 9.5 kOe and 5 K (%)		Hall coefficient at 5 K (10^{-3} cm ³ /C)	Magnetic susceptibility at 5 K (10^{-7} emu/g)
A	28	10		3.8	0.4, Pauli para
B	—	—		—	3.8, C.W. para
C	96	1.9		2.0	2.3, C.W. para

Note. S1 represents the superlattice reflection $(a^* + 2b^*)/14 \times (-2a^* + 3b^*)/14$ and S2 the reflection $(2a^* + b^*)/14 \times (-a^* + 3b^*)/14$. The marks "++" and "+-" imply "dominant" and "scarce," respectively. The mark "—" represents "no measurements."

る超格子の積層間においても電子線は回折され、観測されている $a^*/14 \times b^*/14$ の超格子反射を生じさせるはずである。このような網目反射は電子線回折の動力学効果によっても生じる可能性もあるが、上述の超周期の程度の厚みを持つ2種類の超格子の交互の積層という推測を裏付ける現象によるものと解釈したい。更にAの残留抵抗がCのそれに較べて低いことから推測して、周期的に積層している可能性があるであろう。試料Aの c^*-a^* の電子線回折図や粉末X線回折図において、基本反射の $1, 0, 2m+1$ が散漫にボケている又は分裂しているということから、Aのc軸方向の基本周期が、典型的な結晶構造を持つと考えられるCの基本周期と若干異なる可能性があり、これが上述の積層の形成と関連しているかもしれない。しかしながら詳細な結晶構造解析がない現状では、詳細は不明である。

常伝導状態の物理的性質がAとCとで異なるが、とりわけ帯磁率の両者の違いは極めて顕著である。Aの70K付近の帯磁率の尖頭が観測されたが、不純物であるBaTaS₃やTaS₂の帯磁率においてこの温度で何ら異常な変化がないことを考慮すれば、この尖頭はAの帯磁率の固有な性質と考えられる。また、BやCの帯磁率が低温で常磁性のキュリー・ワイスの立ち上がりを示すことの原因も、成分以外の磁気的要素や磁気的不純物に由来するとは言えないであろう。なぜなら、AやBaTaS₃の帯磁率には常磁性の立ち上がりは観測されないのであり、またAおよびB、Cは同じ試薬を用いて合成した試料であるからである。従って、C(B)

の常磁性な立ち上がりは、これらの物質の固有な性質と言える。Aの帯磁率の尖頭は、低温での反強磁性かまたはスピングラスなどの磁気的秩序の出現とも見られるが、BおよびCでは何らの磁気秩序が観測されておらず、Aのみ低温で磁気秩序をとるとは考えにくい。この尖頭の持つ意味は不明である。しかしながら注目されることは、常磁性の局在モーメントがBとCには存在するが、Aには存在しないことである。この相違は、束縛的なd電子と伝導電子の波動関数の混成の程度がおそらく異なること、即ちAとC(B)との電子構造に相違があることを示唆している。

試料Cの比抵抗や残留抵抗は、Aに較べて大きい。粉末X線回折図から判断してCの結晶性がAに較べて優れていることと考え合わせると、このことは奇妙に思える。この点に関していくつかの可能な理由を考察する。(i) X線回折は重元素であるBaやTaの周期を主として検知しているのであって硫黄の周期には鈍感であることを考慮すれば、Cの硫黄の周期がAのそれと較べて不完全であるかもしれない。このことがCの残留抵抗を大きくしている可能性がある。(ii) 2種類の超周期の積層が接する界面には積層欠陥が生じるが、Aの場合この積層欠陥は周期的であり、Cの場合には積層欠陥は数少ないが乱雑に積層しているかもしれない。もしそうなら、積層欠陥による散乱はCに大きな残留抵抗を付与することになる。更に加えて、Aのブリルアンゾーンやフェルミ面は、 $14a \times 14b$ の周期ポテンシャルの存在のために縮小しており、このことが伝導電子の格子振動による散乱を抑制しているか

もしれない。また、Cの電気抵抗には、局在磁気モーメントの存在による磁気散乱が付加しており、このことが電気抵抗を大きくしていることも考えられる。

Aの磁気抵抗はCに較べてかなり大きい。磁気抵抗の大きさは、 $(\omega_c \tau)^2$ の程度(ω_c はサイクロトロン振動数、 τ は緩和時間)で表わされる。もし伝導電子の有効質量がAとCで同じならば、AとCの緩和時間の比は、両者の残留抵抗の比であらわすことができる。同様にもし両者の有効質量が同じならば、両者のサイクロトロン振動数も同じと仮定できるから、両者の磁気抵抗の比は残留抵抗の比の自乗として見積ることが出来、その値は11.6となる。この値は観測された磁気抵抗の比5.3に近い値である。従って、AとCの磁気抵抗の相違は緩和時間の相違から生じたものと考えられる。Aのホール係数の温度依存性はCのそれに較べて低温での立ち上がりの変化が大きい。BaTa₂S₅の結晶構造は層状構造と考えられるから、異方的なフェルミ面と異方的な緩和時間が存在すると考えられる。低温において緩和時間が長ければ長いほど、フェルミ面の異方的な特徴を反映するであろうから、AとCのホール係数の振る舞いの相違は緩和時間の大きさの違いに由来するといえよう。

AとC(B)の超伝導転移温度の相違は、電子密度や電子と格子振動との相互作用の差異によって一般的には説明される。確かに常伝導状態の帯磁率の相違に見られるように、AとCとの間には電子状態に差異があるようである。しかしながら超伝導体積比の相違は、電子密度や電子・格子振動の相互作用の差異というよりは、結晶中の欠陥や磁氣的擾乱の存在の相違が原因となるであろう。BやCの場合に観測された常磁性的な局在磁気モーメントの存在は、それを持たないAの超伝導の性質に較べて、超伝導の性質を劣化される要因になっているものと考えられる。

7. 4 MBE法による硫化銀エピタキシー膜の合成

7. 4. 1 はじめに

これまで行われてきた金属硫化物の合成法は、真空封管中での加熱による固相反応または固相と気相との反応や特定の雰囲気(二硫化水素、二硫化炭素、硫黄、不活性ガスなど)の下での加熱反応を利用するのが主体であった。しかしながら従来の方法では合成が困難な既知あるいは未知の物質、例えば低温安定相で反応時間が極端に長い化合物や非平衡反応によってのみ合成可能な準安定化合物など、これらを合成する方法の一つとして分子線エピタキシー法による金属硫

化物の合成を開始した。電氣的または光学的測定実験に都合がよい形状であることや、既知物質でも新しい物性を持つ化合物を得る可能性があることなども動機の一つである。まだ端緒的で最初の目的である硫化銀エピタキシー膜の合成は成功していないが、これまでの経過の概略を報告する。

7. 4. 2 合成装置、基板ならびに膜合成

高温超伝導マルチコアにおいて基板単結晶評価に使用した超高真空装置(日新電機(株)、MBee型)を硫化物合成に転用した。超高真空対応の成長室と基板投入用の投入室からなる。成長室の主ポンプはイオンポンプであるが、硫黄雰囲気中の排気能力を高めるため油拡散ポンプを最近増設した。金属用分子線セルが現在3基、硫黄用セル1基、水素導入用セル1基を備え、評価装置として反射高速電子線回折装置がある。セルは液体窒素のシュラウドにより囲まれている。硫黄分子線セルの先端は、S₈分子などをクラッキングするために最大500℃まで加熱できる。基板の加熱は傍熱型であって、基板温度は高々700℃程度までしか到達しないため、シリコン基板の加熱による表面清浄化のためには温度が不十分である。シリコン基板の温度をより上昇させることと反射電子線回折を測定しやすくするために、基板ホルダーの改造を行なった。しかしながら基板温度は未だ不十分である。

Ag₂Sのエピタキシー膜を成長させるための基板として、比較的格子間隔に近いSi(100)を使用することにした。Si基板の清浄表面を作製するために種々の化学処理を行なった。その結果、炭化物の混入を防ぐことに注意を払い、基板に紫外線及びオゾン照射を行なった直後にふっ酸処理を行なうという手順により、Si(100)の清浄表面と考えられている2×1構造を出現させることが出来た。

Agならびに硫黄の分子線強度はヌードイオンゲージで評価した。Ag₂S膜の合成条件を求めるための予備的実験には、パイレックスガラスを基板として使用した。Agの蒸着速度は0.1Å/s以下、硫黄分子線の濃度は3×10⁻⁶torr以下、基板温度は0~250℃の範囲で条件を変えて蒸着したが、いずれも生成物はAg膜であった。硫黄分子線の濃度不足が原因と考えられる。油拡散ポンプを導入によって硫黄濃度を高めることができるようになり、Ag膜とは異なる生成物が出来つつある。しかしながら、実験中にシュラウド等に付着した硫黄の処理が問題であり、現在装置の改良を検討している。

参考文献

- 1) A. L. N. Stevels and F. Jellinek, *Recueil*, **111**, 273 (1971).
- 2) R. D. Heyding, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1233 (1966).
- 3) J. W. Earley, *Amer. Miner.*, **34**, 435 (1949).
- 4) L. G. Berry, *Amer. Miner.*, **39**, 504 (1954).
- 5) C. A. Taylor and F. A. Underwood, *Acta Cryst.*, **13**, 361 (1960).
- 6) J. A. Elliott, J. A. Bicknell and R. G. Collinge, *Acta Cryst.*, **B25**, 2420 (1969).
- 7) S. F. Darlow, *Acta Cryst.*, **A25**, suppl., 109 (1969).
- 8) H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, A. F. Andresen, R. Müller-Käffer, and A. Simon, *Z. Kristallogr.* **184**, 111 (1988).
- 9) S. Stølen, H. Fjellvåg, F. Grønvold, J. T. Sipowska, and E. F. Wesprum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, in press.
- 10) H. Effenberger and F. Pertlik, *Neues. Jahrb. Miner. Monatsch.*, **5**, 197 (1981).
- 11) H. Nozaki, K. Shibata, M. Onoda, Y. Yukino and M. Ishii, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 203 (1994).
- 12) M. Ishii, K. Shibata and H. Nozaki, *J. Solid State Chem.*, **105**, 504 (1993).
- 13) H. Nozaki, K. Shibata, M. Ishii, and K. Yukino, *J. Solid State Chem.*, **118**, 176 (1995).
- 14) H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, *J. Solid State Chem.*, **91**, 306 (1991).
- 15) W. Liang and M. H. Whangbo, *Solid State Commun.*, **85**, 405 (1993).
- 16) Y. Takeuchi, Y. Kudoh, and G. Sato, *Z. Kristallogr.*, **173**, 119 (1985).
- 17) M. Saeki, H. Nozaki, and M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **24**, 851 (1989).
- 18) H. Nozaki, M. Saeki and M. Onoda, *J. Solid State Chem.*, **116**, 392 (1995).
- 19) K. Yukino and R. Uno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 661 (1986).

第8章 残された問題と将来の展望

当研究グループでは複合銀硫化物を研究課題として、結晶化学的な研究を中心に、優れた特性を有する新しい化合物の合成を目指して研究を進め、前章までに述べたような成果が得られたが、構成員数、構成員の専門分野、実験設備等の条件により、研究内容は、石英封管法、硫黄分圧制御法、高周波溶融法等による相関係・合成の研究、三元系遷移金属硫化物への他原子のインターカレーションの研究、MBE(分子線エピタキシー)法による硫化銀膜合成の研究、X線・電子線回折法による結晶構造の研究、赤外・ラマン分光法による構造及び相転移の研究、NMR(核磁気共鳴)による銀の可動性に関する研究、電磁氣的性質及び熱的性質の研究等に限られ、今後に残された問題も多い。

銀によるイオン導電性を示す三元系遷移金属カルコゲナイドの合成については、アージャイロダイト型構造を有する化合物をひとつの目標として、周期律表のⅢ～Ⅴ族の遷移金属を含む系について相関係・合成の研究を行い、この構造を有し、高イオン導電性を示すいくつかの新化合物を見いだした。また、構造は異なるがAg-Hf-S系においても、高イオン導電性を示す新化合物が得られた。これらは今後固体アイオニクス材料としての発展が期待される物質群である。また、これらの系の相関係に関する知見は遷移金属カルコゲナイドの結晶化学の発展に寄与するものであるが、三元系化合物の相関係の研究には複雑な要素が多く、今後さらに研究すべき問題も残されている。三元系遷移金属硫化物へのリチウムのインターカレーションの研究は、緒についたばかりであるが、リチウムによるイオン導電性物質の研究という観点からも今後とも進めて行くべきものと考えられる。

これらの系で得られている新化合物の多くは、超イオン伝導体の範疇に入る高イオン導電性を示すが、化合物中での可動銀イオンの挙動はイオン導電機構とも関連して重要である。これについては、本報告書に記載したNMR等により得られた知見に加え、結晶構造解析、分子動力学計算等のデータに基づいた研究を今

後さらに進めて行くべきものと考えられる。

当研究グループで見いだされた新化合物には、複雑な結晶構造をとるものが多いが、構造研究は粉末多結晶試料によらなければならない場合が多い。このような化合物についても、結晶構造データの蓄積、リートフェルト法等シミュレーション手法の発展、多次元超空間群に基づく構造解析法の適用等により、粉末X線回折データから原子座標等を定めることができるようになってきた。本報告書ではこの方法により複合結晶構造等複雑な結晶構造をとる化合物の構造を解析した結果を述べたが、このような粉末多結晶試料の構造解析手法は、固体無機物質の構造評価法として今後さらに発展し、広く利用されるようになるものと考えられる。しかしながら、粉末多結晶試料による構造解析には限界があり、また、各種物性等の測定という面からも、良質単結晶の育成は、困難ではあるが重要であり、今後に残された問題である。本報告書に記載した赤外・ラマン分光法によるデータも粉末多結晶試料によるものであるため、得られた知見も限られたものになっている。

近年、多元系遷移金属カルコゲナイドには複合結晶等複雑な構造をとる化合物が各種存在することが知られるようになってきた。これらのうち、カラム状複合結晶構造をとる2種類の三元系遷移金属硫化物について、組成と構造の関係を詳細に研究した結果を報告したが、このような研究は、遷移金属硫化物の組成制御技術と多次元超空間群に基づく構造解析手法の発展により可能になったものであり、多元系遷移金属カルコゲナイドの相関係の研究に重要な知見を提供するとともに、今後の結晶化学の発展に寄与するものである。

MBE法による銀硫化物膜の合成研究は、未知の準安定相化合物を合成するという点を含めて重要である。遷移金属を含む硫化物の系については、これまでに報告が少なく、技術的に困難な問題も多いが、今後の発展が期待される。

第9章 研究成果

9. 1 発表論文

- H.Wada, "Crystal Structures and Silver Ionic Conductivities of the New Compounds Ag_7NbS_6 , Ag_7TaSe_6 and $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)", *J. Alloys and Compounds*, **178**, 315 (1992).
- Y.Oosawa, Y.Gotoh, J.Akimoto, T.Tsunoda, M.Sohma and M.Onoda, "Three Types of Ternary Selenides with Layered Composite Crystal Structures Formed in the Pb-Nb-Se System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1096 (1992).
- Y.Gotoh, M.Onoda, J.Akimoto, M.Goto and Y.Oosawa, "The Layered Composite Crystal Structure of the Ternary Sulfide, $(\text{BiS})_{1.07}\text{TaS}_2$ "BiTaS₃"", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3946 (1992).
- Y.Ishizawa, S.Otani, H.Nozaki and T.Tanaka, "Carbon-vacancy concentration dependences of electrical properties of NbC_x single crystals", *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 8593 (1992).
- Soo Young Lee, K.Kosuda, M.Tsutsumi, H.Nozaki, S.Horiuchi and K.Togano, "Structural Study on Fluorine Doped Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 882 (1992).
- H.Wada and A.Sato, "Crystal Growth and Properties of $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)", *J. Cryst. Growth*, **128**, 1109 (1993).
- M.Saeki and M.Onoda, "Preparation of a New Strontium Titanium Sulfide Sr_xTiS_3 ($x=1.05-1.22$) with Infinitely Adaptive Structures", *J. Solid State Chem.*, **102**, 100 (1993).
- M.Saeki, M.Onoda and M.Ohta, "Preparation of New Strontium Niobium Sulfide and Strontium Tantalum Sulfide", *Mater. Res. Bull.*, **28**, 279 (1993).
- T.Ando, S.Inoue, M.Ishii, M.Kamo, Y.Sato, O.Yamada and T.Nakano, "Fourier-transform Infrared Photoacoustic Studies of Hydrogenated Diamond Surfaces", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 749 (1993).
- M.Onoda, M.Saeki and Y.Yajima, "Preparation and Crystal Structure Model of a New Strontium Tantalum Sulfide: $\text{Sr}_{17}\text{Ta}_{10}\text{S}_{42}$ ", *J. Solid State Chem.*, **105**, 354 (1993).
- M.Ishii, K.Shibata and H.Nozaki, "Anion Distributions and Phase Transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0-1$) Studied by Raman Spectroscopy", *J. Solid State Chem.*, **105**, 504 (1993).
- M.Ishii, M.Saeki and M.Sekita, "Vibrational Spectra of Barium-Zirconium Sulfides", *Mater. Res. Bull.*, **28**, 493 (1993).
- H.Wada, M.Ishii, O.Amiel and A.Sato, "Crystal Structure and Properties of $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-33, 179 (1993).
- M.Onoda, M.Saeki, A.Yamamoto and K.Kato, "Structure Refinement of the Incommensurate Composite Crystal $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ Through the Rietveld Analysis Process", *Acta Cryst.*, **B49**, 929 (1993).
- M.Onoda and M.Saeki, "Rietveld Analysis of an Incommensurate Composite Crystal with a Nominal Composition $\text{Sr}_{1.19}\text{TiS}_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-33, 752 (1993).
- M.Onoda, H.Fukuoka and T.Saito, "Diffuse Scattering from the Channel-type Composite Crystals $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$, $\text{Sr}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ and $\text{Ba}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($p \sim 0.3$)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-33, 423 (1993).
- Y.Gotoh, M.Onoda, J.Akimoto, M.Goto and Y.Oosawa, "The Layered Composite Crystal Structure of the Ternary Sulfide, $(\text{SnS})_{1.15}\text{TaS}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-33, 760 (1993).
- M.Ishii and H.Wada, "Raman Spectroscopic Studies of Silver-Tantalum Sulfide, Silver-Niobium Sulfide and Silver-Tantalum Selenide with Argyrodite Structures", *Mater. Res. Bull.*, **28**, 1269 (1993).
- M.Akaishi, T.Satoh, M.Ishii, T.Taniguchi, and S.Yamaoka, "Synthesis of Translucent Sintered Cubic Boron Nitride", *J. Mat. Sci. Lett.*, **12**, 1883 (1993).
- T.Ando, M.Ishii, M.Kamo and Y.Sato, "Diffuse Reflectance Infrared Fourier-transform Study of the Plasma Hydrogenation of Diamond Surfaces", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1383 (1993).
- T.Ando, M.Ishii, M.Kamo and Y.Sato, "Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces studied by Diffuse

- Reflectance Fourier-transform Infrared, Temperature-programmed Desorption and Laser Raman Spectroscopy”, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **89**, 1783 (1993).
- T.Ando, J.Tanaka, M.Ishii, M.Kamo, Y.Sato, N. Ohashi and S.Shimosaki, “Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Study of the Plasma fluorination of Diamond Surfaces using a Microwave Discharge in CF_4 ”, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **89**, 3105 (1993).
- T.Ando, K.Yamamoto, M.Ishii, M.Kamo and Y.Sato, “Vapour-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O_2 studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared and Temperature-programmed Desorption Spectroscopy”, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **89**, 3635 (1993).
- Y.Oosawa, Y.Gotoh, J.Akimoto, M.Souma, T.Tsunoda, H.Hayakawa and M.Onoda, “Preparation, Characterization and Intercalation of Ternary Selenides with Layered Composite Crystal Structures formed in the Pb-Nb-Se System”, *Solid State Ionics*, **67**, 287 (1994).
- M.Ishii and H.Wada, “Raman and Infrared Spectra of $Ag_{7-x}TaSe_{6-x}I_x$ ($0 \leq x \leq 1$) in the 200-300 cm^{-1} Region”, *phys.stat.sol.(b)*, **181**, K81 (1994).
- 安藤亘, 門脇徹治, 渡辺篤史, 崔奈美, 加部義夫, 恵良田知樹, 石井紀彦, “ノルアダマントンとビスノルアダマントン構造を有するケイ素及びゲルマニウムカルコゲン化物の合成と反応”, *日本化学会誌* **1994**, 214 (1994).
- H.Nozaki, K.Shibata, M.Onoda, K.Yukino and M.Ishii, “Phase Transition of Copper Selenide Studied by X-ray Diffractometry”, *Mater.Res.Bull.*, **29**, 203 (1994).
- M.Saeki and M.Onoda, “Preparation of a Chain-Type Composite Crystal, Ba_xTiS_3 ($x=1.00-1.05$)”, *J. Solid State Chem.*, **112**, 65 (1994).
- T.Ando, K.Yamamoto, M.Ishii, M.Kamo and Y.Sato, “Oxydation of Diamond Surfaces Studied by FTIR, TPD and TPR Spectroscopies”, *Advances in New Diamond Science and Technology* (Eds.:S.Sato, N. Fujimori, O.Fukunaga, M.Kamo, K.Kobayashi and M. Yoshikawa) p.431 (1994).
- 安藤寿浩, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, “ダイヤモンド表面の化学吸着(I)ダイヤモンド表面の水素化反応”, *ニューダイヤモンド* **10**, 2 (1994).
- O.Amiel and H.Wada, “Crystal Structure and Conductivity of the New Superionic Conductor $Ag_4Hf_3S_8$ ”, *J.Solid State Chem.*, **115**, 112 (1995).
- H.Wada, O.Amiel and A.Sato, “Crystal structures and ionic conductivities of new silver hafnium sulfides”, *J.Alloys and Compounds.*, **219**, 55 (1995).
- H.Wada, O.Amiel and A.Sato, “Syntheses, crystal structures and ionic conductivities of orthorhombic Ag_2HfS_3 and cubic $Ag_4Hf_3S_8$ ”, *Solid State Ionics*, **79**, 129 (1995).
- H.Fukuoka, M.Onoda and T.Saito, “An X-ray and Electron Diffraction Study of the Channel-Type Composite Crystal $Sn_{1-p}Cr_2S_{4-p}$ ”, *J.Solid State Chem.*, **115**, 7 (1995).
- M.Tansho, S.Ikeda, H.Ohki and R.Ikeda, “Pyridinium Ring Orientation in a Lyotropic Liquid Crystal of a Dodecylpyridium Iodide-Water System As Studied by 2H NMR”, *J.Phys.Chem.*, **99**, 4335 (1995).
- M.Onoda, H.Wada, K.Yukino and M.Ishii, “Powder X-ray Diffraction of Low-Temperature Phases of Argyrodite Family Compound Ag_7TaS_6 ”, *Solid State Ionics*, **79**, 75 (1995).
- M.Ishii and H.Wada, “Vibrational Spectra and Phase Transitions of Silver-Transition Metal Chalcogenides of Argyrodite Family”, *Solid State Ionics*, **79**, 26 (1995).
- T.Ando, M.Ishii, M.Kamo and Y.Sato, “H-D exchange reaction on diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform IR spectroscopy”, *Diamond and Related Materials*, **4**, 607 (1995).
- H.Nozaki, M.Saeki and M.Onoda, “Superconducting and Normal State Properties of Barium Tantalum Sulfide”, *J.Solid State Chem.*, **116**, 392 (1995).
- H.Nozaki, K.Shibata, M.Ishii and K.Yukino, “Phase Transition of $CuS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Studied by X-ray Diffractometry”, *J.Solid State Chem.*, **118**, 176 (1995).
- Y.Gotoh, J.Akimoto, M.Goto, Y.Oosawa and M.Onoda, “The Layered Composite Crystal Structure of the Ternary Sulfide $(BiS)_{1,11}NbS_2$ ”, *J.Solid State Chem.*, **116**, 61 (1995).
- K.Kato, M.Onoda, A.Sato, N.-W.Cho, S.Kikkawa, F. Kanamaru, K.Ohsumi, T.Takase, M.Uchida, O.Jarchow and K.Friese, “Struktur des eindimensional

fehlgeordneten Kompositkristalls (LaS)_{1.18}VS₂", Z. Kristallogr., 210, 432 (1995).

Y.Gotoh, J.Akimoto, Y.Oosawa and M.Onoda, "Synthesis and Characterization of Mutually Incommensurate (BiS)_{1.16}VS₂ with Layered Composite Crystal Structure", Jpn.J.Appl.Phys., 34, L1662 (1995).

M.Saeki, M.Onoda and Y.Yajima, "Composite Crystals BaTiS_y(y=2.70 - 2.93)", J.Solid State Chem., 121, 451 (1996).

M.Saeki, H.Nozaeki and M.Onoda, "New barium niobium sulfides. I.Compound with approximate composition BaNb_{5.67}S_{10.8}", J.Alloys and Compounds, 234, 178 (1996).

H.Wada, M.Ishii, M.Onoda, M.Tansho and A.Sato, "Preparation, crystal structure and silver ionic conductivity of the new compound Ag₈TiS₆", Solid State Ionics, 86-88, 159 (1996).

M.Onoda, H.Wada, and M.Ishii, "Crystal structure model of a low-temperature phase (phase II) of argyrodite-family compound Ag₇TaS₆", Solid State Ionics, 86-88, 217 (1996).

小野田みつ子, "カラムからなる複合結晶Sr_xTiS₃(x= 1.1-1.2)の結晶構造", 日本結晶学会誌, 37, 309(1996).

M.Tansho, H.Wada, M.Ishii and Y.Onoda, "Silver Ionic Conductor Ag₉GaSe₆ Studied by Ag and Ga NMR", Solid State Ionics, 86-88, 155 (1996).

安藤寿浩, 相澤俊, 石井紀彦, "振動分光法によるダイヤモンド表面の化学吸着の研究", 炭素, No.175, 286 (1996).

M.Onoda, M.Tansho, H.Wada and M.Ishii, "Powder X-ray diffraction of low-temperature phases of Ag₇NbS₆", Solid State Ionics, 93, 297 (1997).

小野田みつ子, "積層不整の解析", 結晶解析ハンドブック (日本結晶学会編) (印刷中) .

M.Saeki and Y.Yajima, " New barium niobium sulfides; 2.Preparation of BaNb_{2.85}S_{6.23} and BaNb_{5.33}S_{11.0}", J.Alloys and Compounds (1997) (印刷中).

9. 2 特許出願

出願日 平成6年6月30日
 出願番号 特願平6-173190号
 特許第2526415号
 発明の名称 Ag₄Hf₃S₈立方晶系構造化合物とその製

造法

発明者 和田弘昭, オリヴィエ アミエル

出願日 平成6年6月30日
 出願番号 特願平6-173191号
 特許第2526416号
 発明の名称 Ag₂HfS₃で表される斜方晶系構造を有する化合物とその製造法
 発明者 和田弘昭, オリヴィエ アミエル

出願日 平成7年12月4日
 出願番号 特願平7-344541号
 発明の名称 Ag-Ti-S三元系化合物とその製造法
 発明者 和田弘昭, 石井紀彦

出願日 平成9年3月7日
 出願番号 特願平9-70531号
 発明の名称 Li₅Ag₂Hf₃S₈で示される立方晶系の構造を有する化合物およびその製造法
 発明者 和田弘昭, 石井紀彦, 竹之内智, 矢島祥行

9. 3 表彰

佐伯昌宣 平成5年5月19日
 業績表彰 (科学技術庁長官表彰)
 「硫化物合成に関する研究において、硫黄分圧制御法を用いて遷移金属の三元系硫化物合成を可能とするなど、基礎的な硫化物研究の進展に貢献した。」

小野田みつ子 平成7年5月19日
 業績表彰 (科学技術庁長官表彰)
 「金属硫化物の構造評価に関する研究において、複雑な結晶構造の解析手法を確立し、硫化物の基礎的研究の進展に貢献した。」

石井紀彦 平成8年5月19日
 業績表彰 (科学技術庁長官表彰)
 「新規遷移金属硫化物・酸化物の創製研究において、その基礎となるラマン・赤外分光法による評価手法を確立し材料研究の進展に貢献した。」

小野田みつ子 平成8年11月21日
 日本結晶学会賞

「複雑多様な金属硫化物の結晶構造の解明に関する研究を行い、その成果が結晶学の進歩に貢献した。」

発行日 平成9年10月31日

無機材質研究所研究報告書第95号
複合銀硫化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
