

# 複合モリブデン硫化物 に関する研究

1987

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第51号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 研究概要 .....	1
1.3 研究グループ構成員 .....	2
1.4 金属硫化物研究会 .....	3
1.5 執筆分担 .....	3
2. 相関係及び単結晶育成に関する研究 .....	4
2.1 Fe—Mo—S系の相平衡と単結晶育成 .....	4
2.2 Yb—Mo—S系の相関係 .....	24
2.3 V—Mo—S系の相平衡 .....	26
2.4 Ti—Mo—S系の相平衡 .....	35
2.5 Cr—Mo—S系の相平衡 .....	46
2.6 モリブデン—タンタル硫化物 .....	50
2.7 二硫化モリブデンの化学輸送 .....	56
3. 結晶構造に関する研究 .....	60
3.1 Ti—S系の相関係と構造 .....	60
3.2 複合モリブデン硫化物の構造の特徴 .....	65
3.3 $(\text{Ta}, \text{Mo})_x \text{S}_2$ のラマン散乱と金属原子の分布 .....	68
3.4 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ の構造とラマン散乱 .....	73
4. 物性に関する研究 .....	78
4.1 複合モリブデン硫化物の電磁氣的性質 .....	78
4.2 六方晶系層状結晶の弾性的性質 .....	81
4.3 高輝度 X 線ビームの創成—X 線導管の応用— .....	85

5. 残された問題と将来の展望 .....	88
6. 研究成果 .....	89
6.1 発表論文 .....	89
6.2 特許出願 .....	90

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告書は、無機材質研究所第2研究グループが「複合モリブデン硫化物」を研究課題として取り上げ、昭和57年4月から昭和62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。

モリブデンを含む三元系の硫化物  $M-Mo-S$  系 ( $M$ : 金属原子) には、近年興味ある性質を示す物質が知られるようになった。特に、1971年フランスのRennes大学のChevrelらによって初めて発表された三元系のモリブデンカルコゲナイド、いわゆるシェブレル化合物 (硫化物の場合の代表的な化学式は  $M_xMo_6S_{8-y}$ ,  $M$ : 金属原子) のあるものが超伝導を示すことが知られ、その物性に関する研究は広く行なわれている。この系の化合物で、最も良く研究されている  $Pb_xMo_6S_{8-y}$  は、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が約14K、上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) が約600kGであるが、この他、スズ、銅、イッテルビウム等各種の金属原子が  $M$  原子として入ったものも超伝導を示す。これらの化合物の構造は、 $Mo_6S_8$  クラスターの積み重なりと、その空隙に入った  $M$  原子から成っているが、超伝導に関与するのはモリブデンの  $d$  電子であり、 $M$  原子と  $Mo_6S_8$  クラスター間の結合が弱いため、 $M$  原子が希土類原子のような磁性を持つものでも、超伝導が生き残る場合も多く、超伝導と磁性の共存の問題も物性研究者の関心を集めている。また、 $M$  原子としてリチウム、銅等が入ったシェブレル硫化物については、イオン伝導を示すことが知られ、電極材料としての可能性も検討されている。

このような  $M-Mo-S$  三元系硫化物の多くは不定比性を有し、その性質は化学組成、あるいは結晶の質の良否等に大きく影響される。従って、材質開発のためには、合成条件の確立、不定比組成の解明等が肝要であるが、それに関連した研究は少なく、物質研究の基本とも言うべき相図が確立されていないものが多い。そこで、当研究グル

ープにおいては、 $M$  原子として遷移金属原子あるいは希土類原子の入ったいくつかの  $M-Mo-S$  三元系について、相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行い、組成—構造—物性の関係を明確にするために必要な基礎的なデータを得るとともに、新しい化合物を見いだすことを目標として研究を進めてきた。これらの研究は、以前に無機材質研究所第2研究グループが、「複合バナジウム硫化物」(昭和47年~51年)及び「複合チタン硫化物」(昭和52年~56年)について行った研究の蓄積に基づくものであり、本報告書が今後この分野を研究される方々の参考資料になれば幸甚である。

本報告書の内容は、既に学会誌等に発表したものだけでなく、未発表資料についてもまとめている。前者については、概略にとどめているものもあり、より詳しい情報については、各々の発表論文を参照されたい。

当研究グループの5年間の研究に際して、御指導、御尽力を頂いた。田中広吉元所長、後藤優前所長、瀬高信雄所長をはじめ、客員研究官の國谷保雄先生 (中央大学)、北沢宏一先生 (東京大学)、また、グループ研究課題「複合モリブデン硫化物」を提案され、当研究グループの発足及び研究の進展に御尽力下さった故川田功元総合研究官に厚く御礼申し上げる。

## 1.2 研究概要

本報告書では、当研究グループの研究成果を、相関係及び単結晶育成 (第2章)、結晶構造 (第3章) 及び物性 (第4章) という順序で記述した。その概要は次の通りである。

第2章は、 $Fe-Mo-S$  系の相関係と単結晶育成、 $M$  原子がイッテルビウム、バナジウム、チタン、クロム、タンタルの  $M-Mo-S$  系の相関係及び二硫化モリブデンの化学輸送に関する報告である。 $Fe-Mo-S$  系については、 $1000^{\circ}C$  における相図の作成を行って、シェブレル相 ( $Fe_xMo_6S_{8-y}$ )



の不定比性について検討し、この相が単相として得られる組成領域が、 $1.15 < x \leq 1.35$ ,  $7.70 \leq 8-y \leq 7.90$  の範囲にあることを明らかにした。また、高周波加熱法により、シェブレル相の単結晶育成に成功し、育成した単結晶について各種手法による評価を行った(2.1節)。Yb—Mo—S系については、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ において相関係を検討し、シェブレル相の存在領域を決めたが、その領域は、鉄のシェブレル相に比較して狭い範囲であった(2.2節)。V—Mo—S系については $1100^{\circ}\text{C}$ 、Ti—Mo—S系については $1300^{\circ}\text{C}$ で相関係の研究を行った。これらの系にはシェブレル相は存在しないが、特に後者においては、 $\text{Ti}_3\text{Mo}_3\text{S}_5$ 、 $(\text{Ti},\text{Mo})_2\text{S}_3$ 等の新しい相が見いだされた。また、 $(\text{V},\text{Mo})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Ti},\text{Mo})_2\text{S}_3$ 等の固溶体相における金属原子の分布について検討し、結晶化学的考察を行った(2.3節, 2.4節)。Cr—Mo—S系については $1100^{\circ}\text{C}$ における相図を作成し、シェブレル相の存在領域を明らかにするとともに、各相の構造を検討した(2.5節)。Ta—Mo—S系の化合物については、これまでその存在が知られていなかったが、相関係の研究の結果、新しい相 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ 及び $\text{Mo}_x\text{Ta}_x\text{S}_2$ を見だし、その構造、金属原子の分布等を明らかにした(2.6節)。また、シェブレル硫化物等三元系のモリブデン硫化物の単結晶を化学輸送法により育成するための基礎的なデータを得るために、モリブデンの二硫化物について化学輸送反応機構を検討し、化学輸送において水分が重要な役割を果たすことを明らかにした(2.7節)。

第3章は第2章においてその相関係等について述べた各種硫化物につき、X線回折、電子線回折及びラマン分光により研究した結果についての報告である。2.4節のTi—Mo—S系の相関係の研究の過程で、TiSから $\text{Ti}_{0.67}\text{S}$ の領域に新しく4種類の硫化チタンが見いだされたが、それらの構造を粉末X線回折及び電子線回折により明らかにした(3.1節)。また、 $\text{FeMo}_2\text{S}_4$ 、 $\text{VMo}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CrMo}_2\text{S}_4$ 及びTi—Mo—S系の化合物について電子線回折の測定を行い、それらの化合物の構造の特徴について結晶化学的に考察した(3.2節)。2.6節で述べたTa—Mo—S系の化合物のうち、 $(\text{Ta},\text{Mo})_x\text{S}_2$ については、ラマン散乱による研究も行い、この固溶体の格子振動、金属原子の分布について知見を得た(2.3節)。また、M原子として、大きい原

子である鉛、イッテルビウム及び小さい原子である鉄、クロムが入ったシェブレル硫化物 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ について、その格子振動と構造の関係等をラマン分光法により検討した(3.4節)。

第4章は物性に関する研究結果についての報告である。シェブレル硫化物の超伝導性に関する研究として、比較的高い超伝導転移温度を示す鉛、イッテルビウム及びビズルのシェブレル硫化物について、超伝導反磁性を調べ、その組成依存性等について検討した。また、超伝導を示さない鉄のシェブレル硫化物( $\text{Fe}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ )の電磁氣的性質を調べ、相転移等に関する知見を得た(4.1節)。弾性的性質の研究として、二硫化モリブデン等の層状化合物の弾性定数 $C_{44}$ とそれらのrigid layer modeの関係について考察した(4.2節)。また、複合モリブデン硫化物の物性、構造の研究に関連して、微小領域のX線回折及び組成分析に必要な高輝度X線ビームの創成に、X線導管が有用であることを示した(4.3節)。

以上本報告に記述した当研究グループの研究の概要について述べた。この他、グループ活動において、いくつかの関連物質についての研究も行ったが、本報告書中においては触れず、第6章の発表論文リストに入れるだけに留めた。

### 1.3 研究グループ構成員

複合モリブデン硫化物( $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ )研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第2研究グループ 昭和57年4月発足

総合研究官

川田 功 (昭和57年4月～昭和60年10月)

後藤 優(併任) (昭和60年10月～昭和61年1月)

石井 紀彦 (昭和61年2月～昭和62年3月)

主任研究官

石井 紀彦 (昭和57年4月～昭和61年1月)

芝田 研爾 (昭和57年4月～昭和62年3月)

和田 弘昭 (昭和57年4月～昭和62年3月)

小野田みつ子 (昭和57年4月～昭和62年3月)

佐伯 昌宣 (昭和57年4月～昭和62年3月)

野崎 浩司 (昭和57年4月～昭和62年3月)

葛葉 隆 (昭和61年9月～昭和62年3月)

客員研究官

國谷 保雄 (昭和57年4月～昭和62年3月)

北沢 宏一 (昭和58年4月～昭和62年3月)

### 1.4 金属硫化物研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	57.7.16	半導体物質の光電気化学的特性とその応用	J. Claverie (フランス, ボルドー大学)
2	60.10.29	表面物性及び触媒作用と金属硫化物	村田好正 (東京大学) 田中虔一 (東京大学)
3	61.5.20	固体電解質としての硫化物ガラス	A. Levasseur (フランス, ボルドー大学)
4	62.3.11	セラミックス超伝導体について	北沢宏一 (東京大学)

### 1.5 執筆分担

本報告はグループ員全員が分担して執筆した。  
各担当区分は次のとおりである。

第1章 石井 紀彦

第2章 2.1～2.4 和田 弘昭

2.5 芝田 研爾

2.6～2.7 佐伯 昌宣

第3章 3.1～3.2 小野田みつ子

3.3～3.4 石井 紀彦

第4章 4.1 野崎 浩司

4.2 葛葉 隆

4.3 野崎 浩司

第5章 石井 紀彦

## 2. 相関係及び単結晶育成に関する研究

### 2.1 Fe—Mo—S 系の相平衡と 単結晶育成

#### 2.1.1 はじめに

ここ十年来、隆盛を極めた組成式  $M_xMo_6S_8$  ( $M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Pb$ , 希土類など) で示される一連の化合物群の研究は、Chevrel ら<sup>1)</sup> による新物質の合成と Matthias ら<sup>2)</sup> による  $Pb, Sn$  等を含んだ  $MMo_6S_8$  相の超伝導の発見がその端緒であった。以来、世界の多くの研究者の関心と呼び、新しい結晶構造や超伝導などについての研究成果が続々と報告され、その数は既に数百報にも達している。しかし意外なことに、シェブレ相の合成に関連しての熱化学ならびに熱力学的観点からの研究報告は甚々少なく、当該する物質の三元系状態図が全く確立されていない場合が多い。M—Mo—S 系の本質的理解のためにはこれらの知見が是非とも必要である。

本研究では、M として遷移金属原子 Fe を選んで Fe—Mo—S 系の相平衡実験を行なうこととした。三元系硫化物の相平衡については、既に Fe—V—S<sup>3)</sup>、Fe—Ti—S<sup>4)</sup> 系の結果を報告し、3d 遷移元素の硫化物相互の固溶関係について明らかにしてきた。比較の意味で 4d 遷移元素である Mo の硫化物と 3d 元素 Fe の硫化物の間でどのような固溶関係が成り立っているか検討するのは興味ある問題である。

鉄モリブデン硫化物として、既にこの系ではシェブレ相<sup>1)</sup>、 $FeMo_2S_4$ <sup>5)</sup> 相などが良く知られている。特にシェブレ相には不定比性が存在することが指摘されているが、単味な相の組成領域については未だに詳細な報告がない。

#### 2.1.2 Fe—Mo—S 系の相平衡

##### 2.1.2.1 実験方法

合成： 試料の合成には、高純度粉末 Mo(3N)、Fe(4N)、S(6N) を用いた。ただし固相反応促進の目的で、Mo より  $MoS_2$  を  $1100^\circ C$  で、Fe より FeS を  $700^\circ C$  で作成し、これらを出発原料とした。相平

衡実験には石英封管法を採用した。試料作成の手順は、(1)目的組成比への原料の秤量 (2)乳鉢中での混合 (3)成形器によるペレットの作成 ( $\phi 7$  mm) (4) $10^{-3}$ Torr 以下の真空度での石英管中への封入 (5)電気炉を用いての所定の温度での加熱 (6)実験終了後の水中へのクエンチである。なお、試料と石英管の高温での反応を避ける目的で、内挿する容器としてグラッシーカーボンや  $Al_2O_3$  ルツボ (長さ 3 cm,  $\phi$  12 mm) を用いた。しかしながら、前者はモリブデン金属との反応性が高いことが判明したため(後述)、その利用を途中で中止した。相図作成の目的で主として、 $1000^\circ C$ 、24 時間での相平衡実験を行なった。

分析： 硫化物の分析には、重量法を採用した。Mo ならびに  $MoS_2$  は  $500\sim 540^\circ C$  で 24 時間程度、また FeS は  $900^\circ C$  で 5 時間空気中で燃焼させ、それぞれ  $MoO_3$ 、 $Fe_2O_3$  に変えて実験前後の重量より組成を求めた。Mo—S 系での誤差は、0.2 wt % 以下、 $MoS_2$  の場合は S/M 比で標準偏差は  $\pm 0.003$  である。なお、三成分系試料の分析は行なわず、合成時のしこみ値をそのまま生成物の組成とした。

同定： X 線粉末法、電子線回折法、光学顕微鏡による観察、SEM による観察、磁石による磁性物質のチェック等の手段を用いて、生成物の相の同定を行なった。

密度測定：  $CCl_4$  を用いる液浸法により、粉末試料の密度を測定した。

##### 2.1.2.2 速度論的研究

一般に M—Mo—S 系の様な 3 元系の相平衡実験を行なうにあたって、どの程度での実験を行なうべきか頭を悩ますことが多い。参考にすべき文献やデータの乏しい場合は特にそうである。生成相が、固相反応により出現するため最終的に得られた試料が、本当に平衡状態にあるのかどうか検討する必要が生ずるからである。Fe—Mo—S 系での固相反応に関する知見を得るために、次の様な実験を行なってみた。出発原料に  $MoS_2$ 、FeS、

表1 組成 Fe : Mo : S = 1.25 : 6 : 7.75 試料の生成相の安定度関係

温度°C	時間	生成物
500	7D	MoS <sub>2</sub> , Mo, FeS
550	7D	Mo, MoS <sub>2</sub> , FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
600	21D	Mo, FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> > MoS <sub>2</sub> , (R-Ch)
700	7D	R-Ch > FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> > MoS <sub>2</sub>
800	7D	R-Ch >> FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
900	7D	R-Ch
1000	10min	R-Ch

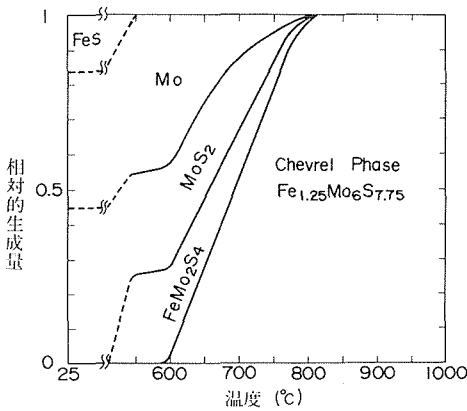
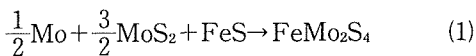


図1 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.75</sub> の合成温度と各相の相対的生成量の関係

Mo を用い、全体の組成が Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.75</sub> となるように調整、ペレットを作成、500~1050°C の所定の温度で一週間加熱し、生成相の割合を粉末 X 線のピーク強度の比較より求め、その温度での安定度関係を調べるといものである。結果を表 1 ならびに図 1 に示す。なお X 線ピークの比較には、2H-MoS<sub>2</sub> の (002), Mo の (110), Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> (シェブレル相) の (100), FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の (002) 反射を用いた。500°C ではほとんど反応が見られず、550°C で初めて FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相が生成する。この反応は、次式に従う。



FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相は 500~600°C で安定であり、残りは過剰な Mo, MoS<sub>2</sub> と共存する。特に注目されるのは 600°C の実験結果である。シェブレル相の (100) のピークが、非常に小さいけれども初めて出現する。すなわち、この温度以上で鉄シェブ

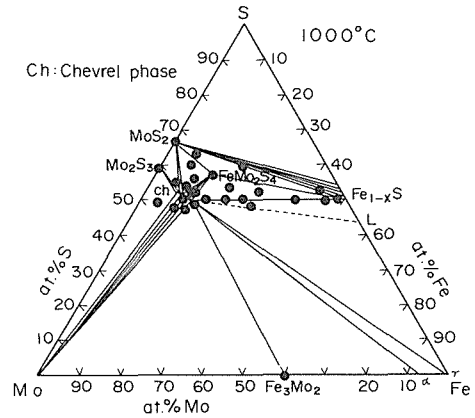
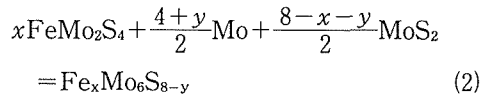


図2 Fe—Mo—S 系の相図

ルは安定となる。Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub><sup>7)</sup> の分解温度は 594±5°C であり、鉄の場合と良く似ている。700°C では Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> の生成量は FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の量より多くなり、800°C では FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> が完全に消滅する。この間の反応は、(2)式となる。



ここで x=1.25, y=0.25 である。1000°C での反応は極めて早く、10 分程の短時間で終了する。その後の長期加熱でも相の変化は認められない。このことから、Fe—Mo—S 系相平衡実験は、1000°C 1 日の加熱条件で十分であり、得られる試料は完全に平衡状態下にあるものと結論することができる。

### 2.1.2.3 相平衡

1000°C での相平衡実験の結果を表 2 に示す。試料 No. 32 以前のものにカーボン坩堝を使用した場合が多いが、そのうちの多くに Mo<sub>2</sub>C 相が出現している。これは硫黄分圧が或る値より下がると Mo の炭化物が硫化物より安定になるためである。結果の解釈は、Fe—Mo—S—C の 4 成分系を考えなければならないので、実験に際してはこの様な坩堝の反応性に関しても十分に注意する必要がある。

Fe—Mo—S 系の 1000°C での実験結果に基づいて作成した相図を図 2 に示す。作図にあたっては、Mo—S, Mo—Fe, Fe—S の 2 成分系相図<sup>8)</sup> を参照した。1000°C では Fe—S 系に 44 at % S の組成の液相が出現する。この相の確認は行なわなかった

表2 Fe-Mo-S系生成物の相関係

試料No	化学組成 (at.%)			温度 °C	時間 h	坩 堝	生 成 物
	Fe	Mo	S				
1	25.0	25.0	50.0	1000	65	—	T-Ch + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + FeS
4	14.0	28.6	57.1	1000	23	C	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + Mo <sub>2</sub> C
5	20.0	26.7	53.3	1000	24	C	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + T-Ch + FeS + Mo <sub>2</sub> C
6	7.7	30.8	61.5	1000	24	C	MoS <sub>2</sub> + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
7a	29.4	23.5	47.1	850	15	—	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + Fe
7b				1050	15	C	T-Ch + FeS + (Fe)
7c				1050	63	C	T-Ch + FeS + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + Mo <sub>2</sub> C
7d				1100	72	C	同上
8	27.3	24.2	48.5	1000	24	C	T-Ch + FeS + (Fe)
21	20.0	20.0	60.0	1000	22	C	MoS <sub>2</sub> + FeS
22	42.9	4.8	52.4	1000	70	—	FeS + MoS <sub>2</sub>
23	12.5	37.5	50.0	1000	21	—	T-Ch + (Fe)
24	35.7	12.5	50.0	1000	21	—	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + FeS + (T-Ch)
25	45.0	5.0	50.0	1000	70	—	*) FeS + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + MoS <sub>2</sub>
27	47.5	2.5	50.0	1000	17	C	FeS + (Mo <sub>2</sub> C) + X
28	5.0	45.0	50.0	1000	15	C	R-Ch + MoS <sub>2</sub> + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + Mo <sub>2</sub> C
32	8.5	39.2	52.3	1000	21	C	R-Ch + T-Ch + MoS <sub>2</sub>
36	10.0	40.0	50.0	1000	14	—	R-Ch + T-Ch + Mo
37	10.0	37.0	53.0	1000	14	—	R-Ch + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + MoS <sub>2</sub>
38	7.5	42.5	50.0	1000	14	—	R-Ch + Mo
39	10.0	34.0	56.0	1000	14	—	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + R-Ch + MoS <sub>2</sub>
40	7.0	40.0	53.0	1000	14	—	R-Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + (Mo)
41	8.0	38.0	54.0	1000	14	—	R-Ch + MoS <sub>2</sub>
42	9.0	40.0	51.0	1000	15	—	R-Ch + (Mo)
43	8.0	40.0	52.0	1000	15	—	R-Ch
44	15.0	35.0	50.0	1000	15	—	T-Ch [焼結性良好]
45	20.0	30.0	50.0	1000	15	—	T-Ch + FeS 磁性
46	48.5	1.5	50.0	1000	15	—	FeS (2c-type ?)
48	13.0	36.0	51.0	1000	14	—	T-Ch + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
49	47.5	2.5	50.0	1000	14	—	FeS (2c) order phase
50	11.0	38.0	51.0	1000	14	—	R-Ch + T-Ch + FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
51	12.0	40.0	48.0	1000	12	—	T-Ch + Mo
57	9.0	39.0	52.0	1000	12	—	R-Ch + MoS <sub>2</sub>
58	11.5	38.5	50.0	1000	46	—	T-Ch + (R-Ch)
59	8.0	41.0	51.0	1000	15	—	R-Ch + (Mo)
60	6.8	40.5	52.7	1000	45	—	R-Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + (Mo)
61	9.2	39.5	51.3	1000	15	—	R-Ch + (T-Ch)
63	7.4	40.5	52.1	1000	17	—	R-Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
64	8.4	40.1	51.5	1000	18	—	R-Ch
65	9.3	39.7	51.0	1000	17	—	R-Ch + (T-Ch)
71a	12.5	37.5	50.0	1350	2.5	Mo	T-Ch
73	9.5	39.3	51.2	1000	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch + T-Ch
74	9.8	39.2	51.0	1000	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	同上
75	10.1	39.1	50.8	1000	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	同上
76	10.4	39.0	50.6	1000	21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	同上
77	45.0	5.0	50.0	1000	21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS + T-Ch
78	8.6	39.7	51.7	1000	24	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch
79	7.9	39.7	52.3	1000	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch + (Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
80	6.0	39.0	55.0	1000	22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + MoS <sub>2</sub>
81	23.0	20.0	57.0	1000	22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> + MoS <sub>2</sub> + FeS
82	8.3	39.7	52.0	1000	30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch
83	8.6	39.6	51.8	1000	14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch
84	7.4	40.3	52.3	1000	14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

が、図中ではLで表示してある。

Mo-Fe系では、立方晶Mo、菱面体晶 $Fe_3Mo_2$ 、立方晶 $\alpha-(Fe, Mo)$ 、立方晶 $\gamma-Fe$ など、多くの相が存在し、これらとシェブレル相の共存関係から3つの3相共存領域が生ずる。Moh<sup>7)</sup>のデータと一致して、1000°CのMo-S系では、六方晶 $MoS_2$ と単斜晶 $Mo_2S_3$ が安定相であった。このうち $MoS_2$ 相は定比化合物であり、組成のずれはほとんど無く[S]/[Mo]比は常に2に極めて近い。一方 $Mo_2S_3$ 相では多少不定比性が認められ、今回の実験ではその組成域は $MoS_{1.456}-MoS_{1.475}$ の間にあった。この値はMorimoto and Kullerud<sup>8)</sup>、Suzuki et al.<sup>9)</sup>のものと良く一致する。三元系の相としては、 $FeMo_2S_4$ とシェブレル相のみが確認された。粉末X線回折ピークに多少のシフトが見られることから、 $FeMo_2S_4$ 相にも不定比性があるものと思われる<sup>10)</sup>。シェブレル相には、菱面体晶 $Fe_xMo_6S_{8-y}$ と三斜晶 $FeMo_3S_4$ の2種がある。詳しい相関係については後節で述べる。

#### 2.1.2.4 鉄シェブレル相の相関係と組成領域

鉄シェブレル硫化物に、結晶形の異なる2つの相のあることは、Chevrelらにより最初に指摘された。彼らの報告によれば、 $Fe_xMo_6S_8$ の結晶構造は、小さなxの値に対しては菱面体晶であり、xが増すと共に室温では三斜晶へと変わる。更に面倒なことに、Yvonら<sup>11)</sup>の観察では、三斜晶の $FeMo_3S_4$ は200°C以上の温度で菱面体晶のものへと相転移する。この様に、組成と温度による構造相転移が存在するため現象の理解は必ずしも容易ではない。今回得られたシェブレル相周辺の詳細な相関係を図3に示す。縦軸は、 $Fe_xMo_6S_{8-y}$ 表示によるxを、また横軸は8-yを表わす。菱面体晶の相が、単味で出現する領域を黒丸で、三斜晶の相が出現する領域を、黒い三角で示した。菱面体シェブレル相は極めて狭い範囲でのみ安定で、しかも定比組成 $FeMo_6S_8$ を含まない。鉄の濃度に依存した構造変移の様相は、Chevrelの報告と一致しているが、菱面体相の組成について、特にMo:S比については全く異なっている。Chevrelの報告では、厳密にMo:S=6:8であるのに対して、今回の実験結果は、この比が増大する方向にずれていることを示した。すなわち、なんらかの不定化性が存在している。この原因が、過剰なMo

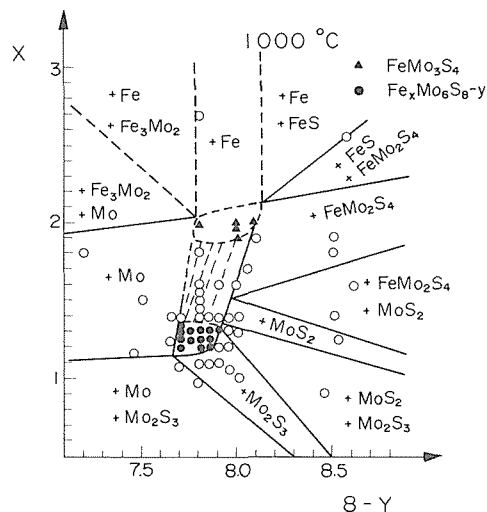


図3  $Fe_xMo_6S_{8-y}$ の相関係

の存在のためか、S空位の存在のためか、この時点では明らかではなかったが、単味の純相合成の目的には極めて重要なポイントであった。

相関係を詳細に検討してみると、多少おかしな点に気付く。図3には、4相共存 $MoS_2+FeMo_2S_4+Fe_xMo_6S_{8-y}+FeMo_3S_4$ の非平衡状態を表わす領域が出現している。この結果は、高温相がクエンチ出来ないために生じた可能性が大きい。Yvonの報告によれば、 $FeMo_3S_4$ は200°C以上でFe原子の秩序-無秩序転移により、三斜晶より菱面体晶へと相転移するという。急冷した $FeMo_3S_4$ の粉末X線パターンがすべて三斜晶のものを示すのであるから、この両者の間の転移は可逆で、高温相はクエンチ不能でなければならない。恐らく、高温では同一構造を持つため $Fe_xMo_6S_{8-y}-FeMo_3S_4$ 間は固溶体を形成するであろう。問題の共存関係は、この固溶体が急冷により室温に戻る過程で相分離を起こして生じたものと解釈できる。

菱面体晶シェブレル相が単味で存在する組成幅は、 $Fe_xMo_6S_{8-y}$ 表示で、 $1.15 < x \leq 1.35$ 、 $7.70 \leq 8-y \leq 7.90$ の範囲にある。もしも構造中に $Mo_6$ のクラスターを認め、Moについての完全副格子を仮定すれば、菱面体相は定比組成化合物 $FeMo_6S_8$ ではなく、むしろ多量にS欠陥を含んだ不定比化合物である。この相は、Fe濃度の低い領域では $Mo_2S_3$ やMoと、またFe濃度の高い領域では

FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>と共存する。一方、三斜晶シェブレ相の組成領域の決定は、(1)この相が低対称で結晶性が悪く(2)共存する他相も主として合金であり同定の際に判定の基準となる様な強い X 線の回折線を含まない等の理由から極めて困難である。それ故、図では FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>相の存在を点線で表示した。強磁性物質の Fe などが混在している場合には、磁石を利用することにより相境界を明確に区別できるので極めて有効である。富鉄相境界の一部はこの方法により定めた。FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>はFe, FeS, FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>, Moと共存する。実験結果より相境界を引くと、MoS<sub>2</sub>はFe<sub>1.35</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.92</sub>とFe<sub>1.50</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.97</sub>の間の組成を持つ固溶体と平衡にあることが推定される。

### 2.1.2.5 鉄シェブレ相の粉末 X 線回折パターン

原子半径の小さな M イオンを持つシェブレ相は、一般に温度と組成により構造相転移を示す。ここでは、特に組成による変化を調べるため FeMo<sub>6</sub>S<sub>7.8</sub>の粉末 X 線回折パターンについて検討してみた。x=1.20~2.00の範囲での結果を図4に示す。組成 x が増すに従って、格子の歪が増大して構造は R $\bar{3}$ より P $\bar{1}$ へと漸次変化する。特に

はっきりと低対称化の傾向が認められてくるのは Fe<sub>1.45</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.8</sub>組成であり、チャート上には P $\bar{1}$ に固有な (1 $\bar{1}0$ ) (110) (2 $\bar{1}0$ ) (021) (2 $\bar{2}1$ ) などの小ピークが出現している。Fe 濃度と共にこれらピークの反射強度は増す。なお、x=1.55, 1.60 では(111)反射が分裂して、菱面体、三斜の二相が共存していることが判る。

### 2.1.2.6 鉄シェブレ相の格子定数と密度

菱面体 Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>と三斜 FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>相の格子定数のデータを表3と4に、格子定数の組成依存性を図5に示す。菱面体相(以下 R—chと略す)の単相領域内では、六方表示での格子定数 a, c, V は Fe の濃度が増すに従い直線的に増大する。また Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.8</sub>と Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.7</sub>の比較から S 欠陥が少ない方が格子定数は大きいことが判る。単相領域は Fe 濃度で 7.7~9at %の範囲にあり、この間での体積変化は、約 0.5%に過ぎない。菱面体表示での格子定数 a<sub>R</sub>と角度 αとの関係を図6に示す。Fe 濃度変化は 8~9at %で、この時 a<sub>R</sub>は 6.478 から 6.494 Åへと増す。角度 αは 94.626°から 94.603°へ減少し、a<sub>R</sub>との間には逆相関関係が成り立つ。この挙動は既に Hauck<sup>12)</sup>により報告された Pb<sub>1.05</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>系の変動模様と同じである。

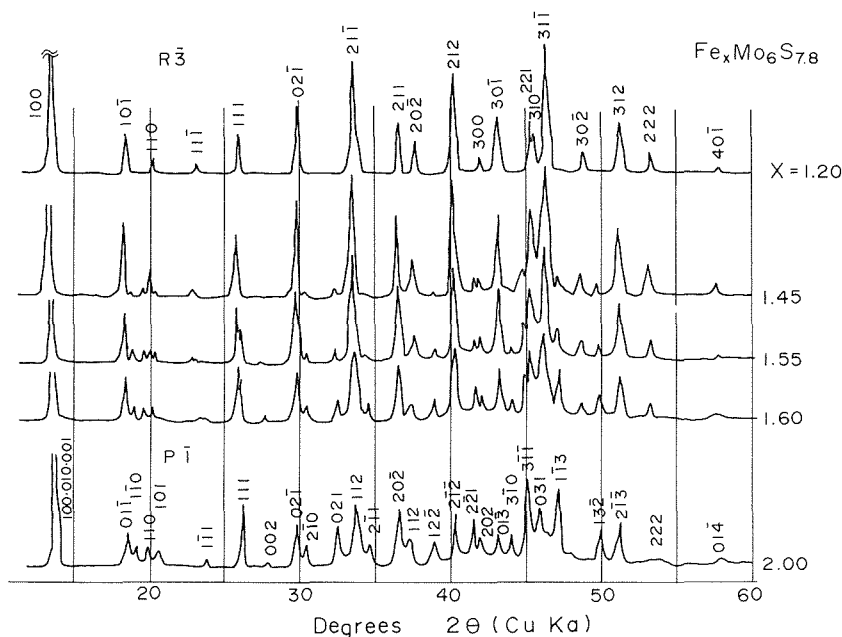


図4 Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.8</sub>の粉末 X 線回折図

表3 鉄シェブレル相の格子定数

組	成	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	$V_h$ (Å <sup>3</sup> )	$a_R$ (Å)	$\alpha$ (°)
*	Fe <sub>1.4</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.7</sub>	9.541 (5)	10.290 (6)	811 (1)	6.489	94.641
*	Fe <sub>1.1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.7</sub>	9.515 (3)	10.273 (3)	805.5 (6)	6.473	94.604
	Fe <sub>1.25</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.7</sub>	9.531 (3)	10.288 (4)	809.4 (6)	6.484	94.610
*	Fe <sub>1.4</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.546 (4)	10.306 (6)	813.3 (7)	6.494	94.604
*	Fe <sub>1.385</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	9.541 (4)	10.294 (4)	811.5 (7)	6.490	94.626
*	Fe <sub>1.06</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.06</sub>	9.528 (4)	10.283 (4)	808.5 (7)	6.481	94.616
*	Fe <sub>1.35</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.65</sub>	9.538 (3)	10.300 (3)	811.5 (5)	6.490	94.598
	Fe <sub>1.2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.534 (2)	10.290 (2)	809.9 (4)	6.485	94.614
*	Fe <sub>1.0</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.524 (3)	10.278 (3)	807.3 (6)	6.478	94.619
	Fe <sub>1.25</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.537 (2)	10.296 (2)	811.0 (4)	6.488	94.606
	Fe <sub>1.3</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.540 (2)	10.300 (2)	811.8 (3)	6.490	94.604
*	Fe <sub>1.1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.524 (2)	10.280 (2)	807.6 (4)	6.479	94.616
*	Fe <sub>1.5</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.550 (5)	10.303 (5)	814 (1)	6.496	94.628
*	Fe <sub>1.55</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	9.551 (4)	10.298 (4)	813.5 (8)	6.495	94.650
	Fe <sub>1.3</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.7</sub>	9.532 (1)	10.293 (1)	810.0 (3)	6.485	94.600
	Fe <sub>1.2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.7</sub>	9.524 (4)	10.276 (4)	807.3 (7)	6.478	94.626

注) \* : 他相共存

表4 T-Ch(FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)相の格子定数

組	成	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
	Fe <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S	6.523 (1)	6.480 (1)	6.491 (1)	96.0 (1)	97.6 (1)	91.1 (1)	270.3 (9)
	Fe <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.75</sub> S	6.500 (5)	6.475 (5)	6.487 (3)	96.09 (4)	97.46 (4)	91.38 (4)	268.9 (3)
	Fe <sub>0.3</sub> Mo <sub>0.7</sub> S	6.492 (7)	6.467 (6)	6.481 (5)	96.00 (5)	97.37 (6)	91.46 (8)	268.2 (4)
	Fe <sub>0.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> S	6.488 (7)	6.464 (6)	6.480 (6)	95.95 (5)	97.33 (5)	91.46 (7)	267.9 (4)

R<sub>H</sub>+T<sub>R</sub>の二相領域で、格子定数が一定とならず減少しているが、これは次の様な理由による。図3で示されるように、二相間には点線で示される平衡組成間の連結線の関係が生じていて、xが増加するに従ってT<sub>R</sub>と対になるR<sub>H</sub>相の組成はよりS不足側のものに近づくことになる。出現する端成分R<sub>H</sub>相の格子定数は、S欠陥が増すと縮小する方向に動くことは既に述べたとおりである。T<sub>R</sub>相と共存するR<sub>H</sub>相の組成と格子定数の完全な1:1の対応関係が、必ずしもすべて成り立つわけではないが、格子定数変化の傾向は極めてうまく説明できる。

ここで菱面体FeMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>相(空間群R $\bar{3}$ )の結晶構造<sup>13)</sup>について検討しておく。図7に見られるように、この構造の特徴は、単位胞中にMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>クラ

スターが存在することである。形状は立方体で、結晶の3回軸上に約25°回転した状態で位置している。隣接するクラスター同士の間には、空隙が生じていて、それらが連なって3次元的チャンネルを形成する。Fe原子は、2種類の空隙位置、インナーサイトとアウトターサイトを占めることができる。前者は格子の原点近くに、後者は単位格子の(1/2, 0, 0)近くにあり、各々6個ずつ合計12個のサイトがある。しかし実際に入るFe原子数は2以下で、しかも総計的に分布している。磁気測定、メスバウアー効果の結果<sup>14-16)</sup>はFeが2価の状態にあることを示している。シェブレル構造の安定化は、FeからMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>クラスターへの電荷移動によっている。Sの位置には6fサイトと2cサイトの2種類があり、空位の生ずるのは



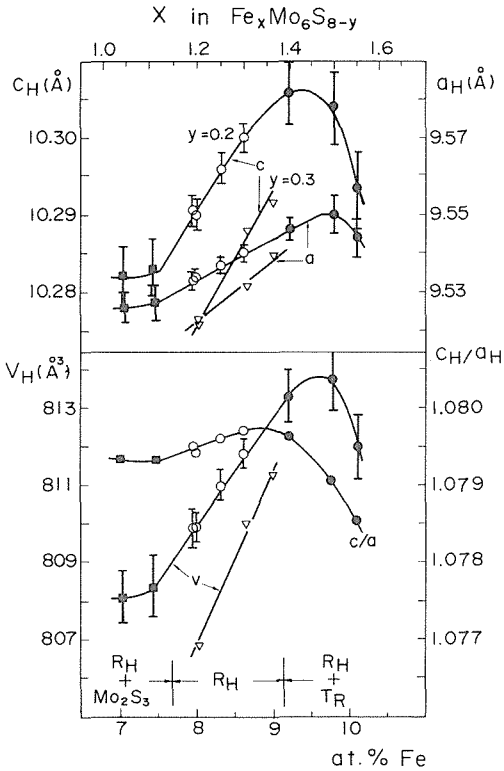


図5  $Fe_xMo_6S_{8-y}$  の格子定数の組成による変化。  
 ○は  $Fe_xMo_6S_{7.8}$  の単相領域、▽は  $Fe_xMo_6S_{7.7}$  の単相領域、●は  $Fe_xMo_6S_{7.8}$  の2相領域、■は  $Fe_xMo_6S_{7.8}$  の2相領域を示す。なお、 $R_H$  は菱面体相の、 $T_R$  は三斜相の略である。

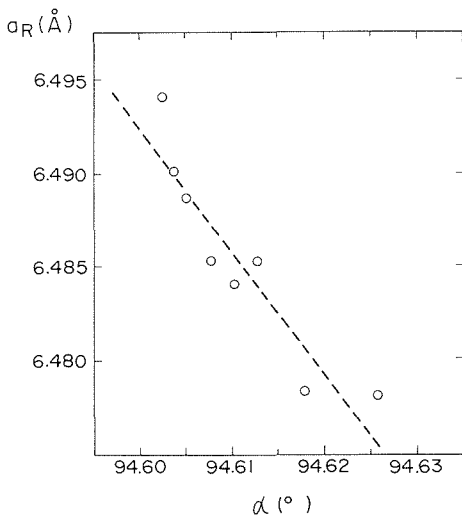


図6 菱面体表示での格子定数  $a_R$  と菱面体角  $\alpha$  の関係

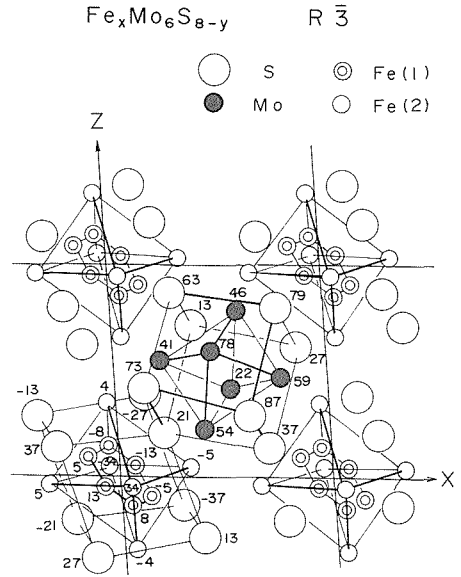


図7  $Fe_xMo_6S_{8-y}$  の結晶構造

$PbMo_6S_8$  の場合<sup>17)</sup> は後者であるとの報告がある。

Fe 濃度の増大と共に、格子定数が増すことの定性的説明は、結晶構造の上からは次の様になる。Fe 濃度が増すことにより、Fe サイトの平均占有率が上昇する。これが Fe-Fe、或いは Fe-Mo 間の反発のクーロン相互作用を強め、結果として格子膨脹をもたらす。しかしながら、 $c/a$  比が一定でなく、多少増大する傾向を示すことは、格子膨脹にも方向性があり、 $a$  と  $c$  方向で反発相互作用が異なることを示唆している。

菱面体シェブレル相の不定比性が何に由来するかを決定するため密度測定を行なった。結果を表5に、また用いた粉末試料の SEM 写真を図8に示す。欠陥構造のモデルとして、S 空位を表わす  $Fe_xMo_6S_{8-y}$  と格子間加剰 Mo を表わす  $Fe_xMo_{6+y}S_8$  の2種を考えて計算密度を求め、実測値と比較した。表にみられる様に、実測密度は S 空位による計算値と 1% 以内で良く一致している。なお、Mo 加剰の増分の計算値は、上から 5.71, 5.71, 5.73 となり全く実測値とは異なっている。この事実から、シェブレル相の不定比性が S 空位によるものであるのは明らかである。S 空位の生ずるサイトは  $\bar{3}$  回軸上の 2 c 位置と思われる。なお参考のため三斜相の  $Fe_{1.97}Mo_6S_8$  の密度測定

表5 鉄シェブレル硫化物の格子定数と密度

組成	a (Å)	c (Å)	d <sub>obs</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	d <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )
Fe <sub>1.20</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.70</sub>	9.524 ± 4	10.276 ± 4	5.48	5.49
Fe <sub>1.25</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.70</sub>	9.531 ± 3	10.288 ± 3	5.49	5.49
Fe <sub>1.35</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.70</sub>	9.540 ± 2	10.292 ± 2	5.52	5.52

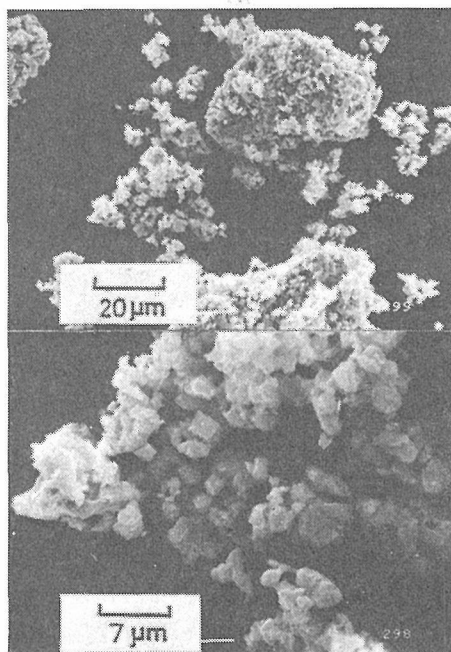


図8 鉄シェブレル相の粉末試料のSEM写真

を実施したが、 $\rho_{15^\circ\text{C}}=5.66 \text{ g/cm}^3$ であった。この値は、YvonのX線によるFeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の密度の報告値 $\rho=5.83 \text{ g/cm}^3$ よりやや低い。

### 2.1.3 シェブレル相の酸素固溶体について

シェブレル硫化物が酸化され、酸素を含んだ安定な固溶体をつくるのが最近問題となっている。最初にこの事実を報じたのはChevrelら<sup>18)</sup>であり、Sn<sub>1.4</sub>Gd<sub>0.1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-x</sub>O<sub>x</sub>についての研究成果であった。また特にこの複合硫酸化物の存在を強調したのはUmarjiら<sup>19)</sup>で、M<sub>1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub>O<sub>2</sub>型化合物がM=Pb,Cu,Ni,Coに対して生じたと報告している。この影響のもとで、最近Hinksら<sup>20,21)</sup>はSn<sub>1</sub>Mo<sub>6.05+x</sub>S<sub>8</sub>O<sub>x</sub>(x≈0.2)系のメスバウアー効果、中性子回折による構造解析などの研究を行ない、陰イオンに関してSを置換したOの位置まで決定

している。T<sub>c</sub>など物性値のバラツキの原因を酸素不純物の存在に帰する傾向が最近特に強くなっているように思われる。そこで、FeMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>系について、他の系で観測される酸素固溶体形成の可能性があるかどうか検討してみた。

実験： 原料にはMoS<sub>2</sub>,FeS,Mo,MoO<sub>3</sub>を用いた。組成調整後、乳鉢中で混合、ペレットを作成し、常法により加熱処理を行ない、急冷して得た試料を粉末X線法により調べた。

結果： 1000°C、1日間の加熱条件で得られた実験結果を表6に示す。ここでは、試料の組成と生成物の関係を明らかにした。酸素含量の異なる4個の試料を試したが、いずれの場合も固溶体形成を否定する結果を得た。この系で出現して来た唯一の酸化物は、MoO<sub>2</sub>である。結晶系は単斜晶系で空間群P<sub>2<sub>1</sub>/n</sub>を持つ。この物質はCu2θで37°付近に分裂した最強ピーク37.1°(211), 37.4°(202)があり、これが共存相の有無の判定の基準となる。困ったことに低角のピーク18.5°(101), 26.1°(011, 111)は鉄シェブレル相のものと全く重なるため、これのみでは両者の判別は不可能である。もしも固溶体を形成しないとすれば、実験結果で示される相関係はどうして生じたのであろうか。この質問に対しては、前に作成したシェブレル相の組成と相関係の図を参照することにより満足のいく回答を得ることができる。まず全体の組成より酸素をMoO<sub>2</sub>として差し引いて、バルクの鉄モリブデン硫化物組成を考えてみる。簡単な計算結果から、各々のデータについてFe<sub>1.246</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.985</sub>, Fe<sub>1.274</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.935</sub>, Fe<sub>1.293</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8.069</sub>, Fe<sub>1.329</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8.345</sub>の値が得られる。図3を利用して、この組成の値の相関係がどのようなものかを調べて、実際の酸素を含んだ系での相関係と比較してみる。その結果、両者の対応は極めて良く、酸素は固溶体をつくらずMoO<sub>2</sub>として安定に存在するという仮説が正

表6 鉄シェブレル硫化物への酸素添加効果

試料No	化学組成 at.%				生成物1000°C, 1d
	Fe	Mo	S	O	
1	8.1	39.3	51.9	0.6	R-Ch+MoS <sub>2</sub> +MoO <sub>2</sub>
2	7.9	39.1	49.2	3.8	R-Ch+MoO <sub>2</sub>
3	7.5	38.4	46.8	7.2	R-Ch+MoS <sub>2</sub> +MoO <sub>2</sub>
4	6.8	37.3	42.7	13.2	R-Ch+MoS <sub>2</sub> +MoO <sub>2</sub>

しいことが証明できる。試料 No. 2 は、Oは3.8at%であるにもかかわらず MoS<sub>2</sub>相が出現しないが、この理由は MoO<sub>2</sub>を除いたバルクの組成が Fe<sub>1.274</sub>Mo<sub>0.6</sub>S<sub>7.935</sub>であり単相領域内におさまることによる。結論として、MoS<sub>2</sub>が共存する条件下での酸素固溶体の形成は否定される。

#### 2.1.4 H<sub>2</sub>/S 混合ガス法による硫黄分圧制御と相平衡

温度一定の液体硫黄と平衡にある硫黄蒸気を、H<sub>2</sub>ガスと混合して高温部に輸送し硫黄分圧の制御を行なうという方法は昔から良く知られている<sup>22,23)</sup>。水素と硫黄の反応を利用するため、危険を伴う硫化水素ポンペを設置する必要が無く極めて簡便有効である。制御しうる分圧の範囲は、 $-\infty < \log P_{s_2} < 0$ と広くほとんどの領域を網羅している。ただし実際には、硫黄の蒸気圧を温度のみで制御するため、低温で硫黄の分圧が極端に減る状態では誤差が大きくなり、正確な P<sub>s<sub>2</sub></sub>制御は困難になる。実用では P<sub>s<sub>2</sub></sub> ≥ 10<sup>-16</sup>が可能であると思われる。この制御法を熱天秤などを用いる相平衡実験に活用すれば、研究対象物質の熱力学諸量の算出など、硫化物全般の基礎データの集積に大いに役立つことが期待される。

##### 2.1.4.1 実験方法

装置：今回用いた装置の概要を図9に示す。硫黄分圧の制御装置の本体は、透明石英ガラス容器よりなる。丸底フラスコ底部には、6Nの硫黄が入っていて、マントルヒーターにより加熱融解され、飽和蒸気圧分の硫黄のガスを常に供給している。このガスは、脱酸素処理された高純度水素ガスにより上方に輸送され、炉の高温部で 2H<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>Sの反応により、硫化水素へと変わる。分圧制御のポイントは、この硫黄源と反応炉の中間に装置全体で最も温度の低い最低等温帯を設けて、

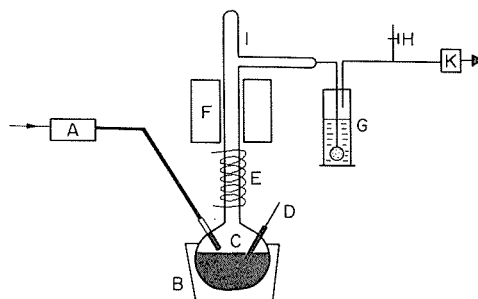


図9 硫黄分圧制御装置の概要

A：マスフローコントローラー SEC310, B：マントルヒーター, C：硫黄溜, D：熱電対, E：最低等温帯, F：電気炉, I：透明石英反応容器, G：NaOH溶液, H：圧力調整用バルブ, K：ミニポンプ

過剰な硫黄を凝縮トラップして、正確な温度制御のもとに、その温度での平衡ガスのみを上方に送ることにある。この実験では、水素の流量制御も重要因子となる。この目的のためにマスフローコントローラー SEC310を利用した。

分析法：硫黄温度の分析には重量法を用いた。手順は以下に従う。1) H<sub>2</sub>Sをアルカリ溶液(4~5gNaOH/150gH<sub>2</sub>O)で吸収 2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を適量添加, S<sup>2-</sup>をSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に酸化 3)一夜放置 4)HCl添加, 酸性化 5)BaCl<sub>2</sub>を滴下, BaSO<sub>4</sub>沈殿作成 6)熟成 7)口過, 洗浄 8)Ptルツボ中で灰化, 灼熱, 恒量とする。得られた, BaSO<sub>4</sub>重量を秤量し回収硫黄量を求めた。

実験条件：次の様な条件で、硫黄分圧制御の実験を行なった。(1)H<sub>2</sub>ガスの流量, 179 ml/min (2)硫黄溜, 供給部の温度, 144~300°C (3)最低等温帯温度, 97~200°C (4)反応炉温度, 800°Cである。

##### 2.1.4.2 結果

H<sub>2</sub>/S混合ガス法による硫黄分圧制御結果を表7, 図10に示す。温度のみによる制御結果は極めて良好であり、この方式による硫黄分圧制御法の有効性が強調される。図ではS輸送速度の対数と絶対温度の対数の間に直線関係が成立している。同じ系でのN<sub>2</sub>ガスによる結果を表8に示す。両者を比べてみると、N<sub>2</sub>ガスの方が多少輸送量が多い結果を示すが、(最大で1.2倍位)全体的には極めて良く一致している。すなわちこの実験システ

表7 H<sub>2</sub>/S 混合ガス法による硫黄分圧制御

硫黄溜の温度 °C	最低等温帯の温度 °C	時間 h	BaSO <sub>4</sub> 重量 mg	S 流速 g/l	Log S 流速
187	97	5	13.6	3.48×10 <sup>-5</sup>	-4.46
162	113	3	30.6	1.30×10 <sup>-4</sup>	-3.89
182	112	2	18.6	1.19×10 <sup>-4</sup>	-3.92
204	113	2.5	24.7	1.26×10 <sup>-4</sup>	-3.90
185	121	2	33.0	2.08×10 <sup>-4</sup>	-3.68
185	129	2	47.9	3.06×10 <sup>-4</sup>	-3.51
185	130	2	53.2	3.40×10 <sup>-4</sup>	-3.47
258	140	2.5	134.2	6.78×10 <sup>-4</sup>	-3.17
258	149	2	149.1	9.54×10 <sup>-4</sup>	-3.02
202	150	2.5	220.5	1.13×10 <sup>-4</sup>	-2.95
300	199	1.4	1242.9	1.19×10 <sup>-4</sup>	-1.92

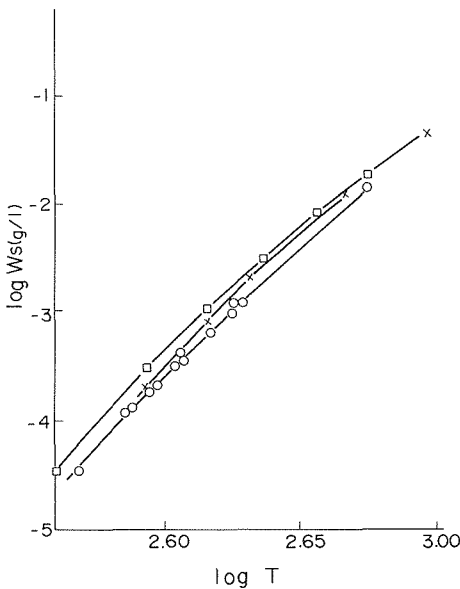


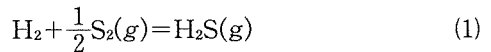
図10 硫黄輸送速度と最低等温帯温度の関係  
○ : H<sub>2</sub>-S Vapor, + : N<sub>2</sub>-S Vapor,  
□ : H. Braune のデータより計算

表8 N<sub>2</sub>/S 混合ガス法による硫黄分圧制御

硫黄溜の温度 °C	最低等温帯の温度 °C	S 流速 g/l	Log S 流速
400	119	2.00×10 <sup>-4</sup>	-3.70
400	140	7.98×10 <sup>-4</sup>	-3.10
400	155	1.95×10 <sup>-3</sup>	-2.71
400	190	1.12×10 <sup>-2</sup>	-1.94
400	224	4.01×10 <sup>-2</sup>	-1.40

ムでは、物質の流れについて常に定常状態が保たれていることを証明している。S と N<sub>2</sub> では反応が起こらず、S と H<sub>2</sub> では反応が起こるにもかかわらず、両者とも正確な分圧制御が可能であることから、輸送ガス種は S との反応性には関係なくどんな種類でも適用できることになる。極めて単純でしかも汎用性の広い制御法と言える。

P<sub>S<sub>2</sub></sub> の算出法について検討してみよう。気体分子種、H<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S の間には次式の平衡関係が成立する。



この時 H<sub>2</sub>S の生成の自由エネルギー(ΔG<sub>r</sub><sup>°</sup>cal) は

$$\Delta G_r^\circ = -21570 + 11.79T \quad (2)$$

で与えられる。(1)式の平衡定数を K<sub>p</sub> とすると

$$K_p = \frac{P_{H_2S}}{a_{S_2}^{1/2} P_{H_2}} \quad (3)$$

$$\log K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (4)$$

が成立する。(3), (4)式から K<sub>p</sub> を消去して

$$\log a_{S_2} = (\log P_{S_2}) = 2 \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} + \frac{2\Delta G}{RT} \quad (5)$$

を得る。この関係から、P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> 値を定めてやれば分圧 P<sub>S<sub>2</sub></sub> を制御できることになる。Rosenqvist<sup>22)</sup> の文献を参考にして、P<sub>S<sub>2</sub></sub> の値を概算してみる。最低等温帯温度が 140°C の時 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> ≈ 1.05 × 10<sup>-3</sup> で、実験結果を 700°C, 1000°C とすると P<sub>S<sub>2</sub></sub> 値

表9 H<sub>2</sub>/S 混合ガス法による Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.75</sub>の相平衡

No.	最低等温帯温度	炉温	実験時間	log P <sub>s<sub>2</sub></sub>	相分析結果
1	116°C	1000°C	5h	-10.35	R-Ch+T-Ch+Mo
2	156	1000	3	-7.44	R-Ch+Mo
3	204	1000	3.5	-5.35	MoS <sub>2</sub> +FeS

は夫々  $2.9 \times 10^{-11}$  atm,  $5.58 \times 10^{-9}$  atm となる。硫黄温度を 181°C とすると,  $H_2S/H_2 \approx 10^{-2}$  であり, 実験温度を 700°C, 1000°C と取ると, P<sub>s<sub>2</sub></sub> 値は,  $2.9 \times 10^{-9}$  atm,  $5.57 \times 10^{-7}$  atm になる。この様に硫黄ガス供給部の温度を正確に制御することにより,  $10^{-15}$  以上での P<sub>s<sub>2</sub></sub> 値の制御が可能である。図には比較のため West and Menzies<sup>23)</sup> のデータから計算した理想的な S の輸送速度の値も掲げた。120°C 以下の硫黄分圧については, その値が極端に低くなるため, 正確な信頼できるデータの報告は余りない。ここでは, Taillade<sup>25)</sup> が定めた  $\log P = 11.984 - 5267/T$  の式を用いて分圧を計算した。図に見られる様に, 理論値と実測値は一致せず, 両者の間に系統的な差が存在する。しかしながら, 定常状態が保持されているために, 正確な P<sub>s<sub>2</sub></sub> 値の制御には何ら影響しないものと思われる。

#### 2.1.4.3 Fe—Mo—S 系相平衡実験への適用

シェブレル相の安定領域がどの P<sub>s<sub>2</sub></sub> 範囲にあるかを検討するため, 金容器を内挿した石英ルツボ中に Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.75</sub> の試料をつめて 1000°C での平衡実験を試みた。結果を表 9 に示す。定性的なチェックのため相境界の硫黄分圧を決めることはできなかったが, 菱面体シェブレル相の安定領域が  $-7.44 < \log P_{s_2} < -5.35$  の硫黄分圧内にあることは明らかである。この P<sub>s<sub>2</sub></sub> 値は Mo—S 系の 2 相共存の値 MoS<sub>2</sub>—Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> に対しての  $10^{-6.586}$ , Mo—Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> に対しての  $10^{-6.76}$  に近いことが期待される。

### 2.1.5 鉄モリブデン硫化物の単結晶育成

#### 2.1.5.1 化学輸送法による単結晶の育成

1000°C 及び 1100°C での相平衡実験の経験から, 固相反応でのシェブレル相の結晶成長はそれ程速くないことが判った。そこで 100—1500°C の温度領域での単結晶育成が可能か否かを検討する目的で, ハロゲンガスによる化学輸送法での実験を試みた。

#### 2.1.5.1.1 結 果

輸送剤各種について結果をまとめる。

a) TeCl<sub>4</sub>: 原料として FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> を用いて, 温度 900°C 5 日間で実験したが, 硫化物は輸送されなかった。但し, 原料近くで, 針状結晶が成長した。偽正方晶系で格子定数は  $a = 4.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.78 \text{ \AA}$ 。組成は未定。

b) MoBr<sub>2</sub>: 原料 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.75</sub> で温度は 1250°C。石英管先端部にほんの微量, 輸送される以外は変化なし。但し, シェブレル相ではなく, 斜方晶系で  $a = 5.396 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.471 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.815 \text{ \AA}$  のものと a) の場合のものが輸送された。

c) I<sub>2</sub>: 原料 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> で温度 1300°C, 18 時間の条件で微量のシェブレル相が輸送されただけである。立方状小結晶で色は黒色,  $a = 6.44 \text{ \AA}$ , 良質単結晶は得られなかった。

d) 等温加熱法による育成: 原料 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.85</sub> で温度 1230°C, 11 日間の加熱で小結晶 (最大数百 μm) が成長する (図 11 参照)。また原料 FeMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> で 1300°C, 5 日間加熱した場合には, 元の試料の分解と合金の新相が出現が見られた。合金相の EPMA 結果は, Fe: 35.339 wt% Mo: 61.293 wt% で両者の比は 1:1 である。単結晶 X 線の結果, 斜方晶系で  $a = 9 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.08 \text{ \AA}$ ,

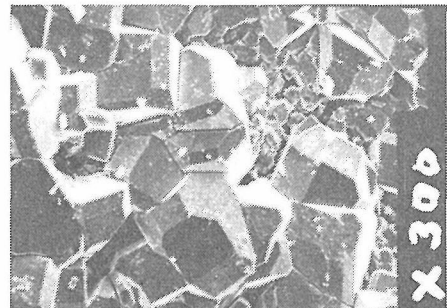


図11 鉄シェブレル硫化物結晶の形状

$b=7.83\text{ \AA}$ ,  $c=3C=6.72\text{ \AA}$  の格子定数を持つことが明らかになった。

### 2.1.5.2 高周波加熱法による単結晶育成

#### 2.1.5.2.1 はじめに

シェブレル相カルコゲナイドは、融解時でのカルコゲンの平衡分圧がそれ程高くないため融液からの結晶成長が比較的容易である。この種の高温での結晶育成法として、ブリッジマンーストックバーガー法、赤外集中加熱による FZ 法などがあり、シェブレル化合物にも適用されてきた。これまでに、 $\text{CuMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{AgMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{REMo}_6\text{S}_8$  や同種陽イオンを含んだセレン化合物など多くの物質についての報告があるが、高温での融解現象については不明確な点が多く判然としない。常圧 RF 加熱法を用いて、鉄シェブレル相の融解実験を行ない単結晶育成の可能性と融解時の挙動について検討してみた。

#### 2.1.5.2.2 実験方法

試料： $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  を中心とした各種試料を、石英封管法による  $1000^\circ\text{C}$ 、2 日間の加熱で合成した。

実験装置：融解実験に使用した高周波加熱装置の概要を図 12 に示す。発熱体は、グラファイトサセプターを使用、その外側をカーボンファイバーで覆い保温を良くした。試料容器にはアルミナルツボを用い、これとグラファイトとの直接の接触を避けるため BN を間に置く方式を採用した。具体的な実験手順は以下のとおりである。(1) 0.5~7 g の焼結体試料を長さ 10 cm のタンマン管 (SSA

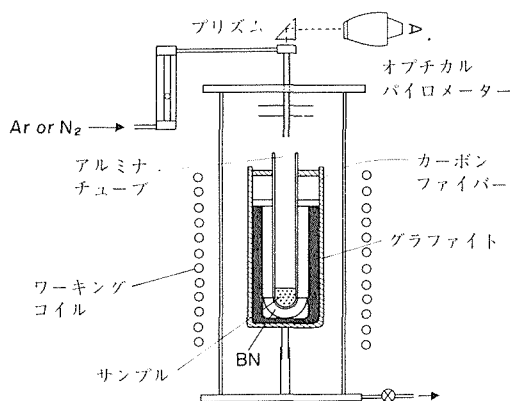


図12 高周波加熱装置

—S,  $\phi 13\text{ mm}$ ) 底部に入れ、全体の重量を正確に秤量する。(2)サセプター中に保持し、加熱装置内にセット。(3)雰囲気置換のため  $0.4\text{ Torr}$  以下の真空にする。(4)数時間後、Ar または  $\text{N}_2$  の不活性ガスを導入、流速  $2\text{ l/min}$  でフローさせながら、RF 加熱を行う。(5)試料を融解、しばらくその温度で保持し、 $1500^\circ\text{C}$  位まで徐冷する。(6)スイッチオフ後室温まで冷却し、試料を取り出し重量測定を行い初期値と比較する。なお温度の測定は、オプティカルパイロメーターによった。融解物の放射する光を装置上部にあるプリズムで受け测温した。この方式は、メルトの状態を直接観察できるので、高温での in situ な情報が得られ非常に便利である。加熱実験は最高  $1800^\circ\text{C}$  まで実施し、得られた融解物について、光学顕微鏡、SEM、EPMA、粉末及び単結晶 X 線、電気伝導、熱電能など総合的評価を行った。

#### 2.1.5.2.3 結果

##### 1) $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$ の融解—急冷法

この実験に際して得られた加熱冷却曲線の形状を図 13 に示す。测温は、融点近傍より開始したため、それ以前のデータは無い。RF 加熱のため温度上昇は比較的速く、室温から  $1700^\circ\text{C}$  まで 30 分程見れば充分である。加熱曲線では  $1700^\circ\text{C}$  に温度の停滞が観測され、それ以後は温度が急上昇するので、 $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  の融点は  $1700^\circ\text{C}$  であると結論できる。この値は他のシェブレル相の融点<sup>26)</sup>と良く一致しており、同一構造を持つ一連のシェブレル化合物の融点には、M 金属の相違による差がそれほど無いことが示唆される(表 10 参照)。冷却に際してはしかしながら、熱分析曲線を見る限り過冷却現象が認められ温度停滞は  $1630^\circ\text{C}$  で起こ

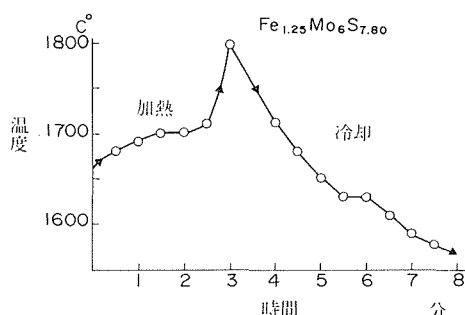


図13  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  の加熱及び冷却曲線

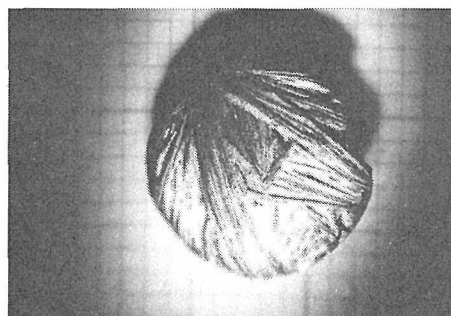
表10 シェブレル化合物の融点

化合物	融点	合成法	文献
PbMo <sub>6.2</sub> S <sub>8</sub>	1550°C	High Pressure RF 加熱 Bridgman-Stockbarger 法	R.Flükiger et al(1978)
Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	1750±30	同上	R.Flükiger & R.Baillif(1982)
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	~1700	同上	同上
セレン化合物	1700>	同上	同上
YbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	1800	RF 加熱 Mo チュウブ封管法	O.Peña et al(1984)
HoMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	1800	黒鉛抵抗炉 Mo チュウブ封管 法	O.Peña et al(1985)
	1780	同上	R.Horyn et al(1986)
	1780	High Pressure RF 法	武居ら(1986)
Cu <sub>x</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	不明	FZ 法または高压タンマン法	松浦ら(1981)
Fe <sub>1.25</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.8</sub>	1700	RF 加熱	本研究(1986)

る。1550°Cまで冷却後、再度を温度を上昇させ、融点の確認を行ったが、2度目の加熱曲線は最初のもの程はつきりせず温度を特定することは不可能であった。なお1750°Cで電源を切り、冷却速度を早めた場合の固化は1600°C付近で起こる。この実験中、試料中のSが白煙として逃げるのが目撃された。加熱冷却をくり返した時に、融点が決まらない理由は、時間の経過と共に融液の組成が微妙に変わり、系の状態が変化しているためとも考えられる。

得られた融解凝固物は金属光沢を持ち、図14のような形状を示す。厚み3mm程の固形物の表面には、器壁の最低温部より冷却が始まり方向性を持って結晶化したと思われる何本も放射状の筋が見られる。幾何学的対称をもった樹枝状晶の形状と思われる。この筋目を微分干渉顕微鏡で拡大した写真を図15に示す。数十μmの小さな結晶の集合体よりなりたっていることが判る。インゴット表面と内部の生成物の相違を考慮して、別々にX線を取って相分析を行ったが、この結果を図16に示す。結論として言えることは、(1)表面、内部とも、第2の相として、かなりのMo金属が析出している。表面と内部を比べるとMo析出量は、内部の方がやや多い。(2)生成するシェブレル相は、出発組成のX線パターンを示さず、前述した組成とパターンの関係(図3)から考えて、よりFeに富んだ相へと変化していることである。

次にシェブレル相インゴットの破断面のSEM像を図17に示す。最大数百μmに及ぶ結晶壁開

図14 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> 融解物図15 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> 融解物表面の拡大図  
注) 単結晶は数十μmの大きさ。

面の存在が顕著である。形状及び方向性より考えて、菱面体R $\bar{3}$ の(100)面と思われる。このシェブレルの結晶群の外側の部分に、蜂の巣状の小さなパイプの密集した10μm程の細長い帯が取りまいているのが注目される。他の解析結果を加えて総合的に判断した結果、この微細組織はS逃散

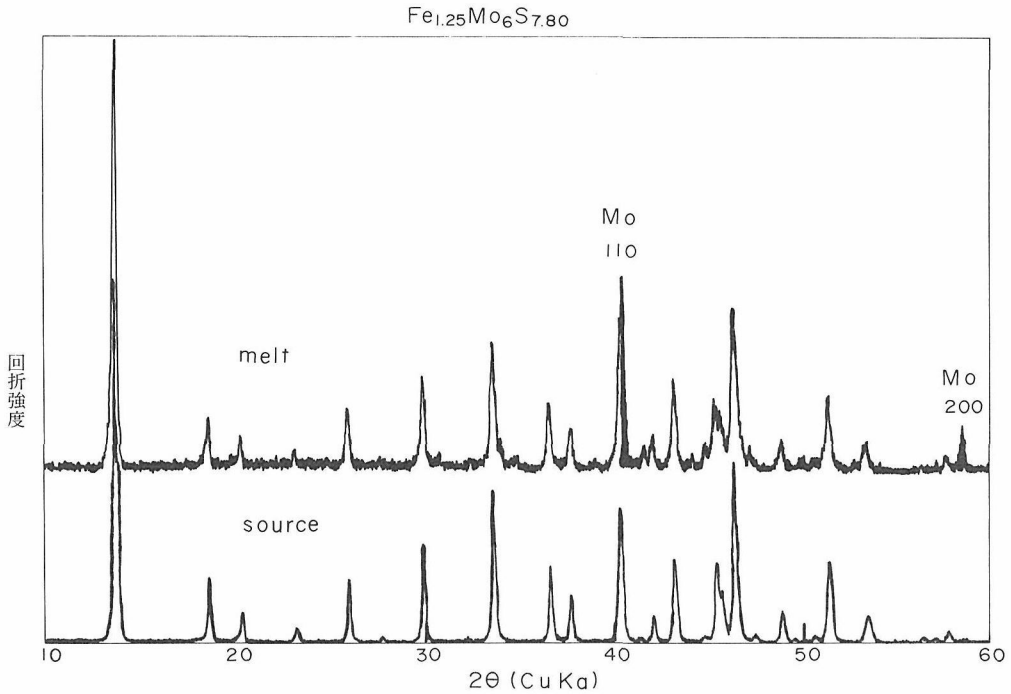


図16  $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.80}$  の粉末 X 線回折図

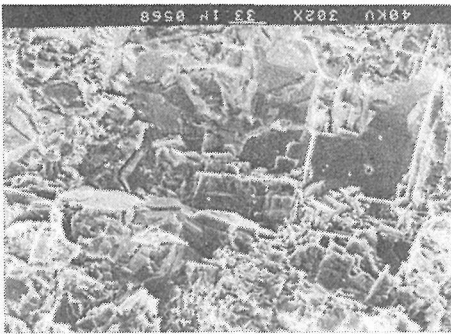


図17 インゴット内部破断面の SEM 像



図18  $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.80}$  融解物研磨面

によりシェブレル相分解に際して生じた非常にミクロな Mo であることが判った。すなわち結晶周縁部における Mo 浸み出し現象と思われる。

インゴットの一部断片を、アラルダイトによりガラス板上に固定し、微分干渉顕微鏡による組織観察、EPMA による組成像の撮影を行った。研磨は最初アルミナ粉末により、最終的には粒径 $\sim 1 \mu m$  のダイヤモンドペーストを使用して行った。顕微鏡写真を図 18 に示す。シェブレル相組織中に析出した Mo は白黒写真中では白い斑点として

識別される。これは、Mo 金属の光に対する反射能が他の物に比べて強いことを意味し、EPMA による観察も同様である。SEM の破断面観察でみられた Mo の浸み出しは、顕微鏡組織像では図 19 に相当し、比較的大きな結晶粒(数百  $\mu m$ )の粒界に沿って白点が走っているのが理解できる。図 20 に出現する Mo は、 $1 \mu m$  以下の非常に微細な斑点状であり、共晶関係に見られる状況と良く似ている。

顕微鏡観察に用いた試料をそのまま使って



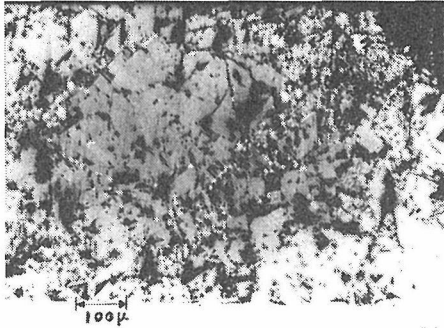


図19 鉄シェブレル相粒界に析出したモリブデン

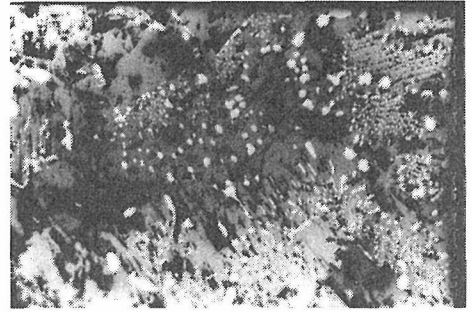


図20 共晶状微細組織

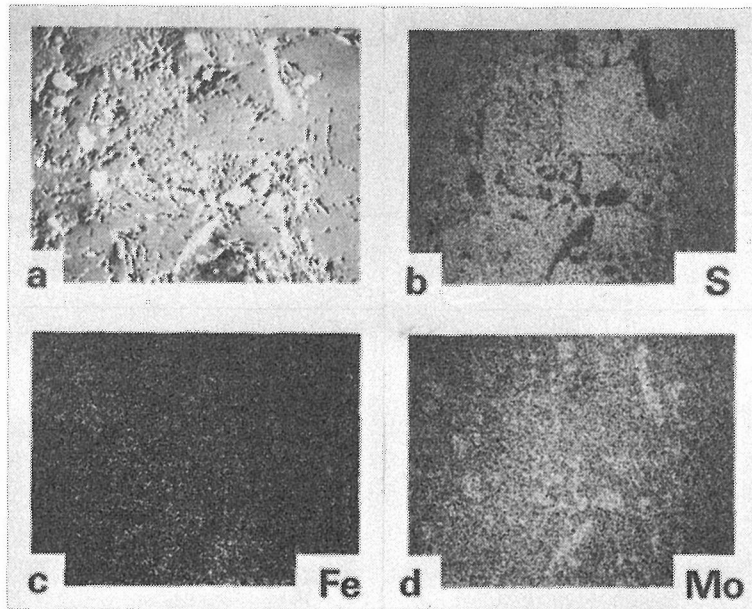


図21 特性 X 線による S, Fe, Mo 像

EPMA 組成像を撮影し、組織中での元素の分布について検討してみた。二次電子反射像、特性 X 線による S, Fe, Mo 像を図 21 に、またこれら元素の濃度分布曲線を図 22 に示す。全体の比較から、写真上で白く光って見える物質が、Mo であることは明らかである。Mo 金属は、島状に大きなシェブレル結晶粒の周辺に析出、分布している。特に、正方形に近い (100) 面を見せるシェブレル相 (約  $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) の周囲が顕著であり、最も大きな Mo の塊りは、 $6 \times 40 \mu\text{m}$  にも達する。そのほかにも、非常に微細な Mo 斑点が無数に出現しているのが認められ、顕微鏡写真と極めて良い対応を示す。

2)  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  の融解—徐冷法

同一組成の試料を用いて、単結晶育成を目的として融解後の温度降下を徐冷法にして検討した。試料 6.1 g を使用、 $1700^\circ\text{C}$  以上に加熱融解後 30 分に  $100^\circ\text{C}$  の温度降下のスピードで冷却し、 $1600^\circ\text{C}$  で電源を切った。なおガスには  $\text{N}_2$  を使用した。得られた融解物の実体顕微鏡写真を図 23 に示す。液面上部に板状の単結晶 (最大  $2 \times 2 \text{ mm}$ ) が成長している。X 線による実験から、成長面は菱面体の (100) 面で、軸方向に板状に発達し易いことが判った。

実験前後での重量損失は 197 mg で、すべてを鉄シェブレル相の分解とすると 3% に相当する。明らかに  $1300^\circ\text{C}$  前後より少量の白煙が出はじめ、



図22 S, Fe, Mo の濃度分布曲線

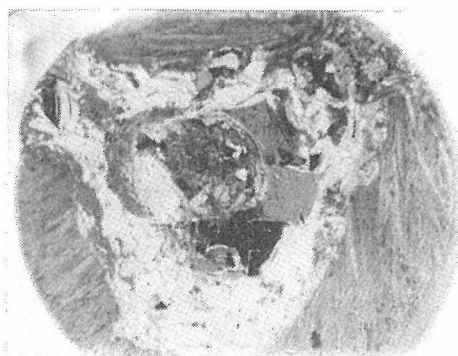


図23 インゴット上部の実体顕微鏡写真

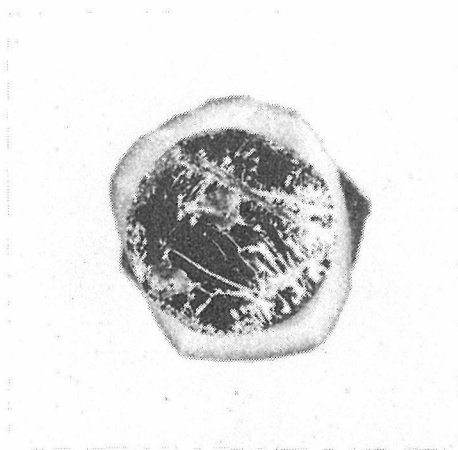
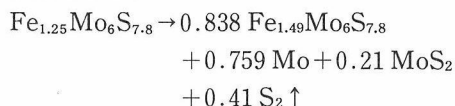


図24 インゴット上部の実体顕微鏡写真

以後ずっと低温になるまで発煙は継続して起こる。器壁に白く付着するこのガスは、シェブレルより逃散する硫黄である。しかし実際には、系より逃げるのはSばかりでなく、鉄シェブレルの蒸発、分解に基づいて  $\text{MoS}_2$  も低温部に輸送され、結晶化する。この現象はタンマン管の最上部、最も温度の低い部分で起こり、 $\sim 100 \mu\text{m}$  程のきれいな

六角板状結晶が付着成長する。はっきりした証拠はないが、恐らく少量の Fe も他の元素同様、系より失われるのはまちがいないことであろう。インゴット断片を研磨して、組織の検査を実施したが、結果は前回と同様、多量の Mo の析出と、鉄シェブレルの Fe に富む相への変化が観察された。ここで系外への元素の逃げ方に差があるものと考ええる。Fe は、全然抜けず、タンマン管より逃げるのは、S のみとし、輸送されて上部に堆積する  $\text{MoS}_2$  量はその半分と仮定すると、現象は次式のように表わされる。



生成物の X 線粉末パターンは、この状態の変化を極めて良く説明しているものと思われる。

### 3) $\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_6\text{S}_{7.85}$ の融解

融解実験を平均昇温速度  $13.6^\circ\text{C}/\text{min}$  で行った。加熱時の温度の停滞は  $1595^\circ\text{C}$  と  $1650^\circ\text{C}$  付近に認められたが、それ程正確でない。目視による融解の確認も余り明確ではなかった。  $1750^\circ\text{C}$  で 1 分保持以後は昇温時の  $1/3$  勾配で冷却した。液面固化が観察されたのは  $1545^\circ\text{C}$  である。この実験では 110 分間で 238 mg の蒸発があり、平均蒸発速度は  $2.16 \text{mg}/\text{min}$  となる。得られたインゴットの写真を図 24 に、また試料の実験前後での粉末 X 線回折パターンを図 25 に示す。生成物のパターンは三斜晶シェブレルのものを示唆し、前と同様、Mo の析出と Fe の融液への濃縮が明らかである。

### 4) $\text{Mo}_3\text{S}_4$ の融解

2 成分系の一例として 3:4 組成を選んで、シェブレル相があるかどうかを検討した。最高  $1700^\circ\text{C}$  までの加熱で溶解表面に板状の結晶の成長が確認された。重量損失は 11% で、これから推定すると融液組成は 46.1 at% S となり、文献の共晶組成に近い。共晶組織の顕微鏡写真を図 26 に示す。

以上の結果から、鉄シェブレル硫化物の融解においては、Fe 濃縮現象、すなわち菱面体 R-ch の三斜晶 T-ch 化の現象が重要であることが判ったが、これが起る理由は、三角ダイヤグラムを用いてうまく説明することが出来る。まず、最初に R-ch 相が融解するが、この時すでに S が蒸発し系外に去る。従って全体の組成は、図 27 の矢印のように下にずれる。そうすると、その時点で Mo

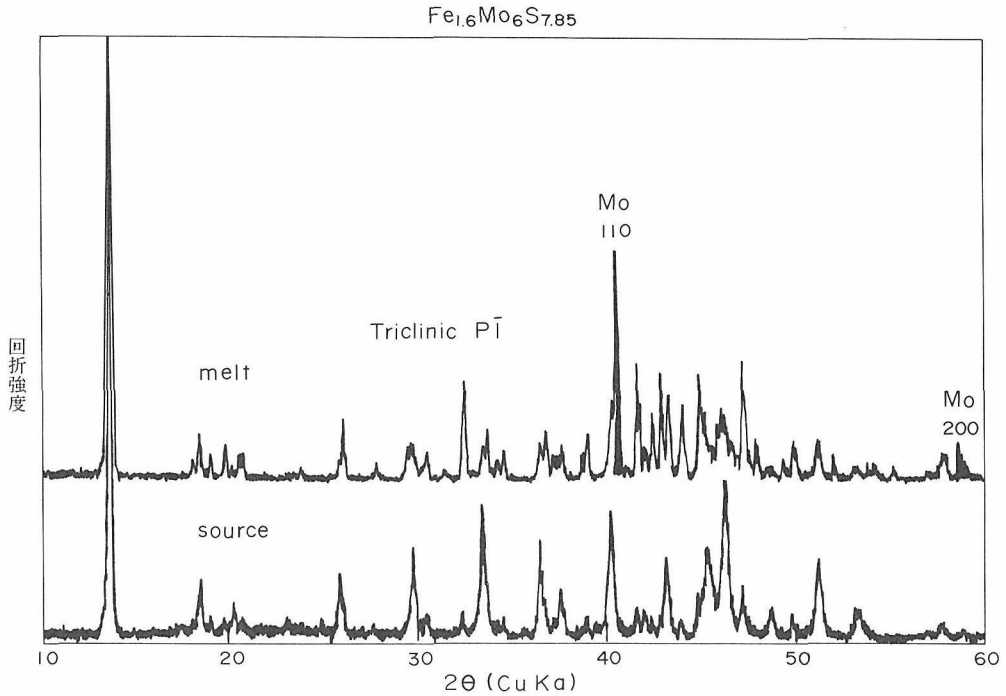


図25  $Fe_{1.6}Mo_6S_{7.85}$  粉末 X 線回折図

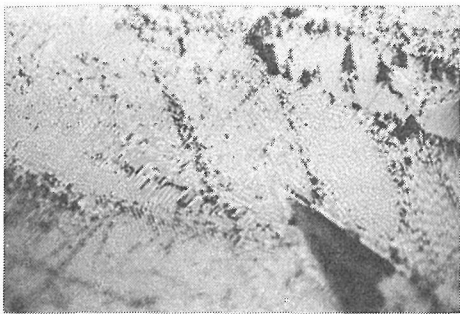


図26  $Mo_2S_3$  と Mo の共晶

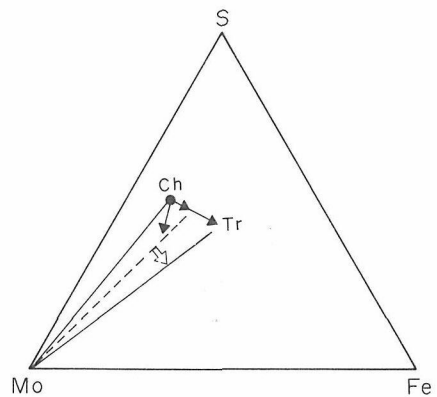


図27 鉄シェブレル相の組成変化の模式図

と平衡にある融液組成はより Fe に富む方向に、すなわち T—ch 相へと移動することになる。この様に、S の損失が駆動力となり融液組成が変わり生成相の連続的な構造相転移が起るものと解釈される。

## 2.1.6 鉄モリブデン硫化物の結晶化学

### 2.1.6.1 各種生成相の結晶構造

#### 2.1.6.1.1 $M_3S_4$ 相

Mo—S系の粉末合成では、 $Mo_3S_4$  相は出現しない。最初に二成分系での菱面体晶 $Mo_3S_4$ の生成を

報じたのは Chevrel ら<sup>27)</sup> であり、その方法は小さな陽イオン (Fe, Co, Ni, Cu など) を含んだ  $M_xMo_6S_8$  化合物を希塩酸で処理し、金属イオンのみを格子より取り除くというものである。その外にも電気化学的に酸化還元反応を用いる合成法<sup>28)</sup> も知られている。この相は、準安定であって  $470^{\circ}C$  以上では  $Mo_2S_3$  と Mo に分解すると報告されて

いる。これが、事実ならば、この温度以上では  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  相の出現はあり得ないはずであるが、Fe—Mo—S 系の研究では  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度でも或る条件下ではこの相が生成されることが判った。その一例は、CVT 法による結晶育成に際してであって  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.75}$  をハロゲン  $\text{I}_2$ ,  $\text{MoBr}_2$  で  $1250-1300^\circ\text{C}$  で 12 時間程輸送した場合に、原料側に  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  が生じたことである。高温で生成した  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  の X 線データを表 11 に、他の研究者との格子定数の比較を表 12 に示す。低温でのデータとの一致は極めて良い。このように、高温でも準安定相、 $\text{Mo}_3\text{S}_4$  が生成することから、Chevrel が主張する  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  は  $470^\circ\text{C}$  以上で必ず分解するという説は

表11  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  の X 線粉末回折データ

h k l	$d_{\text{obs}}$	$\text{Cu}2\theta$	$I/I_0$
1 0 1	6.453	13.75	100
1 1 0	4.602	19.27	2
0 2 1	3.740	23.77	2
0 0 3	3.624	24.54	4
2 0 2	3.212	27.75	1
2 1 1	2.901	30.79	11
1 2 2	2.634	34.01	20
1 0 4	2.570	34.88	9
2 2 0	2.298	39.16	5
0 2 4	2.244	40.15	1
1 3 1	2.165	41.68	12
3 0 3	2.142	42.15	4
0 1 5	2.097	43.11	6
3 1 2	2.046	44.22	8
2 1 4	2.017	44.90	5
2 2 3	1.941	46.75	19
3 2 1	1.803	50.58	3
2 1 5	1.763	51.85	2
2 3 2	1.732	52.80	6
1 3 4	1.715	53.38	1
1 1 6	1.686	54.38	1
4 1 3	1.573	58.65	1

正しくないことが指摘できる。

### 2.1.6.1.2 $\text{Fe}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{S}$ の結晶構造

Fe—S 系の相図に従えば<sup>30)</sup>、定比組成 FeS の高温相は 1C 型で急冷不可能で、低温では 2C 型の Troilite へと変わる。この相には 2 種類の結晶構造、空間群  $P6_3/mmc$ <sup>31)</sup> と  $P6_2c$ <sup>32)</sup> のものが報告されている。しかしながら、FeS 系の試料を高温から急冷した場合、粉末 X 線パターンは 2C 相のものというよりも、むしろ 1C 相のものに近い。Fe—MoS 系相平衡実験から、FeS も少量ながら Mo との固溶体を作ることが明らかになった。これと同時に生じた結晶の Weissenberg 法による構造解析結果から、超構造を持つ新相が発見された。X 線のデータを表 13 に示す。格子定数は六方晶系で  $a \cong 3 a_{\text{NIAS}} = 10.347 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c \cong 2c_{\text{NIAS}} = 11.761 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $V = 1090.3 \pm 0.9 \text{ \AA}^3$  である。Troilite の格子定数より求まる  $a_{\text{NIAS}} = 3.44$  と比較して、Mo が入ったものは、数%の格子膨張が認められる。

### 2.1.6.1.3 $\text{FeMo}_2\text{S}_4$ 相の結晶構造

Fe—Mo—S 系の三元化合物として安定で比較的不定比性も少なく単結晶の生成も容易である。 $\text{FeMo}_2\text{S}_4$  は単斜晶系で空間群  $C2/c$  ないしは  $Cc$  を持つ。格子定数について検討してみると、これまでの報告値のなかに多少の混乱が見られる。今回得られた結晶の Weissenberg カメラの観測による結果を参考にして、指数付けした粉末 X 線データを表 14 に、また格子定数の比較を表 15 に示す。最初 Guillevic は、Chevrel らと共に  $\beta = 118.5^\circ$  の値のデータを報告した。ところが、1974 年には両者は別々の道をたどり、Chevrel は上記の値を採用したにもかかわらず、Guillevic は新たに単結晶データに基いて  $\beta = 114.37^\circ$  の構造モデルを提出した。以後の  $\text{FeMo}_2\text{S}_4$  系のの研究には<sup>33-35)</sup>、いずれも  $\beta = 114^\circ$  の構造に基いた議論が展開されている。しかしながら本研究で得られた結果は、

表12  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  の格子定数の比較

Chevrel(1974)	$a=9.20 \text{ \AA}$ , $c=10.88 \text{ \AA}$
Baillif et al.(1983)	$a=9.185 \text{ \AA}$ , $c=10.883 \text{ \AA}$ (Cu leach)
	$a=9.193 \text{ \AA}$ , $c=10.888 \text{ \AA}$ (Ni leach)
Tarascon et al.(1983)	$a=9.183 \text{ \AA}$ , $c=10.909 \text{ \AA}$
This Work	$a=9.195 \text{ \AA}$ , $c=10.887 \text{ \AA}$

表13 Fe<sub>0.97</sub>Mo<sub>0.03</sub>S の X 線データ

h k l	d <sub>obs</sub>	Cu2θ
1 1 1	4.736	18.73
3 0 0	2.981	29.98
0 0 4	2.932	30.48
3 0 2	2.664	33.65
2 2 1	2.522	35.60
2 2 3	2.158	41.87
1 1 5	2.139	42.24
3 0 4	2.093	43.22
1 4 1	1.927	47.16
1 4 3	1.749	52.30
3 3 0	1.724	53.13
3 0 6	1.638	56.15
1 1 7	1.594	57.72
4 1 5	1.505	61.61
0 0 8	1.470	63.27
6 0 2	1.450	64.42
2 5 1	1.424	65.54

表14 FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の X 線粉末回析データ

h k l	d <sub>obs</sub>	Cu2θ	I/I <sub>0</sub>
0 0 2	5.940	14.90	100
2 0 0	5.193	17.06	24
2 0 -4	3.352	26.57	9
0 2 1	3.157	28.24	3
0 0 4	2.959	30.18	17
2 2 -1	2.863	31.21	16
4 0 0	2.597	34.51	48
0 2 3	2.521	35.58	6
2 0 -6	2.233	40.35	1
2 0 4	2.165	41.69	11
4 0 -6	2.138	42.23	11
2 2 -5	2.081	43.45	28
4 0 2	2.044	44.27	14
2 2 3	2.037	44.43	29
0 0 6	1.973	45.95	7
4 2 -5	1.943	46.70	10
6 0 -2	1.926	47.15	5
4 0 -7	1.889	48.14	1
6 0 -6	1.790	50.97	4
6 2 -3	1.686	54.38	9
4 0 -8	1.676	54.73	3
2 0 -8	1.646	55.80	8
0 4 0	1.638	56.10	5
2 0 6	1.609	57.20	8
5 3 -4	1.581	58.33	2
6 0 -8	1.547	59.73	2
0 0 8	1.480	62.70	16

むしろ  $\beta=118.5^\circ$  の Chevrel のものに近く, Guillevic の構造が本当に正しいのかどうか疑問視せざるを得ない。

#### 2.1.6.1.4 鉄シェブレル相の結晶構造

RF 加熱法で作成したシェブレル単結晶  $300 \times 50 \times 10 \mu\text{m}$  を用いて X 線による評価を行った。Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.8</sub> の融解により得られた試料の振動写真の回転軸方向の周期は  $6.41 \text{ \AA}$  で上下対称はない。

この物質の結晶構造は、空間群  $R\bar{3}(C_3^2)$  である。2 次層迄のワイセンベルグ写真を取り、右手系に従って解析し目測による反射強度の比較を行ったが、対象物が従来報告されたものと同一であると考え、結晶軸の方向は  $-b$  方向でなければならない結果となった。これを確認するためプリセッション写真を撮ったが、軸間角度の関係は全く逆となり理想モデルの対掌体の存在が明らかになった。今回得られたものは、Guillevic ら<sup>13)</sup> の提唱する構造とは菱面体の  $(1\bar{1}0)$  面を鏡面とする対掌体の関係にある (図 28 を参照のこと)。

#### 2.1.6.2 シェブレル相の VEC 値

シェブレル硫化物の超伝導現象は、基本的には Mo の 4d 電子に起因するものと考えられている。しかしながら、M に 3d 遷移金属原子を入れた場

合には、これが磁性イオンであるために超伝導を破壊して超伝導体とはならない。鉄シェブレルはこの代表的一例である。構造化学的には、シェブレル相はクラスター化合物であり色々な M が入りうることもあり非常に興味深い物質と言える。本質的な理解のためには、物質相互の比較のためより良い物性値のデータが必要とされよう。ここでは、現状での鉄シェブレル相の実際について簡単に整理してみる。

鉄シェブレルの Fe の価数に関しては、磁気天秤、メスバウアー、ESCA の情報より明らかである。Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.7</sub> の磁気測定の結果に従えば<sup>15)</sup>、145–250 K 間では、 $\theta=111.1, x_0=3.658 \times 10^{-6}, C=4.493 \times 10^{-3}$  となり  $\mu_{\text{eff}}=5.07 \mu_B$  である。また 78–116K の間では、 $\theta=179.1, x_0=5.59 \times 10^{-6}, C=5.201 \times 10^{-3}$  となり  $\mu_{\text{eff}}=5.45 \mu_B$  となる。これらの

表15 FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の格子定数の比較

Guillevic et al.(1970)	a=11.785 Å, b=6.545 Å, c=13.483 Å, β=118.5°
Guillevic et al.(1974)	a=11.781 Å, b=6.539 Å, c=13.008 Å, β=114.37°
This Work(1983)	a=11.808 Å, b=6.552 Å, c=13.468 Å, β=118.43°

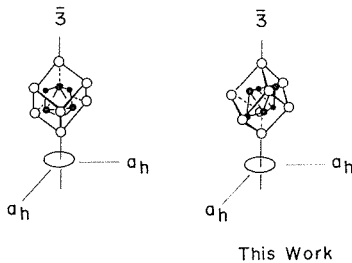
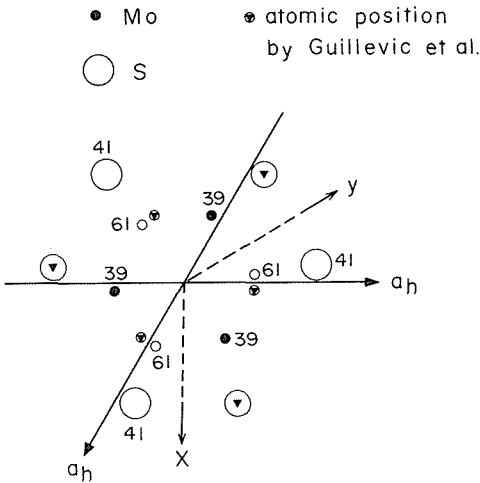


図28 鉄シェプレル対掌体

結果は、いずれも Fe の状態が Fe<sup>2+</sup> であることを示唆する。120K 付近での傾きの変化は構造内での Fe の分布の変化に対応し、40K での変化は更に複雑な相互作用を反映している。メスバウワー効果の測定でも 110K 付近で M<sub>I</sub> と M<sub>II</sub> サイト間で占有率の変化が起り、低温では M<sub>I</sub> のみに移るといふ相変化が観測されている。ESCA の測定<sup>36)</sup> から、鉄シェプレルの電子構造が明らかとなり、Fe は Fe<sup>2+</sup> となり Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスターに電子を与え、クラスター内部では小さな Mo から S への電荷移動があること、また価電子帯は 0-3eV の非

結合 Mo4d バンドと  $\sigma$ -8eV の Mo4d-S3p 結合バンドより構成されることがわかった。

ここで構造の安定性に寄与している Mo<sub>6</sub> クラスターの価電子密度について検討しておく。これを VEC と定義すると

$$VEC = \frac{\begin{array}{l} M \text{ の酸化数} \\ + \text{クラスターの原子価電子 (Mo}_6\text{:36)} \\ - \text{オクテット用電子 (S}_8\text{:16)} \end{array}}{\text{クラスター原子数 (6)}}$$

である。硫化物の場合は  $3\frac{1}{4} \leq VEC \leq 4$  の範囲にあるべきで、Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> 菱面体相に適用すると計算値は、 $3.78 \leq VEC \leq 3.88$  となりこの条件に満足していることがわかる。今後は更に詳細な構造成解析に基いた結晶構造と物性の相互理解が重要と思われる。

### 参考文献

- 1) R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, J. Solid state chem. **3**, 515 (1971)
- 2) B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper and H. E. Bars, Science **175**, 1465 (1972)
- 3) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 2130 (1979)
- 4) 無機材質研究所研究報告書第 31 号 p. 17
- 5) J. Guillevic, R. Chevrel, R. Sergent and D. Grandjean, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **93**, 495 (1970)
- 6) F. A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys" (McGraw-Hill, New York, 1969)
- 7) G. H. Moh, Top. Curr. Chem. **76**, 108 (1978)
- 8) N. Morimoto and G. Kullerud, Carnegie Inst. Washington Yearb. **60**, 143 (1961)
- 9) Y. Suzuki, T. Uchida, M. Wakihara and M. Taniguchi, Mat. Res. Bull. **16**, 1085 (1981)
- 10) R. Chevrel, M. Sergent, J. L. Menry, Dang Tran Quan and Y. Colin, J. Solid State Chem. **10**, 260 (1974)
- 11) K. Yvon, R. Chevrel and M. Sergent, Acta Cryst. **B36**, 685 (1980)
- 12) J. Hauck, Mat. Res. Bull. **12**, 1015 (1977)
- 13) J. Guillevic, O. Bars and D. Grandjean, Acta Cryst. **B32**, 1338 (1976)

- 14) J. M. Friedt, C. W. Kimball, A. T. Aldred, B. D. Dunlap, F. Y. Fradin and G. K. Shenoy, Phys. Rev. **B29**, 3863 (1984)
- 15) H. Nozaki, Private communication
- 16) F. Y. Fradin, B. D. Dunlap, G. K. Shenoy and C. W. Kimball, Top. Curr. Phys. (Eds. M. B. Maple and Ø. Fischer) **34**, 201 (1982)
- 17) M. Marezio, P. D. Dernier, J. P. Remeika, E. Corenzwit and B. T. Matthias, Mat. Res. Bull. **8**, 657 (1973)
- 18) R. Chevrel, C. Rossell and M. Sergent, J. Less-Common Metals **72**, 31 (1980)
- 19) A. M. Umargi, G. V. Subba Rao, V. Sankaranarayanan, G. Rangarajan and S. Srinivasan, Mat. Res. Bull. **15**, 1025 (1980)
- 20) D. G. Hinks, J. D. Jorgensen and Hung-Cheng Li, Solid State Commun. **49**, 51 (1984)
- 21) D. G. Hinks, J. D. Jorgensen and Hung-Cheng Li, Phys. Rev. Lett **51**, 1911 (1983)
- 22) T. Rosenqvist and B. L. Dunicz, Trans. AIME, **194**, 604 (1952)
- 23) J. A. Chitty and W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. **120**, 1362 (1973)
- 24) W. A. West and A. W. C. Menzies, J. Phys. Chem. **33**, 1880 (1929)
- 25) Taillade, Compt Rend. **218**, 836 (1944)
- 26) R. Flükiger, H. Devantay, J. L. Jorda and J. Muller, IEEE Tans. MAG **13**, 818 (1978)
- 27) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, Mat. Res. Bull. **9**, 1487 (1974)
- 28) R. Schöllhorn, M. Kümpers and J. O. Besenhard, Mat. Res. Bull. **12**, 1487 (1977)
- 29) J. M. Tarascon, V. Waszczak, G. W. Hull, Jr., F. T. DiSalvo and L. D. Blitzer, Solid State Commun. **47**, 973 (1983)
- 30) J. C. Ward, Rev. Pure and Appl. Chem. **20**, 175 (1970)
- 31) Hagg and Sucksdorf. Z. Phys. Chem. **B22**, 444 (1933)
- 32) Bertant, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **79**, 276 (1956)
- 33) C. D. A. Meneall and B. Boucher, Acta Cryst. **B33**, 1495 (1977)
- 34) M. Abe, K. Kaneta and K. Uchino, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1739 (1978)
- 35) G. A. Fatseas, J. L. Meury and F. Varret, J. Phys. Chem. Solids **42**, 239 (1981)
- 36) A. Fujimori, M. Sekita and H. Wada, Phys. Rev. **B33**, 6652 (1986)

## 2.2 Yb—Mo—S系の相関係

### 2.2.1 はじめに

希土類のシェブレル化合物は、強磁性と超伝導の共存等興味ある物性を示すことで知られる<sup>1-2)</sup>。そのため多くの研究報告があるが、合成方面での詳細な評価は充分とは言えず、不定比性についての基礎的なデータが無い場合が多い。図1に希土類シェブレル硫化物の菱面体表示での格子定数 $a_R$ と菱面体角 $\alpha_R$ の関係を示すが、ここで気付くことは、EuとYbのシェブレル硫化物が他の希土類のそれと異なる挙動を見せることである。このうち後者に着目して、シェブレル相の单相領域について検討してみた。

### 2.2.2 実験

合成用出発原料として、 $\text{MoS}_2$ , Mo,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , YbSを用いた。このうち、YbS,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ は、Yb(3N)粉末から石英封管法により次の熱処理方法で作成した。YbS(黒色)は $450^\circ\text{C}$ (4日間)→ $800^\circ\text{C}$ (3日間)で、また $\text{Yb}_2\text{S}_3$ (黄土色)は $450^\circ\text{C}$ (1週間)→ $700^\circ\text{C}$ (3日間)で加熱・急冷した。Yb—Mo—S系試料は常法により、ペレットを作成、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ルツボを使用して石英封管法により $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ で平衡実験を行った。

### 2.2.3 結果

シェブレル相 $\text{Yb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ を中心として今回得られた相関係についての結果を表1及び図2と3に示す。YbはFeなどの第一遷移金属に比べると大きな原子の部類に属し、構造では原点位置のみの占有が可能である。このために菱面体晶 $\text{Yb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ だけしか存在しない。この相が単味で出現する組成領域は、 $\text{Yb}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ 表示で $1.0 \leq$

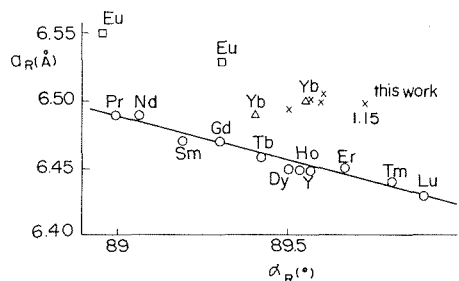


図1 希土類シェブレル硫化物の菱面体表示での格子定数 $a_R$ と菱面体角 $\alpha_R$ の関係(文献4)

表1 Yb-Mo-S 系生成物の相関係

試料No.	化学組成(at.%)			温度°C	時間	生成物
	Yb	Mo	S			
1a	6.8	40.5	52.7	1000	1d	Ch + MoS <sub>2</sub> + Mo + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
1b				1100	2d	Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + α
2a	7.7	40.1	52.2	1100	1d	Ch + (Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>tr</sub> + (Mo) <sub>tr</sub>
2b				1100	5.5d	Ch +
3	8.0	40.0	52.0	1100	2d	Ch + (Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>tr</sub>
4a	8.3	39.9	51.8	1100	2d	Ch + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + Mo
4b				1100	2w	Ch + (Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>tr</sub>
5	6.7	40.0	53.3	1300	16h	Ch + MoS <sub>2</sub> + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
6	6.7	40.3	53.0	1300	13h	Ch + X <sub>tr</sub>
7	7.6	39.9	52.5	1300	16h	Ch + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
8	7.6	39.6	52.8	1300	16h	Ch + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
9	7.3	40.0	52.7	1300	16h	Ch
10	7.4	40.3	52.3	1300	16h	Ch + X <sub>tr</sub> + (α)
11	6.4	40.1	53.5	1300	12h	Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
12	7.0	39.9	53.2	1300	13h	Ch
13	7.2	39.2	53.6	1300	8h	Ch + MoS <sub>2</sub> + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
14	14.3	28.6	57.1	1300	3h	Ch + MoS <sub>2</sub> + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
15	9.8	39.2	51.0	1300	12h	Ch + Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
16	40.0	20.0	40.0	1300	8h	YbS + Yb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O + Mo + Ch
17	42.9		57.1	1300	11h	Yb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
18	6.7	40.1	53.2	1300	6h	Ch + Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
19	7.0	40.0	53.0	1300	11h	Ch

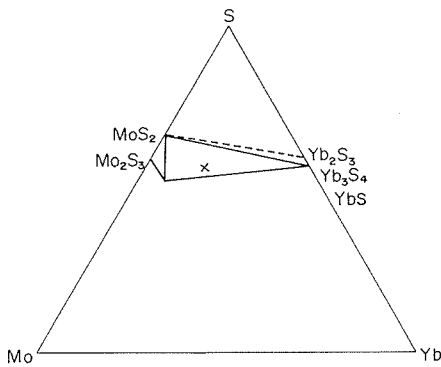


図2 Yb-Mo-S 系の1300°Cにおける相関係

$x \leq 1.1, 7.9 \leq 8-y \leq 8.0$  の極めて狭い範囲であった。Mo : S 比は Fe の系に比べるとはるかに定比組成に近く、多少 S 空位の存在が認められるものの、ほぼ理想構造を保っているものと推定される。Yb にも微かな組成幅が認められる。金属豊富限界は  $x=1.1$  で、Pelizzone ら<sup>3)</sup> の  $x=1.4$  や  $\emptyset$ 。

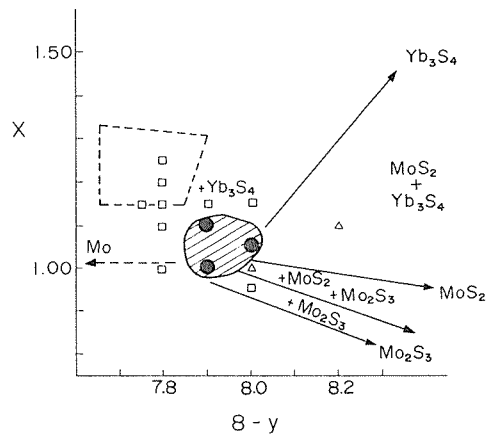


図3  $Yb_xMo_6S_{8-y}$  の1300°Cにおける相関係、斜線は単相領域を、鎖線で囲んだ部分は、Fe のシェブレル硫化物の単相領域を示す。

Fischer ら<sup>4)</sup> の  $x = 1.2$  と比べて、はるかに不定比性が少ないことが判った。

シェブレル相は Yb の少ない側では、S 含量に



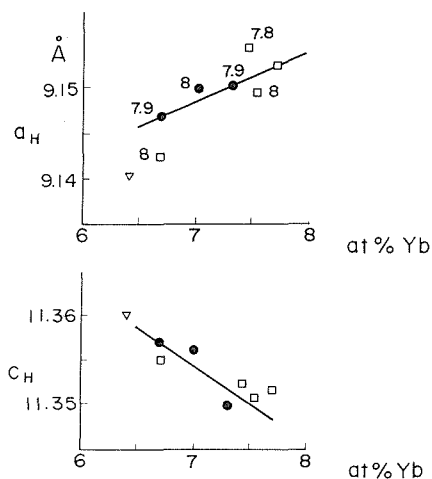


図4  $Yb_xMo_6S_{8-y}$ の六方晶表示での格子定数の組成依存性。●は単相，□は二相の領域のものを示す。

応じて、Mo,  $Mo_2S_3$ ,  $MoS_2$  と共存し、Ybの多い側では、主として  $Yb_3S_4$  と共存する。 $MoS_2$ — $Yb_3S_4$ —Chの領域に、 $YbMo_2S_4$ のような三成分系相が存在しないことが特に注目される。

シェブレル相  $Yb_xMo_6S_{8-y}$ の六方晶表示での格子定数 ( $a_H$ ,  $c_H$ )の組成依存性を図4に示す。格子定数  $a_H$ は、6.5at%から7.7at%へのYbの増加に際して、 $9.147 \leq a_H \leq 9.155$ で増加する。一方逆に $c_H$ は、 $11.358 \geq c_H \geq 11.350$ で減少する。この濃度依存性は、Feの場合と全く異っている。菱面体表示での格子定数  $a_R$ と菱面体角  $\alpha_R$ との関係は、 $a_H$ ,  $c_H$ の関係と同じく逆比例関係にあり、Pbのシェブレル硫化物の場合と同じ傾向が認められる。

$Yb_xMo_6S_8$ は低温で超伝導体となる。完全反磁性のマイスナー効果を利用する磁気天秤での測定により、 $Yb_{1.05}Mo_6S_{8.0}$ の超伝導転移温度  $T_c$ は8Kであることが判った。この値は文献値と良く一致している。

Yb—S二成分系の相関係について、既に種々の報告<sup>5,6)</sup>があるが、余り明確でなく問題が多い。ひとつには、希土類の反応性が高く、酸素を含んだオキシサルファイド相が生成し易いことによる。この実験でもYbS合成に際しては、少量の $Yb_2S_2O$ の存在が確認されている。原料として作成した、 $Yb_2S_3$ の粉末のX線パターンは複雑であり、従来報告されている $Yb_2S_3$ 相だけではとても説明でき

ない。今後の研究課題と思われる。

## 参考文献

- 1) M. Ishikawa and Ø. Fischer, Solid State Commun. **23**, 37 (1977)
- 2) M. Ishikawa and Ø. Fischer, Solid State Commun. **24**, 747 (1977)
- 3) M. Pelizzone, A. Treyvand, P. Spitzli and Ø. Fischer, J. Low Temp. Phys. **29**, 153 (1977)
- 4) Ø. Fischer, A. Treyrand, R. Chevrel and M. Sergent, Solid State Commun. **17**, 721 (1975)
- 5) Eliseev et al., Zh. Neorg. Khim, **20**, 1167 (1975)
- 6) R. Chevalier et al., Bull. Soc. Fr. Mineral, Cristallogr. 564 (1967)

## 2.3 V—Mo—S系の相平衡

V—Mo—S系には、他の多くの三元系に見られるシェブレル相は出現せず、そのかわりに一般組成式  $MMo_2S_4$ で示される三元系化合物が現れる。遷移金属元素  $M=V, Cr, Fe, Co$ に共通なこの相は、単斜晶系で空間群  $C2/m$ か  $Cc$ を持ち、構造中でMoやMは、六方型に最密充填したS層の作る6配位位置を占める<sup>1-3)</sup>。これらの構造の特色は、aないしはc方向に沿って続くM—S—Mo—S—Mの層のつながりにあり、NiAsと $Cd(OH)_2$ 型の間で空間群  $I2/m$  ( $C2/m$ のUnreducedな表現)を持つ $Cr_3S_4$ 型構造またはその変形構造と密接な関係がある。これらの物質については、単結晶のX線解析、電気抵抗、磁化率、熱電能の測定が、既に行われ、格子や物性についての多くの情報が得られている<sup>4-6)</sup>。しかしながら、これらの相関係や、単相の出現する組成領域についてはほとんど知られていない。従って熱力学的観点からM—Mo—S系の相図を確立することが、特に重要であると思われる。その上で、V—S系とMo—S系の相互溶解度がどのようなものか、他の三元系と比較して検討してみる必要があるだろう。たまたま、V—Mo—S系の研究の過程で $Cr_3S_4$ 型の  $(V, Mo)_3S_4$ 固溶体を見いだした。この構造には、結晶学的に異なる2つの金属サイトがあるため、2種の金属元素、MoとVの分布の仕方が実際どのようになっているのか、検討してみるのは興味ある問題である。最近の $Cr_3S_4$ 型格子についての金属分布研究<sup>7)</sup>にならって解析を試みた。

### 2.3.1 実 験

出発原料は Mo (3 N 6), V (2 N 5), S (6 N) である。Mo, V は  $\text{MoS}_2$  (1100°C で合成),  $\text{V}_3\text{S}_4$  (1000°C で合成) として用いた。試料は、秤量してペレットに成型、石英封管法により 1100°C で 4 ~ 7 日の熱処理を行った。相の同定は反射顕微鏡、電子線、X 線粉末法による。特に X 線の強度データは理学のディフラクトメーター (Geigerflex RAD-B システム) により  $\theta-2\theta$  のスキャンで、グラファイトのモノクロメーターを使って  $\text{CuK}\alpha$  で測定した。格子定数の計算には UNICS, RSLC-3<sup>9)</sup> の最小 2 乗法を用いた。また構造精密化により原子パラメーターを決めたが、この際は計算プログラム PPRG によった。

物性測定に関しては、 $(\text{V}_{0.347}\text{Mo}_{0.634})_3\text{S}_4$  の電気抵抗を dc 四端子法により He 温度まで測定した。ペレットは、室温で 2 tons/cm<sup>2</sup> で押し固め、1500°C で 5 h 石英封管中にてアニール急冷した。2.8 × 1.85 × 0.75 mm 程のペレットの電氣的接点には銀ペーストを用いた。

### 2.3.2 V—Mo—S 系の相関係

今回の実験で得られた結果を表 1 にまとめて示す。このデータと、Mo—S 系<sup>9)</sup>, V—S 系<sup>10)</sup>, Mo—V 系<sup>11)</sup> の相図を用いて、1100°C での V—Mo—S 系状態図を作ると図 1 のようになる。なお相境界の決定は、色々な組成の急冷試料を粉末 X 線によって同定し、その結果に基いて行った。

各 2 成分系について検討してみると、Mo—V 系では立方晶の (Mo, V) の合金相のみが存在する。格子定数の変化は、Vegard の法則には従わず、正のズレを示す。V<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub> 合金では  $a = 3.051 \text{ \AA}$  である。

V—S 系では、単斜晶  $\text{V}_3\text{S}_4$ , 偽六方晶  $\text{V}_{1-x}\text{S}$ , 斜方晶 MnP 型 VS, 正方晶  $\alpha\text{-V}_3\text{S}$  の各相が、急冷試料より見いだされた。しかしながら、この関係は必ずしも 1100°C での正しい平衡を反映するものではない。というのは、V—S 系では温度による相転移が知られているからで、実際には高温相がクエンチされていないものと思われる。Franzen と Wiegers<sup>12)</sup> によれば、斜方晶 MnP 型 VS は、高温では、六方晶 NiAs 型へと転移するという。この事実は、DTA と高温 X 線により観測された。De Vries と Jellinek<sup>10)</sup> の研究では、この転移は VS<sub>1.00</sub> では 600°C で、また VS<sub>1.05</sub> では 350°C で起きて

いる。従って 1100°C では NiAs—型 VS が安定と考えて良い。この高温相は急冷不能で、室温では MnP 型 VS のみが出現する。また OKa ら<sup>13)</sup> の高温 X 線による V—S 系の V 原子の空位の秩序—無秩序転移に関する研究から、単斜の  $\text{V}_3\text{S}_4$  相が 1200°C で NiAs 相への変換することが明らかにされている。これらの知見に基けば、1100°C での V—S 系相関係は次の様になる。正方晶  $\alpha\text{-V}_3\text{S}$ , 六方晶 VS ( $\text{VS}_{0.93}\text{-VS}_{1.06}$ ), 偽六方晶  $\text{V}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{VS}_{1.06}\text{-VS}_{1.18}$ ), 単斜晶  $\text{V}_3\text{S}_4$  ( $\text{VN}_{1.20}\text{-VS}_{1.34}$ ) である。

Mo—S 系では、六方晶  $\text{MoS}_2$  と単斜晶  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  が 1100°C で安定で、後者は不定比性があり、組成範囲は  $\text{MoS}_{1.456}\text{-MoS}_{1.475}$  である。

三元系の相として、今回新しく 2 つの相、単斜晶  $\text{V}_{3-x}\text{Mo}_x\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) と単斜晶  $(\text{V}_x\text{Mo}_{1-x})_{2.06}\text{S}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) を見いだした。S 含量について、(V, Mo)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 相は、Mo/V 比が 1/2 と 2 の間で、57 から 58 at % までの非常に狭い範囲の組成しか持たないことが判った。すなわち、M : S 比がほとんど 3 : 4 の理想値に近いことを示唆する。しかし、図 1 にみられるように、(V, Mo)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 相の組成領域は二成分系 V—S 近傍では急激に広がっている。一方、 $\text{Mo}_2\text{S}_3$  の側にも多少の固溶現象が見られ、V に富む相境界は  $(\text{V}_{0.06}\text{Mo}_{0.94})_{2.06}\text{S}_3$  に近い。ここでの格子定数は、 $a = 6.091 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.211 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.602 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.71^\circ$  である。

$(\text{Mo}, \text{V})_{2.06}\text{S}_3$  の格子定数の組成依存性を図 2 に示す。同様に単斜晶 (V, Mo)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 相の格子定数の組成依存性を図 3 に示す。この場合も Vegard の法則は成立しない。格子定数  $a, c, \beta, V$  は Mo 含量と共に増すが、 $b$  のみは逆に減少する。単位格子の体積変化は、固溶範囲で約 2 % である。 $a, c, V$  の増加は、 $\text{Cr}_3\text{S}_4$  型構造の  $\text{V}_3\text{S}_4$  の V を他の金属で置き換える時のサイズ効果によるものと考えられる。V—Mo—S 系の場合は、V は原子半径 1.34 Å, Mo は原子半径 1.39 Å であるので、Mo による置換は格子定数増加へと作用する。一方、 $b$  軸の減少は、この方向における Mo の結合の特異性により、Mo—Mo のシグザグ鎖が形成され、 $\text{V}_3\text{S}_4$  のものより短縮する現象と推定される。この Mo—Mo 鎖形成は  $\text{Mo}_{2.06}\text{S}_3$ <sup>14)</sup> に存在するものと同じである。

相平衡の実験では常に速度論的観点からの検討が要求される。組成を  $\text{VMo}_2\text{S}_4$  に限って、 $\text{M}_3\text{S}_4$  相

表1 V-Mo-S系生成物の相関係

試料No.	化学組成 (at.%)			温度°C	時間	生成物
	V	Mo	S			
1	25.0	25.0	50.0	1000	1w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
2	14.3	28.6	57.1	1000→900	1d →9h	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s.
3	7.7	30.8	61.5	1000	2w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub>
4	20.0	26.7	53.3	1000	2w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
5	29.4	23.5	47.1	1000	12d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
7	28.6	14.3	57.1	1000	3d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub>
7-1				1100→1000	2d →1d	同上
8	8.0	40.1	51.8	1000	2d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
10	36.4	6.4	57.1	1000	2d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub>
11	40.2	2.1	57.7	1000	4d	V <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + MoS <sub>2</sub>
12	26.9	19.2	53.9	1000	2d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo + (M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
12-1				1100	1w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
13	33.0	11.0	56.0	1050	1d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
14	40.0	5.0	55.0	1050→1000	1d →2d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. mixture
14-1				→1275	3h	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
17	38.0	6.0	56.0	1100	1d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
19	31.0	15.0	54.0	1100	1w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
20	30.0	15.0	55.0	1100	6d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
21	30.0	14.0	56.0	1100	4d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
22	25.0	19.0	56.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + (Mo)
23	20.0	24.0	56.0	1100	6d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
24	14.7	29.3	56.0	1100	4d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + (α)
25	17.0	27.0	56.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + (α)
26	15.0	25.0	60.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub>
27	25.0	18.0	57.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
28	25.0	17.0	58.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub>
29	29.0	14.5	56.5	1100	8d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
30	42.5	2.5	55.0	1100	6d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
31	42.5	5.0	52.5	1100	6d	NiAs-type + Mo
32	45.0	2.5	52.5	1100	6d	hex. super. (3c) + Mo
33	47.5	5.0	47.5	1100	6d	MnP-type VS + Mo
34	16.0	27.5	56.5	1100	6d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + (α)
35	43.5	2.5	54.0	1100	5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
36	32.6	10.9	56.5	1100	3d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
37	17.0	26.0	57.0	1100	2d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + (α) + (Mo)
40	15.0	27.0	58.0	1100	4.5d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
40-1				1500→1424	15h →8h	同上
43	15.0	28.0	57.0	1100	3d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + ?
44	5.0	36.0	59.0	1100	3d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
45	15.0	30.0	55.0	1100	3d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo + (α)
48	1.3	39.5	59.2	1100	1d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s.
49	2.5	38.3	59.2	1100	1d	同上
51	17.0	25.5	57.5	1000	9d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo + (α)
54	72.5	5.0	22.5	1100	1d	MnP-type VS + alloy
60	14.3	28.6	57.1	1100	2d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + (α)
61	2.5	35.0	62.5	1100	3d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + MoS <sub>2</sub> + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
62	16.0	31.5	52.5	1100	3d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
63	15.0	32.5	52.5	1100	3d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + Mo (α)
64	90.0	10.0		1100	16h	cubic alloy
65	17.5	27.5	55.0	1100	21h	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
65-1				1100	2w	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo > α
66	14.0	36.0	50.0	1100	19h	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + Mo > α
68	12.5	52.5	32.5	1100	2d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
69	10.0	90.0		1100	1d	cubic alloy
70	5.0	45.0	50.0	1100	3d	M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> s.s. + M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s. + Mo
71	14.0	28.0	58.0	1100→1200	1d →1d	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
72	28.6	14.3	57.1	1200	14h	M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> s.s.
78	50.0	50.0		1100	1d	cubic alloy
79	14.3	28.6	57.1	1000	—	固相反応速度の追跡

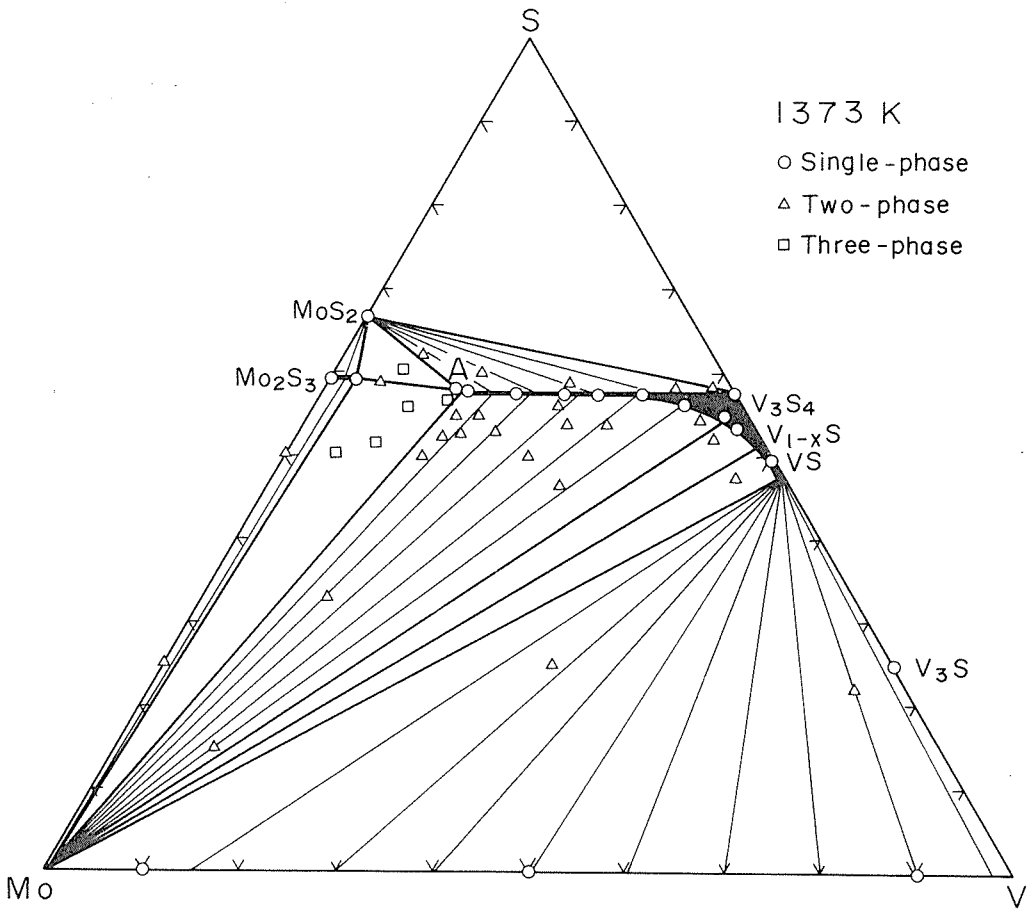


図1 V-Mo-S系の相図

の固溶限界を知る目的で、1000°Cでの反応過程を粉末 X 線の時間変化によって追跡してみた。この結果を図4に示す。なお出発物質は、 $\text{MoS}_2$  と V 粉末を使用した。時間と共に  $\text{M}_3\text{S}_4$  相の生成量が増大していくのがよく判るが、1ヶ月後でもまだ変化は進行中と解釈される。このことから V-Mo-S 系の 1000°C 以下での相平衡実験では、平衡に到達させるためには極めて長い時間が必要だという結論が得られる。

### 2.3.3 $\text{VMo}_2\text{S}_4$ と $\text{V}_2\text{MoS}_4$ の結晶構造

$\text{VMo}_2\text{S}_4$  は単斜晶系に属し、格子定数は  $a=5.949(1)\text{\AA}$ ,  $b=3.236(1)\text{\AA}$ ,  $c=11.670(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=92.$

$91(2)^\circ$ ,  $V=224.4(1)\text{\AA}^3$  である。X 線の観測では、 $h+k+l=2n$  の反射のみが現れる。この消滅則から、この物質は空間群  $I2/m-C_{2h}^2$  の  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  型構造を持つことが判明した。図5に(010)面上に投影した単斜晶系、 $\text{VMo}_2\text{S}_4$  の構造を示す。S 原子は ABAB 型の六方最密充填構造をとる。金属原子には2つのサイトがあり、いずれも S 充填構造の八面体の隙間位置にある。そのうちのひとつは  $M_1$  で金属原子欠損層を、他の1つは  $M_{II}$  で金属原子充填層を占める。

$\text{Cr}_3\text{S}_4$  型構造は他の多くの硫化物系にもみられる普遍的なものである。そこで、構造精密化を行

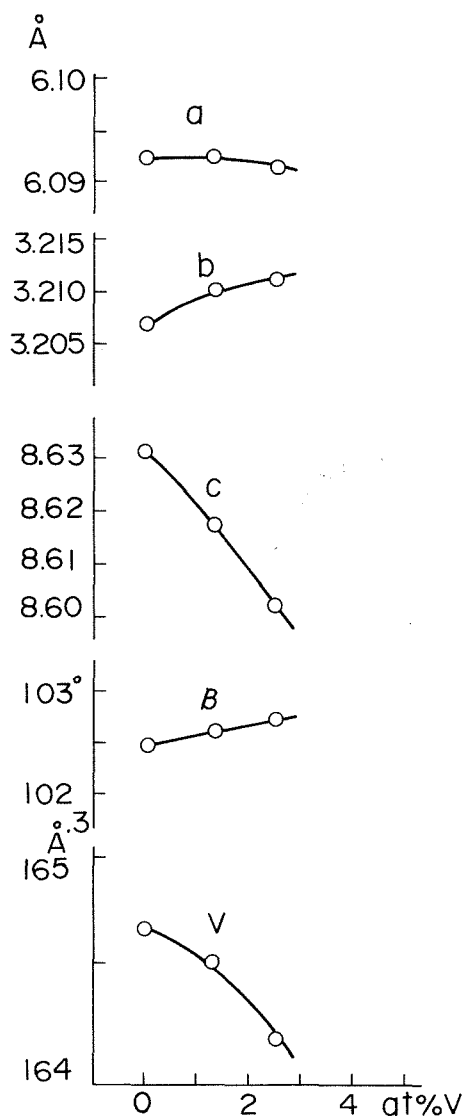


図2 (Mo,V)<sub>2.06</sub>S<sub>3</sub>の格子定数

い、相互の系の構造パラメーターを比較してみるのには、結晶化学的観点から非常に興味のある問題といえる。本研究では、De Vries & Jellinek<sup>10)</sup>により報告されたV<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の構造パラメーターから出発して、xとzの値と等方温度因子について精密化を行った。粉末X線回折における反射ピークの積分値と計算値の比較を行い、その差の2乗の総和を最小にするように調整してパラメーター値を求めた。この計算のために、独立な23個の反射と重複した8個の反射を用いた。X線回折強度の観

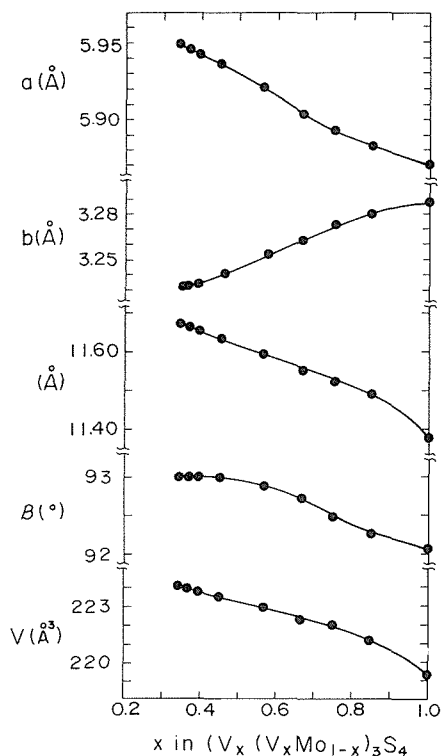


図3 (V<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の格子定数

測値と計算値の一致の度合は、次式で示されるRインデックスにより検討した。

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$$

反射強度の計算は、金属分布に関する以下のような3種類のモデルについて行った。(A)すべてのMo原子は、優先的に金属充填層のM<sub>II</sub>サイトを占める。(B)MoとV原子は、M<sub>I</sub>とM<sub>II</sub>の両方に統計的にランダムに分布する。(C)Mo原子の半分とV原子全部がM<sub>II</sub>サイトを占める。ただし、層内では無秩序に分布しているものとする。数回のサイクルの構造精密化の計算の結果、モデルAは最終的にR=7.2%に収束した。これに対して、モデルBとCではR値はそれぞれ55%, 65%であった。以上の比較から、VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>構造はモデルAに極めて近いものと結論できる。モデルAについて得られた最終的構造パラメーターを表2に示す。これを用いて計算した粉末X線の回折強度と実測強度の比較を表3に、原子間距離を表4に掲げる。なお後者の計算における標準偏差は、S-S結

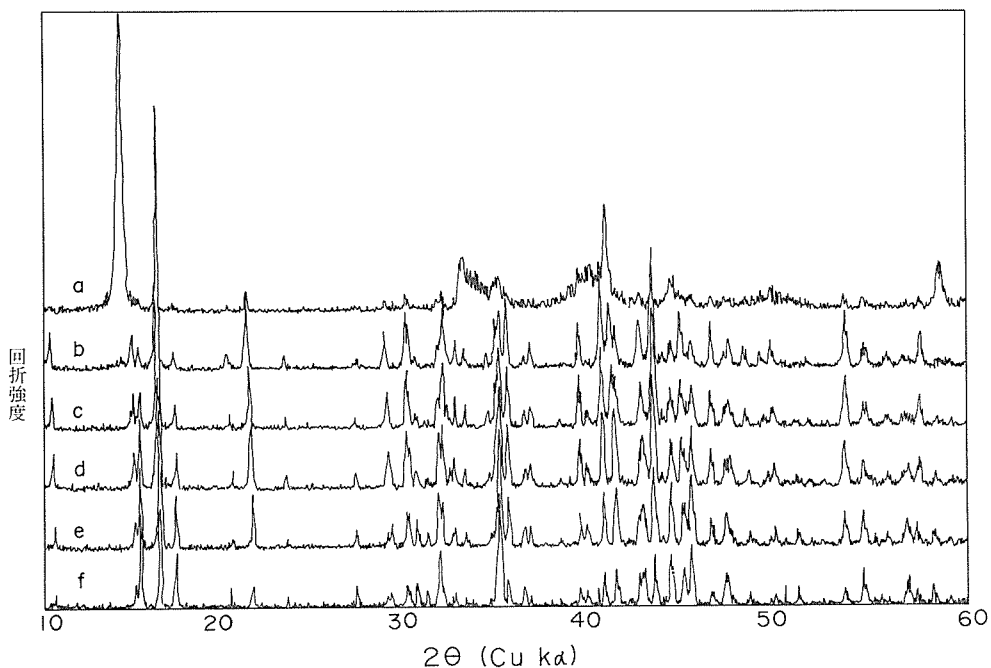


図4 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンの時間変化 (1000°C).  
a : 10分, b : 1時間, c : 6時間, d : 1日, e : 8日, f : 30日

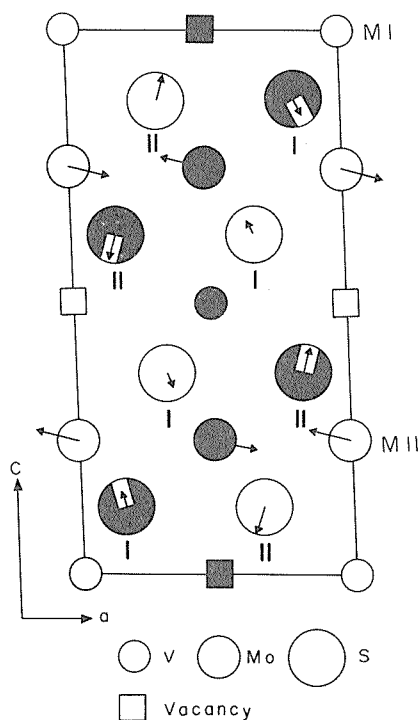


図5 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の結晶構造

表2 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の原子座標と等方性温度因子

Atom	Position	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
V	2(a)	0.0	0.0	0.0	0.91(25)
Mo	4(i)	0.9465(6)	0.0	0.2561(4)	0.98(11)
S <sub>I</sub>	4(i)	0.3401(15)	0.0	0.3675(3)	0.76(33)
S <sub>II</sub>	4(i)	0.3431(17)	0.0	0.8938(4)	0.88(30)

合について、0.011Å, Mo-Mo結合については0.006Åであった。最終的な構造は、図5の各原子を矢印の方向に移動することにより得られる。特に特徴的なのは、M<sub>II</sub>サイトを占めるMo原子が、b方向に沿って無限のジグザグ鎖を形成するように八面体の中心から変位していることである。このM<sub>II</sub>層内の特色を図6に示す。鎖の中でのMo-Mo間距離は、2.841Åで、Mo<sub>2.06</sub>S<sub>3</sub><sup>14)</sup>の2.86Å, CoMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>3)</sup>の平均的な跡離2.852Åと匹敵している。V-Mo間距離は、3.022Åで、相当するV<sub>3</sub>S<sub>4</sub>のV-V間距離2.919Åより幾分長い。

ここでVMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の結合の性質について考察し

表3 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のX線回折強度の実測値と計算値の比較

<i>h k l</i>	CuK $\alpha$ 2 $\theta$ (obs)	<i>I</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>
0 0 2	15.19	100	100
1 0 1	17.09	38	39
- 1 0 3	26.79	16	17
0 1 1	28.63	6	7
2 0 0	30.12	23	18
0 0 4	30.71	14	12
1 1 0	31.49	49	43
2 0 2	34.57	37	36
- 1 1 2	34.78	80	80
0 1 3	36.14	12	16
- 1 0 5	40.91	2	2
- 2 1 1	41.74	6	4
2 1 1	42.37	51	52
- 2 0 4			
1 0 5	43.98	50	57
- 1 1 4			
2 0 4	44.69	20	24
1 1 4	45.13	63	62
- 3 0 1	46.15	4	2
0 0 6	46.76	41	42
- 2 1 3			
3 0 1	48.54	3	3
2 1 3			
- 3 0 3	50.73	13	14
3 1 0	54.36	25	31
- 2 0 6	55.22	4	4
- 2 1 5	56.60	27	29
- 1 0 7			
- 1 1 6			
0 2 0	58.03	13	14
2 0 6			
1 1 6			
1 0 7	58.95	3	2
2 1 5			
0 2 2	59.26	5	4
- 1 2 1	59.64	6	4
- 3 0 5			
1 2 1	63.94	13	13
- 4 0 2			
0 0 8	65.64	4	5
- 1 2 3			
4 0 2	68.36	8	8
2 2 0			
2 2 2	69.56	10	10
- 4 0 4			
- 2 1 7			

てみる。構造中でのV原子の原子価状態は、磁化率の測定から推論しうる。Chevrelら<sup>4)</sup>の結果は、V原子はV<sup>2+</sup>として存在していることを示した。このイオン状態を論ずる場合、他の化合物との格子定数を比較してみるのが、簡便だが適切な方法である。VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の単位胞の体積は局在化した3d電子を持つCrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のものより約1%小さい。仮定としてイオンモデルを採用すれば、V<sup>2+</sup>はCr<sup>2+</sup>より大きいのであるから、VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の方がCrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>より大きな体積を持たねばならないはずである。しかし、事実は逆である。この矛盾は、2成分V-S系化合物<sup>15)</sup>と同様に、隣接するV原子相互のd軌道の直接の重なるための電子非局在化効果により説明できるかもしれない。金属-硫黄間の結合距離が、金属の酸化状態に特徴的であることは良く知られている<sup>16,17)</sup>。従ってVMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の結合距離と相当するFeの硫化物のそれとを比較することによりある種の情報を得ることが可能である。FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>3)</sup>における平均的なFe-S結合距離は2.41Åで、VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のV-S距離にほぼ等しい。Fatseas et al<sup>18)</sup>によれば、FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>におけるFeは高スピン状態で、Fe<sup>2+</sup>であり、相当する形式電荷表示はFe<sup>2+</sup>Mo<sup>3+</sup>S<sub>4</sub><sup>2-</sup>である。イオンモデルでは、V-S結合はFe-S結合のものより当然長くなければならない、にもかかわらずVMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>では、この事はあてはまらない。恐らくV-S距離の縮小の原因は、結合の共有性によるものであろう。

同じ方法を格子定数a=5.902(1)Å, b=3.262(1)Å, c=11.550(2)Å,  $\beta=92.65(1)^\circ$ , V=222.1(1)Å<sup>3</sup>を持ったV<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>構造の精密化に適用した。反射強度の計算値と観測値は、すべてのMoとV原子の半分が、金属充填層のM<sub>II</sub>サイトを占め、しかもその層内で無秩序に分布するというモデルのもとで極めて良い一致が得られた。最終的なR値は、7.8%に収束した。V<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>の位置のパラメーターを表5に示す。また、格子中での同型の金属分布は(V<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(R=0.09)に対しても確認されている。V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>系列の構造変化を明確にするため、原子座標のパラメーターの実測値の理想値からの偏りを計算して比較検討してみることにする。偏差を表わす式には、次式を用いるのが適切である。

表4 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>における各種原子間距離(Å). 平均原子間距離は V-S: 2.414 Å, Mo-S: 2.479 Å.

V-V, Mo-Mo(=b): 3.236	S <sub>I</sub> -S <sub>II</sub> : 3.398, 3.402, 3.446, 3.665
Mo-V: 3.022	Around each S <sub>I</sub>
Mo-Mo: 2.841, 3.967	2S-V: 2.401
V-S <sub>I</sub> : 2.401	2S-Mo: 2.620
V-S <sub>II</sub> : 2.441	1S-Mo: 2.549
Mo-S <sub>I</sub> : 2.549, 2.620	Around each S <sub>II</sub>
Mo-S <sub>II</sub> : 2.383, 2.392	2S-Mo: 2.383
S <sub>I</sub> -S <sub>I</sub> : 3.236, 3.315, 3.548	1S-Mo: 2.392
S <sub>II</sub> -S <sub>II</sub> : 3.027, 3.236, 3.838	1S-V: 2.441

表5 V<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>の原子座標と等方性温度因子

Atom	Position	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
V <sub>I</sub>	2(a)	0.0	0.0	0.0	0.99(20)
V <sub>II</sub>	4(i)	0.9475(6)	0.0	0.2572(5)	1.00(86)
Mo					
S <sub>I</sub>	4(i)	0.3413(15)	0.0	0.3665(5)	1.04(35)
S <sub>II</sub>	4(i)	0.3418(16)	0.0	0.8930(5)	0.82(31)

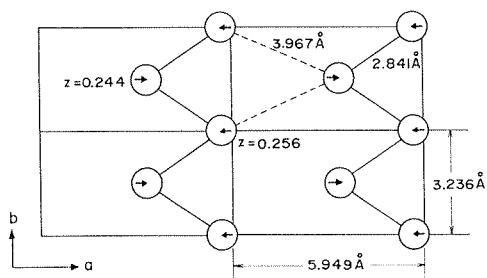


図6 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のM<sub>II</sub>層内のMo原子の変位

$$\delta_{MII}^2 = (1 - x_{MII})^2 + \left(\frac{1}{4} - z_{MII}\right)^2$$

$$\delta_{SI}^2 = \left(\frac{1}{3} - x_{SI}\right)^2 + \left(\frac{3}{8} - x_{SI}\right)^2$$

$$\delta_{SII}^2 = \left(\frac{1}{3} - x_{SII}\right)^2 + \left(\frac{7}{8} - z_{SII}\right)^2$$

図7に上式より求めた組成とδ値の関係を示す。V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>固溶体系列の範囲で、δ値は組成の関数として格子定数の変化と共に規則的に変動している。例えば、δ<sub>MII</sub>値はMo含量が増すに従い、0.045から0.054へと増加している。ここで注意しなければならないのは、δ<sub>SI</sub>値の変化で、Mo

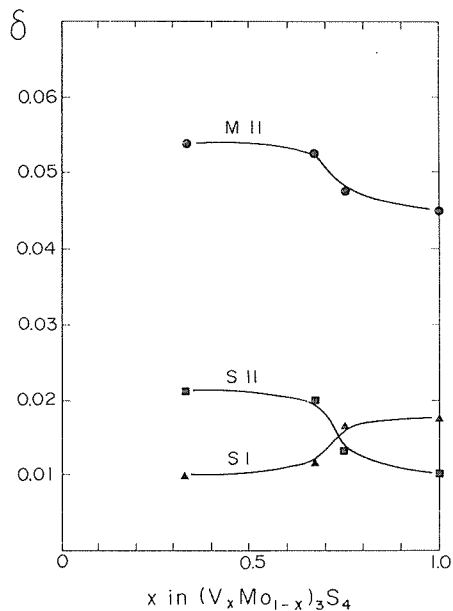


図7 (V<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の原子座標パラメーターの実測値の理想値からの偏り(δ)

含量の増加に対して減少することである。δ<sub>SII</sub>値はこの時増加するため、約x=0.7の所で交差し曲率が変わっている。



$\text{Cr}_3\text{S}_4$ 型 (V, Mo) $_3\text{S}_4$  固溶体の金属分布についてみるならば, Mo原子は  $M_1$  サイトよりむしろ  $M_{11}$  サイトを占める傾向が大きいと言える. 最近 Ueda et al<sup>7)</sup> は,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  型遷移金属カルコゲナイドの金属分布を研究し,  $(M', M)_3X_4$  固溶体を金属原子の選択的占有度の概念から, 以下の3つのグループに分類した.

- (a)  $(M'_{3x}M_{1-3x})(M_2)_3S_4$   $0 \leq x \leq 1/3$   
 $(M')(M'_{3x-1}M_{3-3x})_3S_4$   $\frac{1}{3} \leq x \leq 1$   
 (b)  $(M)(M'_{3x}M_{2-3x})_3S_4$   $0 \leq x \leq 2/3$   
 $(M'_{3x-2}M_{3-3x})(M'_2)_3S_4$   $\frac{2}{3} \leq x \leq 1$   
 (c)  $(M'_xM_{1-x})(M'_{2x}M_{2-2x})_3S_4$   $0 \leq x \leq 1$

ここで括弧と大括弧は, 夫々金属原子のサイト I 及び II に相当する. この分類方式を当てはめると, (V, Mo) $_3\text{S}_4$  固溶体の場合の原子置換モードは,  $V_3\text{S}_4$  より  $\text{VMo}_2\text{S}_4$  へと組成が変化するとき, (b)型の  $(V)(\text{Mo}_{3x}\text{V}_{2-3x})_3\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq \frac{2}{3}$ ) の形式が成立するものと考えられる.

### 2.3.4 $(V_{0.347}\text{Mo}_{0.634})_3\text{S}_4$ の電気抵抗

液体ヘリウム温度, 4.2 K まで冷却したが, 超伝導現象は起こらなかった.  $(V_{0.347}\text{Mo}_{0.634})_3\text{S}_4$  試料の電気抵抗の測定結果を図8に示す. この図から判るようにこの物質は低温で抵抗が増す半導体特性を持つ. 活性化エネルギーは曲線の傾きから  $9.4 \times 10^{-5}\text{eV}$  と推定される. 抵抗は, 室温の  $5.9 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$  ものから液体ヘリウム温度の  $1.7 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$  へと変わるが, その途中ほぼ 180 K の所

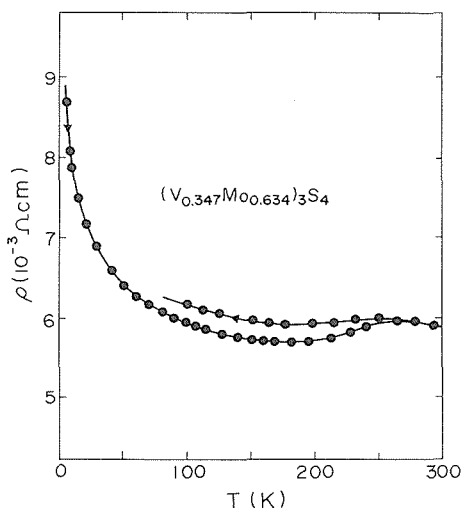


図8  $(V_{0.347}\text{Mo}_{0.634})_3\text{S}_4$  の電気抵抗 ( $\rho$ ) の温度依存性

にほんの微かだが幅広の極小値  $5.7 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$  が現れる. 加熱と冷却の抵抗値の間には, かなりヒステリシスがある. また, この試料の抵抗値は Chevrel ら<sup>4)</sup> により報告されたものより 1桁低いことが注目される. 抵抗曲線の途中で極小値が出現するのは, De Jonge ら<sup>14)</sup> により記述された  $\text{Mo}_{2.06}\text{S}_3$  の構造相転移に類似した現象を反映しているものと考えられる. 電気抵抗の類似性から判断して, 化学結合における Mo 原子の本質的な特徴, すなわち格子中での Mo—Mo ジグザグ鎖の形成とその性質がどちらの相の場合にも, 極めて重要な因子となっているものと解釈できる. より良い物性の理解のためには, 是非とも大きな単結晶が必要であろう.

### 参考文献

- 1) K. Anzenhofer and J.J. De Boer, Acta Crystallogr. B25, 149 (1969)
- 1) J. Guillevic, R. Chervel, M. Sergent, and D. Grandjean, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 93, 495 (1970)
- 3) J. Guillevic, J.Y. Maroville and D. Grandjean, Acta Crystallogr. B30, 111 (1974)
- 4) R. Chevrel, M. Sergent, J.L. Meury, Dang Tran Quan, and Y. Colin, J. Solid State Chem. 10, 260 (1974)
- 5) J.P. Troadec, D. Bideau, J.L. Meury and Dang Tran Quan, J. Solid State Chem. 16, 373 (1976)
- 6) J.L. Meury, D. Bideau, G. Rosse, J.P. Troadec and Dang Tran Quan, Phys. Lett. B 55, 375 (1976)
- 7) Y. Ueda, K. Kosuge, M. Urabayashi, A. Hayashi, S. Kachi, and S. Kawano, J. Solid State Chem. 56, 263 (1985)
- 8) T. Sakurai, "Universal Crystallographic Computation Program System (UNICS)", The Crystallographic Society of Japan, 1967
- 9) G.H. Moh, in "Topics in Current Chemistry", Vol. 76, p. 108 (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- 10) A.B. De Vries and F. Jellinek, Rev. Chim. Mineral 11, 624 (1974)
- 11) F.A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys", (McGraw-Hill, New York, 1969)
- 12) H.F. Franzen and G.A. Wieggers, J. Solid State Chem. 13, 114 (1975)
- 13) Y. Oka, K. Kosuge and S. Kachi, J. Solid State Chem. 23, 11 (1978)
- 14) R. De Jonge, T.J.A. Popma, G.A. Wieggers and F. Jellinek, J. Solid State Chem. 2, 188 (1970)
- 15) A.B. De Vries and C. Haas, J. Phys. Chem. Solids

- 34, 651 (1973)  
 16) P. Poix, C.R. Acad. Sci. Paris, C277, 1017 (1973)  
 17) Yu.D. Tretyakov, I.V. Gordeev and Ya. A. Kesler, J. Solid State Chem. 20, 345 (1977)  
 18) G. Fatseas, J.L. Meury and F. Varret, J. Phys. Chem. Solids 42, 239 (1981)

## 2.4 Ti—Mo—S 系の相平衡

### 2.4.1 はじめに

第一遷移金属(M)を含んだ M—Mo—S 系の相平衡実験の報告は極めて少なく、Ti—Mo—S 系も例外ではない。三成分系の相としては、1960 年代後半に  $\text{TiMo}_2\text{S}_4$ <sup>1)</sup> の存在が唯一報告されたのみである。しかしながら、この物質の構造や組成も明確でなく、詳細な合成法も知られておらず、それ以後の研究では、全く無視されている。これまでの Fe—Mo—S、V—Mo—S 系の研究の蓄積から、Mo—S 系と M—S 系間の相互溶解度は、Fe から V に向かって増大し、高温で単斜晶 (M, Mo)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> や単斜晶 (M, Mo)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の固溶体が形成されることを知った。M を Ti に変えた場合、これがどう変化するか興味ある問題である。いずれにせよ全く報告の無い Ti—Mo—S 系の相平衡を研究することは意義があるものと思われる。

### 2.4.2 実験

試薬として、Mo(3N6)、Ti(4N)、S(6N)の高純度粉末を用いた。相平衡実験には、硫化物より、出発した方が、都合が良いので、金属粉末を用いて石英封管法により、MoS<sub>2</sub> と Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub> を 1100°C、700°C で夫々合成した。ペレットの焼成手順は、Fe、V 系の実験と同じである。Ti 豊富側試料には、アルミナルツボを使用して、石英管壁とペレットの反応を避けた。熱処理は 1000—1400°C で 10—15 時間行い終了後試料を水中にクエンチした。組成の分析は、燃焼法により、Mo は 500°C で MoO<sub>3</sub> とし、また Ti は 1000°C で TiO<sub>2</sub> として行った。以下、相分析、密度測定は常法によった。

### 2.4.3 結果と考察

#### 2.4.3.1 Ti—Mo—S 系の相関係

得られた結果を表 1 に示す。1000—1100°C の相平衡実験の結果から、MoS<sub>2</sub>、(Mo, Ti)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、TiS 等の相関係が漠然とはあるが、明らかになった。この温度で出現する未知相 X が特に注目される

が、低対称のためまだ構造解析には成功していない。1300°C 以上では、現れないことから、この相は準安定相か低温相のいずれかと思われる。いずれにせよ、1000—1100°C での実験では、得られる試料の粉末 X 線パターンは幅広く結晶性の良いものは期待できないことが判った。そこで温度を上昇させ、1300—1400°C での相平衡実験を実施した。

実験結果ならびに Mo—S 系、Ti—Mo 系<sup>2)</sup> の相図に基いて 1300°C での Ti—Mo—S 系状態図を作成したが、これを図 1 に示す。

Ti—S 2 成分系では、次の相の存在が確認された。S 含量の少ない順番に、2H—TiS、9R—Ti<sub>2.6</sub>S<sub>3</sub>、10H—Ti<sub>4.1</sub>S<sub>5</sub>、21R—Ti<sub>5.5</sub>S<sub>7</sub>、18H—Ti<sub>6.9</sub>S<sub>9</sub>、33R—Ti<sub>8.2</sub>S<sub>11</sub>、45R、57R、組成 Ti<sub>1.46</sub>S<sub>2</sub> 付近のインコメンシュレイト相、更に組成範囲 Ti<sub>1.44</sub>S<sub>2</sub>—Ti<sub>1.20</sub>S<sub>2</sub> の範囲の 4 H 相である。ここで、Ti—S 系の層状構造の表現法として Ramsdell の表示法を採用した。詳細は Ti—S 系の相関係と構造に関する章を参照されたい。

Mo—S 系では、Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> と MoS<sub>2</sub> が安定相で、MoS<sub>2</sub> への Ti の固溶は、格子定数の変化が、ほとんど無いことから、無視しう程に小さいものと考えられる。Mo—Ti 系は合金を作ることが知られているが、相関係については必ずしも明らかでない。但し今回の実験では、余り重要な部分ではないので省略した。

三成分系の相として確認したものは、単斜晶 Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub>、単斜晶 Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 型 (Ti<sub>2/5</sub>Mo<sub>3/5</sub>)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、六方晶 4H 型 (Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>4</sub>、斜方晶 21OR 型 (Ti, Mo)<sub>5+y</sub>S<sub>7</sub> と斜方晶 10OR 型 Ti<sub>3</sub>Mo<sub>3/4</sub>S<sub>5</sub> である。

図 1 に見られるように、単斜 (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub> 相は、広い組成幅を持ち、Ti は 50% 以上も Mo に置き換わる。この固溶体の金属豊富限界は、Ti 含量が増すに従い、Mo<sub>2.06</sub>S<sub>3</sub> に比較して、S 不足側に移行する。また固溶領域より Ti 豊富側でかなり拡がっている。詳細に検討してみると (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub> 相の組成領域は、 $0 \leq x \leq 0.58$ 、 $0.06 \leq y \leq 0.29$  の範囲にあることが判る。

単斜晶 (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub> 相の格子定数の組成依存性を図 2 に示す。この固溶系列も Vegard の法則は成り立たず、理想的直線性よりずれる。格子定数 b と体積 V は、Ti 含量が増すに従って増加

表1 Ti-Mo-S系生成物の相関係

試料No	化学組成 (at.%)			温度°C	時間	生成物
	Ti	Mo	S			
1-a	14.3	28.6	57.1	1000	12d	$M_2S_3 + X$
b				1300	14h	$M_2S_3 + M_3S_4$
2	7.7	30.8	61.5	1000	3d	$MoS_2 + M_2S_3$
3	20.0	26.7	53.3	1000	3d	$M_3S_4 + M_2S_3 + Mo$
4	29.4	23.5	47.1	1000	3d	$M_2S_3 + TiS + Mo$
5	18.8	18.8	62.5	1100	2d	$MoS_2 + 4H + (M_2S_3)$
6	15.0	25.0	60.0	1100	2d	$M_2S_3 + MoS_2 + (4H)$
7	30.0	10.0	60.0	1100	2d	$4H + MoS_2 + (M_2S_3)$
8-a	15.0	30.0	55.0	1100	2d	$M_2S_3 + Mo ?$
b				1300	15h	$M_3S_4 + M_2S_3$
9	28.6	14.3	57.1	1060	2d	$M_2S_3 + (21R)$
10	7.0	35.0	58.0	1100	1d	$M_2S_3$
11-a	20.0	23.0	57.0	1100	1d	$M_2S_3 + ?$
b				1300	14h	$M_3S_4 + M_2S_3$
13-a	25.0	20.0	55.0	1000	3d	$M_2S_3 + X$
b				1100	1d	$M_2S_3$
c				1300	1d	同上
14	33.0	10.0	57.0	1100	2d	$M_2S_3 + TiS_x$
16	38.0	5.0	57.0	1300	16h	21R
17	10.0	35.0	55.0	1000	2d	$M_2S_3 + Mo$
18	24.0	19.0	57.0	1300	17h	$M_2S_3$
19	30.0	16.0	54.0	1300	16h	$M_2S_3 + Ti_3S_{3/4}S_5 + Mo$
20	10.0	33.0	57.0	1300	12h	$M_2S_3$
21	18.0	27.0	55.0	1300	14h	$M_3S_4 + Mo + (M_2S_3)$
22	20.0	25.0	55.0	1300	15h	$M_3S_4 + (M_2S_3) + Mo$
23	17.0	24.0	59.0	1300	13h	$M_2S_3$
24	19.0	27.0	54.0	1300	13h	$M_3S_4 + Mo + (M_2S_3)$
25	18.0	28.0	54.0	1300	22h	$M_3S_4 + (M_2S_3) + Mo$
26	17.0	30.0	53.0	1300	13h	$M_3S_4 + Mo$
27	16.0	28.0	56.0	1300	28h	$M_3S_4 + (Mo) + (M_2S_3)$
29	17.3	25.5	57.2	1300	34h	$M_2S_3 + M_3S_4 + (Mo)$
31	17.2	25.7	57.1	1300	17h	$M_3S_4$
34	10.0	33.0	57.0	950	8d	$M_2S_3 + X$
37	16.7	26.7	56.6	1400	3h	$M_3S_4 + (M_2S_3)$
38	17.0	26.0	57.0	1400	3h	$M_3S_4 + (M_2S_3)$
39	18.9	24.5	56.6	1400	3h	$M_3S_4 + Mo$
40	21.5	21.5	57.0	1400	3h	$M_3S_4 + (M_2S_3)$
41	28.2	15.2	56.7	1400	5h	$M_3S_4 + 10OR$
42	33.0	10.0	56.7	1400	3h	10OR
43	37.6	6.0	56.4	1400	3h	10OR + 21OR
44	20.3	20.0	59.3	1400	4h	$M_3S_4 + M_2S_3$
				→1300	3h	$M_2S_3 + Ti_{2+x}S_4 + M_3S_4$
				→1300	5h	$M_2S_3 + Ti_{2+x}S_4$
46	21.4	21.4	57.1	1300	7h	$M_2S_3 + M_3S_4$
47	20.4	20.4	59.3	1300	16h	$M_2S_3 + TiS_x$
49	20.4	20.4	59.3	1300	13h	$M_2S_3$
50	12.0	28.7	59.3	1300	14h	$M_2S_3$
51	3.0	37.7	59.3	1300	14h	$M_2S_3$

複合モリブデン硫化物に関する研究

52	10.0	30.7	59.3	1300	15 h	$M_2S_3$
53	16.0	24.7	59.3	1300	13 h	$M_2S_3$
54	24.0	16.7	59.3	1300	11 h	$M_2S_3 + 4H$
55	40.8	2.5	56.7	1300	12 h	21R
56	43.3		56.7	1300	12 h	21R
57	43.0	2.5	54.5	1300	12 h	10H + 21R + X
62	33.0	12.5	54.5	1300	11 h	10OR + Mo
67	32.7	5.0	59.3	1300	9 h	4H
68	33.8	8.6	57.5	1300	8 h	21OR
69	32.3	12.4	55.2	1300	7 h	10OR + 21OR + Mo
70	31.3	12.0	56.7	1300	18 h	10OR + $M_2S_3$ + 21OR
73	29.5	12.5	58.0	1300	11 h	$M_2S_3$ + 21OR + Mo ?
76	25.0	18.3	56.7	1300	14 h	$M_2S_3$
78	17.2	26.8	56.0	1300	9 h	$M_2S_3 + M_3S_4 + Mo$
79	36.0	7.0	57.0	1300	23 h	21OR
81	44.0	2.5	53.5	1300	14 h	10OR + $\alpha$
83	22.8	20.3	57.1	1300	12 h	$M_2S_3 + (M_3S_4)$
84	22.5	19.5	58.0	1300	10 h	$M_2S_3$
85	45.0	5.0	50.0	1300	16 h	10OR + $\gamma$
86	21.0	21.0	58.0	1300	10 h	$M_2S_3$
87	33.0	5.0	62.0	1300	4 h	MoS <sub>2</sub> + 4H
88	40.6	2.0	57.4	1300	14 h	18H + 33R
93-a	59.9		40.1	1300	12 h	9R + $\beta$
b					10m	TiS + Ti <sub>2</sub> S
99	95.2		4.8	1300	30m	c-Ti + L
101	60	5	35	1300	45m	TiS + alloy
102	45	10	45	1300	5 h	Mo + TiS
103	47	5	48	1300	14 h	9R + $\gamma$
107	38.9	3.1	58.0	1300	12 h	33R + 138H ?
109	45	5	50	1300	8.5 h	9R + $\alpha$ + $\gamma$
114	50		50	1300	15 h	TiS
117	44	2.5	53.5	1300	10 h	Mo + 10H + $\alpha$
118	30	35	35	1300	8 h	Mo + 10H + $\alpha$
119	43	3.5	53.5	1300	4 h	Mo + 10H + 21R + $\alpha$
123	49	1	50	1300	10 h	9R + $\beta$
126	45.5	2.5	52	1300	11 h	10H + $\beta$
136	15.0	24.0	61.0	1300	9 h	MoS <sub>2</sub> + $M_2S_3$ + 4H
137	12.5	26.5	61.0	1300	9 h	4H + MoS <sub>2</sub> + $M_2S_3$

する。全体の組成域内で、b, V は夫々4.2と4.3%の変動がある。格子定数aとcは、むしろ異なった変動パターンを見せる。値aは $0 \leq x \leq 0.58$ の範囲では、6,101 Å から6,013 Å まで正の曲率を持って変わる。一方、c値は最初 $0 \leq x \leq 0.25$ の範囲で、8,629 Å から8,587 Å まで減少、極小値を経過した後、8,587 Å から8,759 Å への増加する。勿論c値は負の曲率を持っている。

単斜晶  $Cr_3S_4$  型 (Ti, Mo)  $_3S_4$  相の単相領域

は、組成  $(Ti_{3/5}Mo_{2/5})_3S_4$  近くにある。従って、定比組成である  $TiMo_2S_4$  に比べて、よりTi豊富側に組成がずれていることになる。この相の組成領域は1300°Cでは非常に狭い、が温度上昇と共に拡大する。予備実験として、温度を1400°Cに上げて調べてみたところ、 $Ti_{0.172}Mo_{0.257}S_{0.571}$  から  $Ti_{0.282}Mo_{0.153}S_{0.565}$  にかけて  $Cr_3S_4$  相領域が広がっているのが示された。Ti含量に富む領域での  $Cr_3S_4$  型 (Ti, Mo)  $_3S_4$  相の生成は、高温における

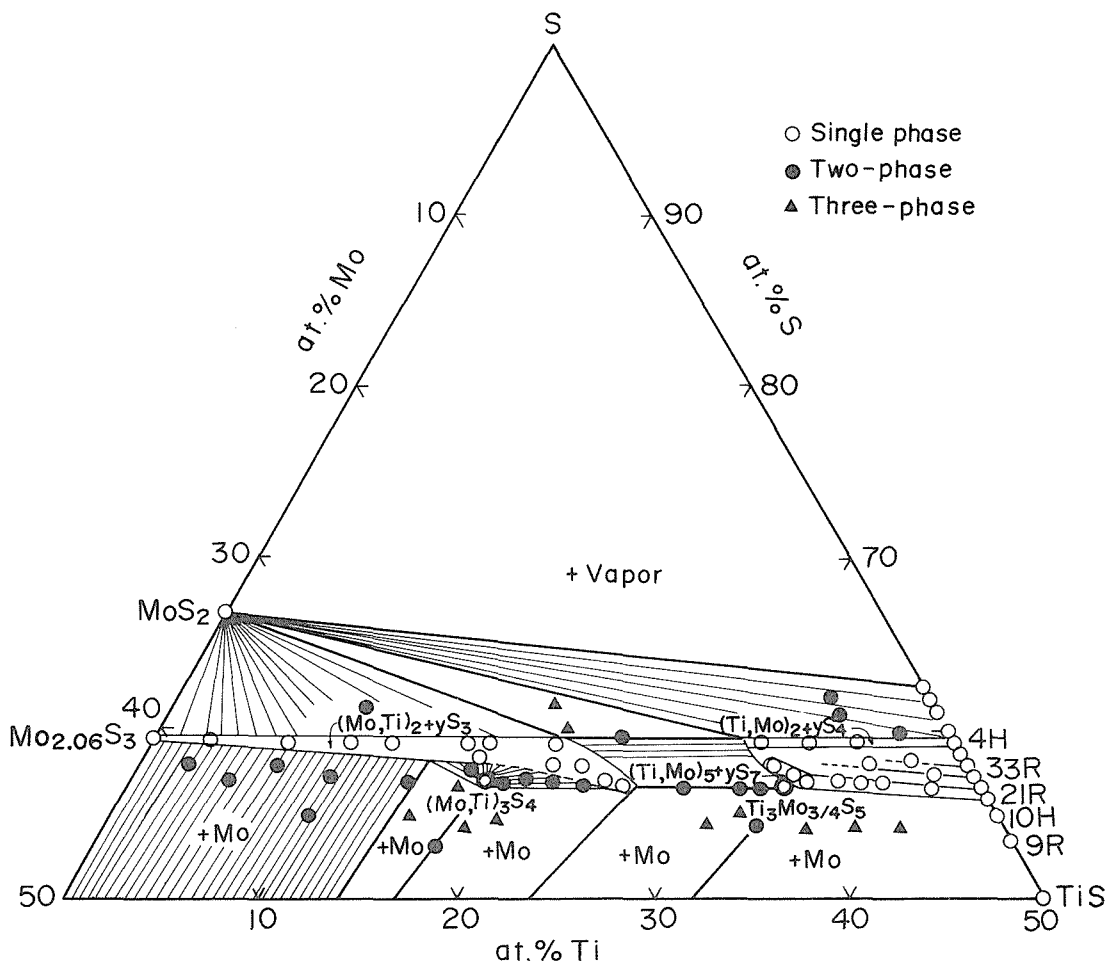


図1 Ti-Mo-S系の1300°Cにおける相図

(Mo, Ti)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型からの相転移に由来するものと考えられる。しかし、この転移においては、Sの充填配列が、立方型のものから六方型に変わる必要がある。図3に(Ti, Mo)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>相の格子定数の組成依存性を示す。0.38 < Ti/(Ti+Mo) < 0.64の範囲でTi含量が増すに従い、格子定数a, b及び体積Vは増加するが、一方、cとβは減少する。この場合の単位胞の体積Vの変化は、約1.8%である。Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型TiMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の格子定数a, b, VがMoのTiによる置換で増大する現象は、小さな原子(Mo: 原子半径1.39 Å)を大きな原子(Ti: 原子半径1.47 Å)で置き換えるサイズ効果と考えてよい。

4H型Ti<sub>2+x</sub>S<sub>4</sub>相の場合は、(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>4</sub>型の固溶体となるが、S組成についての幅は狭くy=0.745の時にのみ起こる。Mo豊富な相境界はx=0.245に相当する。格子定数の変化を図4に示す。例えばTi<sub>0.307</sub>Mo<sub>0.100</sub>S<sub>0.593</sub>の値は、a=3.4080±0.0003Å, c=11.4053±0.0017Åである。21R型のTi<sub>5.5</sub>S<sub>7</sub>にも容易にMoは固溶する。しかしながら、この場合は元の結晶系は保たれず斜方晶21ORへと変わることが注目される。すなわち、Moの添加が格子歪みを誘発して低対称形へと変化する結果となる。Moに富む側の相境界は、Ti<sub>5.5</sub>S<sub>7</sub>のものより幾分S富豊側に移行している。(Ti, Mo)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>相の場合のS不足側シフトの

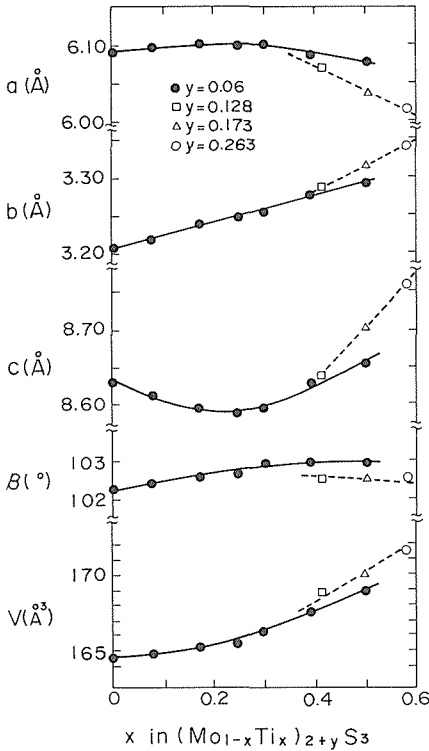


図2 (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub> の格子定数の組成依存性

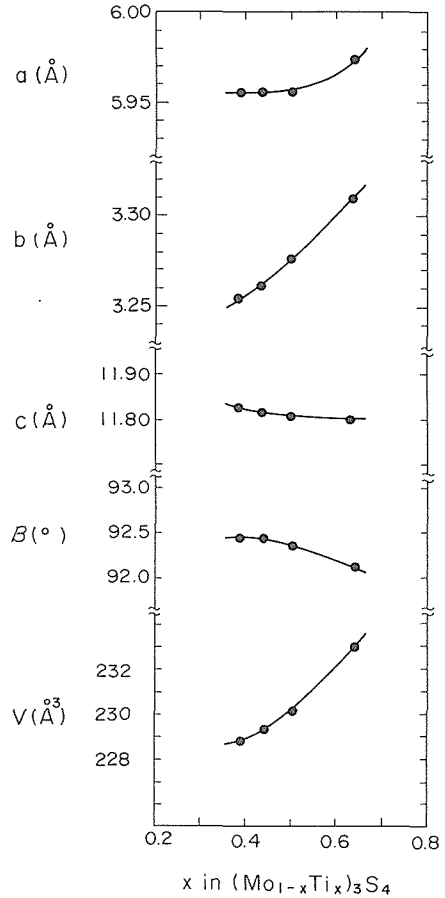


図3 (Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の格子定数の組成依存性

逆の関係にあるのは非常に興味深い事実である。この相も Mo 置換と共に格子定数は減少する。一例として Ti<sub>0.338</sub>Mo<sub>0.086</sub>S<sub>0.576</sub> をあげれば、格子定数は a=5.983 Å, b=3.390 Å, c=59.463 Å となる。

厳密なことを言えば 4H から 21OR 型相の領域には、まだ幾つかの固溶体相が存在している。これらの相境界の決定はかなり複雑である。詳細な研究は今後の課題である。

斜方晶 10OR 型 Ti<sub>3</sub>Mo<sub>3/4</sub>S<sub>5</sub> は、今回この研究で新しく発見された相である。不思議なことに、10OR 型 Ti<sub>3</sub>Mo<sub>3/4</sub>S<sub>5</sub> と 10HTi<sub>4</sub>S<sub>5</sub><sup>3)</sup> の間には、固溶体領域は全く存在していない。図 1 に示されるように、この相の組成幅は極めて狭い。

以上の結果から、高温では Mo-S 系と Ti-S 系の間にかかなりな相互溶解度があり、広い組成域に渡って三成分系の固溶体相が出現するものと結論することができる。

#### 2.4.3.2 (Mo<sub>0.42</sub>Ti<sub>0.58</sub>)<sub>2.26</sub>S<sub>3</sub> の構造

(Mo<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub> 相の Ti 豊富側端成分 Ti<sub>0.25</sub>

Mo<sub>0.18</sub>S<sub>0.57</sub> の粉末 X 線回折パターンを図 5 に示す。各回折線は、単斜晶系で指数付け可能で、格子定数は a=6.0175±0.0008 Å, b=3.3430±0.0004 Å, c=8.7666±0.0010 Å, β=102.47±0.01 Å, V=171.98±0.02 Å<sup>3</sup> である。この物質の密度の実測値は、d<sub>obs</sub>=4.74 gcm<sup>-3</sup> で、理論値、d<sub>x</sub>=4.83 gcm<sup>-3</sup> と矛盾しない値を示す。結晶構造は高温型 Mo<sub>2.06</sub>S<sub>3</sub><sup>4)</sup> と同型で、空間群 P2<sub>1</sub>/m-C<sub>2h</sub> を持ち、すべての原子は特殊点 2 (e) サイト、± (X,  $\frac{1}{4}$ , Z) 上にある。この模様を図 6 に示す。構造中で S 原子は chh 型の密充填で配列していて、S<sub>I</sub> と S<sub>II</sub> 原子は六方型充填層を、また S<sub>III</sub> 原子は、立方型充填層を形成している。金属原子 M<sub>I</sub> は、隣接する h 型 S 層の六配位位置を、M<sub>II</sub> は h 型と c 型 S 層間の六配位位置の半分を占める。後者の場合残りの半分は空位であるか、または過剰な金属 M<sub>III</sub> が部

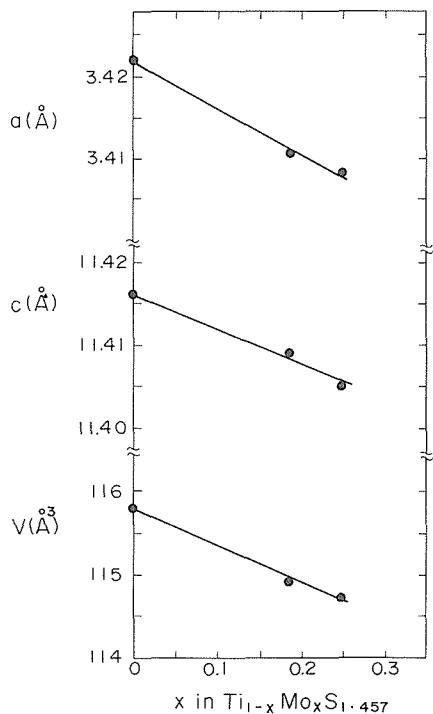


図 4 4H 相の格子定数の組成依存性

分的に入る。

これまでに為された  $Mo_2S_3$  の構造解析はいずれも粉末 X 線によるもので、組成に関しては定比性が成り立っているとして取扱われた<sup>4)</sup>。しかしながら、Ti に豊むこの物質は明らかに金属豊富側に組成がずれており、構造精密化においてこの過剰な金属量を見捨てることは不可能である。この組成に関する事実を考慮に入れて、構造パラメーターを計算し検討してみた。

X, Z のパラメーター 12 個を Kadijk ら<sup>5)</sup> により報告された  $M_2S_3$  型構造の理想原子座標より出発して精密化した。図 6 よりわかるように、空位の存在する位置は、理想的には  $X=13/36, Z=1/3$  である。M<sub>III</sub> サイトの初期値にはこれを用いた。粉末 X 線データとして独立した 33 個と重畳した 5 個の反射を使用、観測値と計算値の差の二乗和を最小にする方法によりパラメーターの精密化を行なった。観測値と計算値の一致の尺度は、R 因子により検討した。

反射強度の計算は、次の 4 つの金属分布モデルに基いた：(A) Mo 原子はすべて優先的に M<sub>I</sub> サイトを占める。(B) Mo 原子はすべて優先的に M<sub>II</sub> サ

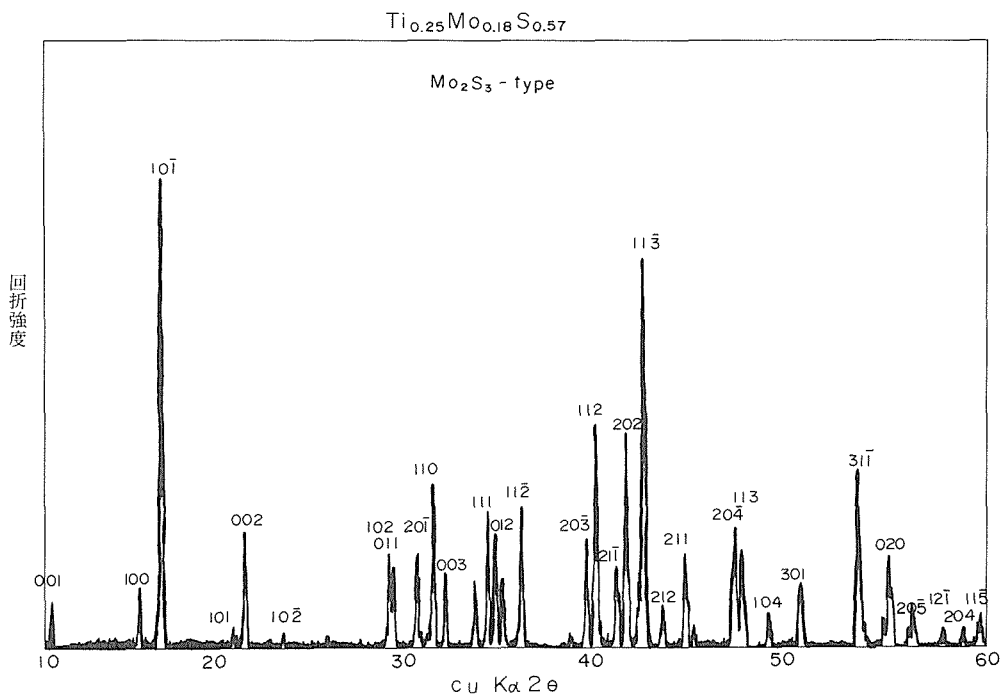


図 5  $Ti_{0.25}Mo_{0.18}S_{0.57}$  の粉末 X 線回折図

イトを占める。(C) Mo と Ti 原子が全くランダムに、3つのサイト、 $M_I$ ,  $M_{II}$ ,  $M_{III}$  上に分布する。(D) Ti とすべての Mo 原子が、完全に  $M_I$  と  $M_{II}$  サイトを占め、ランダムに分布する。過剰な Ti 原子は  $M_{III}$  サイトを占める。リファインの回数を6回程行なった後での最終的な R 値は、モデル A—39%、モデル B—28%、モデル C—29%、モデル D—9.3%であった。このことから  $(Mo_{0.43}Ti_{0.58})_{2.26}S_3$  の構造としてモデル D が適切であることは明白である。こうして得られた構造パラメータの最終値を表 2 に示す。同様にして

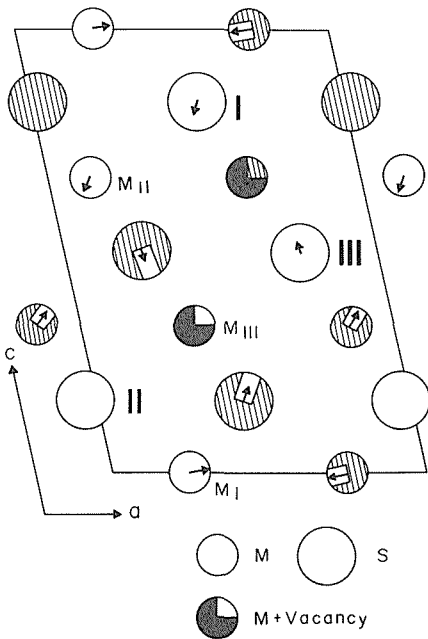


図 6  $M_2S_3$  型構造

これらのパラメータを使用して計算した反射強度と実測強度の比較を表 3 に示す。原子間距離のリストを表 4 にあげる。結合距離における標準偏差は  $M_I-M_I$  に対して  $0.006 \text{ \AA}$ ,  $M_{II}-M_{II}$  に対して  $0.008 \text{ \AA}$ ,  $M_{III}-M_{III}$  に対して  $0.038 \text{ \AA}$  で、S—S で  $0.010-0.015 \text{ \AA}$  であった。最終構造は図 6 で原子の移動は矢印で示される。 $M_I$  サイトを占める金属原子は、3個の  $S_I$  で作られる八面体のひとつの面方向に  $0.36 \text{ \AA}$  だけ、また  $M_{II}$  サイトを占める金属原子は 3個の  $S_{III}$  で作られる面方向に  $0.26 \text{ \AA}$  だけ八面体中心からずれている。この様に、無限のジグザグ鎖、 $M_I-M_I$  と  $M_{II}-M_{II}$  が b 方向に沿って形成されている。この鎖の  $M_I-M_I$ ,  $M_{II}-M_{II}$  距離は夫々  $2.85 \text{ \AA}$ ,  $3.02 \text{ \AA}$  である。 $M_I-M_I$  距離は  $Mo_{2.06}S_3$ <sup>4)</sup> の  $2.85 \text{ \AA}$ ,  $CoMo_2S_4$  の平均値  $2.852 \text{ \AA}$  とほぼ等しいが、 $M_{II}-M_{II}$  距離は  $Mo_{2.06}S_3$  の  $2.87 \text{ \AA}$  より幾分長いと言える。 $M_I-S$ ,  $M_{II}-S$ ,  $M_{III}-S$  の結合距離の平均値は、各々  $2.49 \text{ \AA}$ ,  $2.44 \text{ \AA}$ ,  $2.39 \text{ \AA}$  である。前二者の値は  $Mo_{2.06}S_3$  の相当する値  $2.50 \text{ \AA}$ ,  $2.44 \text{ \AA}$  に非常に近い。

$Mo_2S_3$  型構造を持つ化合物とその格子定数を表 5 にまとめて示す。Kadijk ら<sup>5)</sup> によれば、理想的な歪みのない構造の軸比は  $a:b:c = 1:0.5774:1.4530$  である。 $Mo_2S_3$  の軸比を比較してみると、 $a:b:c = 1:0.5266:1.4172$  で明らかに b と c は a に対して理想値より少ない側にずれているのが判る。これは、基本構造の歪みに関係しているのが判る。これは、基本構造の歪みに関係している、 $Mo_2S_3$  の場合には、具体的には、b 軸の短縮が b 方向に沿う Mo—Mo ジグザグ鎖の形式によりもたらされることに相当している。 $(Mo_{0.42}Ti_{0.53})_{2.26}S_3$  の場合には、この比は  $1:0.5555:1.4569$  で  $Mo_2S_3$  などに比べてより理想値

表 2  $(Mo_{0.42}Ti_{0.58})_{2.26}S_3$  の原子座標

Atom	Occupancy	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
$Mo_I$	0.474	0.3108(7)	0.25	0.0083(5)	{ 1.00
$Ti_I$	0.526				
$Mo_{II}$	0.474	0.1152(9)	0.25	0.6383(6)	{ 1.00
$Ti_{II}$	0.526				
$Ti_{III}$	0.263	0.3743(46)	0.25	0.3397(30)	1.00
$S_I$	1.00	0.5189(12)	0.25	0.8134(8)	1.00
$S_{II}$	1.00	0.9734(15)	0.25	0.1611(9)	1.00
$S_{III}$	1.00	0.7443(15)	0.25	0.5009(14)	1.00



表3 Ti<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.18</sub>S<sub>0.57</sub> の粉末 X 線回折データ

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>
0 0 1	8.5643	8.5492	2	10
1 0 0	5.8777	5.8683	10	5
- 1 0 1	5.4366	5.4315	93	92
1 0 1	4.4052	4.4046	3	6
0 0 2	4.2770	4.2746	24	22
- 1 0 2	3.8902	3.8889	3	3
1 0 2	3.1399	3.1402	18	19
0 1 1	3.1110	3.1134	15	15
- 2 0 1	2.9857	2.9855	21	21
1 1 0	2.9051	2.9047	35	42
0 0 3	2.8482	2.8497	19	7
- 1 1 1		2.8469		16
- 2 0 2	2.7160	2.7157	13	10
1 1 1	2.6634	2.6629	27	23
0 1 2	2.6330	2.6333	28	27
2 0 1	2.6033	2.6039	23	18
- 1 1 2	2.5355	2.5351	31	29
1 0 3	2.3659	2.3659	3	1
- 2 0 3	2.3160	2.3164	24	21
1 1 2	2.2894	2.2888	63	60
- 2 1 1	2.2265	2.2268	19	19
2 0 2	2.2025	2.2023	46	50
- 1 0 4	2.1683	2.1685	16	10
- 1 1 3	2.1557	2.1557	100	100
- 2 1 2	2.1082	2.1078	8	9
2 1 1	2.0544	2.0543	24	25
- 3 0 2	1.9469	1.9494	33	14
- 2 0 4		1.9445		17
1 1 3	1.9313	1.9312	22	23
1 0 4	1.8790	1.8790	8	7
3 0 1	1.8205	1.8212	18	12
- 1 1 4		1.8193		7
- 3 1 1	1.7202	1.7199	48	49
0 0 5	1.7101	1.7098	5	6
- 2 1 4	1.6811	1.6808	6	9
0 2 0	1.6715	1.6715	24	32
- 2 0 5	1.6436	1.6440	5	5
1 1 4	1.6377	1.6380	11	9
3 1 1	1.5986	1.5993	5	1
- 1 2 1		1.5975		5
2 0 4	1.5703	1.5701	5	3
1 0 5	1.5496	1.5519	10	2
- 1 1 5		1.5496		7

表4 (Mo<sub>0.42</sub>Ti<sub>0.58</sub>)<sub>2.26</sub>S<sub>8</sub> における各種原子間距離 (Å)

M <sub>I</sub> -2M <sub>I</sub>	2.852	M <sub>I</sub> -1S <sub>I</sub>	2.324	average
-2M <sub>I</sub>	3.343	-1S <sub>II</sub>	2.662	
-1M <sub>II</sub>	3.200	-2S <sub>I</sub>	2.364	
-1M <sub>III</sub>	2.846	-2S <sub>II</sub>	2.611	
M <sub>II</sub> -2M <sub>II</sub>	3.022	M <sub>II</sub> -1S <sub>I</sub>	2.577	average
-2M <sub>II</sub>	3.343	-1S <sub>III</sub>	2.295	
-1M <sub>I</sub>	3.200	-2S <sub>II</sub>	2.563	
-1M <sub>III</sub>	3.321	-2S <sub>III</sub>	2.332	
M <sub>III</sub> -2M <sub>III</sub>	3.336	M <sub>III</sub> -1S <sub>II</sub>	2.576	average
-2M <sub>III</sub>	3.343	-1S <sub>III</sub>	2.364	
-1M <sub>I</sub>	2.846	-2S <sub>I</sub>	2.319	
-1M <sub>II</sub>	3.321	-2S <sub>III</sub>	2.383	

に近いことがわかる。すなわち格子中の Mo の Ti による置換は、格子歪みをを解消する方向に寄与することが指摘できる。

#### 2.4.3.3 新相 Ti<sub>3</sub>Mo<sub>3/4</sub>S<sub>5</sub> の構造

TiMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の連結線上の相関係に関する研究を進展させる過程でこの相が発見された。単味で得られた Ti<sub>3</sub>Mo<sub>3/4</sub>S<sub>5</sub> 相の X 線粉末パターンと c 軸に垂直に [010] 方向よりビームを入射した場合の電子線回折パターンを図 7 に示す。c\* 方向でのスポットの間隔から、この相は 10 枚の最密充填 S 層のくり返しを単位とした Ti<sub>4</sub>S<sub>5</sub> 相と同じ基本構造であることがわかる。検討の結果、結晶構造は斜方晶で格子定数は a=6.002±0.001 Å, b=3.3832±0.007 Å, c=28.515±0.003 Å, V=579.0±0.2 Å<sup>3</sup>であった。観測密度は d<sub>obs</sub>=4.26gcm<sup>-3</sup>で計算密度 4.32gcm<sup>-3</sup>(Z=4) にほぼ一致している。

S の最密充填方式は, Wiegiers と Jellineck<sup>3)</sup> が提唱した立方六方の混合型 (chchh)<sub>2</sub> が最適であり, Ti 及び Mo 原子はこの陰イオンの作る六配位位置に分布するものとする。X 線, 電子線回折結果から, (0kl) 反射に対して k+l=2n のみが観測されるという消滅則が確認され, 空間群 No. 31, Pmn2<sub>1</sub>-C<sub>2v</sub> が採用された。実際の X 線回折強度を与える金属分布の様式については, 試行錯誤法により検討した。この場合, すべての原子は, 空間群 No. 31 の等価位置の座標 (X, 0, Z) (-X, 1/2, 1/2+Z) により表わされる。図 8 に示される金属分布モデルに基づいて, X と Z のパラメー

表5  $M_2S_3$ 構造を持つ化合物の格子定数.  
1) 参考文献5, 2) 参考文献4

化合物	a	b	c	$\beta$	a : b : c	Rf
$Nb_2Se_3$	6.503	3.434	9.215	103.39	1 : 0.5281 : 1.4171	1
$Ta_2Se_3$	6.495	3.408	9.206	103.63	1 : 0.5247 : 1.4174	1
$MoNbSe_3$	6.439	3.414	9.111	103.55	1 : 0.5302 : 1.4150	2
$Mo_{2.06}S_3$	6.092	3.208	8.633	102.43	1 : 0.5266 : 1.4172	1,2
$Mo_{1.03}Nb_{1.03}S_3$	6.125	3.292	8.692	102.67	1 : 0.5375 : 1.4191	2
$(Mo_{0.42}Ti_{0.58})_{2.26}S_3$	6.0175	3.3430	8.7666	102.47	1 : 0.5555 : 1.4569	
Ideal Str.				103.26	1 : $1/3\sqrt{3}$ : $1/3\sqrt{19}$ =	
					1 : 0.5774 : 1.4530	

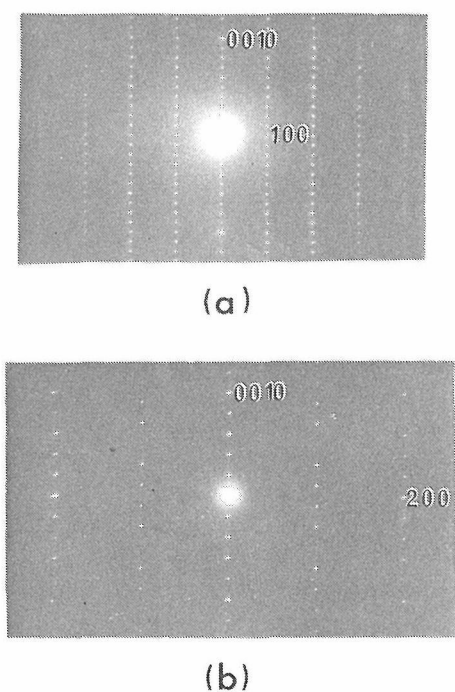


図7  $Ti_3Mo_{3/4}S_5$ の電子線回折

ターを理想値より出発してリファインした。但し仮定として、等方性温度因子  $B = 1 (\text{\AA}^2)$  と各 M と S に対して定まった占有度を用いた。構造精密化のため、粉末 X 線データとして独立の 27 個、重なりのある 20 個と、強度零の 13 個の反射を使用し、34 個の座標パラメーターと 1 個のスケール因子を求めた。出発時点での R 値は 57% であったが、3 回のリファイン後 R 値は 20% に収束した。こうして得られた座標パラメーターを表 6 に示す。粉末 X 線回折強度の観測値と計算値の比較を表

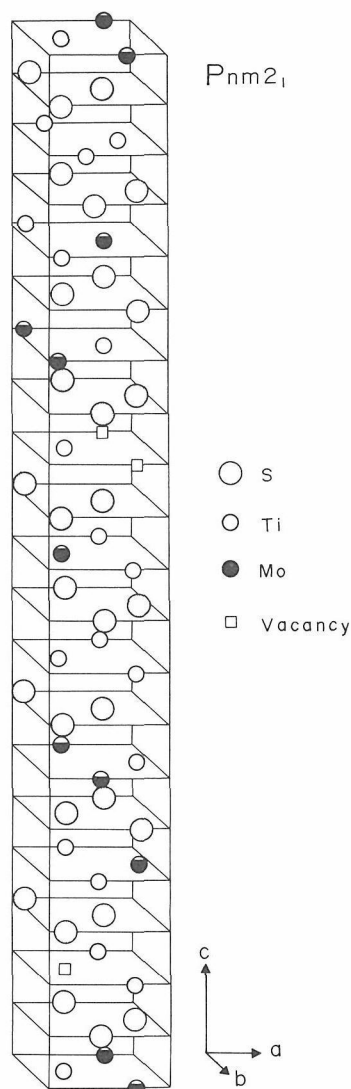


図8  $Ti_3Mo_{3/4}S_5$ の構造モデル

表6  $Ti_3Mo_{3/4}S_5$  の原子座標

Atom	Occupancy	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
Ti1	1.0	0.277(37)	0.5	0.0	1.0
Mo1	0.75	0.721(27)	0.0	0.0	1.0
Ti2	1.0	0.781(38)	0.0	0.108(4)	1.0
Mo2	0.75	0.922(15)	0.5	0.195(5)	1.0
Ti3	1.0	0.401(20)	0.0	0.195(8)	1.0
Ti4	1.0	0.911(35)	0.5	0.305(7)	1.0
Ti5	1.0	0.240(40)	0.5	0.391(5)	1.0
Ti6	1.0	0.759(50)	0.0	0.391(5)	1.0
S1	1.0	0.902(42)	0.5	0.043(9)	1.0
S2	1.0	0.437(41)	0.0	0.049(9)	1.0
S3	1.0	0.087(12)	0.0	0.137(9)	1.0
S4	1.0	0.557(38)	0.5	0.145(9)	1.0
S5	1.0	0.253(27)	0.5	0.246(12)	1.0
S6	1.0	0.751(31)	0.0	0.248(10)	1.0
S7	1.0	0.076(11)	0.0	0.340(9)	1.0
S8	1.0	0.612(54)	0.5	0.349(10)	1.0
S9	1.0	0.910(42)	0.5	0.448(11)	1.0
S10	1.0	0.444(40)	0.0	0.431(12)	1.0

表7  $Ti_3Mo_{3/4}S_5$  の粉末 X 線回折データ

$h k l$	$d_{obs.}(\text{\AA})$	$d_{calc.}(\text{\AA})$	$I_o$	$I_c$					
0 0 4	7.1320	7.1288	16	17	2 0 7	2.4161	2.4161	10	10
1 0 0	6.0006	6.0018	5	5	1 1 7	2.3871	2.3877	26	25
1 0 1	5.8777	5.8731	29	30	2 0 8	2.2944	2.2956	52	50
1 0 2	5.5345	5.5316	22	21	1 1 8	2.2711	2.2713	100	100
1 0 3	5.0748	5.0748	13	12	2 1 1	2.2391	2.2381	7	6
0 0 6	4.7586	4.7525	30	29	2 0 9	2.1790	2.1787	16	12
1 0 4	4.5949	4.5913	2	1	1 1 9	2.1577	2.1579	28	27
1 0 5	4.1295	4.1342	2	2	2 0 10	2.0655	2.0671	6	12
1 0 7	3.3718	3.3705	7	9	1 1 10	2.0495	2.0493	21	26
0 1 3	3.1850	3.1873	11	6	2 1 6	2.0299	2.0299	6	0
1 0 8	3.0639	3.0646	4	5	2 0 11	1.9609	1.9617	10	5
2 0 1	2.9877	2.9844	8	7	1 1 11	1.9469	1.9465	11	9
2 0 2	2.9340	2.9365	23	33	3 0 4	1.9266	1.9262	5	0
1 1 1		2.9316			2 0 12	1.8631	1.8629	10	9
1 1 2	2.8868	2.8862	21	24	1 1 12	1.8496	1.8498	19	17
0 0 10	2.8518	2.8515	1	3	1 0 15	1.8117	1.8123	2	0
1 0 9	2.8038	2.8021	2	6	3 0 7	1.7960	1.7957	4	1
2 0 4	2.7675	2.7658	5	5	0 0 16	1.7817	1.7821	3	6
1 1 4	2.7248	2.7236	18	8	1 1 13	1.7602	1.7596	5	3
2 0 5	2.6557	2.6557	25	25	3 1 0	1.7217	1.7220	62	66
1 1 5	2.6173	2.6182	48	47	0 2 0	1.6914	1.6915	30	35
2 0 6	2.5362	2.5373	4	5					
1 1 6	2.5047	2.5047	8	8					

7に示す。

Ti-Mo-S系硫化物の構造と生成物の関係について調べこれを支配する因子について検討してみることは興味深い。実験結果から、次の重要な2因子が浮び上がる。ひとつは金属原子間の結合の性質であり、他のひとつは陰イオンの充填様式である。(Mo, Ti)<sub>2+y</sub>S<sub>3</sub>の場合には、固溶体の形成は、次のように考えられる。この相の基本構造はb軸方向へのMo-Moジグザグ鎖にみられるMo原子の結合の異方性が重要な役割を演じている。一方、陰イオンの充填は図9に示されるように(chh)<sub>3</sub>型でありTi<sub>8</sub>S<sub>9</sub>のものと同じである。他

にも、Ti-S系には立方と六方の混合した陰イオン充填方式(chchh)<sub>2</sub>や(chchchh)<sub>3</sub>が存在しており、基本構造におけるMo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とTi-S系の間の類似性が認められる。更に、Moの原子半径はTiの原子半径と比べて、約6%小さいだけである。これらの条件はHume-Rothery<sup>6)</sup>の法則を満足し、そのために組成域の広い固溶体が生ずることになると思われる。

Ti-S系硫化物の場合、その結晶構造はc軸方向に沿うTi-Ti相を作用により決められる<sup>7)</sup>。従って格子のa, b方向に沿っての歪みは全く無い。この様にTi原子の結合の特徴はMo原子のもの

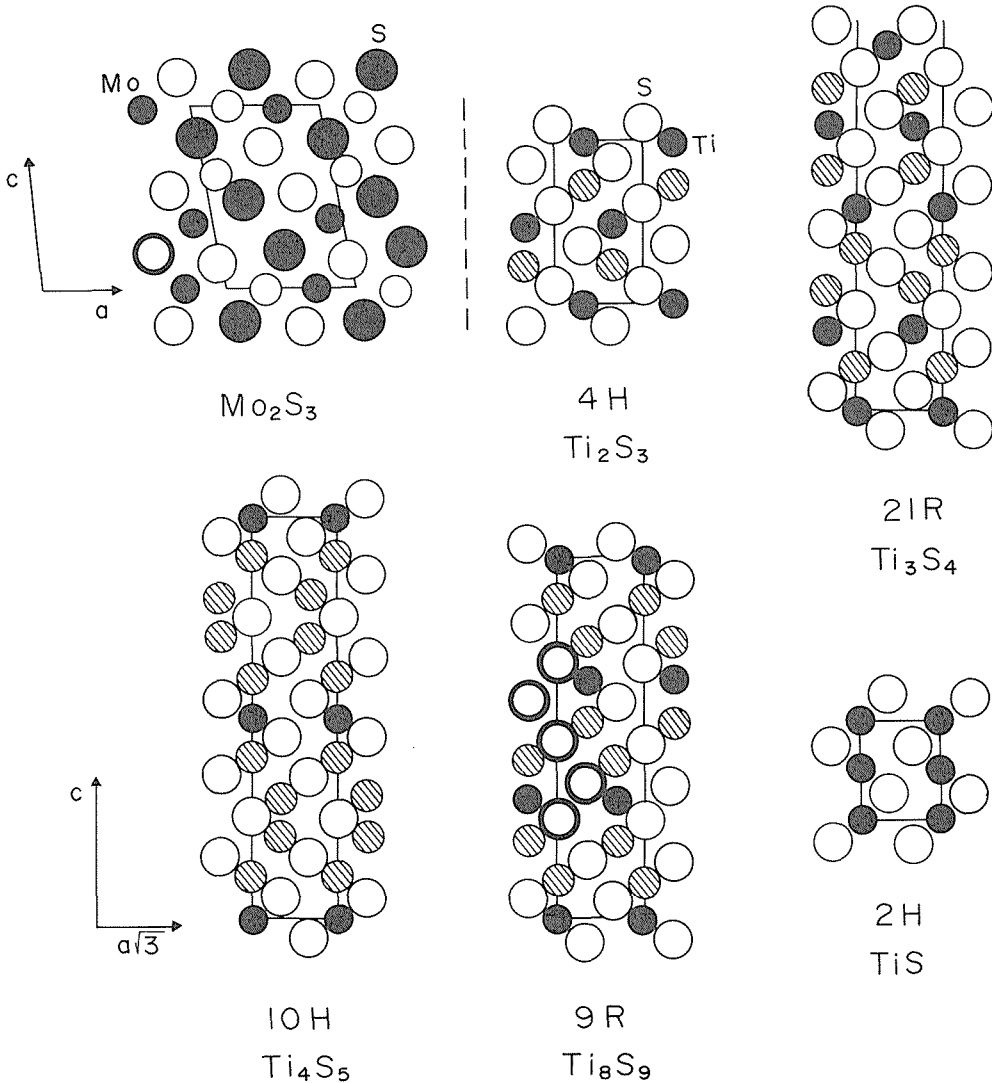


図9 チタンモリブデン硫化物の構造

とは全く異なると言える。中間相  $Ti_3Mo_3/4S_5$  相の構造は、Ti と Mo 原子の競合効果を考慮することにより理解しうる。この場合の構造の一般的な枠組は、主成分である Ti 原子の効果で決定されていると考えてよい。しかしながら、少量の Mo の添加は Mo 原子の方向性を持った結合のために、ab 面内で格子歪みを誘発することになる。 $Ti_3Mo_3/4S_5$  相が、斜方晶である理由はこの格子歪みに由来するものと言える。

### 参 考 文 献

- 1) R.Chevrel, M.Sergent and J.Prigent, C.R.Acad. Sc. Paris **267**, 1135 (1968)
- 2) F.A.Shunk, "Constitution of Binary Alloys", (McGraw-Hill, New York, 1969)
- 3) G.A.Wiegers and F.Jellinek, J.Solid State Chem. **1**, 519 (1970)
- 4) R.Jonge, T.J.A.Popma, G.A.Wiegers and F.Jellinek, J.Solid State Chem. **2** 188 (1970)
- 5) F.Kadijk, R.Huisman and F.Jellinek Acta Crystallogr. **B24** 1102 (1968)
- 6) W.Hume-Rothery, G.W.Mabbott, and K.M.Channel-Evans, Phil. Trans. Roy.Soc. **A233**, 1 (1934)
- 7) H.Noizaki, M.Saeki, M.Onoda and Y.Onoda, J. Solid State Chem. **46** 132 (1983)

## 2.5 Cr—Mo—S 系の相平衡

### 2.5.1 はじめに

Chevrel 化合物と呼ばれる、一般式を  $M_xMo_6S_8$  と書き表される三成分系の複合モリブデン硫化物は、その M 位置に多くの種類の金属元素をとることができる。これらの化合物の多くは、菱面体対称をもつが、M 元素の種類によっては、その組成、合成温度とも関係して三斜晶系の対称をもつことがある<sup>1)</sup>。この関係は M 元素の大きさによって二つに分けることができる。

まず、M 元素が、Pb, Sn や多くの希土類元素のように比較的大きい場合には、X は 1 に近い極く狭い範囲の値をとる。構造的には六方晶系で、菱面体対称を示す。M が Pb, Sn の場合には、これらの化合物が比較的高い超伝導転移温度をもつことから、それが存在する組成範囲についての報告もいくつかある<sup>2,3,4,5)</sup>。また希土類素の場合は、その磁氣的性質と超伝導との関係に興味をもたれていて、いくつかの組成範囲についての報告があ

る<sup>6,7)</sup>。

M 原子が小さい場合には、M 元素の入りうる位置が複数になってくるために、X の値について大きな不定比性を示すようになる。この場合には、この化合物の室温での構造から 3 つに分類される。第一が M=Cu, Ni, Co 等の場合であって、全組成範囲に亘って菱面体対称を示す。M が Cu の場合は  $X=1.6\sim 4$  となり、超伝導転移温度の比較的高いものがあることと、電気化学的な性質に興味を持れて、よく研究されている<sup>8,9,10)</sup>。

第 2 が、M=Fe, Mn, Zn, Mg 等の場合で、X が小さい組成範囲では菱面体対称を示すが、X の値が大きくなると三斜晶系の対称性を示すようになるものである。M=Fe の場合についての相関係が本章の他の節に詳しく述べられている<sup>11)</sup>。

第 3 が、M の全組成範囲に亘って三斜晶系対称を示すものである。これが本節で述べる M=Cr の場合である。本節では、 $Cr_xMo_6S_y$  とした場合の Chevrel 相の 1100°C での組成範囲について示すとともに、Cr—Mo—S 系の相関係についても詳しく述べる。

### 2.5.2 実験方法

出発原料は、モリブデン (99.96%)、クロム (99.99%) の各金属粉末、硫化モリブデン (IV) ( $MoS_2$ )、硫化クロム (III) ( $Cr_2S_3$ ) を用いた。硫化モリブデン (IV) は、モリブデン酸アンモニウム ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ ) を石英ボート上で硫化水素気流中で徐々に加熱し、350~400°C 数時間保ってほぼ硫化してから 1100°C まで昇温して約 2 時間保って完全に硫化した後、700°C に 12 時間保持して得た。合成した試料は、空气中、450°C で燃焼して  $MoO_3$  とし、その重量差からイオウの組成を決定した。この時の組成は、ほぼ  $MoS_{2.000}$  に相当した。硫化クロム (III) は、硫酸クロムアンモニウム ( $NH_4Cr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ ) を用いて、硫化モリブデンと同様な温度条件で合成した。但し、この場合は石英ボート上に高純度グラッシー・カーボンのボートを敷いたものを試料容器とした。空气中、850°C での燃焼法によるこのものの組成は、ほぼ  $CrS_{1.500}$  であった。

必要な出発原料を所定の割合になるように正確に秤量し、よく混合する。これを 2 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で直径 7 mm のペレット状にし、石英管中に封入する。これを 1100°C に、60~300 時間保持した後

氷水中に急冷した。得られた試料は粉末 X 線回折法により相の同定を行った。 $\text{Cr}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{CrMo}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{Cr}_7\text{S}_8$ ,  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ ,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ , 各相の X 線回折図を図 1 に示す。試料の組成は、出発試料の組成比による。いくつかの試料のイオウ組成については、LECO 社製 SC-32 型イオウ分析装置によって分析を行った。これは試料を酸素気流中で約  $1370^\circ\text{C}$  で燃焼し、生じた  $\text{SO}_2$  を赤外線検出器で、検出し積分強度から定量するものである。Cr-S 系の硫化物では、かなりよい再現性を示すが、Mo を含む試料の場合には、生じた  $\text{MoO}_3$  が酸化し、冷部で折出して配管を詰らせるため、あまりよい結果は得られなかった。

### 2.5.3 結果及び考察

平衡状態の達成を確認のために、急冷試料の X 線粉末回折図で、原料特に金属 Mo の (110) の鋭いピーク、反応生成相のピークの消長に注目する。

平衡に達していない試料は再度粉碎してからペレット状にし、高温で反応させる。反応時間と相の消長についての例を表 1 に示す。Chevrel 相単相領域及びその隣接領域の組成の試料の、平衡に達するに要する時間と組成との関係を図 2 に示す。一般に Cr の組成が増加すると反応時間が長くなる傾向がある。各成分での反応時間はこの結果を参考にして決めた。

$1100^\circ\text{C}$  での三斜晶系の  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_y$  の単相領域とその隣接相領域での相関係を示す結果を図 3 に、Cr-Mo-S 三成分系状態図を図 4 に示す。

図 3 から、三斜晶系 Cr-Chevrel 相の定比組成は  $\text{Cr}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  となる。これは三斜晶系の Fe-Chevrel 相の組成 ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) とも一致する。Cr 組成は、1.3~2.5 に亘って変動することが分る。イオウ組成は、7.8~8.5 とイオウ豊富側に大きく広がっているように見える。クロム量が増加する

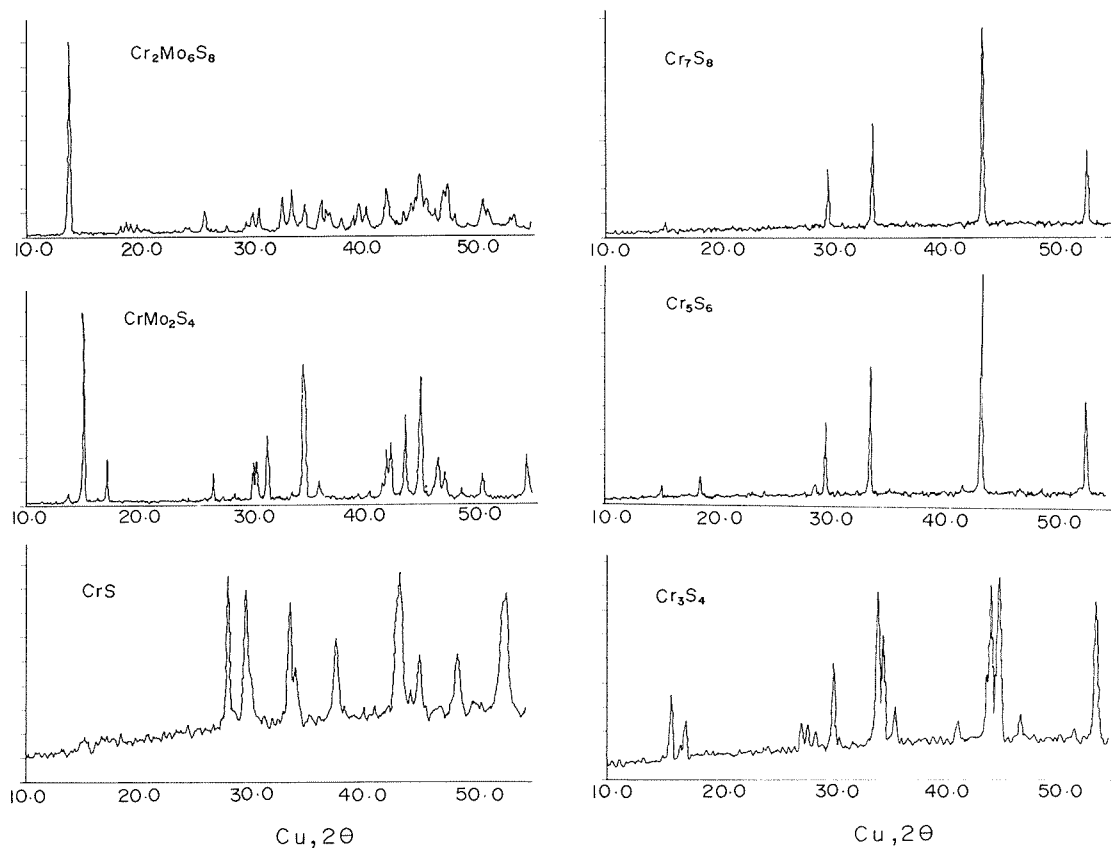


図 1 得られた試料の X 線粉末回折図

表1 各種組成における反応時間と相の消長  
(相対的な析出量の多い順位に従って並べる)

組成(原子比率)	反応時間(時間)	相
$Cr_{0.091}Mo_{0.390}S_{0.519}$	49	$Cr_xMo_6S_y$
$Cr_{0.090}Mo_{0.387}S_{0.523}$	25	$Cr_xMo_6S_y$ , $Mo_2S_3$ , Mo
	49	$Cr_xMo_6S_y$ , $Mo_2S_3$ , $CrMo_2S_4$
$Cr_{0.086}Mo_{0.397}S_{0.517}$	100	$Cr_xMo_6S_y$ , Mo
	240	$Cr_xMo_6S_y$ , $Mo_2S_3$ , Mo
$Cr_{0.147}Mo_{0.353}S_{0.500}$	120	$Cr_xMo_6S_y$ , Mo
	300	$Cr_xMo_6S_y$ , Mo, $Cr_7S_8$
$Cr_{0.143}Mo_{0.343}S_{0.514}$	140	$Cr_xMo_6S_y$ , $CrMo_2S_4$
	300	$Cr_xMo_6S_y$ , $CrMo_2S_4$ , $Cr_7S_8$
$Cr_{0.150}Mo_{0.347}S_{0.503}$	190	$Cr_xMo_6S_y$
	250	$Cr_xMo_6S_y$ , $Cr_5S_6$
$Cr_{0.05}Mo_{0.35}S_{0.60}$	216	$MoS_2$ , $Mo_2S_3$ , $CrMo_2S_4$ , $Cr_xMo_6S_y$
	332	$MoS_2$ , $CrMo_2S_4$ , $Mo_2S_3$

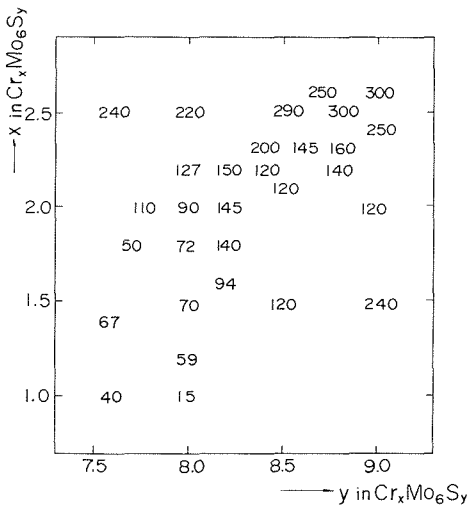


図2 組成と反応時間との関係  
図中の数字の単位は時間 (1100°C)

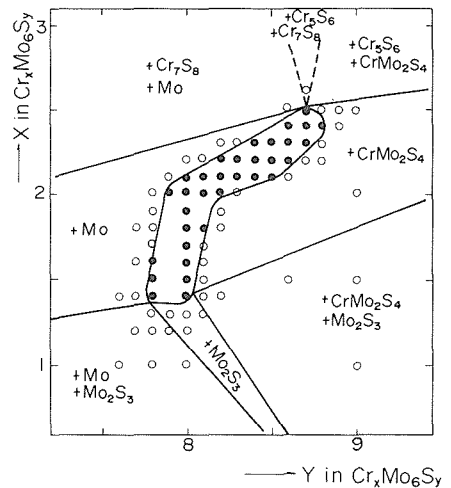


図3 1100°CでのCr-Chevrel相の組成領域と相関係  
●:  $Cr_xMo_6S_y$

とイオウ量も増えるが、この領域での隣接相は、 $CrMo_2S_4$ 相、 $Cr_5S_6$ 相、 $Cr_7S_8$ 相、金属Mo相である。金属Moについては(110)、 $CrMo_2S_4$ については(200)の各々強いピークによって、三斜晶系のCr-Chevrel相を含む試料の複雑なX線回折図のなかから各相を区別することはできるが、 $Cr_5S_6$ の(112)、(114)、 $Cr_7S_8$ の(101)、(102)を区別することはかなり難かしい。

Cr-Mo-S三成分系(図4)では、Mo-S線上

では $Mo_2S_3$ 、 $MoS_2$ が、Cr-S線上ではCrS、 $Cr_7S_8$ 、 $Cr_5S_6$ 、 $Cr_3S_4$ 、 $Cr_2S_3$ 相が存在する。Cr-Mo線上では、両金属がともにbcc構造をもつために全域で固溶し<sup>2)</sup>、組成による格子定数の変化はVegardの法則に従う。この合金相は“CrS”相と2相共存関係にある。したがって、この2相共存領域の急冷試料のバルクの組成と、析出したCr-Mo合金の組成とから1100°CでのCrS相の組成範囲を決定することができる。本実験では $CrS_{0.923}$

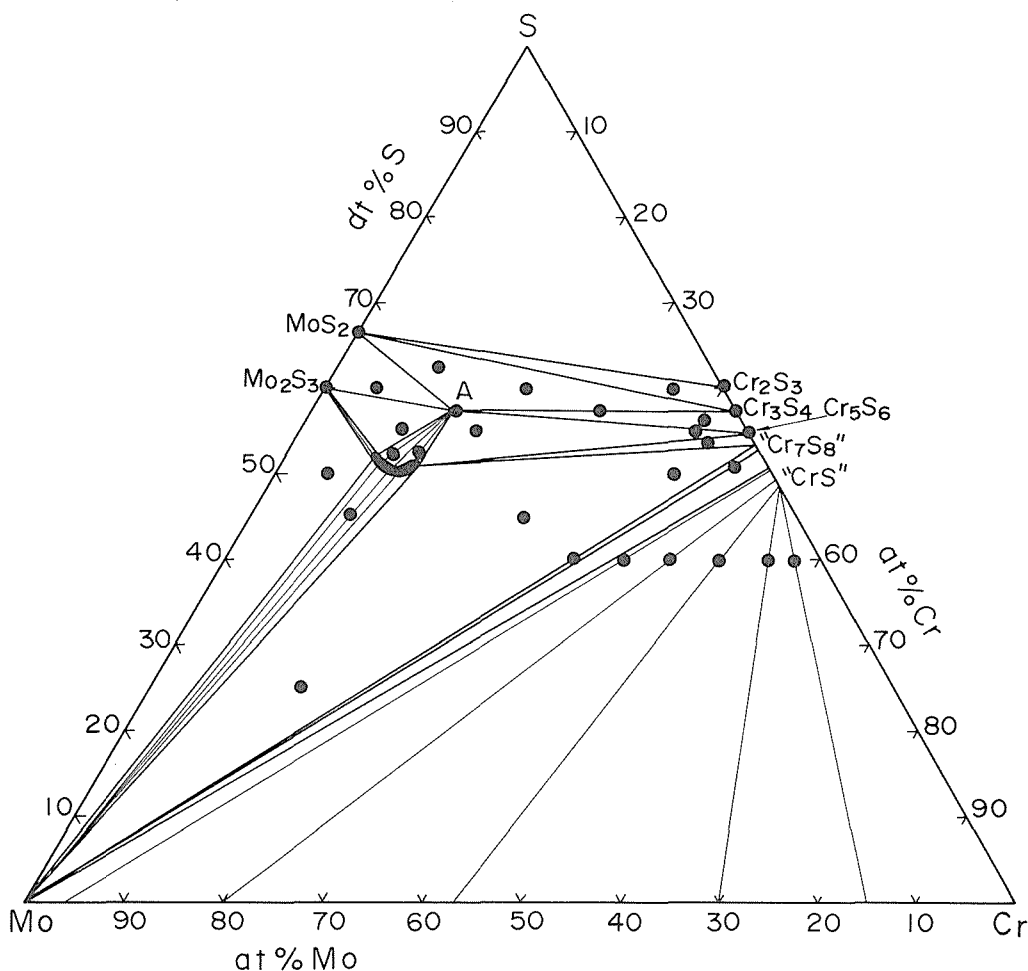


図4 1100°CでのCr-Mo-S系の状態図  
 ●：実験点，●●：Chevrel相，A：CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
 太線は各単，2，3相領域の境界線  
 2相領域内の細線は共役関係を示す。

～CrS<sub>1.037</sub>になる。Jellinek<sup>13)</sup>はCrSの組成範囲は狭いとし、その範囲を示していない。Youngら<sup>14)</sup>は、CrSの室温での組成範囲は、高温状態のそれよりも狭く、急冷すると分解し金属Crが折出すると述べている。本実験でも、上記のCrS領域内の組成で、高温から急冷した試料では金属Crが折出している。本報告では間接的な手段ながらCrS相の組成範囲を示せたことになる。なお1200°Cでの同様な実験では、もっと広い組成領域をもつことを示した。Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>相には金属Moと二相共存をする狭い不定比組成領域がある。本実験で

は、この組成範囲はCrS<sub>1.12</sub>～CrS<sub>1.14</sub>となる。この値は、Jellinek<sup>13)</sup>の値(1000°C)、やYoungら<sup>14)</sup>の値(700°C)よりもやゝ広がっている。

Cr-Mo-S系三角平衡図の内部には、定比組成のCrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>と広い不定比組成領域をもつCr<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>y</sub>相だけがあり、両相は互いに二相共存関係にある。CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>15)</sup>は単斜晶系で本質的にはCr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型構造であるが、急冷試料で見ると互いに固容することはないようである。Cr-Chevrel相はまた広い組成幅で金属Moと二相共存関係にあり、Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>相と狭い組成幅で共存して



いる。図4では、 $\text{Mo}_2\text{S}_3$ 相がもつ不定比性については考慮されていない。Cr-S線上に現われている各相に対する各々Mo, Crの固容についても無視している。 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ - $\text{MoS}_2$ 線よりもイオウの少ない部分で、上述の二相領域を除くと、10個の三相領域がある。

以上をまとめると、 $1100^\circ\text{C}$ でのCr-Mo-S三成分系の相関係を明らかにした。三斜晶系のCr-Chevrel相が、定比組成( $\text{Cr}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ )よりもイオウ豊富側に大きな不定比組成をもつ。この過剰のイオウを構造的どう考えるかは未確定であって、今後の課題である。完全固容するCr-Mo合金相の組成と格子定数との関係から、この相と二相共存関係にある“CrS”相の $1100^\circ\text{C}$ での組成幅が $\text{CrS}_{0.923} \sim \text{CrS}_{1.037}$ であることを示した。

### 参考文献

- 1) Ø. Fisher, Appl. Phys., **16**, 1 (1978)
- 2) J. Hauk, Mat. Res. Bull., **12**, 1015 (1977)
- 3) G. Krabbes and H. Oppermann, Cryst. Res. Techn., **16**, 777 (1981)
- 4) H.A. Wagner and H.C. Freyhardt, J. phys. Chem. Solids., **43**, 177 (1982)
- 5) H. Yamasaki and Y. Kimura, Mat. Res. Bull., **21**, 125 (1986)
- 6) Ø. Fisher and A. Treyvaud, Solid state Commun., **17**, 721 (1975)
- 7) R. Horyn, O. Peña and M. Sergent, J. Less-Common Metals, **105**, 55 (1985)
- 8) R. Flukiger, A. Junod, R. Baillif, P. Spitzli, A. Treyvaud, A. Paoli, H. Devantay and J. Mullr, Solid State Commun., **23**, 699 (1977)
- 9) R. Schöllhorn, M. Kümpers, A. Lerf, E. Umlaut and W. Schmidt, Mat. Res. Bull., **14**, 1039 (1979)
- 10) R. Flükiger, R. Baillif, J. Muller, and K. Yvon, J. Less-Common Metals., **72**, 193 (1980)
- 11) H. Wada, M. Onoda, H. Nozaki and I. Kawada, J. Less-Common Metals., **113**, 53 (1985)
- 12) F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1969
- 13) F. Jellinek, Acta Cryst., **10**, 620 (1957)
- 14) D.J. Young, W.W. Smeltzer and Kirkaldy, J. Electrochem. Soc., **120**, 1221 (1973)
- 15) R. Chevrel, M. Sergent, J.L. Meury, Dang Tan Quan and Y. Colin, J. Solid State Chem., **10**, 260 (1974)

## 2.6 モリブデン-タンタル硫化物

### 2.6.1 はじめに

三元系モリブデン硫化物(M-Mo-S, M=金属)は、シェブレル相を形成するために、相図、結晶育成等、盛んに研究されている。しかし、Mがタンタルの場合は、シェブレル相が存在しないために、相関係に関する報告は皆無である。ここでは、Mo-Ta-S系の新しい相、 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ と $\text{Mo}_x\text{TaS}_2$ の存在について報告する。最初、本題に入る前に、Mo-S, Ta-S系について簡単に触れる。

### 2.6.2 モリブデン硫化物, タンタル硫化物

モリブデン硫化物中で $S/\text{Mo}=1\sim 2$ の組成間には3つの相 $2s\text{-MoS}_2$ ,  $3s\text{-MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ が存在する。この中で $3s\text{-MoS}_2$ は準安定相であり、特殊な方法でのみ合成可能である。<sup>1),2)</sup>

タンタル硫化物中で $S/\text{Ta}=1\sim 2$ の組成間には、8つの相、 $1s\text{-TaS}_2$ ,  $2s\text{-TaS}_2$ ,  $3s\text{-TaS}_2$ ,  $4s\text{-TaS}_2$ ,  $6s\text{-TaS}_2$ ,  $6s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ,  $3s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ,  $2s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ の存在が知られている。これらの化合物中で、 $1s\text{-TaS}_2$ ,  $3s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ ,  $2s\text{-Ta}_{1+x}\text{S}_2$ が $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度で安定に存在する。(構造の記述 $\text{Ta}_{1+x}$ は、Jellinekによる表示を採用した。 $1s$ ,  $2s$ の数字は、単位格子中に含まれる硫黄-金属-硫黄の板(slab)の数を表わす)。

### 2.6.3 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ 相

$\text{MS}_2$ の組成で表わされる多くの遷移金属二硫化物は層状構造を有し、種々の有機化合物や金属と層間化合物を形成する。これらの化合物の一部は、実用電池としての可能性、超伝導体となる可能性のために長年広く研究されてきた。これらは、 $\text{MS}_2$ で表わされる化学組成を持つ二元系硫化物である。もし $\text{MS}_2$ と類似の層状構造を有し、 $\text{Mo}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{S}_2$ の組成で表わされる三元系二硫化物が存在すれば、従来の二硫化物とは異った性質を示す可能性が考えられる。このような観点から三元系二硫化物 $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ の合成を試みた。その結果 $3s$ 構造を持つ $\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ 相の存在が判明したので以下に報告する。

#### 2.6.3.1 合成法I

$\text{Mo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{S}_2$ は元素を封管中で加熱することにより合成した。最初、計算量のモリブデン粉末(純度99.9%)と硫黄(純度99.9999%)を石英が

ラス中に真空封入し、1000°C、2日間反応させ、多量の積層欠陥を含む2s-MoS<sub>2</sub>を得た。1s-TaS<sub>2</sub>も同じ条件で合成した。このようにして得た2s-MoS<sub>2</sub>と1s-TaS<sub>2</sub>を硫化水素雰囲気中で1000°C—2時間加熱して金属と硫黄の比を厳密に1/2になるように調整した<sup>3),4)</sup>。得られたTaS<sub>2.0</sub>、MoS<sub>2.0</sub>の等モル混合物を肉厚石英二重管に真空封入し、1350°C—4時間反応させた。この試料の粉末X線回折図を出発物1s-TaS<sub>2</sub>、2s-MoS<sub>2</sub>と共に図に示す。図1(b)は、2s-MoS<sub>2</sub>(図1(a))、1s-TaS<sub>2</sub>(図1(c))とも異なり、新しい相の生成を示している。図1(b)のX線回折ピークに見られる多少の広巾化は、試料の結晶構造中に、かなりの積層欠陥が存在することを示す。積層欠陥の少ない良質の試料を得るには、反応時間を延長するか、或いは、反応時間を1350°C以上にするなど等が考えられる。しかしながら、石英ガラス管中での反応という実験条件を考慮すれば、どちらの手段も採用し難い。これらの制限下で良質の試料を得るために、次の方法を用いた。

2.6.3.2 合成法II

結晶性の良い試料を得るための一つの方法として、気相からの析出が考えられる。Ta、Moを1000°C以下の温度で気化させるためには、ハロゲン化物の形成が最適である。種々のハロゲン、ハロゲン化物を試みた結果、NH<sub>4</sub>Clを用いた時、最も良質の試料が得られた。先づ、出発物MoS<sub>2.0</sub>とTaS<sub>2.0</sub>の等モル混合物1gにNH<sub>4</sub>Cl約10mgを加え内径12mm、長さ100mmの石英管に真空封入し、1000°C1週間加熱する。この時、試料を含む管全体が、一様な温度に保持されない場合には、TaS<sub>2</sub>だけが化学輸送されるので、均質温度域の長い炉を用いることが必要である。もし、温度勾配

のある炉を使用する場合には、出発物粉末を低温側に置くことにより、TaS<sub>2</sub>の化学輸送を妨ぐことができる。この方法により、積層欠陥の少ない試料を低温(1000°C)で合成可能となった。

2.6.3.3 結晶構造

上記の方法で合成したMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>の粉末X線回折図(図1b)は、3s型構造で指数付け可能である。表1の計算値(a=3.246Å c=18.077Å六方晶として指数付け)と実測d値は良い一致を示す。この構造(図2b)は次のように記述できる。

$$\text{原子位置 } (0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) + 3(a) \ 0,0,z$$

表1 3s-Mo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>のd値 (a=3.246Å, c=18.077Å; 六方晶として指数付け)

h	k	l	d <sub>calc</sub>	d <sub>obsd</sub>
0	0	3	6.026	6.045
0	0	6	3.013	3.017
1	0	1	2.778	2.781
1	0	2	2.685	2.688
1	0	4	2.387	2.389
1	0	5	2.219	2.221
0	0	9	2.009	2.010
1	0	7	1.902	1.903
1	0	8	1.761	1.762
1	1	0	1.623	1.624
1	1	3	1.567	1.568
1	0	10	1.520	1.521
0	0	12	1.506	1.507
1	1	6	1.429	1.429
1	0	11	1.419	1.420
2	0	1	1.401	1.401
2	0	2	1.389	1.389
2	0	4	1.342	1.342
2	0	5	1.310	1.310
1	1	9	1.262	1.262
1	0	13	1.246	1.246
2	0	7	1.235	1.235
0	0	15	1.205	1.205
2	0	8	1.194	1.194
1	0	14	1.173	1.173
1	1	12	1.104	1.104
2	1	1	1.061	1.060
1	1	13	1.056	1.056
1	0	16	1.048	1.048
2	1	4	1.034	1.034
2	1	5	1.019	1.019

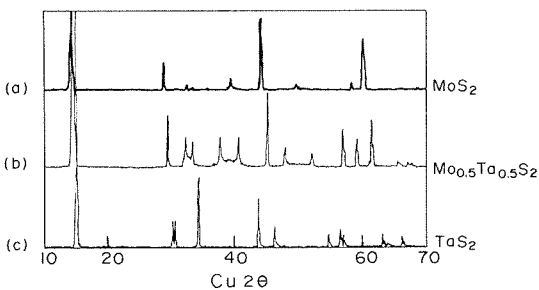


図1 X線回折図 (a): 2s-MoS<sub>2</sub>, (b): Mo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>, (c): 1s-TaS<sub>2</sub>

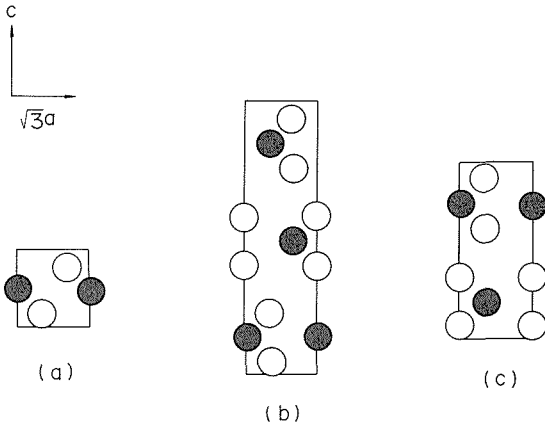


図2 結晶構造. 六方晶の(110)断面図  
(a): 1s-TaS<sub>2</sub>, (b): 3s-Mo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>, (c): 2s-MoS<sub>2</sub>, 黒丸: 金属原子, 白丸: 硫黄原子

$$3(\text{Ta, Mo}) \quad z = \frac{1}{6}$$

$$3\text{S}(1) \quad z \approx \frac{5}{12}$$

$$3\text{S}(2) \quad z \approx \frac{7}{12}$$

この構造に基づくX線回折強度の計算値と実測値の一致は良くない。これは、(1)層状構造のための強い配向性、(2)積層欠陥等によるためであろう。

次に、この結晶構造の金属層内におけるMoとTa原子の規則配列の有無を電子線回折により調べたが、その兆候は無かった。

### 2.6.4 Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>

二硫化タantalが、多くの有機化合物や金属と層間化合物を形成することは前述した。ここでは、Mo原子を二硫化タantalの硫黄層間に挿入し、新しい相の合成を試みた。その結果、1350°Cで、Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>化合物が形成され、結晶構造は、xの値に依存することが判明した。x=0では1s-TaS<sub>2</sub>、x=1/9では3s型、x=1/5では、2s型構造が生成する。以下に、これらの相の詳細を報告する。

#### 2.6.4.1 合成法

Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>は各元素を真空封入し、1350°C-4時間の反応で合成した。反応温度、反応時間も充分とは思えないが、肉厚の二重石英ガラス管に封入しても、これ以上の温度、反応時間は不可能であった。

合成はx=1/20-1/3の間の組成で行い、表2の結果を得た。表に示すように、x=1/20-1/3の組成の間には、2s、3sで示した二つの相が存在する。3s、すなわち、3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>は、x=1/9の組成で生成する。しかし、純粋な単一相として取り出すことは困難であり、ほとんど常に1s-TaS<sub>2</sub>、或いは、後述の2s型が微量混入する。この事実は3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>は定比相であるか、或いは、非常に狭い固溶巾の不定比相であることを暗示している。一方、表に2sで示した2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>は、x=1/6-1/4の組成で存在し、大きい不定比性を持つ(安定組成域については後述する)。

#### 2.6.4.2 結晶構造

これらの相の結晶構造を粉末X線回折と電子線回折測定により調べた。表3は、3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>の粉末X線回折値である。この値は図3bに示した3s型構造により指数付け可能である(六方晶として指数付けした場合a=3.310Å c=17.952Å)。この構造は本質的に3s-TaS<sub>2</sub>と同じであり、硫黄…硫黄層間にMo原子が無秩序に分布した構造である。空間群R3m(No.160)で、原子位置は次の通りである。

$$\text{原子位置 } (0,0,0 : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} : \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$$

$$3(a) \quad 0,0,z$$

$$3\text{Ta} : z = \frac{1}{6}, \quad 3x\text{Mo} : z = 0$$

$$3\text{s}(1) : z \approx \frac{5}{12}, \quad 3\text{s}(2) : z \approx \frac{7}{12}$$

図4(a)は六方晶系のc軸に垂直な入射線による原子線回折図である。c軸方向の繰返しし単位の長さは、約18Åであり、粉末X線回折結果と一致する。

表2 化学組成と相の関係

x	0	1/20	1/9	1/8	1/7	1/6	1/5	1/4	1/3
Phase	1s	1s+3s	1s(trace)+3s	3s+2s	3s+2s	2s	2s	2s	2s+X

表3 3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>のd値 a=3.310Å c=17.952Å

h	k	l	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>
0	0	3	5.983	6.062
0	0	6	2.992	2.995
1	0	1	2.831	2.834
1	0	2	2.731	2.735
1	0	4	2.416	2.416
1	0	5	2.240	2.241
0	0	9	1.995	1.994
1	0	7	1.911	1.912
1	0	8	1.767	1.766
1	1	0	1.655	1.655
1	1	3	1.595	1.595

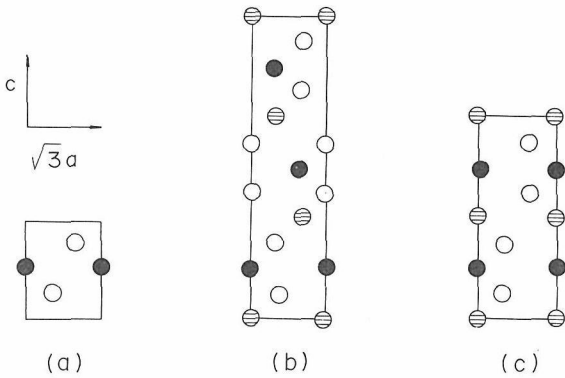
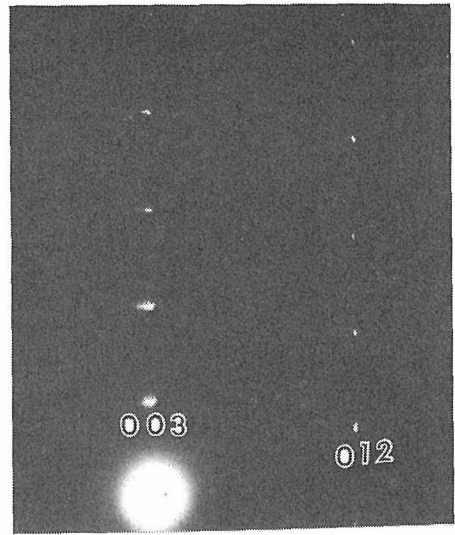


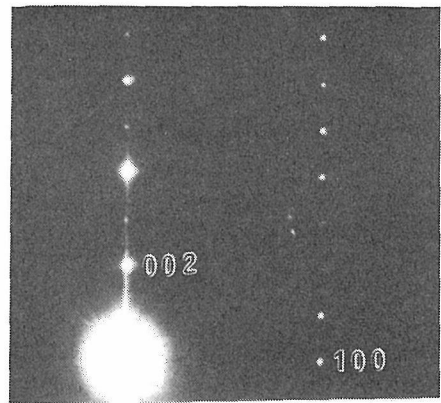
図3 結晶構造. 六方晶の(110)断面図  
 (a): 1s-TaS<sub>2</sub>, (b): 3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>, (c): 2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>  
 黒丸: 金属原子, 斜線丸: 部分的占有の金属原子,  
 白丸: 硫黄原子

同じ方法で 2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub> の構造を調べた。表 4 は粉末X線回折値で、六方晶系、a=3.273Å c=12.275Å で指数付けできる。この構造は、本質的に 2s-TaS<sub>2</sub> と同じであり、硫黄…硫黄層間に Mo 原子が無秩序に分布した構造 (図 3(c)) である。空間群は P6<sub>3</sub>/mmc(No. 194) であり、原子位置は次の通りである。

$$\begin{aligned}
 2\text{Ta} \quad 2(b) &: (0,0,\frac{1}{4}), (0,0,\frac{3}{4}) \\
 2x\text{Mo} \quad 2(a) &: (0,0,0), (0,0,\frac{1}{2}) \\
 4s \quad 4(f) &: (\frac{1}{3},\frac{2}{3},z), (\frac{2}{3},\frac{1}{3},-z), (\frac{2}{3},\frac{1}{3},z), (\frac{1}{3},\frac{2}{3},-z)
 \end{aligned}$$



(a)



(b)

図4 電子線回折図  
 (a): 3s-Mo<sub>1/9</sub>TaS<sub>2</sub>, (b): 2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>

$$(\frac{1}{2}+z), (\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z) \quad z \approx \frac{1}{8}$$

図 4 (b) は、c 軸に垂直な入射線による電子線回折図である。c 軸方向の繰返し単位長は約 12Å であり、粉末 X 線回折結果と一致する。

### 2.6.5 2s-(Mo,Ta)<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 相 (又は 2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub> 相) の存在組成域

表 2 で示したように、2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub> 相は x=1/6 - 1/4 の不定比組成で存在する。この場合、

表4 2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>のd値  
(Ta<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>S<sub>1.65</sub> a=3.273Å c=12.275Å)

H	K	L	D <sub>calc</sub>	D <sub>exp</sub>
0	0	2	6.138	6.138
0	0	4	3.069	3.066
1	0	0	2.835	2.833
1	0	1	2.762	2.759
1	0	2	2.573	2.572
1	0	3	2.330	2.328
1	0	4	2.082	2.081
0	0	6	2.046	2.046
1	0	5	1.856	1.855
1	0	6	1.659	1.659
1	1	0	1.637	1.636
1	1	2	1.581	1.581
0	0	8	1.534	1.535
1	0	7	1.491	1.491
1	1	4	1.444	1.444
2	0	0	1.417	1.417
2	0	1	1.408	
2	0	2	1.381	1.381
1	0	8	1.349	1.350
2	0	4	1.287	1.287
1	1	6	1.278	1.287
0	0	10	1.228	1.228
2	0	6	1.165	1.166
1	0	10	1.126	1.127
1	1	8	1.119	1.120

Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>は、MoとTaS<sub>2</sub>の二成分から成ると仮定し、硫黄とタンタルの比を2に固定した。しかし、この比が多少変化しても、2s型として存在する可能性がある。それ故ここでは、硫黄とタンタルの比の変化も含めて、Mo、Ta、Sの三成分から成る2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>（以後、2s-(Mo, Ta)<sub>x</sub>S<sub>2</sub>相又は2s型相と表示する）の存在組成領域を調べた。合成は前述の方法と同様に行い、粉末X線回折により相を同定した。化学組成は最初の秤量値とし、化学分析は行わなかったため、Ta中に含まれる水素により、多少、組成が変化した可能性がある。このようにして求めた2s型相の存在組成領域を図5に示す。図から明らかなように、この2s型相は、2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>と組成的に連続した相であり、2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>のTaの一部をMoで置換した構造と考えて良い。この構造のTaの一部をMoで置換した場合 Mo/(Mo+Ta)≈0.2の組成に至るまで、

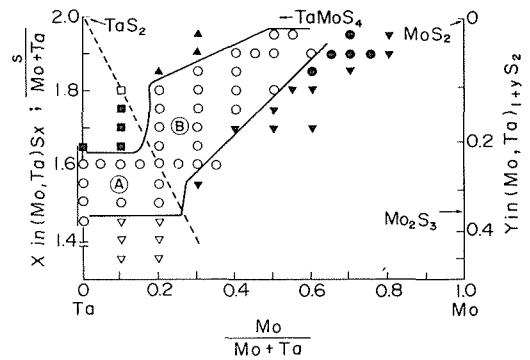


図5 2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>相の安定組成域

2s型が保持される（図5のAの領域）。それ以上Moの割合が増加するとMo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が混入し、2s型との二相共存となる。しかしながら、硫黄と金属(Mo+Ta)の比を1.64以上(s/(Mo+Ta)>1.64)の組成では、Moが金属原子中の20%以上(Mo/(Mo+Ta)>0.2)の濃度になっても、2s型として存在する（図5のBの領域）。このように、（図5に示すように）、2s型相の存在組成域は、複雑であり、2s-Ta<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>中のTaの一部をMoで置換した構造と理解するには、余りにも複雑過ぎる。図3(c) (2s型構造)の斜線で示した原子位置（部分占有層、以後V層と呼ぶ）をMoが占有し、黒丸で示した原子位置（全格子位置が占有されている層、以後F層と呼ぶ）をTaが占有した状態の化学組成を図5の点線で示す。図5の点線上の組成は、Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>組成、すなわち、MoとTaS<sub>2</sub>の二成分から成ると仮定した場合の組成を表す。それ故、この点線上組成では、S/Taは2に保持され、Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>のxの値により組成は、点線上を移動する。Mo原子がV層を優先的に、Ta原子がF層を優先的に占有すると仮定すれば、点線の左下の2s型相の組成域（図5Aの領域）では、V層にMoとTaが在り、F層にはTaだけが存在する。一方、点線より右上組成域（B領域）では、V層には、Moだけが存在し、F層にMoとTaが存在する。A・Bの境界線上、すなわち、図5の点線上では、V層にはMoだけ、F層にはTaだけが存在する。このように考えると、2s型相の固溶組成域が、点線を境界とする。不思議な変化も、意味があるように思える。

表5 2s-Mo<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>相の粉末 X 線回折強度の計算値と実測値  
(組成: Mo<sub>0.3</sub>Ta<sub>0.7</sub>S<sub>1.65</sub>) a=3.273, c=12.275

H K L	d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub> (1)	I <sub>calc</sub> (2)	I <sub>calc</sub> (3)
0 0 2	6.138	6.138	181	127	75	89*
0 0 4	3.066	3.069	27	15	16	16*
1 0 0	2.833	2.835	69	63	63	63
1 0 1	2.759	2.762	11	8	8	8
1 0 2	2.572	2.573	82	86	50	60
1 0 3	2.328	2.330	2	4	4	4
1 0 4	2.081	2.082	100	100	100	100
0 0 6	2.046	2.046	15	8	4	5*
1 0 5	1.855	1.856	4	3	2	2
1 0 6	1.659	1.659	20	20	12	14
1 1 0	1.636	1.637	38	28	28	28*
1 1 2	1.581	1.581	20	18	10	12
0 0 8	1.535	1.534	15	8	7	7*
1 0 7	1.491	1.491	1	1	1	1
1 1 4	1.444	1.444	11	10	9	9
2 0 0	1.417	1.417	9	6	7	7
2 0 1		1.408		1	1	1
2 0 2	1.381	1.381	13	10	6	7
1 0 8	1.350	1.349	13	11	11	11
2 0 4	1.287	1.287	20	18	18	18
1 1 6	1.278	1.278	11	8	4	5
0 0 10	1.228	1.228	4	1	1	1*
2 0 6	1.166	1.165	5	5	3	4
1 0 10	1.127	1.126	7	5	3	3
1 1 8	1.120	1.119	16	14	14	14

\*印は配向性による影響の大きい指数

これまで、2s型相で、TaはF層を、MoはV層を優先的に占有すると仮定してきた。しかし、その正当さについては言及しなかった。次に、この仮定の正当さをX線回折強度測定により証明する。

### 2.6.5.1 X線回折強度

図3(c)に示した2s型構造で、Mo、Taの原子位置の選択については、次の3つの可能性がある。

- (1)F層(黒丸): Taが優先的に占有  
V層(斜線丸): Moが優先的に占有
- (2)F層: Moが優先的に占有  
V層: Taが優先的に占有
- (3)F層, V層: 選択性無く、Ta, Moが両層に同じ割合で存在する。

上記の3つの場合の粉末X線回折強度の計算値と実測値を表5に示す。試料の組成はMo<sub>0.3</sub>Ta<sub>0.7</sub>S

1.65であり、\*印を付けた指数は、配向性の影響を強く受けるので除去するとR値は(1)8% (2)23% (3)19%となり、(1)の可能性が最も高いことを示す。

以上の結果から、Mo-Ta-S系で、3つの新しい相3s-Mo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>, 3s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>, 2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>の存在が判明した。この中で、2s-Mo<sub>1/5</sub>TaS<sub>2</sub>相は広い不定比性を示し、MoはV層を、TaはF層を優先的に占有する。

これらの3つの化合物の構造中で、層内のMoとTa、或いは、Moと空孔による規則配列は観察されない。

### 参考文献

- 1) Al-Hilli A. A. and Evans B. L., J. Crystal Growth 15,93 (1973)

- 2) F. Jelinek, J. Less—Common Metals, 4,9 (1962)  
 3) J. P. Delmire, C. R. Acad. Sc. Paris, 276, 1449 (1973)  
 4) Y. Suzuki, T. Uchida, M. Wakihara and M. Taniguchi, Mat. Res. Bull. 166,1085 (1981)

## 2.7 二硫化モリブデンの化学輸送

### 2.7.1 はじめに

化学輸送法により、シェブレル相の単結晶を育成するためには、出発物の組成、出発物側と結晶析出側の温度、輸送剤の選択等に厳密な条件設定が必要であることが、Oppermannらにより報告されている<sup>1)</sup>。それ故、シェブレル相の単結晶を得るには、二成分系、特に、モリブデン硫化物の化学輸送に関するデータの集積が不可欠である。ここでは、二硫化モリブデンの化学輸送実験の一環として、水分の影響について報告する。

最初、 $\text{MoS}_2$ を化学輸送するために、粉末  $\text{MoS}_2$  と数滴の臭素を石英ガラス管に入れ、液体窒素で冷却し、真空封入し、化学輸送を行った。ところが、全く同一発件下での実験にもかかわらず、 $\text{MoS}_2$ の輸送速度に再現性が無かった。輸送温度によっては、24時間当たり、10 mg 輸送される場合もあれば、全く輸送されない場合もあった。しかも、炉から取り出した管の中の気体が褐色(臭素の色)を呈する場合もあれば、全く透明な場合もあった。このように、同一条件下での実験にもかかわらず、輸送速度や、管内の気体分子種の濃度に著しい差異があることが判明した。これらは、管内に存在する微量水分に起因すると推定される。石英管表面に付着した水分、出発物に吸着していた水分、液体窒素で冷却した時、空気中に含まれていた水分が凝縮した可能性等が考えられる。事実、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ を沃素で化学輸送する時、水分が重要な役割を果たすことを Schaffer は指摘している。<sup>2)</sup>しかし、実験の困難さのために、微量水分の影響を定量的に調べた報告はない。勿論、試料や石英管表面に付着した微量水分を完全に除去したり、水分量を完璧に制御することは不可能である。この実験では、試料及び石英管内面を一定条件で乾燥させ、付着水分を一定とし、その上に微量の水分を添加することにより、化学輸送速度に与える水分量の影響を調べた。

$\text{MoS}_2$ の化学輸送に関する論文は、前述の論文以外に Krabbes<sup>3)</sup>、Hill<sup>4)</sup>の報告がある。Krabbes は出発物と析出結晶の相関係及び輸送速度を調べている。但し、水分の影響については注目していない。Hill は、臭素を輸送剤に使用した時、準安定相 3s 型が生成することを報告している。

### 2.7.2 実験条件

本実験の輸送条件は下記の通りである。

(1)出発物：2s型  $\text{MoS}_2$  1,0002 g~1.0030 g.

市販の  $\text{MoS}_2$ を出発物とし、種々の条件で輸送を試みたが、薄い黒色膜が管内面に付着し、 $\text{MoS}_2$ は輸送されなかった。これは、出発物  $\text{MoS}_2$ 中に含まれる不純物が臭素と反応し、900°Cに至るまでも固体として残る臭化物を生成し、輸送反応の系外に出たためと推定される。それ故、出発物として使用した  $\text{MoS}_2$ は、金属 Mo (99.9%) と硫黄 (99.9999%) から封管法により、1000°C、数日の反応で合成した。

全実験を通して、出発物に付着した水分を一定量に保持するために、出発物  $\text{MoS}_2$ の採取量は、可能な限り 1,000 g とした。

(2)輸送剤：臭素 21.0 mg~25.8 mg

輸送速度は輸送剤濃度に依存するので、採取臭素量は一定でなければならない。しかし、液体臭素の一定量の採取は困難であり、多少のバラツキは避け難かった。

臭素の採取方法は、石英毛細管に臭素を真空封入し、封入前後の毛細管の重量差により封入臭素量を決定した。この臭素の入った毛細管を出発物  $\text{MoS}_2$ とともに石英管に真空封入した後、管を上下に強振し、毛細管を破壊し、管内に臭素を出した。

前述の石英毛細管に臭素を封入する時、石英毛細管の重量減少がある。加熱により、ガラスの一部が蒸発したためであろう。この毛細管の減少量を調べるために、臭素を含まないブランク試験を行い、その結果を表 1 に示す。平均 1.2 mg の減少があり、補正を要することが表から明らかである。

(3)輸送温度：900 → 800°C

600°C以下の温度では、水分の存在の有無にかかわらず化学輸送されない。輸送速度が充分大きく、温度制御の容易さから 900 → 800°Cの温度条件に設定した。尚、 $\text{MoS}_2$ は高温側から低温側へ輸送される。出発物は 2s— $\text{MoS}_2$ を用いたが、輸送された

表1 キャピラリ封入のブランク試験

No.	最初の管の重量(g)	封入後の管の重量の和(g)	重量差(mg)
1	11.1978	11.1967	1.1
2	10.9790	10.9773	1.7
3	11.1471	11.1463	0.8
4	11.8123	11.8111	1.2
5	9.6815	9.6803	1.2

平均1.2mg

表2 水分添加量と輸送速度の関係

No.	出発物量(g)	Br <sub>2</sub> 量(mg)	水分量(mg)	輸送量(mg/48h)
MoS <sub>2</sub> -224	1.0030	25.8	0	395
225	1.0002	22.9	0.1	439
226	1.0006	21.0	1.8	190
223	1.0019	23.4	5.7	103
222	1.0002	22.5	8.2	148
227	1.0017	23.7	13.0	129

結晶は 3s-MoS<sub>2</sub> であった。

(4)輸送石英管：内径 12 mm，長さ 150 mm.

輸送系内の水分量を全実験を通じて，可能な限り微量に，しかも一定に保持しなければならない。そのため輸送石英ガラス管に出発物 MoS<sub>2</sub> や臭素を含んだ毛細管を入れる前に，10<sup>-3</sup>torr の真空中で引きながら 900°C-1 時間加熱することにより，ガラス内面の付着水分を除去した。この管に出発物と臭素を含んだ毛細管を入れ，室温で 10<sup>-3</sup>torr，1 時間真空ポンプで引いた後，封入した。

### 2.7.3 輸送速度に及ぼす水分の影響

前述の実験条件による水分量の制御下で，2s-MoS<sub>2</sub> 粉末の化学輸送速度と添加水分量の関係を調べた。輸送速度は，所定の輸送時間で，高温側から低温側に輸送された MoS<sub>2</sub> の重量で表わす。輸送管を炉から取り出した時，添加水分の少ない管は Br<sub>2</sub> の存在を示す褐色を呈したが，添加水分の多い管は，無色透明で管内に Br<sub>2</sub> が，ほとんど存在しないことを示した。このことは水分添加量により系内分子種圧が相当影響を受けることを暗示する。又，輸送された MoS<sub>2</sub> の構造は，出発物の 2s 型とは異なり，すべて 3s 型であり，添加水分量には無関係であった。

輸送速度と水分添加量の関係を表 2 と図 1 に示

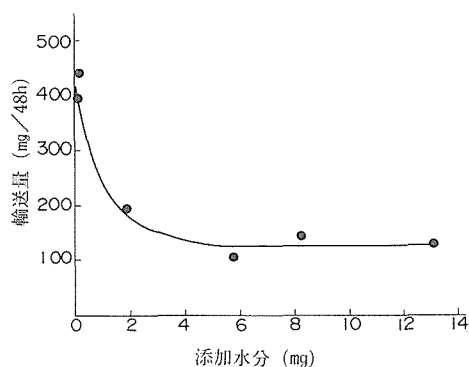
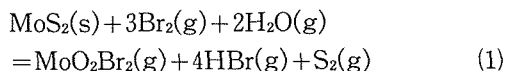


図1 MoS<sub>2</sub>+Br<sub>2</sub> の化学輸送速度と添加水分量の関係 温度900→800°C

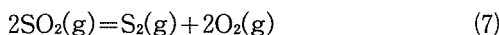
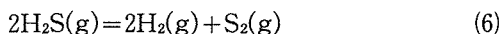
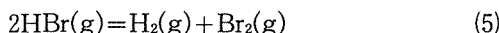
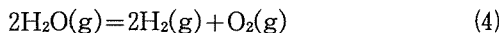
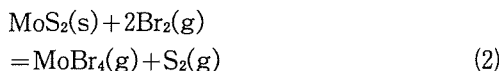
す。添加水分が 3mg 以下では，輸送速度は，添加水分量増加とともに減少する。3 mg 以上では，添加水分量にはほとんど無関係である。このように，輸送速度は系内に存在する水分量に影響されることは明白である。

この理由を推察するために，水分の有無による系内の気相分子種の平衡圧を計算した。

高温下で次の反応が起こり得る。







MoBr<sub>4</sub> 以外のモリブデン臭化物, S<sub>2</sub> 以外の硫黄の分子種の存在は無視した<sup>3)</sup>.

添加臭素量のモル数 (N<sub>Br<sub>2</sub></sub><sup>i</sup>) と Br<sub>2</sub>, Br, HBr, MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, MoBr<sub>4</sub> の平衡圧は次式の関係で表わされる.

$$\frac{RT}{V} N_{\text{Br}_2}^i = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{Br}} + \frac{1}{2} P_{\text{HBr}} + 2P_{\text{MoBr}_4} + P_{\text{MoO}_2\text{Br}_2} + 2P_{\text{MoBr}_4} \quad (8)$$

ここで R: 気体定数, V: 体積, T: 温度 P<sub>Br<sub>2</sub></sub>, P<sub>Br</sub>, P<sub>HBr</sub>, P<sub>MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></sub>, P<sub>MoBr<sub>4</sub></sub>: 平衡気体圧, 同様に, 添加水分量は, 次式で表わされる.

$$\frac{RT}{V} N_{\text{H}_2\text{O}}^i = P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{MoO}_2\text{Br}_2} + 2P_{\text{SO}_2} + 2P_{\text{O}_2} \quad (9)$$

$$\frac{RT}{V} N_{\text{H}_2\text{O}}^i = \frac{1}{2} P_{\text{HBr}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

ここで N<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>i</sup> は添加水のモル数である. さらに系内のモリブデンと硫黄の比は 1 対 2 に保持されていることから次式が成立する.

$$P_{\text{MoO}_2\text{Br}_2} + P_{\text{MoBr}_4} = P_{\text{S}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{1}{2} P_{\text{SO}_2} \quad (11)$$

(1)~(7)式から導かれる質量作用式と, (9)~(11)式の計 11 の方程式から, 11 の平衡圧 (P<sub>Br<sub>2</sub></sub>, P<sub>Br</sub>,

P<sub>HBr</sub>, P<sub>MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></sub>, P<sub>MoBr<sub>4</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>, P<sub>S<sub>2</sub></sub>, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. が得られる. しかし, 計算の簡単化のために, (4), (5), (7)式は無視した. この計算に必要な熱化学データは表 3 に示す. ΔG° の表現は Barin Knake<sup>4)</sup> の標準の取り方に従った.

体積 17cm<sup>3</sup>, 採取臭素量 23.2 mg, 温度 1073K と 1173K の条件下で, 水分添加量の増加による各分子種の平衡圧の変化を図 2 から図 5 に示した. この平衡圧の値から輸送速度を計算することは難しい. しかし, 水分添加量の増大にともない MoBr<sub>4</sub> の圧は著しく減少し, 一方, MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> は増加することが判る. しかも, MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> の圧が, 添加水量 2mg 以上では, 大きく変化しない事実は, 輸送速度の変化によく対応している. このことから, 系内の水分が少ない場合には, MoS<sub>2</sub> は(2)式により化学輸送され, 水分が多くなると(1)式によることを示している.

以上の結果から, 次の事実が明らかとなった.

MoS<sub>2</sub> を臭素で化学輸送する場合

(1)輸送速度は, 添加水分量に依存する.

(2)添加水分が少ない場合は, (2)式により輸送され, 多い場合は(1)式によると推定される.

(3)添加水分量によらず, 輸送された MoS<sub>2</sub> は, 3s 型である.

表3 熱化学データ

	G° <sub>1100K</sub> (Kcal)	H° <sub>1100K</sub> (Kcal)
SO <sub>2</sub> (g)	-143.102	-61.540
Br <sub>2</sub> (g)	-62.712	14.533
Br (g)	-22.412	30.763
H <sub>2</sub> (g)	-38.756	5.695
HBr (g)	-65.403	-2.835
H <sub>2</sub> O (g)	-112.963	-50.746
H <sub>2</sub> S (g)	-64.611	2.792
O <sub>2</sub> (g)	-58.636	6.204
S <sub>2</sub> (g)	-34.367	37.652
MoBr <sub>4</sub> (g)	-161	-18.0
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (g)	-238.5	-108.7
MoS <sub>2</sub> (s)	-90.24	-45.8

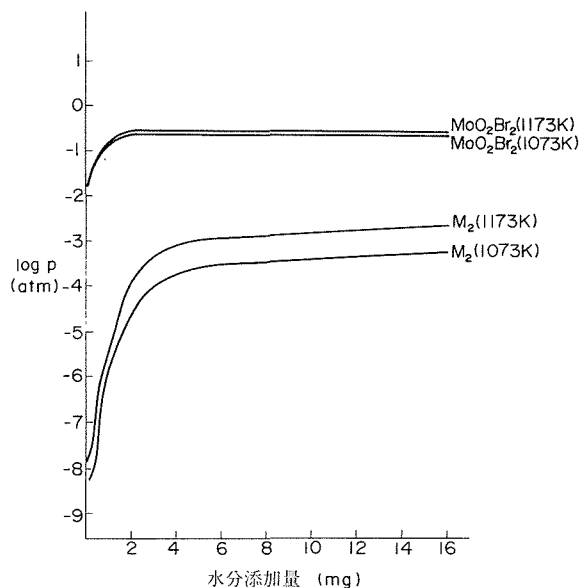


図 2 平衡圧と水分添加量の関係

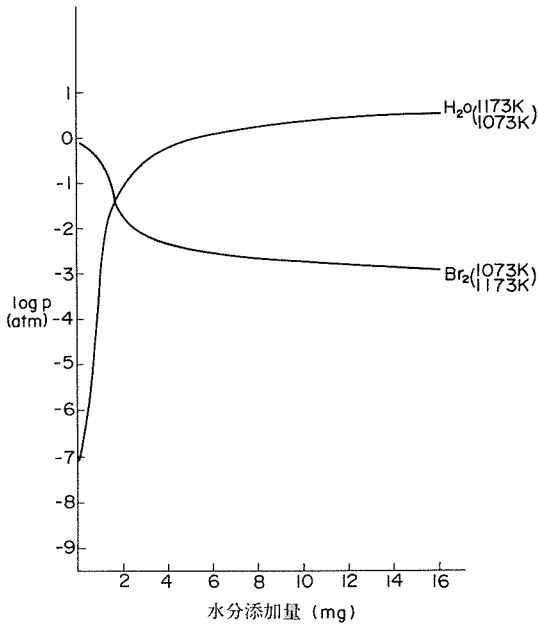


図3 平衡圧と水分添加量の関係

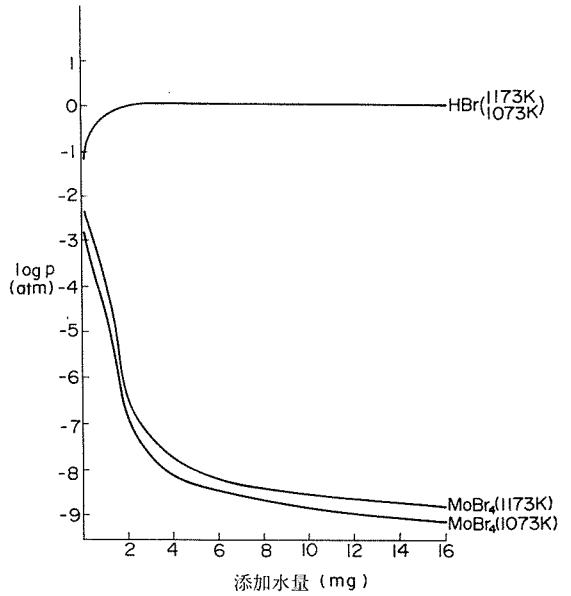


図5 平衡圧と水分添加量の関係

参考文献

- 1) G.Krabbes, and H.Opperman, Crystal Research and Technology, **16**, 777 (1981)
- 2) H.Schafer, T.Grofe and M.Trenkel, J.Solid State chemistry, **8**, 14 (1973)
- 3) K.C.milles, "Thermodynamic Data for Inorganic Suaphides, Selenides and Tellurides", (London, Butterworths, 1974)
- 4) I.Barin, O.Knacke, Thermochemical proeerties of inorganic substances", (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973)

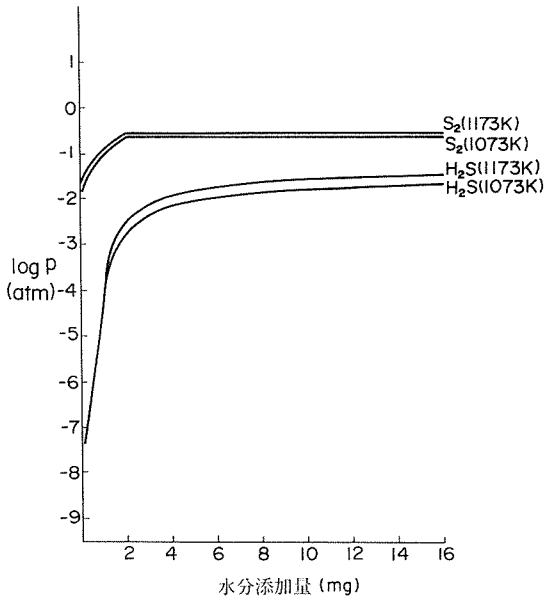


図4 平衡圧と水分添加量の関係

### 3. 結晶構造に関する研究

#### 3.1 Ti—S 系の相関係と構造

Ti—Mo—S 系の相平衡研究 (2.4 節参照) の過程で TiS から  $Ti_{0.67}S$  の領域で新しく 4 種の硫化チタンが合成され、構造の検討が行われた。

##### 3.1.1 実験方法

Ti (99.99%) と S (99.9999%) より封管法で  $950^{\circ}C$  で  $Ti_{0.745}S$  を合成した。 $Ti_{0.745}S$  と Ti または S を秤量、混合、成型し石英管に真空封入し  $800^{\circ}C$  で 1 日、 $1300^{\circ}C$  で 15 時間加熱後水中で急冷した。組成は  $1000^{\circ}C$  で  $TiO_2$  に酸化した場合の重量減から見積った。

同定は粉末 X 線回折により行い、ピーク積分強度は理学 RAD-2B 型回折計を用い  $CuK\alpha$  線 (カウンター単色化) でステップスキャン法により測定した。電子線回折 (100 kV) により単位格子の確認を行った。

##### 3.1.2 同定の結果

表 1 に合成した試料の組成と同定結果を示す。名称は Ramsdell 命名法によった。

TiS— $Ti_{0.79}S$  の領域は Wieger ら<sup>1)</sup> の結果とほぼ一致し、9R, 10H, 21R 型が見出された。 $Ti_{0.77}S$ — $Ti_{0.73}S$  の領域では 4 つの新しい構造 (18H, 33R, 45R, 57R) が見いだされた。

##### 3.1.3 $Ti_{0.79}S$ (= $Ti_{5.5}S_7$ )—21R の構造精密化

Wieger ら<sup>1)</sup> の組成との差が大きいので、粉末 X 線回折強度 (表 2) を基に構造を精密化した ( $R=100\sum|I_0-I_c|/\sum I_0=4.0\%$ )。原子パラメータは表 3 に示す。S の充填と八面体位置 Ti の占有率は  $(h(0.59) c(0.97) h(0.69) c(0.69) h(0.97) c(0.59) h(1.0))_3$  で表せる。

##### 3.1.4 $Ti_{0.77}S$ (= $Ti_{6.9}S_9$ )—18H の構造

新しい構造で、数回の試みの後、18 層の S が  $(hchchch)_2$  の充填をとると仮定した場合に X 線および電子線回折図をうまく説明できることが判った。粉末 X 線回折強度 (表 4) による精密化の結果は  $R=16\%$  でやや一致はよくないが、一応採用できる値である。原子パラメータは表 5 に示

すとおりで、 $(h(0.47) c(1.0) h(0.65) c(0.83) h(0.83) c(0.65) h(1.0) c(0.47) h(0.98))_2$  で表せる。

##### 3.1.5 $Ti_{0.745}S$ (= $Ti_{8.2}S_{11}$ )—33R の構造

同じく新構造で、33 層の S が  $(hchchchchch)_3$  の充填をとるとして精密化を行ったところ  $R=6.4\%$  となり一致は良い。粉末 X 線回折データと原子パラメータは表 6 と表 7 に示した。Ti 占有率は  $(h(0.44) c(1.00) h(0.52) c(0.93) h(0.70) c(0.70) h(0.93) c(0.52) h(1.00) c(0.44) h(1.0))_3$  で表せる。電子線回折より Ti と空位の規則配列が見いだされた。

##### 3.1.6 $Ti_{0.73}S_2$ 付近の 45R, 57R, 不整合積層型

$Ti_{0.73}S$  付近で合成した粉末試料の X 線回折図には再現性があるが、電子線回折の結果から単一相ではないことが判った。代表的な回折パターンを図 1 に示す。図の(a)と(b)は菱面体格子で指数がつき、六方軸での格子定数はそれぞれ  $a=3.430\text{ \AA}$ ,  $c=128.8\text{ \AA}=2.862\times 3\times 15\text{ \AA}$  および  $a=3.430\text{ \AA}$ ,  $c=163.2\text{ \AA}=2.862\times 3\times 19\text{ \AA}$  である。これらは 45R および 57R 型と呼ぶことができ、他の構造から類推して S の充填は  $(hchchchchchchch)_3$  および  $(hchchchchchchchchch)_3$  であろう。図の(c)は、 $c^*$  方向に不整合な長周期を持つ点が現れ、わずかに散漫になっている。たとえば 45R と 57R のような複数の積層構造がドメインを作って c 方向に重なり混在するとして解釈できる。

##### 3.1.7 TiS— $Ti_{0.6}S$ の構造の特徴および相関係

Wieger ら<sup>1)</sup> の決定した 9R, 10H, 21R 型と本研究で決定した 18H, 33R 型の構造を並べて比較すると興味深い特徴が存在する (図 2)。S は六方および立方的密充填層が混在し、3, 5, 7, 9, 11 枚からなる繰り返し周期が六方晶系では 2 回、菱面体晶系では 3 回重なる。八面体位置の Ti の占有率には c 軸に沿って  $\sin$  曲線形の波が存在し、くり返し層の数  $(2n+1)$  について、波の数は n 個である。この  $(2n+1)-n$  の関係が単一相として得られなかった 45R, 57R 型にも成立つとすると、

複合モリブデン硫化物に関する研究

表1 同定結果と格子定数

組成	名称	共存相*	単位格子 (六方格子)		
			a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
TiS	2H	Ti <sub>2</sub> S	3.2802(8)	6.4213(2) = 2 × 3.211	59.83(3)
Ti <sub>0.95</sub> S	9R	x	3.4243(5)	26.465(4) = 9 × 2.941	268.76(9)
Ti <sub>0.91</sub> S	9R	x	3.4226(6)	26.477(4) = 9 × 2.941	268.61(9)
Ti <sub>0.87</sub> S	9R		3.4228(5)	26.460(4) = 9 × 2.940	268.47(8)
Ti <sub>0.86</sub> S	9R	10H	3.4200(4)	26.398(4) = 9 × 2.933	267.40(6)
Ti <sub>0.85</sub> S	9R	10H	3.420(2)	26.41(1) = 9 × 2.934	267.5(2)
Ti <sub>0.86</sub> S	10H	9R	3.4376(6)	28.97(1) = 10 × 2.897	296.4(1)
Ti <sub>0.85</sub> S	10H	9R	3.4371(8)	28.95(1) = 10 × 2.895	296.2(1)
Ti <sub>0.84</sub> S	10H	(9R)	3.4390(4)	28.951(6) = 10 × 2.895	296.53(7)
Ti <sub>0.82</sub> S	10H		3.4354(5)	28.929(6) = 10 × 2.893	295.69(8)
Ti <sub>0.81</sub> S	10H	21R	3.4388(5)	28.954(7) = 10 × 2.895	296.52(8)
Ti <sub>0.81</sub> S	21R	10H	3.445(2)	60.47(3) = 21 × 2.880	621.5(3)
Ti <sub>0.80</sub> S	21R		3.4394(3)	60.447(8) = 21 × 2.878	619.3(1)
Ti <sub>0.79</sub> S	21R		3.4354(6)	60.431(8) = 21 × 2.878	617.7(2)
Ti <sub>0.78</sub> S	21R	(18H)	3.4365(5)	60.43(1) = 21 × 2.878	618.1(2)
Ti <sub>0.77</sub> S	21R	18H	3.435(1)	60.46(3) = 21 × 2.879	617.8(4)
Ti <sub>0.77</sub> S	18H		3.4394(6)	51.71(1) = 18 × 2.873	529.8(1)
Ti <sub>0.77</sub> S	18H		3.4365(4)	51.65(1) = 18 × 2.870	528.3(1)
Ti <sub>0.76</sub> S	18H	(33R)	3.435(1)	51.70(4) = 18 × 2.872	528.4(3)
Ti <sub>0.75</sub> S	33R		3.4365(7)	94.77(3) = 33 × 2.872	969.3(3)
Ti <sub>0.75</sub> S	33R		3.4342(3)	94.61(1) = 33 × 2.867	966.4(2)
Ti <sub>0.74</sub> S	33R	y	3.4385(6)	94.71(3) = 33 × 2.870	969.7(3)
Ti <sub>0.73</sub> S	45R	57R, y	3.43	128.8 = 45 × 2.86	1312
Ti <sub>0.73</sub> S	57R	45R, y	3.43	163.2 = 57 × 2.86	1663
Ti <sub>0.71</sub> S	4H		3.4337(3)	11.433(1) = 4 × 2.858	116.74(2)
Ti <sub>0.70</sub> S	4H		3.4301(4)	11.430(2) = 4 × 2.858	116.46(3)
Ti <sub>0.68</sub> S	4H		3.4220(3)	11.416(2) = 4 × 2.854	115.77(2)
Ti <sub>0.67</sub> S	4H		3.4187(5)	11.433(3) = 4 × 2.858	115.71(3)
Ti <sub>0.60</sub> S	4H		3.4074(5)	11.454(3) = 4 × 2.864	115.17(3)

\* : x, 未知相 ; y, 不整合周期積層型 ; かつこはごく少量の共存相を示す。

表2 Ti<sub>0.75</sub>S(=Ti<sub>5.5</sub>S<sub>7</sub>) - 21R の粉末 X線回折データ

h	k	l	d <sub>o</sub>	d <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>							
							1	0	19	2.1711	2.1727	4	4
							0	1	20	2.1196	2.1200	34	34
0	0	9	6.717	6.715	3	3	1	0	22	2.0180	2.0182	22	23
0	0	12	5.033	5.036	12	13	1	0	25	1.8753	1.8761	20	18
1	0	1	2.966	2.972	16	13	0	1	26	1.8310	1.8316	21	20
0	1	2		2.961		2	1	0	28	1.7459	1.7470	3	5
1	0	4	2.919	2.919	13	13	1	1	0	1.7178	1.7177	100	100
0	1	5	2.890	2.889	4	6	1	0	31	1.6291	1.6305	19	16
1	0	7	2.811	2.810	1	0	1	1	12		1.6257		2
0	1	8	2.769	2.768	4	6	0	1	32	1.5937	1.5944	12	10
1	0	10	2.668	2.669	48	47	0	0	42	1.4380	1.4388	20	13
0	1	11	2.616	2.616	61	59	2	0	11		1.4359		6
0	1	14	2.449	2.450	23	23	0	1	38	1.4042	1.4025	5	5
1	0	16	2.3364	2.3371	93	92	0	2	16	1.3840	1.3841	12	12
0	1	17	2.2813	2.2815	91	89	2	0	17	1.3724	1.3723	15	12

表3 Ti<sub>0.79</sub>S(=Ti<sub>5.5</sub>S<sub>7</sub>)-21R の結晶学データと  
原子パラメータ

結晶学データ [菱面体晶系, 空間群 R $\bar{3}m$ (No.166)]						
六方格子軸 a=3.4354(6) Å, c=60.431(8) Å						
V=617.7(2) Å <sup>3</sup> , Z= 3 (Ti <sub>5.5</sub> S <sub>7</sub> 基準)						
原子パラメータ						
等価位置の座標(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3)						
+x, y, z; $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$						
原子	位置	占有率	x	y	z	
Ti(1)	3(a)	1.00(4)	0	0	.0	
Ti(2)	6(c)	0.59(3)	0	0	.0528(3) [ $\approx$ 1/21]	
Ti(3)	6(c)	0.69(3)	0	0	.1882(2) [ $\approx$ 4/21]	
Ti(4)	6(c)	0.97(3)	0	0	.2385(2) [ $\approx$ 5/21]	
S(1)	6(c)	1.0	0	0	.1183(3) [ $\approx$ 5/42]	
S(2)	6(c)	1.0	0	0	.3092(2) [ $\approx$ 13/42]	
S(3)	6(c)	1.0	0	0	.4035(4) [ $\approx$ 17/42]	
S(4)	3(b)	1.0	0	0	.5	
B(Ti)=B(S)=1.3(2) Å <sup>2</sup>						

表4 Ti<sub>0.77</sub>S(=Ti<sub>6.9</sub>S<sub>9</sub>)-18H の粉末 X 線回折データ

h	k	l	d <sub>o</sub>	d <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
0	0	8	6.468	6.456	4	6
0	0	10	5.157	5.165	11	12
1	0	0	2.969	2.976	14	2
1	0	1		2.971		7
1	0	3	2.929	2.933	4	5
1	0	4	2.898	2.900	16	12
1	0	6	2.811	2.813	3	2
1	0	7	2.760	2.760	1	1
1	0	8	2.703	2.701	9	8
1	0	9	2.640	2.642	74	69
1	0	10	2.577	2.579	6	5
1	0	11	2.512	2.514	3	2
1	0	12	2.447	2.448	9	10
1	0	13	2.381	2.382	16	20
1	0	14	2.3162	2.3164	100	100
1	0	15	2.2517	2.2517	8	10
1	0	16	2.1883	2.1881	1	3
1	0	17	2.1253	2.1261	21	21
1	0	18	2.0661	2.0657	12	14
1	0	19	2.0074	2.0072	10	11
1	0	20	1.9482	1.9506	1	0
1	0	21	1.8946	1.8959	4	6
1	0	22	1.8431	1.8433	21	25
1	0	23	1.7932	1.7926	3	8
1	0	24	1.7438	1.7439	1	1
1	1	0	1.7183	1.7183	95	76
1	1	8	1.6618	1.6605	1	1

1	0	26	1.6527	1.6523	3	6
1	1	10	1.6304	1.6304	3	2
1	0	27	1.6097	1.6092	20	13
1	0	28	1.5687	1.5679	1	3
1	0	29	1.5279	1.5283	1	1
2	0	1	1.4872	1.4874	1	1
2	0	4	1.4787	1.4783	1	1
2	0	8	1.4498	1.4501	1	1
2	0	9	1.4406	1.4404	7	8
0	0	36	1.4348	1.4348	10	11
1	0	32	1.4189	1.4189	2	3
2	0	12	1.4072	1.4064	1	1
2	0	13	1.3943	1.3935	2	3

表5 Ti<sub>0.77</sub>S(=Ti<sub>6.9</sub>S<sub>9</sub>)-18H の結晶学データと  
原子パラメータ

結晶学データ [六方晶系, 空間群 P6<sub>3</sub>/mmc(No.194)]  
a = 3.4365(4) Å, c = 51.65(1) Å, V = 528.3(1) Å<sup>3</sup>  
Z=2(Ti<sub>6.9</sub>S<sub>9</sub>基準)

原子パラメータ

等価位置の座標 x, y, z;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ , 1/2+z; x, y, 1/2-z

原子	位置	占有率	x	y	z	
Ti(1)	2(a)	0.98(0)	0	0	.0	
Ti(2)	4(e)	0.47(6)	0	0	.059(1) [ $\approx$ 1/18]	
Ti(3)	4(f)	1.00(5)	1/3	2/3	.610(1) [ $\approx$ 11/18]	
Ti(4)	4(f)	0.65(6)	1/3	2/3	.666(1) [ $\approx$ 12/18]	
Ti(5)	4(e)	0.83(8)	0	0	.219(1) [ $\approx$ 4/18]	
S(1)	4(f)	1.0	1/3	2/3	.529(1) [ $\approx$ 19/36]	
S(2)	4(f)	1.0	1/3	2/3	.084(1) [ $\approx$ 3/36]	
S(3)	4(e)	1.0	0	0	.137(1) [ $\approx$ 5/36]	
S(4)	4(f)	1.0	1/3	2/3	.194(1) [ $\approx$ 7/36]	
S(5)	2(d)	1.0	1/3	2/3	.75	
B(Ti)=B(S)=0.9(4) Å <sup>2</sup>						

表6 Ti<sub>0.745</sub>S(=Ti<sub>8.2</sub>S<sub>11</sub>)-33R の粉末 X 線回折データ

h	k	l	d <sub>o</sub>	d <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
0	0	15	6.298	6.307	12	11
0	0	18	5.251	5.256	26	25
1	0	1	2.970	2.973	15	8
0	1	2		2.968		2
1	0	4		2.951		1
0	1	5	2.933	2.938	2	2
1	0	7	2.901	2.905	12	13
0	1	8	2.882	2.884	6	7
1	0	10	2.835	2.837	1	2

複合モリブデン硫化物に関する研究

0 1 11	2.808	2.811	3	3
0 1 14	2.722	2.722	4	4
1 0 16	2.655	2.657	53	53
0 1 17	2.623	2.623	53	52
0 1 20	2.517	2.518	9	8
0 1 23	2.409	2.410	13	15
1 0 25	2.3382	2.3384	88	89
0 1 26	2.3025	2.3028	75	74
1 0 28	2.2329	2.2325	1	1
0 1 29	2.1970	2.1979	6	5
1 0 31	2.1292	2.1300	3	3
0 1 32	2.0967	2.0968	24	25
1 0 34	2.0317	2.0320	18	22
0 1 35	2.0007	2.0004	1	3
1 0 37	1.9392	1.9390	3	5
0 0 51	1.8585	1.8551	19	2
1 0 40		1.8513		19
0 1 41	1.8234	1.8232	21	22
1 0 43	1.7689	1.7688	2	4
1 1 0	1.7174	1.7171	100	100
1 0 46	1.6909	1.6916	1	3
1 1 15	1.6560	1.6568	1	2
1 1 18	1.6322	1.6322	3	5
1 0 49	1.6196	1.6195	9	10
0 1 51	1.5969	1.5965	15	12
1 0 52	1.5524	1.5520	1	2
0 2 1	1.4868	1.4869	1	1
2 0 8	1.4749	1.4754	1	1
0 2 16	1.4423	1.4421	28	6
1 1 36	1.4339	1.4375		6
0 0 66		1.4335	13	
1 0 58	1.4302		2	

2 0 20	1.4189	1.4186	1	1
0 1 59	1.4113	1.4115	1	1
2 0 23	1.3989	1.3985	2	2
0 2 25	1.3842	1.3840	22	13
2 0 26	1.3772	1.3765		11

表7  $Ti_{0.745}S(Ti_{8.2}S_{11})-33R$  の結晶学データと原子パラメータ

結晶学データ [菱面体晶系, 空間群  $R\bar{3}m$ (No166)]  
 六方格子軸  $a=3.4342(3) \text{ \AA}$ ,  $c=94.61(1) \text{ \AA}$   
 $V=966.4(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=3(Ti_{8.2}S_{11}$  基準)

原子パラメータ

等価位置の座標  $(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3) + x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

原子	位置	占有率	x	y	z
Ti(1)	3(a)	1.00(8)	0	0	.0
Ti(2)	6(c)	0.44(4)	0	0	.0312(9) [ $\approx 1/33$ ]
Ti(3)	6(c)	1.00(4)	0	0	.2730(4) [ $\approx 9/33$ ]
Ti(4)	6(c)	0.52(4)	0	0	.2433(7) [ $\approx 8/33$ ]
Ti(5)	6(c)	0.93(5)	0	0	.1195(4) [ $\approx 4/33$ ]
Ti(6)	6(c)	0.70(4)	0	0	.1537(4) [ $\approx 5/33$ ]
S(1)	6(c)	1.0	0	0	.3182(5) [ $\approx 21/66$ ]
S(2)	6(c)	1.0	0	0	.3804(5) [ $\approx 25/66$ ]
S(3)	6(c)	1.0	0	0	.0751(4) [ $\approx 5/66$ ]
S(4)	6(c)	1.0	0	0	.4378(6) [ $\approx 29/66$ ]
S(5)	6(c)	1.0	0	0	.1982(6) [ $\approx 13/66$ ]
S(6)	3(b)	1.0	0	0	.5

$B(Ti) = B(S) = 0.9(2) \text{ \AA}^2$

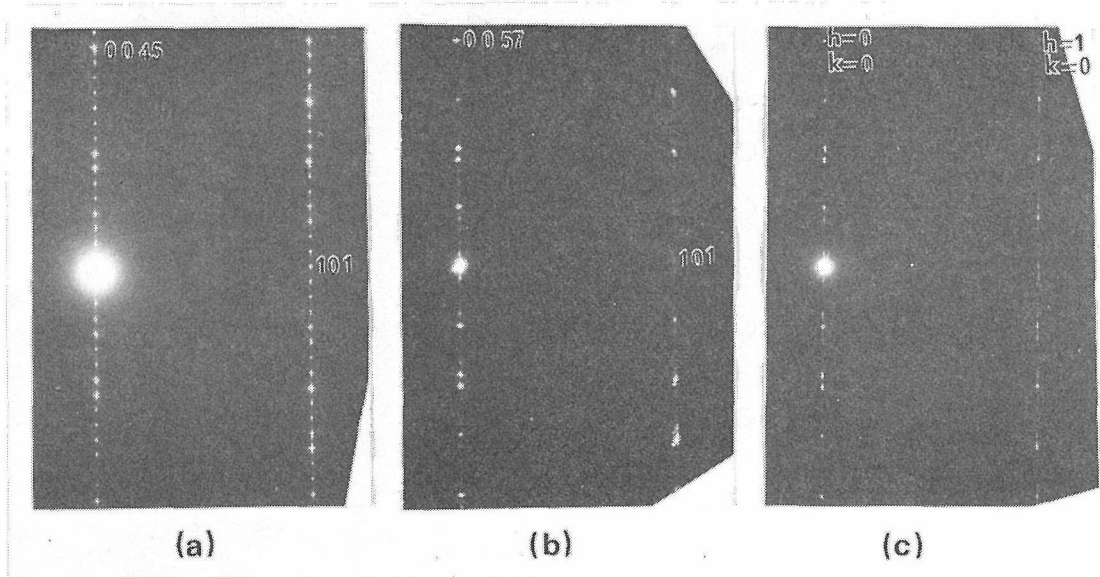


図1  $Ti_{0.73}S$  の電子線回折図. (a) 45R 型 (b) 57R 型 (c) 不整合周期積層型.

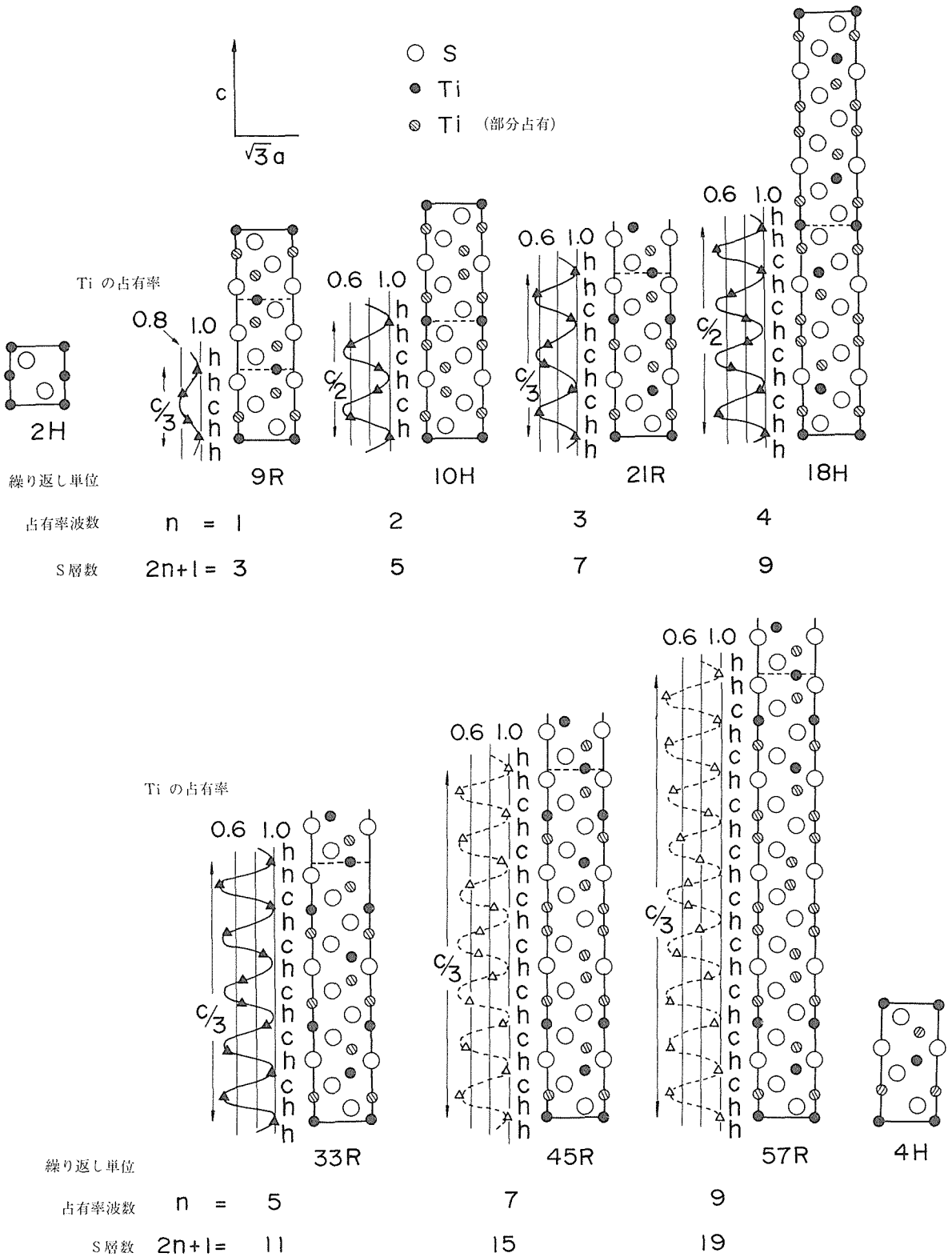


図2  $Ti_{0.87}S-Ti_{0.73}S$  領域の構造の (110) 断面と Ti 層の占有率波.

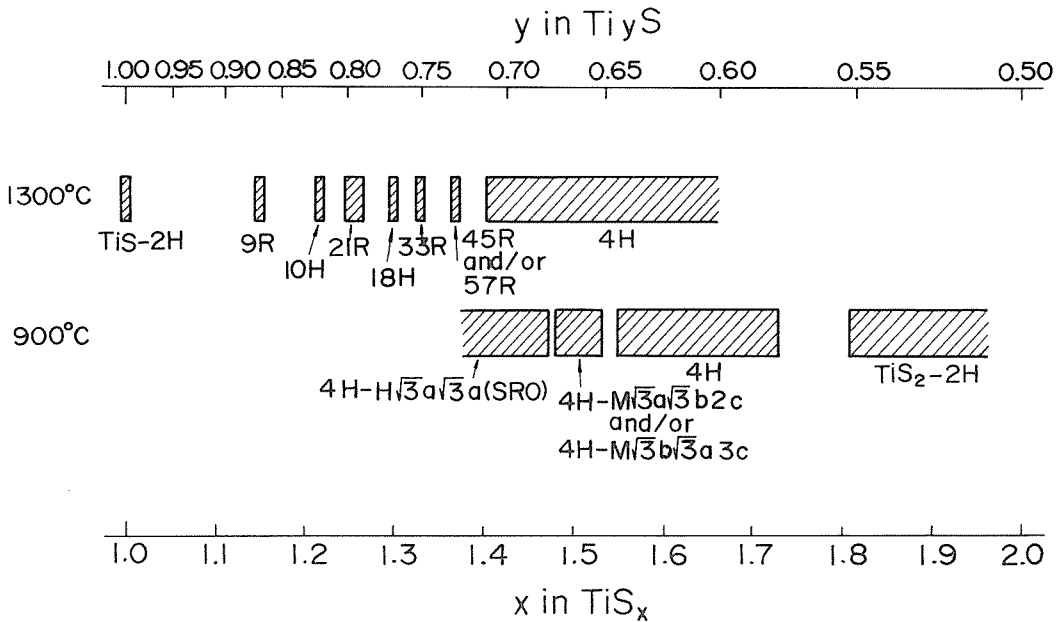


図3 状態図。4H型の超構造は対称性と周期を示す接尾辞で表されている。

この両型の構造は図3.2に共に示したようになっていると推定できる。

表1の結果と、前に900°Cで平衡硫黄分圧測定より得た相関係<sup>2)</sup>とより作成した一応の状態図を図3に示す。TiS—Ti<sub>0.73</sub>SではSの積層規則とTiの占有率が組成とともに変化する。Ti<sub>0.72</sub>S—Ti<sub>0.58</sub>Sでは900°Cでは4H型(hc)<sub>2</sub>が安定である。その中でTi<sub>0.67</sub>S—Ti<sub>0.65</sub>SではTiと空位の層内および層間の規則配列が2種類存在し<sup>3)</sup>、Ti<sub>0.73</sub>S—Ti<sub>0.68</sub>Sでは層内では規則、層間では短範囲規則配列が存在する<sup>4)</sup>。Ti<sub>0.55</sub>S—TiS<sub>2</sub>は2H型(hh)であるが、Ti<sub>0.63</sub>S付近には準安定と考えられる多くの多形<sup>5,6,7)</sup>が見いだされている。

### 参考文献

- 1) G. A. Wiegers and F. Jellinek, J. Solid State Chem. **1**, 519 (1970)
- 2) M. Saeki and M. Onoda, Bull. Chem. Soc. Japan **55**, 3144 (1982)
- 3) M. Onoda and M. Saeki, Acta Cryst. B **39**, 34 (1983)
- 4) M. Onoda and M. Saeki, Acta Cryst. B **42**, 1 (1986)
- 5) E. Tronc and M. Huber, J. Phys. Chem. Solids **34**, 2045 (1973)
- 6) J.-J. Legendre, R. Moret, E. Tronc and M. Huber, J. Appl. Cryst. **8**, 603 (1975)

- 7) M. Saeki, M. Onoda and T. Zheng, J. Less-Common Met. **108**, 827 (1985)

## 3.2 複合モリブデン硫化物の構造の特徴

Cheverl相の結晶構造については既に多くの研究が行われている。ここでは電子線回折図を基にまずFeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の構造の特徴について概観し次にTi—Mo—S系層状化合物について例示する。MMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(M=Fe, V, Cr)は粉末X線回折図はCr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型で指数づけできる。VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>については(2.3節参照)粉末X線回折強度から構造精密化が行われ、Moは密な金属層にVは空位を含む層に選択的に分布することと、Mo—Moのzigzag鎖が存在することがわかった。他のMMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(M=Fe, Cr)についてもこの特徴は保たれていると推定できる。

### 3.2.1 FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

1000°Cで合成したFeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(2.1節参照)の電子線回折図の代表例を図1に示す。Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型格子点の他に超格子点があり、Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型(単斜晶系 a≐5.9Å, b≐3.2Å, c≐11.7Å, β≐92°)と同方向の軸をとると A=2a, B=2b, C=2c であることが



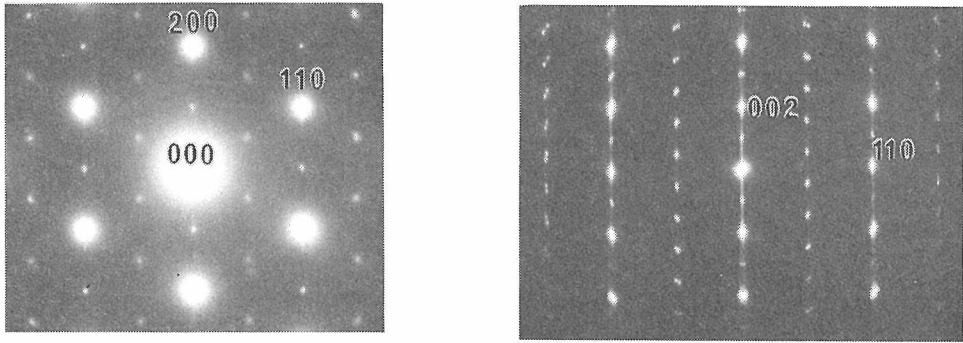


図1 FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の電子線回折図。(指数はCr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型による.)

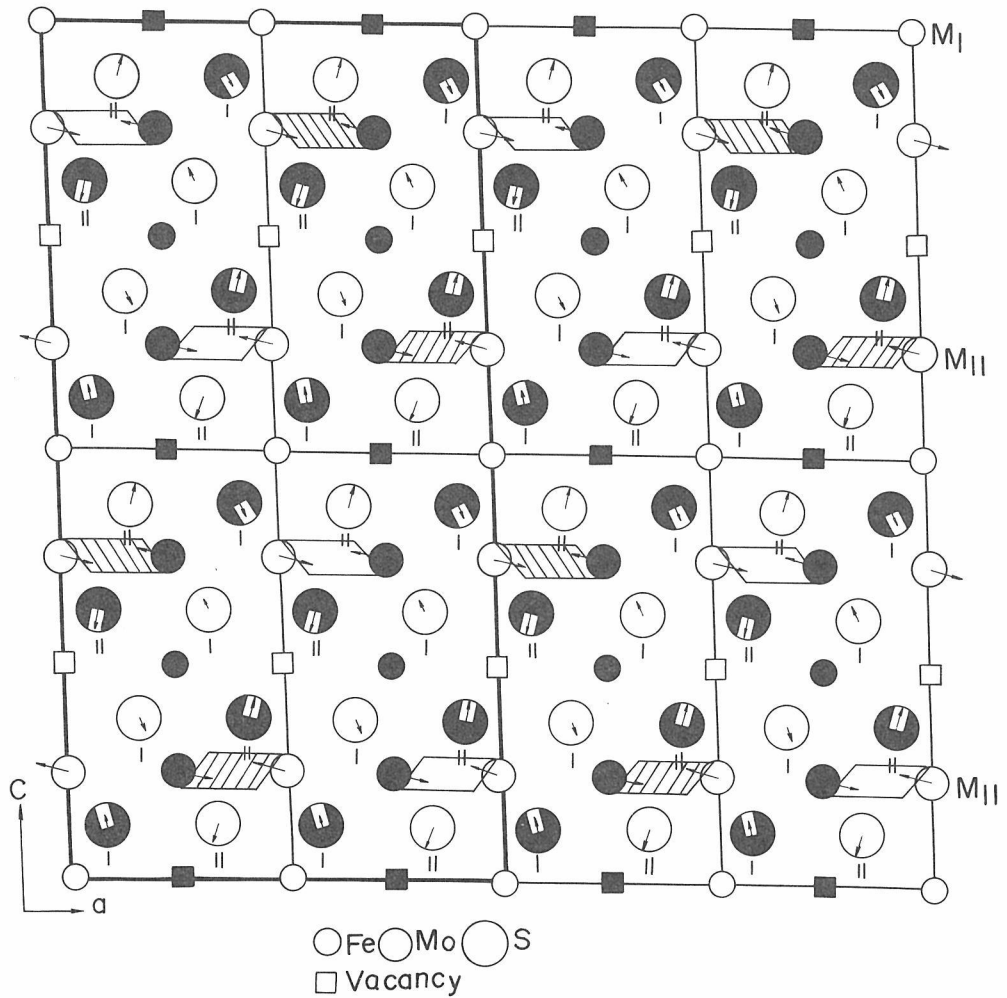


図2 4つのMoのクラスターの配列モデル。細い実線がCr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>型の単位格子を、太い実線がFeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の単位格子(直角に近い軸を採用)を示す。

わかる。zigzag 鎖を作っている Mo がさらに変位して4つの Mo のクラスターを作り，クラスターの規則配列により超格子ができていますと考えられる(図2)。この構造は Chevrel ら<sup>1)</sup>により解析された結果と一致している。電子線回折では粒によっては弱いサテライトも観測されこれは未だ解決できていない。

### 3.2.2 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

1100°Cで合成された VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の電子線回折パターンを図3に示す。散漫な超格子点があり，その強度極大の位置から超格子の大きさは FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> と同じく  $A=2a$ ,  $B=2b$ ,  $C=2c$  である。1次元不整の解析に用いられる行列法<sup>2,3)</sup>を適用して散漫散乱強度分布の計算を試みたところ，図2のクラスター配列の規則性が  $[\bar{1}01]$  方向に弱くなっているモデルで実験結果をほぼ説明できた。即ち FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> と同型のクラスター規則が長距離にわたっては続かず短範囲規則の状態にあると考えられる。

### 3.2.3 CrMo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

1100°Cで合成した CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (2.5 節参照)の電子線回折図を図4に示す。やはり散漫散乱が観測される。散漫点の強度極大位置は VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の場合と

少し異なり，その位置から超格子の大きさは  $A=2a$ ,  $B=2b$ ,  $C=c$  であることがわかる。4つの Mo のクラスターの規則配列により超格子ができていますが規則配列の型は VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の場合と異なり，規則性が弱くなっているために超格子点が

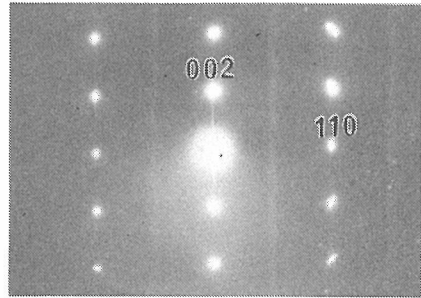
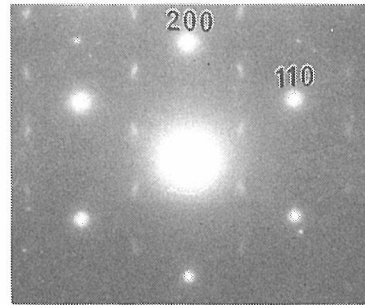


図4 CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の電子線回折図。(1100°Cより急冷)。

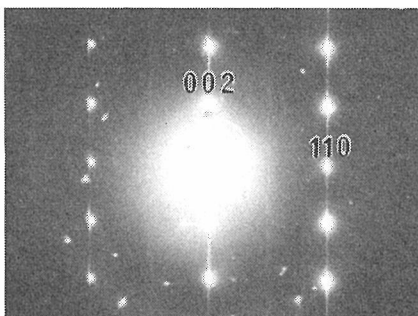
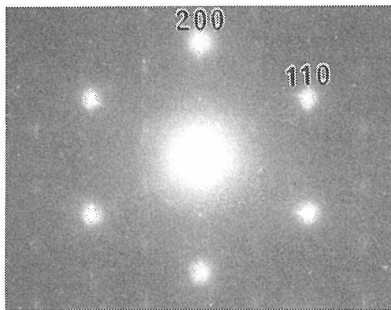


図3 VMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の電子線回折図。

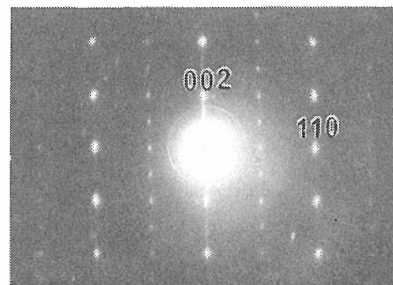
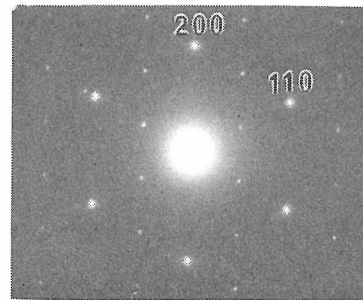


図5 CrMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の電子線回折図。(700°Cより急冷)。

散漫になっている。700°Cで封管中でアニール後急冷した試料の電子線回折を図5に示す。超格子点が鋭くなりクラスター規則配列が完全に近くなったことがわかる。

### 3.2.4 Ti-Mo-S系層状化合物

2.4節で議論されたようにTi-Mo-S系では多くの三元系層状硫化物が存在する。類似の構造が多種存在し、構造は合成履歴の影響を受ける可能性があること、相当広い固溶域を持つ場合が多いこと等のために個々の結晶構造の詳細を明らか

にするのは容易ではなく今後の課題となる。ここでは2.4節で21OR型と呼ばれた $Ti_{5.5}S_7$ -21R型を基本とする構造の電子線回折を図6に示す。通常の21R型パターンの他に超格子点が存在し、規則配列が起っていることがわかる。このような例はしばしば観測され、TiとMoは共に八面体位置に入るが、空位と金属イオン、TiとMoに規則配列をとる傾向があり、さらにMoは理想位置から変位を起しやすく格子をひずませることが多いことの現れである。

### 参考文献

- 1) R. Chevrel, M. Sergent, J.L. Meury, D.T. Quan and Y. Colin, J. Solid State Chem. **10**, 260 (1974)
- 2) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, Acta Cryst. A **36**, 952 (1980)
- 3) M. Onoda and M. Saeki, Acta Cryst. B **39**, 34 (1983)

### 3.3 $(Ta, Mo)_xS_2$ のラマン散乱と金属原子の分布

2.6節で述べたように、Ta-Mo-S三元系には $Ta_{0.5}Mo_{0.5}S_2$ の組成の近くで $Ta_{1-x}Mo_xS_2$ として、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ の組成範囲で3s型として存在する相及び広い組成範囲を持つ不定比相である2s- $(Ta, Mo)_xS_2$ の2相が存在することが判明している。このうち、2s- $(Ta, Mo)_xS_2$ 相は、2s- $Ta_{1+x}S_2$ のタンタル原子の一部をモリブデン原子で置換した構造で、その固溶相のタンタル原子とモリブデン原子の配列等については、前述したように、粉末X線回折、電子線回折等で検討した。本節では、2s- $(Ta, Mo)_xS_2$ のうち、 $x=1.05$ の組成のものについて、ラマン散乱の測定を行い、この固溶体の格子振動、あるいは金属原子の分布に関して検討した結果について述べる。2s- $(Ta, Mo)_{1.05}S_2$ においては、 $Ta/(Ta+Mo)$ の値が0.40から0.60のものがこの型の固溶体として存在する。また、 $Ta/(Ta+Mo)$ の値が0.25~0.35のものは、2s型ではあるが積層不整があり、X線回折パターンはブロードになる。以下、まずこの固溶体のラマンスペクトルを解析するために基本となる $MoS_2$ 及び $TaS_2$ について、次に固溶体について述べる。尚、本節においては、結晶構造の表示に、Jellinekの表示を用いる。層状構造の遷移金属二硫化物の結晶構造を表すのに一般的に用いられ

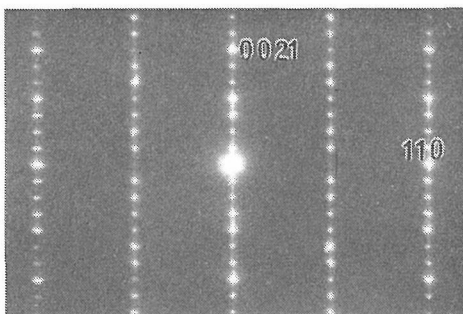
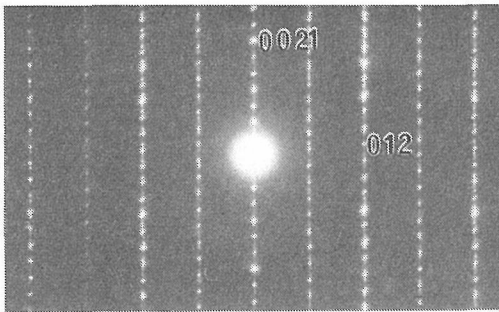
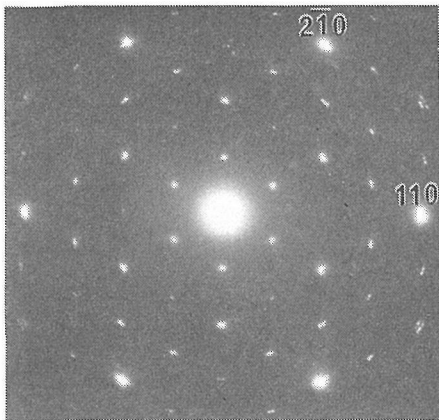


図6  $(Ti, Mo)_{5+x}S_7$ -21ORの電子線回折図。(指数は比較のため $Ti_{5.5}S_7$ -21R型を基につけた。)

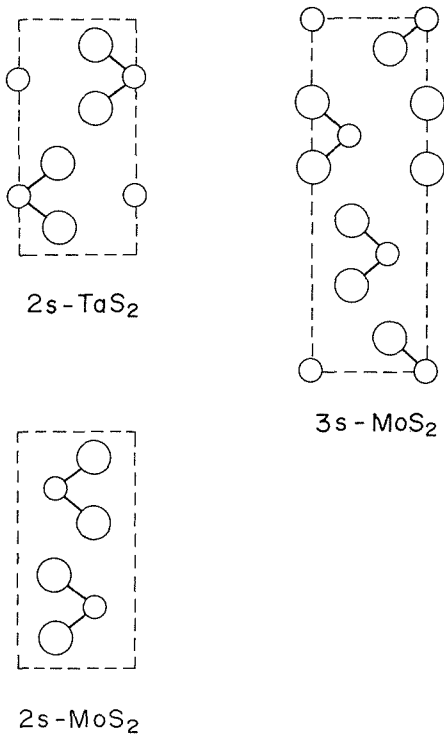


図1 2s-TaS<sub>2</sub>, 2s-MoS<sub>2</sub> 及び 3s-MoS<sub>2</sub> の結晶構造. 小さな白丸は金属原子, 大きな白丸は硫黄原子を表す.

る表示では, 3s型は 3R型, また 2s型は TaS<sub>2</sub> の場合は 2H<sub>a</sub>型, MoS<sub>2</sub>の場合は 2H<sub>b</sub>型となる. これらの結晶構造は図1に示したようになる.

### 3.3.1 MoS<sub>2</sub> と TaS<sub>2</sub>

MoS<sub>2</sub>には, 2s型及び 3s型の結晶構造のものがある. このうち, 2s型については, ラマン分光, 赤外分光, 中性子非弾性散乱等による格子振動の研究は多く行われている<sup>1)-10)</sup>. 2s-MoS<sub>2</sub>の結晶構造は六方晶系の空間群 P6<sub>3</sub>/mmc(D<sub>6h</sub><sup>4</sup>)<sup>11)</sup>の対称を持ち, ブラベ単位格子には 6原子 (2(MoS<sub>2</sub>)) が含まれる. この結晶構造に基づけば, 4個のモード (A<sub>1g</sub>+E<sub>1g</sub>+2E<sub>2g</sub>) がラマン活性に, また, 2個のモード (A<sub>2u</sub>+E<sub>1u</sub>) が赤外活性になる. 実測ラマン振動数は, 409 cm<sup>-1</sup>(A<sub>1g</sub>), 287 cm<sup>-1</sup>(E<sub>1g</sub>), 383 cm<sup>-1</sup>(E<sub>2g</sub>) 及び 33.7 cm<sup>-1</sup>(E<sub>2g</sub><sup>2</sup>) と帰属される<sup>2)</sup>. このうち, 33.7 cm<sup>-1</sup>のモードは MoS<sub>2</sub>層全体がひとつの剛体のように振動する rigid layer mode である. 赤外活性な 2個のモードについては, 赤外反射スペクトルの解析結果から, A<sub>2u</sub> は 470 cm<sup>-1</sup>(TO), 472 cm<sup>-1</sup>(LO), E<sub>1u</sub> は 384

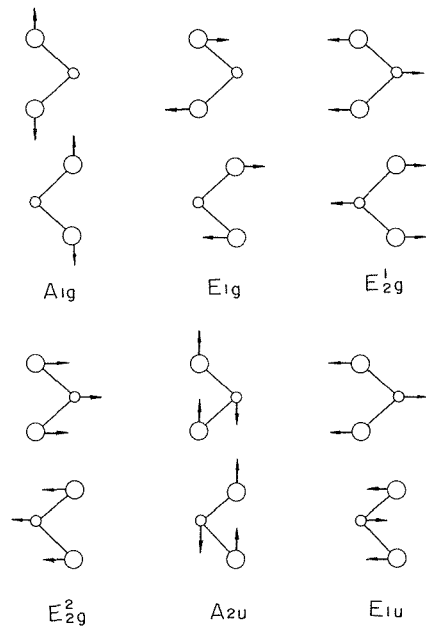


図2 2s-MoS<sub>2</sub>のラマン活性及び赤外活性モード. 小さな白丸はモリブデン原子, 大きな白丸は硫黄原子を表す.

cm<sup>-1</sup>(TO), 387 cm<sup>-1</sup>(LO) とされている<sup>2)</sup>. これらの LO と TO の振動数の分裂の大きさは, A<sub>2u</sub>, E<sub>1u</sub> いずれのモードについても, 一般のイオン結晶の場合に比べて非常に小さく, 剛体イオンモデルの近似でこの分裂の大きさから有効イオン電荷を計算すると Z(Mo)=0.30, Z(S)=-0.15 となる. 2s-MoS<sub>2</sub>のラマン及び赤外活性モードを図示すると図2のようになる. 3s-MoS<sub>2</sub>の結晶構造は菱面体晶系の空間群 R3m(C<sub>3v</sub><sup>3</sup>)の対称を持ち<sup>11)</sup>, ブラベ単位格子には 3原子 (MoS<sub>2</sub>) すなわち MoS<sub>2</sub> 1層が含まれる. 光学活性格子振動は 4個 (2A<sub>1</sub>+2E) でいずれもラマン散乱及び赤外スペクトルに活性になる. 化学輸送法により合成した 3s-MoS<sub>2</sub>について測定したラマンスペクトルは, 200~500 cm<sup>-1</sup>の振動数領域については, 2s-MoS<sub>2</sub>のそれとほとんど同じで, 1次のラマン線に帰属すべき 3個のバンドが, 409, 383 及び 287 cm<sup>-1</sup>に観測された. 3s-MoS<sub>2</sub>の 4個のラマン活性モードを図示すると図3のようになる. これらはいずれも MoS<sub>2</sub>層内のモードで, 200~500 cm<sup>-1</sup>

の振動数領域に4個のラマン活性モードが期待されるが、実際には3個のラマンバンドしか観測されない。ところで、 $\text{MoS}_2$  1層のみの2次元格子 ( $D_{3h}$  対称) の振動を考えると、3個のラマン活性モード ( $A_1' + E' + E''$ ) がある。この  $A_1'$ ,  $E'$  及び  $E''$  モードは各々  $3s\text{-MoS}_2$  の  $A_1^i$ ,  $E^1$  及び  $E^2$  モードに対応している。すなわち、 $3s\text{-MoS}_2$  の  $A_1^i$  モードは、 $\text{MoS}_2$  1層の2次元格子ではラマン活性にならないモードである。このモードはまた  $2s\text{-MoS}_2$  の赤外にのみ活性な  $A_{2u}$  モード ( $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ ) に対応するものである。以上の結果は、 $3s\text{-MoS}_2$  のラマンスペクトルは、 $3s\text{-MoS}_2$  の結晶対称を考えるより、むしろ、 $\text{MoS}_2$  1層の2次元格子の振動に基づいて説明できることを示しており、 $\text{MoS}_2$  層内のモードに関しては、層間の相互作用がほとんど関係していないことを表していると考えられる。

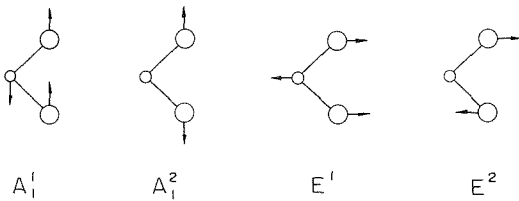


図3  $3s\text{-MoS}_2$  のラマン活性及び赤外活性モード。小さな白丸はモリブデン原子、大きな白丸は硫黄原子を表す。

$2s\text{-TaS}_2$  は  $\text{MS}_2$  層の積み重なり方は  $2s\text{-MoS}_2$  と異なるが、結晶構造は同じ六方晶系の空間群  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$  の対称を持ち、プラベ単位格子には6原子 ( $2(\text{TaS}_2)$ ) が含まれる。ラマン活性モードの数も  $2s\text{-MoS}_2$  の場合と同様に4個 ( $A_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g}$ ) となる。 $2s\text{-TaS}_2$  のラマン散乱については、いくつかの報告があり<sup>12)-14)</sup>、それらによると実測値の帰属は、 $400\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$ ,  $230\text{ cm}^{-1}(E_{1g})$ ,  $285\text{ cm}^{-1}(E_{2g}^1)$  及び  $26\text{ cm}^{-1}(E_{2g}^2)$  となる。これらのモードを図4に示した。この図に見られるように  $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードは硫黄原子のみが振動するモードであるのに対し、 $E_{2g}$  モードは金属原子も振動するモードであり、 $2s\text{-MoS}_2$  の実測値と比較すると、特に  $E_{2g}^1$  モードの振動数の違いが大きい。これはこのモードについては、モリブデン原子とタンタル原子の質量の相違が影響しているためである。また、 $E_{2g}^2$  は rigid layer mode である。 $2s\text{-TaS}_2$  のラマンスペクトルには、2次のラマン線が強く観測されるのが特徴であるとされ<sup>15)</sup>、図5の  $2s\text{-TaS}_2$  のスペクトルの  $200\text{ cm}^{-1}$  付近に見られるピークがこれに対応している。

### 3.3.2 (Ta,Mo)<sub>x</sub>S<sub>2</sub>

$(\text{Ta, Mo})_{1.05}\text{S}_2$  のラマンスペクトル及び比較のため  $2s\text{-MoS}_2$  及び  $2s\text{-TaS}_2$ <sup>13)</sup> のラマンスペクトルを図示したものが図5である。 $(\text{Ta, Mo})_{1.05}\text{S}_2$  及び  $2s\text{-MoS}_2$  については液体窒素温度における実測値であり、室温の実測値と比較して、2~3

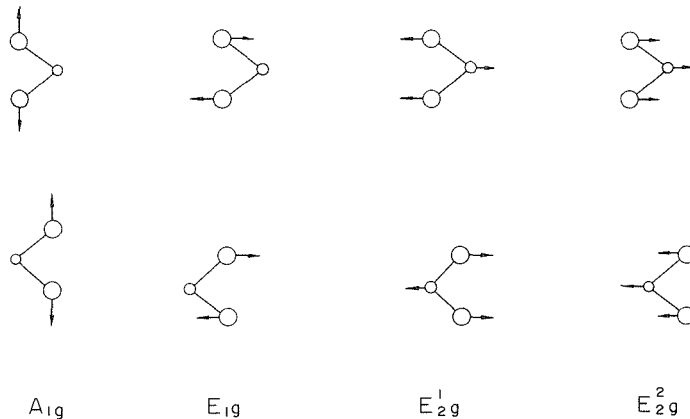


図4  $2s\text{-TaS}_2$  のラマン活性モード。小さな白丸はタンタル原子、大きな白丸は硫黄原子を表す。

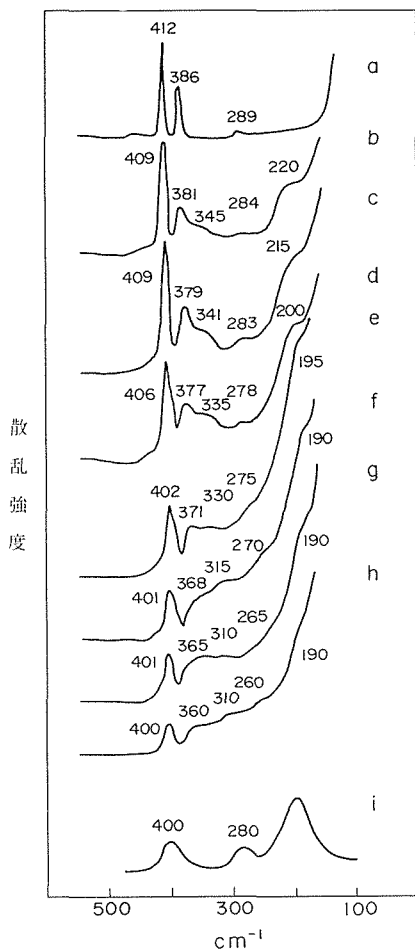


図5 (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> 及び 2s-MoS<sub>2</sub> の 77K におけるラマンスペクトル. a: 2s-MoS<sub>2</sub>, b: y=0.25, c: y=0.30, d: y=0.35, e: y=0.40, f: y=0.50, g: y=0.55, h: y=0.60, (y=Ta/(Ta+Mo)), i: 2s-TaS<sub>2</sub> (文献13).

cm<sup>-1</sup> 程度高振動数にシフトしている. 測定に用いた試料は, 2.6 及び 2.7 節で述べた方法により合成したものである. (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> の組成においては, 過剰の金属原子のうち, モリブデン原子が 2s-TaS<sub>2</sub> 構造の層間の八面体位置に入っていると考えられるが, ラマンスペクトルは定比の構造に基づいて解析できる. 図中 a は 2s-MoS<sub>2</sub>, b から h は (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> のスペクトルで, この順に Ta/(Ta+Mo) の値が 0.25 から 0.60 まで増加する. i は 2s-TaS<sub>2</sub> のラマンスペクトル<sup>13)</sup> である. 2s-MoS<sub>2</sub> のスペクトルには 3 個のピークが観測

表1 2s-TaS<sub>2</sub>及び 2s-MoS<sub>2</sub>のラマン散乱の実測値 (cm<sup>-1</sup>) と計算値 (cm<sup>-1</sup>)

	2s-TaS <sub>2</sub>		2s-MoS <sub>2</sub>	
	実測値 <sup>a)</sup>	計算値	実測値	計算値 <sup>b)</sup>
A <sub>1g</sub>	400	400	409	409
E <sub>1g</sub>	230	230	287	287
E <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	285	285	383	384
E <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	26	26	34	28

力の定数 (md/Å)

K(TaS)	0.709	K(MoS)	1.456
K(SS)	0.058	K(SS)	0.043
H(STaS) <sub>1</sub>	0.136	H(SMoS) <sub>1</sub>	0.127
H(STaS) <sub>2</sub>	0.368	H(SMoS) <sub>2</sub>	0.209

a) 文献14

b) 2s-TaS<sub>2</sub> 構造

されるが, これらはいずれもタンタルの量の増加とともに低振動数にシフトする. a の 2s-MoS<sub>2</sub> のスペクトルに比較して, タンタルが入った b では 345cm<sup>-1</sup> にピークが現れ, Ta/(Ta+Mo) の値の増加とともに, 相対的に強度を増し, 低振動数にシフトする. また, b では 220cm<sup>-1</sup> 付近にもピークが現れる. 2s-MoS<sub>2</sub> 及び 2s-TaS<sub>2</sub> は (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> 固溶体の端成分ではないが, 固溶体のスペクトルはこの図に示されているように, 2s-MoS<sub>2</sub>, 2s-TaS<sub>2</sub> のスペクトルを含めて系統的に変化する.

この固溶体は 2s-TaS<sub>2</sub> 型の構造であるが, そのラマンスペクトルの解析のため, 基本となる 2s-TaS<sub>2</sub>, 2s-MoS<sub>2</sub> のラマンバンドの帰属について, 前述したものをまとめたものが表1である. この表には, 簡単な Valence Force Field (原子価力場) モデルによる計算値も示した. 表中, K(MS)(M:Ta, Mo), 及び K(SS) はそれぞれ最近接の M-S 及び S-S 間の伸縮の力の定数, H(SMS)<sub>1</sub> 及び H(SMS)<sub>2</sub> は S-M-S 結合角の変角の力の定数で, それぞれ文献 14 の K<sub>ψ</sub> 及び K<sub>θ</sub> に対応する. 前述したように 2s-MoS<sub>2</sub> においては, 赤外活性モードの LO と TO の分裂は小さく, 光学活性格子振動に対する長距離的なクーロン相互作用の寄与は小さいと考えられるが, 中性子非弾性散乱の実験から得られたフォノンの分散曲線も Valence Force Field モデルに基づく近距離的

な力の定数のみを考えたモデルでほぼ説明されている<sup>3)</sup>。また、 $2s\text{-TaS}_2$ についても、このモデルはラマン活性格子振動数を良く説明している<sup>14)</sup>。尚、表 1 での  $2s\text{-MoS}_2$  の計算値は、 $2s\text{-TaS}_2$  型構造の仮想的な  $2s\text{-MoS}_2$  についてのものである。

(Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> の実測ラマン振動数を組成 (Ta/(Ta+Mo)) に対してプロットすると図 6 に白丸で示したようになる。I は  $2s\text{-MoS}_2$  の実測値と帰属、II は  $2s\text{-TaS}_2$  の実測値と帰属を示したものである。(Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> の実測振動数のうち  $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードに対応するものは組成の変化とともに、それぞれ  $2s\text{-MoS}_2$  の  $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードから、 $2s\text{-TaS}_2$  の  $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードへとほぼ連続的に変化する (one mode type)。これに対して、 $E_{2g}$  モードに対応する分枝は 2 個あり、高振動数側のものは  $2s\text{-MoS}_2$  の  $E_{2g}$  モードにつながるもの、低振動数側のものは  $2s\text{-TaS}_2$  の  $E_{2g}$  モードにつながるものである (two mode type)。図中最低振動数の白丸は、 $2s\text{-TaS}_2$  に見られる 2 次のラマンバンドにつながるもので、タンタルが入った組成のものから観測されはじめる。このように、 $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  的なモードが one mode type の振舞を示すのに対して、 $E_{2g}$  的なモードが two mode type の振舞を示すのは、前述したように、 $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードが硫黄原子のみが振動するモードであるのに対し、 $E_{2g}$  モードは金属原子と硫黄原子の両方が振動するモードであり、モリ

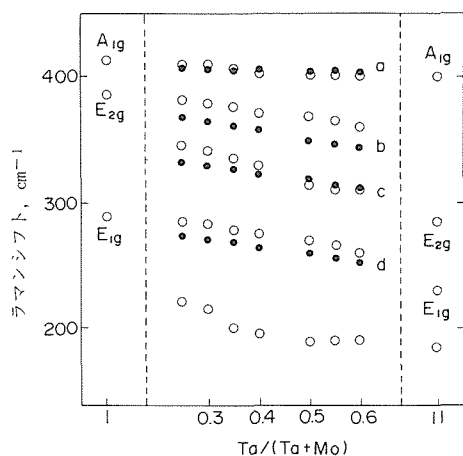


図 6 (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> の実測ラマン振動数の組成依存性。I :  $2s\text{-MoS}_2$ , II :  $2s\text{-TaS}_2$ 。白丸は実測値、黒丸は計算値を表す。

ブデン原子とタンタル原子の質量が大きく異なるため、モリブデン原子の入った格子とタンタル原子の入った格子の振動が別々に現れるためと考えられる。one mode type 及び two mode type のいずれの振舞も構成原子の分布に規則性のない固溶体のラマンスペクトルによく見られるものであり、この系で、金属原子のサイトのモリブデン原子とタンタル原子の配列に規則性がないという X 線回折、電子線回折等の結果と矛盾しない。

(Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub> の実測ラマン振動数を現象的に説明するモデルの計算値を図 6 に黒丸で示した。このモデルにおいては、表 1 に示したのと同様に 4 種類の力の定数を用い、ある組成における力の定数の値は、表 1 の  $2s\text{-TaS}_2$  及び  $2s\text{-TaS}_2$  構造の  $2s\text{-MoS}_2$  の 4 種類の力の定数の値をそれぞれについて組成平均したものとした。図中、a 及び d はそれぞれ  $2s\text{-TaS}_2$  型構造の格子の  $A_{1g}$  及び  $E_{1g}$  モードの振動数を組成平均した力の定数により計算したもの、また、b 及び c はそれぞれ  $2s\text{-TaS}_2$  構造の  $2s\text{-MoS}_2$  及び  $2s\text{-TaS}_2$  の  $E_{2g}$  モードの振動数を同様に計算したものである。計算結果は図 6 に見られるように、実測値の傾向と大略一致しており、この固溶体の実測ラマン振動数の組成依存性は、現象的には、組成の変化による近距離的な相互作用の変化によりほぼ説明できることを示している。

次にこの系で金属原子のサイトにモリブデン原子とタンタル原子が規則的に配列した場合について、実測ラマンスペクトルの様子を調べるため、Ta/(Ta+Mo) = 0.5 の場合について、2 種類のモデルについてラマン活性モードの振動数の計算を行った。図 7 に示したように、モデル 1 はモリブ

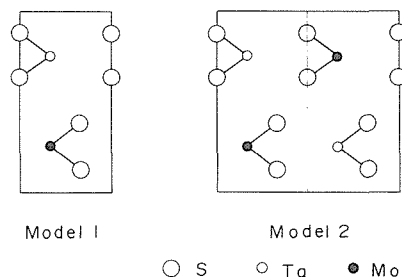


図 7  $2s\text{-Ta}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$  のタンタル原子とモリブデン原子の規則配列モデル。

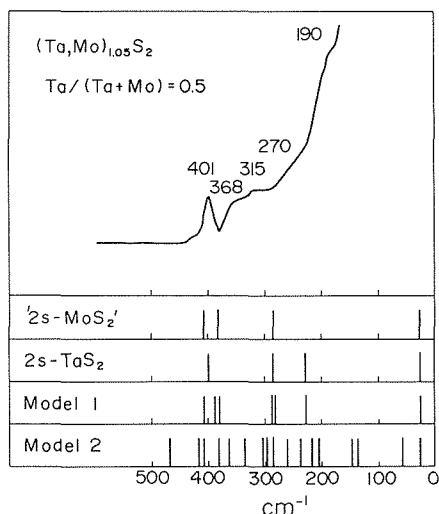


図8 (Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub>(Ta/(Ta+Mo)=0.5)の実測ラマンスペクトルと計算値。

デン原子の入ったMS<sub>2</sub>層と、タンタル原子の入ったMS<sub>2</sub>層が交互に積み重なったもの、モデル2は各々のMS<sub>2</sub>層にモリブデン原子とタンタル原子が規則的に配列して入ったものである。モデル1(D<sub>3h</sub>)では7個のモード(2A<sub>1</sub>' + 3E' + 2E'')が、モデル2(D<sub>2h</sub>)では18個のモード(6A<sub>g</sub> + 4B<sub>1g</sub> + 6B<sub>2g</sub> + 2B<sub>3g</sub>)がラマン活性になる。これらのモデルに基づき、力の定数の値を表1の力の定数の値から類推して計算したラマン活性モードについての計算値を図8に示す。図8には、Ta/(Ta+Mo) = 0.5の組成での(Ta, Mo)<sub>1.05</sub>S<sub>2</sub>の実測ラマンスペクトルと2s-TaS<sub>2</sub>及び2s-TaS<sub>2</sub>構造の2s-MoS<sub>2</sub>の計算値も示した。この図に示されているように、モデル1の計算値はほぼ2s-TaS<sub>2</sub>と'2s-MoS<sub>2</sub>'の計算値を重ねあわせたものになり、前述した組成による実測ラマン振動数のシフトを説明できない。また、モデル2の結果も測定結果とは合わない。以上の結果はこの固溶体において、金属原子のサイトへのモリブデン原子とタンタル原子の分布が不規則であることを支持している。

### 参考文献

1) T.J. Wieting and J.L. Verble, "Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures" (Eds. J.L. Wieting and M. Schlüter) p. 321 (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland 1979)

2) T.J. Wieting and J.L. Verble, Phys. Rev. **B3**, 4286 (1971)  
 3) N. Wakabayashi, H.G. Smith and R.M. Nicklow, Phys. Rev. **B12**, 659 (1975)  
 4) C.H. Chang and S.S. Chan, J. Catalysis **72**, 139 (1981)  
 5) A.G. Bagnall, W.Y. Liang, E.A. Marseglia and B. Welber, Physica **99B**, 343 (1980)  
 6) S. Sugai and T. Ueda, Phys. Rev. **B26**, 6554 (1982)  
 7) P.N. Ghosh and C.R. Maiti, Phys. Rev. **B28**, 2237 (1983)  
 8) P.N. Ghosh and C.R. Maiti, Phys. Rev. **B29**, 4757 (1984)  
 9) T. Sekine, K. Uchinokura, T. Nakashizu, E. Matsuura and R. Yoshizaki, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 811 (1984)  
 10) A.M. Stacy and D.T. Hodul, J. Phys. Chem. Solids **46**, 405 (1985)  
 11) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures" Vol. 1, p. 280 (Interscience Publishers, New York 1965)  
 12) S. Sugai, K. Murase, S. Uchida and S. Tanaka, Solid State Commun. **40**, 399 (1981)  
 13) M. Hangyo, S. Nakashima and A. Mitsuishi, Ferroelectrics **52**, 151 (1983)  
 14) W.G. McMullan and J.C. Irwin, Can. J. Phys. **62**, 789 (1984)  
 15) M.V. Klein, Phys. Rev. **B24**, 4208 (1981)

### 3.4 M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>の構造とラマン散乱

前章においては、Fe, Cr, Yb等をM原子として含むシェブレル硫化物(M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>)の相関係の研究について述べたが、本節ではこれらのシェブレル硫化物及びPb等をM原子として含むシェブレル硫化物について、その構造と格子振動の関係等について、ラマン分光法により研究を行った結果を述べる。

Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>クラスターを有するシェブレル硫化物の結晶構造を、大きなM原子を含む場合(Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>)と小さなM原子を含む場合(Fe<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>)について図1に示した<sup>1)</sup>。この系の化合物の構造は、ほとんどのものが菱面体の対称(R $\bar{3}$ )を持っているが、小さなM原子を含む化合物では三斜のひずみを持つものも出現する。M原子が入る位置については、Mが大きい原子の場合は図1の(a)のように、ほぼ菱面体単位格子の原点のあたりにあるのに対し、Mが小さい原子の



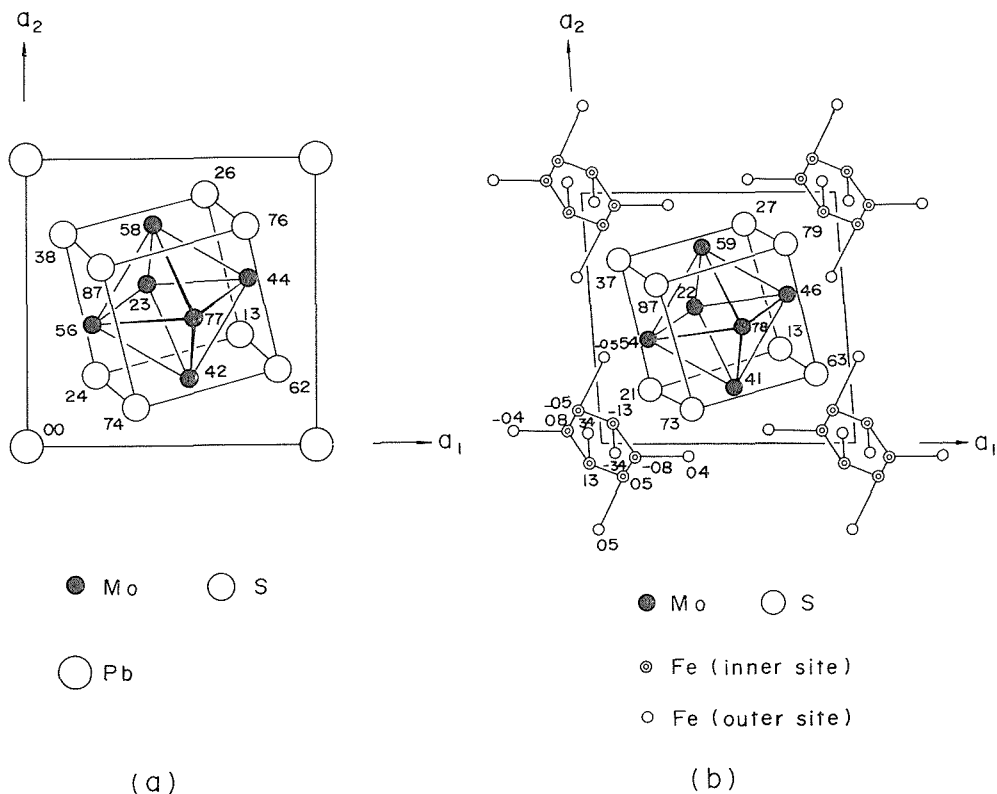


図1  $M_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  の結晶構造. (a) $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ , (b) $\text{Fe}_{1.32}\text{Mo}_6\text{S}_8$

場合は、図1の(b)に示されているように、6個の inner site 及び6個の outer site の計12個の異った位置に M 原子は統計的に分布する。また、M 原子の種類により  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  クラスターの構造も変る。このような M 原子の違い及びその入る位置の違い、あるいは  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  クラスターの構造の違いが格子振動にどのように影響するかを調べることを目的としてラマン散乱の測定を行った。

測定に用いた試料は、Fe, Cr, Yb を含むものについては、前章で述べた方法により合成したものを用いた。Pb を含むシェブレル硫化物については、Pb, Mo,  $\text{MoS}_2$  を出発物質として石英封管法により  $1000^\circ\text{C}$  で合成した。合成した試料を粉末 X 線回折により調べた結果は、 $\text{Pb}_{1.00}\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  としたとき、 $8-y=7.70\sim 7.80$  のものはほぼシェブレル相 1 相であったが、出発組成で  $8-y=7.60$  では Mo の、また、 $8-y=7.85$  では  $\text{MoS}_2$  の回折ピークが認められた。Pb—Mo—S 系の相関係については、いくつかの研究が報告されているが<sup>2)-5)</sup>、この

結果は Krabbes ら<sup>3)</sup> 及び Yamamoto ら<sup>4)</sup> の結果と矛盾しない。これらの試料のラマンスペクトルを測定すると、 $\text{MoS}_2$  が共存するものでは、それによるラマン線が強く観測されるが、粉末 X 線回折の結果からは  $\text{MoS}_2$  の存在が認められない試料についても、ラマンスペクトルには、 $\text{MoS}_2$  のピークが観測されることもある。これはシェブレル硫化物のラマン散乱強度と比較して、 $\text{MoS}_2$  のそれが強いためであり、このような場合については、ラマン分光法が相の同定的手段として利用できることを示している。

M 原子が、Pb, Yb, Fe, Cr のシェブレル硫化物のラマンスペクトルは図2に示した。M 原子が菱面体単位格子の原点にある  $\text{MMo}_6\text{S}_8$  の結晶構造を考えると、空間群は  $R\bar{3}(C_{3i}^2)$  で、ブラベ単位格子には15原子 ( $\text{MMo}_6\text{S}_8$ ) が含まれる。この結晶構造に基づけば、光学活格子振動は、14個のラマン活性モード ( $7A_g+7E_g$ ) と14個の赤外活性モード ( $7A_u+7E_u$ ) になる。シェブレル硫化物

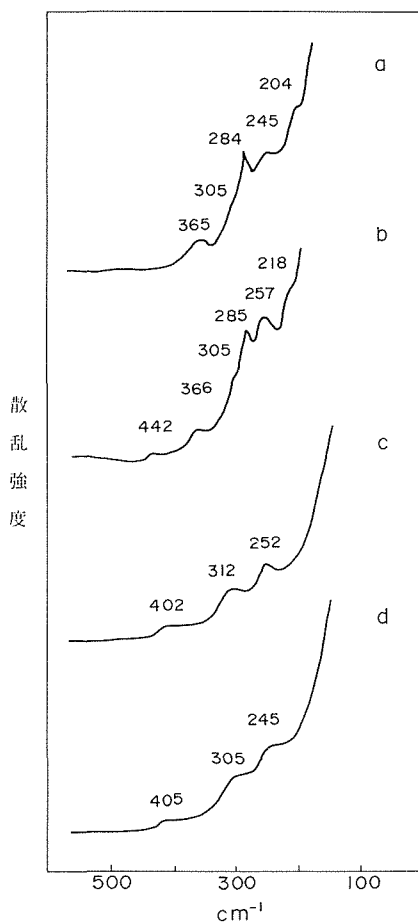


図2  $M_xMo_6S_{8-y}$  の 300K におけるラマンスペクトル.  
 a :  $Pb_{1.00}Mo_6S_{7.70}$ , b :  $Yb_{1.05}Mo_6S_{7.95}$ , c :  
 $Fe_{1.28}Mo_6S_{7.80}$ , d :  $Cr_2Mo_6S_8$

のうち、 $PbMo_6S_8$  については、格子力学の計算が行われ、中性子非弾性散乱、比熱のデータ等と比較検討されており<sup>6)</sup>、この化合物の格子振動においては、短距離的な相互作用が重要であるとされている。短距離的相互作用として、Mo—Mo, Mo—S, S—S 及び Pb—S の原子の対の間に Lennard-Jones 型のポテンシャル ( $\kappa$  原子と  $\kappa'$  原子の間のポテンシャルとして  $V^{\kappa\kappa'}(r) = A^{\kappa\kappa'}[(r/\sigma^{\kappa\kappa'})^{-12} - (r/\sigma^{\kappa\kappa'})^{-6}]$ ,  $r$  は原子間距離,  $A^{\kappa\kappa'}$  及び  $\sigma^{\kappa\kappa'}$  は  $\kappa$  と  $\kappa'$  の種類による定数) を考えた Central Force Interaction に基づいてフォノンの状態密度を計算した結果は、中性子非弾性散乱から求めた実測値を大略説明している<sup>6)</sup>。同じポテンシャルを用いて  $PbMo_6S_8$  のラマン活性モードの振動数を計

表1  $Pb_{1.00}Mo_6S_{7.70}$  のラマン散乱の実測値 ( $cm^{-1}$ ) と計算値 ( $cm^{-1}$ )

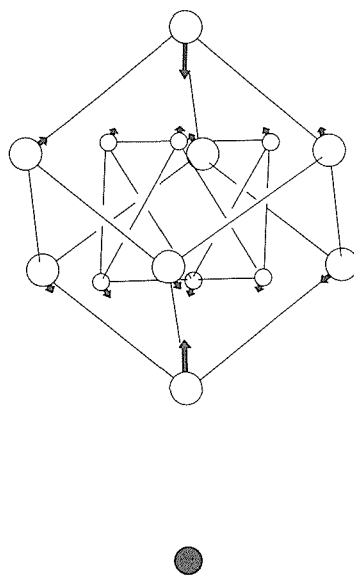
実測値		計算値	
300K	77K	Ag	Eg
	455	478	
			402
365	368	365	361
305	305	272	
284	284	258	
245	250		253
204	205	222, 202	226
(175)			187
(152)			127
		102	99

算し、実測値と比較したものが表1である。この表に見られるように、計算値はほぼ実測値と対応している。

菱面体単位格子の原点に M 原子が位置する構造 ( $PbMo_6S_8$ ,  $YbMo_6S_8$ ) では、M 原子は対称中心にあり、M 原子が振動するモードはラマン活性にならない。したがって、ラマンスペクトルに観測されるモードは  $Mo_6S_8$  クラスターの振動するモードであり、M 原子の質量の相違はラマン振動数には影響しない。しかしながら、図2に示されているように、ラマンスペクトルは M 原子の種類により異っている。このようになる原因のひとつは、 $Mo_6S_8$  クラスターの構造がそれぞれ異なることと、M 原子と  $Mo_6S_8$  クラスターの相互作用が M 原子の種類により異なるためと考えられる。 $Mo_6S_8$  クラスターの構造の違いによる振動数の違いを調べるため、3種類の異った構造を持つ  $Mo_6S_8$  クラスターのみからなる仮想的な結晶のラマン活性格子振動数を計算して比較したものを表2に示した。この表の I, II, III はそれぞれ Pb, Yb, Fe を含むシェブレル硫化物の結晶構造解析<sup>7-9)</sup> から得られている構造を持つ  $Mo_6S_8$  クラスターのみからなる結晶 (それぞれのシェブレル硫化物の結晶格子から M 原子のみを取り除いたもの) についての計算値である。格子振動の計算は、Mo—Mo, Mo—S 及び S—S の原子の対の間のポテンシャルを Lennard—Jones 型であるとした Central Force Interaction に基づき、相互作用は 6.5 Å までの原子間距離のものを考慮して

表2 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスターの格子のラマン活性振動数の計算値 (cm<sup>-1</sup>). I: PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, II: YbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, III: FeMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

A <sub>g</sub>			E <sub>g</sub>		
I	II	III	I	II	III
403	408	398	403	414	421
360	371	345	360	374	364
268	276	273	253	255	284
257	262	229	222	227	228
218	224	208	183	184	177
168	169	171	128	131	138
102	104	97	101	101	106



行った. 表 2 に示されているように, Pb と Yb のシェブレル硫化物の Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスターについての計算値は最大 14cm<sup>-1</sup>, Pb と Fe の場合は最大 31cm<sup>-1</sup> の違いがある.

M 原子と Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスターの相互作用の違いを反映するラマン活性モードとして, 例えば表 1 に示した PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の 478cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub>, 計算値) のモードを図示すると図 3 のようになる. これは 3 回軸方向の Pb-S 伸縮モードである. PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> では表 1 に示したように, このモードは 77K で 455cm<sup>-1</sup> に実測されるピークに帰属されると考えられる. YbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の場合これに対応する実測値が 442cm<sup>-1</sup> (77K で 443cm<sup>-1</sup>) であるとするやや低振動数になる.

図 2 に示されている, Fe を含むシェブレル硫化物のラマンスペクトルには, 3 個のバンドが観測される. これらは, Pb あるいは Yb を含むシェブレル硫化物のラマンスペクトルと比較して, よりブロードになっている. 前述したように, Fe を含むシェブレル硫化物では, M 原子は菱面体単格子の原点にはなく, 12 個の位置を統計的に占めている (図 1). そのスペクトルがブロードであることは, M 原子の位置が原点にないことによる対称性の低下により, 理想的構造ではラマン活性にならないモードに対応するピークが重なって実測されたものと考えられる. これに対するモデルとして, Fe 原子 2 個が図 1 (b) の inner site 及び outer site に各々 1 個ずつ入った場合を考え, ラマン活性モードの振動数を計算してみる. Fe-S の力の定数を K(FeS)<sub>1</sub>=0.9md/Å (d(Fe-S)=2.208~2.471 Å), 及び K(FeS)<sub>2</sub>=0.1md/Å (d(Fe-S)=

図 3 PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> のラマン活性 Pb-S 伸縮モード. 黒丸は鉛原子, 小さな白丸はモリブデン原子, 大きな白丸は硫黄原子を表す.

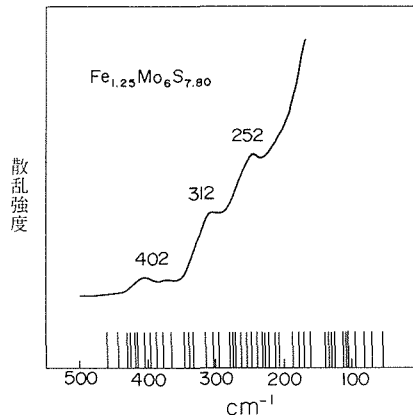


図 4 Fe<sub>1.25</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> の実測ラマンスペクトルと計算値.

3.048~3.451 Å) の 2 個だけ考え, Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスターについては, 前述の Central Force Interaction に基づく力の定数を用いて計算した値と実測スペクトルの対応を図 4 に示す. このモデルでは対称要素はなくなり, 多くのモードがラマン活性になることが示される.

Cr を含むシェブレル硫化物のスペクトルも Fe

の場合と同様にブロードである。これは Cr の場合は, Cr が小さな原子であるのに加え, 三斜晶系に対称が低下していることによっていると考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 川田功, 石井紀彦, 日本結晶学会誌, **23**, 328 (1981)
- 2) J. Hauck, Mat. Res. Bull. **12**, 1015 (1977)
- 3) G. Krabbes and H. Oppermann, Crystal Research and Technology **16**, 777 (1981)
- 4) S. Yamamoto, M. Wakihara and M. Taniguchi, Mat. Res. Bull. **20**, 1493 (1985)
- 5) H. Yamasaki and Y. Kimura, Solid State Commun. **61**, 807 (1987)
- 6) S. Bader and S. K. Sinha, Phys. Rev. **B18**, 3082 (1978)
- 7) M. Marezio, P. D. Dernier, J. P. Remeika, E. Corenzwit and B. T. Matthias, Mat. Res. Bull. **8**, 657 (1973)
- 8) O. Peña, P. Gougeon, M. Sergent and R. Horyn, J. Less-Common Metals **99**, 225 (1984)
- 9) J. Guillevic, O. Bars and D. Grandjean, Acta Cryst. **B32**, 1338 (1976)

## 4. 物性に関する研究

### 4.1 複合モリブデン硫化物の 電磁氣的性質

#### 4.1.1 $M_xMo_6S_8$ の超伝導

$M_xMo_6S_8$  の M 原子が Pb や Sn の場合には、比較的高い超伝導転移温度 ( $T_c \approx 14\text{K}$ ) と極めて高い上部臨界磁場 ( $H_{c2} \approx 60\text{T}$ ) を示す為、超伝導材料として注目されて来た<sup>1)</sup>。又、M が Cu 以外の鉄族元素の場合には超伝導性を示さないが、希土類元素の場合には超伝導体となり、しかも強磁性や反強磁性などの磁気秩序と共存することが注目されてきた<sup>2)</sup>。ここでは、高い  $T_c$  を示すと報告されている Pb, Yb 及び Sn の場合について、磁気天秤を用いて超伝導反磁性を調べ、それらの組成依存性等を報告する。

図 1 に  $PbMo_6S_{7.80}$  の反磁性磁化の温度依存性を示す。磁化の大きさの midpoint の温度を  $T_c^H$  ととり、この  $T_c^H$  の磁場依存性の外挿値 ( $H_e=0\text{ Oe}$ )

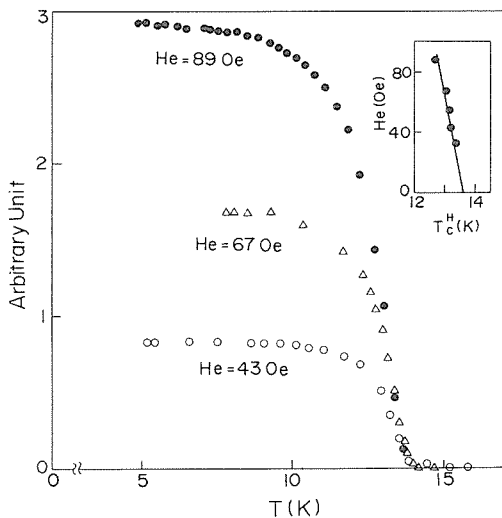


図 1  $PbMo_6S_{7.80}$  の反磁性磁化の温度依存性。磁化が  $1/2$  に減少する温度を  $T_c^H$  とした。挿入図は  $T_c^H$  の印加磁場 ( $H_e$ ) 依存性を示し、 $H_e=0$  での外挿値を  $T_c$  とした。

から、 $T_c$  の値として  $13.6\text{ K}$  を得た (挿入図)。超伝導が始まる温度  $T_0$  は  $14.0\text{ K}$  である。この試料を真空中に約 2 ヶ月間保存していたところ、 $T_c$  や  $T_0$  の減少及び磁化温度曲線の形の変化が観測された。 $PbMo_6S_8$  は合成法、組成等により、 $T_c$  が大きく変動することが知られており<sup>3)</sup>、上記の結果は硫黄原子が一部抜けたためと推定される。以下の  $PbMo_6S_{8-y}$  と  $Yb_xMo_6S_{8-y}$  に関する記述は、同一期間真空保存された試料についてのものである。図 2 に  $PbMo_6S_{7.80}$  の各温度における磁化の磁場依存性を示す。測定は粉体試料について行われ、反磁界の補正は行っていない。4.5 K での磁化は約 90 Oe まで直線的に増大し、マイスナー状態が保たれていることを示すが、この磁場を越えると磁束が一部、超伝導体に侵入し始める。磁化の極大ピークの磁場の値を下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ ) とした。図 3 に  $H_{c1}$  の温度依存性から得られた超伝導状態図を示す。混合状態と常伝導状態との境界線は、上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) が極めて大きいため、垂直にとつてある。

次に硫黄の組成を変えたいくつかの試料について、 $T_0$  及び 4.5 K における  $H_{c1}$  の値を表 1 に示

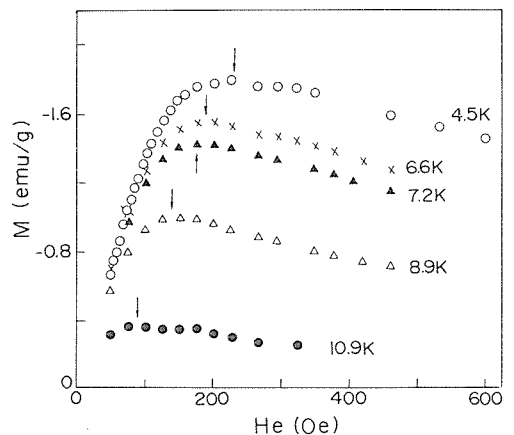


図 2  $PbMo_6S_{7.80}$  の磁化曲線。矢印は下部臨界磁場 ( $H_{c1}$ ) を示す。

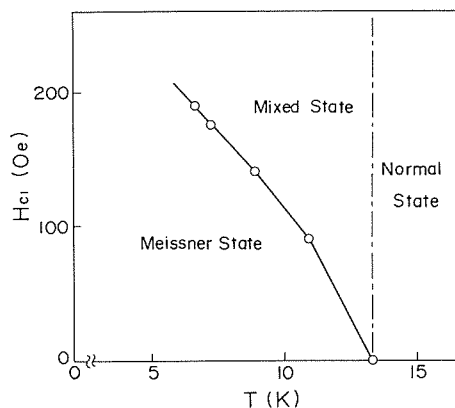


図3 PbMo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub>の超伝導状態図。

表1: PbMo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>のT<sub>0</sub>とH<sub>c1</sub>の組成依存性

仕込みの組成	T <sub>0</sub> (k)	H <sub>c1</sub> (4.5k) (Oe)	共存する 他の相
PbMo <sub>6</sub> S <sub>7.85</sub>	12.9	~230	MoS <sub>2</sub>
PbMo <sub>6</sub> S <sub>7.80</sub>	13.3	230	—
PbMo <sub>6</sub> S <sub>7.70</sub>	11.8	300	(Mo)

す。尚、これらの試料はPb, MoS<sub>2</sub>及びM<sub>0</sub>をそれぞれの比で混合し、200kg/cm<sup>2</sup>の圧力の下で円板状にして、真空シリカ封管の中で1000°C, 20h焼成した後、急冷したものである。表に見られるように、T<sub>0</sub>は硫黄含量の減少と共に低下する。このことは、真空保存試料のT<sub>0</sub>の低下が硫黄原子が一部抜けたためとした前述の推定を裏付けるものであり、既報の結果とも一致する<sup>3)</sup>。H<sub>c1</sub>の値はPbMo<sub>6</sub>S<sub>7.70</sub>が最も大きく、PbMo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub>とPbMo<sub>6</sub>S<sub>7.85</sub>とはほぼ同じであった。T<sub>0</sub>が最も低いPbMo<sub>6</sub>S<sub>7.70</sub>が最も高いH<sub>c1</sub>を持つ理由については現在不明である。

SnS, MoS<sub>2</sub>及びM<sub>0</sub>を化学量論組成で混合、ペレット成型し、真空封管中で1000°C, 16h焼成して得られたSnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>では、T<sub>c</sub>=10.8K, T<sub>0</sub>=12.0Kであった。H<sub>c1</sub>も約250Oeであって、PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>とSnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>の超伝導的性質は互いによく似ている。

次にYb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>の磁化測定について述べる。Yb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub>のYbイオンの多くは磁気モーメントを持たないYb<sup>2+</sup>の状態にあるが、一部、磁気モーメントを有するYb<sup>3+</sup>が混在しており、常伝導状

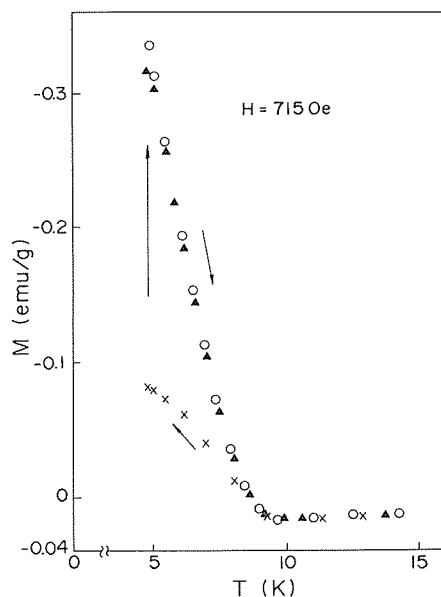


図4 Yb<sub>1.1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.90</sub>の反磁性磁化の温度依存性。○印は無磁場冷却後の昇温過程、×印は磁場中冷却過程でそれぞれ測定した。▲印は磁場中冷却後、4.8Kで一度H=0 Oeとし、回復した磁化を昇温過程で測定した。

態においては、このYb<sup>3+</sup>がキュリー・ワイスに従う常磁性帯磁率を与えると考えられている<sup>4)</sup>。この磁気モーメントの存在のもとでも、比較的高いT<sub>c</sub>(約9 K)を持つ超伝導体となる点で、この化合物は興味深い。図4にYb<sub>1.1</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>7.9</sub>の反磁性磁化の温度依存性を示す。無磁場のもとで冷却した場合の磁化の大きさは、4.8 Kにおいて完全反磁性の理論値の約3% (H<sub>e</sub>=715Oe)であり、外磁場が630eのもとでも理論値の約50%の値しか示さない。このことは、この化合物のH<sub>c1</sub>がPbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>やSnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>などのそれに較べて著しく小さく、超伝導状態での磁束の侵入が容易であることを示している。これはおそらく常磁性モーメントの存在に起因していると思われる。磁場中で冷却した場合の反磁性磁化の大きさは、更に小さく、4.8 Kにおいて無磁場中冷却の時の値の約1/4 (H<sub>e</sub>=715Oe)と小さくなっている。この傾向は印加磁場を減少させる程著しくなる。試料を磁場中で冷却し、4.8 Kの超伝導状態で一度無磁場のもとにさらすと、磁化の大きさは、無磁場中冷却の場合の値に回復する(H<sub>e</sub>=715Oe)。印加磁場が

100 Oe 程度に小さくなると、この回復は十分でなくなる傾向を示す。これらのことは、常伝導状態で試料を貫通していた磁束が、マイスナー状態 ( $H_e < H_{cl}$ ,  $H_{cl}$  はかなり小さいと考えられる) においても超伝導体から排除されずにピン止めされて残留しており、印加磁場が小さい程、ピン止め磁束の全磁化に及ぼす効果が大きいことを示している。このピン止め効果については後に述べることにする。Yb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> の  $T_0$  の組成依存性を表 2 に示す。  $T_0$  の値は、常磁性磁化 (常伝導状態では、Yb<sup>3+</sup> の存在により強い常磁性を示す) が減少し始める温度とした。表から判るように、 $T_0$  の値は Yb の含量には余り依存せず、S の含量の多い方が高い。この結果は、PbMo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> の  $T_0$  の組成変化と同じである。

PbMo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> 及び SnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> では著しいピン止め効果が観測される。図 5 に PbMo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> の磁化温度曲線を示す。無磁場で冷却した場合の 4.6 K での反磁性磁化は完全反磁性の理論値の 76% に当る。100% に較べてこの値が小さい理由は、印加磁場が  $H_{cl}$  に近く、磁束が一部侵入し始めたためである (図 2 参照)。177 Oe の磁場中で冷却した場合の反磁性磁化は、ほとんど零に近い。このことは、常伝導状態において試料を貫通していた磁束はマイスナー状態においてもほとんど排除されずに、ピン止めされて超伝導体に残留していることを示している。SnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> においても同様の現象が観測されている。磁場中冷却を行い、4.6 K の超伝導状態で印加磁場を一度とり除くならば、反磁性磁化は無磁場中冷却の場合の値の 38% にまで回復する。これはピン止めされた磁束の一部が、印加磁場をとり除いた時に超伝導体から排除されたことを示している。磁場中冷却した時の磁化、及び磁場をとり除いた後に回復する反磁性磁化の大きさが、印加磁場にどのように依存するかを、図 6 に示す。冷却する際の印加磁場が小さくなるにつれ

て、回復する反磁性磁化は小さくなっており、 $H_{cl}$  よりはるかに小さい磁場のもとでピン止めされた磁束はもはや排除されないことを示している。ピン止め効果の組成依存性、印加磁場依存性、及び

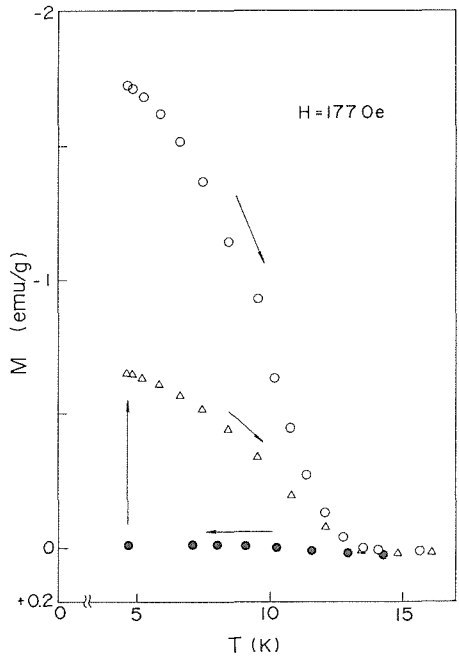


図 5 PbMo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> の磁化の温度依存性。○印は無磁場中冷却後、昇温過程で、●印は磁場中冷却過程で測定した。△印は磁場中冷却後、4.6K で  $H_e = 0$  Oe にして回復した磁化を昇温過程で測定した。

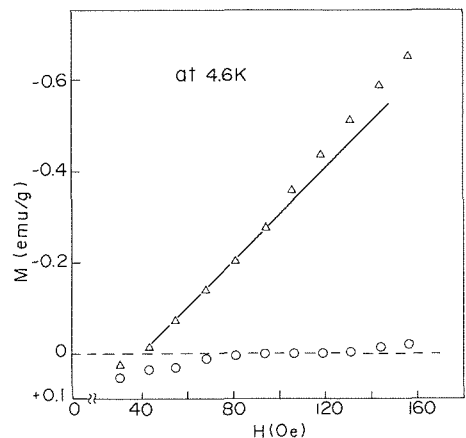


図 6 PbMo<sub>6</sub>S<sub>7.80</sub> の磁場中冷却磁化の磁場依存性。○印は磁場中冷却による 4.6K の磁化を表わす。△印は、一度  $H_e = 0$  Oe にし回復した 4.6K における反磁性磁化を示す。

表 2: Yb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> の  $T_0$  の組成依存性

仕込みの組成	$T_0$ (k)
Yb <sub>1.1</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.90</sub>	9.2
Yb <sub>1.0</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>7.90</sub>	9.2
Yb <sub>1.05</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8.00</sub>	10.2

ピン止めの原因等については現在検討中であり、別の機会に報告することにする。

#### 4.1.2 $\text{Fe}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ の電磁氣的性質

鉄族遷移金属を含むシェブレル化合物は、Cu の場合を除いて超伝導体にはならない。これは伝導を担うモリブデン 4d バンドの電子と、磁性を担う鉄族元素との相互作用が強いためと考えられる。磁性と伝導との相互作用という観点から  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  (M: Fe, Cr) を調べることは興味深い。

$\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  を高周波加熱で溶融して得られた  $\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}$  (組成は EPMA により決めた) の多結晶体を短冊型に切り出し、電気抵抗、ホール効果、熱起電力、磁気抵抗及び帯磁率の測定を行った。図 7 に比抵抗の温度依存性を示す。横軸は対数でとってある。200 K 付近にピークがあり、92 K 付近の小さな肩ピークは反強磁性転移に伴う変化である。特徴的なことは 60 K 以下で温度減少と共に比抵抗が増大することであり、その温度依存性は格子振動の散乱寄与を差し引けないので明確でないが、 $\log T$  依存性を持っているように見える。4.2 K では小さくはあるが、負の磁気抵抗を示しており、磁場に対して自乗の依存性を示す。これらのことは伝導電子と磁性イオンとの相互作用があることを示しており、これが近藤効果として解釈出来るかどうか現在検討中である。 $\text{FeMo}_6\text{S}_8$  のメスバウア効果によると、100 K 付近で Fe イオンの分布が変わり、菱面体構造から三斜晶構造へ変ると考えられている<sup>5)</sup>。この転移温度は Fe 含量と共に上昇すると考えられるが、 $\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}$  にお

いては転移温度を確認できていない。比抵抗の 200K 付近の山は、Fe イオン再配列に関係しているかどうかは現在不明であり、今後の研究に待ちたい。尚、ホール効果、ゼーベック効果はいずれも P 型伝導を示している。今後の課題として、低温における X 線回折、メスバウア効果等の研究が必要であり、Fe 含量を変えた系統的な研究が望まれる。 $\text{Fe}_{1.30}\text{Mo}_6\text{S}_{7.90}$ ,  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.75}$  について光電子分光、オージェ電子分光の測定があり、Fe イオンは FeS のそれに較べてもイオン性が更に強いこと、フェルミレベル付近の 4d バンドには、S の 3p 成分が若干混成していることなどが報告されている<sup>6)</sup>。

### 参考文献

- 1) Ø. Fischer, Appl. Phys. **16**, 1 (1978)
- 2) 立木昌, 高橋三郎, 固体物理, **15**, 199 (1980)
- 3) H. Yamasaki and Y. Kimura, Solid State Commun., **61**, 807 (1987)
- 4) J.M. Tarascon, D.C. Johnson, and M.J. Sienko, Inorg. Chem., **21**, 1505 (1982)
- 5) J.M. Friedt, C.W. Kimball, A.T. Aldred, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin, and G.K. Shenoy, Phys. Rev. **29B**, 3863 (1984)
- 6) A. Fujimori, M. Sekita, and H. Wada, Phys. Rev., **33B**, 6652 (1986)

## 4.2 六方晶系層状結晶の弾性的性質

### 4.2.1 はじめに

モリブデンなどの遷移金属の二硫化物と二セレン化物でいわゆる層状結晶になるものが多数知られている。グラファイトも良く知られた層状結晶である。層状結晶の凝集力は層内と層間とで著しく異なっている。この相違が大きいために、多数の一群の層状結晶で特定の弾性的性質のある種のラマン散乱データから極めて容易に評価できる。この節ではこの問題を扱い、種々の層状結晶について調べてみよう。

層状結晶を構成している原子の間に作用する力は、同一の層に属する近接原子の間では大きく、異なる層に属する原子の間では著しく弱い。層を隔てて作用する力は主としてファンデルワールス力であるが、多くの場合にはこれに多少のクーロン力が加わっていると考えて良いだろう。層状結

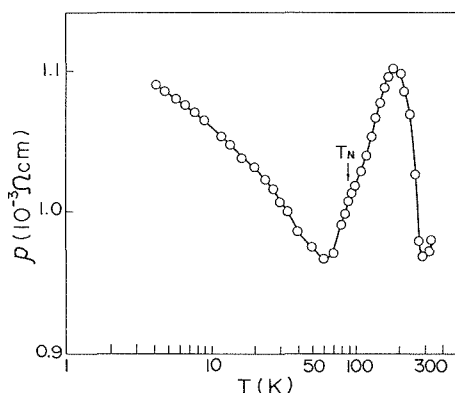


図 7  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.80}$  の比抵抗。横軸は対数目盛でとってある。矢印は帯磁率測定から決めたネール温度を示す。



晶の重要な性質としては、電子系を別にすれば、極めて容易に劈開（へきかい）すること、固体潤滑性を有すること、多くの場合に層間化合物を作ることなどがあげられる。このなかで劈開性と潤滑性は広い意味で結晶の力学的、ないし機械的性質に関係していると言えようが、これらはいずれも結晶の破壊に関係しており、弾性限界をはるかに越えた変形領域の事柄である。ここで扱う層状結晶は層間の結合力が著しく弱いために、層間の伸縮と剪断（せん断）の応力がかなり小さくても容易に弾性限界を越えてしまう。

話を簡単にするため、六方晶系の層状結晶に限ることとする。層状結晶のなかでかなり多数のものが六方晶系に属することが知られている<sup>1)</sup>。ところで弾性テンソルはひずみテンソルに作用して応力テンソルを与えるものとして定義されるが、六方晶系の結晶についてはz軸をc軸と平行にとると、弾性テンソルは表1のように表される<sup>2)</sup>。ここで添え字は1=xx, 2=yy, 3=zz, 4=yz, 5=zx, 6=xyであり、 $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ 。ここでは $C_{44}$ の成分に注目することとする。これは層面に平行な面を挟んで剪断的に力が作用したときに生じる層面に平行な面を挟んでの剪断的な変形と、先の力との間の関係を問題にすることを意味する。

一方、層状結晶の格子振動においてはいわゆるrigid-layerモードが存在する<sup>3)</sup>。これは同一の層に属する原子が近似的に一体となって、即ち各々の層があたかも剛体であるかのように運動するモードである。このようなモードの存在は層状結晶の結合力について先に述べた特徴を如実に反映するものと言えよう。即ち近接原子間に作用する力が、同一層内では層を隔てる場合よりもかなり大きい、ということに対応している。このrigid-layerモードの振動では同一の層に属する原子は

ほぼ一体となって並進運動を行うので、各々の層は極めて薄く、殆ど僅か数原子分の厚さしかないにもかかわらず、それを内部構造の全くない均一な連続媒質とみなして、多数の層からなる系のそのような振動を取り扱うことができる。いわば各々の層を、隣接する層の中心面間の距離より十分に狭い厚みを持つ剛体の薄板とみなし、それらが相互にごく弱いバネで結ばれているような系であると近似できる。

ところで六方晶系の層状結晶でユニットセルが2層にまたがるものでは、rigid-layerモードのなかで剪断型のモード、即ち隣り合う層が互いに逆の方向に剪断的に動くようなモードがラマン散乱において活性なモードになる。従ってそのような系の剪断型の変形とそれに伴う力の成分に対応する弾性定数 $C_{44}$ はラマン活性の剪断型のrigid-layerモードの振動数をパラメーターとして含む簡単な式で近似的に表現できる。これについて次項で説明し、その後で幾つかの層状結晶での値について比較検討してみたい。

#### 4.2.2 六方晶系層状結晶の弾性定数 $C_{44}$ の表式

通常の弾性論<sup>4)</sup>では、対象とする変形は十分にゆっくり起こり、その間熱力学的平衡が段階的に保たれていることが前提とされている。ここでは結晶内で熱の移動がないという仮定のもとに、いわゆるrigid-layerモードのフォノンの振動数と六方晶系層状結晶の弾性定数 $C_{44}$ との間の関係について考える。六方晶系結晶の $C_{44}$ はc軸に垂直な単位面積の面に作用する力の面内成分を、その面のすべり変位の勾配のc成分で割った量である。

ここで剪断型のrigid-layerモードの振動を扱い、隣り合う層の中心の間の距離をdとし、結晶の密度を $\rho$ とすれば、第n番目の層の層面方向の変位 $u_n$ に対応する運動方程式は次のようになる。

$$\rho d \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (1)$$

ここでは単位面積当たりの量を問題にし、層間の結合力としては最近接層のもののみを考え、その定数をfとした。さらに、ここでは取り扱いを簡単にするために、各々の層における密度と隣り合う層の中心の間の距離および隣り合う層の間に作用する力の定数は同一であり、層の違いによらないとした。隣り合う層の振動の位相差が最大で $\pi$ に等しいモードに対する上の式の解は、

表1 六方晶系結晶の弾性テンソル

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

$$f = \frac{\rho d}{4} \omega^2 \quad (2)$$

ここで  $\omega$  はそのモードの角振動数である。

ところで隣り合う層の間の相対変位量が  $\Delta u$  であるとき弾性定数  $C_{44}$  は次の式で表される。

$$C_{44} = \frac{f \cdot \Delta u}{\Delta u / d} \quad (3)$$

式(2)と(3)より、目的とする次の式を得る<sup>5)</sup>。

$$C_{44} = \frac{1}{4} \rho d^2 \omega^2 \quad (4)$$

ここで問題にするモードは先に記したように六方晶系の層状結晶でユニットセルが2層にまたがるものにあつてはラマン活性であり、結局この角振動数から  $C_{44}$  を計算できることになる。ユニットセルが一般に  $2n$  層 ( $n=1,2,\dots$ ) の場合でも(4)式に準じた式が成立する。たとえば4H型の結晶で隣り合う層の振動の位相差が  $\frac{\pi}{2}$  である場合には(4)式の係数  $\frac{1}{4}$  が  $\frac{1}{2}$  に置き換わる。一般に

$$C_{44} = \frac{1}{4} \rho d^2 \omega^2 (\sin \frac{kd}{2})^{-2} \quad (5)$$

ここで  $k$  は注目する振動の波動ベクトルの絶対値であり、 $kd$  が隣り合う層の振動の位相差にな

る。

### 4.2.3 六方晶系層状結晶の $C_{44}$

(5)の表式を用いて幾つかの六方晶系層状結晶の  $C_{44}$  を計算し、まとめたものを表2に示す。注目しているフォノンの振動数は(5)式では角振動数で表され、表2では波数で表されている点に注意が必要である。 $C_{44}$  については(5)式による計算値の他に、この方法以外の方法で値が求められている結晶についてはその値を比較のために示した。

$C_{44}$  を求める一般的な方法としては超音波法、中性子散乱法、ブリュアン散乱法があり、特にグラファイトの場合には比熱の温度依存性からも求められている。これらの方法は弾性テンソルの他の幾つかの成分も同時に求めることができるという点で優れているが、測定にはある程度大きな単結晶が必要とされる。しかしここで述べているラマン散乱の rigid-layer モードの振動数を用いる方法は  $C_{44}$  だけしか与えないが、多くの場合粉末試料で評価できる点で有用と考えられる。しかも  $C_{44}$  の値の温度依存性と外場(圧力など)依存性をX線回折による格子定数とラマン振動数との対応するパラメーター依存性だけから容易に知ること

表2 幾つかの六方晶系層状結晶の弾性定数  $C_{44}$  (温度：室温)

結 晶	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	層間距離 $10^{-8}\text{cm}$	振動数 $\text{cm}^{-1}$	弾性定数 $C_{44}$ ここでの計算値	( $\text{GPa} = 10^{10}\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 他の方法による値
2H-MoS <sub>2</sub>	5.000	6.147	33.7±1 <sup>a</sup>	19.0±1.1	18.6 <sup>b</sup>
2H-MoSe <sub>2</sub>	6.971	6.460	26.9 <sup>c</sup> 26 <sup>d</sup>	18.7 17.4	
2H-MoTe <sub>2</sub>	7.796	6.981	25.4 <sup>c</sup> 27.5 <sup>d</sup>	21.7 25.5	
2H-NbS <sub>2</sub>	4.63	5.94	31 <sup>e</sup>	13.9	
2H-NbSe <sub>2</sub>	6.44	6.27	30 <sup>e</sup>	20.2	19.0 <sup>b</sup>
2H-TaS <sub>2</sub>	7.07	6.05	26 <sup>e</sup> 27 <sup>f</sup>	15.5 16.7	
4Hb-TaS <sub>2</sub>			19 <sup>g</sup>	16.6	
2H-TaSe <sub>2</sub>	8.67	6.348	23 <sup>g,h</sup>	16.4	
4Hb-TaSe <sub>2</sub>			16.5 <sup>g</sup>	16.9	
2H( $\beta$ )-GaS	3.89	7.77	23.2 <sup>i</sup>	11.2	9.96±0.15 <sup>j</sup> 9.5 <sup>k</sup> 13.3 <sup>l</sup>
2H( $\epsilon$ )-GaSe	5.04	8.03	20.1±0.4 <sup>m</sup> 19.7±1 <sup>n</sup>	11.6±0.5 11.2±1.1	9.0±1 <sup>j</sup> 10.0 <sup>k</sup> 12.5 <sup>l</sup>
Graphite	2.28	3.348	42±1 <sup>o</sup>	4.0±0.2	4.6±0.2 <sup>p</sup> 4.0±0.4 <sup>q</sup>
Hexagonal BN	2.28	3.331	52.5±1 <sup>r</sup>	6.2±0.2	

<sup>a</sup>文献6, <sup>b</sup>文献7, <sup>c</sup>文献8, <sup>d</sup>文献9, <sup>e</sup>文献10, <sup>f</sup>文献11, <sup>g</sup>文献12, <sup>h</sup>文献13, <sup>i</sup>文献14, <sup>j</sup>文献15, <sup>k</sup>文献16, <sup>l</sup>文献17, <sup>m</sup>文献18, <sup>n</sup>文献19, <sup>o</sup>文献20, <sup>p</sup>文献21, <sup>q</sup>文献22, <sup>r</sup>文献23.

ができるという利点もある。

表2には室温におけるラマン活性の rigid-layer モードの振動数が報告されている幾つかの六方晶層状結晶の  $C_{44}$  の値を挙げてあるが、時間的制約等の理由ですべてを調べることはできなかった。表2の第五列と第六列にそれぞれラマン散乱法とそれ以外の方法によって求められている  $C_{44}$  の値を並べて記した。文献5に引き続き、文献24では表式の記述を省いて  $CdI_2$  と  $SnS_2$  について同様な比較がなされている。なお同一種類の結晶についてラマン振動数のある程度異なった測定値が報告されている場合には行を変えて、これらの値とこれらを用いて計算された  $C_{44}$  の値とを記した。また同一種類の結晶でラマン散乱法以外の方法で求められた  $C_{44}$  の値が複数報告されている場合には、最大三つまで横に並べて記した。

層状結晶はポリタイプを有するものも多いが、この表に載せてある結晶は六方晶系で二層周期のいわゆる 2H 型のものと一部の 4H 型のものに限った。遷移金属のなかでモリブデンとニオブとタンタルの二硫化物・二セレン化物、モリブデンの二テルル化物、ガリウムの一硫化物・一セレン化物、グラファイトと窒化硼素を取り上げた。二硫化モリブデン、二セレン化ニオブ、ガリウムーカルコゲナイド、グラファイトでは多少大きめの単結晶が利用できる関係もあって、ラマン散乱以外の方法で  $C_{44}$  の値が求められている。これらの結晶に関してはラマンとラマン以外の方法による  $C_{44}$  の値はおおよそ  $\pm 10\%$  の誤差で良い一致を示すといえる。

ニオブ化合物の場合を除けば、調べた範囲内で同じ金属の硫化物とセレン化物とで  $C_{44}$  の値はほぼ等しいことがわかる。しかし未だ例が少数なのでこれをもって一般的な結論とするのは不適当だろう。数値の細かい差を無視することにして同じ金属の硫化物、セレン化物、テルル化物の順序で  $C_{44}$  の値の変化を見れば、増加することはあっても少なくとも顕著な減少は認められないことが調べた範囲内で確かである。この事実はイオン性の程度と  $C_{44}$  の間のある種の負の相関関係を示唆する可能性があると考えられる。

次にこれら一連の層状結晶の  $C_{44}$  の値を層状でない一般の結晶の  $C_{44}$  の値と比較してみよう。表3には対称性が cubic ないし hexagonal である幾つかの結晶の  $C_{44}$  の値を文献に基づいて載せた。表2と文献5および文献24で扱われている層状結晶の  $C_{44}$  は概ね 4 から 26 GPa の範囲にある。先に層間の結合力が弱いことに触れたが、このことはあくまでも層の内部の結合力に比較してのことである。層状結晶の  $C_{44}$  は共有性結晶ないし共有性の程度の強い多くの結晶、幾つかの代表的な金属の  $C_{44}$  と比べてかなり、もしくは多少小さいが、ある種の共有性の強い結晶と多くのイオン結晶と比べて決して小さいとは言えず、むしろ大きいといえる点に注意する必要がある。

## 参考文献

- 1) J.A. Wilson and A.D. Yoffe, Adv. Phys. 18, 193 (1969)
- 2) Y. Honma, M. Yamada, K. Yamamoto, and K. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 2777 (1983)

表3 幾つかの非層状結晶の弾性定数  $C_{44}$  (温度: 室温)

結 晶	対称性	$C_{44}$ (GPa)	結 晶	対称性	$C_{44}$ (GPa)
Diamond	cubic	576 <sup>a</sup>	PbS	cubic	23.0 <sup>b</sup>
TiC	cubic	217 <sup>b</sup>	PbTe	cubic	13.2 <sup>b</sup>
Rh	cubic	184 <sup>b</sup>	NaCl	cubic	12.6 <sup>a</sup>
W	cubic	161 <sup>a</sup>	RbBr	cubic	3.9 <sup>a</sup>
MgO	cubic	148 <sup>a</sup>	RbI	cubic	2.9 <sup>a</sup>
Mo	cubic	109 <sup>b</sup>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	hexagonal	73.5 <sup>b</sup>
Si	cubic	79.6 <sup>a</sup>	BN (wurtzite)	hexagonal	65 <sup>b</sup>
ZnS	cubic	44.6 <sup>b</sup>	GaN	hexagonal	24.1 <sup>a</sup>
Au	cubic	42.0 <sup>a</sup>	CdS	hexagonal	15.0 <sup>b</sup>
ZnSe	cubic	40.5 <sup>b</sup>	InN	hexagonal	9.9 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>文献25, <sup>b</sup>文献26.

3) Richard Zallen and Michael Slade, Phys. Rev. **B 9**, 1627 (1974)  
 4) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Theory of Elasticity, Third Edition (Pergamon Press, Oxford, 1986) p. 8  
 5) T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka, and K. Era, Phys. Rev. **B 18**, 4440 (1978)  
 6) J.L. Verble, T.J. Wieting, and P.R. Reed, Solid State Commun. **11**, 941 (1972)  
 7) J.L. Feldman, J. Phys. Chem. Solids **42**, 1029 (1981)  
 8) T.J. Wieting, A. Grisel, and F. Lévy, Physica **99B**, 337 (1980)  
 9) S. Sugai and T. Ueda, Phys. Rev. **B 26**, 6554 (1982)  
 10) W.G. McMullan and J.C. Irwin, Can. J. Phys. **62**, 789 (1984)  
 11) S. Sugai, K. Murase, S. Uchida, and S. Tanaka, Solid State Commun. **40**, 399 (1981)  
 12) T. Nakashizu, T. Sekine, K. Uchinokura, and E. Matsuura, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 672 (1986)  
 13) E.F. Steigmeier, G. Harbeke, H. Auderset, and F.J. DiSalvo, Solid State Commun. **20**, 667 (1976)  
 14) N.A. Abdullaev, L.N. Alieva, and R.A. Suleimanov, Phys. Status Solidi **B 129**, K13 (1985)  
 15) M. Gatulle, M. Fischer, and A. Chevy, Phys. Status Solidi **B 119**, 327 (1983)  
 16) M. Yamada, Y. Yamasaki, Y. Honma, K. Yamamoto, and K. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 608 (1985)  
 17) B.M. Powell, S. Jandl, J.L. Brebner, and F. Lévy, J. Phys. C **10**, 3039 (1977)  
 18) K.R. Allakhverdiev, E.Yu. Salaev, M.M. Tagyev, S. S. Babaev, and L. Genzel, Solid State Commun. **59**, 133 (1986)  
 19) N. Kuroda, O. Ueno, and Y. Nishina, Phys. Rev. **B 35**, 3860 (1987)  
 20) R.J. Nemanich, G. Lucovsky, and S.A. Solin, Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics, Paris, 1977 (Flammarion Sciences, Paris, 1978) p.619  
 21) R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, Phys. Rev. **B 5**, 4951 (1972)  
 22) E.S. Seldin, Proceedings of Ninth Biennial Conference on Carbon, Chestnut Hill, Massachusetts, 1969 (Defense Ceramic Information Center, Columbus, Ohio, 1969) p. 59  
 23) T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, and T. Sato, Solid State Commun. **25**, 863 (1978)  
 24) H. Katahama, S. Nakashima, A. Mitsuishi, M. Ishigame, and H. Arashi, J. Phys. Chem. Solids **44**, 1081 (1983)  
 25) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics,

Third Edition (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966) Chapter 4

26) Landolt-Börnstein, New Series edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, vol. 18 (Springer-Verlag, Berlin, 1984) S1

### 4.3 高輝度 X 線ビームの創成

#### —X 線導管の応用—

通常の X 線発生装置の X 線ビーム強度でもって X 線構造解析を行うためには、 $50\mu\phi$  程度の大きさの単結晶を必要とする。手軽な X 線発生装置を用いて高輝度 X 線ビームを創り出すことが出来るならば、より微小な結晶でもって X 線構造解析を可能にする。又、X 線顕微鏡等による微小領域の組織観察等、多くの応用が考えられる。本節では、ガラス導管の内壁による X 線の全反射を利用して X 線ビームの集光を試み、得られたビームの平行性、強度利得及び強度分布等の性質について調べた結果を述べる。

長い中空円筒状のガラス管の場合には、図 1 に見られるように、点光源から放射する X 線の発散角が、ガラス管内壁での全反射を可能にする臨界角以下ならば、この全反射を利用してビームの発散を防ぎ、強力なビームをほとんど減衰させることなく遠地点まで導くことが出来る<sup>1)</sup>。又、SOR で得られる平行性の良いビームを適当な形状の反射板を用いて集光する試みは、これまで多くなされている。回転対陰極 X 線発生装置等で、点光源から放射した X 線を円筒型のガラス管で導く場合には、管から出射する X 線の発散角は全反射の臨界角の 2 倍程度 ( $\text{CuK}\alpha$  で  $7.8\text{mrad}$ ) の広がりを

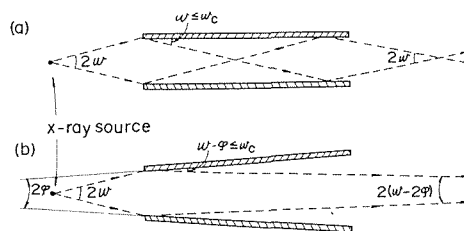


図 1 XGT と反射 X 線の光路。  
 (a) 円筒型 XGT, (b) 逆円錐型 XGT。  
 $2\omega$  及び  $2\phi$  は、それぞれ X 線の発散角と円錐の頂角を表わす。 $w_c$  は全反射の臨界角。

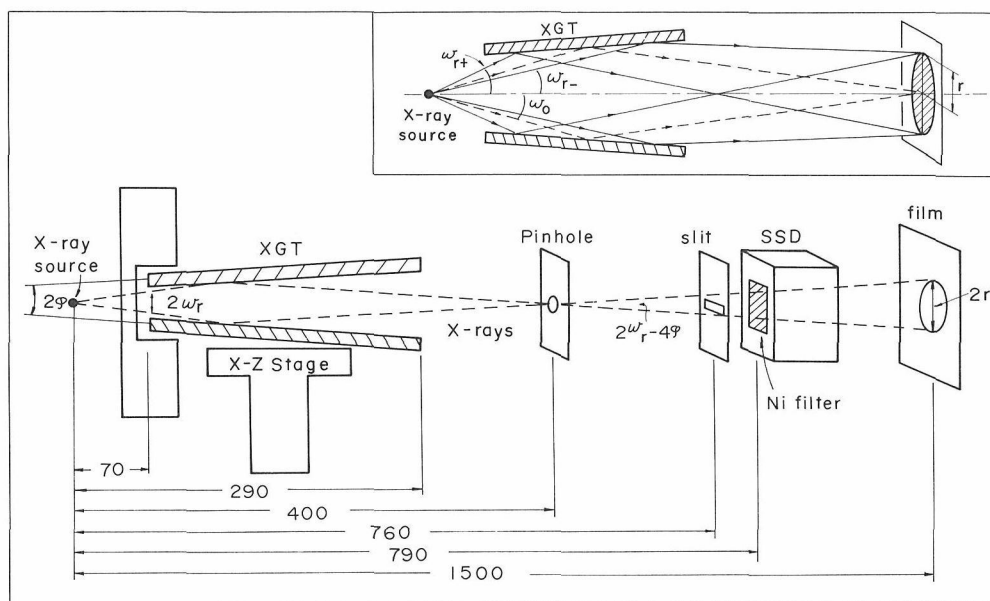


図 2 XGT 性能試験の実験装置配置。

距離の単位は mm であり、破線は X 線光路を示す。挿入図に種々の発散角の X 線光路とそれがフィルム上に到達する位置を示す。

持つ。より平行性のよいビームを得るためには、逆円錐型のガラス管を用いれば良いことが図 1 から判る。この場合には、短いガラス管で済む利点もある。

逆円錐型のガラス管はガラス旋盤を用いて製作され、適当な内径で強い出射ビームを与えるものを選んだ。逆円錐型ガラス管は入口で  $0.25\phi$ 、出口で  $0.45\phi$ 、 $220\text{mm}$  の長さを持ち、比較のために同じ長さの  $0.5\phi$  内径の円筒型ガラス管も用意した。図 2 に装置配列を示す。X 線の加速電圧と管電流は常に  $20\text{kV}$ 、 $20\text{mA}$  とした。

逆円錐型と円筒型の出射ビームの広がりを比較するために、 $1500\text{mm}$  後方に置いたフィルムにビームを照射した。フィルムと導管との間にはスリット等を置いていない。図 3 に得られた結果を示す。フィルムの黒化の広がりから、逆円錐型と円筒型の発散角はそれぞれ  $3.6\text{mrad}$  及び  $7.2\text{mrad}$  として得られた。前者の値は計算値より尚 2 倍大きく、導管内壁の形状が理想的な逆円錐型からずれていることによると考えられる。しかしながら、逆円錐型導管を用いた方が、ビームの平行性、均一性において優れていることは明らかである。

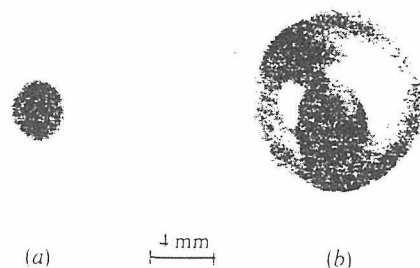


図 3 XGT から出射したビームの広がり。フィルムは X 線源から  $1500\text{mm}$  の位置に置かれた。(a)は逆円錐型 XGT の、(b)は円筒型 XGT のビームの広がりを示している。

第二の実験として、逆円錐型導管より出射したビームの断面における強度分布を調べた。出射ビームは巾  $50\mu\text{m}$ 、長さ  $12\mu\text{m}$  のスリットを通して半導体検出器 (SSD) に入射させた。SSD の前面は Ni フィルターで覆い SSD に入射するビーム強度を減衰させた。発生装置のターゲットは Cu であり、従って  $\text{CuK}\alpha$  の特性線における強度分布を調べたことになる。スリットと SSD は同時に  $60\mu\text{m}$  のきざみでビーム断面を横切るようにして

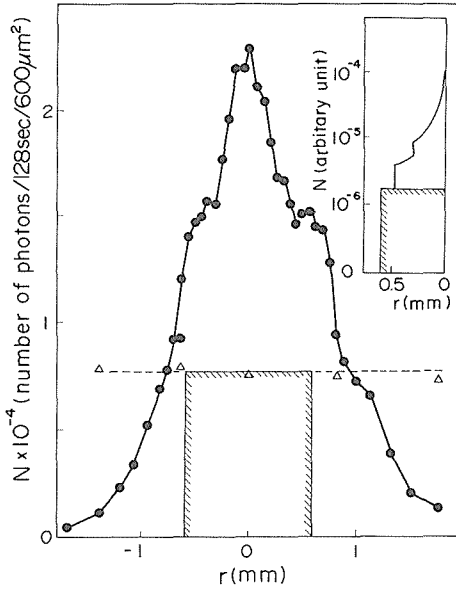


図4 逆円錐型 XGT の X 線ビーム断面の強度分布 (黒丸)。水平の破線は XGT を使用しない時の強度。斜線で囲まれた領域は、XGT 内を反射せずに貫通した X 線の強度への寄与を示す。挿入図は理想的な逆円錐形を仮定して計算された強度分布 (縦軸は対数でとってあることに注意)。

測定を行った。その結果を図4に示す。ビームの中心 ( $r=0\text{mm}$ ) での強度は、導管を用いない場合の強度 (図の破線) の約3倍強いことが判る。図の斜線で囲まれた部分は、導管内を反射せずに直接 SSD に到達したと考えられる X 線の寄与を、ガラス管内径の大きさから見積ったものである。この寄与に対して、反射による寄与は約4倍大きく、内壁での反射率が1と仮定して計算した値である4.3に極めて近く、反射率は1に近いと考えられる。導管が理想的な逆円錐型を持つとして計算した強度分布のプロファイルが挿入図に示されている。挿入図の縦軸は対数にとりてあることに注意すれば、理想的な形状の場合の中心強度は極めて高くなることが判かる。実際には、導管形状が理想からずれているために、ビームはおよそ2倍に広がっており、そのためにビーム中心の強度は著しく減衰する結果が得られた。しかし、ビームの中心では強度が著しく強くなるという特徴を、この実験結果はよく示している。中心で強度が強くなる理由は、反射光の一部がビーム中心に集光

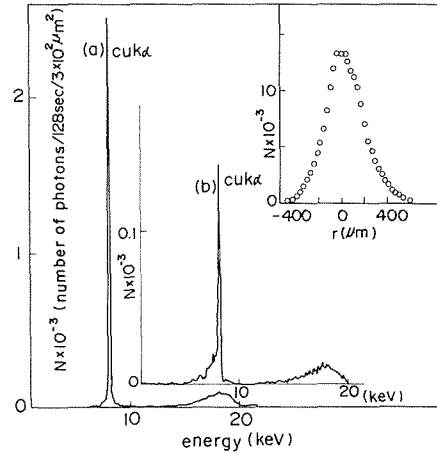


図5 ピンホールを通過した X 線強度。(a)は XGT を使用した場合、(b)は使用しない場合で縦軸を10倍拡大していることに注意。挿入図はピンホール位置での X 線断面の強度分布。およそ  $60\mu\phi$  の領域で均一な強度分布が得られている。

するためであるが、詳細は原論文を参照されたい<sup>2)</sup>。

第三の実験として、実際の X 線回折実験の装置配列のもとで、どの程度の強度利得が得られるかを調べた。 $20\mu\phi$  のピンホールを四軸回折計の中心に置き、ピンホールを通過した X 線を Ni フィルターで保護した SSD で検出した。逆円錐型導管を用いた場合と用いない場合の X 線強度の著しい違いが、図5に示されている。この図は、CuKα の波長で  $20\mu\phi$  の結晶の回折実験を行う場合に、X 線導管を用いると約17倍の利得が得られることを示している。挿入図は、ピンホール位置でのビーム断面の強度分布であり、ピンホールを  $30\mu\text{m}$  のきざみで移動させ測定したものである。ビーム中心の約  $60\mu\phi$  の領域で強度が均一であることを示している。

以上の実験結果から、X 線導管を用いることによって、X 線回折実験で可能な結晶サイズの下限を大巾に下げることが出来ることを示した。

### 参考文献

- 1) H.Nakazawa, J.Appl. Cryst., 2, 337 (1983).
- 2) H.Nozaiki and H.Nakazawa, J.Appl. Cryst., 19, 453 (1986).

## 5. 残された問題と将来の展望

当研究グループは、三元系のモリブデン硫化物を中心に結晶化学的研究を行ってきたが、人員、構成員の専門分野、装置等により、研究内容は、相関係の解明、単結晶の育成、構造解析、分光測定、電磁氣的性質の解明等に関するものになった。前述したように、遷移金属の鉄、バナジウム、チタン、クロム、タンタル、希土類金属のイッテルビウムが M 原子として入った M—Mo—S 三元系については、その相関係について多くの点が明らかになり、未知の新しい相が見出されて、その結晶構造に関する知見が得られた。しかしながら、これらは三元系であるが故に複雑な要素も多く、相関係の研究にも長時間を要し、細部については残された問題も少なくない。特に、イッテルビウムを含む系の相関係については、Yb—S 二元系の相関係も含めて、未解決の問題が残っている。シェブレル硫化物についても、我々が研究対象としたもの以外にも、各種の金属原子が入った系が知られているが、そこまでは着手し得なかった。また、 $\text{Mo}_6\text{S}_8$  クラスターを有するもののみならず、このクラスターが 2 個縮合した  $\text{Mo}_9\text{S}_{11}$ 、3 個縮合した  $\text{Mo}_{12}\text{S}_{14}$  あるいは一次的に無限に縮合したクラスターを有する化合物も存在し、その構造とも関連して物性面でも興味ある性質が期待されるが、

今後の問題である。M—Mo—S 系の良質単結晶の育成は、精確な物性データを得るという点からも重要である。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$  については前述したように単結晶の育成に成功したが、他の系については育成は非常に困難であった。高圧合成等の手段も取り入れた合成手法の研究は今後に残された問題である。

この系の硫化物のうち、層状構造を基本としたものの構造の解析には、これまでのグループ研究を通じて発展させてきた、短範囲規則、積層不整を有する化合物の構造解析手法が有用であった。この手法は新物質創製と構造制御のためのひとつの手法として、今後さらに発展させて行くべきものと考えられる。また、X 線導管による X 線回折の手法の開発は、微小結晶の X 線回折実験を可能にし、X 線顕微鏡への応用等その有用性が期待できる。

三元系のモリブデン硫化物は、特にその電磁氣的性質に関して、種々の興味ある問題を含んだ系である。それに関する我々の研究グループの成果については、第 4 章において述べたが、十分には解明されていない点も多い。これらについては、良質単結晶の育成手法の開発とも相まって、今後共研究を進めて行く必要がある。

## 6. 研 究 成 果

### 6.1 発表論文

- M. Saeki and M. Onoda, "A New Ternary Phase  $Zn_2Ti_{18}S_{32}$ ", Chem. Lett. **1982**, 1329 (1982)
- M. Saeki and M. Onoda, "The Phase Relation of the Titanium-Sulfur", Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3144 (1982)
- M. Sekita, M. Ishii and Y. Miyazawa, "Raman Scattering in  $Bi_2Ge_3O_9$ ", phys. stat. sol. (b) **110**, K141 (1982)
- M. Ishii, H. Wada, H. Nozaki and I. Kawada, "Raman Studies of  $(Fe,V)_3S_4$  Solid Solution", Solid State Commun. **42**, 605 (1982)
- M. Ishii, J. Hiraishi and T. Yamanaka, "Structure and Lattice Vibrations of Mg-Al Spinel Solid Solution", Phys. Chem. Minerals **8**, 64 (1982)
- H. Nozaki, H. Wada and H. Yamamura, "Site Distribution of Fe and V in the System  $Fe_xV_{3-x}S_4$ ", Solid State Commun. **44**, 63 (1982)
- H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur and P. Hagenmuller, "Preparation and Ionic Conductivity of New  $B_2S_3-Li_2S-LiI$  Glasses", Mat. Res. Bull. **18**, 189 (1983)
- M. Onoda and M. Saeki, "Order of Ti Atoms and Vacancies in  $Ti_{1+x}S_2$  ( $x \approx 0.25-0.33$ )", Acta Cryst. **B39**, 34 (1983)
- H. Nozaki, M. Saeki, M. Onoda and Y. Onoda, "The Site Distribution of Ti and V and the Metal-Metal Interaction in the Ternary System  $(V, Ti)_5S_8$ ", J. Solid State Chem. **46**, 132 (1983)
- J. Tanaka, H. Nozaki, S. Horiuchi and M. Tsukioka, "Etude expérimentale du comportement magnétique du  $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$  préparé par la méthode de co-précipitation", J. Physique-Lettres **44**, L-129 (1983)
- M. Ishii, M. Saeki and I. Kawada, "Raman Study of Non-Stoichiometric Titanium Sulfides", phys. stat. sol. (b) **124**, K109 (1984)
- I. Kawada, M. Onoda and M. Saeki, "The Crystal Structure of  $Zn_2Ti_{18}S_{32}$ ", Acta Cryst. **A40**, C-224 (1984)
- 堀内弘之, 川田功, "中性子回折による物質構造の研究—特にパルス中性子源の利用—", セラミックス **19**, 658 (1984)
- H. Watanabe, K. Ohsumi, I. Kawada, M. Isobe, F. Okamura and H. Horiuchi, "On Integrated Intensity in TOF", KENS Report-V, 86 (1984)
- I. Kawada, M. Isobe, F. Okamura, F. Izumi, H. Watanabe, K. Ohsumi, H. Miyatake and H. Horiuchi, "Structure Refinements of Nd-Gd-Garnet, Spinel and  $Li_3N$  (400°C) by Neutron TOF Method", KENS Report-V, 88 (1984)
- H. Miyatake, M. Sakata, J. Harada, M. Isobe, I. Kawada and N. Niimura, "A Study of Thermal Vibrations in  $KMnF_3$  by TOF Neutron Diffraction", KENS Report-V, 90 (1984)
- 野崎浩司, "バナジウム複硫化物の陽イオン分布", 日本結晶学会誌 **26**, 220 (1984)
- T. Ueda, M. Ishii, K. Mori and R. Itoh, "Raman and Infrared Spectra of Six Violanthrenes  $C_{34}H_{18}$  and Their Frequency Analyses Based on MINDO/3 Calculation", Proceedings of The IXth International Conference on Raman Spectroscopy p. 608 (1984)
- M. Saeki, M. Onoda and T. Zheng, "Stability of 4H- and 12R-type Titanium Sulfide Structures", J. Less-Common Metals **108**, 327 (1985)
- 佐伯昌宣, "硫化チタンのポリタイプ 4H と 12R



- の安定関係”, 日本結晶学会誌 **27**, 385 (1985)
- M. Saeki and M. Onoda, “Phase Diagram of Ti-S System”, Proceedings of 6-th International Symposium “High Purity Materials in Science and Technology” p. 204 (1985)
- 小野田みつ子, “不定比硫化チタンの多形と積層不整”, 日本結晶学会誌 **27**, 166 (1985)
- I. Kawada, M. Onoda and M. Saeki, “Zn<sub>2</sub>Ti<sub>18</sub>S<sub>32</sub>, a New Ternary Sulfide”, Acta Cryst. **C41**, 1573 (1985)
- T. Ohsaka, Y. Shibata, K. Ishi, S. Takahashi, M. Ishii and Y. Fujiki, “Infrared Reflection Spectra of the One-Dimensional Ionic Conductor K- and Rb-Al Priderites”, Solid State Commun. **55**, 1119 (1985)
- M. Ishii, Y. Fujiki and T. Ohsaka, “Raman Scattering in One-Dimensional Ionic Conductors Rb-Priderites”, Solid State Commun. **55**, 1123 (1985)
- H. Wada, M. Onoda, H. Nozaki and I. Kawada, “The Phase Relations and Homogeneity Range of Fe-Chevrel Compound Fe<sub>x</sub> Mo<sub>6</sub> S<sub>8-y</sub>”, J. Less-Common Metals **113**, 53 (1985)
- H. Wada, M. Onoda, H. Nozaki and I. Kawada, “Phase Relations and Structure of V<sub>3-x</sub> Mo<sub>x</sub> S<sub>4</sub> (0 < x < 2)”, J. Solid State Chem. **63**, 369 (1986)
- M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, “Interlayer Short-Range Order of Titanium Vacancies in Ti<sub>1.43</sub> S<sub>2-4H</sub>”, Acta Cryst. **B42**, 1 (1986)
- I. Kawada, M. Isobe, F. Okamura, H. Watanabe, K. Ohsumi, H. Horiuchi, T. Sato and T. Ishii, “Time of Flight Neutron Diffraction Study of Li<sub>3</sub> N at High Temperature”, Miner. Journ. **13**, 28 (1986)
- A. Fujimori, M. Sekita and H. Wada, “Photoemission and Auger Electron Spectroscopic Study of the Chevrel-Phase Compound Fe<sub>x</sub> Mo<sub>6</sub> S<sub>8</sub>”, Phys. Rev. **B33**, 6652 (1986)
- A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga, “Photoemission Satellites and Electronic Structure of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, Phys. Rev. **B34**, 7318(1986)
- T. Yamanaka and M. Ishii, “Raman Scattering and Lattice Vibrations of Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Spinel at Elevated Temperature”, Phys. Chem. Minerals **13**, 156 (1986)
- K. Hayashi, H. Noguchi and M. Ishii, “Preparation and Vibrational Spectra of La<sub>2</sub> LiMO<sub>6</sub> (M=Nb, Ta, Mo, Re, Ru, Os and Ir)”, Mat. Res. Bull. **21**, 401 (1986)
- H. Nozaki and H. Nakazawa, “A Conical-Type X-ray Guide Tube for Diffraction Experiments with Small Crystals”, J. Appl. Crystallogr. **19**, 453 (1986)
- M. Saeki and M. Onoda, “Preparation of 12R-type Titanium Sulphide in the Presence of Antimony”, J. Less-Common Metals, **123**, 101 (1986)
- M. Onoda and H. Wada, “The System Titanium-Sulfur. The Structures of Ti<sub>6.9</sub> S<sub>9-18H</sub> and Ti<sub>8.2</sub> S<sub>11-33R</sub>, and the Unit Cells of 45R and 57R types of Titanium Sulfides”, J. Less-Common Metals **132**, 195 (1987)
- Y. Ishizawa, O. Fukunaga, H. Nozaki and T. Tanaka, “Superconducting Properties of Highly Oxidized Superconductor Ba<sub>2-x</sub>Y<sub>1+x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>”, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L676 (1987)
- M. Saeki and M. Onoda, “Preparation of 3s-type Mo<sub>0.5</sub> Ta<sub>0.5</sub> S<sub>2</sub>”, J. Less-Common Metals, **135**, L1 (1987)
- J. M. Newsam, Y. Endoh and I. Kawada, “Measurement of the Cation Partitionings in Fe<sub>x</sub> V<sub>3-x</sub> S<sub>4</sub> (x=1.0 and 2.0) by Powder Neutron Diffraction”, J. Phys. Chem. Solids **48**, 607 (1987)

## 6.2 特許出願

国内特許

出願年月日	出願番号	発明の名称	出願者名
58. 2 .22	58-27976	Zn-Ti-S系新規化合物及びその製造法	佐伯 昌宣 小野田みつ子

---

発行日 昭和62年11月20日

無機材質研究所研究報告書第51号

複合モリブデン硫化物に関する研究

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

---