T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Fe-Nb-S系層状化合物の相平衡および結晶化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	日野出洋文
Author(English)	HIROFUMI HINODE
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1458号, 授与年月日:1983年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1458号, Conferred date:1983/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

博士論文

Fe-Nb-S系層状化合物の相平衡および結晶化学的研究

東京工業大学 大学院 博士課程

日野出 洋文

指導教官 谷口 雅男 教授

脇原 将孝 助教授

493948

目　次

第1章　序　論

1-1　層状遷移金属硫化物　1
1-2　本研究の目的　10
文献　14

第2章　Fe－Nb－S系の相平衡

2-1　緒言　16
2-2　硫黄分圧制御　20
2-3　相平衡　31
2-4　硫黄の部分モルエンタルピー　49
文献　63

第3章　化学輸送法によるFe-Nb－S系化合物の単結晶育成

3-1　緒言　64
3-2　実験方法　69
3-3　単結晶試料の組成分析　74
3-4　結果と考察　93
文献　113

第4章　粉末X線回折法による相分析

4-1　緒言　114
4-2　粉末X線回折　117
4-3　粉末高温X線分析　134
文献　160

第5章　層状構造モデル

5-1　緒言　161
5-2　Fe-Nb-S系化合物における鉄の分布及び結晶構造モデル　162
5-3　単結晶試料におけるメスバウアー効果　189
文献　204

第6章　電気伝導度

6-1　緒言　205
6-2　実験方法　206
6-3　結果と考察　212
文献　219

第7章　総括

7-1　本研究の総括　220
7-2　今後の課題　227

第1章　序論

1-1　層状遷移金属硫化物

遷移金属元素の化合物は、d電子の挙動の特異性から極めて多様な物理的性質を示すことが知られており、特に固体化学の分野で遷移金属カルコゲン化合物の研究が数多く報告されている。

遷移金属硫化物は他のカルコゲン化合物と同様に固体化学の分野のみならず、それらの電気・磁気的、物理的物性の特異性から、超伝導材料、二次電池陰極材料、硫黄センサー材料、その他の機能性材料として評価され、数多くの研究が行なわれている。

Wilson[1-1)]らはジカルコゲン化合物の特性について、Jellinek[1-2)]は各族元素の硫化物に関する総説を、Rao[1-3)]は遷移金属硫化物に関する総集を、またMills[1-4)]らは硫化物の熱力学的性質についてそれぞれまとめている。

遷移金属硫化物の持つ電気的・磁気的特性は、その構造が硫黄と金属が交互に二次元層状に積み重ったいわゆる層状構造をしていることに由来する。層状構造となることは、硫黄が酸素に比べて電気陰性度が約30%小さく、硫黄間の共有結合性が増加するためといわれている。[1-5,6]

この層状遷移金属硫化物において、特にMS_2の組成を持つ二硫化物は前述した二次電池陰極材料のインターカレーション母体として、1959年にRudorffとSick[1-7,8]が最初に報告して以来注目されている。このうちでTi－S系の報告が最も多く、またナトリウム電池系の総説が報告されている。[1-9]

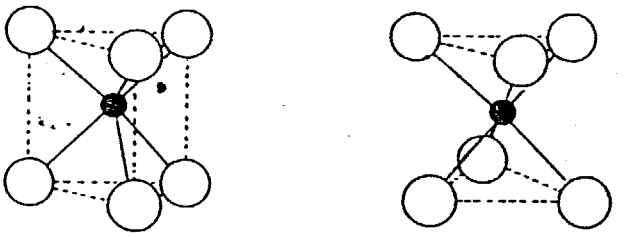
層状構造においては、S－M－Sが1つのスラブをつくり、上下のスラブは弱いファンデルワールス力で結びついている。このスラブ中での硫黄と金属の配位はFig. 1-1(a)に示したように

(i) 硫黄のつくる三角柱の中心に金属原子が位置するtrigonal prismatic (TP)

(ii) 硫黄のつくる八面体の中心に金属原子が位置する octahedral (又は trigonal anti-prismatic, TAP)

に分けられる。 Fig. 1-1 (b) に各金属元素における配位を分類した周期律表を示した。 またこのスラブの積み重なり方により種々の構造又は多形が存在し、たとえば 2H, 3R のように表現する。 この場合、最初の数字はc軸方向に積み重なるスラブの数を示し、H, Rは 単位格子がそれぞれ hexagonal, rhombohedral であることを表わしている。

それぞれの構造において、ファンデルワールスギャップ中には八面体位置と四面体位置が存在する。そこにインターカレートする元素及びインターカレーション化合物の生成条件の差異により配列が多様化し、その結果多くの多形、超格子、あるいは広い範囲の不定比領域を生じる。 このように遷移金属硫化物には中間相が存在し、また不定比均一領域を有していると考えられ、試料合成に不可欠な正確で



(a)

Li	Be											B	C
Na	Mg											Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Octahedral

Trigonal
Prismatic

(b)

Fig. 1-1 (a) The two metal atom site symmetries, octahedral and trigonal prismatic, consistent with the layered structure.

(b) Periodic table of the elements showing those that form layered sulfides or selenides with the metal on octahedral or trigonal prismatic coordination.

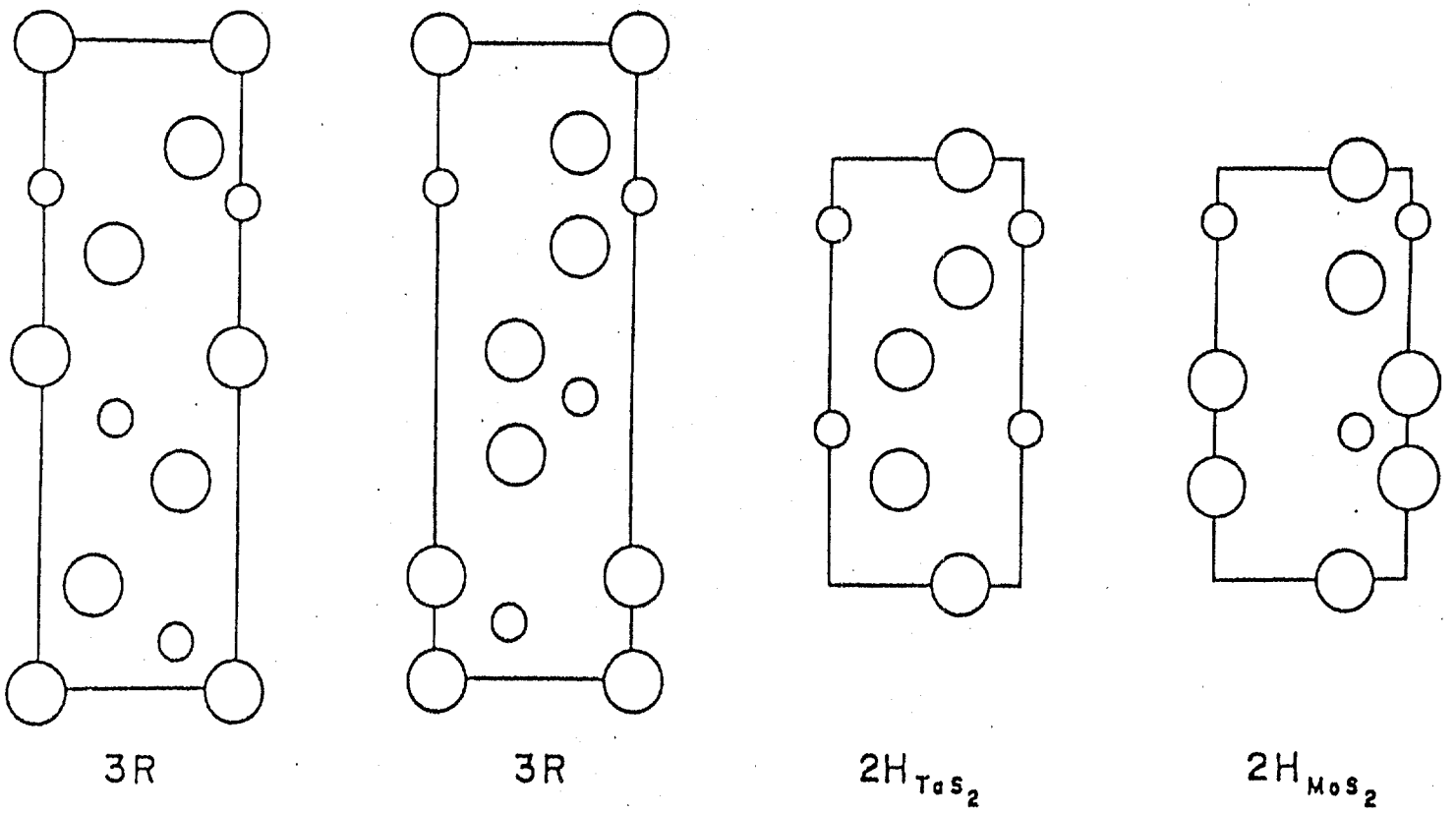


Fig. 1-2 110 projection of the possible stacking sequances of the atoms in the chalcogenide layers for both octahedral and trigonal prismatic coordination of the metal atoms. The metal atoms are the smaller circles.

精度の高い相状態図の確立が重要となる。　特に固気系反応による合成条件の確立には、平衡硫黄分圧－組成等温線を広い温度及び硫黄分圧範囲で測定する必要がある。　これまで報告のある相状態図は主に封印法により非平衡状態で合成された試料についての結晶学的情報に基づいて狭い領域についての断片的に画かれたものが多く、合成条件の指針としては極めて不十分である。　酸化物系の状態図が多数蓄積されているのに比べて硫化物系のそれが少ない理由について、実験的立場から以下のように考えた。

(i)　硫化物は高温で不安定で、常に酸素を厳密に排除した実験系が必要である。

(ii)　酸化物系では固体電解質法が発達し、酸素分圧の制御及び測定が極めて容易となったのに比べて、硫化物系では広範囲に正確かつ精度よく硫黄分圧を制御することが難しく、また多数の準安定相や中間相が存在し、僅かのエネルギー差で相転移が起こるため、これを

見落すこともあり、データの不一致が著しい。

(iii) 硫化物系は合金的性格を有し、各相に巾広い不定比均一相が存在し、その安定領域の決定には高精度の硫黄分圧制御と組成決定が必要となる。

(iv) 硫化物結晶内の金属層の金属空孔は高温で無秩序分布し、巾広い不定比領域を示すが、温度が下がると秩序化による超格子構造を生成するなど、各種の相への分離が考えられる。

酸化物系において急冷法による相研究が高い信頼性を持つことに比べると、急冷不可能相の存在を念頭におく必要があり、精密な硫黄分圧制御下での微熱重量分析法の確立（精密硫黄熱天秤）と、高温X線回折実験などの in situ な研究を行なわなければならない。

以下に (i)～(iii) までの事項をふまえた二成分系の硫化物についての研究例を列記した。

Ti－S系　水口ら[1-10]；急冷法による$TiS_{1.50}$～TiS_2までの650～950℃における等温線

佐伯ら[1-11]；石英スプリングを用いた熱天秤法による900℃での等温線

V－S系　内田ら[1-12]；急冷法による650～1050℃におけるVS～$VS_{1.60}$までの組成範囲の等温線

Cr－S系　Youngら[1-13]；緩衝気体法を用いた700℃における等温線

Raoら[1-14]；緩衝気体法及び石英ブルドンゲージを用いた875～1364Kでの等温線

Fe－S系　この系においては製鉄上の問題から数多くの研究が行なわれている。

Burgmanら[1-15]；700～1300℃における$Fe_{1-x}S$（pyrrhotite）

を中心とした状態図

Nb－S系　田附ら[1-16]；急冷法を用いた650℃から1050℃における等温線

Mo－S系　鈴木ら[1-17]；急冷法による750～1050℃での等温線

またこれら遷移金属硫化物における相平衡に関する総説が報告されている[1-18]。（1-10, 1-12, 1-16, 1-17, 1-18は当研究室における研究例である）

これらの二成分系を基にして三成分系についても研究が行なわれ始めているが、特に周期律表第ⅢA族，ⅣA族及びⅥA族層状硫化物に関して、種々の原子，イオン及び分子をインターカレートする試みは物性の面から興味が持たれ、それに関する多くの文献がある[1-19～22]。またRouxelらは多くの文献を引用して、アルカリ金属，アルカリ土属金属によるインターカレーション化合物の合成法の分類を行なっている[1-23]。

層状遷移金属硫化物へ他の遷移金属をインターカ

レートする研究についても多くの報告がある。
Gamble[1-24]らの報告と本研究室で得た結果より、そのインターカレートの可否についてTable 1-1にまとめた。これまでの三成分系の報告としては、Ⅳ族についても研究が行なわれているが[1-25]、Ⅴ族を例にしてみると、Fe－V－S系[1-26]、Cr－V－S系[1-27]、Fe－Nb－S系[1-28]についての報告がある。　また、Ⅵ族MoS_2については、インターカレート化合物を作るという報告と、逆にインターカレート反応は起こらないという主張があり、現存のところ結論は得られていない。　しかしこのMo－S系に関しては、シェブレル相化合物$M_xMo_6S_8$（M＝Cu, Pb）が超伝導性を示すことが報告されて[1-29]以来注目されている[1-30]。　WS_2は第3成分との反応性は乏しいようである[1-31]。

1－2　本研究の目的

層状遷移金属硫化物は前述のようにその物性の特異性から数多く研究がなされている。　三成分系化

Table 1-1 Transition metal intercalation compounds of layered dichalcogenides. Parentheses mean that some investigators have reported the compound.

		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
IV	TiS_2	-	-	-	-	o	o	o
	ZrS_2	-	-	-	-	o	o	o
	HfS_2	-	-	-	-	o	o	o
V	VS_2	-	-	(o)	-	o	-	-
	NbS_2	o	o	o	o	o	o	o
	TaS_2	o	o	o	o	o	o	o
VI	MoS_2	(o)	(o)	-	(o)	(o)	-	-
	WS_2	-	-	-	-	-	-	-

合物の相平衡研究は、遷移金属硫化物の電気的磁気的物性を理解する上で、またその構造中におけるカチオンの分布に関する知見を得るためにも重要であるが、現状においてはその報告は非常に少ない。

そこで本研究ではすでに当研究室において等温線が確立されているNb－S系をインターカレーション母体とした。このM－Nb－S三元系化合物におけるこれまでの報告は各章で詳しく述べるが、2,3の例を次に示す。

A_pNbS_2 (A_p = Li, Na, K)[1-32]；試料の調製及び結晶構造

MNb_3S_6 (M = Mn, Fe, Co, Ni)[1-33]；単結晶を用いた結晶構造解析及び磁化率の測定

M_xNbS_2 (M = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni)[1-34]；相関係

しかしこれらは真空封印法または化学輸送法により得られた特定組成の化合物における研究であり、広く硫黄分圧を制御して得られた平衡硫黄分圧－組成等温線についての報告はされていなかった。

そこで本研究ではインターカレーション金属として磁性材料として用いられる鉄を選び、その化合物$(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$についてy、xを変化させて等温線を作成した。次に得られた等温線を基にして、物性研究に不可欠な単結晶試料を化学輸送法により育成し、さらに不定比化合物おける単結晶育成で重要な問題である単結晶試料の組成制御について検討を行なった。また、合成及び育成した試料について粉末X線回折、高温X線回折及びメスバウアー効果の測定により結晶化学的研究を行い、育成した単結晶試料を用いて電気伝導度の測定を行なった。

References

1--1) J. A. Wilson and A. D. Yoffe, Advan. Phys., 18, 193 (1969)

1--2) F. Jellinek, Chapt. 19, Sulfides (G. Nickless (ed.), Inorganic Sulfer Chemistry, PP980 (1968), Elsevier Pub. Co.)

1--3) C. N. Rao and K. P. P. Pisharody, Prog. in Solid State Chem., 10, 207 (1975)

1- 4) K. C. Mills, "Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides", Butterworths, London (1974)

1- 5) J. B. Goodenough, Solid state Chemistry, Ed., C. N. R. Rao, M. Dekker, New York (1974)

1- 6) 中平 光興, 結晶化学, 講談社 (1973)

1- 7) W. Rudorff, Argew. Chem., 71, 487 (1959)

1- 8) W. Rudorff and H. H. Sick, Argew. Chem., 127 (1959)

1- 9) K. M. Abraham, Solid State Ionics, 7, 199 (1982)

1-10) 水口 寿則, 谷口 稚男, 脇原 将孝, 日化 第44秋季年会 (岡山), 講演予稿集 I, p 243 (1981), to be published

1-11) 佐伯 昌宣, 小野田みつ子, 日化 第44秋季年会 (岡山), 講演予稿集 III, p 1712 (1981)

1-12) T. Uchida, H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, Met. Trans. B, 12, 71 (1981)

1-13) D. J. Young, W. W. Smettzer and J. S. Kirkaldy, J. Electrochem. Soc., 120, 1221 (1973)

1-14) H. Rau, J. Less-Common Metals, 55, 205 (1977)

1-15) W. Burgmann Jr., G. Urbain and M. G. Frohberg, Mem. Sci. Rev. Met., 65, 567 (1968)

1-16) K. Tatsuki, M.Wakihara and M. Taniguchi, J. Less-Common Metals, 68, 183 (1979)

1-17) Y. Suzuki, T.Uchida, M. Wakihara and M. Taniguchi, Mater. Res. Bull., 16, 1085 (1981)

1-18) M. Taniguchi and M. Wakihara, 熱測定 , 9, 8 (1982)

1-19) M. S. Whittingam, "Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guest in Chalcogenide Host", Prog. Solid State Chem., Vol. 12, pp 44-99, Pergamon Press, London, (1978)

1-20) F. Levy Ed., "Intercalated Layer Materials", in Phsics and Chemistry of Materials with Layered Stractures, Vol. 6, Reidel Publishing Co., (1979)

1-21) 山中昭司，"層間化合物と電池"解説，電気化学，48，652 (1980)

1-22) W. B. Johnson and W. L. Worrell, Synthetic Metals, 4, 225 (1982)

1-23) M. B. Dines, Mater. Res. Bul., 10, 287 (1975)

1-24) F. R. Gamble and T. H. Geballe, "Chalcogenide Intercalation compounds", in Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3 Ed., N. B. Hanney Plenum Press, New York, (1976)

1-25) G. V. SubbaRao and M. W. ShäFev, Trans. Met. Soc. AIME., 230, 173 (1064)

1-26) H. Wada, Bul. Chem. Soc. Japan, 52, 2918 (1979), ibid. 53, 668 (1980)

1-27) 谷口雅男，脇原将孝，内田隆，旭硝子工業技術奨励会研究報告，39，119 (1981)

1-28) H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, J. Less-Common Metals, 80, 51 (1980)

1-29) R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, J. Solid State Chem., 3, 315 (1971)

1-30) B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper and H. E. Barz, Science, 175, 1465 (1972)

1-31) Φ. Fischer, Appl. Phys., 16, 1 (1978)

1-32) J. M. Van der Berg and P. Cossee, Inorg. Chem. Acta, 2, 143 (1968)

1-33) K. Anzenhufer, J. M. Van der Berg, P. Cossee and J. N. Hell, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1057 (1970)

1-34) J. Rouxel, A. Le Blanc and A. Royev, Bull. Soc. Chem. Fr., 6, 2019 (1971)

第 2 章　Fe-Nb-S 系の相平衡

2 - 1　緒言

本章では以下に述べる二種類の硫黄分圧制御法を用いて広い範囲の硫黄分圧を制御し．Fe - Nb - S 三元系化合物の相平衡実験を行なった。

相平衡実験で重要な役割を占める硫黄分圧制御法として．主に硫化水素 - 水素系緩衝気体混合法（以下では混合法と略す）を用いた。　この方法は．簡単な装置により広い硫黄分圧範囲（$-2 > \log P_{S_2} > -9$）を精度よく制御できる特徴を持っており．一般的に用いられている。　しかしながらこの混合法では熱力学的な制約により．Fig. 2-1 に示すように $0 > \log P_{S_2} > -2$ の高硫黄分圧側を制御することは不可能となる。　そこで．この硫黄分圧範囲を制御する方法として．硫黄蒸気直接温度制御法[2-1)]（以下直接法と略す）を用いた。

両者を併用することにより硫黄分圧を $1 \sim 10^{-9}$ atm

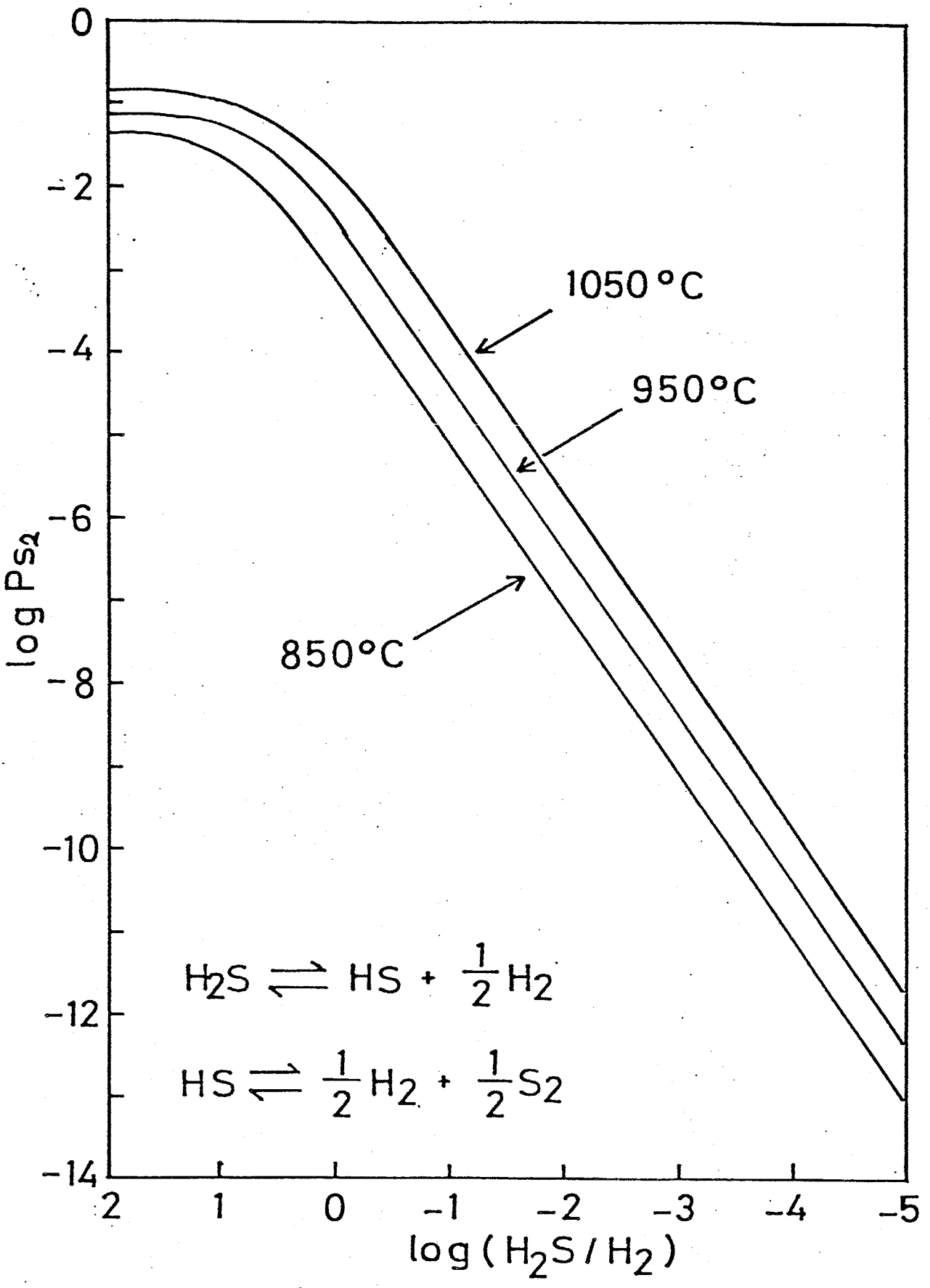


Fig. 2-1 Relationship between calculated log Ps_2 and H_2S/H_2 ratio at some temperatures.

の広範囲に制御して相平衡実験を行なった。　後述するが、原理的に異なる上記二つの方法による硫黄分圧の整合性は誤差の範囲内で極めて良好で、このことは本実験の特色の一つである。

Fe－Nb－S三成分系の母体であるFe－S，Nb－S各二成分系化合物は、それらの結晶構造が異っているため全率固溶体を形成するとは考えられない。そこでそれぞれの化合物中への固溶限界について、950℃で実験を行なった。　その結果、ニオブはFe－S系にはX線の検出限界内で、その固溶域は認められなかった。　Nb－S系への鉄の固溶実験では、35 mol％においては均一相の回折図（後述する2S型）を示したが、38 mol％ではピロタイトのピークが観測された。　この結果から固溶限界を35 mol％と決定した。　この値はRouxel[2-2)]らの行なったNbS₂への鉄の固溶実験において、その限界がFe$_x$NbS₂の表示法で$x=0.5$である（33 mol％）という結果と多少異なるが、粉末X線回折から得られた格子定数の鉄

濃度依存性を示した Fig. 4-4 (p.122) の結果から確認された。

以上の予備実験から、850, 950, 1050℃ の各温度における三成分系 $(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ 化合物の $y=1/10, 1/5, 1/3$ の場合の平衡硫黄分圧－組成等温線を作成した。

その結果、$y=1/5, 1/3$ の場合には、Jellinek[2-3]らにより報告された 2S-$Nb_{1+x}S_2$ (以下 2S と略す) の回折図を示す幅広い不定比均一相が得られた。しかし $y=1/10$ の場合には、高硫黄分圧側で 3S-$Nb_{1+x}S_2$ (以下 3S と略す) の回折ピークが混在していた。(Fig. 4-10 p. 145) Fig. 4-1 に 2S 及び 3S の $(11\bar{2}0)$ 面を示し、それぞれの回折図を Fig. 4-2 (p. 119) に示した。

同時に Fe－S 系の等温線も作成したが、文献[2-4]とよい一致を示した。

2－2　硫黄分圧制御

2－2－1　硫化水素－水素系緩衝気体混合法

この方法は硫黄分圧の制御法として広く使用されており、下記に示す硫化水素からの二段解離で生成する硫黄を硫化水素と水素の混合比を変化させることにより制御する方法である。　硫黄分圧の算出は科学技術庁無機材質研究所の報告[2-5]に基づいて行なった。　以下にそれを示す。

高温における硫化水素－水素系の平衡反応は、

$$\begin{cases} H_2S \rightleftharpoons HS + \frac{1}{2}H_2 \\ HS \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}S_2 \end{cases}$$

の二段解離反応が考えられる。　これらの反応の平衡定数はそれぞれ

$$\begin{cases} K_1 = P_{HS} \cdot P_{H_2}^{\frac{1}{2}} / P_{H_2S} & (2-1) \\ K_2 = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{S_2}^{\frac{1}{2}} / P_{HS} & (2-1) \end{cases}$$

と表わされる。

ここで平衡時の各化学種のモル数をそれぞれ N_{H_2S}, N_{HS}, N_{H_2}, N_{S_2} とし、反応前の初めの H_2S, H_2 のモル数を $N^{i}_{H_2S}$, $N^{i}_{H_2}$ と表わすと、各化学種の分圧は、

$$\begin{cases} P_{H_2S} = N_{H_2S} / \Sigma \\ P_{HS} = N_{HS} / \Sigma \\ P_{H_2} = N_{H_2} / \Sigma \\ P_{S_2} = N_{S_2} / \Sigma \end{cases}$$

$$\left(\text{ただし} \quad \Sigma = N_{H_2S} + N_{HS} + N_{H_2} + N_{S_2} \right)$$

と表わすことができる。 水素と硫黄について反応前後の物質収支を考えると、

$$H\ ; \quad 2N^{i}_{H_2S} + 2N^{i}_{H_2} = 2N_{H_2S} + N_{HS} + 2N_{H_2} \qquad (2-3)$$

$$S\ ; \quad N^{i}_{H_2S} = N_{H_2S} + N_{HS} + 2N_{S_2} \qquad (2-4)$$

(2-3), (2-4)式の両辺の比を取り、右辺については気体の分圧を用いて表わすと、

$$\frac{2(N^{i}_{H_2S} + N^{i}_{H_2})}{N^{i}_{H_2S}} = \frac{2P_{H_2S} + P_{HS} + 2P_{H_2}}{P_{H_2S} + P_{HS} + 2P_{S_2}}$$

493948

ここで．初めの硫化水素，水素の混合比をAとおくと　$(A \equiv N^{i}_{H_2} / N^{i}_{H_2S})$

$$2(1+A) = \frac{2P_{H_2S} + P_{HS} + 2P_{H_2}}{P_{H_2S} + P_{HS} + 2P_{S_2}} \qquad (2-5)$$

と書くことができる。　また全圧は1 atmであるから、

$$P_{H_2S} + P_{HS} + P_{H_2} + P_{S_2} = 1 \qquad (2-6)$$

以上の(2-1)，(2-2)，(2-5)，(2-6)式を P_{S_2} に対して解くと、

$$\begin{aligned}
&4(2+A)^2 \cdot P_{S_2}^3 \\
&+\{4(3+2A)(4+2A)K_1 \cdot K_2 - (3+2A)\cdot K_1 \cdot K_2^{-1}\} P_{S_2}^{\frac{5}{2}} \\
&+\{4(3+2A)^2 K_1^2 K_2^2 + 8A(2+A) - (3+2A)^2 K_1^2\} P_{S_2}^2 \\
&+\{8A(3+2A)K_1 K_2 - 8(2+A)K_1 K_2 - (1+2A)K_1 K_2^{-1}\} P_{S_2}^{\frac{3}{2}} \\
&+\{4A^2 - 8(3+2A)K_1^2 K_2^2 - (3+2A)(1+2A)K_1^2\} P_{S_2} \\
&+(-8AK_1K_2) P_{S_2}^{\frac{1}{2}} + 4K_1^2 K_2^2 = 0 \qquad (2-7)
\end{aligned}$$

が得られる。　この(2-7)式の根として $0 < P_{S_2} < 1$ の範囲の根が物理的に意味がある。

次に、K_1，K_2 の算出であるが、JANAF の"Thermodynamic Table"の値を用いて次式の K_{p_1}，K_{p_2} から

計算することができる。

$$\begin{cases} H_2 + \frac{1}{2}S_2 \overset{K_{P_1}}{\rightleftharpoons} H_2S \\ \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}S_2 \overset{K_{P_2}}{\rightleftharpoons} HS \end{cases}$$

であるから

$$\begin{cases} K_1 = K_{P_2} / K_{P_1} \\ K_2 = 1 / K_{P_2} \end{cases}$$

これらの K_1, K_2 の値を用いて種々の混合比 A (10^5～10^{-3}) に対して 850, 950, 1050 °C の各温度における硫黄分圧を、ニュートン法を用いて計算した。その結果を Fig. 2-1 に示した。

装置の概略図を Fig. 2-2 に示した。装置はガス混合器部と反応部（電気炉部）に分けられる。

ガス混合器部

ガス混合器は Muan[2-6] 式を用い、バブリング部、キャピラリー、マノメーターから成っている。水素側には不純物酸素及び水分の除去のため、脱酸素用電気炉、脱水用五酸化リン及び液体窒素トラップを設置した。また硫化水素側のバブリング部及びマ

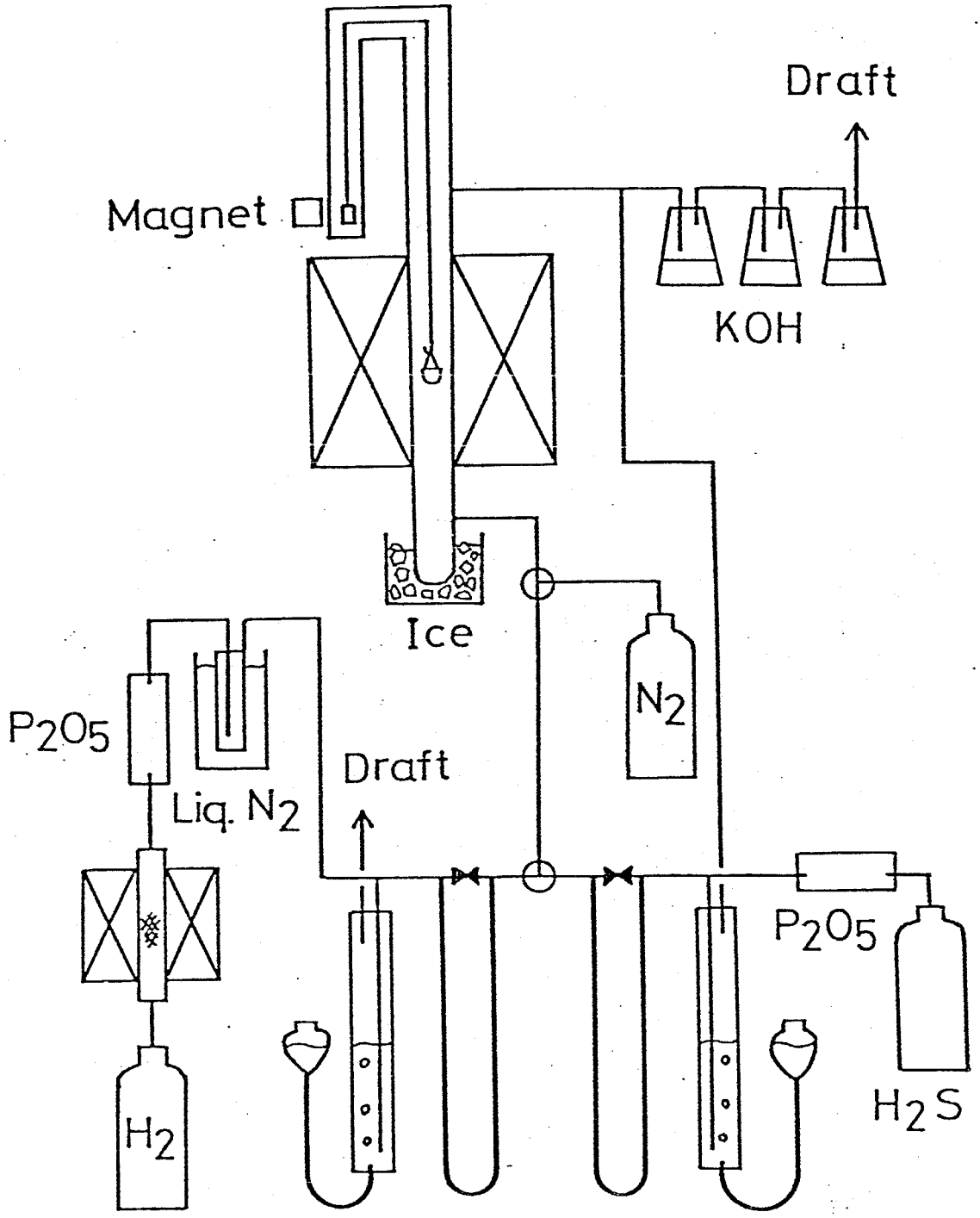


Fig. 2-2 Apparatus for sulfur vapor control by using H_2S/H_2 gas mixing method.

ノメーターには、ダイフルオイル（ダイキン社製三フッ化塩化エチレン低重合油）を使用した。

キャピラリーは、水素用に最大ヘッド差約800mmに対して最大流量が約5cc/sec，3cc/sec の2本を用い、硫化水素用として最大ヘッド差300mmに対して最大流量約3cc/sec，0.5cc/se，0.1cc/sec，0.03cc/sec の4本を用意し、混合比により使い分けた。 このとき各混合比における合計流量が約5cc/sec（線速度約1cm/sec）になるように調製した。 これらのキャピラリーはソープメーターを用いて検定を行なった。

水素の流量が多い場合（$H_2S/H_2 < 10^{-2}$）には、水素シリンダー中に不純物として含まれる水分や微量酸素により試料に酸化物が混入してくる。 そこで試料の酸化を防ぐためFig. 2-2 に示したように、約400℃の電気炉内で還元銅と接触させ微量酸素を還元し、生じた水を五酸化リン及び液体窒素トラップを用いて除去した。 硫化水素シリンダー中の水分

は、五酸化リンを用いて除去した。

硫化水素は有毒ガスであるため反応管を出た混合ガス及び硫化水素側バブリング部からの硫化水素は、三重に連結した水酸化カリウム溶液上を通して捕集した。

反応部（電気炉部）

電気炉の炉心管にはムライト管を用い、これに1.0 mmφ のカンタル線を巻き、アルミナセメントで固めて使用した。温度測定には、白金－白金ロジウム13%熱電対を用い、温度制御には千野製作所製温度コントローラー及びサイリスター型電流制御回路を用いた。等温帯及び反応温度は検定用熱電対（白金－白金ロジウム13%）を用いて測定した。試料皿を吊すための鎖及び試料皿は、石英ガラスを用いて自作した。反応管には外径300 mmの石英ガラス管を用い、その下部に石英ガラス製の急冷容器をタイヤチューブを用いて取り付けた。

硫黄分圧の検定

混合法の場合は、直接法のように硫黄を捕集して分圧を検定することができず、また酸素センサー用ジルコニア管のような実用的な硫黄分圧センサー材料が開発されておらず、現在反応温度における硫黄分圧を直接測定することは不可能である。　そのため、硫化水素－水素の混合比から計算した硫黄分圧が真の硫黄分圧と一致しているか否かを確めるため、以下のように銅の硫化反応の熱力学データに基づいて、硫黄分圧の検定を行なった。

$$2Cu + \frac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons Cu_2S \qquad (2\text{-}8)$$

この反応の標準自由エネルギー変化は、I. Barin and O. Knache 編の "Thermodynamical properties of inorganic substances" から

$$\Delta G^\circ_{1223} = -23.127 \ (\mathrm{Kcal/mol})$$

が算出され、この値から (2-8) の平衡硫黄分圧は

$$\log P_{S_2} = -8.26$$

と計算される。　一方、銅の硫化反応実験から求め

た最低硫黄分圧は、

$$\log P_{S_2} = -8.35$$

であった。

実測した硫黄分圧は熱力学データから計算した値よりも $\log P_{S_2}$ で 0.1 低い値となっているが、この硫黄分圧における混合比が $H_2S/H_2 = 1/1000$ 付近であることを考えると、この混合法において精度よく硫黄分圧が制御されていると言える。

2－2－2　硫黄蒸気直接温度制御法

装置図を Fig. 2-3 に示した。

この制御法は、A部に入れた硫黄から発生する硫黄蒸気を精製したキャリヤーガス（酸素ポンプを用いて脱酸素した窒素，$P_{O_2} < 10^{-13}$ atm）を用いて反応部に送るもので、C部が硫黄蒸気圧制御部分で、この装置内で最も温度の低い部分である。ここで硫黄蒸気は一部凝縮し、C部の温度での飽和蒸気圧となり、反応部Eの硫黄分圧が決定する。また制御し

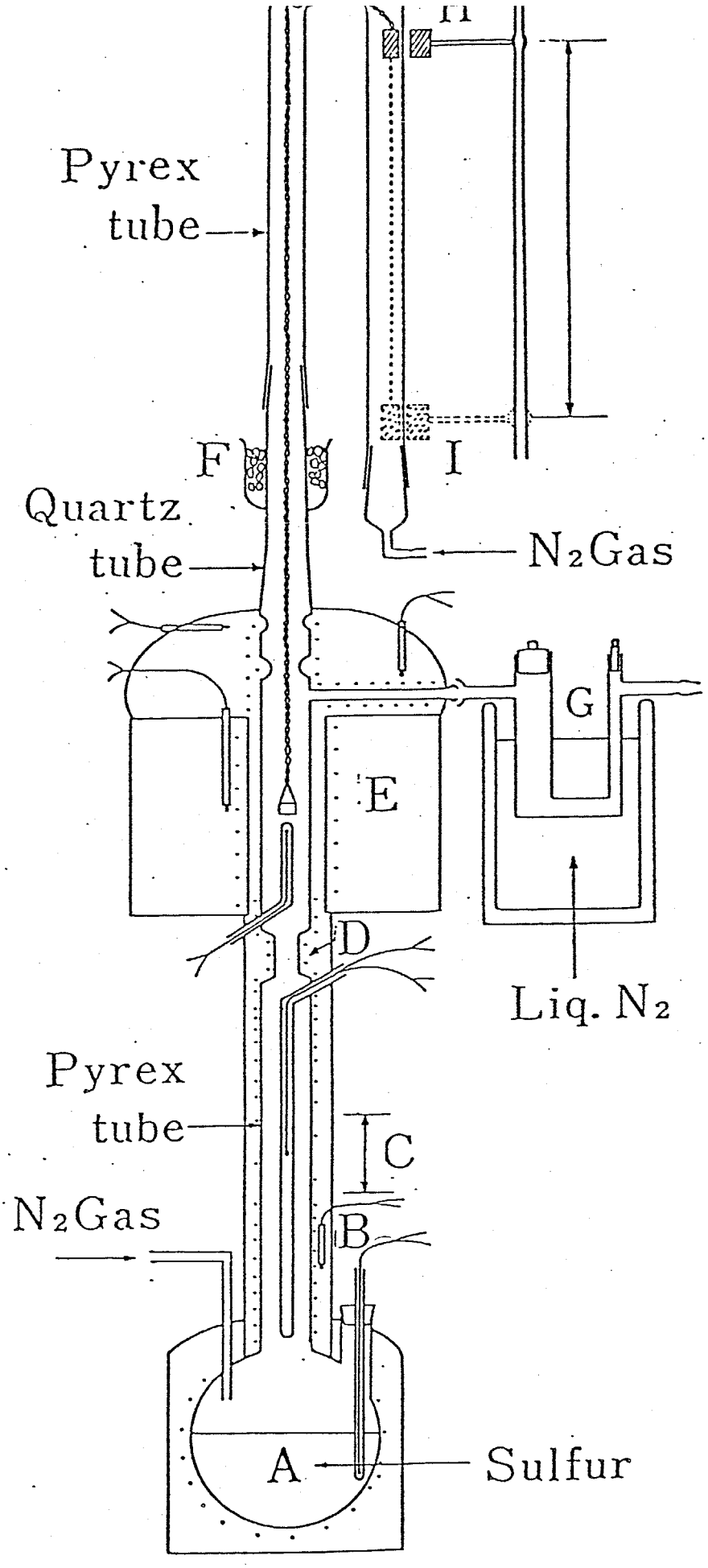


Fig. 2-3 Apparatus for controlling partial pressure of sulfur directly.

ている硫黄分圧を実測できる利点を持つ。　すなわち E 部を通過後系外に排出された硫黄を液体窒素温度に冷却したパイレックス製 U 字管により一定時間捕集し、その重量とキャリヤーガス容積を測定することにより理想気体を仮定した気体法則から硫黄分圧を算出することができる。

ここで蒸気種がすべて S_2 であると仮定すると次式のようになる。

$$\begin{cases} V_S = (w_S / 2\times 32.064)(T/273)\times 22400 \\ V_N = at \\ P_{S_2} = V_S / (V_S + V_N) \end{cases}$$

ただし

V_S : T(K)における硫黄の体積[cc]

V_N : T(K)における窒素の体積[cc]

w_S : t 秒間に回収した硫黄の重量[g]

T : 室温 [K]

a : 窒素ガスの流量 [cc/sec]

P_{S_2} : 硫黄分圧

Fig. 2-4にC部の温度と実測した硫黄分圧との関係を示した。　この硫黄分圧測定の偏差は、$\log P_{S_2}$の値に対して±0.03であり十分再現性の良い値であると考えられ、Fig. 2-4の定常曲線を硫黄分圧曲線として用いた。　なお文献による平衡硫黄分圧と比べ、平均数%高めであるが、殆んど平行した曲線である。

硫黄分圧の算出において硫黄蒸気種はすべてS_2であると仮定したが、実際はS_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8の蒸気種も同時に存在する。　Rao[2-7]ら, Braune[2-8]らの結果を踏まえて硫黄分圧補正が脇原[2-9]らによってなされている。　その硫黄分圧補正曲線をFig. 2-5に示した。

2－3　相平衡

2－3－1　出発物質

相平衡実験用の出発試料として、硫化ニオブとパイライト（FeS_2）とを用いた。　硫化ニオブについてはFig. 2-6に示す手順で市販の五酸化ニオブから合成した。　得られた硫化ニオブに対して粉末X線

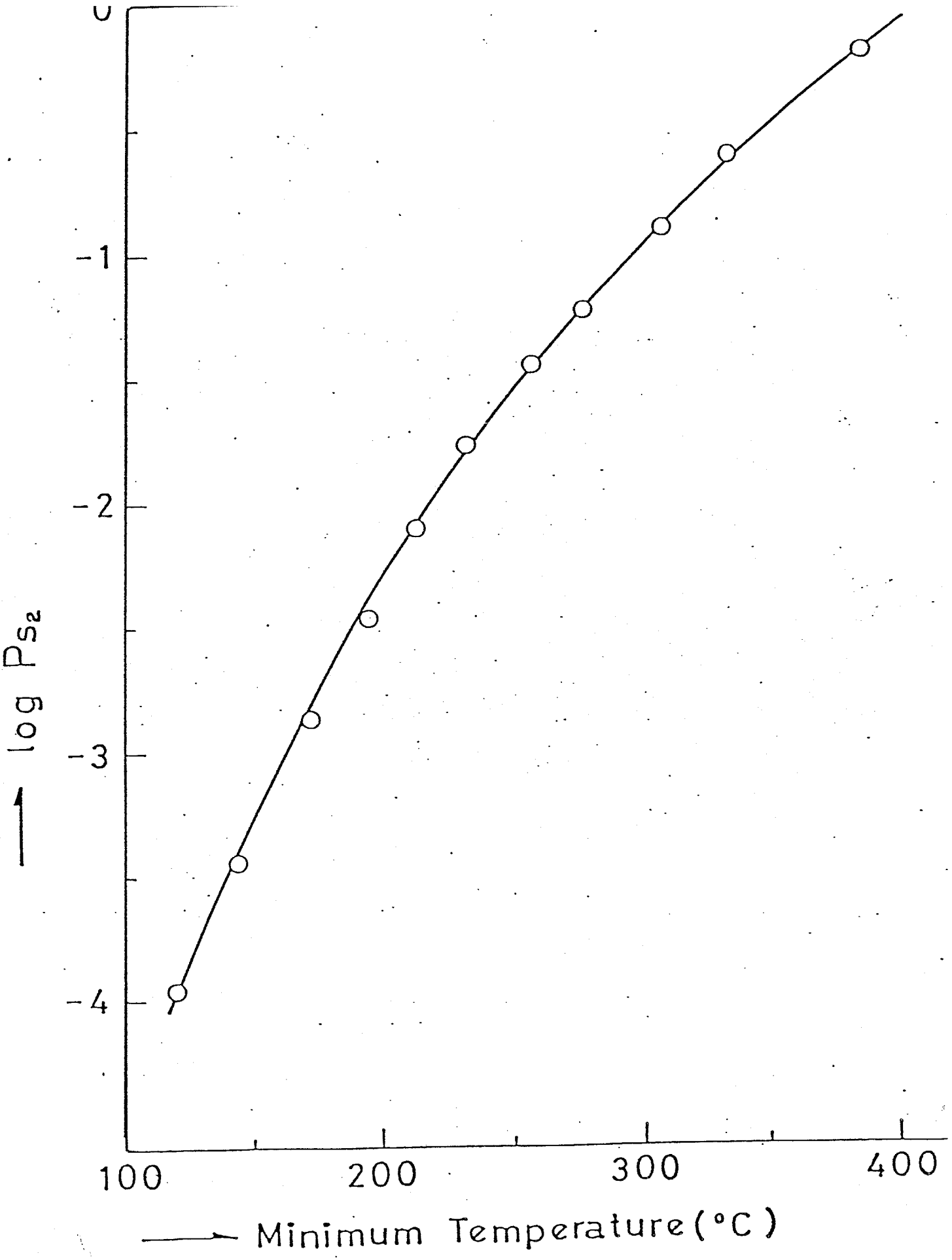


Fig. 2-4 Plot of log Ps_2 against the minimum temperature (the temperature at C part in Fig. 2-3).

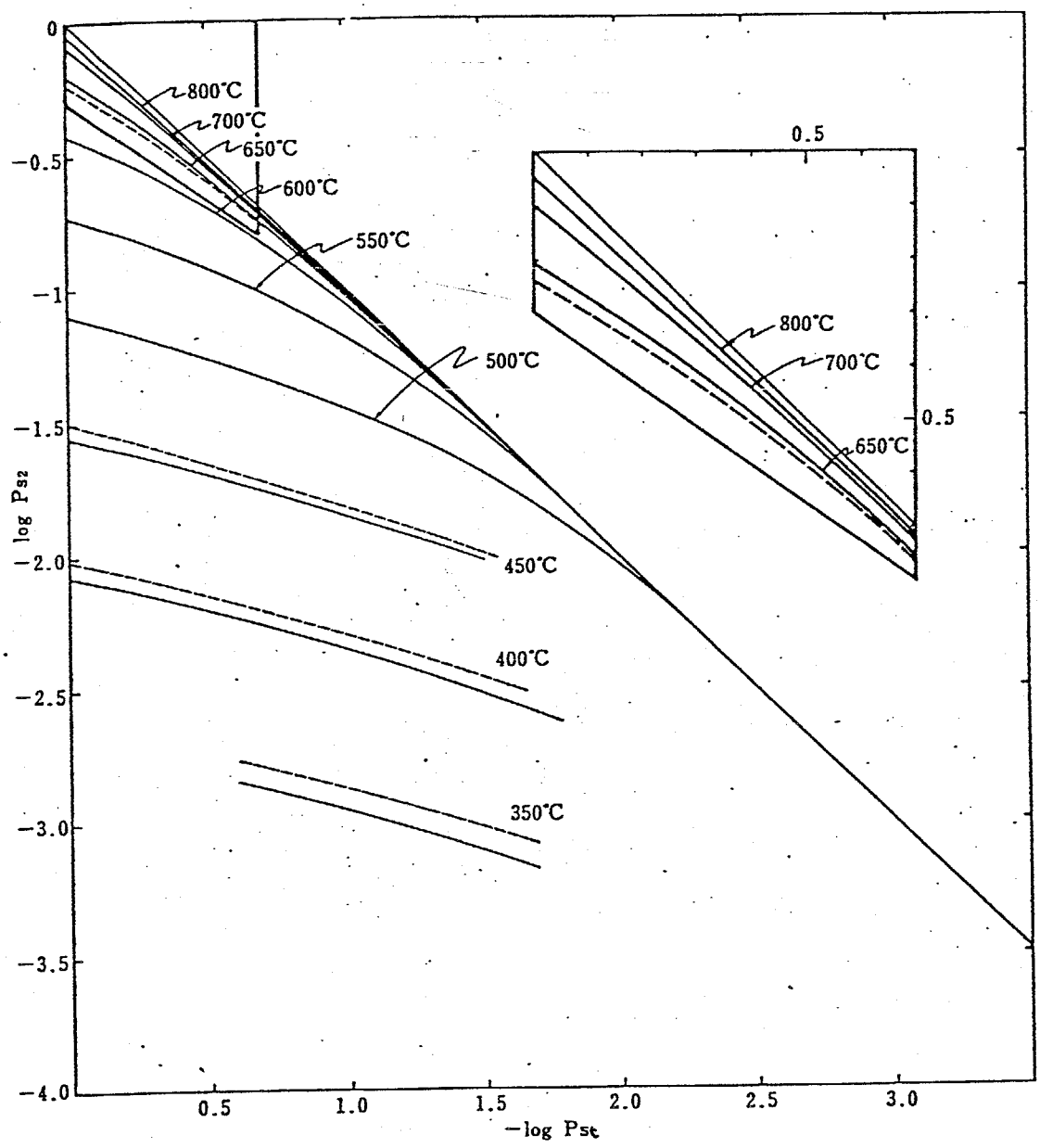


Fig. 2-5 Partial pressure Ps_2 in total sufure pressure Ps_t under one atm.

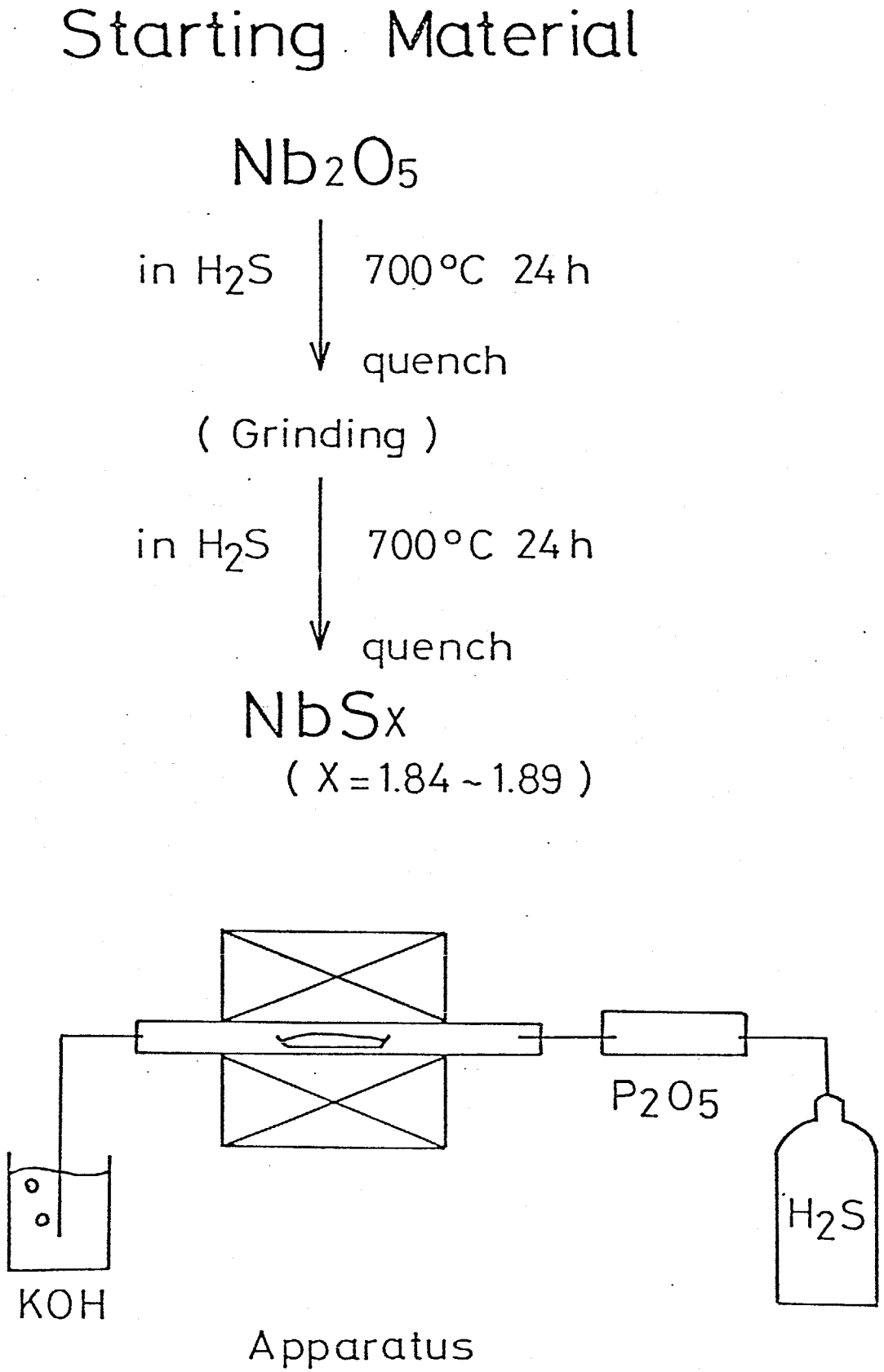


Fig. 2-6 Illustration of process and schematic apparatus used for preparation of niobium sulfide.

回折を行ない、五酸化ニオブの最大ピーク（CuKα $2\theta = 28.5°$）と二酸化ニオブの最大ピーク（CuKα $2\theta = 26.1°$）が現われないことを確認して、これを出発試料合成に使用した。　鉄を含む成分の出発試料合成用として、天然の結晶質パイライト（FeS_2；花岡鉱　99.9％）を用いた。　このパイライトの熱重量分析の結果、誤差範囲内で定比FeS_2であることを確認した。

上記のようにして得た硫化ニオブとパイライトを金属比（Fe/Nb）が1/9, 1/4, 1/2となるようにそれぞれを秤量し、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で良くすりつぶした後、常温で真空乾燥した。　このようにして得た試料について硫化ニオブとパイライトの混合比から計算される硫黄組成を以下に述べる組成分析法により確認し、併せて第3章で述べる方法により原子吸光分析を用いてその金属比（Fe/Nb）の検定を行なった後、相平衡実験の出発試料として用いた。

2－3－2　実験方法

混合法を用いた場合の実験手順を簡単に述べる。2-3-1で得た出発試料を約150mg石英ガラス製の試料皿に入れ、Fig. 2-2 の電気炉下部に吊るす。　系内を窒素（流量約5cc/sec）で約10分間置換する。次に硫化水素及び水素を所定の混合比で流量約5cc/secとして流し、1～3時間フラッシングした後外部磁石を用いて試料皿を電気炉の等温帯反応部に上げ、所定の硫黄分圧下で反応を開始する。　所定の時間反応させた試料は、氷水により約0°Cに冷却した反応管下部に降し急冷する。　5～10分後、系内を再び窒素で置換した後試料を取り出す。　取り出した試料について組成分析、粉末X線回折及びメスバウアー効果測定を行なった。

直接法の場合は、試料を上部から出し入れする他は混合法とほぼ同じ操作を行なった。

2－3－3　組成分析

三成分系化合物においては、その組成分析法確立が重要なテーマとなる。

Fe－Nb－S系の組成分析は、Nb－S系及びFe－V－S系において熱重要分析法を適用したという報告[2-10)][2-11)]を基にして以下のようにして行なった。

得られた急冷試料約100mgを石英製の分析皿に入れ、空気中で700°C，48時間加熱し、最高原子価の酸化物（Fe_2O_3，Nb_2O_5）にまで酸化する。　既知の金属比を用いて酸化の前後の重量変化からその試料の硫黄組成を決定した。　また、得られた酸化物試料について粉末X線回折を行ない、Fe_2O_3，Nb_2O_5及び$FeNbO_4$（Fe_2O_3：Nb_2O_5＝1：1）の混合物であることを確認した。

以下に各金属比における硫黄組成の計算式を示す。

急冷試料を$(Fe_yNb_{1-y})S_{x'}$と表示し、反応前後の試料重量をそれぞれa(g)，b(g)とすると、

$$(Fe_yNb_{1-y})S_{x'} \longrightarrow \frac{y}{2}Fe_2O_3 + \frac{(1-y)}{2}Nb_2O_5$$

a (g) $\qquad\qquad$ b (g)

の関係より以下のようにする。

$$\frac{a}{y\cdot M_{Fe} + (1-y)\cdot M_{Nb} + x'M_S}$$

$$= \frac{b}{y\cdot M_{Fe} + (1-y)\cdot M_{Nb} + \left\{\frac{3}{2}y + \frac{5}{2}(1-y)\right\}\cdot M_O}$$

(ただし

M_i : i の原子量)

この式から x' を求めると

$$x' = \frac{y\cdot M_{Fe} + (1-y)\cdot M_{Nb} + \frac{1}{2}(5-y)\cdot M_O}{M_S} \times \frac{a}{b}$$

$$- \frac{y\cdot M_{Fe} + (1-y)M_{Nb}}{M_S}$$

となる。 これより

$y = 1/10$: $x' = 3.379_5 \times \frac{a}{b} - 2.781_9$

$y = 1/5$: $x' = 3.814_0 \times \frac{a}{b} - 2.666_4$

$y = 1/3$: $x' = 3.593_4 \times \frac{a}{b} - 2.512_3$

$y = 1$: $x' = 2.490_2 \times \frac{a}{b} - 1.741_7$

が導びかれる。　これらの式を用いて試料の組成を計算した。

また，同一試料をそれぞれ72及び96時間加熱しても酸化物の蒸発による重量変化のないことを確認した。

2－3－4　平衡硫黄分圧－組成等温線

本実験は平衡実験であるので、反応試料が実際に平衡に達しているかどうかを確認するために以下のことを実施した。

(i)　一定温度、一定硫黄分圧下で反応時間を変えて実験を行ない（例えば 4，6，8，10 時間）、結果が一致することを確認し．反応の平衡達成時間を決定する。

(ii)　一定温度、一定硫黄分圧下で硫黄組成の異なる出発試料を反応させ、その結果が一致することを確認する。

以上のようにして得られた 850，950，1050°C での

平衡硫黄分圧－組成等温線を Fig. 2-7 に、また Table 2-1 にその実験値をまとめて示した。

Fig. 2-7 において、破線は金属鉄が析出してくる限界分圧を示し、$y = 1/10$（▽印）の場合の一点鎖線は 2S，3S の二相共存領域と、2S 領域の境を示す。また、Fig. 2-7 (a) (b) (c) に Nb－S 系の等温線を実線で示し、Fig. 2-7 (a) (b) には同時に求めた Fe－S 系の等温線を△印で示した。

Fe－S 系では、低硫黄分圧域では硫化物が分解して金属鉄が析出する。この限界分圧は、本実験では 950°C において $\log P_{S_2} = -7.34 \sim -7.40$ であった。文献[2-4]によるとその限界分圧は $\log P_{S_2} = -7.30$ であり、JANAF の "Thermodynamic Table" から計算した値は $\log P_{S_2} = -7.42$ であった。本実験の結果はこれらとよい一致を示している。

この結果と 2-2-1 で述べた Cu－Cu_2S の検定の結果を考え合わせると、本実験では硫黄分圧が正しく制御されていることが確認された。また Fe－S 系の

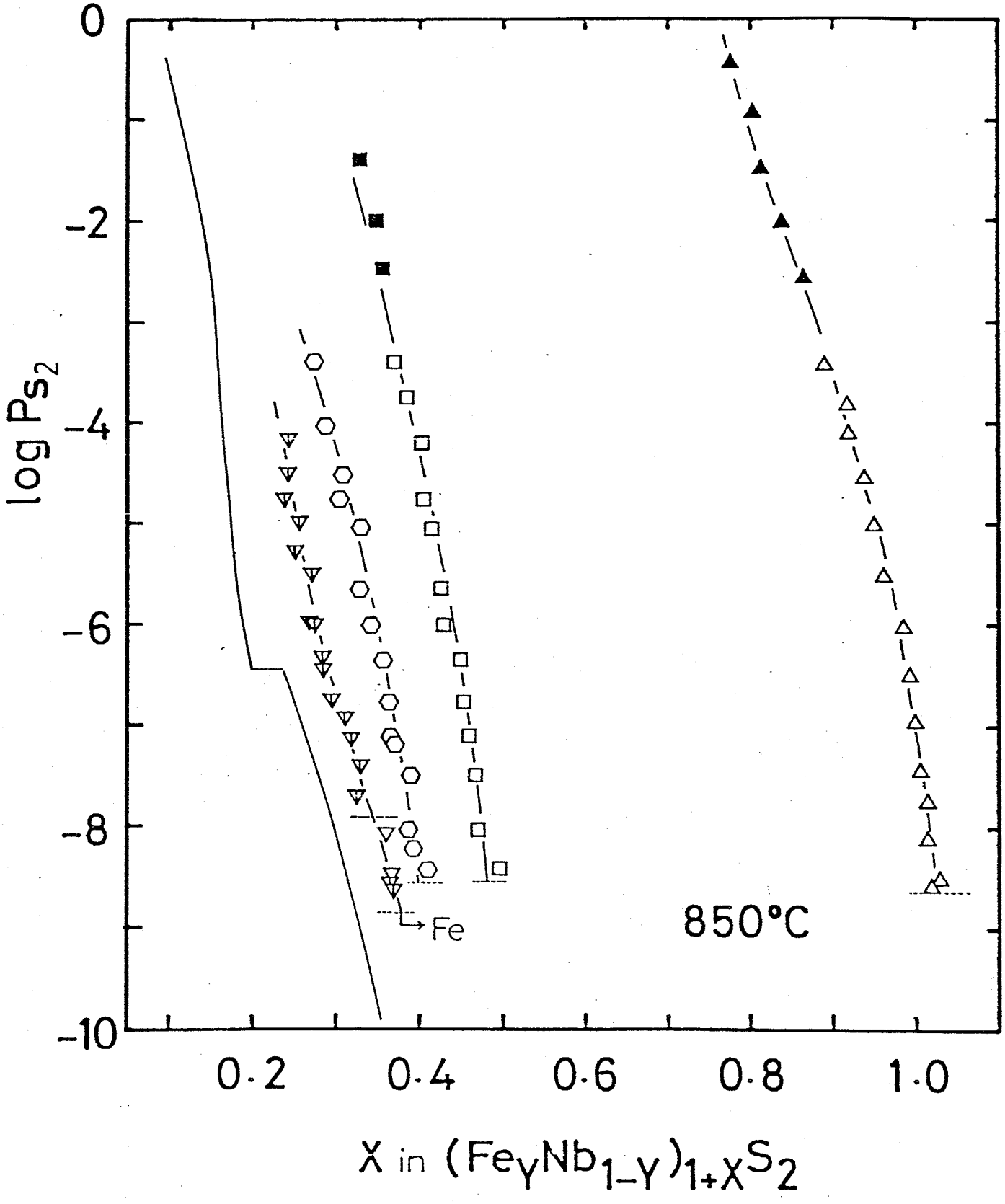


Fig. 2-7(a) Equilibrium sulfur vapor pressure-composition isotherms on the $(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ obtained at 850°C.
solid symbols : the direct sulfur pressure control method
open symbols : H_2S/H_2 gas mixing method
▽ : y=1/10, ⬡ : y=1/5, □ : y=1/3, △ : y=1
Symbols ⩛ mean the mixture of 2s-$Nb_{1+x}S_2$ and 3s-$Nb_{1+x}S_2$.

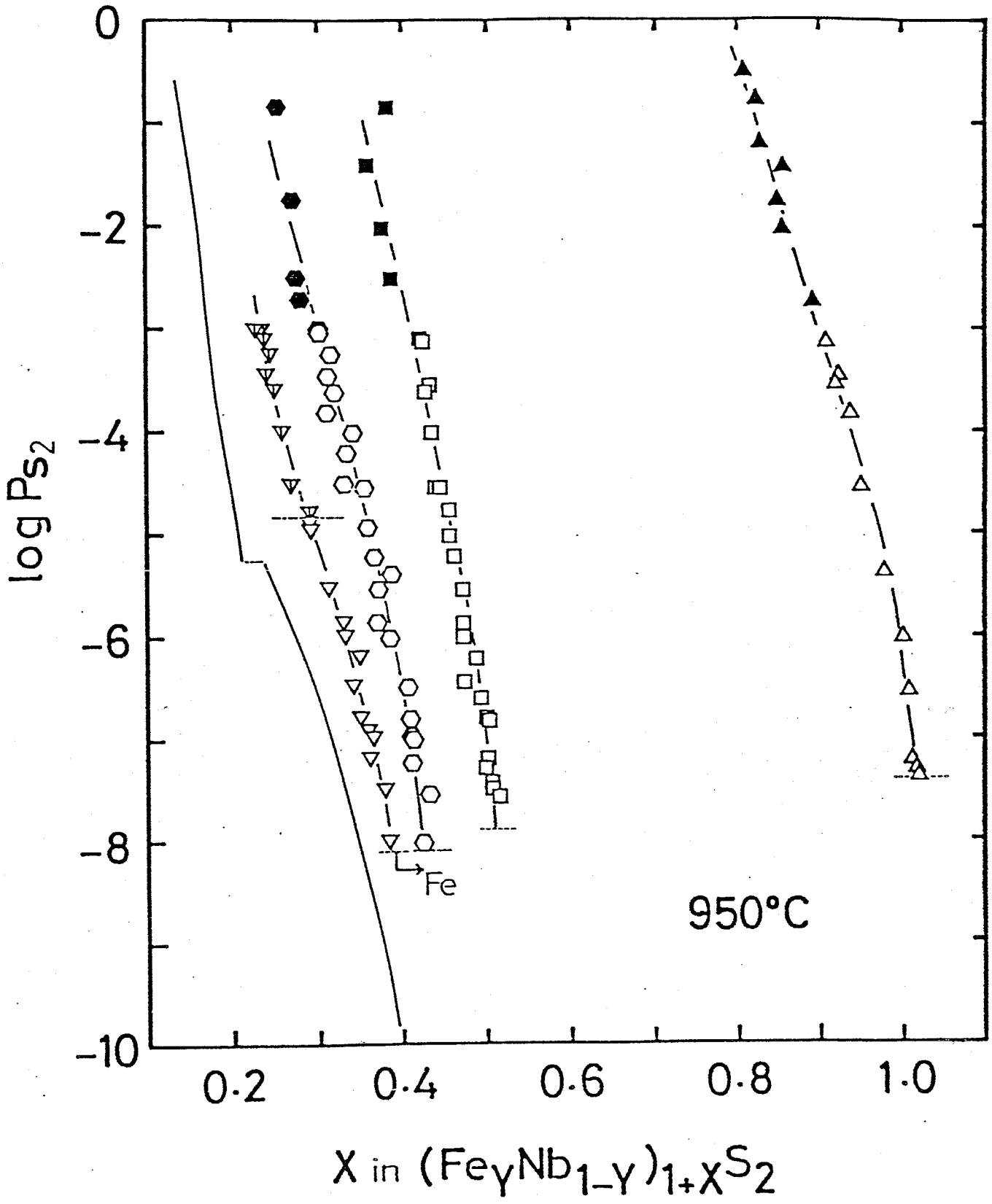


Fig. 2-7(b) At 950°C.
Meaning of symbols is same as in Fig. 2-7(a).

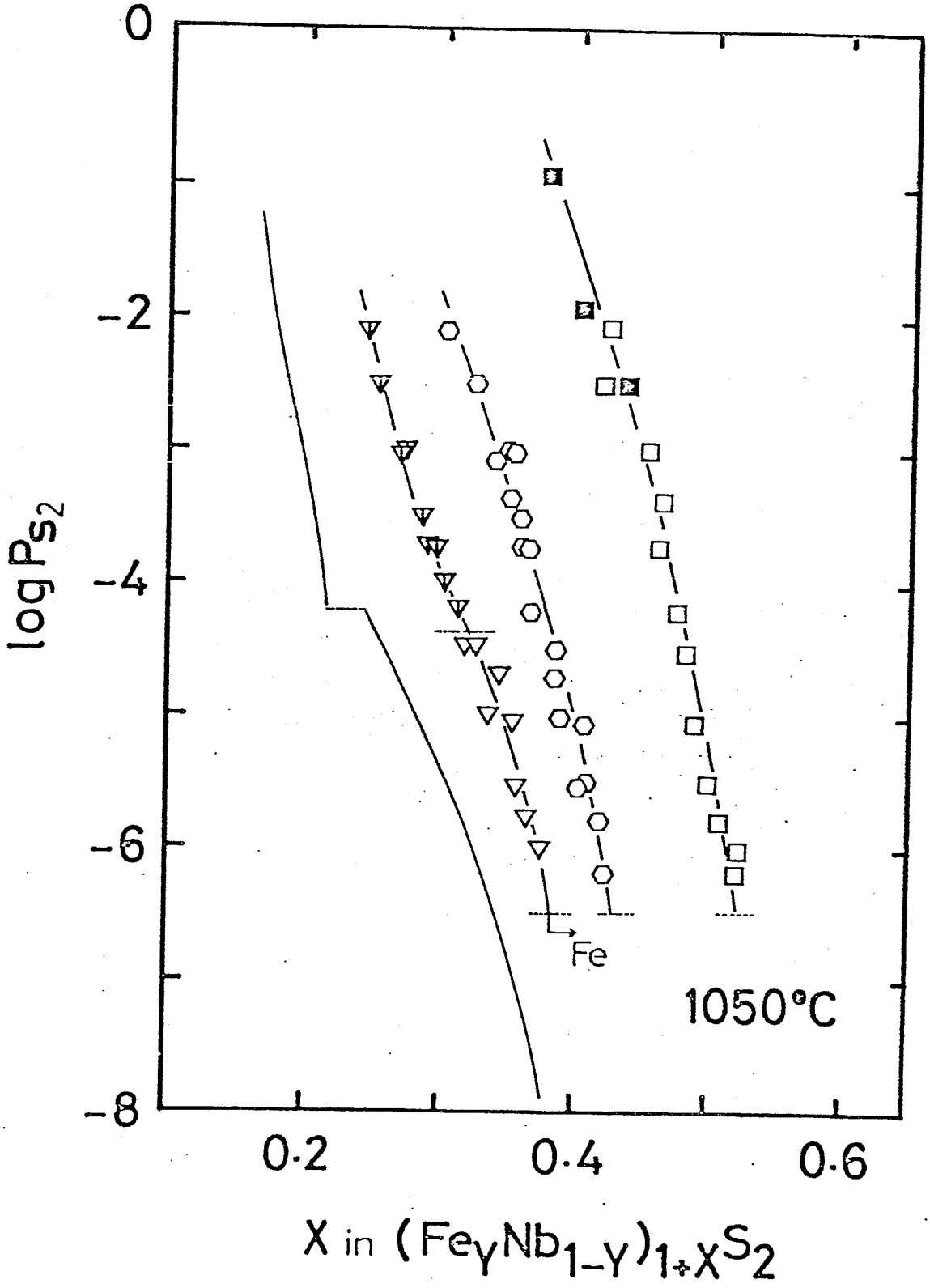


Fig. 2-7(c) At 1050°C.
Meaning of symbols is same as in Fig. 2-7(a).

Table 2-1 Equilibrium data at temperatures,(a) 850°C,(b) 950°C,(c) 1050°C. Symbols † mean the direct sulfur vapor pressure control method. Symbols * mean the mixture of 2S-$Nb_{1+x}S_2$ and 3S-$Nb_{1+x}S_2$ type structures.

(a)

$(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+x}S_2$		$(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+x}S_2$		$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$	
- log Ps_2	X in $M_{1+x}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+x}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+x}S_2$
*4.19	0.244	3.41	0.274	1.41†	0.328
*4.52	0.243	4.02	0.288	2.01†	0.345
*4.76	0.234	4.52	0.307	2.69†	0.356
*4.99	0.255	4.76	0.305	3.41	0.378
*5.29	0.252	5.04	0.329	3.75	0.384
*5.50	0.269	5.64	0.327	4.19	0.402
*5.51	0.271	5.99	0.340	4.76	0.404
*5.99	0.269	6.34	0.358	5.04	0.414
*6.02	0.274	6.75	0.362	5.64	0.426
*6.34	0.283	7.10	0.363	5.99	0.428
*6.48	0.284	7.15	0.371	6.34	0.449
*6.75	0.296	7.48	0.388	6.75	0.452
*6.94	0.310	8.02	0.385	7.10	0.460
*7.15	0.317	8.20	0.392	7.48	0.467
*7.42	0.328	8.40	0.409	8.02	0.471
*7.71	0.323			8.40	0.496
8.09	0.361				
8.48	0.366				
*8.58	0.364				
*8.63	0.367				

Table 2-1 (continued)

(b)

$(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+X}S_2$		$(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+X}S_2$		$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+X}S_2$	
- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$
*3.00	0.234	0.85†	0.252	0.85†	0.382
*3.00	0.232	1.73†	0.270	1.40†	0.358
*3.12	0.237	2.49†	0.274	2.01†	0.376
*3.23	0.243	2.70†	0.277	2.49†	0.388
*3.44	0.241	2.98†	0.300	3.10†	0.423
*3.59	0.248	3.00	0.300	3.11	0.424
*4.00	0.258	3.23	0.314	3.52	0.432
*4.51	0.269	3.44	0.309	3.59	0.427
*4.80	0.290	3.60	0.317	4.00	0.429
4.90	0.291	3.80	0.310	4.51	0.440
4.95	0.292	4.00	0.339	4.51	0.444
5.53	0.311	4.18	0.331	4.70	0.458
5.86	0.330	4.50	0.329	5.00	0.455
6.00	0.332	4.51	0.355	5.19	0.463
6.21	0.345	4.90	0.357	5.53	0.471
6.50	0.341	5.19	0.366	5.86	0.423
6.80	0.350	5.39	0.386	5.99	0.473
6.94	0.362	5.53	0.370	6.20	0.487
7.00	0.364	5.86	0.369	6.43	0.473
7.19	0.358	6.00	0.386	6.60	0.493
7.51	0.378	6.47	0.405	6.79	0.501
8.01	0.383	6.80	0.409	6.80	0.503
		6.94	0.409	7.19	0.500
		7.00	0.411	7.29	0.498
		7.25	0.409	7.42	0.507
		7.51	0.432	7.48	0.509
		8.02	0.422	7.56	0.515

Table 2-1 (continued)

(c)

$(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+X}S_2$		$(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+X}S_2$		$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+X}S_2$	
- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$	- log Ps_2	X in $M_{1+X}S_2$
*2.11	0.242	2.11	0.307	0.93†	0.379
*2.51	0.252	2.51	0.325	1.94†	0.402
*3.00	0.273	3.00	0.350	2.50†	0.419
*3.06	0.270	3.01	0.351	2.11	0.424
*3.51	0.285	3.06	0.340	2.51	0.436
*3.73	0.290	3.37	0.350	3.00	0.451
*3.74	0.296	3.51	0.358	3.37	0.463
*4.00	0.301	3.73	0.360	3.73	0.461
*4.21	0.312	3.74	0.363	4.21	0.474
4.49	0.327	4.21	0.366	4.51	0.483
4.51	0.318	4.49	0.385	5.05	0.489
4.70	0.343	4.70	0.384	5.50	0.499
5.01	0.335	5.01	0.389	5.78	0.508
5.05	0.353	5.05	0.407	6.00	0.523
5.54	0.357	5.50	0.408	6.19	0.521
5.78	0.364	5.54	0.403		
6.00	0.374	5.78	0.419		
		6.19	0.424		

等温線も文献[2-4]とよい一致を示したことから、組成分析法も正しいことが確認された。

以上のことから本研究で作成した等温線は信頼度の高いものであることを確信した。

ここで、$y = 1/10$ の場合は、Fig.2-7で▽印により示したように2S, 3Sの二相共存領域が観測された。850°Cでは実験領域のほぼ全域（$\log P_{S_2} = -4 \sim -9$）に渡っており、950°Cでは $\log P_{S_2} > -4.80$ で、1050°Cでは $\log P_{S_2} > -4.40$ の硫黄分圧範囲において観測された。急冷部を事前に十分冷却し、試料皿を管壁と接触させるなど、急冷効果を高めても同様の結果しか得られなかった。

Gibbsの相律に基づいてこの二相共存領域の等温線の挙動について検討してみよう。Gibbsの相律の表現式は熱力学の教科書に従い

$$F = C + 2 - P$$

である。ここで、Cは成分の数、Pは平衡に存在する相の数、Fは系の自由度を表わす。Fe-Nb-S

系の相平衡では、C＝3、固相としては二相が共存する場合には気相の硫黄を考慮に入れてP＝3となり、その結果F＝2となる。　従ってたとえ温度を一定に保ったとしても自由度としては1つ残り、硫黄分圧は一定とはならず組成と共に変化することが判かる。　このため三成分系の場合の二相共存領域は、二成分系の二相共存が示す平衡硫黄分圧－組成等温線上での典型的な平坦部を示さない。　三相共存のときにはじめてF=1となり、温度一定の場合には硫黄分圧は或る定った値しかとりえず、平衡硫黄分圧－組成等温線上に平坦部が出現するはずである。

Nb－S系において、急冷速度が遅い場合には850℃以上の温度で、2S領域において試料に3Sが混在することが報告されている。[2-12)]　この試料の粉末高温X線回折の結果から、高温では2Sよりも3Sの方が安定であることが示唆された。

このことを解明するため、二相共存試料について粉末高温X線回折実験を行ない、その結果を第4章

に示す。

また、$y = 1/5, 1/3$ の場合は、すべての温度及び硫黄分圧において2S単相領域であり、3Sの単相は得られなかった。

Fig. 2-8 に今回の実験で得たFe-Nb-S系の三角ダイヤグラムを示す。

2-4 硫黄の部分モルエンタルピー

2-3で作成した平衡硫黄分圧-組成等温線を、部分モルエンタルピーの算出に便利なように金属比別で $(Fe_yNb_{1-y})S_x$ の表記に改めたものをFig. 2-9に示す。

Geffken[2-13]らによると、硫黄の活量 a_S は

$$a_S = \left(\frac{P_{S_n}}{P^\circ_{S_n}}\right)^{1/n} \quad (n = 2 \sim 8) \qquad (2\text{-}9)$$

で表わされる。本実験条件においては、高温かつ硫黄分圧がそれほど高くないので、硫黄の蒸気種は S_2 だけと考えられる。また $S_2(g)$ は1atmの圧力において理想気体であると考えられる[2-14]。よって硫黄

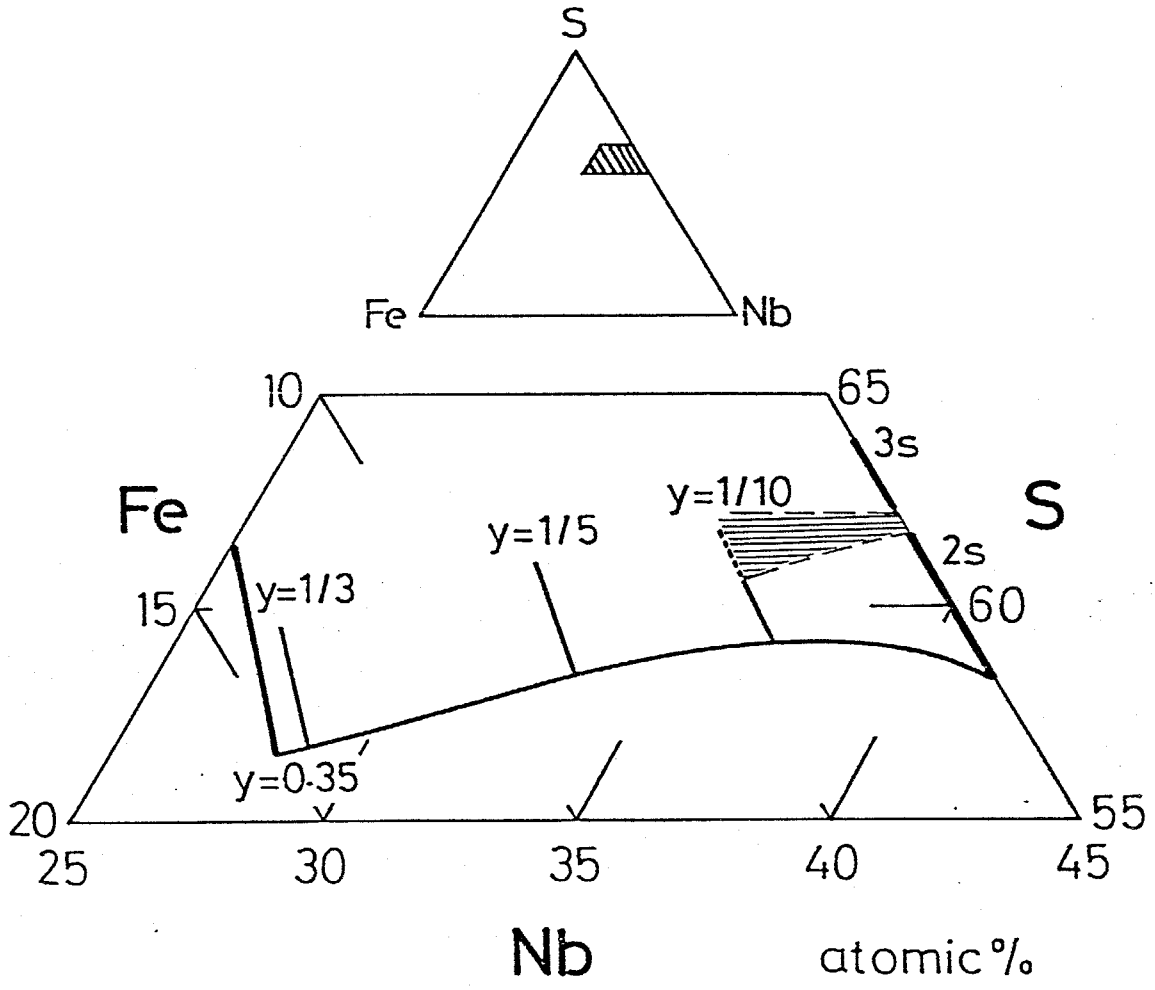


Fig 2-8 A tentative phase diagram of the sulfur-rich portion of $(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ system at 950 °C, --- : y = 1/10, a mixture of 2S- and 3S-type phase; ▤: the tentative two-phase region.

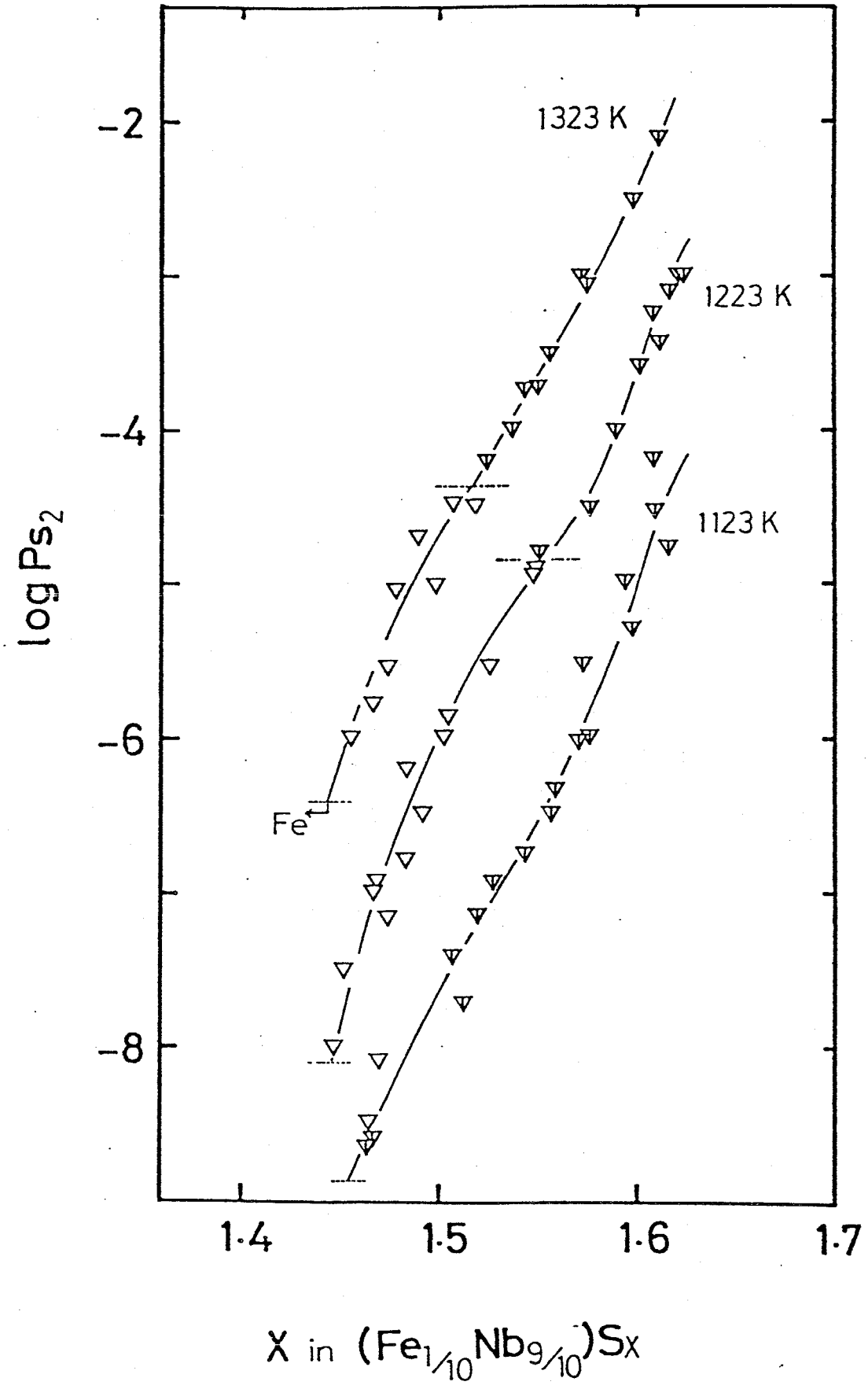


Fig. 2-9 (a) Eqilibrium sulfur pressure - composition isoterms on the $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+x}S_2$.

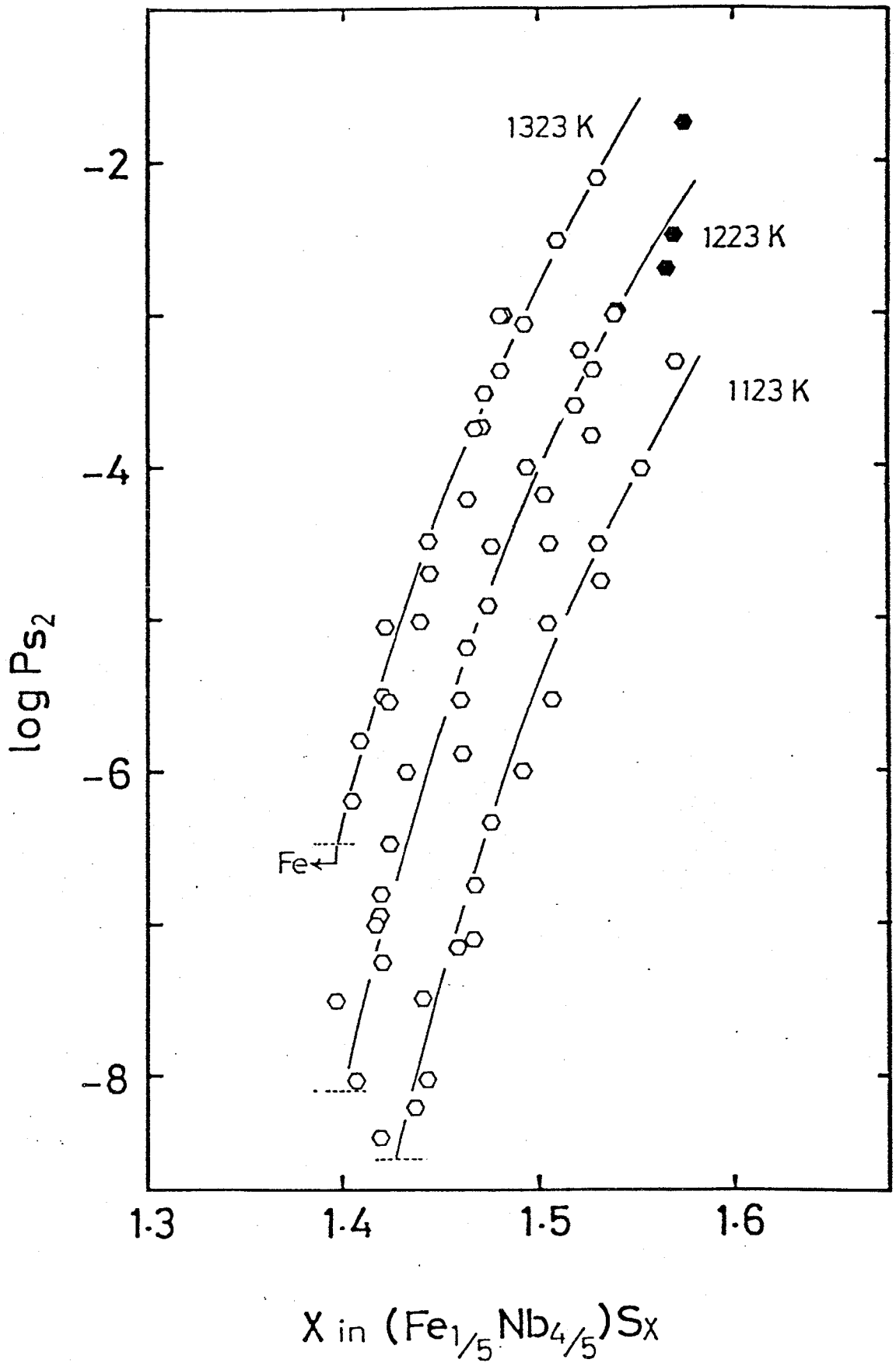


Fig. 2-9 (b) For $(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+x}S_2$.

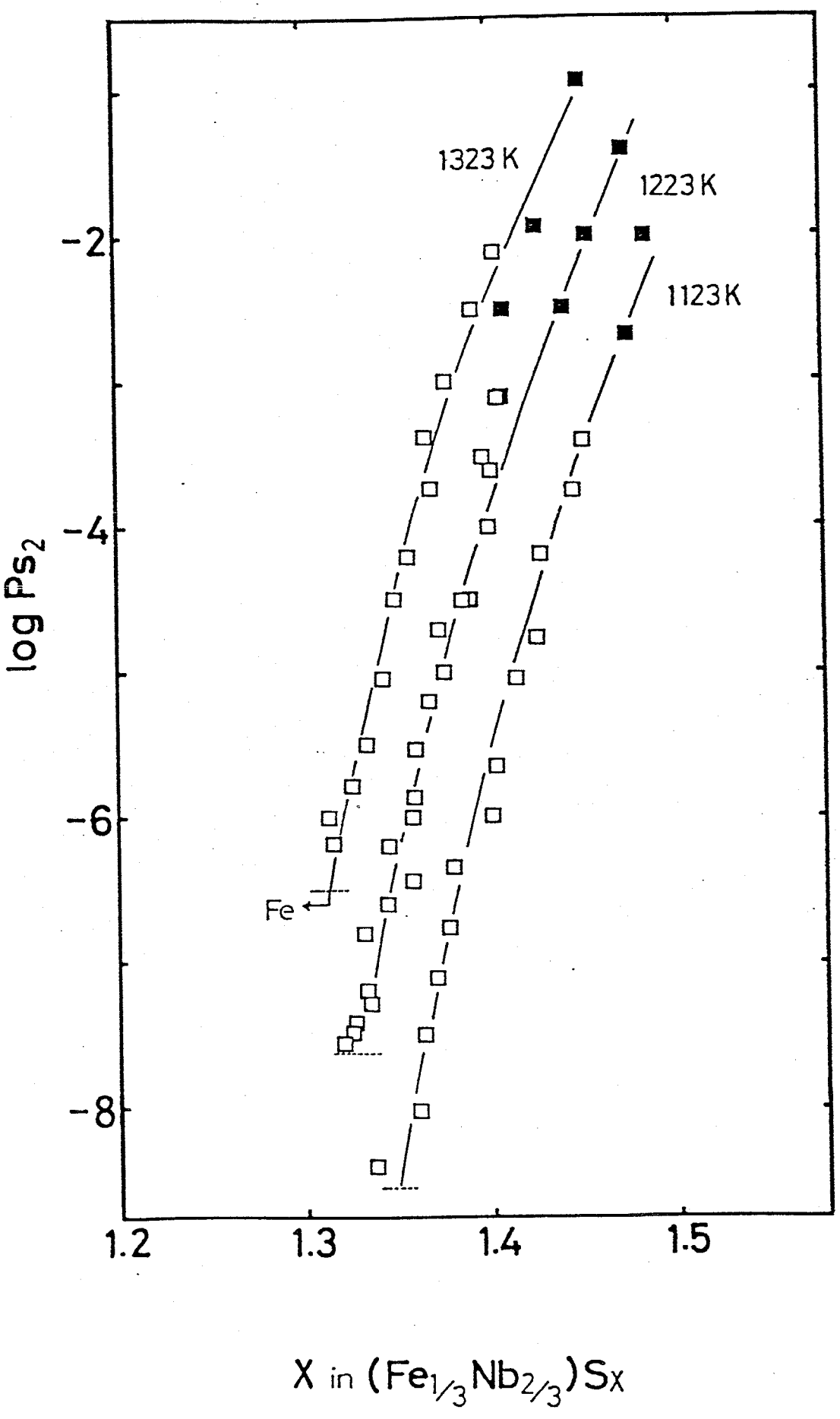


Fig. 2-9 (c) For $(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$.

の活量は以下のように表わされる。

$$\log a_S = \frac{1}{2}\log P_{S_2} \qquad (2\text{-}10)$$

ここで Gibbs - Helmholtz 式

$$\Delta H = -T^2\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]$$

から硫黄の部分モルエンタルピー $\Delta\bar{H}_S$ は

$$\Delta\bar{H}_S = -RT^2\left[\frac{\partial \ln a_S}{\partial T}\right]$$

$$= -4.575\cdot T^2\left[\frac{\partial \log a_S}{\partial T}\right] \qquad (2\text{-}11)$$

ここで $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}dT$ の関係式を用いると (2-11) 式は

$$\Delta\bar{H}_S = 4.575\left[\frac{\partial \log a_S}{\partial (1/T)}\right] \qquad (2\text{-}12)$$

となる。

(2-12) 式より $\log a_S$ vs. $(1/T)$ の直線の傾きから $\Delta\bar{H}_S$ を求めることができる。 $y=1/10$ の場合には前述のように 2S と 3S が共存しており、Fig. 2-9 (a) から判かるように、(2S+3S) の領域 (▽ 印) と 2S 単相領域 (▽ 印) で曲線の傾向が異る (一点鎖線で分けられている)。 しかも 850°C においては全域で二相共存

であるため、$y=1/10$ の場合には 950°C 及び 1050°C の 2S 単相領域（▽印）だけを用いて計算を行なった。

その結果を Fig. 2-10 に示した。　実験を行なった組成範囲でそれぞれよい直線性を示している。　このことは、この温度範囲で Gibbs-Helmholtz 式が $\log a_s$ と $(1/T)$ の関係に適用できることを示している。

Table 2-3 に $\log a_s$ と直線の傾きから最小二乗法により求めた $\Delta\bar{H}_s$ の値を併せて示した。

Fig. 2-11 に $\Delta\bar{H}_s$ の鉄の含有量別、硫黄濃度依存性を示した。　この図から、硫黄組成を一定にした場合には、鉄の含有量 (y) が高くなるにつれて $\Delta\bar{H}_s$ は増大し、鉄の含有量 (y) を一定とした場合には、硫黄組成が高くなるに従い $\Delta\bar{H}_s$ は増大することがわかる。

Table 2-2 Equilibrium data for evaluation of log a_S.

(a)

1123 K		1223 K		1323 K	
- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx
*4.19	1.608	*3.00	1.621	*2.11	1.611
*4.52	1.609	*3.00	1.624	*2.51	1.598
*4.76	1.616	*3.12	1.617	*3.00	1.572
*4.99	1.594	*3.23	1.608	*3.06	1.575
*5.29	1.597	*3.44	1.612	*3.51	1.556
*5.50	1.576	*3.59	1.602	*3.73	1.550
*5.51	1.573	*4.00	1.590	*3.74	1.543
*5.99	1.576	*4.51	1.576	*4.00	1.537
*6.02	1.570	*4.80	1.551	*4.21	1.524
*6.34	1.559	4.90	1.549	4.49	1.507
*6.48	1.558	4.95	1.548	4.51	1.518
*6.75	1.543	5.53	1.526	4.70	1.489
*6.94	1.527	5.86	1.504	5.01	1.498
*7.15	1.519	6.00	1.502	5.05	1.478
*7.42	1.506	6.21	1.483	5.54	1.474
*7.71	1.512	6.50	1.491	5.78	1.466
8.09	1.469	6.80	1.482	6.00	1.455
8.48	1.464	6.94	1.468		
*8.58	1.466	7.00	1.466		
*8.63	1.463	7.19	1.473		
		7.51	1.451		
		8.01	1.446		

(b)

1123 K		1223 K		1323 K	
- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx
3.41	1.570	0.85†	1.598	2.11	1.530
4.02	1.553	1.73†	1.575	2.51	1.510
4.52	1.530	2.49†	1.570	3.00	1.482
4.76	1.532	2.70†	1.566	3.01	1.480
5.04	1.505	2.98†	1.539	3.06	1.493
5.64	1.507	3.00	1.539	3.37	1.481
5.99	1.492	3.23	1.522	3.51	1.473
6.34	1.476	3.44	1.528	3.73	1.471
6.75	1.468	3.60	1.519	3.74	1.467
7.10	1.467	3.80	1.527	4.21	1.464
7.15	1.459	4.00	1.494	4.49	1.444
7.48	1.441	4.18	1.503	4.70	1.445
8.02	1.444	4.50	1.505	5.01	1.440
8.20	1.437	4.51	1.476	5.05	1.422
8.40	1.419	4.90	1.474	5.50	1.421
		5.19	1.464	5.54	1.426
		5.53	1.460	5.78	1.409
		5.86	1.461	6.19	1.405
		6.00	1.443		
		6.47	1.424		
		6.80	1.419		
		6.94	1.419		
		7.00	1.417		
		7.25	1.420		
		7.51	1.397		
		8.02	1.407		

Table 2-2 (continued)

(c)

1123 k		1223 K		1323 K	
- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx	- log Ps_2	X in MSx
1.41†	1.506	1.40	1.473	0.93†	1.450
2.01†	1.485	2.01	1.454	1.94†	1.427
2.69†	1.475	2.49	1.441	2.50†	1.409
3.41	1.451	3.10	1.406	2.11	1.405
3.75	1.445	3.11	1.405	2.51	1.393
4.19	1.427	3.52	1.397	3.00	1.378
4.76	1.425	3.59	1.402	3.37	1.367
5.04	1.414	4.00	1.400	3.73	1.369
5.64	1.403	4.51	1.389	4.21	1.357
5.99	1.401	4.51	1.385	4.51	1.349
6.34	1.380	4.70	1.372	5.05	1.343
6.75	1.377	5.00	1.375	5.50	1.334
7.10	1.370	5.19	1.367	5.78	1.326
7.48	1.363	5.53	1.360	6.00	1.313
8.02	1.360	5.86	1.358	6.19	1.315
8.40	1.337	5.99	1.358		
		6.20	1.345		
		6.43	1.358		
		6.60	1.340		
		6.79	1.332		
		6.80	1.331		
		7.19	1.333		
		7.29	1.335		
		7.42	1.327		
		7.48	1.325		
		7.56	1.320		

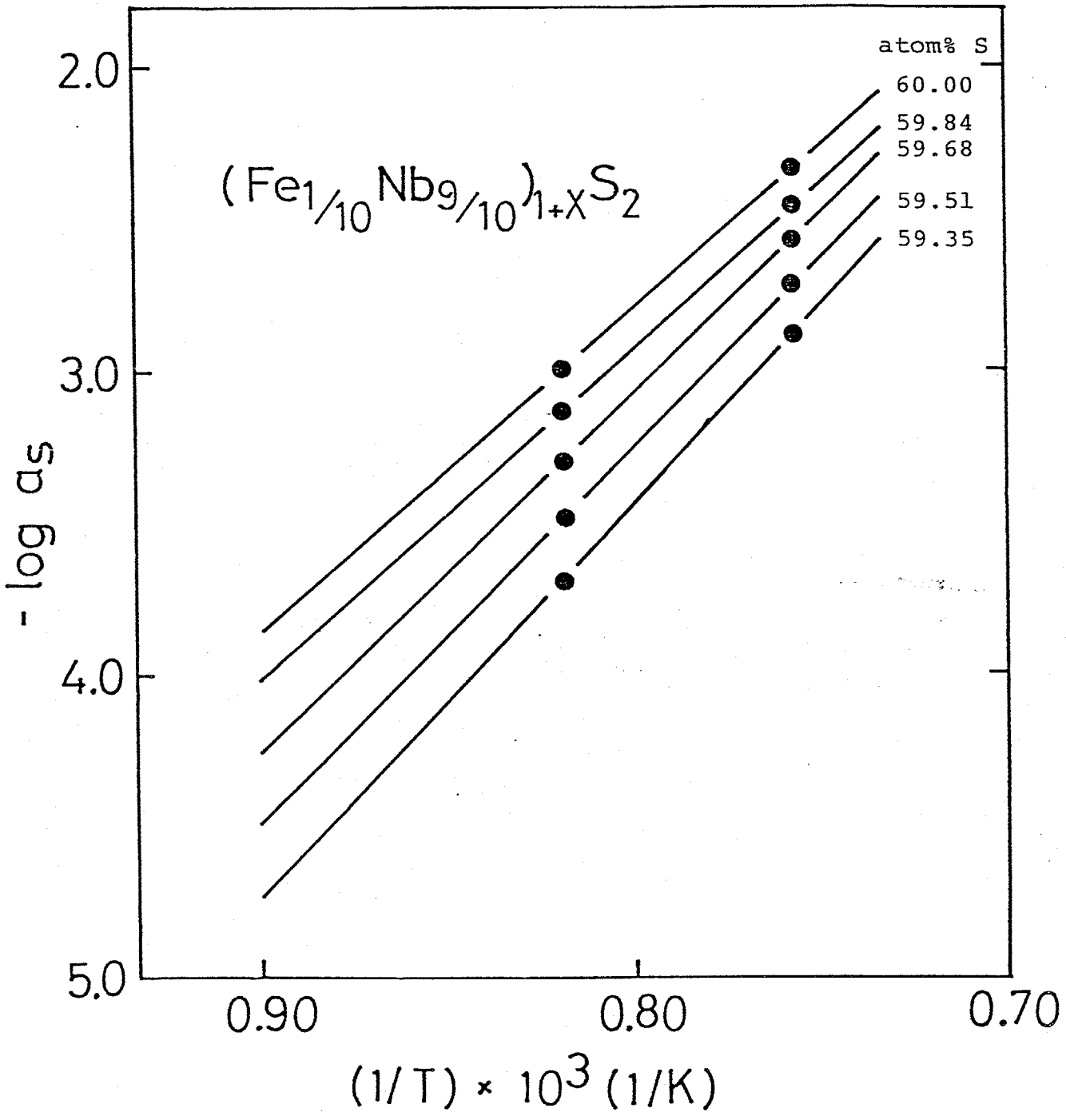


Fig. 2-10 (a) Relation of log a_s vs. 1/T, for $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+x}S_2$.

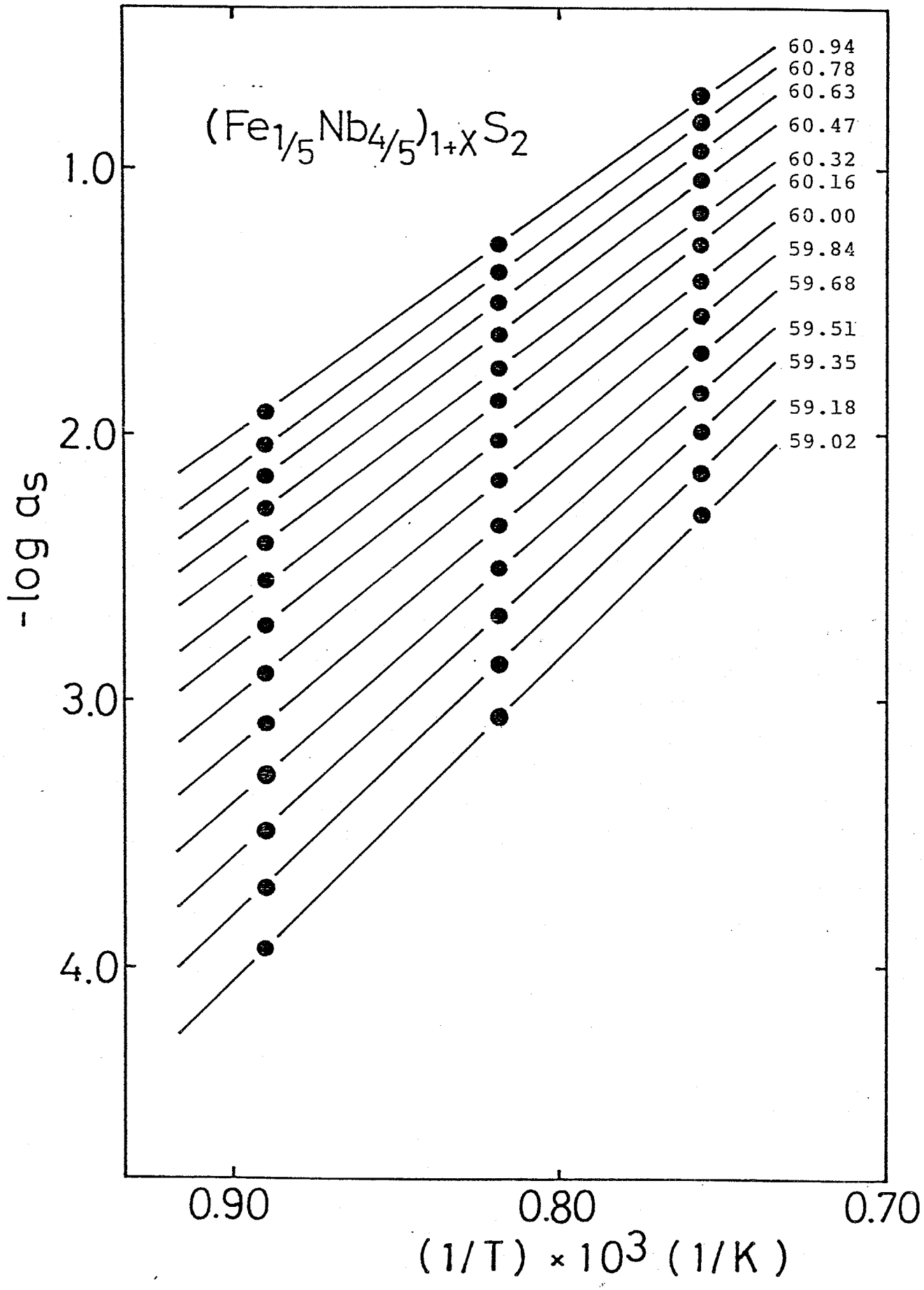


Fig. 2-10 (b) For $(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+x}S_2$.

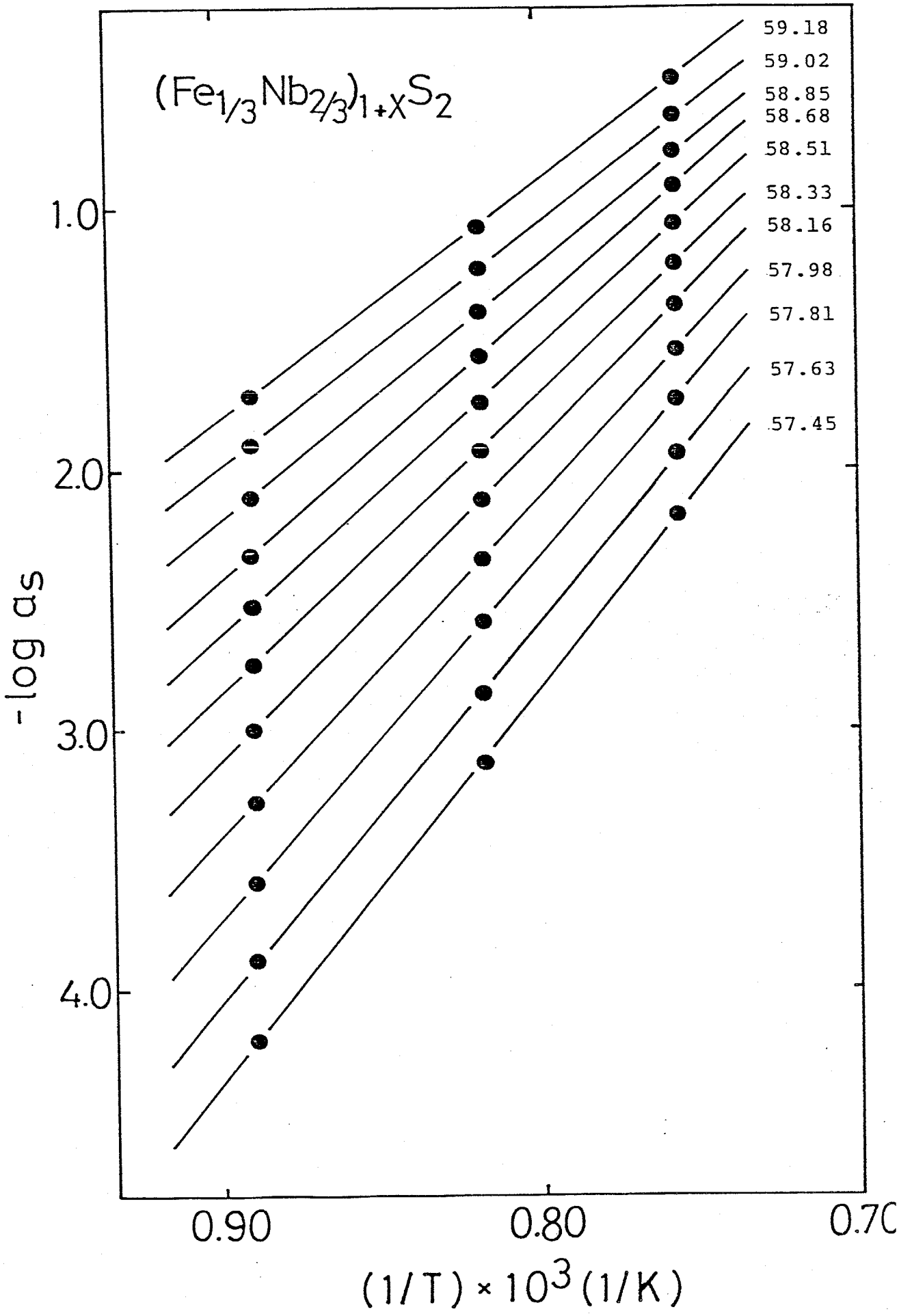


Fig. 2-10 (c) For $(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$.

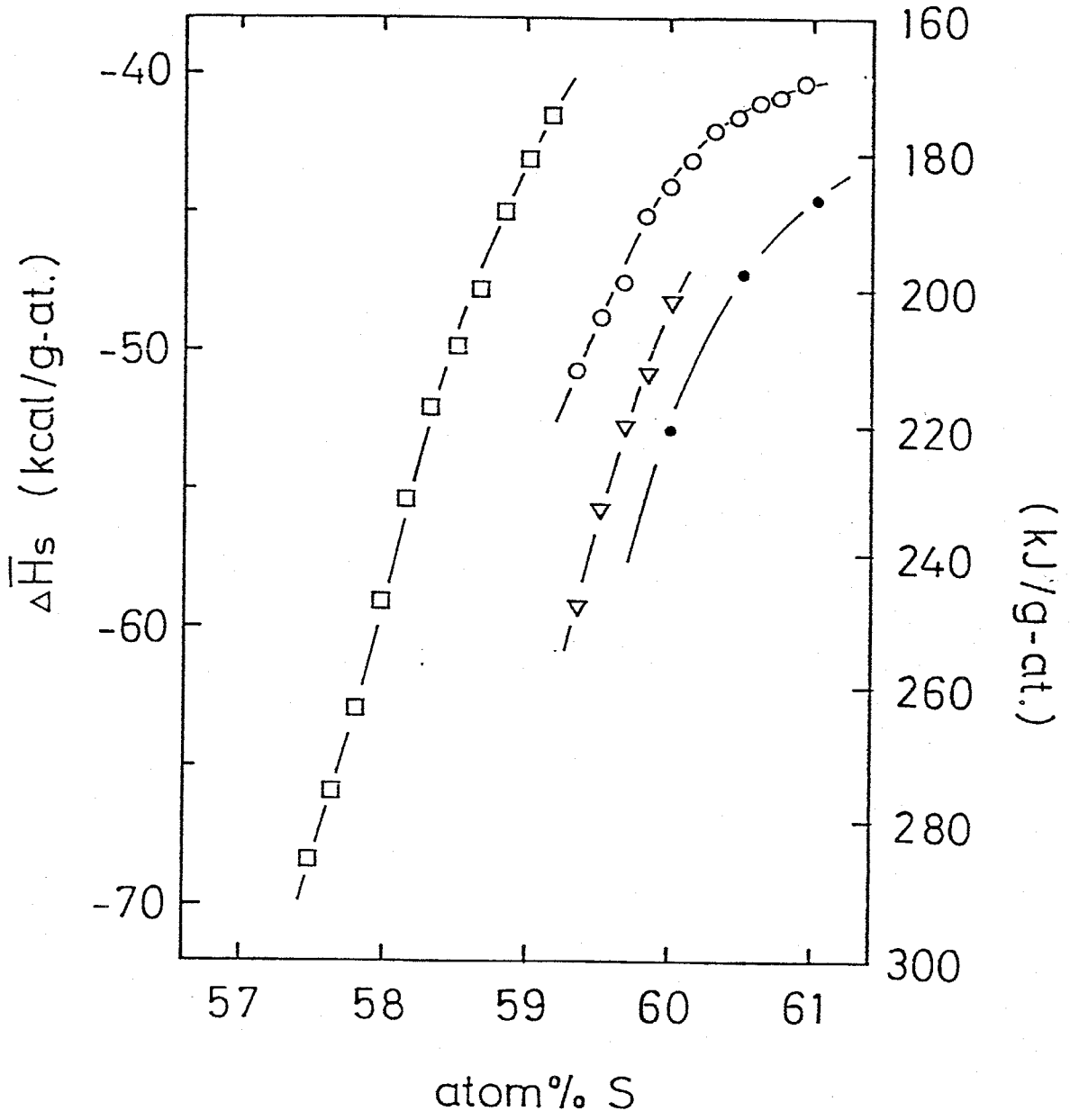


Fig. 2-11 Partial molar enthalpies $\bar{H}_s$ as a function of sulfur content for the compounds in the Fe-Nb-S system, ▽ : y = 1/10, ○: y = 1/5, □: y = 1/3, ● : y = 0 (the Nb-S system was calculated from ref. 2-10).

Table 2-3 Activities and $\Delta\bar{H}_s$ as a function of atomic% S.

$(Fe_{1/10}Nb_{9/10})Sx$

atom% S	-log a_s			$\Delta\bar{H}s$ (Kcal/g-at.)
	1123 K	1223 K	1323 K	
60.00		2.99	2.33	- 48.4
59.84		3.13	2.44	- 50.7
59.68		3.29	2.57	- 52.7
59.51		3.48	2.72	- 55.8
59.35		3.69	2.88	- 59.3

$(Fe_{1/5}Nb_{4/5})Sx$

atom% S	-log a_s			$\Delta\bar{H}s$ (Kcal/g-at.)
	1123 K	1223 K	1323 K	
60.94	1.91	1.28	0.72	- 40.3
60.78	2.02	1.39	0.82	- 40.8
60.63	2.14	1.50	0.93	- 41.0
60.47	2.26	1.62	1.04	- 41.5
60.32	2.40	1.75	1.16	- 42.1
60.16	2.55	1.90	1.28	- 43.1
60.00	2.72	2.04	1.42	- 44.1
59.84	2.90	2.18	1.55	- 45.9
59.68	3.09	2.34	1.69	- 47.5
59.51	3.28	2.50	1.84	- 48.8
59.35	3.49	2.68	1.99	- 50.7
59.18	3.70	2.86	2.14	- 53.0
59.02	3.93	3.06	2.30	- 55.0

$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})Sx$

atom% S	-log a_s			$\Delta\bar{H}s$ (Kcal/g-at.)
	1123 K	1223 K	1323 K	
59.18	1.72	1.07	0.50	- 41.5
59.02	1.91	1.24	0.64	- 43.1
58.85	2.11	1.40	0.78	- 45.1
58.68	2.32	1.57	0.91	- 47.7
58.51	2.53	1.75	1.06	- 49.8
58.33	2.75	1.93	1.21	- 52.0
58.16	3.00	2.12	1.37	- 55.4
57.98	3.28	2.35	1.54	- 59.0
57.81	3.59	2.59	1.73	- 62.9
57.63	3.89	2.86	1.94	- 65.9
57.45	4.20	3.13	2.18	- 68.3

References

2- 1) M. Wakihara, T. Uchida and M. Taniguchi, Mater. Res. Bull., 11, 973 (1976)

2- 2) J. Rouxel, A. Le Blanc and A. Royer, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 2019 (1971)

2- 3) F. Kadijk and F. Jellinek, J. Less-Common Metals, 19, 421 (1969)

2- 4) W. Burgmann, G. Urvain and M. G. Frohberg, Mem. Sci. Rev. Met., 65, 567 (1968)

2- 5) 川田ら，科学技術庁無機材質研究所報告 第12号，複合バナジウム硫化物に関する研究，p9 (1977)

2- 6) A. Muan, Trans. Met. Soc. AIME., 203, 965 (1955)

2- 7) H. Rau, T. R. N. Kutty and J. R. F. Guedes De Carralho, J. Chem. Thermodynamics, 5, 833 (1973)

2- 8) H. Braune, S. Peter and V. Neveling, Z. Natur., 6A, 32 (1977)

2- 9) M. Wakihara, J. Nii, T. Uchida and M. Taniguchi, Chem. Lett., 621 (1977)

2-10) K. Tatsuki, M. Wakihara and M. Taniguchi, J. Less-Common Metals, 68, 183 (1979)

2-11) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1368 (1971)

2-12) 田附幸一，修士論文 (1979)

2-13) R. M. Geffken, K. L. Komavex and E. M. Miller, J. Solid State Chem., 4, 153 (1972)

2-14) C. N. R. Rao and K. P. R. Pisharody, Prog. in Solid State Chem., 10, 2071 (1965)

第3章　化学輸送法によるFe-Nb-S系化合物の単結晶育成

3-1　緒言

ある化合物の電気伝導度等の物性測定を行なう場合、多結晶体を用いるとその粒子の形状や粒界等の影響により、その化合物の真の物性値を得ることは困難となる。　そのため諸物性測定の際には単結晶試料を用いなければならない。　その単結晶を育成生長させる方法としては、以下のようなものが広く用いられている。

(i)　温度による溶解度差を利用した溶液中からの析出法（再結晶法）

(ii)　融解状態からの成長法（チョクラルスキー法）

(iii)　化合物を構成する単体元素を用いた溶融塩法

(iv)　化学輸送法

本研究のFe－Nb－S系では、この系の化合物を溶かす適当な溶媒がなく、また高温においては非常に酸化されやすいため(i),(ii),(iii)の方法を用いることはできなかった。そのため化学輸送法を用いて単結晶の育成を試みた。この化学輸送法は、フロー法と封管法とに大別されるが、本研究では実験操作の簡便な後者、封管法を採用した。

次に育成した単結晶試料の成分組成であるが、本研究のFe－Nb－S系化合物を含めて遷移金属硫化物の多くは、広い不定比領域を有するため化学輸送法を用いて単結晶を育成した場合には、出発試料の組成と育成した単結晶の組成は異なっている。そのため単結晶育成には組成制御が大きな問題となる。V－S系においては、高温側と低温側にすでに報告した平衡硫黄分圧－組成等温線[3-1]を適用して育成する単結晶の組成を制御した[3-2]。その結果をFig. 3-1に示した。同様に等温線を用いた例に、Ti－S系[3-3]、V－Se系が挙げられる。

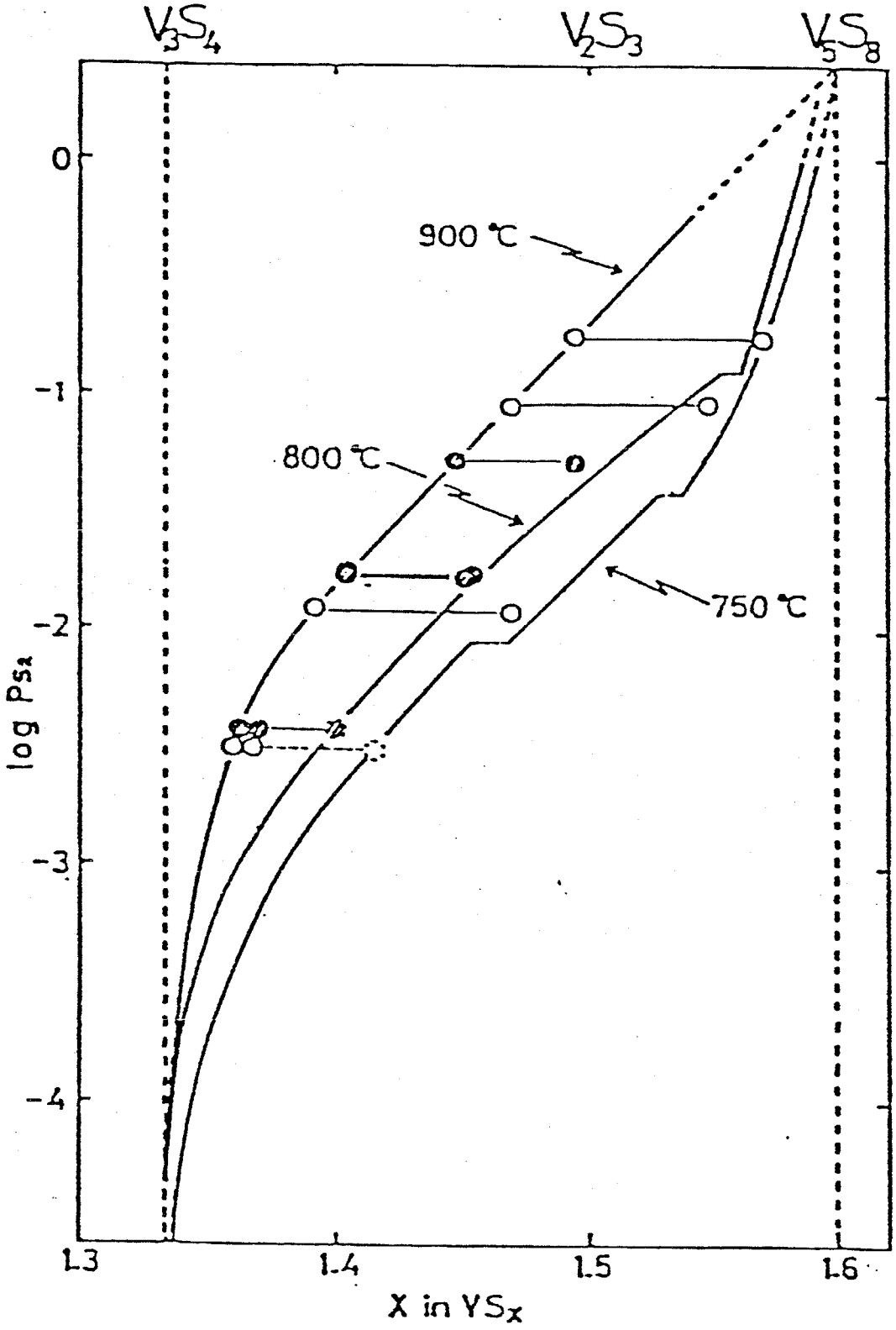


Fig. 3-1 Plot of composition of vanadium sulfides vs. partial pressure of sulfur using isotherms between 900°C and lower temperature. The tie lines mean the ralation of each composition on the iso-sulfur pressure between residual material and growth single crystal, ○-○ : 900°-750°C, ⊘- ⊘ : 900°-800°C.

本研究においても第2章で得た等温線[3-5]を用いて組成制御を試みた。出発試料として第2章で述べた $Fe/Nb = 1/2$ の金属比を有する試料を用いた。その結果を Fig. 3-2 に示した。この図は育成した単結晶試料中の鉄濃度は出発試料中の濃度より低いことを示しており、また単結晶と高温側に未反応のまま残った粉末試料中の鉄濃度も異っていた。そのため V－S 系の場合と同様に、等温線を用いて組成制御することはできないと考えられる。

また、育成した単結晶試料を 3-3 で述べる方法を用いて組成分析を行なったところ、Fe_xNbS_2 で表わされる定比 $Nb/S = 1/2$ の結晶が得られたことが判った。

そこで出発試料中の鉄及びニオブの組成を変化させて輸送実験を行ない、その組成制御について検討した。

以下において試料組成については、$Fe_xNb_yS_2$ の表示法を用い、出発試料、育成した単結晶試料、

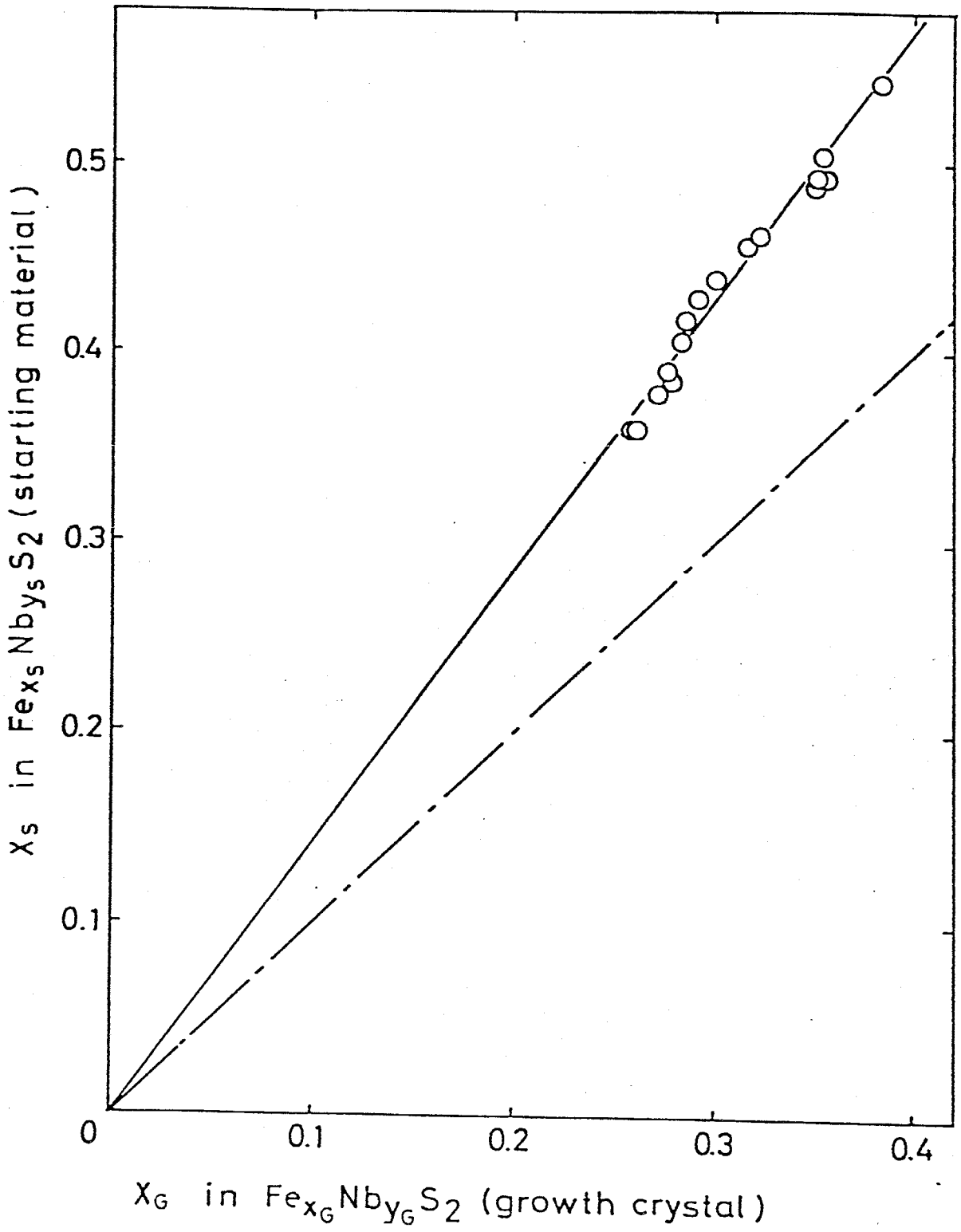


Fig. 3-2 Relation between iron composition of starting material and those of growth single crystal. ($X_S / Y_S = 1/2$)

高温側に未反応のまま残った試料をそれぞれ区別するために、添字として S, G, R をそれぞれ用いることとする。 例えば、$Fe_{x_S}Nb_{y_S}S_2$ と記述した化合物は出発試料であることを示し、x_q は単結晶試料中の鉄濃度を表わすと規約する。

3－2　実験方法

3－2－1　出発試料の調製

出発試料の調製には以下の2種類の方法を用いた。

(i) 硫化ニオブとパイライト（FeS_2）又はピロタイト（$Fe_{1-x}S_2$）を所定の比に混合する。（第2章参照）　硫化物法と呼ぶ。

(ii) 金属ニオブ（添川理化学(株)製，純度 99.9%，-325 メッシュ）、金属鉄（添川理化学(株)製、純度 99.98%，－5ミクロン）、単体硫黄（氷山薬品工業(株)製、試薬特級）を $Nb/S = 1/2$ に固定して（$y_S = 1$）鉄濃度を変えて調製した試料を真空封印し、400℃、12時間、さらに 900℃

で24時間反応させる。　単体法と呼ぶ。

硫化物法及び単体法により調製したすべての試料について、3-3で述べる方法を用いてその混合組成の検定を行なった。　硫化物法の場合には、すべて混合組成と分析値とはよい一致を示した。

しかし、単体法の場合には、鉄濃度(x_s)が低い試料については、反応後封印管を氷水を用いて急冷した際に管壁に硫黄が析出していた。さらに48時間反応させても硫黄が残存しており、その分析結果は$Nb/S = 1.90 \sim 1.96$であり、定比試料$Nb/S = 1/2$は得られなかった。　この結果は、Nb－S系において定比NbS_2は合成できないという文献[3-6]と一致する。また、後述する単結晶試料の結果を考え合わせると、NbS_2構造は第3成分である鉄がある程度ファンデルワールスギャップ中にインターカレイトすることにより安定化するものと考えられる。

ここでFig. 4-1で示したNb－S系の構造において、完全に金属で満たされた層をm.f.l (metal filled

layer）と呼び、ファンデルワールスギャップ中の金属により部分的に満たされた層のことをp.f.l（partially fulled layer）と呼ぶことにする。

3－2－2　実験操作

本実験は自作した分割巻き電気炉を用いて行なった。　温度勾配は第2章の等温線作成時に用いた温度から、高温側を950°C、低温側を850°Cとして選んだ。　輸送は高温側から低温側へ行なわれた。石英封管は内径14mm、長さは180～200mmのものを用いた。　電気炉の温度勾配と石英封管の位置関係をFig.3-3に示した。　図中に高温側試料位置の温度範囲を示し、低温側には単結晶の析出温度範囲を示した。

輸送剤としてはヨウ素を用いた。　反応管中のヨウ素濃度については、出発試料の組成及び重量を一定とし、5，10，20 mg/cm³の各ヨウ素濃度で化学輸送を行なったところ、ヨウ素濃度が低いほどFe-Nb-S系

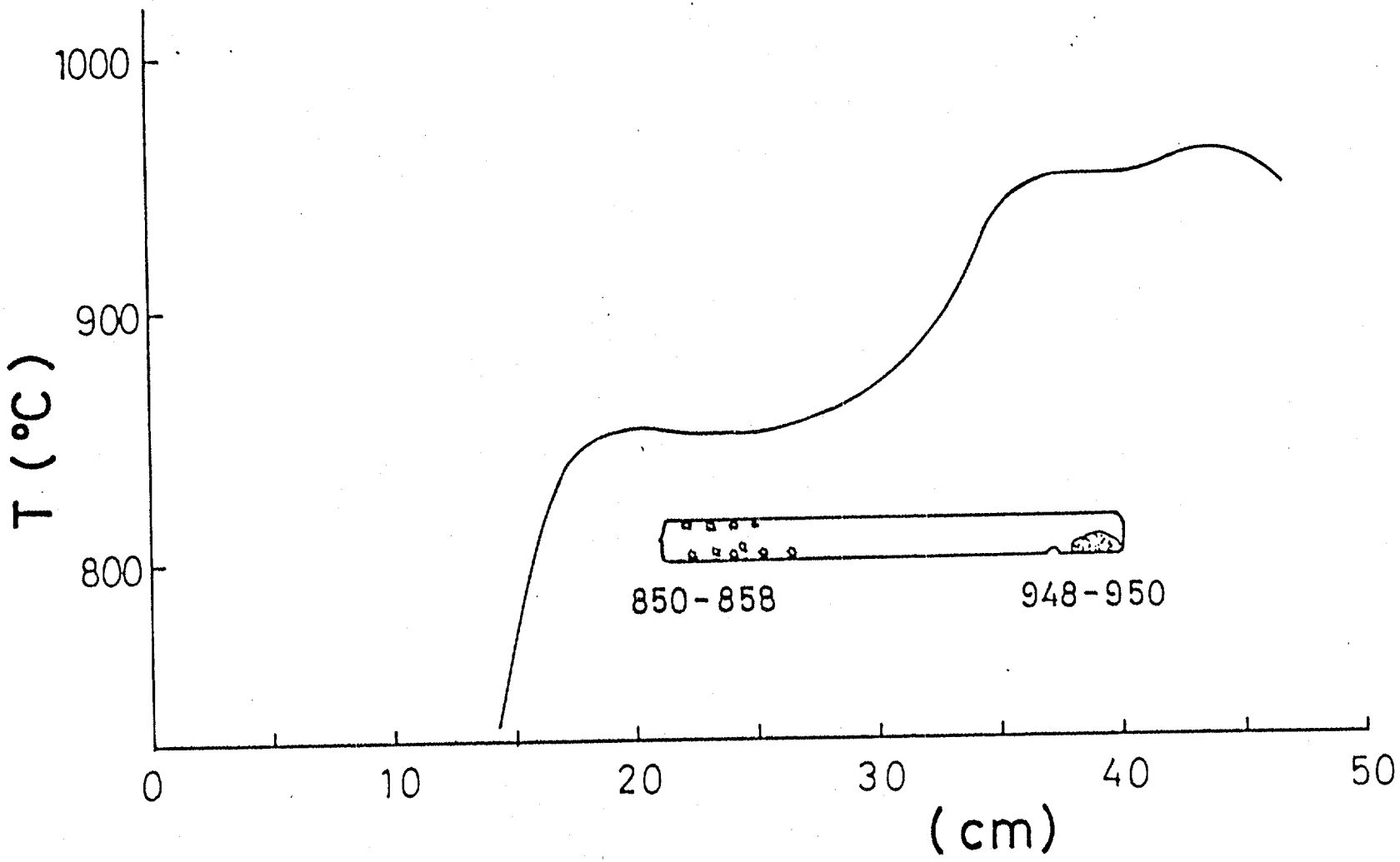


Fig. 3-3 Schematic figures for temperature gradient and position of quartz tube.

化合物単結晶と共に析出するFe－S系化合物の量が多く、単結晶試料も小さいものしか得られなかった。この結果及び白井の報告[3-7]に基づき、ヨウ素量は20 mg/cm³とし、出発試料の量については1.2～1.3 g、反応時間は48～60時間とした。

これらの実験条件の基に、以下の実験手順により種々の金属比を有する出発試料を用いて、Fe-Nb-S系化合物の単結晶育成を行なった。

まず石英反応管内に所定量の出発試料とヨウ素を入れる。　ヨウ素の気化を防ぐため反応管を氷水を用いて冷却しながら管内を脱気した後、管を封じる。このとき出発試料は、反応管の一端のみに位置するように長いロートを用いて入れた。

次にこの試料を封じた反応管の出発試料のある方の端を高温部等温帯に置く（Fig. 3-3）。　温度の偏差は、24時間の連続測定により±2 ℃以内であった。

所定の反応時間経過後、反応管を電気炉から引き出し、室温で放置し反応を停止させた。　育成した

単結晶試料と高温側に未反応のまま残った粉末試料は、3-3で述べる方法で組成分析を行なった。

3－3　単結晶試料の組成分析

空気中で室温まで冷却し開管して取り出した試料から、輸送剤として入れたヨウ素を除去するためにFig. 3-4の装置を用いた。　まず育成した単結晶試料と高温側に未反応のまま残った粉末試料をそれぞれ入れたパイレックス製容器を、一端を閉じたパイレックス管の底に置き、真空系に接合し脱気する。その後電気炉を用いて試料を加熱してヨウ素を昇華させ除去する。　昇華したヨウ素は氷と$CaCl_2 \cdot 6H_2O$により約－30℃に冷却したトラップ部で固化回収した。　昇華温度は、試料をDTA，TG分析し、酸化反応が約400℃から始まることを確かめ、約300℃とした（Fig. 3-5）。

Fig. 3-6に示したフローチャートに基づいて、ヨウ素を除去した試料の組成分析を行なった。

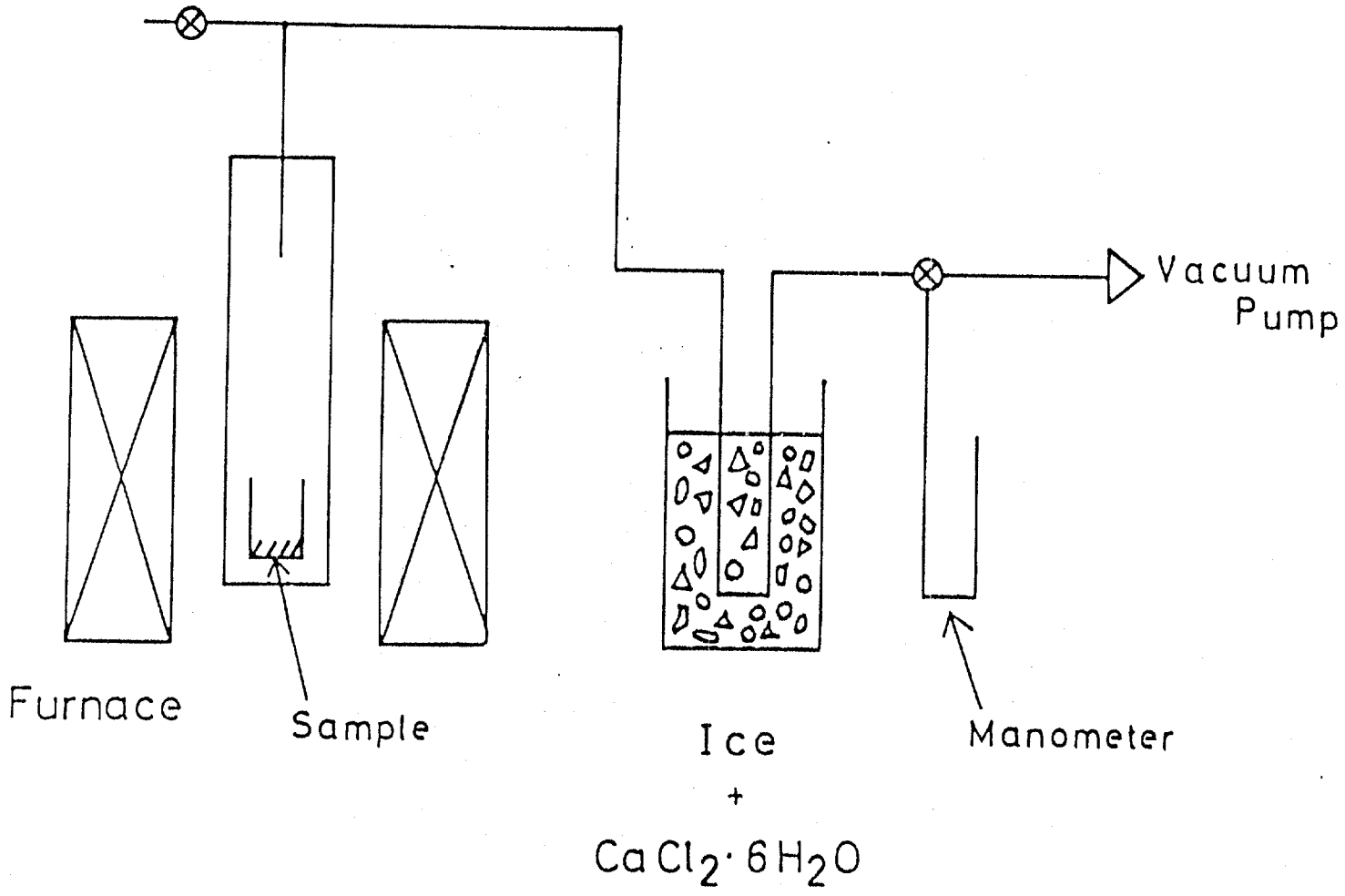


Fig. 3-4 Schematic apparatus used for removal of the iodine from growth crystal and residual material.

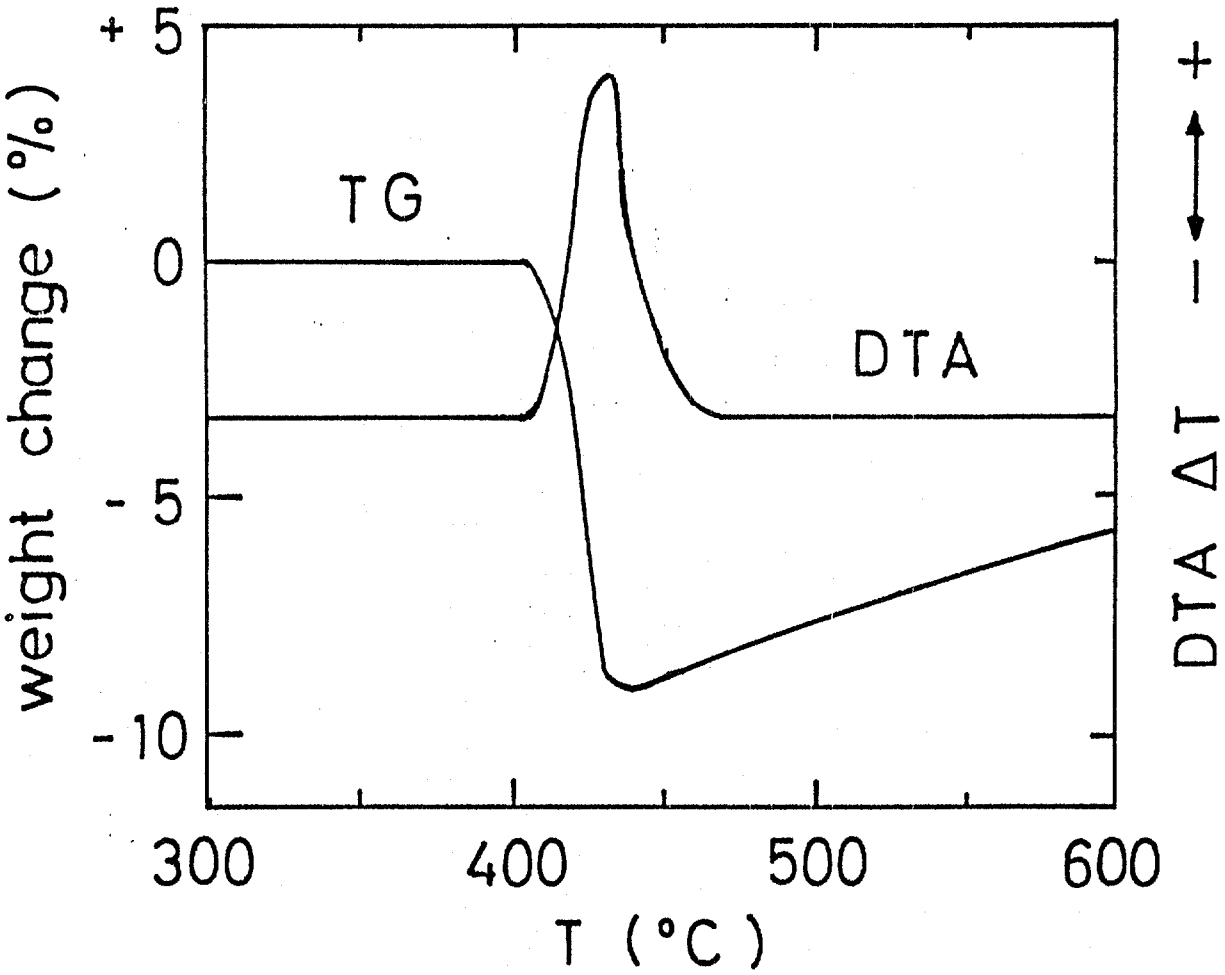


Fig. 3-5 D T A and T G curves of the Fe-Nb-S compound in air for determination of the removing temperature.

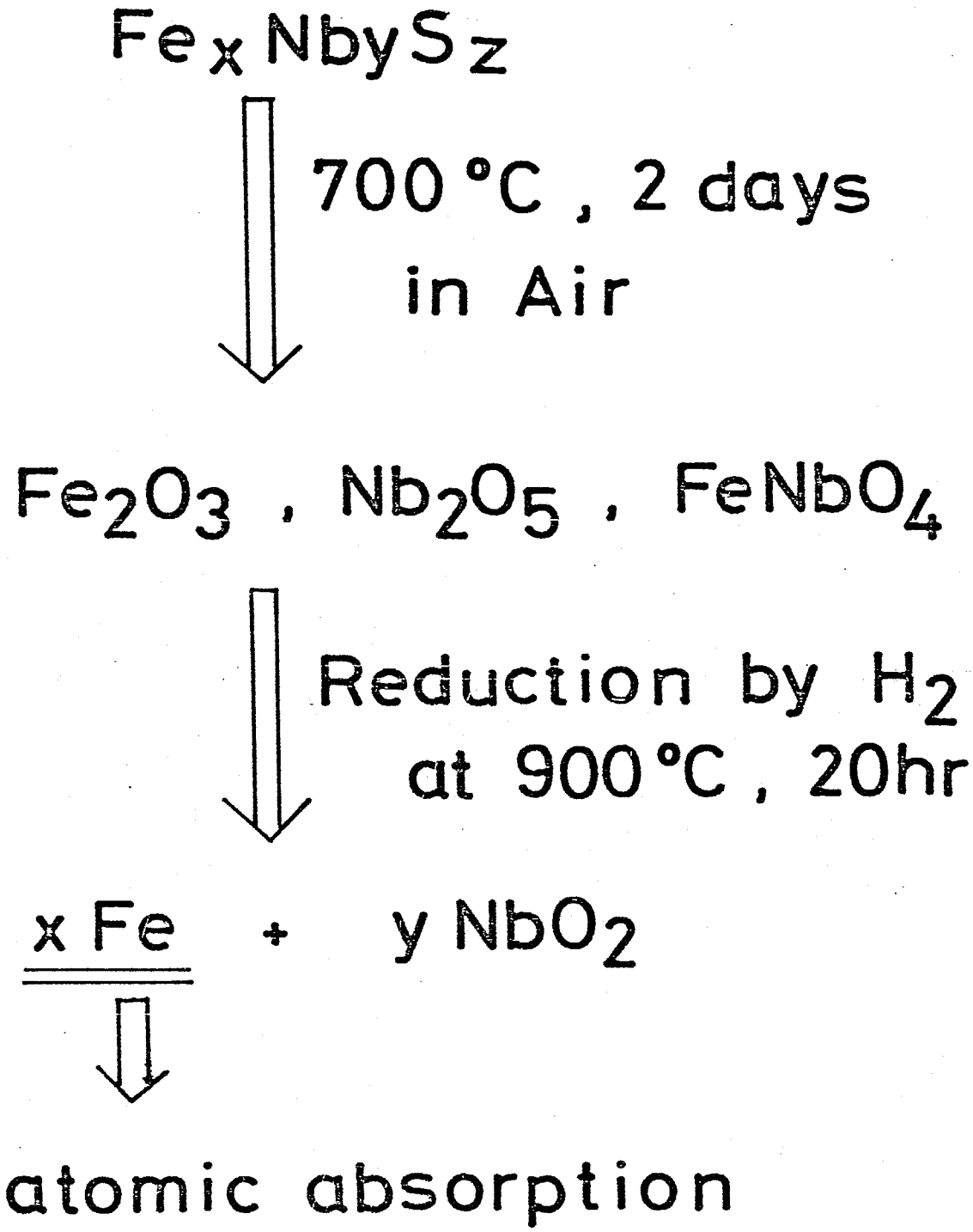


Fig. 3-6 A flow chart of atomic absorption analysis of the Fe-Nb-S compounds.

3－3－1　試料の前処理

(a)　試料の空気酸化

育成した単結晶及び未反応のまま残った粉末試料を700℃，48時間空気中で酸化し、最高酸化物にまで酸化する。　この酸化物を引き続き同じ条件下で酸化しても、その重量変化は認められなかった。得られた酸化物試料の粉末X線回折図から，Nb_2O_5，Fe_2O_3，$FeNbO_4$の混合物であることが明らかであった。この場合，単結晶試料より得られた酸化物中にはFe_2O_3はほとんど含まれておらず、粉末試料に比べて$FeNbO_4$が多く含まれていた。　また出発試料のうち硫化物法で合成した試料から得られた酸化物中に$FeNbO_4$は検出されなかった（粉末X線回折図から）。

原子吸光分析法により鉄の分析を行なうために、酸化物試料の酸溶解を試みたが、$FeNbO_4$は各種の酸に完全には溶解せず、鉄の分析を行なうことはできなかった。　そこで、酸化物試料を水素還元することを試みた。

(b)　酸化物試料の水素還元

Fig. 3-7に、各酸化物試料についての還元結果を示す。　○印は700℃、△印は900℃での実験結果を表わす。　水素の流量は5 cc/sec とした。　反応はバッジ法で行ない、得られた還元試料の分析は、粉末X線回折及び原子吸光分析によった。　破線は、その試料の還元前後の重量比（W_2/W_1）の理論値である。

Fe_2O_3　（Fig. 3-7 (a)）

この図は、700℃（○印）においても4時間で還元が終了することを示している。　理論値よりも低い値となっているのは、用いた試料が少量（約10mg）であるための天秤誤差等によるものと思われる。900℃（△印）の場合も700℃と同様であった。

Nb_2O_5　（Fig. 3-8 (b)）

700℃（○印）の場合には、約5時間で反応が終了し、試料がすべてNbO_2に還元されたことを示している。　また粉末X線回折図からNbO_2（JCPDS 9-235）

と同定された。　しかし、この還元試料を再酸化しても元の重量とは一致しなかった。　この酸化・還元による重量変化の不一致と、理論値よりも還元が進行している結果から、NbO_2が高温で比較的高い蒸気分圧を持ち、長時間還元中に揮発による重量減少が起きたと思われる。　また900°C（△印）の場合にも700°Cと同様な重量減少が観測された。

$FeNbO_4$　（Fig. 3-7 (c)）

この$FeNbO_4$の場合には、700°Cでは14時間還元しても反応は完了せず、その重量比（W_2/W_1）は約0.94であり図中に示すことはできなかった。　このため硫化物法で合成した出発試料から得た$FeNbO_4$を含まない酸化物試料の場合は（Fig. 3-7 (d)）、700°Cでは約16時間で還元が完了し（還元試料は粉末X線回折図からNbO_2と金属鉄と同定）、900°Cでは反応終了時間が短かくなり、長時間の還元によりNbO_2の揮発による重量減少が認められるという結果が得られたのに対して、単結晶試料の場合には、700°Cでは

24時間還元しても試料中に$FeNbO_4$が存在する結果となった。　そこで$FeNbO_4$の場合には900°Cで還元を行なった結果を示した。　還元は14時間でほぼ完了していると思われるが、理論値よりも高い値を示した。　そこで図中のF1, F2について試料を塩酸に溶解させ、原子吸光分析を行なった。　その結果は以下のようである。

$$\begin{cases} F1\ ;\ Fe/Nb = 0.499 \pm 0.003 & (8\text{時間}) \\ F2\ ;\ Fe/Nb = 0.498 \pm 0.003 & (20\text{時間}) \end{cases}$$

理論値が$Fe/Nb = 0.500$であることから、鉄の分析において$FeNbO_4$は900°Cで8時間水素還元すればよいことが確認された。

単結晶及び高温側に残った粉末試料（Fig. 3-7 (e)(f)）

900°Cで水素還元を行なった結果を示した。　破線の理論値は、24時間還元して得た試料の原子吸光分析の結果から算出した。　両者共還元は12時間で完了し、NbO_2の揮発によると思われる重量減少が認められた。

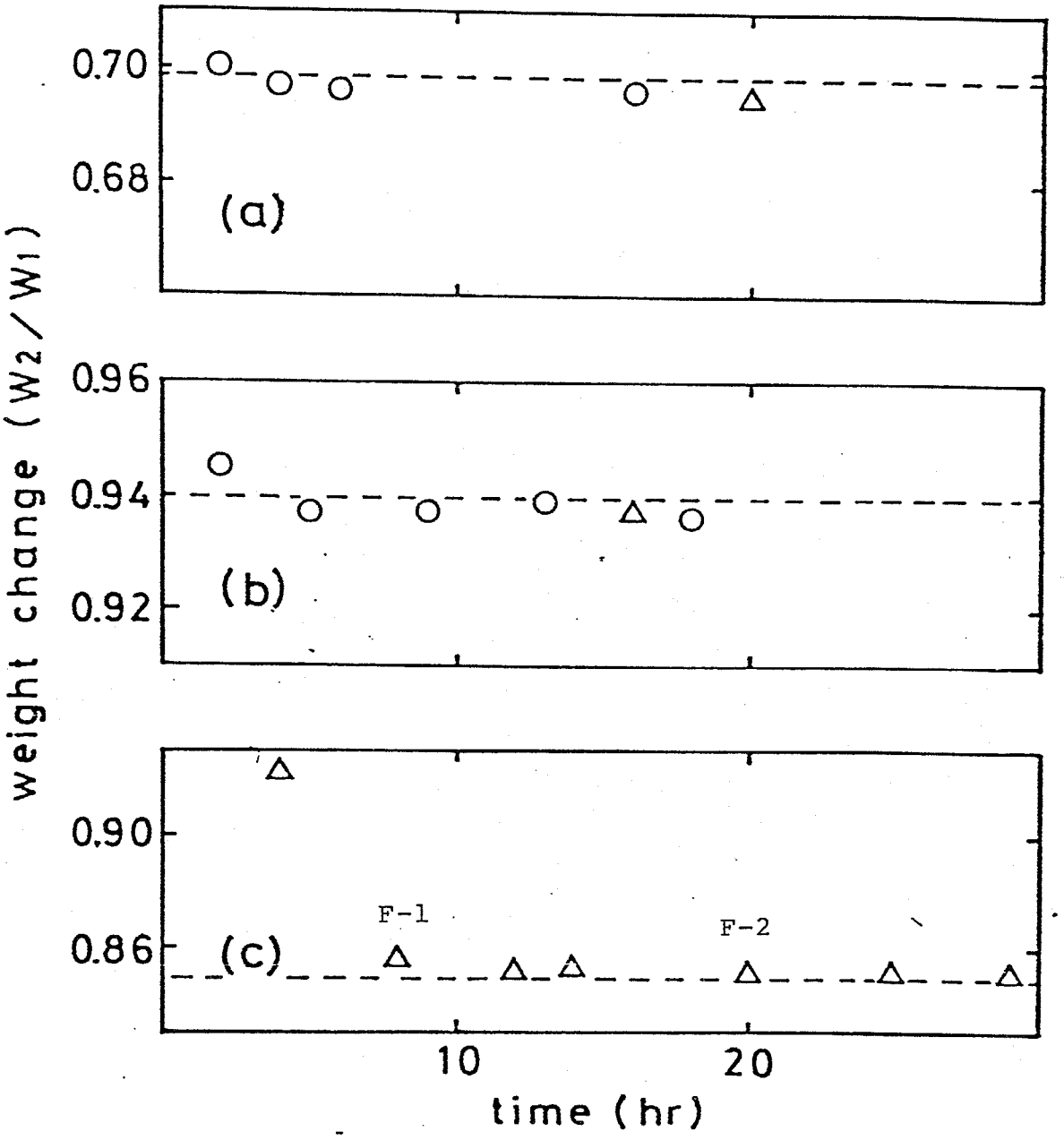


Fig. 3-7 Plot of weight changes vs. time of hydrogen reduction for each compound,
(a) Fe_2O_3 , (b) Nb_2O_5 , (c) $FeNbO_4$;
○: 700°C , △: 900°C.

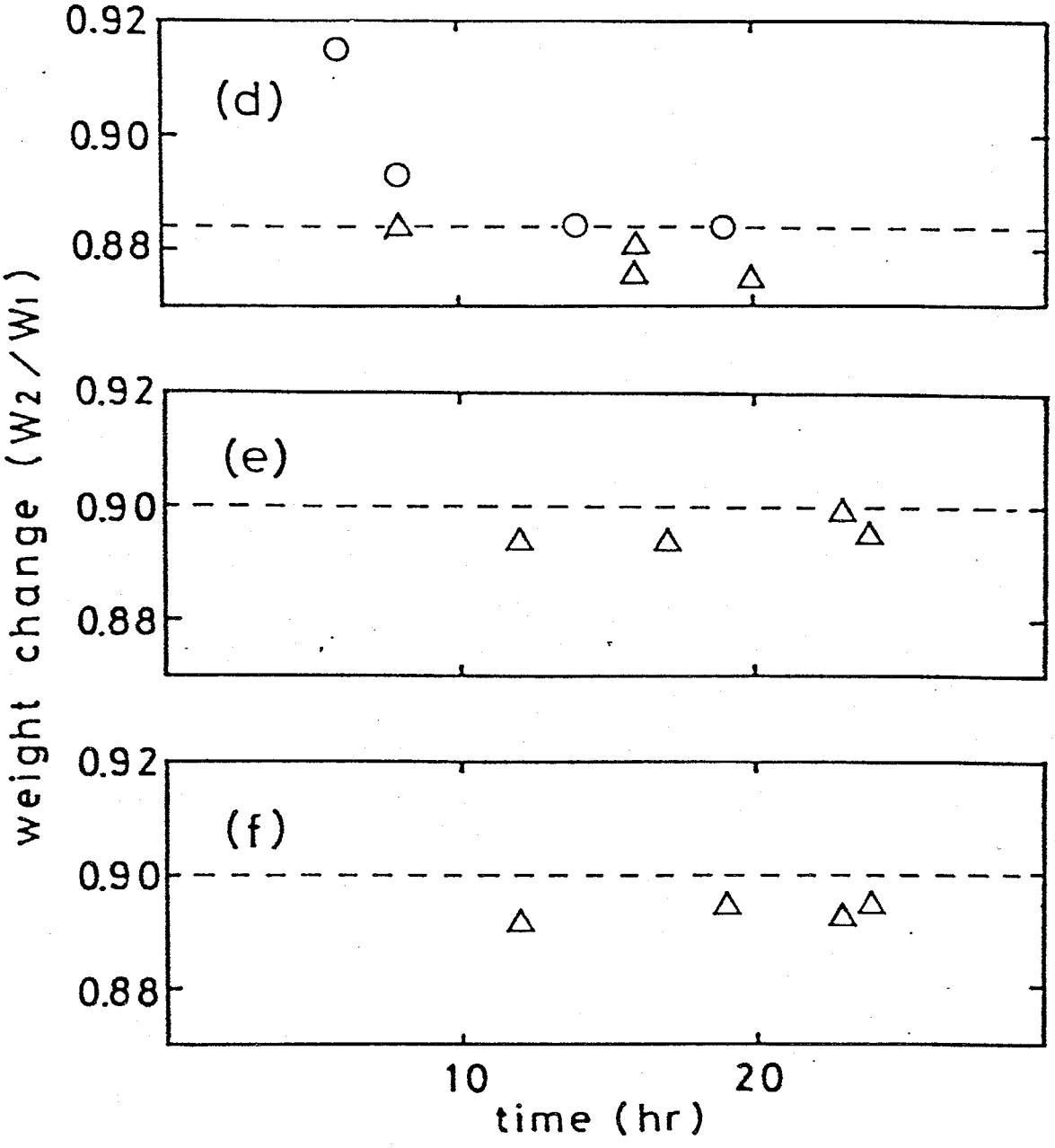


Fig. 3-7 (continued)
(d) oxide from starting material,
(e) oxide from residual material,
(f) oxide from growth crystal.

還元条件

以上の実験結果から還元条件を以下のように定めた。

- 還元温度 ： 900°C
- 水素流量 ： 5 cc/sec
- 還元時間 ： 20時間

3－3－2　原子吸光分析

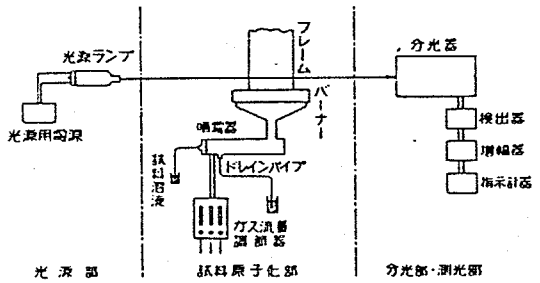
(a)　原理

ある原子の蒸気層が空間中にあるとき、これに適当な波長の光を透過させると基底状態にある原子が光を吸収する。　この現象を利用した分析法が原子吸光分析法である。　試料をなんらかの方法で解離させ原子化して原子蒸気をつくり、その原子蒸気中にある原子を基底状態から励起させる波長の光を透過させると、原子蒸気中の原子の数に応じて吸光が起こり、この吸光量から試料濃度を求める。　この際、理論的には溶液についての吸光光度法の場合と

同様 Lambert-Beer の法則が適用される。

(b) 装置

一般に、光源部、試料原子化部、分光・測定部から成る。その概略図を下に示した。本実験ではバリアンテクトロン社製 AA-175 シリーズを用いた。



原子吸光分析装置概念図

光源

中空陰極ランプ(ホロカソードランプ)が一般に用いられる。ランプには通常ネオンあるいはアルゴンのような希ガスを 4～10 mmHg 程度の圧力で封じてある。またランプの陰極は、目的元素単独あるいはその合金で作られており、中空円管型をしている。

試料原子化部

試料を原子蒸気化する方法は大別して、化学炎に

よるフレーム法，化学炎を用いないフレームレス法がある。　本実験ではフレーム法を用いた。　フレーム法では、フレーム中で熱エネルギーにより試料溶液の溶媒の蒸発及び目的元素の原子化を行なうが、燃料ガスと助燃ガスの組合わせにより種々のものがある。　主に、アセチレン－空気，水素－空気，アアチレン－亜酸化窒素フレームが用いられる。　本実験では、アセチレン－空気フレームを用いた。

(C)　試料の調製

分析元素が鉄であり、硫酸イオンが原子吸光分析に悪影響を及ぼすことから、溶媒としては塩酸（和光純薬(株)製、試薬特級）を用いた。

まず、鉄濃度を一定にして溶液1000 ml中の塩酸濃度を変えた溶液を調製し、吸光度の塩酸濃度依存性を調べた。　その結果をFig. 3-8 に示した。　溶液中の塩酸濃度が増加すると吸光度は直線的に減少した。　これは塩酸を加えることにより溶液の粘度が上がり、そのために試料の気化率が減少しその結果

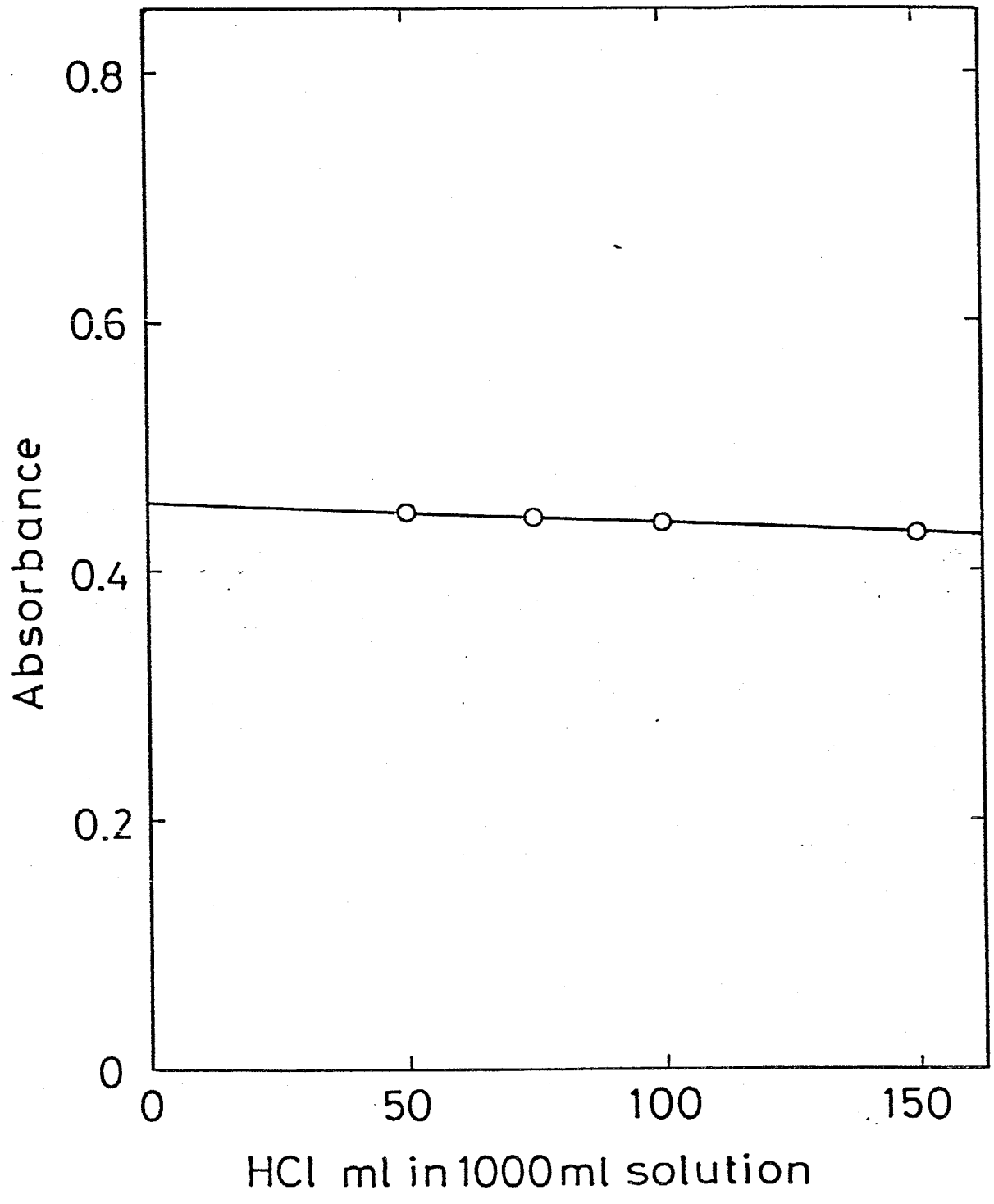


Fig. 3-8 Relation between absorbance and HCl concentration in the solution.

として吸光度が下がったためと思われる。　このように吸光度は塩酸濃度依存性を示したので、試料を溶かす塩酸量は100mlとした。　試料溶液の全体量はメスフラスコを用い1000mlとした。

次に、試料としてFe_2O_3を用いて、吸光度の鉄濃度依存性を調べた（Fig.3-9）。　Fig.3-9(a)より鉄濃度が約10ppmまでは吸光度が直線的に変化することが判った。　10ppm以上では鉄濃度の変化の割には吸光度の変化が少なく、精度よく未知試料の濃度を決定することはできない。　このことから未知試料溶液は、その濃度が10ppm以下になるように調製した。　また直線関係を示した10ppm以下の濃度においても、Fig.3-9(b)に示したように約5ppmを境として直線から下にずれて来ることが判かる。

分析値の求め方には、検量線法、標準添加法、内標準法などがあるが、本実験では濃度と吸光度との直線範囲が狭いことと、分析の簡便さから検量線法を用いた。　標準試料溶液としては、Fe_2O_3を用いた

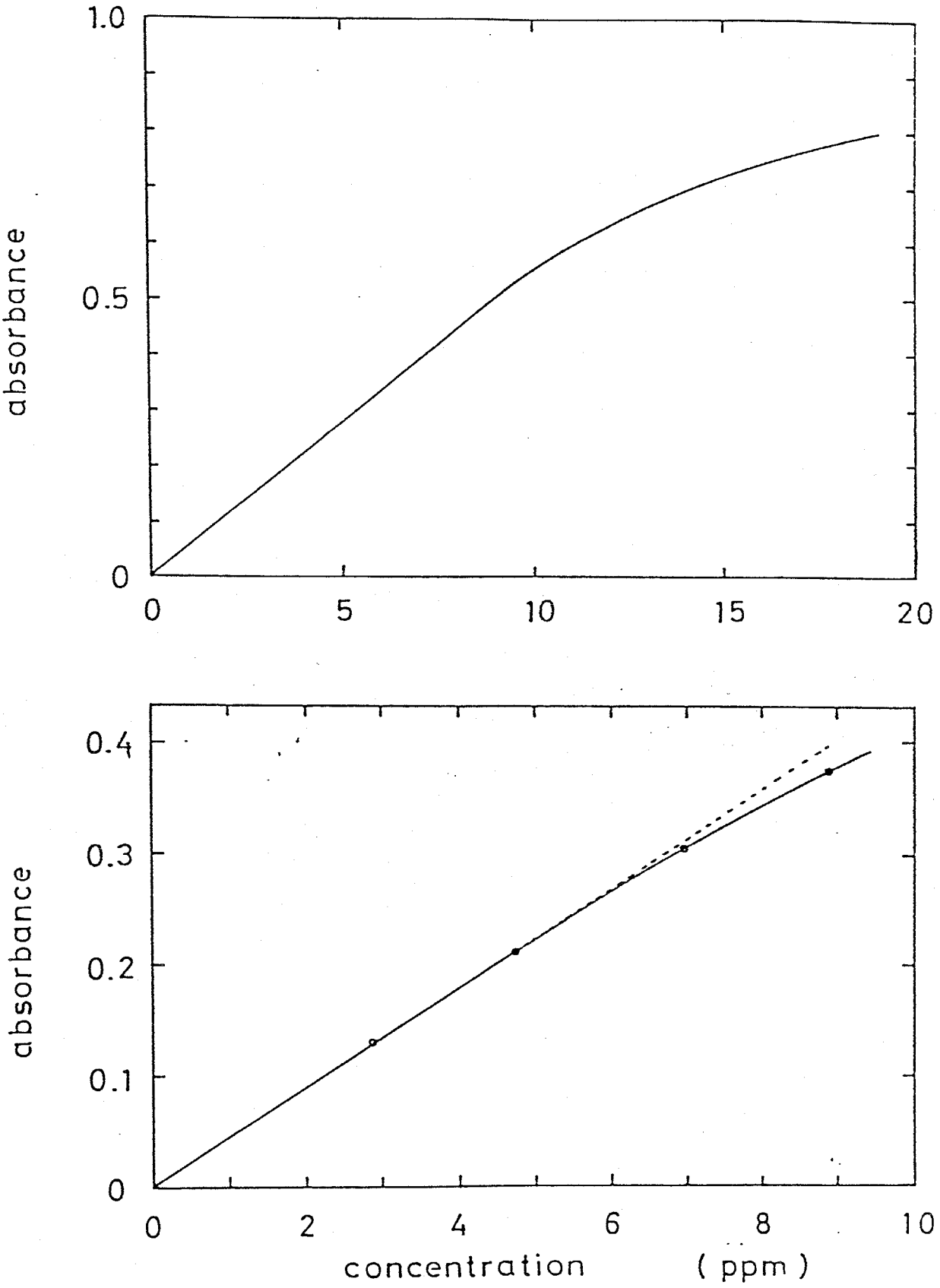


Fig. 3-9 Relation between absorbance and iron cocentration.

もの（Fe_2O_3法）及び金属鉄を溶かしたもの（Fe法）の2種類において、それぞれ鉄濃度が約3，5，7，9ppmとなるように調製した。　2種類の標準試料溶液を用いて同一試料の分析を行なった結果を以下に示す。

$$\begin{cases} Fe_2O_3\text{法} : & 6.45 \pm 0.03 \quad ppm \\ Fe\text{法} : & 6.44 \pm 0.03 \quad ppm \end{cases}$$

両者はよい一致を示した（本装置の感度は0.06ppmである）。　このことは標準試料溶液中の鉄濃度は正確な値であり、この標準試料溶液を用いて未知試料溶液中の鉄濃度を精度よく求めることができることが確認された。

(d)　実験及び組成計算法

標準試料溶液と未知試料溶液とを同時に数回吸光度測定を行なう。　各測定ごとに検量線を作成して未知試料の吸光度から濃度を計算し、平均値をもってその試料の濃度とした。　計算に用いた検量線は、未知試料の示す吸光度が約5ppmの標準試料の示す吸光度より低い、つまり未知試料中の鉄濃度が5ppm

以下の場合には、最小二乗法を用いて検量線を直線近似し、5 ppm 以上の吸光度を示す場合には、最小二乗法により二次曲線近似を行なった。　両者共精度のよい近似式が得られた。　その近似式を用いて未知試料溶液の吸光度から鉄濃度を計算した。

(e)　組成算出法

以上のようにして原子吸光分析から求められた鉄濃度を用いて以下の2通りの方法で金属比(Fe/Nb)を算出した。

(i)　還元に用いた酸化物試料が Fe_2O_3 と Nb_2O_5 であるとして分析値から金属比を算出する。

(ii)　還元試料が Fe と NbO_2 であると考え、金属比を算出する。

ここで、(i)の方法を酸化物換算法とし、(ii)を還元物換算法と呼ぶ。

以下に酸化物試料の重量により2種類に分けて両者について検討した。

(i) 酸化物試料の重量が30mg以上の場合

酸化物換算法：$Fe/Nb = 0.331 \pm 0.002$

還元物換算法：$Fe/Nb = 0.333 \pm 0.002$

NbO_2の揮発により還元試料中のNbの重量が減少し、そのため還元物換算法の方が多少大きな値となっているが、両者は誤差内で一致している。

(ii) 酸化物試料の重量が10mg以下の場合

酸化物換算法：$Fe/Nb = 0.250 \pm 0.004$

還元物換算法：$Fe/Nb = 0.270 \pm 0.004$

NbO_2の揮発による影響が顕著に表われ、還元物換算値がかなり大きな値を示した。また重量が少ないため誤差も大きくなった。

以上のことから、原子吸光分析に用いる酸化物試料は30mg以上用い、酸化物換算値と還元物換算値の平均値を、その試料の金属比（Fe/Nb）値とする。酸化物試料が10mg以下しか得られない場合には、酸化物換算値をもって試料の金属比値とする。

このようにして求めた金属比値を用いて、試料を空気中で酸化した際の反応前後の重量変化から硫黄組成を決定した。　計算には 2-3-3 で導びいた式を用いた（p. 38）

3－4　結果と考察

単結晶の析出温度範囲は 850～858 °C であった（Fig. 3-3）。　その析出状況は、850～854°C の範囲に数個の比較的大きな単結晶が析出しており、石英管の上部から下部へ生長していた。　また 850～858 °C の範囲に小さな単結晶が育成し、同時に Fe－S 系化合物も輸送されていた。

単結晶試料は六角板状をしていた（Fig. 3-10）。

Fe－S 系化合物は薄箔状をしており、小さくしかも崩れやすく、小さな単結晶との分離が困難であ

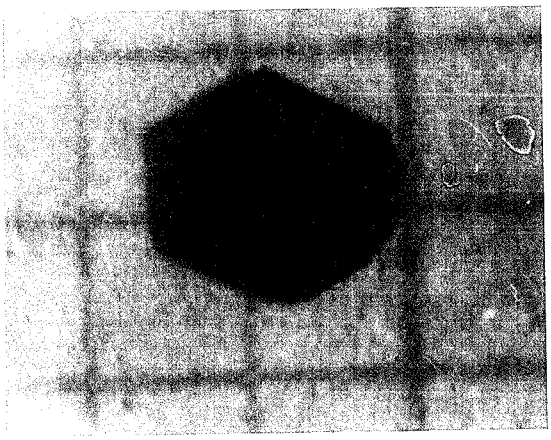


Fig. 3-10　Photograph of growth single crystal on the section paper (1 mm).

った。　そのため小さな単結晶試料の組成分析を行なうことができなかった。　そこでこの結晶をその析出温度でA：850～854°C、B：854～858°Cに分け、それぞれをメノウ乳鉢を用いてアセトン中で粉砕した後、大きな単結晶（Cと呼ぶ）と共にX線回折を行なった。　算出した格子定数をTable 4-1でRun No. 4, 5の場合を例にして記述した。　三者のC軸値は誤差内でよい一致を示した。　このことから850～858°Cの範囲で育成した単結晶はすべて等しい組成を有しており、単結晶Cの組成を用いて代表させることができることを確認した。

そこで、単結晶Cと高温側に未反応のまま残った粉末試料について3-3で述べた方法で組成分析を行なった。　またFe－S系化合物を単結晶と分離し、組成分析を行なったが、分析に用いた試料の量がたいへん少ないため（約3 mg）、得られた値の精度は低いと思われる。　その値はFeS_x表示で$x=1.1\sim1.3$であった。　粉末X線回折図からFe－S系化合物は

組成が低いときにはピロタイト、高いときにはピロタイトとパイライトの混合物であることが判った。しかし上記のように精度が低いため、Fe－S系化合物とFe－Nb－S系化合物の化学輸送における相関々係について確かな結論は得ることができなかった。単体法を用いて合成した出発試料及び出発試料中の鉄濃度が低い場合には、Fe－S系化合物は析出していなかった。

単結晶と出発試料の組成分析の結果をTable 3－1に示した。　育成した単結晶試料は前述のようにほとんどの試料が $Nb/S = 1/2$ という組成を示した。

Fig. 3－2, 11, 12に、育成した単結晶試料中の鉄濃度（x_G）に対して出発試料中の鉄濃度（x_S）をプロットしたものを示した。

Fig. 3－2に示したように、出発試料中の金属比が $Fe/Nb = 1/2$ の場合には、x_S と x_G にある直線関係が得られた。　そこで金属比を種々に変化させた試料について輸送実験を行ない、その組成制御について検討

Table 3-1 Data of chemical transport, x and y in $Fe_xNb_yS_2$.
S : starting material, G : growth crystal,
R : residual material.

Run No.	x_S	y_S	x_G	y_G	x_R	y_R
1	0.360	0.722	0.261	1.000	0.224	0.813
2	0.360	0.722	0.259	0.998		
3	0.504	1.008	0.355	1.001		
4	0.487	0.975	0.352	1.001		
5	0.456	0.912	0.317	0.977	0.300	1.027
6	0.385	0.770	0.279	1.002	0.260	1.041
7	0.462	0.926	0.323	1.001	0.320	1.019
8	0.406	0.812	0.284	0.996	0.267	1.029
9	0.390	0.780	0.277	1.000	0.258	1.040
10	0.378	0.758	0.272	1.001	0.254	1.035
11	0.428	0.857	0.292	0.999	0.283	1.019
12	0.417	0.834	0.286	0.997	0.271	1.031
13	0.439	0.879	0.301	0.998	0.282	1.032
14	0.180	0.946	0.184	1.001	0.206	1.043
15	0.287	0.810	0.269	0.998	0.238	1.060
16	0.563	0.498	0.262	0.991	0.453	0.860
17	0.240	0.906	0.269	1.001	0.247	1.005
18	0.115	1.013	0.116	1.032	0.188	1.048
19	0.141	0.938	0.145	1.012	0.177	1.042
20	0.145	0.981	0.121	1.041	0.196	1.042
21	0.199	0.879	0.237	0.996	0.198	1.061
22	0.256	0.852	0.261	0.998	0.201	1.049
23	0.492	0.995	0.357	1.017	0.349	1.029
					(0.385	0.995)
24	0.543	1.000	0.385	1.000	0.354	1.035
25	0.172	1.033	0.166	1.025	0.198	0.973
26	0.172	1.046	0.105	1.062		
27	0.389	1.005	0.369	1.004	0.321	1.023
28	0.304	1.000	0.276	1.006	0.272	1.047
29	0.094	1.053	0.034	1.101		
30	0.343	0.997	0.351	1.008	0.315	1.038
31	0.343	1.023	0.323	1.009	0.315	1.031
32	0.213	1.031	0.214	1.008	0.225	1.052
33	0.439	1.020	0.361	1.000	0.342	0.999

した。　その結果を Fig. 3-11, 12 に示した。

(a)　Fig. 3-11 について

3－2で述べた単体法により合成した出発試料を用いて化学輸送を行なった場合を Fig. 3-11 に示した。

$x_S < 0.25$ の場合

一点鎖線で示したように x_S と x_G が等しい直線関係（$x_S = x_G$）が得られた。　このことから、出発試料中の鉄濃度と育成した単結晶試料の鉄濃度が等しく従来の報告のように組成分析を行なわなくても、出発試料の組成を用いて育成した単結晶試料の組成を決定することができることを確認した。

また⊖印で示した単結晶試料の組成は $Nb/S = 1/2$ でなく $y_G > 1$ であった（$Fe_{x_G}Nb_{y_G}S_2$）。　このことは、粉末試料と同様に、定比 $Nb/S = 1/2$ の単結晶は第三成分である鉄がある程度インターカレートすることにより安定となることを示している。このことについては第4章で論ずる。

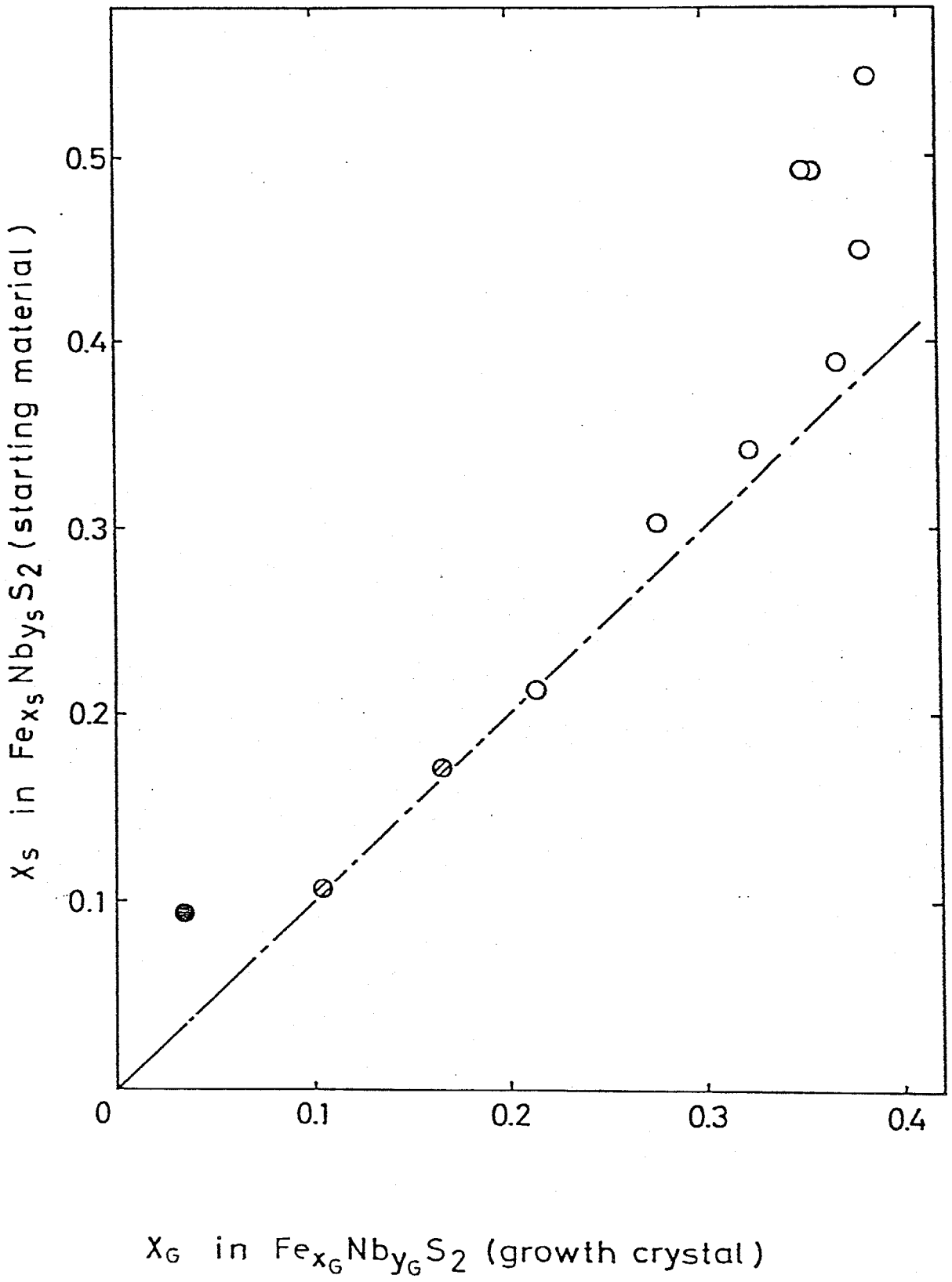


Fig. 3-11 Relation between iron composition of starting material and those of growth single crystal, $Y_S = 1$, ○ : $Y_G = 1$, ⊘ : $Y_G > 1$, ● : X_G value is doubtful due to the growth of niobium sulfide on the single crystal.

単結晶試料を酸化した場合には、その形状のまま朱色の酸化物試料が得られるが、出発試料中の鉄濃度（x_s）が0.1よりも低い場合、育成した単結晶から得られた酸化物の表面は、五酸化ニオブと思われる白色の酸化物に覆われていた。　このことから、育成した単結晶の表面にはNb－S系化合物が成長し、Fe－Nb－S系化合物を単独で得ることはできないと考えられる。　またNb－S系化合物に由来する五酸化ニオブが酸化物試料に含まれていたことから、単結晶の正しい組成決定はできなかった。　そこで記号●によりその組成を示した。

$x_s > 0.25$の場合

育成した単結晶試料中の鉄濃度は、出発試料のものより低くなり$x_s = x_G$の直線からずれてくる。　この$x_s = 0.25$付近で傾向が変わることについては、第4章及び第5章で考察する。　このように出発試料と単結晶試料で鉄濃度が異なることは文献[3-8]にも指摘された。　この文献の場合、出発試料と同一の鉄濃

度の単結晶を得るために、化学輸送法により育成した鉄濃度の低い単結晶を出発試料中に埋め、2ヶ月間1000°Cで加熱している。

本実験においては、高温側に未反応のまま残った粉末試料中に、等温輸送[3-9]または溶融塩法により得られたと思われる単結晶が育成されている場合があった。Table 3-1 で Run No.23 において( )内にその組成を示した。$Fe_xNb_yS_z$ という表示法を用いて粉末試料と単結晶試料のそれぞれを表わすと、

$$Fe_{0.251}Nb_{0.748}S_{1.452}\ ,\quad Fe_{0.278}Nb_{0.722}S_{1.451}$$

となり、両者の硫黄組成は等しく、単結晶の組成表現を変えると、$Fe_{0.383}Nb_{0.995}S_2$ となり、$Nb/S \fallingdotseq 1/2$ となっていることが判った。このことは、単結晶試料を粉末試料中に埋め込むことにより、硫黄組成を変化させずに鉄濃度を増加させ、$Nb/S = 1/2$ の単結晶が得られることを示している。この結果より、文献と同様の方法を用いて目的組成単結晶を育成することができることを確認した。

(b)　Fig. 3-12 について

単体法及び硫化物法を用いて合成した出発試料を用いた結果をFig. 3-12に示した。　この図において、○印は出発試料中の金属比が $Fe/Nb = 1/2$ であることを示し、その他の記号は $Fe/Nb \neq 1/2$ であることを示した。

$x_s < 0.25$ の場合

Fig. 3-11と同様に、$x_s = x_G$ の直線関係が得られた。このことから、この領域においては出発試料中の金属比に無関係に鉄濃度（x_s）だけで単結晶試料中の鉄濃度（x_G）を決定することができることを確認した。

また、記号 ◪ と ■ はそれぞれFig. 3-11の ⊘ , ● と同じことを表わしている。

$x_s > 0.25$ の場合

Fig. 3-11と同様に、育成した単結晶試料の鉄濃度は出発試料よりも低くなっているが、同一鉄濃度を示す出発試料を用いても、その試料中の y_s の値（つま

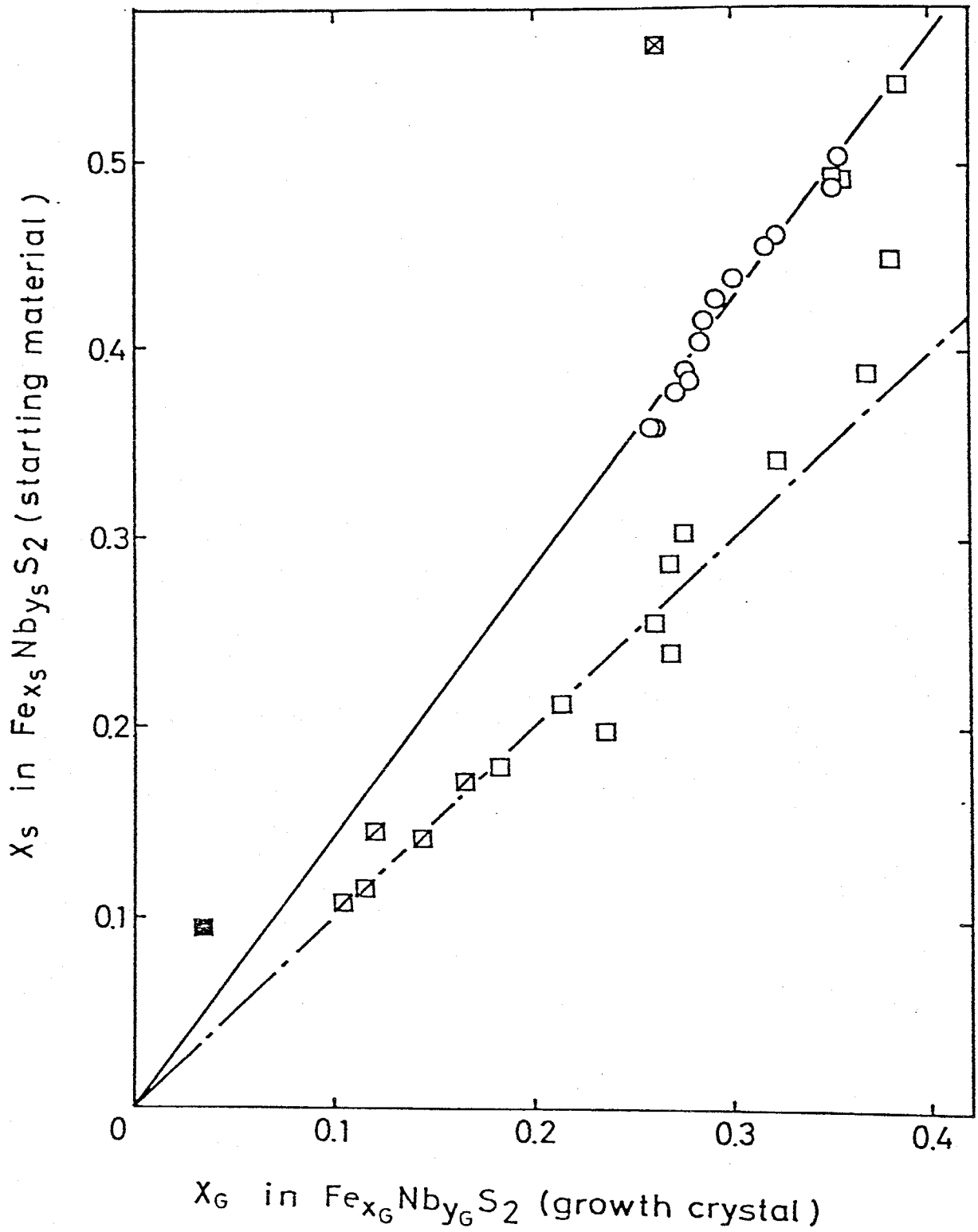


Fig. 3-12 Relation between iron composition of starting material and those of growth single crystal,

○ : $X_S / Y_S = 1/2$ and $Y_G = 1$,

□ : $X_S / Y_S \neq 1/2$ and $Y_G = 1$,

▨ : $X_S / Y_S \neq 1/2$ and $Y_G > 1$,

⊠ : $X_S / Y_S \neq 1/2$ and $Y_G < 1$,

■ : the same as in Fig. 3-11 .

り出発試料中の Fe/Nb ）により単結晶試料の鉄濃度は変化し、それぞれある傾向を示していると思われる。例えば、$Fe/Nb = 1/2$ の試料では Fig.3-2 に示したように、直線関係が得られている。

また第2章で述べた Nb－S 系への Fe の固溶限界を越えた $x_S = 0.55$ の試料の場合、育成した単結晶の組成は $Fe_{0.262}Nb_{0.991}S_2$ となり、ニオブの占めている m.f.l. 中鉄が入りこんでいるような組成を示した。この試料を⊠印で表示した。

本実験において、$x_G > 0.4$ の単結晶は得られなかった。

(c)　組成制御について

以上のことから、$x_S < 0.25$ の範囲においては、出発試料中の鉄濃度（x_S）を用いて育成される単結晶試料中の鉄濃度（x_G）を制御することが可能であることが判った。　しかし、$x_G < 0.18$ の単結晶試料では、定比 $Nb/S = 1/2$ の化合物を得ることができなかった。

更に、$x_s > 0.25$の範囲では、出発試料中の鉄濃度（x_s）により単結晶試料中の鉄濃度（x_G）を制御することは不可能であることが判った。　そこで、$x_s > 0.25$の範囲について、本研究の目的である単結晶試料の組成制御について検討した。

本実験で得られた結果を用いて種々のプロットを試みたが、それらのうち出発試料と育成した単結晶試料になんらかの相関々係が見出されたものを、Fig 3-13 以下に示した。　これらの図を用いて組成制御について考察した。

Fig. 3-13では、x_Gに対して出発試料中の全金属濃度（$x_s + y_s$）をプロットし、Fig. 3-14には育成した単結晶試料中の全金属濃度（$x_G + y_G$）を（$x_s + y_s$）に対してプロットしたものを示した。　両図において、○印は、$x_s > 0.25$の出発試料を用いて化学輸送を行なったものを示し、□印は、$x_s < 0.25$の出発試料を用いたことを表わす。　また⊠印は、育成した単結晶で$Nb/S = 1/2$の定比化合物が得られなかった場合を

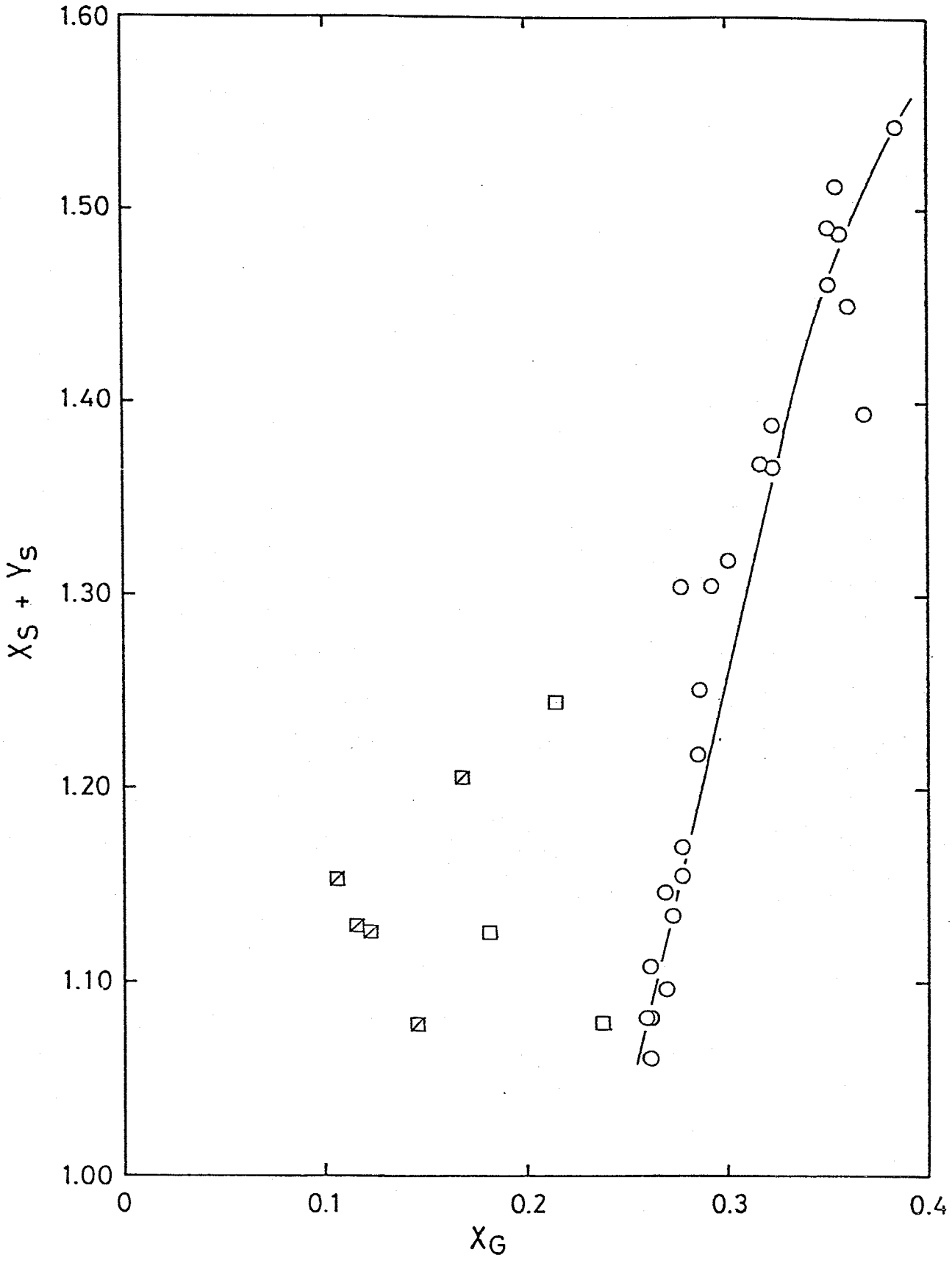


Fig. 3-13 Relation between ($X_S + Y_S$) and X_G ,
○ : $X_S > 0.25$, □ : $X_S < 0.25$, ▨ : $X_S < 0.25$ and $Y_G > 1$.

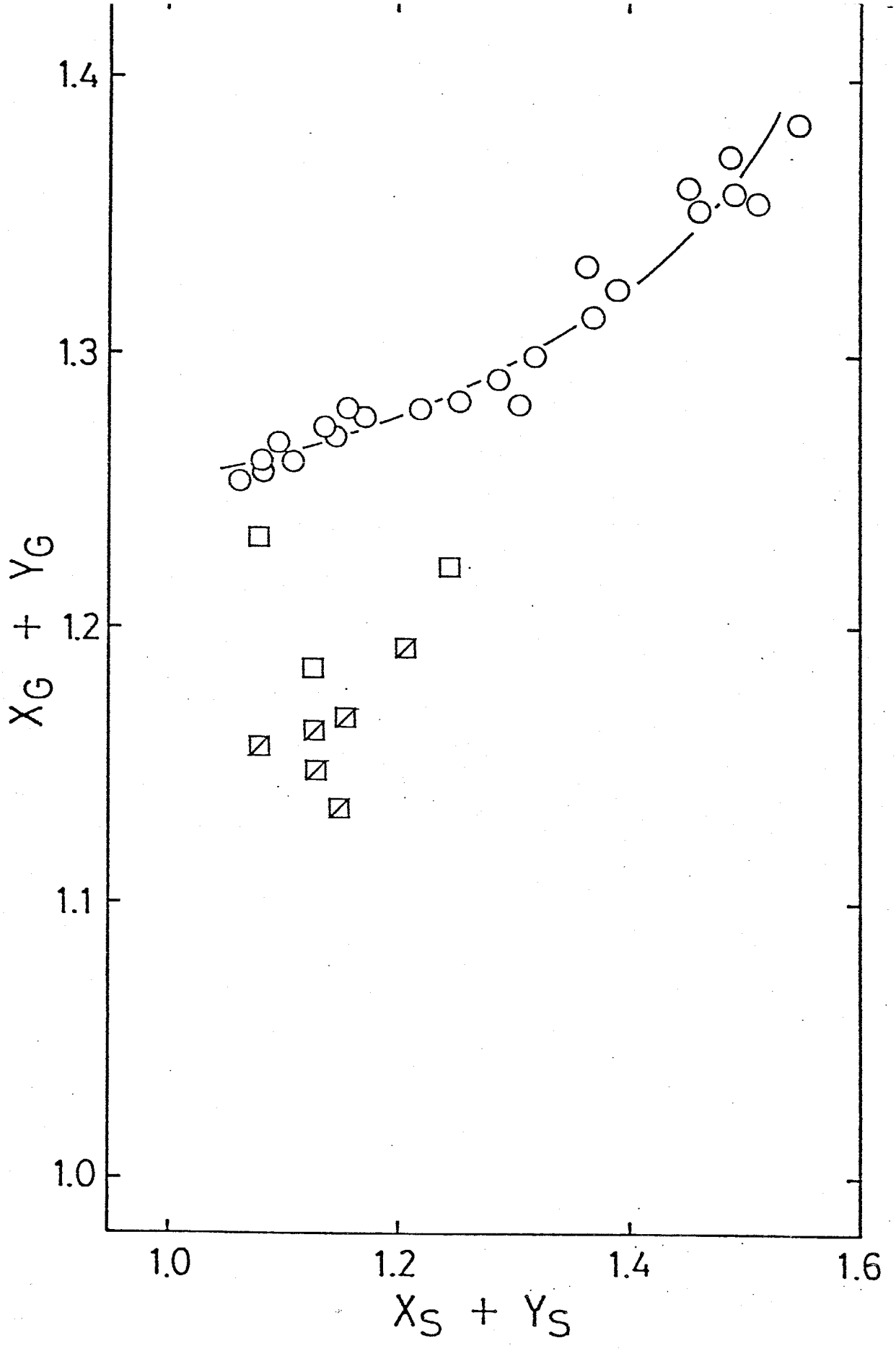


Fig. 3-14 Relation between ($X_G + Y_G$) and ($X_S + Y_S$) the symbols mean as the same as Fig. 3-13.

示す。　両図において、$x_s < 0.25$の試料（□印）では、なんら相関々係は見出せなかった。　しかし、$x_s > 0.25$においては、両図とも図中に示したような相関々係を示した。

次に、Fig 3-15に組成表現を換えてMS_zとしたときの硫黄組成zをプロットした。　ここで添字S, G, Rは、x, yと同様にそれぞれ出発試料、育成した単結晶、高温測に未反応のまま残った粉末試料における硫黄組成を示す。　図中の○, □, ⊠印の意味は、Fig 3-13, 14と同様である。　Fig. 3-15 (a)には、z_sに対するz_Gの関係を示したが、$x_s > 0.25$の試料（○印）では、z_sとz_Gにはある相関々係が得られた。　また(b)には、z_sに対してz_Rをプロットした。　この場合も$x_s > 0.25$の試料で(a)と同様な傾向が得られた。　そこで(c)でz_Gに対してz_Rをプロットしたところ、$x_s > 0.25$の試料はほぼ$z_G = z_R$という直線関係が得られた（図中に実線で$x_G = x_R$の直線を示した）。

以上のことから、$x_s > 0.25$の場合、単結晶試料の

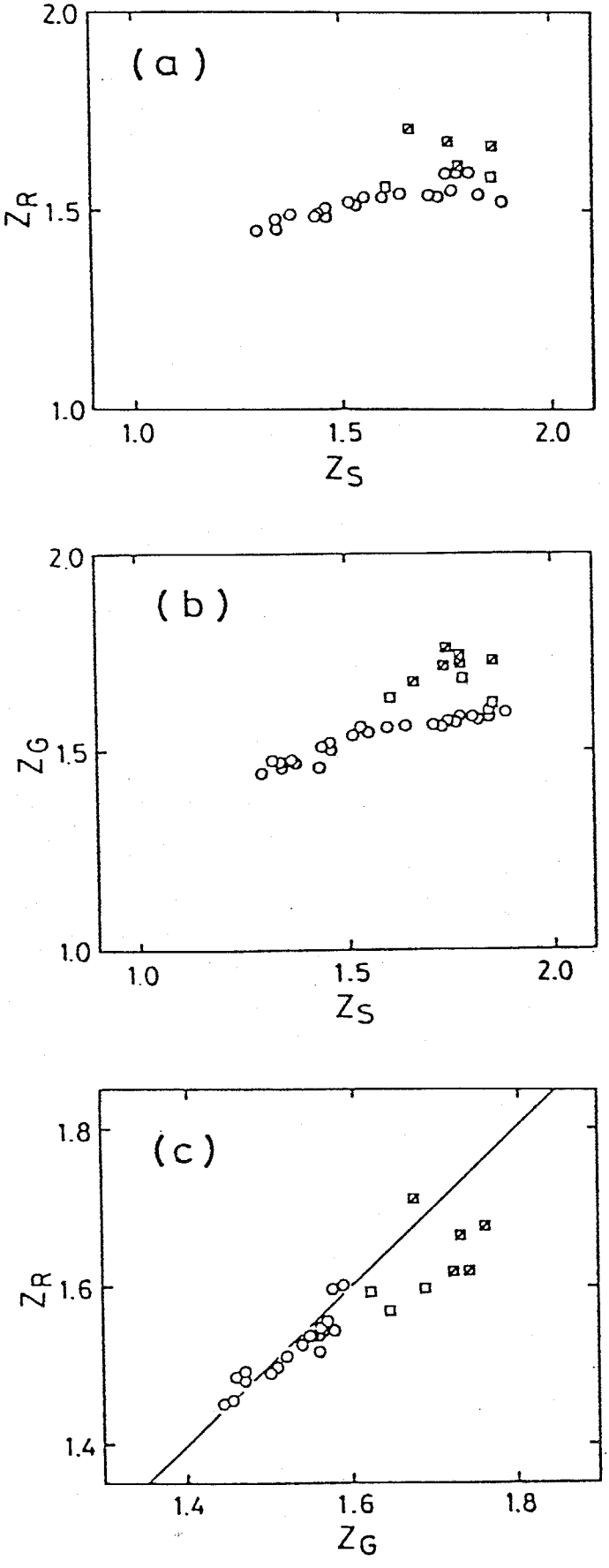


Fig. 3-15 Plot of Z_S, Z_G and Z_R , the symbols mean as the same as Fig. 3-13.

組成は、$(x_s + y_s)$、つまり出発試料中の全金属濃度または硫黄組成(z_s)を用いて制御可能であると考えられる。 Fig. 3-2で示したように、出発試料中の金属比 $Fe/Nb = 1/2$ のときに直線関係が得られたように、他の金属比においても同様にある直線関係が得られると思われ、その直線関係から組成制御が可能であると考えられる。

組成制御

Fe－Nb－S系化合物の単結晶育成において、

(i) 出発試料中の鉄濃度(x_s)が、$x_s < 0.25$ の範囲においては、出発試料中の金属比 Fe/Nb (x_s/y_s) に関係なく育成される単結晶試料中の鉄濃度(x_G)は、出発試料のそれと等しく($x_s = x_G$)、定比 $Nb/S = 1/2$ の単結晶が得られる。この範囲では、出発試料中の鉄濃度により組成制御を行なうことができる。 しかし、$x_s < 0.18$ の場合には、育成された単結晶試料の組成が定比 $Nb/S = 1/2$ のものを得ることがで

きなかった。

(ii) $x_s > 0.25$ の場合、育成される単結晶試料中の鉄濃度（x_G）は、出発試料中の鉄濃度（x_s）と金属比 Fe/Nb（x_s/y_s）により影響を受けるが、出発試料中の全金属濃度（$x_s + y_s$）により x_G を制御することが可能である。

(d) 化学輸送反応における蒸気種

Fe－Nb－S系の化学輸送においてもV－S系と同様に熱力学計算を行なうことを考えたが、Nb－I系において化学輸送に関与する蒸気種に対する信頼性の高い報告がなく、また報告者によりその結果が異なっていたため、その計算を行なうことはできなかった。以下にこれまでのFe－I系、Nb－I系の蒸気種についての報告をまとめてみる。

Fe－I系

3-10)
Bernardらが、Fe－S系の化学輸送でFe－I－S系の蒸気種についての計算を行ない、輸送に関与する蒸気種として、FeI_2, Fe_2I_4 を考えている。

Nb－I系

Schäfer[3-11]らは、$NbAs$, $NbAs_2$, Nb_3Sb, Nb_5Sb_4, $NbSb_2$のI_2を用いた単結晶育成実験で

$$Nb + 2I_2 = NbI_4$$

という反応を考えている。また、NbS_2Cl_2, NbS_2Br_2, NbS_2I_2の合成において[3-12]、NbS_2I_2の場合、その反応が

$$NbS_2I_2(s) + I_2(g) = NbI_4(g) + S_2(g)$$

であると指摘し、同様にRijnsdrop[3-13]らもNbX_2Y_2（X = S, Se ; Y = Cl, Br, I）の合成・構造・物性研究において、反応に関与する蒸気種はNbS_2I_2の場合は、NbI_4であると報告している。

しかし、Brixner[3-14]らは、MX_2（M = Nb, Ta, W ; X = Se Te）の化学輸送において

$$NbTe_2(s) + \frac{5}{2}I_2(g) = NbI_5(g) + Te(g)$$

という反応を考えている。

このようにNb－I系では、その蒸気種がいまだに決定されていないのが現状であるが、当研究室で実験を行なったところ、NbI_4が蒸気種であることを示、

唆する結果が得られた。

輸送反応

以上のことから、Fe－Nb－S系の化学輸送における反応式は

$$\begin{cases} Fe_xNb_yS_2 + (x+2y)I_2 = x\cdot FeI_2 + y\cdot NbI_4 + S_2 \\ I_2 = 2I \\ 2FeI_2 = Fe_2I_4 \end{cases}$$

であると考えられる。

(e)　NbS_2単結晶合成について

これまで述べて来たように、Nb－S系においては定比 $Nb/S = 1/2$ の単結晶は得られていない。　そこで、本実験で得た定比 $Nb/S = 1/2$ の単結晶（$Fe_{x_G}NbS_2$）を塩酸を用いて鉄を溶解・除去することを試みた。$x_G = 0.38$ の試料について、その単結晶約4mgをビーカーに入れ、約50mlの塩酸を加えて、室温で約1週間放置した。　その塩酸溶液を用いて原子吸光分析を行なった結果、約20％の鉄が除却されていた。これではまだ不完全であるが、条件を変えて実験を

行なうことにより、NbS_2という定比組成の単結晶を得ることができると考えられる。

References

3- 1) T. Uchida, H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, Met. Trans. B, 12B, 71 (1981)

3- 2) M. Wakihara, K. Kinoshita, H. Hinode and M. Taniguchi, J. Crystal Growth, 56, 157 (1982)

3- 3) M. Saeki, J. Crystal Growth, 36, 77 (1976)

3- 4) T. Ohtani, H. Nakamura, M. Nakahira and M. Ishii, J. Less-Common Metals, 77, 185 (1981)

3- 5) H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, J. Less-Common Metals, 80, 51 (1981)

3- 6) M. S. Whittingam and F. R. Gamble, Mater. Res. Bull., 10, 363 (1975)

3- 7) 白井優え, 修士論文 (1978)

3- 8) O. Gorochov, A. Le Blanc Soreau, J. Rouxel, P. Imbert and G. Jehanno, Phil. Mag. B, 43, 621 (1981)

3- 9) S. Muranaka and T. Takeda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 51, 287 (1973)

3-10) C. Bernard, G. Fourcaudot and J. Mercier, J. Crystal Growth, 35, 192 (1976)

3-11) H. Schafer and F. Werner, J. Less-Common Metals, 8, 375 (1965)

3-12) H. Schafer and W. Beckmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 347, 225 (1966)

3-13) J. Rijnsdorp, G. J. de Lange and G. A. Wiegern, J. Solid State Chem., 30, 365 (1979)

3-14) L. H. Brixher, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 257 (1966)

第4章　粉末X線回折法による相分析

4－1　緒言

Fe－Nb－S三元系化合物のインターカレーションホストであるNb－S系化合物は、Fig. 4-1に示す2S型と3S型の構造をとる。[4-1)]　NbS_2及びTaS_2, TiS_2に第三周期の遷移金属をインターカレーションした化合物の電気的・磁気的研究及び結晶構造に関する研究が行なわれている。[4-2~12)]　それらの化合物において、インターカレーション金属は、ファンデルワールスギャップ中の硫黄の作る八面体の中心を占めると考えられている。　また化学輸送法により育成した単結晶のX線回折、[4-2~7)]中性子線回折[4-8)]及び電子線回折[4-9,10)]研究が行なわれている。　その結果、$Fe_{1/4}NbS_2$, $Fe_{1/3}NbS_2$及び$Fe_{1/2}NbS_2$において超格子構造を持つことが報告されている。

そこで、第2章で得られた粉末試料を用いて相の

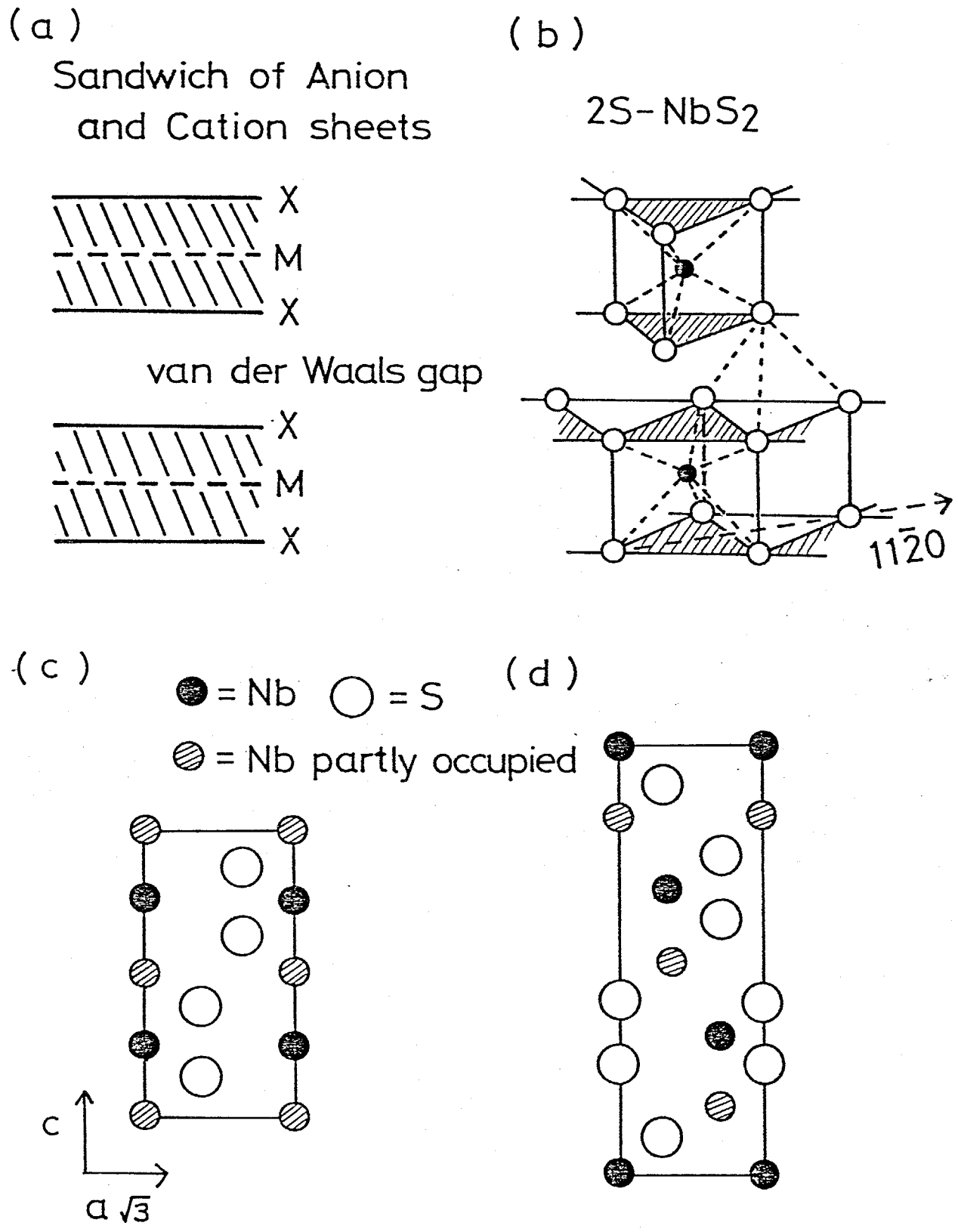


Fig. 4-1 (a) General form of the MX_2 layer structure.
(b) The structure of the 2S-NbS_2.
(c) Section through the ($11\bar{2}0$) plane of the 2S-$Nb_{1+x}S_2$.
(d) Section through the ($11\bar{2}0$) plane of the 3S-$Nb_{1+x}S_2$.

同定ならびに、結晶構造研究として、p.f.l.中の全金属濃度及び鉄とニオブの比率（Fe/Nb）に対する格子定数の依存性を検討した[4-13]。また第3章で得られた単結晶試料ではその組成がFe_xNbS_2で表わされることから、鉄のみがp.f.l.中に存在すると考えられ、格子定数のp.f.l.中の鉄濃度依存性についても併せて検討した。

Nb－S系では、前述のように2S型と3S型が報告されているが[4-16]、確立された等温線によると、高硫黄組成側、つまり定比$Nb/S = 1/2$に近い硫化物試料は3S型を示す。しかし、Fe－Nb－S系化合物で報告されている構造は、すべて2S型である。本研究の場合でも、$Fe/Nb = 1/9$の粉末試料を除い、すべての粉末X線回折図は、2S型を示した。また、文献に報告された組成での超格子回折線は得られなかった。

第2章で述べたように、$Fe/Nb = 1/9$の場合、急冷試料中に2Sと3Sが共存していた。そこで、高温X線分析により高温における相の同定を行ない、併せ

て内田が報告した γ-V_3S_4 相についても検討した。

粉末X線回折による実験結果と、第5章で述べるメスバウアー効果及び電子線回折の結果を併せて、

でFe－Nb－S系の結晶構造モデルについて検討した。

4－2　粉末X線回折

4－2－1　粉末試料

装置は理学電機社製X線回折装置を用い、CrKα線をX線源とした。相の同定及び格子定数算出のための精密測定は、下記のような条件に従った。

- 線源；CrKα線，フィルター；V
- 電圧；30kV，電流；15mA
- 時定数；2
- 走査速度；2°/min（相の同定）
  1/4°/min（精密測定）
- 角度補正；Si powder

(a)　相の同定

2S - $Nb_{1+x}S_2$ 及び 3S - $Nb_{1+x}S_2$ の結晶構造は、Fig.4-1に示した通りで、その粉末X線回折図をFig.4-2に、またFe－S系の回折図をFig.4-3にそれぞれ示した。

急冷試料の回折図は、2S単相の回折図または2Sと3Sとの共存を示す回折図が得られた。急冷効果を高めても、この共存回折図の単相回折図への移行は観測されなかった。その共存を示す回折図をFig.4-10に示した。

Fe－S系においては、高硫黄分圧側試料では、ピロタイトの回折図を、低硫黄分圧側試料では、トロイライトの回折図を示した。850°Cを例にすると、$\log P_{S_2} > -5.5$ ではピロタイト相、$\log P_{S_2} < -6.0$ ではトロイライト相であることを確認した。

(b)　固溶体領域の確立

Fe－S系へのニオブの固溶限界及びNb－S系への鉄の固溶限界を決定する実験を、900°C、$\log P_{S_2} \fallingdotseq -3.5$

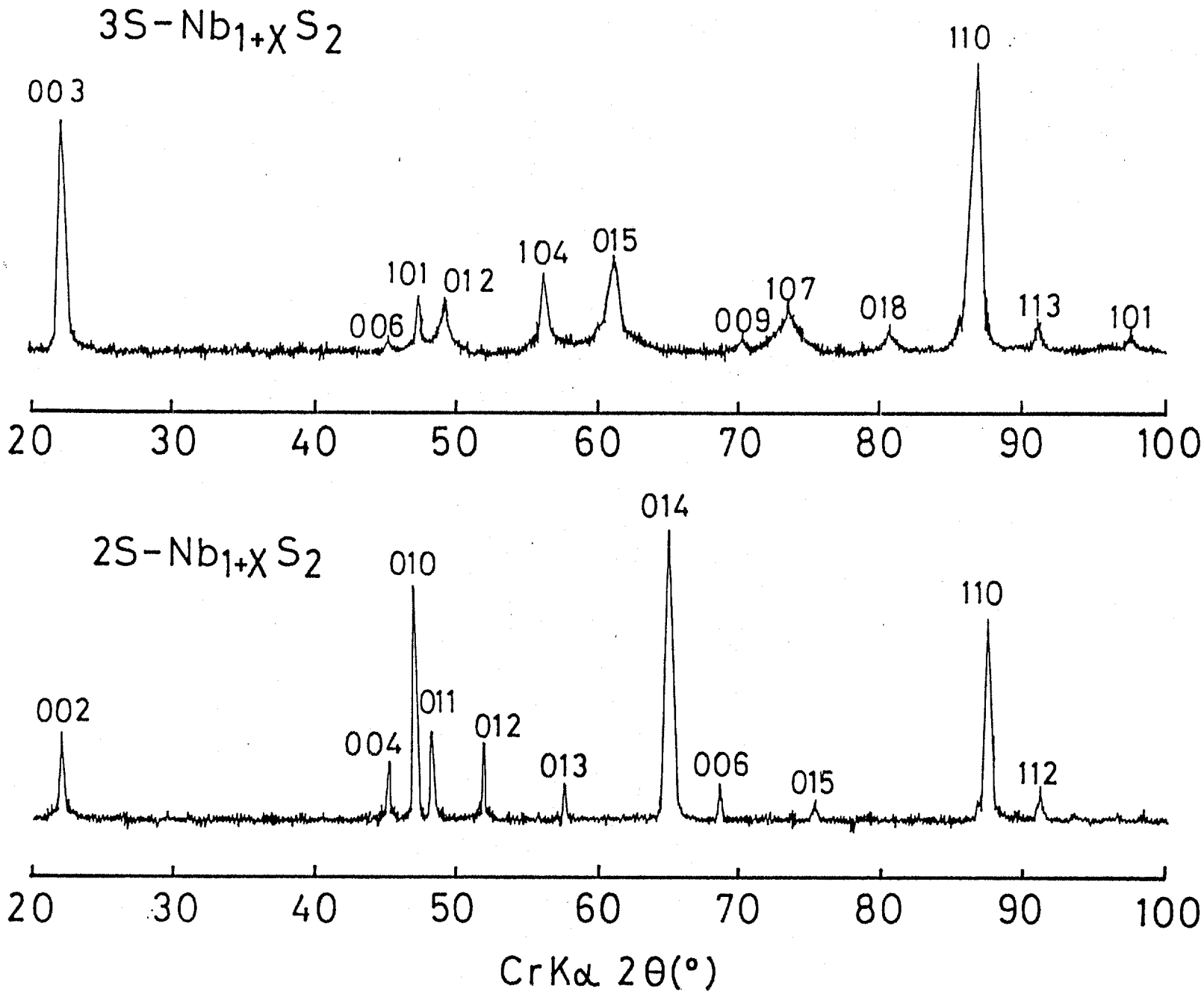


Fig. 4-2 X-ray powder diffraction patterns of 2S- and 3S-$Nb_{1+x}S_2$.

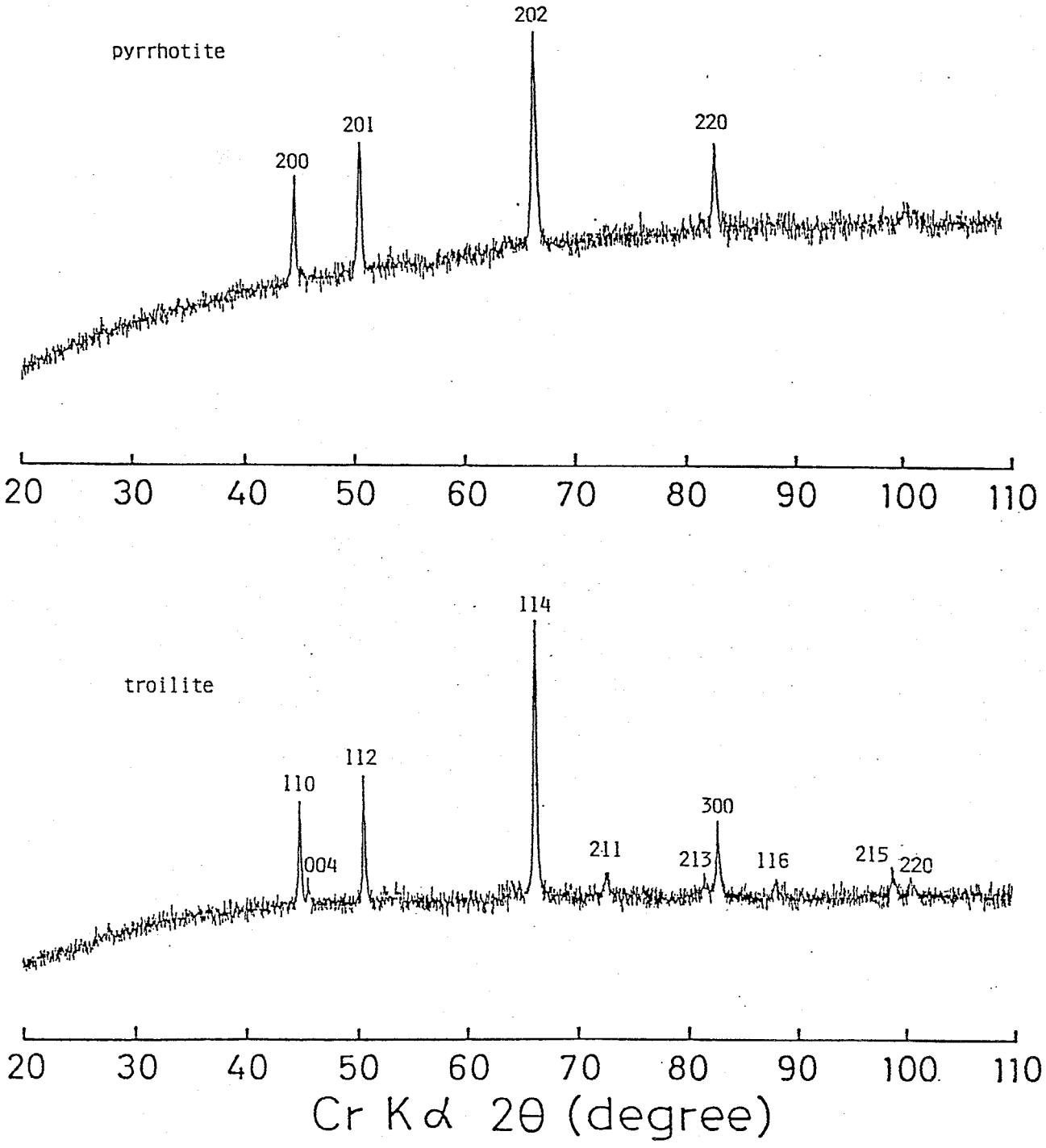
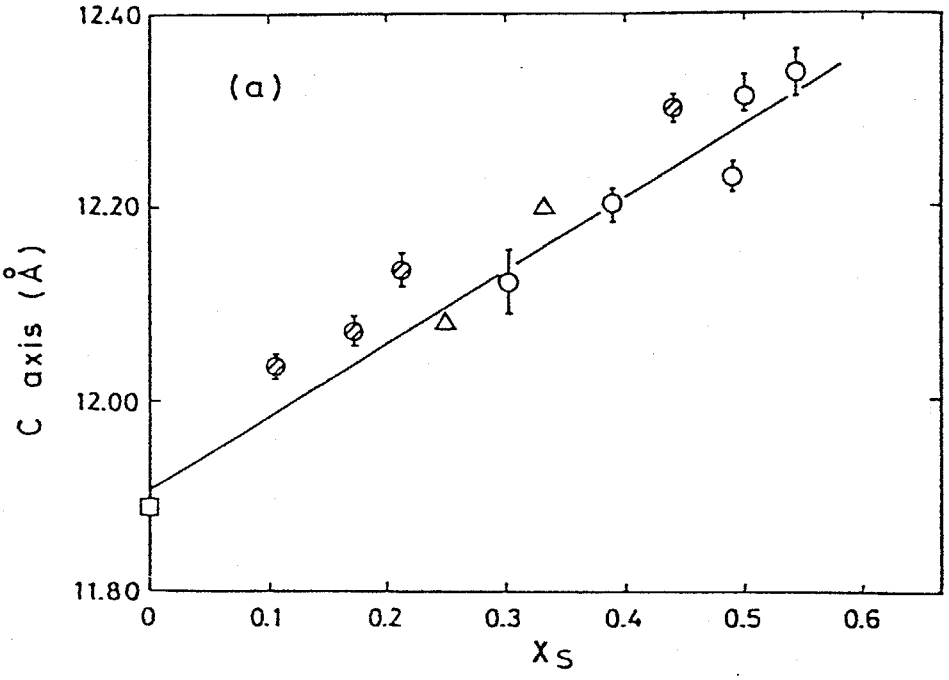


Fig. 4-3 X-ray powder diffraction patterns of pyrrhotite and troillite.

で行なった。その結果、X線の検出限界内でニオブのピロタイト相への固溶は認められなかった。

鉄のNb－S系への固溶限界については、鉄を35 mol%固溶させた場合は、Fig. 4-2に示す2S型の回折図が得られたが、38 mol%の場合は、2Sに加えてFig. 4-3に示したピロタイトの弱い回折線が観測された。このことより、鉄のNb－S系への固溶限界は、35 mol%であることが判った。また第3章で述べた単体法により合成した出発試料の格子定数を算出したところ、a軸については、ほぼ一定値を示していたが、c軸に関しては、試料中の鉄濃度により変化した。その結果をFig. 4-4 (a)に示し、Table 4-1にその値を示した。これまで述べてきたように、鉄濃度が低い場合には $Nb/S = 1/2$ とならなかった（◎印）。そこでニオブを含めたファンデルワールスギャップ中の金属濃度（$x_s + y_s - 1$）を用いて再びプロットしたものをFig. 4-4 (b)に示した。同時に文献値（△印）もプロットした。また□印は3R-NbS_2の値を示す。



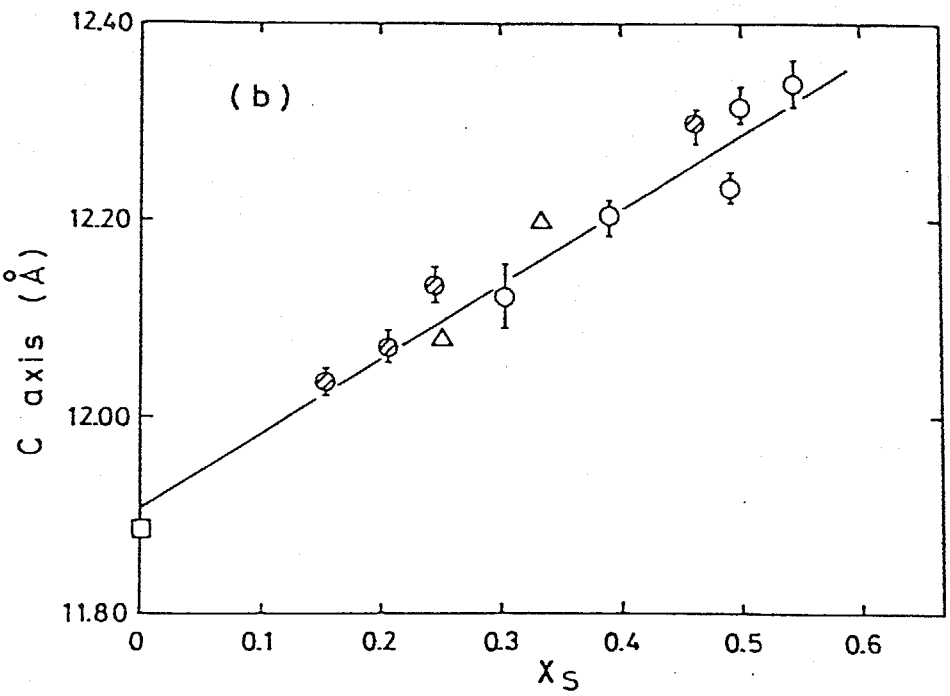


Fig. 4-4 Plot of c-axis vs. X_S ,
○ : $Y_S = 1$, ⊘ : $Y_S > 1$, △ : ref. 4-15, □ : 3R-NbS_2.

Table 4-1 Lattice parameters of starting materials for Fig. 4-4 .

Run No.	composition	lattice parameters a (Å)	c (Å)	c/2 (Å)
26	$Fe_{0.107}Nb_{1.046}S_2$	3.335	12.339	6.170
25	$Fe_{0.172}Nb_{1.033}S_2$	3.329	12.071	6.036
32	$Fe_{0.213}Nb_{1.031}S_2$	3.331	12.136	6.068
28	$Fe_{0.304}Nb_{1.000}S_2$	3.333	12.122	6.061
27	$Fe_{0.389}Nb_{1.005}S_2$	3.330	12.203	6.102
33	$Fe_{0.439}Nb_{1.020}S_2$	3.331	12.301	6.015
23	$Fe_{0.492}Nb_{0.995}S_2$	3.331	12.232	6.116
30	$Fe_{0.493}Nb_{0.997}S_2$	3.335	12.318	6.159
24	$Fe_{0.543}Nb_{1.000}S_2$	3.335	12.339	6.170
ref. (4-15)	$Fe_{1/4}NbS_2$	3.305	12.080	6.040
	$Fe_{1/3}NbS_2$	3.326	12.201	6.101
	$3R-NbS_2$	3.314	11.89	

この図から、鉄が35 mol%（$x_S = 0.545$）まで直線的に変化していることが判る。また粉末X線回折図からもピロタイトの回折線は観測されなかったことから、鉄はNb－S系に対して35 mol%まで固溶すると考えられる。

(c) 格子定数の組成依存性

格子定数の算出については、前述の条件で精密測定を行ない、得られた回折線の中から精度がよいと思われるものを数本選び、その角度から面間隔dを計算し、その回折線の指数（h,k,l）から最小二乗法を用いて格子定数を算出した。その結果をFig.4-5及びTable 4-2に示した。Fig.4-5には、比較のために(4-16)Nb－S系で得られた格子定数も加えた。

a軸について

$y = 1/5$（○印）及び$y = 1/3$（□印）の場合は、p.f.l.中の金属組成xに無関係でほぼ一定の値を示した。しかし、$y = 1/10$（▽印）では、組成xの増加に伴い減少する傾向を示している。その傾向は、母体の

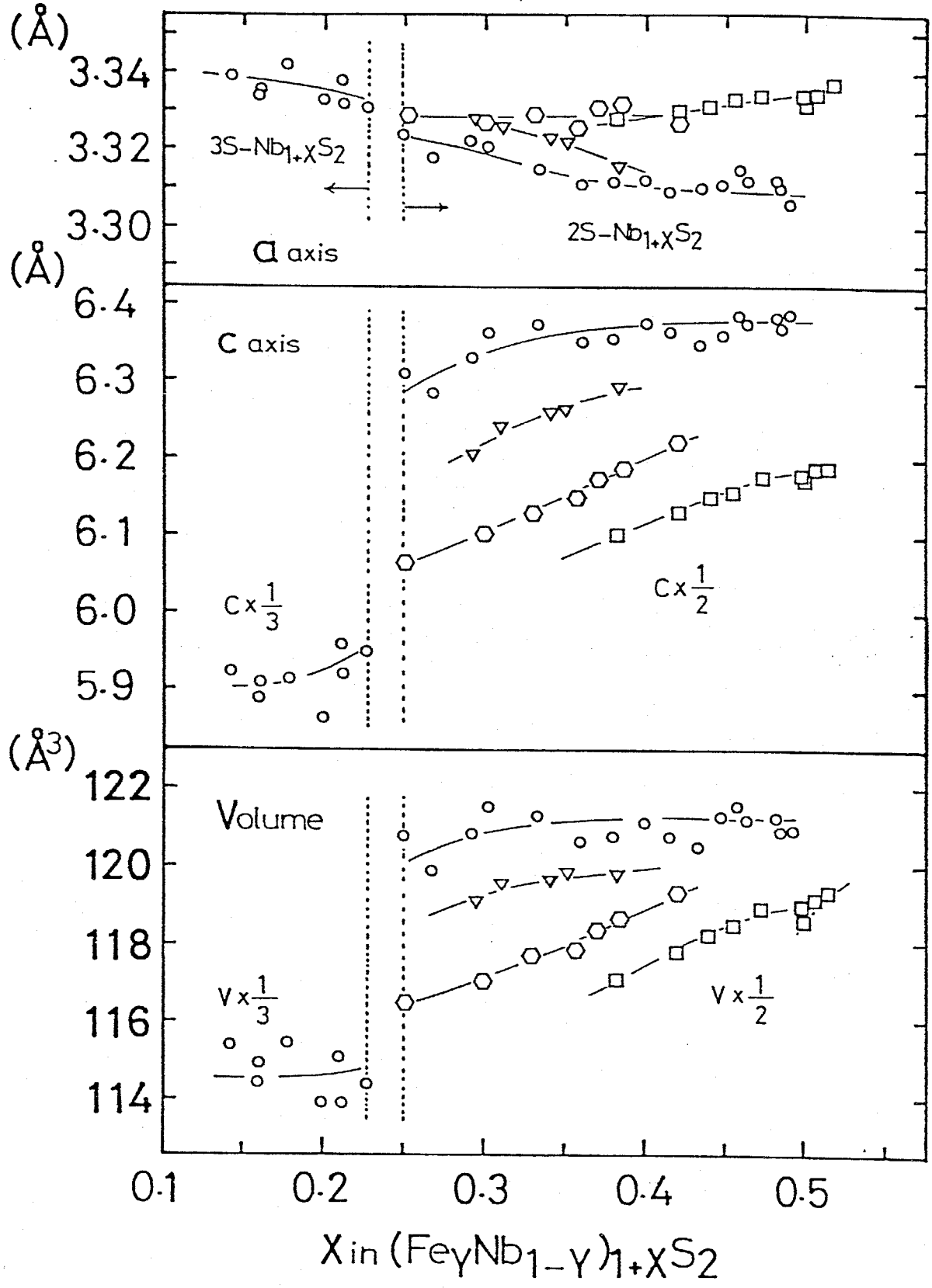


Fig. 4-5 Plots of lattice parameters and unit cell volume of quenched samples synthesized at 950°C as a function of composition. The symbols mean as the same as Fig. 2-7.

Table 4-2 Lattice parameters of quenched powder samples.

composition X in $M_{1+x}S_2$	equilibrium pressure $-\log Ps_2$ at 950 °C	lattice parameters a(A)	1/2 c(A)	1/2 V(A^3)
		2s-$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$		
0.515	7.56	3.337	6.185	59.65
0.507	7.42	3.334	6.185	59.54
0.500	7.19	3.331	6.170	59.28
0.498	7.29	3.334	6.176	59.45
0.473	6.43	3.334	6.175	59.44
0.455	5.00	3.333	6.155	59.21
0.440	4.51	3.331	6.150	59.09
0.424	3.10	3.330	6.130	58.86
0.382	0.85	3.328	6.099	58.50
		2s-$(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+x}S_2$		
0.421	8.02	3.325	6.222	59.64
0.409	6.94	-	-	-
0.386	5.39	3.332	6.188	59.30
0.370	5.86	3.331	6.173	59.17
0.357	4.90	3.326	6.149	58.90
0.329	4.51	3.329	6.130	58.83
0.310	3.80	-	-	-
0.300	3.00	3.327	6.104	58.51
0.252	0.85	3.329	6.065	58.20
		2s-$(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+x}S_2$		
0.383	8.01	-	-	-
0.362	6.94	-	-	-
0.350	6.80	3.322	6.270	59.92
0.341	6.50	3.323	6.260	59.86
0.340	7.29	-	-	-
0.330	5.86	-	-	-
0.309	5.53	3.326	6.237	59.78
0.292	4.95	3.328	6.204	59.51
0.291	4.90	-	-	-
0.234	3.00	-	-	-

Nb－S系（○印）の傾向と同じであった。このことは、$y=1/10$の場合にはインターカレーション母体であるNb－S系化合物のa軸への影響が優勢であることを示していると思われる。

c軸及び体積Vについて

c軸は、すべてのy値で金属組成xが増加するに従い伸びる傾向が観測された。また、金属組成xを一定にした場合には、鉄濃度(y)が増加することによりc軸は短かくなることが判った。このことは、p.f.l.中の全金属濃度が増加することにより、金属層間の反発によりc軸が長くなり、一方p.f.l.中の鉄の存在比が増加すると鉄が硫黄と強く結合するために、c軸が短かくなったものと考えられる。

同様の傾向が体積Vにおいても観測された。a軸がほぼ一定の値を示すことから、体積Vはc軸の傾向を反映していると考えられる。

また、$y=1/3$の場合、$x=0.5$の前後で不連続が見られ、曲線の傾向も異なっていた。この$y=1/3$,

$x=0.5$ の組成は、$(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+0.5}S_2$ 即ち $Fe_{1/2}NbS_2$ の化学式により表わされる化合物であり、この組成では超格子構造を持つと報告されている。[4-9,11] この不連続について、第5章のメスバウアー効果及び電子線回折の実験結果とを併せて考察し、5-2-3に結晶構造モデルを示した。

$x=0.5$ を少し越えた $x=0.52$ で金属鉄が析出した。

4－2－3　単結晶試料

第3章で得られた単結晶試料を用いて、格子定数の p.t.l. 中鉄濃度依存性を調べた。第3章で述べたように、大きな単結晶（単結晶C）を用いてC軸を算出し、単結晶A,Bを摩粉した試料よりa,C軸をそれぞれ最小二乗法により求めた。C軸の値はよい一致を示し、得られた単結晶の組成が均一であることが確認されたのは前述の通りである。

単結晶A,Bは硬く、粉砕することが難しく、(00l)面の回折線が非常に強く、他の回折線の強度が低か

った。　そこで、粉末高温X線分析に用いた理学電機社製回転対陰極型超強力X線回折装置、ガイガーフレックス RAD-6A を使用して測定を行なった。このときの条件は以下のようである。

- 線源；CuKα，　フィルター；Ni
- 電圧；30KV，　電流；60mA
- 走査速度；1°/min
- 角度補正；Si powder

その結果を Fig.4-6 及び Table 4-3 に示した。　粉砕試料については、単結晶A,Bの格子定数が誤差内で一致したことより（Run No. 4 and 5）、単結晶Aの値で代表した。

Fig.4-6 において、○印は単結晶試料では Nb/S = 1/2 となっていることを示し、⊘印は Nb/S ≠ 1/2 の試料であり、●印は第3章で述べたように、単結晶試料の表面に Nb-S 系化合物が生長しており、その組成が不正確である試料を示した。　この試料の単結晶Cの格子定数C軸値は、2S型として算出して 11.398 Å

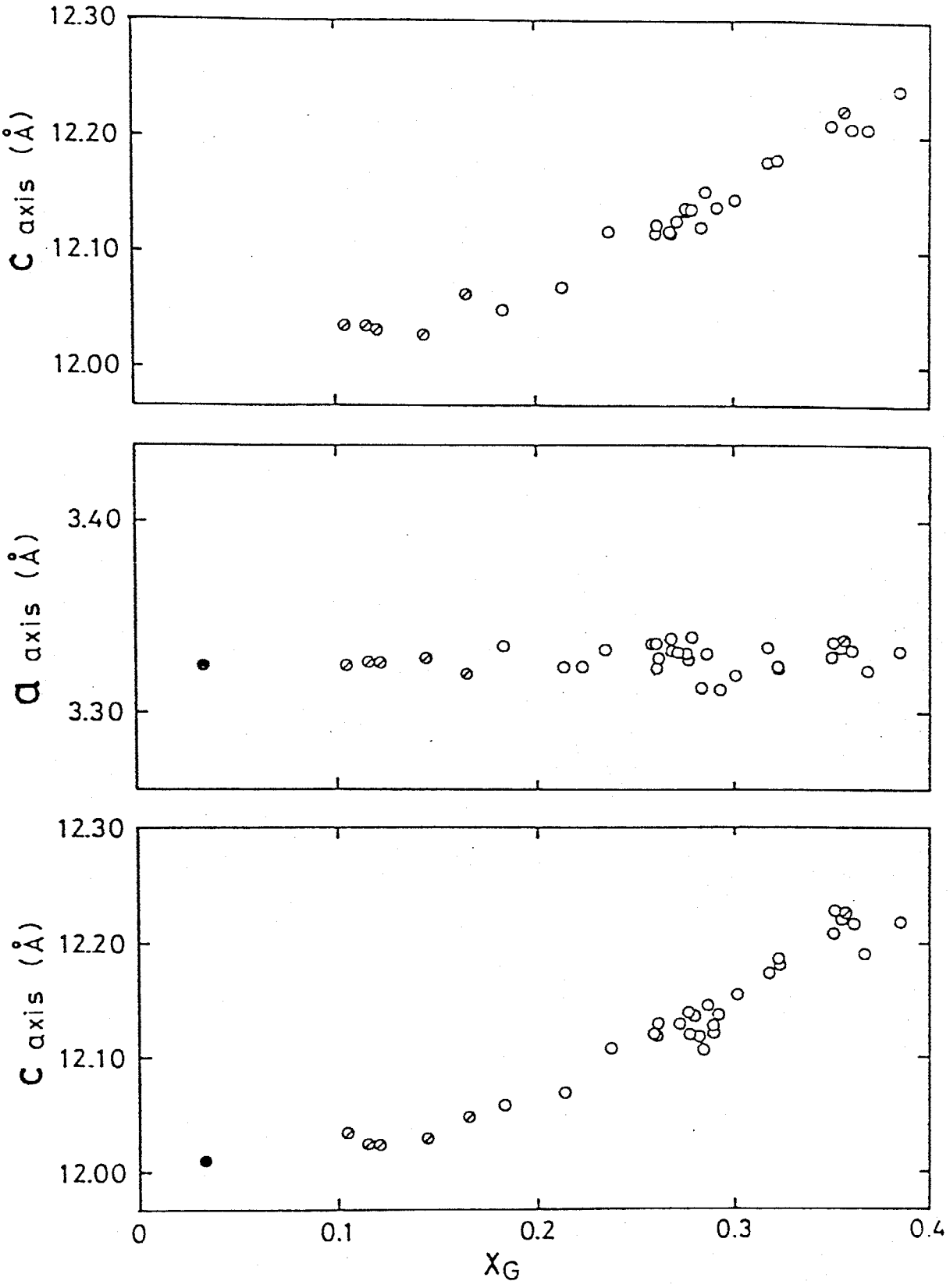


Fig. 4-6 Plots of lattice parameters as a function of iron composition of growth single crystal,
○ : $Y_G = 1$, ⊘ : $Y_G > 1$, ● : X_G value is doubtful.

Table 4-3 Lattice parameters of growth crystals.

Run No.	composition	lattice parameter		
		growth crystal	after grind	
		c (Å)	a (Å)	c (Å)
1	$Fe_{0.261}Nb_{1.000}S_2$		3.323	12.117
2	$Fe_{0.259}Nb_{0.998}S_2$		3.335	12.121
3	$Fe_{0.355}Nb_{1.001}S_2$		3.334	12.224
4	$Fe_{0.352}Nb_{1.001}S_2$	12.228	3.337	12.230 (A)
			3.337	12.231 (B)
5	$Fe_{0.318}Nb_{0.997}S_2$	12.178	3.334	12.173 (A)
			3.336	12.178 (B)
6	$Fe_{0.279}Nb_{1.002}S_2$	12.137	3.339	12.137
7	$Fe_{0.323}Nb_{1.001}S_2$		3.324	12.187
8	$Fe_{0.284}Nb_{0.996}S_2$	12.122	3.313	12.108
9	$Fe_{0.277}Nb_{1.000}S_2$	12.135	3.327	12.121
10	$Fe_{0.272}Nb_{1.001}S_2$	12.127	3.331	12.131
11	$Fe_{0.292}Nb_{0.999}S_2$	12.139	3.312	12.239
12	$Fe_{0.286}Nb_{0.997}S_2$	12.152	3.330	12.146
13	$Fe_{0.301}Nb_{0.998}S_2$	12.146	3.319	12.156
14	$Fe_{0.184}Nb_{1.001}S_2$	12.049	3.334	12.058
15	$Fe_{0.269}Nb_{0.998}S_2$	12.116	3.338	12.218
16	$Fe_{0.262}Nb_{0.991}S_2$	12.213	3.328	12.119
17	$Fe_{0.269}Nb_{1.001}S_2$	12.118	3.332	12.123
18	$Fe_{0.116}Nb_{1.032}S_2$	12.035	3.326	12.024
				(5.977)
19	$Fe_{0.145}Nb_{1.012}S_2$	12.028	3.328	12.030

Table 4-3 (continued)

Run No.	composition	lattice parameters		
		growth crystal	after grind	
		c (Å)	a (Å)	c (Å)
20	$Fe_{0.121}Nb_{1.041}S_2$	12.032	3.325	12.024 (5.974)
21	$Fe_{0.237}Nb_{0.997}S_2$	12.118	3.322	12.109
22	$Fe_{0.261}Nb_{0.999}S_2$	12.116	3.336	12.130
23	$Fe_{0.357}Nb_{1.017}S_2$	12.222	3.338	12.228
24	$Fe_{0.385}Nb_{1.000}S_2$	12.240	3.332	12.220
25	$Fe_{0.166}Nb_{1.025}S_2$	12.063	3.320	12.048
26	$Fe_{0.105}Nb_{1.062}S_2$	12.039	3.324	12.034 (5.972)
27	$Fe_{0.369}Nb_{1.004}S_2$	12.206	3.322	12.192
28	$Fe_{0.276}Nb_{1.006}S_2$	12.139	3.330	12.141
29	$Fe_{0.034}Nb_{1.101}S_2$	11.938*	3.324	12.010 (5.966)
30	$Fe_{0.351}Nb_{1.008}S_2$	12.210	3.329	12.210
31	$Fe_{0.323}Nb_{1.009}S_2$	12.180	3.323	12.184
32	$Fe_{0.214}Nb_{1.008}S_2$	12.069	3.323	12.070
33	$Fe_{0.361}Nb_{1.000}S_2$	12.208	3.333	12.218

であった（Table 4-3, Run No. 29）。 また、メノウ乳鉢を用いてすりつぶしてX線回折を行なったところ、他の粉砕試料と同様なFe－Nb－S三元系化合物による回折線に加えて、Nb－S系化合物の(00l)面の反射によると思われる回折線が観測された。 このNb－S系化合物が(00l)面の回折線しか得られず、その組成分析も行なうことができなかったことから、2S, 3Sの区別はつけることができなかった。 そこで、Nb－S系の基本構造であるスラブ1個当りのC軸の長さとして計算したものを( )内に記述した。また、他の粉砕試料においてもNb－S系化合物による回折線が得られたので、同様に( )内にその値を示した。

Fig. 4－6 (a)に単結晶Cのc軸を示し、(b)(c)には、粉砕試料のそれぞれa軸, c軸を示した。

<u>a軸について（Fig. 4-6 (b)）</u>

$x_{Fe} = 0.27$付近で不連続がみられるが、偏差内でほぼ一定の値であると考えられ、粉末試料と同様な傾

向を示している。

C軸について（Fig. 4-6 (a)(c)）

粉末試料と同様に、p.f.l.中の鉄濃度が増加するに従い、C軸が伸びている。　また、⊘印で示したNb/S ≠ 1/2 のためp.f.l.中にニオブが存在する試料では、同じ組成のNb/S = 1/2 の試料が示すと思われるC軸の長さに比べて多少大きな値を示している。このことは、粉末試料と同様にp.f.l.中にニオブが存在することにより結合力が弱まり、C軸が長くなったものと考えられる。

また、X線回折図には文献による超格子構造による回折線は得られず、第3章で述べた $x_{Fe} = 0.25$ 付近での不連続も観測されなかった。

4－3　粉末高温X線分析

第2章で作成した等温線によると、Fe－Nb－S系では $2S-(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ 固溶体は広い不定比均一領域を有している。　しかし、$y=1/10$ の試料では、高

温から急冷した試料の粉末X線回折図は、2Sと3Sの共存を示していた。　このように高温における硫化物の相関係を論ずる場合には、しばしば高温相の急冷の可否が問題となる。　もしも高温相が急冷不可能な相であるとするならば、急冷後に得られる試料の粉末X線回折図は、高温そのものの状態ではなくむしろ低い温度での相関係を反映するはずである。この問題の解決のためには、高温でこれらの硫化物の結晶構造を直接観察し、その温度における真の相関係を知ることが最も重要である。

そこで本実験では、$y=1/10$ の粉末試料における温度による結晶構造の変化と、高温での相転移過程を明らかにする目的で、高温X線回折装置を組み立て、実験を試みた。　更に、内田の報告した δ-V_3S_4 相についても、その高温での相関係について検討した。

4－3－1　実験方法

測定は理学電機社製高温連続カメラを用いて、試

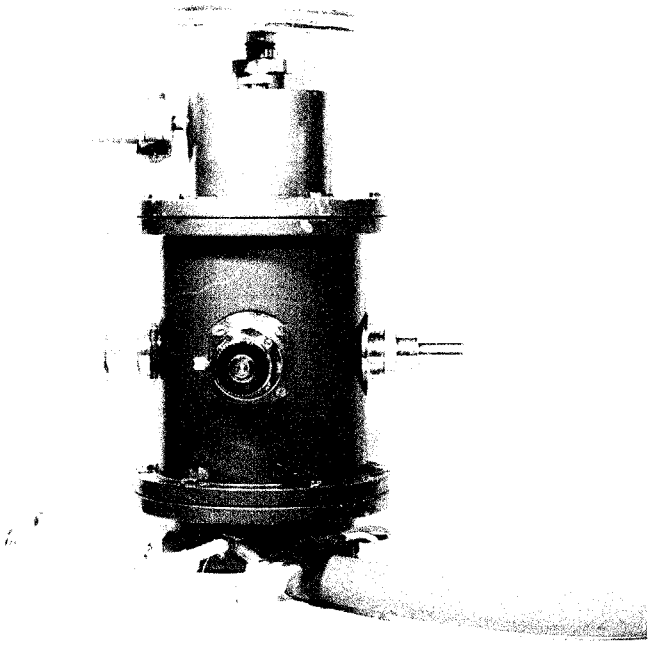
料のデバイシェラー写真を撮ることにより行なった。この目的のため前述のように、X線発生源として銅の回転対陰極を有する強力X線装置を用いた。その結果、極微量な試料を用いた場合でも比較的短時間での露出で写真を撮ることが可能となった。

本研究で用いたカメラは、同一の試料についてその温度を、連続的または任意に変化させ、それぞれの温度でのX線回折写真を1枚のフィルム上に連続して撮影できるもので、気密となっているため、真空、不活性ガス充填または大気中で使用することができる。その外観をFig.4-7(a)に示した。このカメラをユニバーサルマウントを用いてX線本体に固定した。

(a) 装置

本カメラのカセットは、カメラ直径約90mm、撮影範囲 9～164°(2θ)で、段階的に撮影する場合には、カセットが上下に42mm移動でき、1枚のフィルムにより8コマ(露出幅 5mm, 1コマの移動距離 6mm)

(a)



(b)

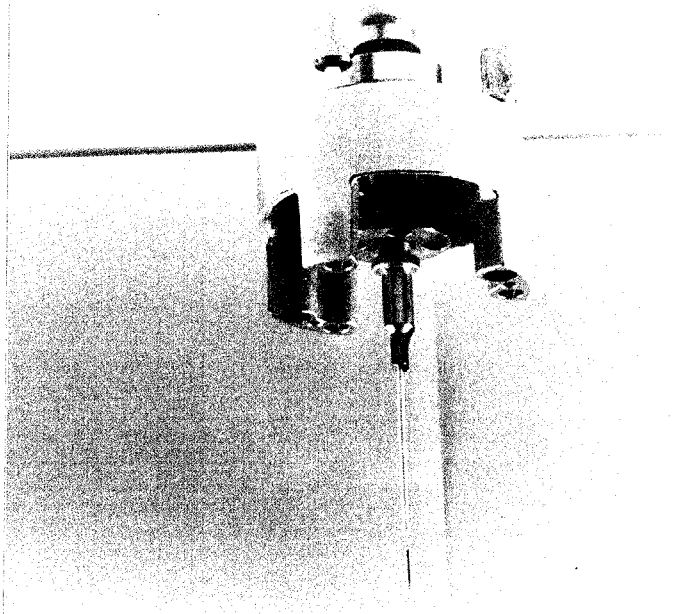


Fig. 4-7 Photograph of
(a) a general view of apparatus.
(b) a sample capillary.

撮影できる。

試料加熱には、白金抵抗炉を自作して用いた。この白金炉の回りにラジエーションシールド用にニッケル箔を使用した。白金炉はX線ビーム方向に小さな窓を持っている。千野製作所製連続温度制御装置を用い、本体に取り付けた白金－白金ロジウム13%熱電対を用いて温度制御を行なった。その熱電対の起電力をデジタルボルトメーターを用いて記録したところ、±4°Cで制御されていることを示した。

(b) 実験方法

以下の手順に従い実験を行なった。

(i) 粉末試料を石英ガラス製キャピラリー（φ3mm，厚み0.01mm）中に充填し、高温での酸化を防ぐため、アダプターを用いて真空ポンプで脱気し、バーナーで熔封する。

(ii) そのキャピラリーをアルミナセメントを用いて磁製管に固定する。

(iii) 試料保持具のチャックに(ii)の磁製管を取り付ける。

(iv) 試料保持具を高温炉保持体に取り付け固定する。 このとき試料が炉の中心部に位置するように調節する。

(v) ピンホールユリメーター、ビームビュアをカセットに取り付けた後、上蓋をナット締めする。 冷却水を流し、ロータリーポンプにより系内を真空にする。

(vi) 炉の温度を上げて目的温度で保持し、安定に制御されていることを確認した後、X線を発生させてシャッターを開放し、粉末X線写真を撮影する。

(c) カメラ半径及び温度の検定

硫化物試料の測定に先立ち、白金粉末試料を用いてカメラ半径及び試料温度の測定を行なった。 室温での回折図から白金の格子定数を用いてカメラ半径の補正を行なった (d=45.223 mm)。 次に各温

度で得た回折図により補正したカメラ半径を用いて面間隔を算出した。　また、熱膨張率をそれぞれの指数において計算し、すでに報告のある白金の熱膨張率と温度の関係を用いて試料温度を決定した。この白金の回折図をFig.4-8に示し、決定された試料温度とそのときのデジタルボルトメーターの起電力から求めた熱電対の温度との関係をFig.4-9に示した。Fig.4-9を試料温度の検定曲線として用いた。　この図から、カメラ本体に取り付けられた熱電対の示す温度と真の試料温度には約150°Cの差がある実験結果を得た。

以上の手順により得られた実験結果を、Fe-Nb-S系、V-S系に分けて記述した。

ここで、撮影条件は

- 電圧；50KV　，電流；150mA
- 露出時間；約1時間

としたが、この条件設定については、更に検討の必要があると思われる。

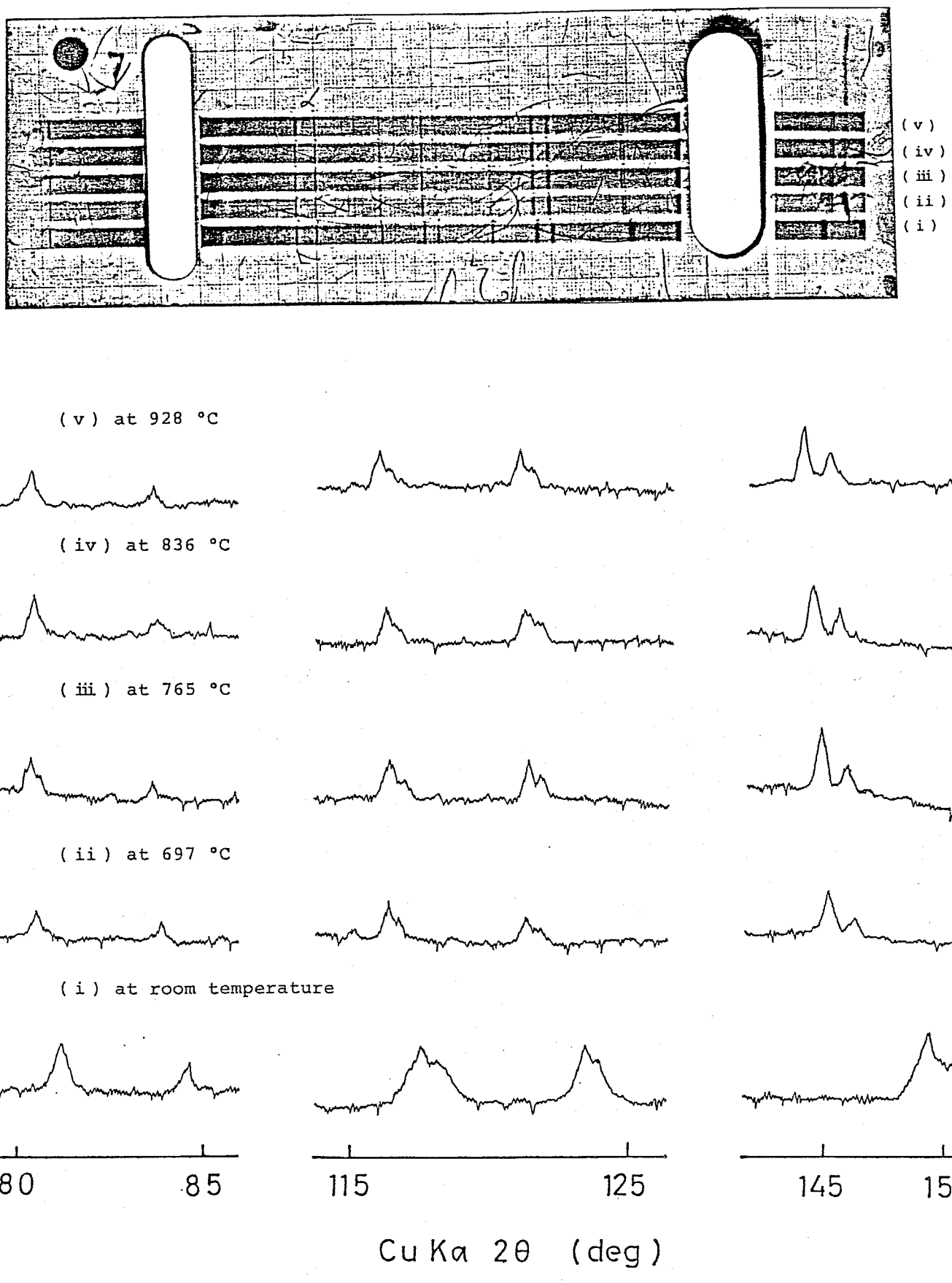


Fig. 4-8 (a) Photographs of powder high temperature X-ray diffraction of platinum.
(b) Diffraction patterns by micro-densitometer.

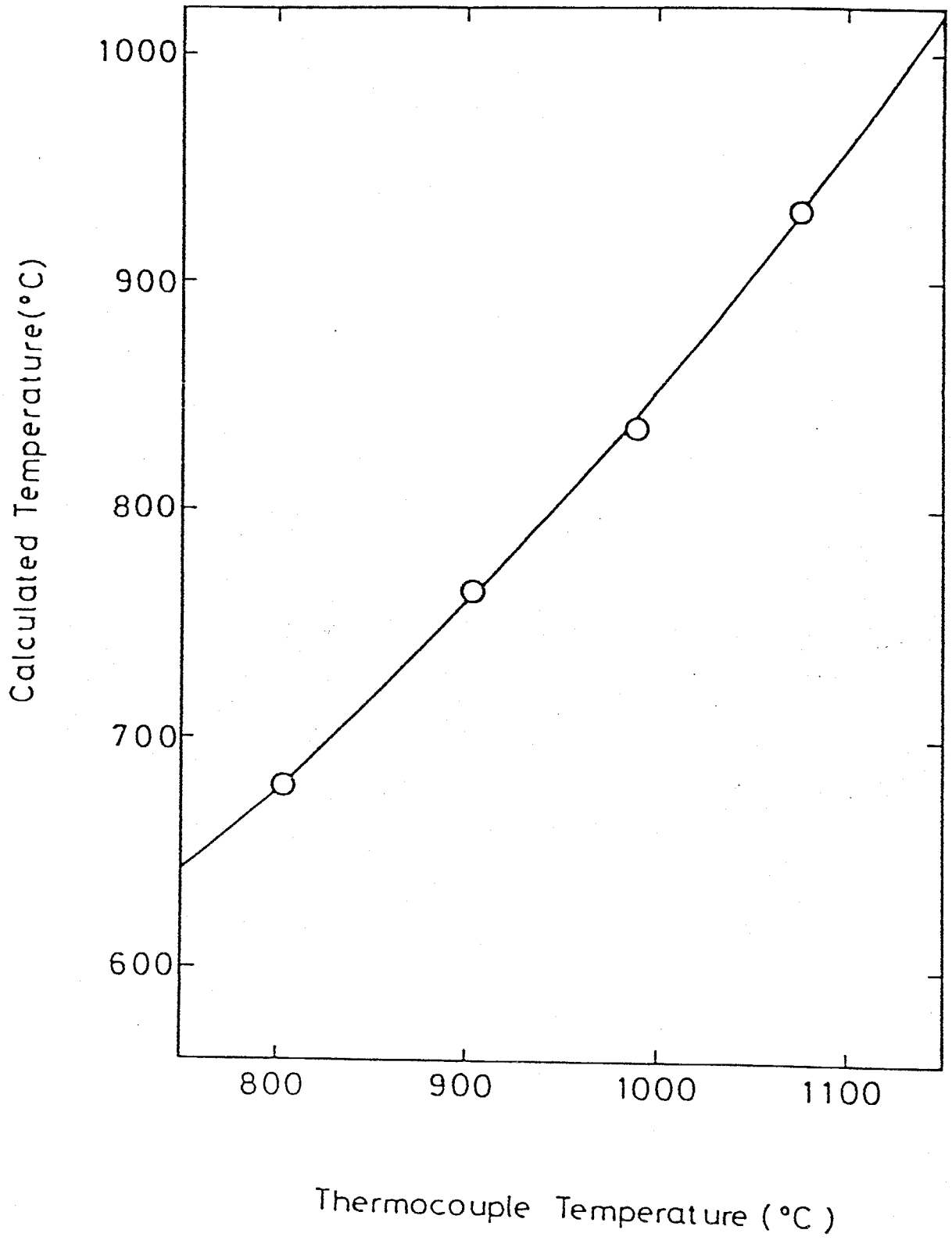


Fig. 4-9 Relation between sample temperature and thermocouple temperature.

Table 4-4 high temperature diffraction data of platinum powder.

h k l	do	dobs.	rcal.	
		No. 1		
3 1 1	1.1826	1.1778	45.222	
2 2 2	1.1325	1.1280	45.223	
3 3 1	0.9000	0.8972	45.230	
4 2 0	0.8773	0.8748	45.225	r = 45.223
4 2 2	0.8008	0.7999	45.147	

h k l	do	dobs.	$\Delta d/do \times 10^3$	dobs.	$\Delta d/do \times 10^3$
		No. 2		No. 3	
3 1 1	1.1826	1.1899	6.173	1.1907	6.849
2 2 2	1.1325	1.1398	6.446	1.1412	7.682
3 3 1	0.9000	0.9056	6.256	0.9066	7.289
4 2 0	0.8773	0.8827	6.155	0.8835	7.090
4 2 2	0.8008	0.8061	6.606	0.8066	7.280
		average	6.453		7.384
	calculated	temperature	697 ° C		765 ° C
	thermocouple	temperature	803 ° C		903 ° C
		No. 4		No. 5	
3 1 1	1.1826	1.1908	6.934	1.1922	8.118
2 2 2	1.1325	1.1416	8.035	1.1434	9.625
3 3 1	0.9000	0.9074	8.189	0.9081	9.022
4 2 0	0.8773	0.8843	7.968	0.8851	8.914
4 2 2	0.8008	0.8075	8.329	0.8082	9.216
		average	8.173		9.200
	calculated	temperature	836 ° C		928 ° C
	thermocouple	temperature	988 ° C		1075 ° C

4-3-2 Fe-Nb-S系化合物

Fig. 4-10に粉末高温X線分析に用いた試料の、室温における粉末X線回折図を示した。 † で示した回折線は2S型に由来するもので、*印は3S型の回折線である。 試料は、950°C、$\log P_{S_2} = -3.60$ の条件で合成したもので、その組成は

$$\left(Fe_{1/10}\,Nb_{9/10}\right)_{1+x}S_2 \quad ; \quad x = 0.243$$

である。

4-3-1で述べた手順により撮影した粉末デバイシェラー写真を、Fig. 4-11(a)に示した。 また、これらの写真からマイクロフォトデンシトメーターを使用してX線回折パターンを再現して得た、2θ(CuKα)と回折強度の関係を、Fig. 4-11(b)に示した。

試料温度は、図中に示したように、室温，749°C，834°C，935°Cである。 それぞれの写真から得た2θと、その2θから計算したd値をTable 4-5に示した。

室温の結果

回折図は、Fig. 4-11に示したように2S型と3S型の共

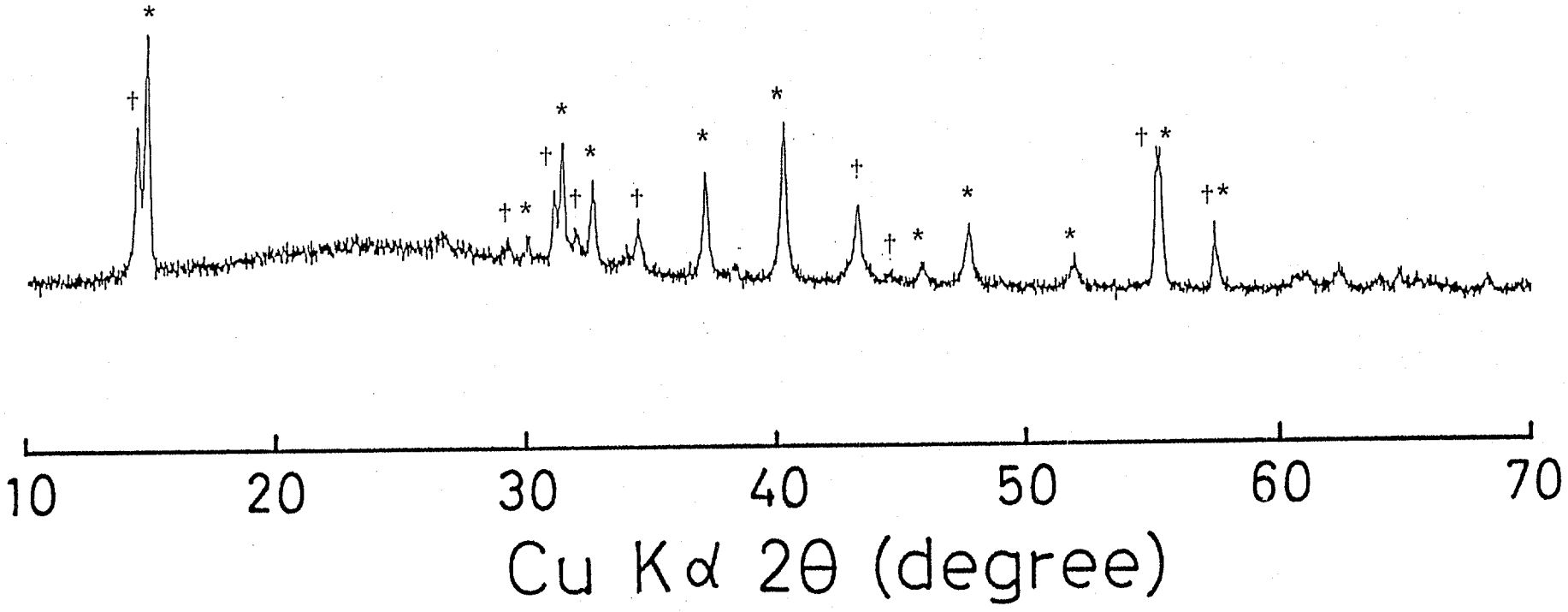
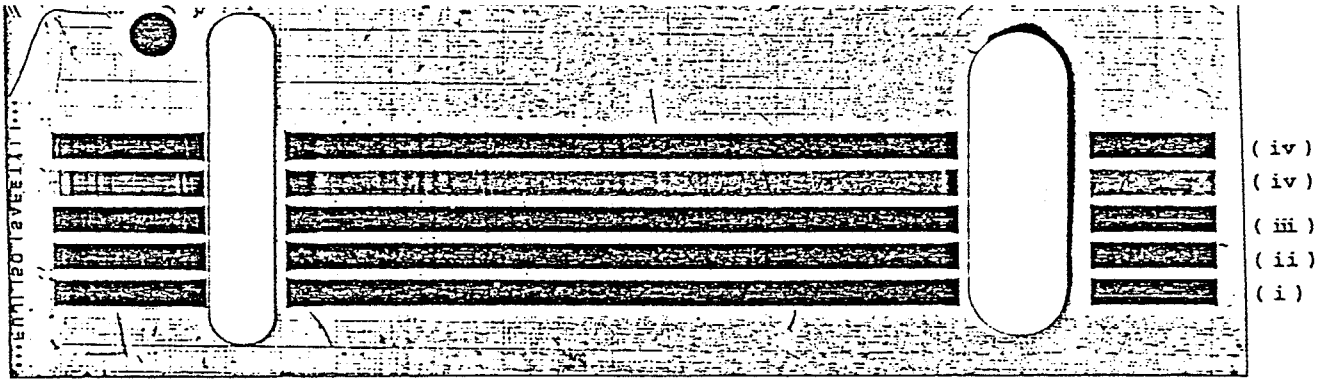


Fig. 4-10 X-ray powder diffraction patterns of two-phase sample, † : 2S-type, * : 3S-type.



(b)

(iv) at 935 °C

(iii) at 838 °C

(ii) at 749 °C

(i) at room temperature

20 30 40 50 60

Cu Kα 2θ (deg)

Fig. 4-11 (a) Photographs of $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+0.243}S_2$.

(b) Diffraction patterns .

* : peak 1 , ** : peak 2 .

存を示した。 Table 4-5 中の記号 †, * は、Fig. 4-10 と同様にそれぞれ 2S, 3S に属する回折線であることを示す。 X線源が銅でであるため、面間隔が近い値の回折線が重なり、2S, 3S の共存関係は Fig. 4-10 ほど明瞭でないが、$2\theta = 40.2°$; $d = 2.412$, $2\theta = 47.6°$; $d = 1.909$ の各回折線は 3S に属するものであり、また $2\theta = 34.5°$; $d = 2.603$ の回折線は 2S 型に特有であるこれらの回折線の存在により 2S と 3S の共存であることを確認した。 Table 4-5 に最小二乗法により計算した格子定数も併せて示した。

749° 及び 834°C での結果

Fig. 4-11 に示したように、試料を 749°C まで加熱すると室温とは異なる回折図が得られた。 このことは、温度の上昇と共に 2S 相と 3S 相の相互溶解度が増加し、両相の反応で新しい固溶体相が形成されたものと考えられる。 この試料の組成は $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+0.243}S_2$ で、文献で超格子構造を示す $Fe_{1/4}NbS_2$ と、金属全体の組成はほぼ一致している。

Table 4-5 High temperature diffraction data of $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+0.243}S_2$ and lattice parameters.

(a) room temperature			(b) 749 °C			(c) 838 °C			(d) 935 °C		
2θ	d	h k l	2θ	d	h k l	2θ	d	h k l	2θ	d	h k l
14.95†	5.926	0 0 2	14.70	6.027	0 0 2	14.63	6.053	0 0 2	14.57†	6.079	0 0 2
31.36†	2.853	0 1 0	22.74	3.910	3 0 0	22.68	3.921	3 0 0	30.91†	2.893	0 1 0
32.62†	2.745	0 1 1	28.25	3.159	1 2 0	28.13	3.173	1 2 0	31.29*	2.858	0 1 1
34.46†	2.603	0 1 2	30.98	2.887	2 2 0	30.91	2.893	2 2 0	32.43*	2.760	0 1 2
37.12†	2.422	0 1 3	31.93	2.803	3 0 3	31.80	2.814	3 0 3	34.27†	2.617	0 1 2
40.23*	2.242	0 1 5	34.33	2.612	2 2 2	34.27	2.617	2 2 2	36.87*	2.438	0 1 4
43.20†	2.094	0 1 4	36.81	2.442	4 1 2	36.68	2.450	4 1 2	40.23*	2.242	0 1 5
47.64*	1.909	0 1 7	38.20	2.356	4 0 3	38.14	2.360	4 0 3	43.01†	2.103	0 1 4
55.24†	1.663	1 1 0	40.04	2.252	0 2 4	39.91	2.259	0 2 4	44.60†	2.032	0 0 6
57.52†	1.602	1 1 2	43.08	2.100	2 2 4	43.08	2.100	2 2 4	47.13*	1.928	0 1 7
			46.50	1.953	0 1 6	46.43	1.956	0 1 6	54.97†	1.670	1 1 0
			49.92	1.827	3 3 2	49.85	1.829	3 3 2	57.14†	1.612	1 1 2
			50.62	1.803	6 0 2	50.55	1.806	6 0 2			
			54.99	1.670	2 2 6	54.99	1.670	2 2 6			
			56.13	1.639	3 3 4	56.00	1.642	3 3 4			
			57.27	1.609	2 4 0	57.20	1.610	2 4 0			
2S-type			a = 11.52 Å			a = 11.57 Å			2S-type		
a = 3.32 Å			b = 6.67 Å			b = 6.68 Å			a = 3.34 Å		
c = 12.20 Å			c = 12.25 Å			c = 12.27 Å			c = 12.20 Å		
3S-type			β = 89.8 °			β = 90.2 °			3S-type		
a = 3.34 Å									a = 3.34 Å		
c = 17.78 Å									c = 18.09 Å		

この $Fe_{1/4}NbS_2$ では、

(i) $a = 2a_0$, $c = 2c_0$ [4-2, 10, 12)]

(ii) $a = 2\sqrt{3}\cdot a_0$, $c = 2c_0$ [4-9)]

(iii) $a = 2\sqrt{3}\cdot a_0$, $b = 2a_0$, $c = 2c_0$ [4-11)]
(単斜晶系)

(ここで、a_0, c_0 はそれぞれ NbS_2 における格子定数を表わす。)

の超格子構造を示すことが報告されている。

749°C の回折線において室温と特に異なるのは、

(i) ピーク 1 ; $2\theta = 22.7°$, $d = 3.910$ Å

(ii) ピーク 2 ; $2\theta = 28.2°$, $d = 3.159$ Å

の2本である。 この両ピークについて、(i), (ii), (iii) の各超格子に基づき、室温での2S試料の格子定数 $a_0 = 3.323$, $c_0 = 6.102$ を用いて指数付けを行なった。

(i) の場合

ピーク 1 ; (003) $2\theta = 21.9°$, $d = 4.067$ Å

ピーク 2 ; (111) $2\theta = 27.8°$, $d = 3.212$ Å

(ii)の場合

ピーク1；(022)　$2\theta = 23.0°$, $d = 3.860$ Å

ピーク2；(023)　$2\theta = 28.3°$, $d = 3.151$ Å

(iii)の場合

ピーク1；(300)　$2\theta = 23.0°$, $d = 3.860$ Å

ピーク2；(120)　$2\theta = 27.8°$, $d = 3.212$ Å

となる。

(i)の場合：　ピーク1が(003)であり文献に報告された6_3の対称性からの(00l)；l=2nの条件に反しており、また計算値とは大きな差がみられた。

(ii)の場合：　文献では[4-9]電子線回折から上記の超格子を考えているが，同時に(i)の場合の$a = 2a_0$の超格子スポットも観測されている。　また、$a = 2\sqrt{3}\cdot a_0$の超格子では、$Fe_{1/4}NbS_2$の組成においてその格子点に空孔ができてしまうことになる。

以上のことから，(iii)の超格子を採用し、この超格子により指数付けしたものをTable 4-5に併わせて示した。　その指数から最小二乗法を用いて計算した

結果を、834°Cの結果と共にTable 4-5に示した。

Fig. 4-12に格子定数の温度変化を示した。

a, b, c軸の長さは、それぞれ温度の上昇により膨張し、ゆがみの尺度であるβも多少大きくなった。また、構造変化の過程での熱膨張における方向性の違いを示す $c\sin\beta/2b$ は、0.94から0.92に減少し、高温では面間距離の伸びが面内距離の伸びに比べて小さくなることを示している。

935°Cの場合

試料の合成温度に近い935°Cまで加熱した試料の回折写真は、室温と同様に、2Sと3Sの共存を示した。このことは次のように考えられる。即ち、上記の単斜晶系相では、温度の上昇と共にβの値が大きくなっており、さらに加熱することによりβが大きくなることから構造が歪み、ついには硫黄層に積層欠陥が生じて2S型構造が崩れ、2Sと3Sの共存を示す回折写真が得られたのであろう。

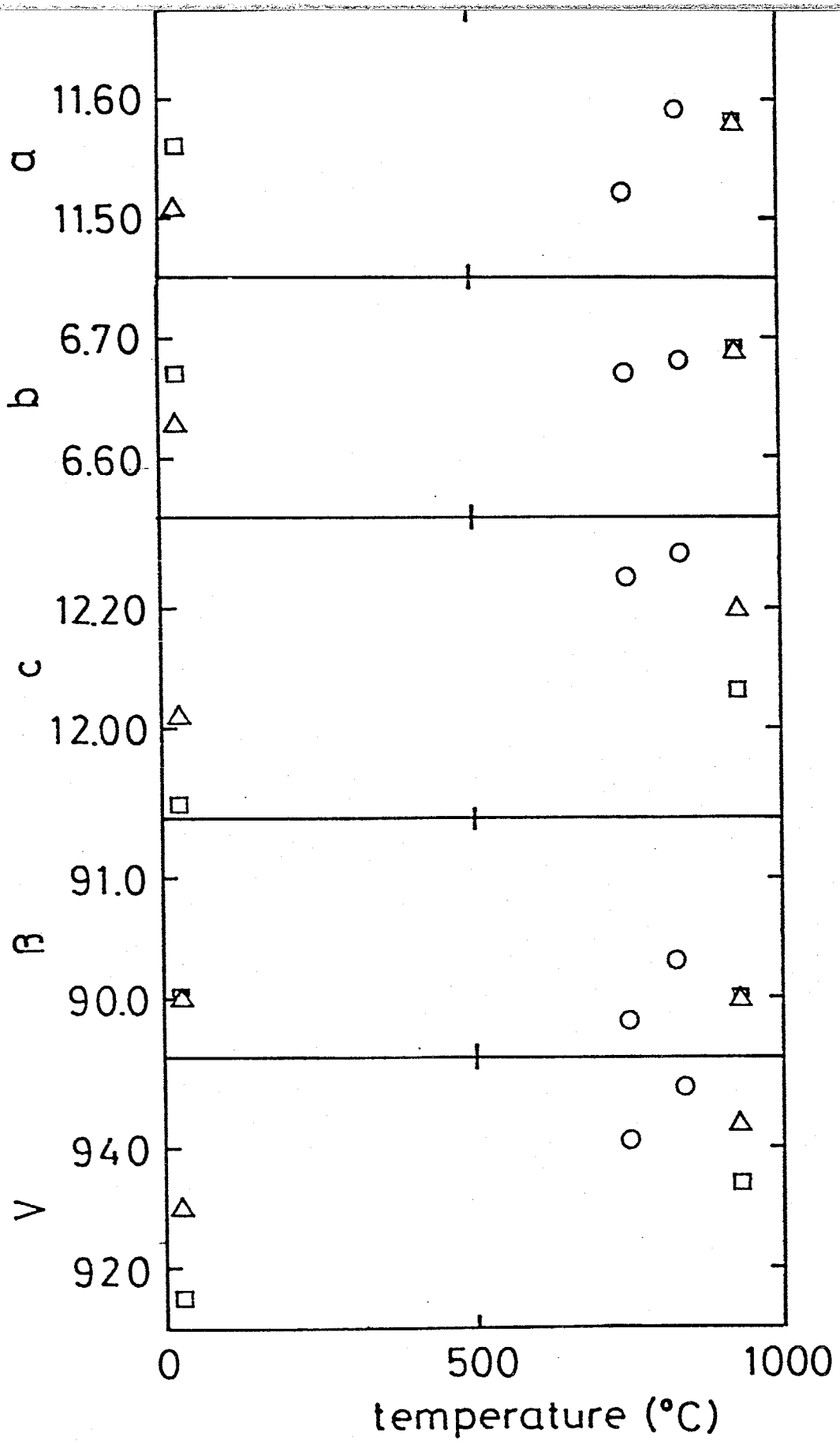


Fig. 4-12 Relation of the unit cell dimentions of $(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+0.243}S_2$ with temperatures.

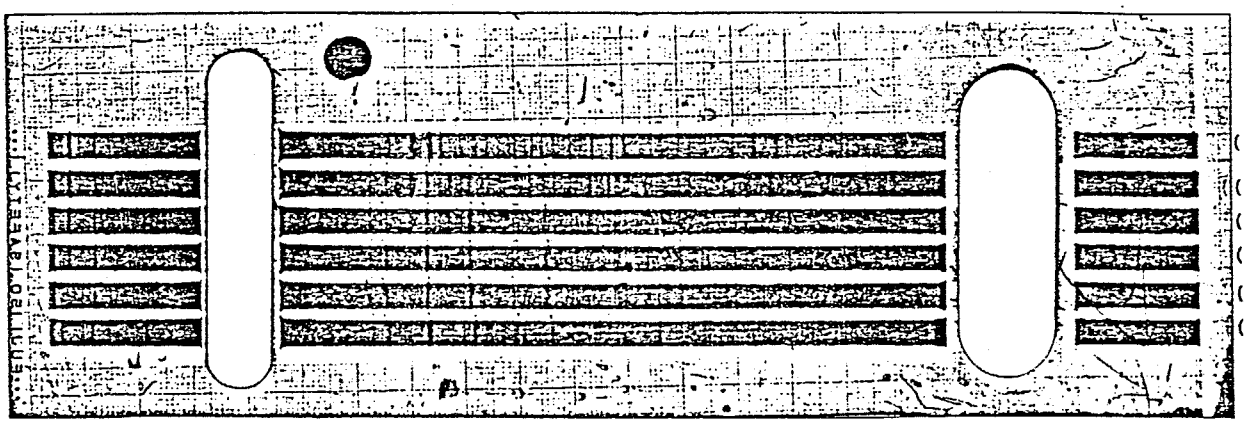
4－3－3　V－S系化合物

Fig. 4-13に高温X線回折により得たデバイシェラー写真と、フォトデンシトメーターにより得られたX線回折図を示した。

この試料は内田の報告した γ-V_3S_4相に属し、平衡硫黄分圧－組成等温線から熱力学的にはVS相に属しているが、得られた急冷試料はV_3S_4相の回折図を示すもので、その組成は$VS_{1.181}$である。

室温での回折図は、明らかに単斜晶系V_3S_4型構造を表わしている。Fig. 4-13から、温度の上昇と共にV_3S_4型構造に特有な主要な反射の分裂が徐々に減少し、高温ではその回折線が幾分低い2θ値へと移動していることが判かる。この現象は、単斜晶系V_3S_4相の構造転移、すなわち低い温度での低い対称性を持つ相から、高い温度でのより高い対称性を持つ相への転移に相応している。

特に、946°Cの写真によると、低温相から六方晶系の対称性を持つNiAs型構造の高温相（α-VS相）



(b)

(vi) at room temperature

(v) at 946 °C

(iv) at 855 °C

(iii) at 743 °C

(ii) at 647 °C

(i) at room temperature

30 40 50 60

Cu Kα 2θ (deg)

Fig. 4-13 (a) Photographs of $VS_{1.181}$.
(b) Diffraction patterns.

への転移が示唆できる。

この試料を室温に急冷したところ、(vi)で示したように元のV_3S_4型構造の回折図が再度得られた。また、この場合、試料が高温でのアニーリングにより結晶性が増大し、鮮明な回折線が得られた。このことから、六方晶系の対称性を持つ高温相は急冷不可能であり、相転移過程は可逆的であることが結論される。

以上のことから、内田らにより作成された平衡硫黄分圧－組成等温線において、等温線の不連続により表わされるV_3S_4相とα-VS相間の相転移は、その温度での真の相転移を示しており、高温相が急冷不可能なために急冷試料がV_3S_4型構造による回折線を示したものと考えられる。また、内田がγ-V_3S_4相が高温においてもV_3S_4型構造を示すと報告したが、これはその測定温度に問題があるために、α-VS相への転移が観察されなかったと思われる。

高温X線による粉末写真から得た結果に基づいて

V_3S_4型構造相の格子定数を最小二乗法から求め、その温度依存性について定量的な検討を行なった。

格子定数 a, b, c, β, 及び体積のによる変化をFig. 4-14ならびにTable 4-6に示した。これらから次のことが明らかになった。

(i) a, b, c 軸は温度の上昇と共に膨張し、単位胞の体積も増大する。

(ii) (i)の現象とは逆にNiAs型構造からの歪みの尺度の目安となる角度β値は、91.9°から91.7°へと多少減少している。

(iii) 熱膨張の方向性の違いを表わす $c\cdot\sin\beta/2b$ は1.67から1.65へと減少した。このことは、高温では面間距離の伸びが面内距離の伸びに比べて小さくなることを示している。

次に、V_3S_4型構造からNiAs型構造（α-VS）への相転移過程について構造モデルを用いて検討した。これをFig. 4-15に示した。

V_3S_4型構造は、NiAs型構造を基本としてc軸方向

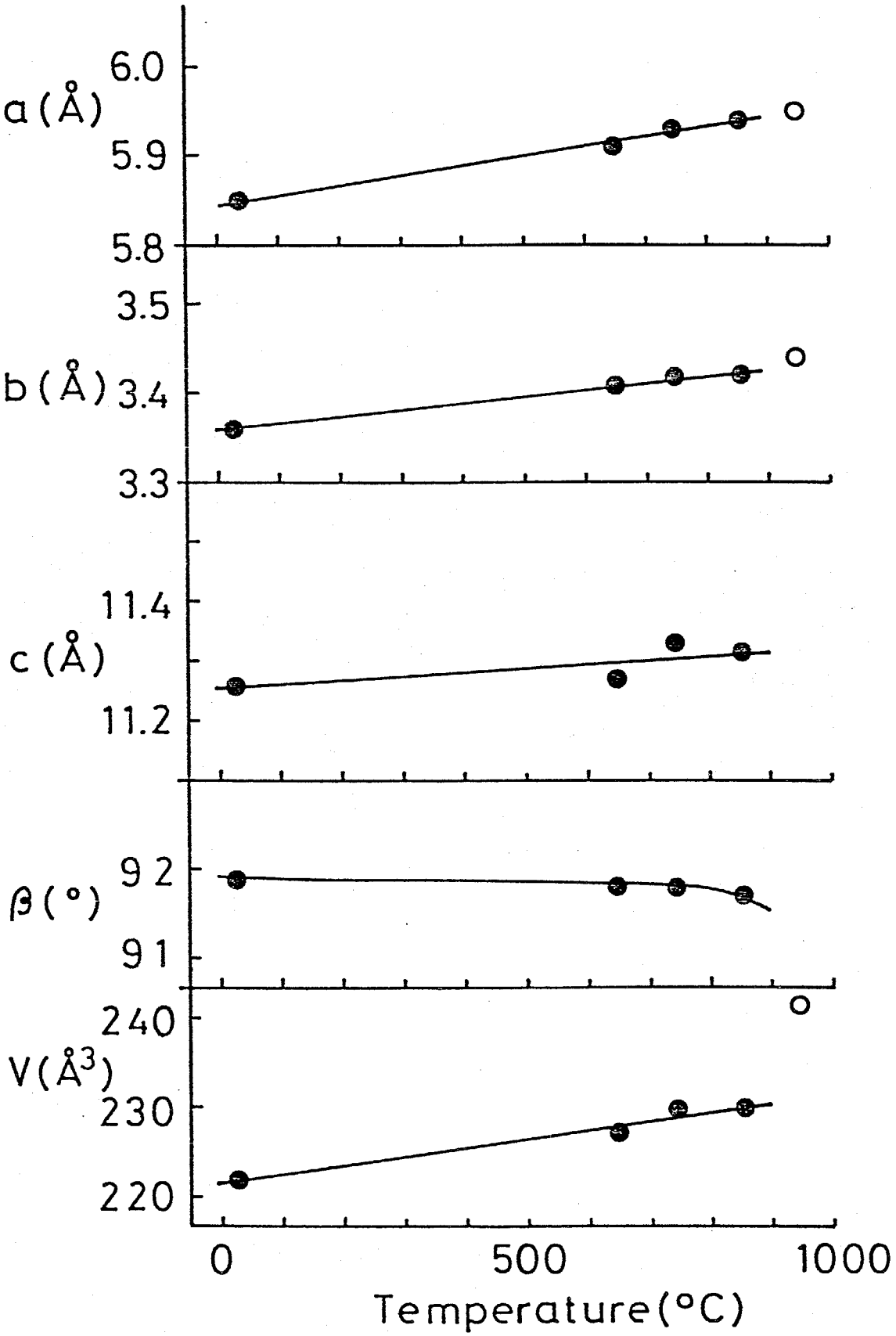


Fig. 4-14 Relation of the unit cell dimentions of $VS_{1.181}$ with temperatures.

Table4-6 Relation of the unit cell dimentions of $VS_{1.181}$ with temperature.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(deg)	V ($Å^3$)
r.t.	5.85	3.37	11.26	91.9	221.9
647	5.91	3.41	11.27	91.8	227.0
743	5.93	3.42	11.33	91.8	229.7
855	5.94	3.42	11.31	91.7	229.7
946**	3.435		5.850		119.6
r.t	5.87	3.36	11.31	91.9	222.9

** : NiAs-type phase. The unit cell dimensions are caluculated on the basis of hexagonal lattice.

に一層おきに存在する金属空孔が規則的配列した秩序相である。　この空孔の秩序化した相は低温のみで安定であり、温度が上昇すると、空孔の配列が面内及び面間で完全に無秩序となり、NiAs型へと変化する。

本研究と同様に高温X線を用いた相転移の研究には、Fe－V－S系[4-17]、V－S系（V_5S_8相）[4-18]がある。

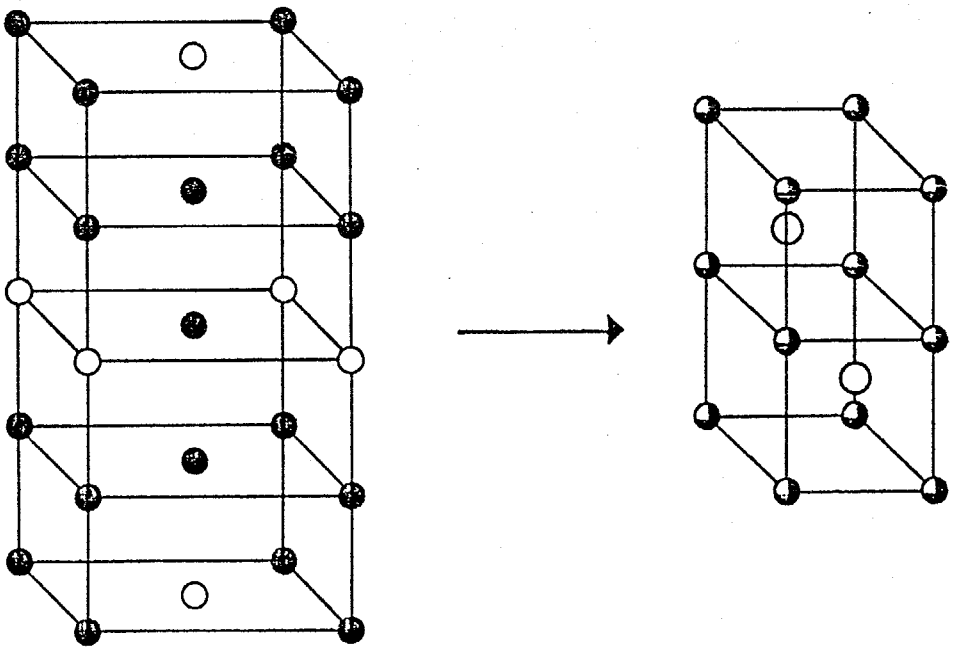


fig. 4-15　A schematic model of the structure transformation, ○: sulfur, ●: metal ; ●: p = 1, ◕: p = 3/4, ○: p = 0.

References

4-1) F. Kadijk and F. Jellinek. J.Less-Common Metals, 19, 421 (1969).

4-2) K. Anzenhofer and J.J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. Belg., 90, 56 (1971).

4-3) K. Anzenhofer, J.M. Van den Berg. P.Cosse and J. N. Helle, J. Solid State Chem. Solid, 31, 1057 (1970).

4-4) A. Le Blanc-Soreau, J. Rouxel, M. F. Gardette and O. Gorochov, Mat. Res. Bull., 11, 1069 (1976).

4-5) M. Von den Berg and P. Cosse, Inorg. Chim. Acta., 2 , 143 (1968).

4-6) F. Hulliger and E.Pobitschka, J. Solid State Chem., 1 , 117 (1970).

4-7) R. H. Friend, A. R. Beal and A. D. Yoffe, Phil. Mag., 35, 1269 (1977).

4-8) B. Van Laar, H. M. Reitreld and D. J. Ijid, J. Solid State Chem., 3, 145 (L971).

4-9) F. W. Boswell, A. Prodan, W. R. Vonghan and J. M. Corbett, Phys. Stat. Sol. (a), 45, 469 (1978).

4-10) G. Van Tendeloo, R. de Ridder, L. 'van Goethem, D. van Dyck, J. Landayt and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (a), 42, 319 (1977).

4-11) M. Katada and R. H. Herbev, J. Solid State Chem., 33 , 361 (1980).

4-12) P. Imbert and G. Jehanno, Phil. Mag. B, 43, 621 (1981).

4-13) M. Wakihara, H. Hinode, M. Abe and M. Taniguchi, J. Solid State Chem., 36, 339 (1981).

4-14) 内田 隆, 博士論文 東京工業大学 (1980)

4-15) J. Rouxel, A. Le-Blanc and A. Royer, Bull. Soc. Chem. Fr., 6, 2019 (1971).

4-16) K.Tatsuki, M. Wakihara and M. Taniguchi, J. Less-Common Metals, 68, 183 (1979).

4-17) H. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 668 (1980).

4-18) H. Nakazawa, M. Saeki and M. Nakahira, J. Less-Common Metals, 40, 57 (1975).

第5章　層状構造モデル

5－1　緒言

第2章の相平衡実験の結果から、Fe－Nb－S系においては850～1050°Cの温度で広い組成にわたり安定な固溶体相が存在することを明らかにした。更にその固溶体領域で結晶構造が組成によりどのように変化するかを、急冷試料の粉末X線回折から第4章で検討したが、結晶化学的にはもう1つ重要な問題がある。即ち、2種類の金属原子を含む物質の結晶構造にそれら金属原子の占有することができる結晶学的に異なる2～3の格子点が存在する場合、異種の金属原子相互の配列は実際にどのようになっているのかという問題である。

Fe－Nb－S系においては、第4章で述べたように、$Fe_{1/4}NbS_2$, $Fe_{1/3}NbS_2$, $Fe_{1/2}NbS_2$ についてはその結晶構造が報告されており、鉄はp.f.l.中に、またニオブはm.f.l.中に存在するという構造モデルが提案され、

$Fe_{1/4}NbS_2$, $Fe_{1/3}NbS_2$ では鉄の分布がメスバウアー効果により検討されている。しかし、鉄の広い濃度領域については検討が行なわれていない。そこで本研究では、第2章で得た粉末試料に対してメスバウアー効果及び電子線回折研究を行ない鉄の分布について検討し、結晶構造モデルを考えた。

また、第3章で得た単結晶試料に対してメスバウアー効果を測定し、第3章で述べた $x_{Fe}=0.25$ における化学輸送現象の変化について検討した。

5－2　Fe－Nb－S系化合物における鉄の分布及び結晶構造モデル

5－2－1　メスバウアー効果

(a)　メスバウアー効果について

一般に高エネルギー状態の原子核がγ線を放出して低エネルギー状態に移った場合、これと同じ低エネルギー状態にある第2の同じ核種の原子核がそのγ線を受けたならば、第2の原子核は再び高エネル

ギー状態に励起されると考えられる。　しかし原子核のγ線の放出や吸収の際には、γ線の大きなエネルギーと核の励起準位の幅が狭いことから、γ線の放出および吸収の際の核の反跳に基づくエネルギー損失のために、一般に第2の核の励起が不可能となる。　しかしながら、すでにW.E. Lambは、原子核が中性子線を吸収する際核が低温の結晶内にある場合は、原子核は結晶格子内に強く固定され、個々の原子核の勝手な反跳は許されなくなり、反跳エネルギーは結晶全体でひきうけられて個々の核の反跳は事実上起こらないことを指摘していた。　Mössbauerはこの理論がγ線に対しても適用できることを、彼の実験結果より明らかにした。　そのため、このγ線の無反跳放出及び共鳴吸収の現象はメスバウアー効果と呼ばれている。

このメスバウアー効果は、固体物性（特に磁性）の有力な研究手段であり、現在では^{57}Fe, ^{119}Snなどの約25の原子核及びランタノイド（周期律表58～71）

とアクチノイド系元素（90～103）についてこの効果が知られている。

メスバウアー効果において、測定量として重要なものは次の3つである。

(i) センターシフト（Center Shift; C.S.，以前は異性体シフトまたは化学シフトと呼ばれていたが、スペクトルの重心の基準からのずれを表わす量であることから、このように改められた。）

(ii) 四重極相互作用（Quadrupole Splitting; Q.S., 2本の分裂の間隔）

(iii) 内部磁場（6本の分裂の大きさ）

(b) 測定法

本実験は、本学 電子物理 工学科野村・阿部研究室の装置を借用して行なった。

Fig.5-1に測定原理図を示した。他の分光学と同様にスペクトルを得るために入射γ線のエネルギーを変化させ、あるエネルギーに対する共鳴吸収を観

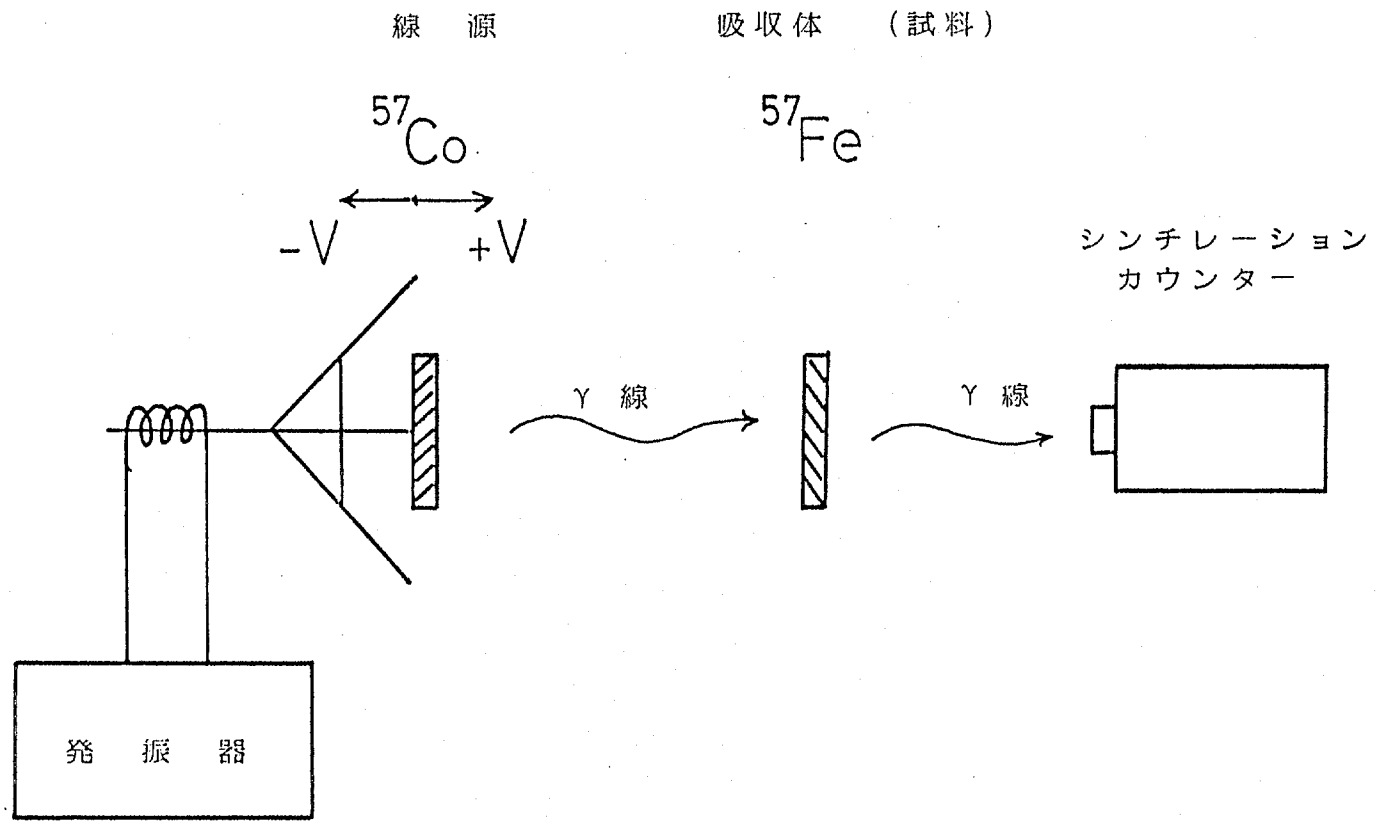


Fig. 5-1 Schematic figure for measuring the Mössbauer effect.

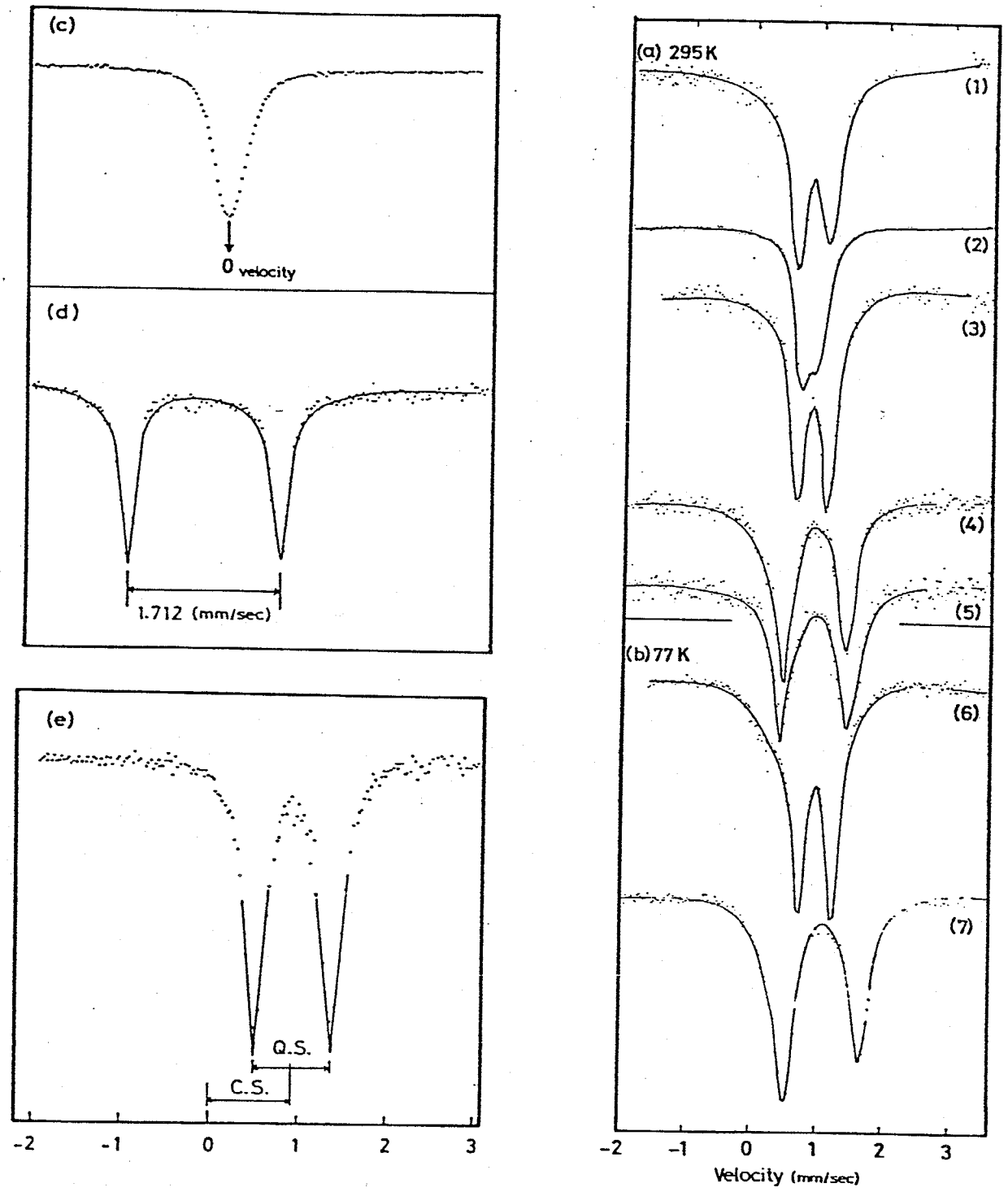


Fig. 5-2 Mössbauer absorption spectra

(a) at 295K, (b) at 77K

(1) $2s\text{-}(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1.234}S_2$, (2) $2s\text{-}(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1.252}S_2$,

(3) $2s\text{-}(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1.382}S_2$, (4) $2s\text{-}(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1.500}S_2$,

(5) $2s\text{-}(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1.515}S_2$, (6) (3) at 77K, (7) (4) at 77K,

(c) of 310 stainless steel, (d) of $Na_2\{Fe(CN)_5NO\}\cdot 2H_2O$

(e) Typical spectra of Fe-Nb-S compounds for measuring of C.S. and Q.S.

測する必要がある。　そこで、γ線が一定のエネルギーを持つスペクトルであることから、ドップラー効果を利用して線源と吸収体を相対速度vで運動させる方式を採用した。　線源としては、Rhに5 mCiの^{57}Coを溶かし込んだものを用いた。　吸収体は粉末試料を薬包紙上でセメダイン中に均一に練り込んで固めたものを用いた。　センターシフトは310ステンレススチールを基準とし、速度スケールの検定としては、ニトロプロシド（$Na_2[Fe(CN)_5 \cdot NO \cdot 2H_2O$）を用いた。　そのスペクトルをFig. 5-2 (c) (d)に示し、(e)にはセンターシフト（C. S.），四重極分裂（Q. S.）の算出法を示した。

測定は、室温（295 K）及び液体窒素温度（77 K）で行ない、露光時間は試料中の鉄濃度により異なるが、3～10時間とした。

(c)　センターシフト及び四重極相互作用についての基礎概念

メスバウアー吸収スペクトルから得られる情報は

(a)で述べた3つであるが、本実験で得られたスペクトルがすべての試料及び温度において、1組2本であることから(iii)の内部磁場についての詳しい知見を得ることができなかった。しかし、スペクトルが1組2本であることは、この化合物が常磁性体であることを示している。

以下にセンターシフトと四重極相互作用について簡単に述べる。

センターシフト（C.S.）（δ）

吸収スペクトルの重心の位置がセンターシフトであるが、吸収スペクトルの形のいかんによらず得られる量である。この量は、原子核の基底状態と励起状態の間のエネルギー差が周囲の影響で変わるために変化する。測定値はmm/secで表わし、基準に用いた標準吸収体からの相対値により示す。従って、必ず標準吸収体を明記しな

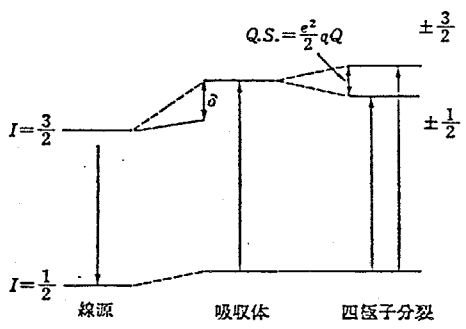


Fig.5-3 原子核のエネルギー準位と分裂

ければならない。

このセンターシフトに最も大きな影響を与えるものは、原子核位置の電子濃度である。　鉄原子の結合状態やイオン価は、最外殻電子の状態に関係するが、外殻電子の影響が原子核の位置の電子密度に及ぶため、原子価により C.S. 値が変わる。

このように C.S. 値の測定から原子の電子状態や、原子価状態を調べることができ、その意味から従来は異性体シフトヌは化学シフトと呼ばれた。

C.S. 値の定量的議論はいくつか試みられており、その絶対値を細かく解析することは難しいが、Walker らの行なった解析が Walker chart[5-1)] と呼ばれて比較的よく用いられる。

四重極相互作用（四極子分裂　Q.S.）

原子核は正の電荷が一様に分布した球ではなく、スピンの方向に円盤形または葉巻形をしている。そのため核のエネルギー準位は、核位置の電子のつくる電場勾配との相互作用により分裂する。　この

2本のピークの間隔を四極子分裂（Q.S.）といい、次のようになる。

$$Q.S. = \frac{1}{2} e^2 q Q \qquad (5-1)$$

ここで、Qは電気的核四極子モーメント（鉄の場合 $Q > 0$）を表わし、qは電場勾配を表わす。この式からわかるように、Q.S.は電場勾配により変化しQは核により決まっているので、四極子分裂を測定することにより核位置につくられる電場勾配を求めることができる。

この原子核の位置における電場勾配の原因の主なものはつぎの4つである。

(i) 原子価電子による電場勾配 eq_{val}

(ii) 周囲の配位子またはイオンの配列による電場勾配 eq_{lat}

(iii) 結晶場と内殻電子との相互作用で生じる電場勾配 $-\gamma_\infty e q_{lat}$

(iv) 原子価電子と内殻電子との相互作用により生じる電場勾配 $-R e q_{val}$

以上の4つの寄与を総合して、

$$q = (1-\gamma_\infty)\cdot q_{lat} + (1-R)\cdot q_{val} \qquad (5-2)$$

ここで、R, γ_∞はそれぞれ原子価電子およびイオンまたは配位子による内殻電子の分極効果の大きさを表わす係数で、シュテルンハイマーのしゃへい定数と呼ばれる。 γ_∞の影響は相当大きいが、電場勾配は核からの距離の3乗に反比例するので、一般にイオンや配位子による電場勾配への寄与$(1-\gamma_\infty)\cdot q_{lat}$は小さくなる。 従って、$(1-R)\cdot q_{val}$がかなり小さくないかぎり、$(1-R)\cdot q_{val}$に対して無視される。

(d) 結果と考察

Fig. 5-4, 5 にC.S.値及びQ.S.値の組成依存性について示し、Table 5-1 に数値を示した。

センターシフトについて

前述のWalker chartからC.S.値を用いて鉄の価数を求めた。

Fe-Nb-S系では鉄の価数についてこれまでいくつかの報告がなされている。 そこで$Fe_{1/3}NbS_2$を例に

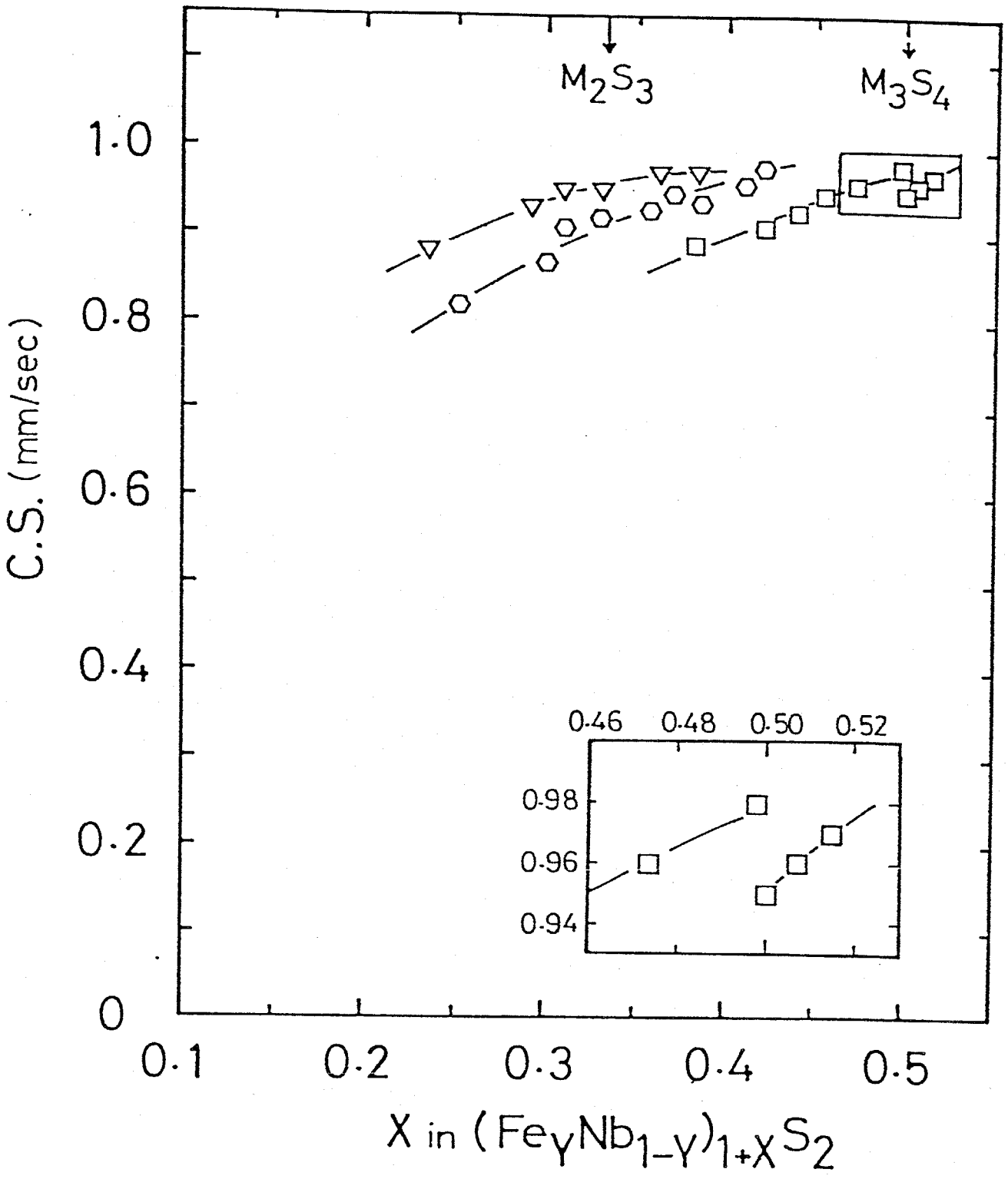


Fig. 5-4 Plot of center shift as a function of composition.

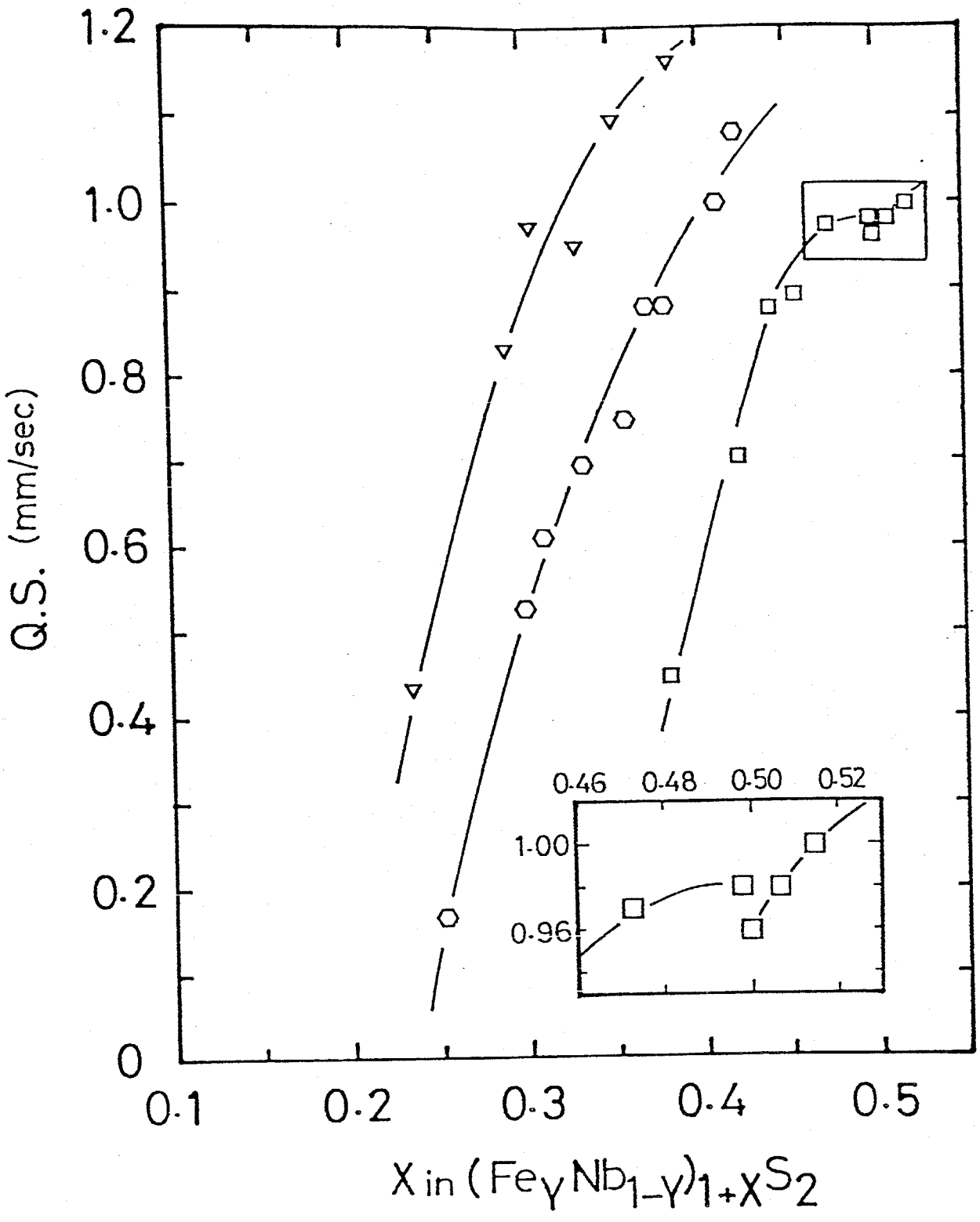


Fig. 5-5 Plot of quadrupole split as a function of composition.

Table 5-1 Data of Mössbauer effect of quenched powder samples.
(* at 77 K. The mean deviations are estimated as ±0.015 mm/sec. for the C.S. and ±0.020 for the Q.S. . .)

composition X in $M_{1+x}S_2$	equilibrium pressure - log Ps_2 at 950 °C	Mössbauer (mm/sec) C.S.	Q.S.
0.515	7.56	0.97	1.00
0.507	7.42	0.96	0.98
0.500	7.19	0.95	0.96
		(1.10)*	(1.16)*
0.498	7.29	0.98	0.98
0.473	6.43	0.96	0.97
0.455	5.00	0.95	0.89
0.440	4.51	0.93	0.88
0.424	3.10	0.91	0.70
0.382	0.85	0.89	0.45
		(1.00)*	(0.51)*
0.421	8.02	0.98	1.08
0.409	6.94	0.96	1.00
0.386	5.39	0.94	0.88
0.370	5.86	0.95	0.88
0.357	4.90	0.93	0.75
0.329	4.51	0.92	0.69
0.310	3.80	0.91	0.61
0.300	3.00	0.87	0.53
0.252	0.85	0.82	0.17
0.383	8.01	0.97	1.16
0.362	6.94	0.97	1.08
0.350	6.80	-	-
0.341	6.50	-	-
0.340	7.29	0.97	1.11
0.330	5.86	0.95	0.95
0.309	5.53	0.97	1.16
0.292	4.95	-	-
0.291	4.90	0.93	0.83
0.234	3.00	0.88	0.43

して述べる。[5-4] Bealらは、2価と3価の混合状態であるとし、[5-5] Hullingerらは、3価であると報告している。本研究では、310ステンレススチール基準のC.S.値は0.82～1.00 mm/secであり、Walker chartによると、測定試料の全てにおいて鉄は2価の高スピン状態で存在していることが明らかになった。また[5-3,6,7,8]このことは他の磁化率の測定や、[5-2,8]メスバウアー効果による結果と一致している。更に、このC.S.値は鉄が八面体位置を占めていると報告のある他の硫化物の値とほぼ等しいことから、本研究のFe-Nb-S系においても鉄はファンデルワールスギャップ中で八面体位置を占めていると考えられる。

磁性について

Fig. 5-2に示したように、77 K及び295 Kでは1組2本のスペクトルしか得られないことから、本実験で測定したFe-Nb-S系化合物は、液体窒温度(77 K)から室温まで常磁性体であることが確認された。

磁性については、[5-2] Gorochovらによると$Fe_{1/4}NbS_2$, $Fe_{1/3}NbS_2$

の組成の単結晶試料を用いて磁化率及びメスバウアー効果の測定を行なったところ、$Fe_{1/4}NbS_2$ では T_N = 137±2K の反強磁性体であり、$Fe_{1/3}NbS_2$ の場合は T_N = 47±2K と報告された。[5-3] また Friend らは $Fe_{1/3}NbS_2$ では 50K 付近で転移が起こると報告している。更に Gorochov ら[5-2]は、鉄の濃度が増加するとネール温度が下がると結論している。このことから、本実験で測定した試料が反強磁性を示すと報告のある $Fe_{1/4}NbS_2$ の鉄濃度より高いことから ($Fe/Nb = 1/2$)、これらの報告と本実験の結果とは矛盾しないと思われる。

また、得られた吸収ピークが1組であることから、Katada ら[5-8]と同様に、鉄は結晶中で1種類の席を占めていると考えられる。

四重極相互作用について

Fig.5-5 から，Q.S. 値は組成 x 及び y に強く依存していることがわかる。そこで Fig.5-6 に Q.S. 値を格子定数 c/2a に対してプロットし、このことについて考察した。この図から、すべての y 値 (Fe/Nb) に

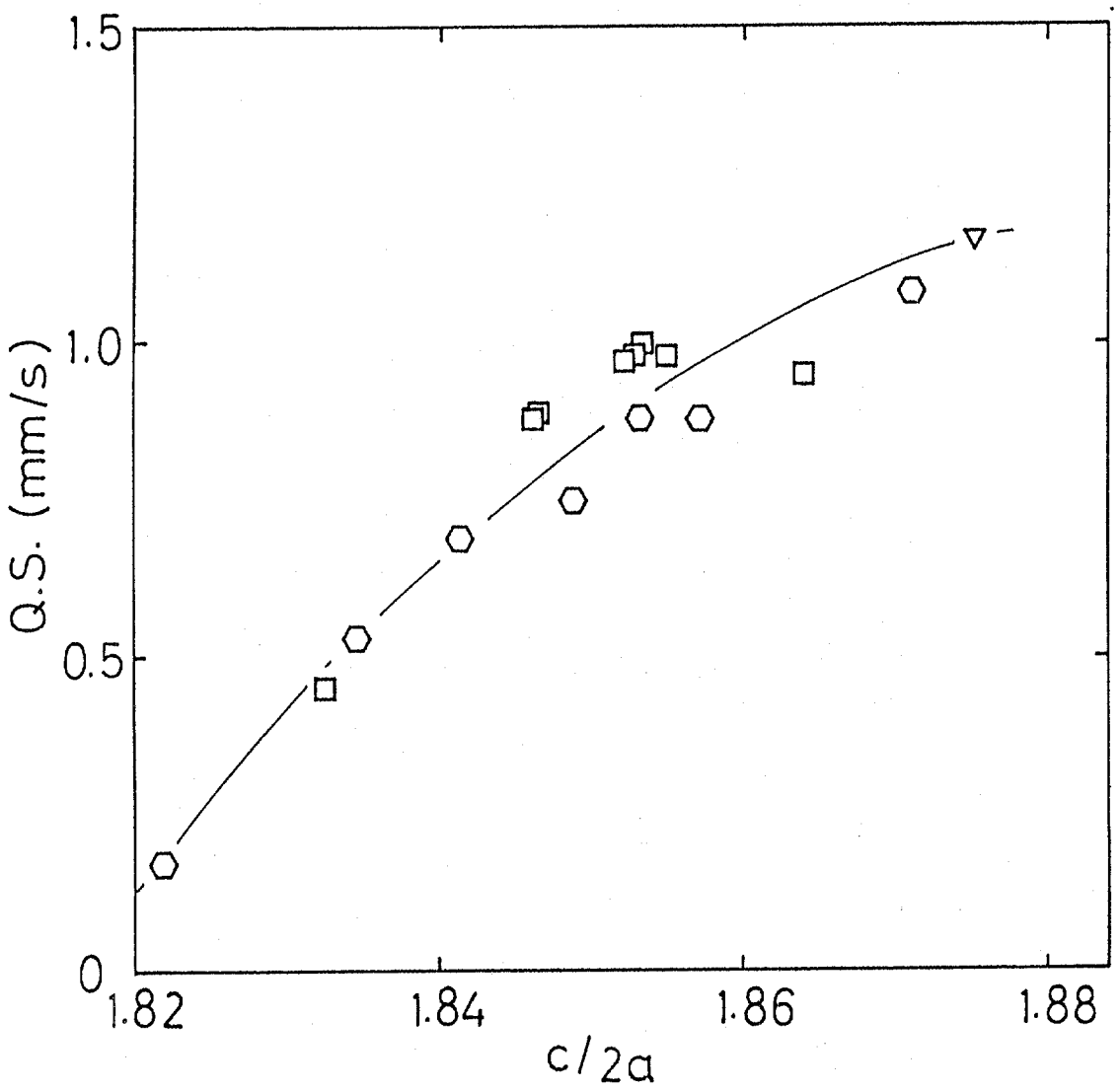


Fig. 5-6 Relation between quadrupole split and the ratio of lattice parameters, c / 2a.

対してQ.S.値とc/2aには曲線で示したような相関々係があることがわかった。第4章で述べたようにa軸はほぼ一定であることから、Q.S.値はc軸が長くなると増加することがわかる。上述したように、鉄は硫黄のつくる八面体の中心に位置しており、c軸が伸びることによりこの八面体に歪みが生じ、そのためにQ.S.値が増大したと解釈される。

$y=1/3$の試料における不連続について

Fig.5-4, 5において、$y=1/3$（□印）の試料に注目してみると、図中の拡大図から、$x=0.5$で両者とも不連続がみられ、その前後で増減傾向も変化していることが認められる。更に、第4章のFig.4-5で示したように、格子定数においても同様に不連続の結果を得ている。

この$y=1/3$, $x=0.5$、つまり$(Fe_{y_3}Nb_{2/3})_{1+0.5}S_2$は、Katada[5-8]らが超格子構造を示すと報告した$Fe_{1/2}NbS_2$と同じ組成である。このことから、超格子の規則化により結合力が増大し核の囲りの電子密度が増大し

て核が安定化したために $x=0.5$ において Q.S. 及び C.S. 値が減少し、本実験で得られたように不連続を生じたものと考えられる。

5－2－2　電子線回折

5-2-1 で述べたように、粉末試料 $(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ では、格子定数、C.S. 及び Q.S. 値が $y=1/3$, $x=0.5$ の組成で不連続を示した。そこで、この組成の試料を電子線回折から結晶構造について検討した。本実験は、本学金属工学科、高橋研究室の装置を借用して行なった。

得られた回折写真を Fig.5-7 に示した。この写真から $\sqrt{3}$ 倍の超格子を示すスポットが得られた。しかし、室温における粉末X線回折からは、超格子を示す回折線を得ることはできなかっ

Fig. 5-7　Observed electron diffraction pattern for $Fe_{1/2}NbS_2$.

た。　これは、電子線を照射することにより試料温度が上がり、高温X線回折で観測したように（第4章）、高温の試料が規則化したためと考えられる。

この試料の組成が $(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+0.5}S_2$ 即ち $Fe_{1/2}NbS_2$ であり、本実験で得た $\sqrt{3}\cdot a_0$ の超格子は、Katada[5-8]らの報告した結晶構造と一致している。　Fig.5-8 (c)にその結晶構造を示した。

5－2－3　Fe－Nb－S系化合物の結晶構造

第4章及び5-2-1，5-2-2で得た結果と文献との報告を総合し、Fe－Nb－S系の構造として考えられるものをFig.5-8に示した。

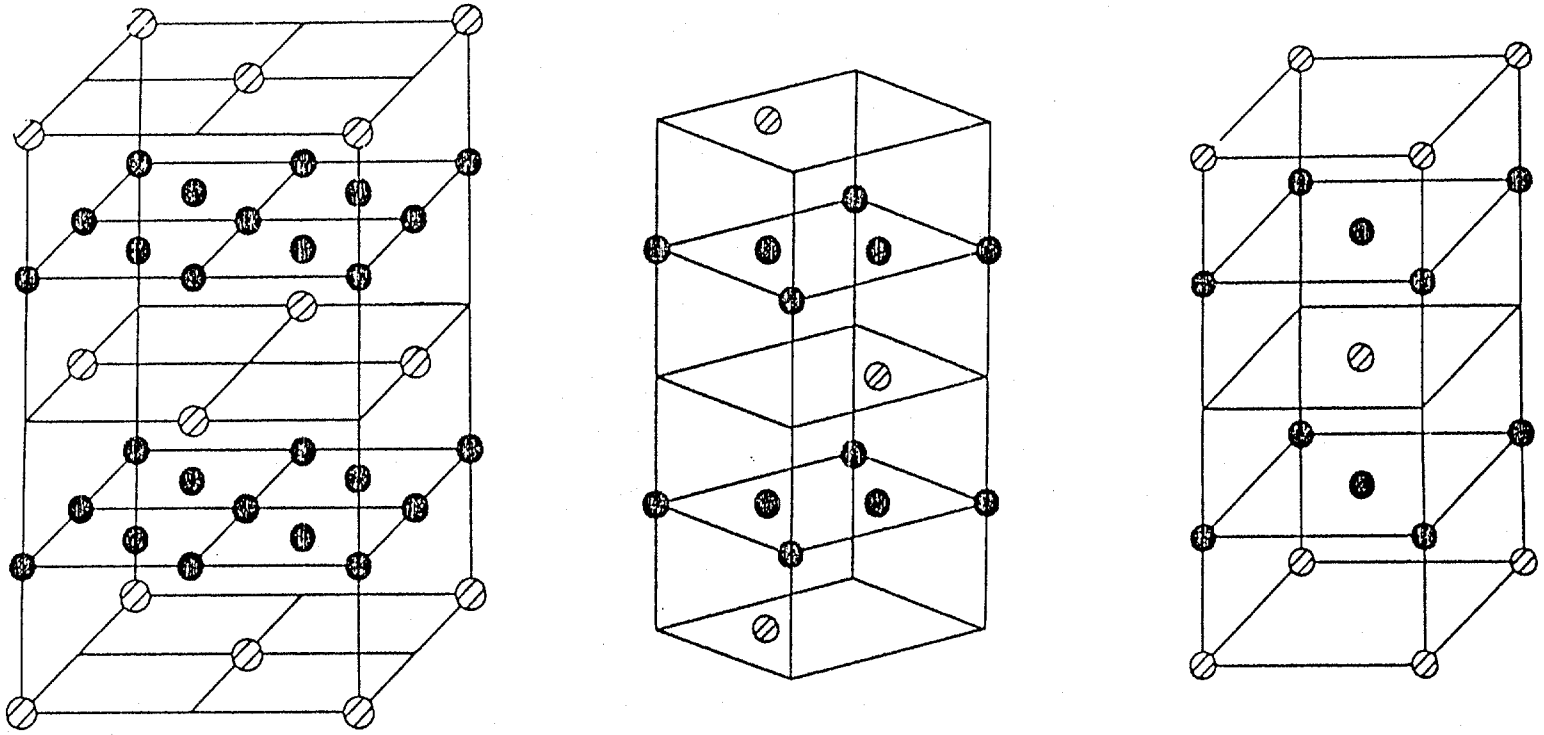
(i)　$Fe_{1/4}NbS_2$ ：Fig.5-8 (a)

(ii)　$Fe_{1/3}NbS_2$ ：Fig.5-8 (b)

(iii)　$Fe_{1/2}NbS_2$ ：Fig.5-8 (c)

本実験で確認したものは、(i)，(ii)である。

この構造に基づいて、第2章で得られた粉末試料中の鉄の分布についての結晶構造モデルを考えた。



(a) $Fe_{1/4}NbS_2$ (b) $Fe_{1/3}NbS_2$ (c) $Fe_{1/2}NbS_2$

fig. 5-8 Crystal structures of Fe-Nb-S system. The sulfur atoms are not shown for clarity. $Fe_{1/4}NbS_2$ and $Fe_{1/2}NbS_2$ have a monoclinic supercell, whereas $Fe_{1/3}NbS_2$ has a trigonal supercell, ⊘: Fe, ●: Nb.

$(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ において、まず $y=1/3$ の場合について考えてみよう。

この場合、その組成範囲は 950°C において $0.38 \leq x \leq 0.52$ であり、$x \geq 0.53$ では金属鉄の析出が観測された。このことから、Fig.5-11に示したように、$y=1/3$ では (i) $x=0.5$, (ii) $x<0.5$, (iii) $x>0.5$ の3通りに分けて考える。

(a) $x=0.5$ の場合

メスバウアー効果において1組の吸収スペクトルしか得られないことから、鉄は1種類の席(1種類の層)を占めると考えられ、可能な分配としては、Fig.5-9 (b)(b')が考えられる。両者においてニオブは m.f.l. を完全に占め、鉄のみが p.f.l. 中に存在しているが、この p.f.l. には2通りあると考えられる。Fig.5-9 (b') に示したように、1番目と3番目は等価であるが、2番目とは区別できるため、便宜上2通りとなる。そのため、それぞれを p.f.l.(I), p.f.l.(II) と考える。

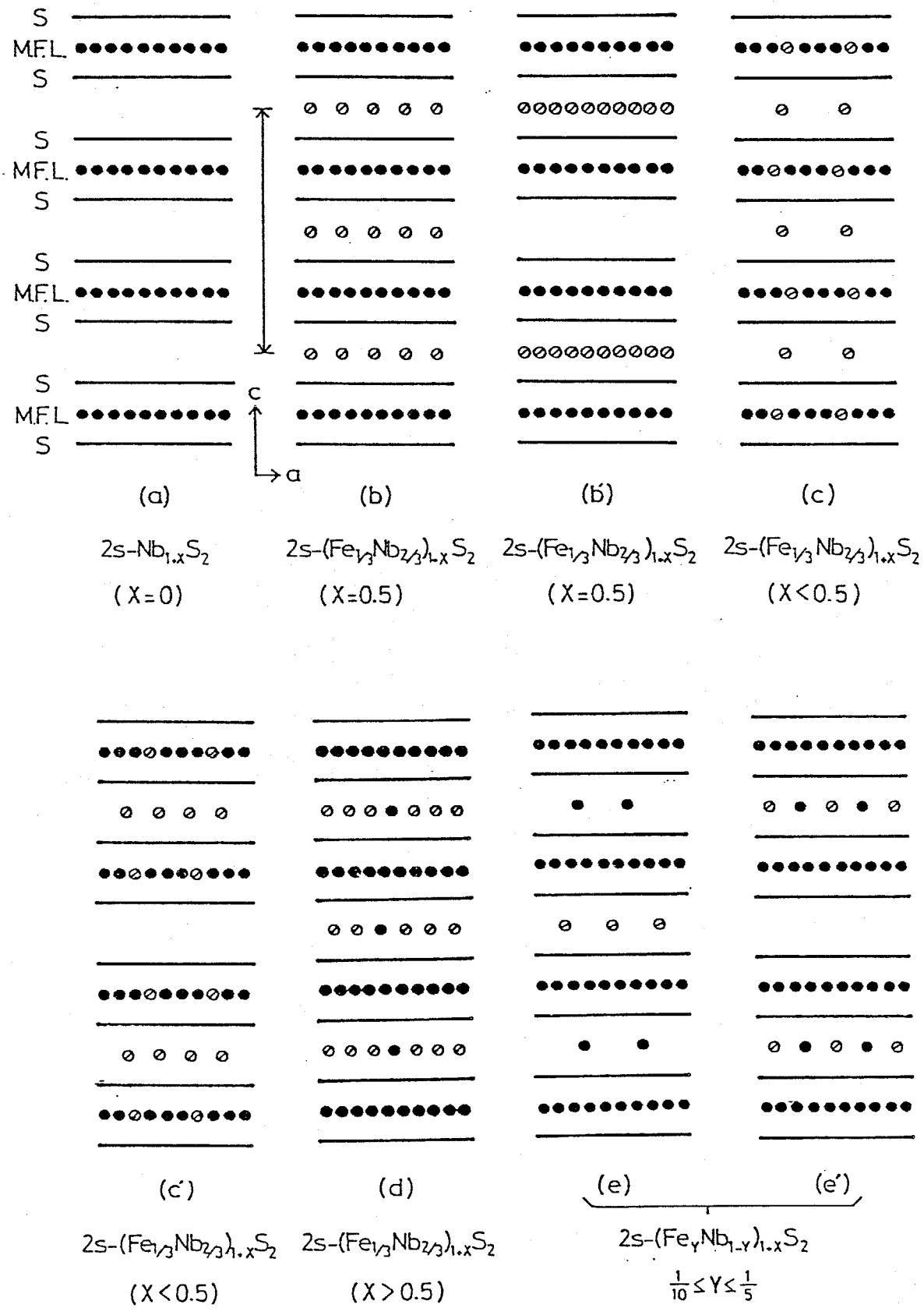


Fig. 5-9 Proposed models for cation distribution in the metal layers of Fe-Nb-S compounds prepared in the present study.

モデル(b)は、面内での鉄同志の相互作用から p.f.l.(I) 及び(II)を均等に半分だけ鉄が占めたモデルであり、(b)はRouxelらの報告のように鉄同志の反発を避けるために一層おきにインターカレートレ、p.f.l.(I)だけを完全に鉄が占めたモデルである。 両者のモデルについて考えると、電子線回折の結果及び粉末X線回折において(001)の回折線($2\theta \simeq 11°$、$CrK\alpha$)が得られなかったことから、モデル(b)を採用した。 このモデルは、Fig. 5-9 (c)の構造となる。

(b) $x < 0.5$ の場合

この組成領域では、(a)と同様に可能なモデルとしてモデル(c)及び(c')が考えられるが、このモデルの可能性については(a)と同様にモデル(c)を採用する。

しかしこの場合、鉄はp.f.l.とm.f.l.の両層に存在していることになる。 これは1組の吸収スペクトルしか得られなかったことと矛盾する。 これらについて以下のように考える。

Nozaki[5-10]らの $Fe_xV_{3-x}S_x$ でのメスバウアー効果を用

いた鉄の分布に関する研究より、$x=0 \sim x=1.0$ までは、b.c.c. 中への鉄の固溶による1組の吸収ピークが得られ、また $x=1.0 \sim x=2.0$ では2組の吸収ピークが観測され、鉄がバナジウムの m.f.l. 中にも存在していることが見い出されている。　しかしこの研究において、$x=1.8$ 及び $x=2.0$ では明瞭な2組の吸収スペクトルを得ているが、$x=1.5$、即ち鉄がバナジウムの m.f.l. 中に25%置換して存在している試料ではやや幅の広い1組と思われる吸収ピークが得られている。この吸収ピークについて、$x=1.8$ 及び $x=2.0$ の結果に基づきローレンツ関数を用いて解析し、2組としている。　このことから、本実験で m.f.l. を占める鉄の濃度は 0.1 ~ 8.0% 程度であるので、鉄による吸収が非常に弱くなり、そのため1組の吸収ピークしか得られなかったと考えられる。

Table 5-2 に各層における鉄及びニオブの分配率を示した。　この分配率について<u>モデル(c)</u>を例として説明する。

$(Fe\ Nb_{2/3})_{1+x}S_2$ において、硫黄席が $2a$ 個、全金属席が $(1+x)a$ 個あると考える。 a は各層で占めることのできる席の数を表わす。 全金属席のうち、ニオブと鉄のそれぞれ占める割合は、$Fe/Nb = 1/2$ から

$$\text{ニオブ}: \frac{2(1+x)\cdot a}{3}, \quad \text{鉄}: \frac{(1+x)\cdot a}{3}$$

である。 モデル(c)では、ニオブはすべて m.f.l. 中にあり、鉄は p.f.l. 中の ax 個の席と m.f.l 中のニオブの占めた残りの席を占めることになる。 よって鉄の割合は、

(i) p.f.l. 中 : $\frac{ax}{a} = x$

(ii) m.f.l. 中 : $\frac{\frac{(1+x)\cdot a}{3} - ax}{a} = \frac{1-2x}{3}$

となる。 同様にして m.f.l. 中のニオブの割合は

$$\frac{\frac{2(1+x)\cdot a}{3}}{a} = \frac{2(1+x)}{3}$$

で表わされる。

上記の式を用いて、各 x の値に対して Table 5-2 のように求められる。

他のモデルの場合も同様である。

Table 5-2 Cation distribution based on the proposed models for iron niobium sulfides prepared at 950°C. p.f.l. means the partially fulled layer of metals, m.f.l. is originally metal fulled layer.

model	X in $M_{1+x}S_2$	p.f.l.(I)		p.f.l.(II)		m.f.l.	
		Fe(%)	Nb(%)	Fe(%)	Nb(%)	Fe(%)	Nb(%)
		$2s-(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$					
model (d)	0.515	50.5	1.0	-	-	0	100
	0.507	50.2	0.5	-	-	0	100
model (b)	0.500	50.0	0	-	-	0	100
model (c)	0.498	49.8	0	-	-	0.1	99.9
	0.473	47.3	0	-	-	1.8	98.2
	0.455	45.5	0	-	-	3.0	97.0
	0.440	44.0	0	-	-	4.0	96.0
	0.421	42.1	0	-	-	5.3	94.7
	0.382	38.2	0	-	-	7.9	92.1
		$2s-(Fe_{1/5}Nb_{4/5})_{1+x}S_2$					
model (e)	0.421	56.8	0	0	27.4	0	100
	0.409	56.4	0	0	25.4	0	100
	0.386	55.4	0	0	21.8	0	100
	0.370	54.8	0	0	19.2	0	100
	0.357	54.3	0	0	17.1	0	100
	0.329	53.2	0	0	12.6	0	100
	0.310	52.4	0	0	9.6	0	100
	0.300	52.0	0	0	8.0	0	100
	0.252	50.1	0	0	0.3	0	100
		$2s-(Fe_{1/10}Nb_{9/10})_{1+x}S_2$					
model (e)	0.383	27.7	0	0	48.9	0	100
	0.362	27.2	0	0	45.2	0	100
	0.352	27.0	0	0	43.4	0	100
	0.350	27.0	0	0	43.0	0	100
	0.340	26.8	0	0	41.2	0	100
	0.330	26.6	0	0	39.4	0	100
	0.309	26.2	0	0	35.6	0	100
	0.291	25.8	0	0	32.4	0	100
	0.234	24.7	0	0	22.1	0	100

(c)　$x > 0.5$ の場合

以上の(a)(b)の結果を考察すると、可能な陽イオン分配モデルはモデル(d)の1通りである。

このモデルの場合、m.f.l.はニオブによって完全に満たされており、p.f.l.を鉄とニオブが占めるような分配モデルである。　しかし、$x > 0.53$ となると鉄のNb-S系への固溶限界を越え、母構造が崩れて金属鉄が析出することになる。

(d)　$y = 1/10, 1/5$ の場合.

これらの金属比に対しても同様にモデル(e),(e')が考えられる。　以上の(a)(b)(c)の考察及び鉄とニオブが結晶構造において、鉄がoctahedral site preferenceを示し、ニオブがtrigonal site preferenceを示すようにその性質が異なっていることから、両者を別々の層に分配したモデル(e)が適当であると考えられる。

また $y = 1/10$ の場合には、2Sと3Sの共存が観測され、高温X線分析の項(4-3-2)で述べたように、この2Sから3Sへの移行は硫黄層の積層欠陥によると考え

られる。　このことから、すべての金属層を占めているモデル(e)の方がこの物行が容易に行なわれると考えられる。

5－3　単結晶試料におけるメスバウアー効果

Fig. 5-10 に単結晶試料の場合のメスバウアー吸収スペクトルを示した。　吸収ピークに非対称が現われていることがわかる。　粉末試料の場合でも多少非対称がみられたが、これは母体の硫化ニオブの多結晶体においてc軸方向への配向性があるために、単結晶と同じ非対称を生じたものと思われる。　この非対称については後で考察するが、Fig.5-11～14においてその非対称により□印（Fig.5-10 (a)の場合）及び○印（Fig.5-10 (b)）で区別し（この記号については後で述べる）、またFig.5-11,12 には文献値（▽印と△印）[5-2) 5-8)]を併せて示した。　図のように、本実験で得た値は文献値とほぼ一致した。

以下で実験結果について考察した。

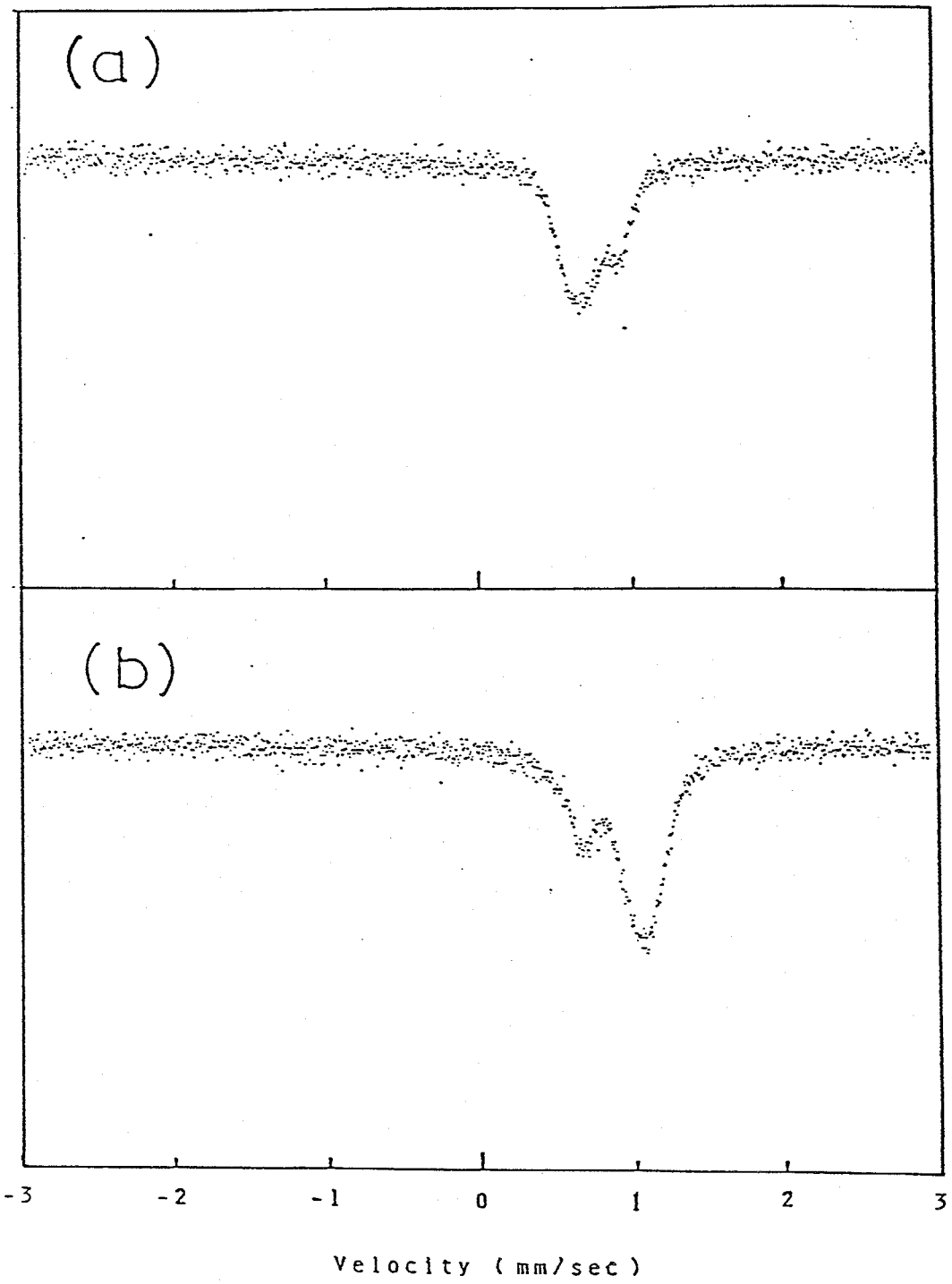


Fig. 5-10 Mössbauer absorption spectra of single crystal,
(a) $Fe_{0.184}Nb_{1.001}S_2$
(b) $Fe_{0.317}Nb_{0.997}S_2$.

センターシフトについて（Fig. 5-11）

C. S. 値は 0.79 ～ 0.96 mm/sec であり、粉末試料と同様に2価の高スピン状態であることを示している。Fig. 5-11 で□印及び○印共に x_G の増加により C. S. 値は増大した。また、$x_G = 0.26$ 付近で不連続が認められるが、この不連続は第3章で考察した $x_G = 0.25$ での化学輸送現象の変化と対応しているのではないかと考えられるが、現在のところ明確ではない。

四重極相互作用について（Fig. 5-12）

Fig. 5-12 に示したように、粉末試料と同様に x_G の増加とともに Q. S. 値は大きく変化している。ここで☒印は単結晶試料の組成が $Nb/S \neq 1/2$ で p.f.l. 中にもニオブが存在する場合を示しているが、この場合、曲線で示したように、$Nb/S = 1/2$ の試料が示すと予想される Q. S. 値よりも大きくなり曲線からずれる。前述の電場勾配 q が（5-2）式（5-2-1 (c)）から

$$q = (1-\gamma_\infty)\cdot q_{lat} + (1-R)\cdot q_{val}$$

により与えられたように、電場勾配のうち $(1-\gamma_\infty)\cdot q_{lat}$

Table 5-3 Characteristic values for Mössbauer spectra of growth crystal.

Run No.	composition	C.S. (mm / sec)	Q.S (mm / sec)	θ (deg)
23	$Fe_{0.357}Nb_{1.017}S_2$	0.918	0.575	23.8
3	$Fe_{0.355}Nb_{1.001}S_2$	0.925	0.582	34.1
		0.903	0.592	40.2
4	$Fe_{0.352}Nb_{1.001}S_2$	0.909	0.351	29.5
7	$Fe_{0.323}Nb_{1.001}S_2$	0.871	0.457	25.7
5	$Fe_{0.317}Nb_{0.997}S_2$	0.873	0.385	27.3
13	$Fe_{0.301}Nb_{0.998}S_2$	0.913	0.364	26.0
11	$Fe_{0.292}Nb_{0.999}S_2$	0.859	0.305	34.5
12	$Fe_{0.286}Nb_{0.997}S_2$	0.936	0.318	46.8
8	$Fe_{0.284}Nb_{0.996}S_2$	0.964	0.319	34.1
6	$Fe_{0.279}Nb_{1.002}S_2$	0.962	0.305	30.4
9	$Fe_{0.277}Nb_{1.000}S_2$	0.928	0.323	39.2
10	$Fe_{0.272}Nb_{1.001}S_2$	0.872	0.318	39.4
15	$Fe_{0.269}Nb_{0.998}S_2$	0.923	0.266	31.6
17	$Fe_{0.269}Nb_{1.001}S_2$	0.926	0.258	29.2
16	$Fe_{0.262}Nb_{0.991}S_2$	0.929	0.244	30.4

Table 5-3 (continued)

Run No.	composition	C.S. (mm / sec)	Q.S. (mm / sec)	θ (deg)
22	$Fe_{0.261}Nb_{0.999}S_2$	0.910	0.279	43.6
2	$Fe_{0.259}Nb_{0.998}S_2$	0.932	0.275	1.6
21	$Fe_{0.237}Nb_{0.996}S_2$	0.928	0.324	33.6
14	$Fe_{0.184}Nb_{1.001}S_2$	0.824	0.229	34.5
25	$Fe_{0.168}Nb_{1.025}S_2$	0.813	0.273	40.1
19	$Fe_{0.145}Nb_{1.012}S_2$	0.790	0.266	39.0
20	$Fe_{0.121}Nb_{1.041}S_2$	0.825	0.239	30.2
18	$Fe_{0.116}Nb_{1.032}S_2$	0.809	0.255	32.1
26	$Fe_{0.105}Nb_{1.062}S_2$	0.871	0.457	25.7
ref. 5-2)	$Fe_{1/3}NbS_2$	0.880	0.480	
5-8)	$Fe_{1/3}NbS_2$	0.880	0.430	

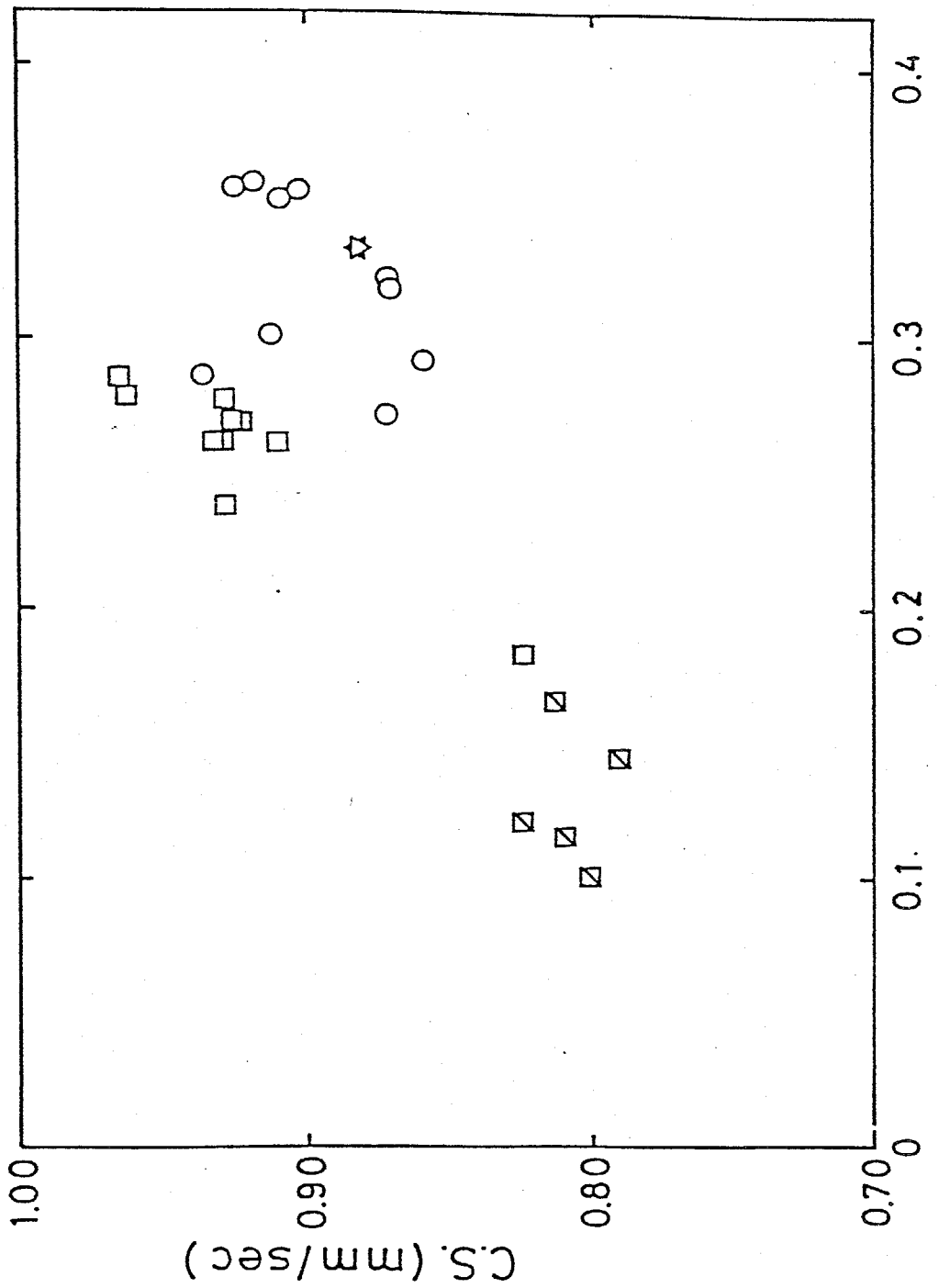


Fig. 5-11 Plot of center shift as a function of X_G.

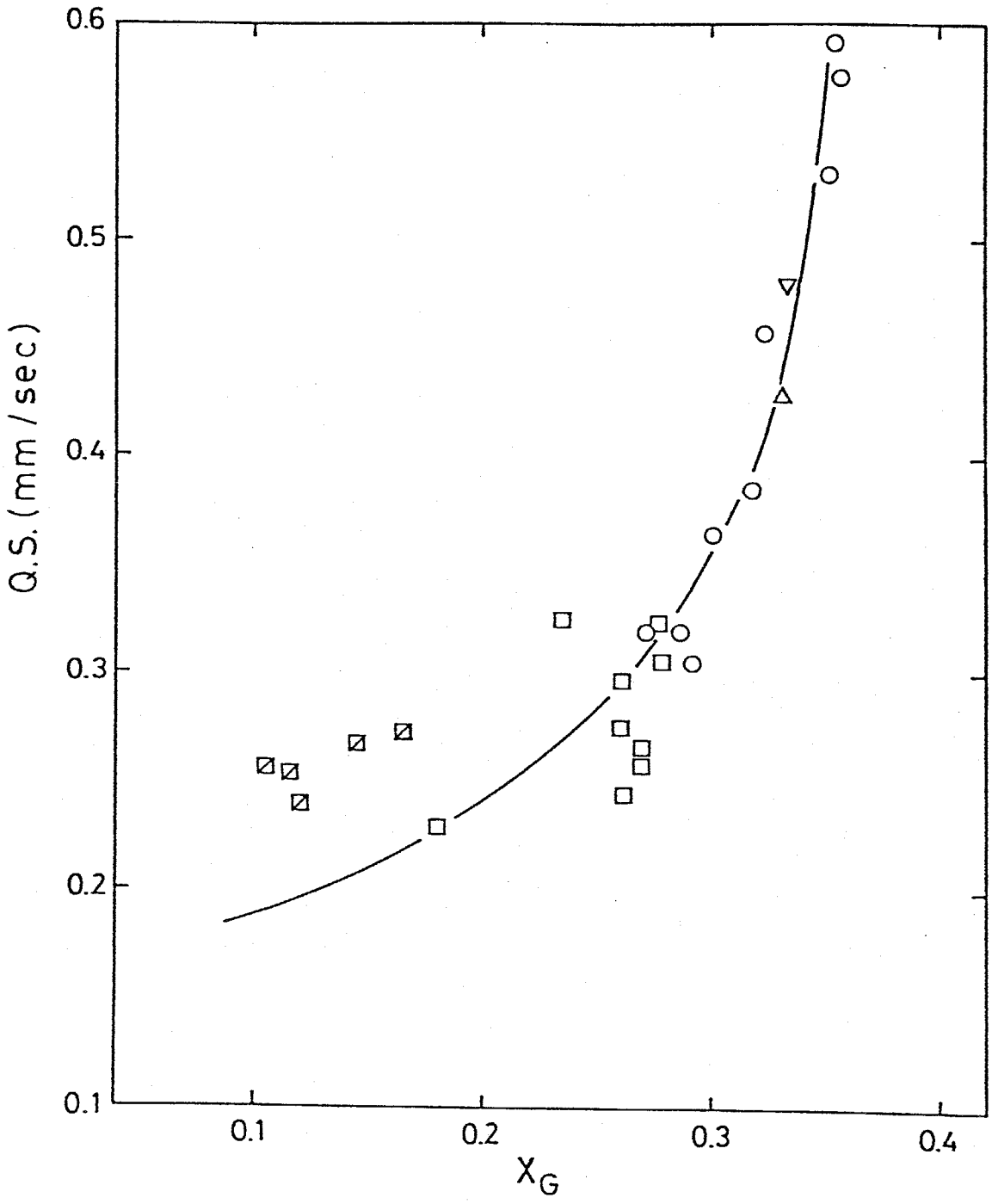


Fig. 5-12 Plot of quadrupole split as a function of X_G.

の項によるものか、或はシュテルンハイマーしゃへい定数R（antishielding factorとも呼ばれる）によるものなのか明らかでない。

そこでFig.5-13に、Q.S.値に対してc/2aをプロットしたものを示した。　粉末試料の場合と異なり、c/2aの値の減少と共にQ.S.値は減少するが、c/2aが1.82付近以下で飽和していることがわかる。　ここで、⊠印と□印がほぼ同一線上に並び、またc/2a=1.81の値では、⊠印と□印の両者の試料がほぼ等しいQ.S.値を示していることから、p.f.l.中のニオブによる$(1-\gamma_\infty)\cdot q_{lat}$の項はQ.S.には寄与していないことになる。　このことから、Q.S.値にはしゃへい定数Rが大きく関与し、鉄の濃度が低い場合は、原子価電子（外殻電子）と内殻電子の相互作用が弱まり、R値が小さくなるためにQ.S.値が大きくなると考えられる。

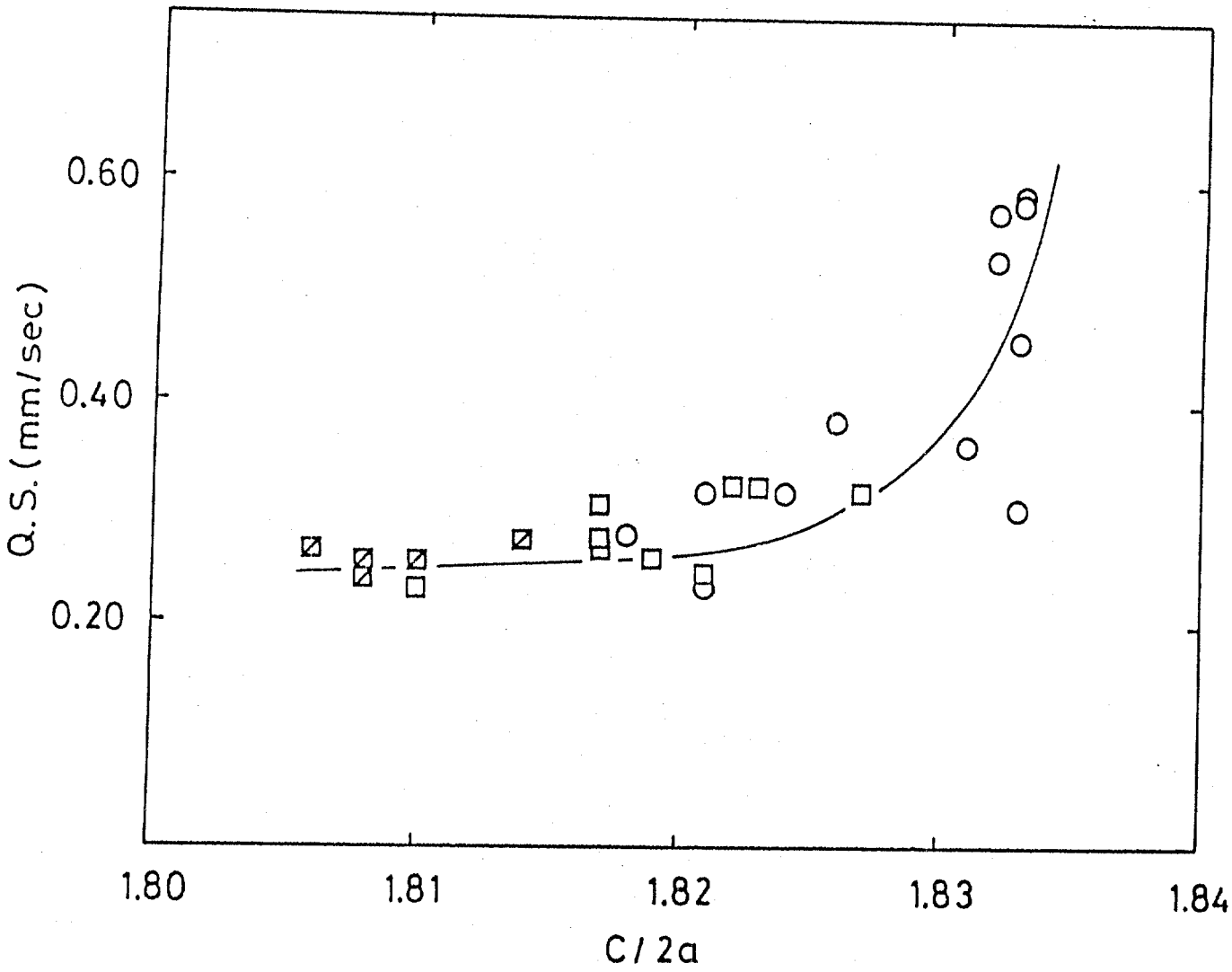


Fig. 5-13 Relation between quadrupole split and the ratio of lattice parameters, c / 2a.

ピークの非対称性について

吸収ピークの強度は、単結晶試料の測定により得られるもので、γ線の指向性に関係している。核の状態（I, M）が、（3/2, ±3/2）から（1/2, ±1/2）に移る場合、電場勾配の主軸（Z軸とする）のまわりに回転する電気的回転子に相当し、γ線は主にZ軸方向に放出，吸収される。一方、（3/2, ±1/2）から（1/2, ±1/2）への遷移では、Z軸方向に振動する電気的振動子に相当し、Z軸に垂直な方向に放出または吸収される。γ線の方向依存性は、電場勾配の主軸とγ線のなす角度をθとすると、

$$(3/2, \pm 3/2) \longleftrightarrow (1/2, \pm 1/2) \quad ; \quad \frac{3}{2}(1+\cos^2\theta)$$

$$(3/2, \pm 1/2) \longleftrightarrow (1/2, \pm 1/2) \quad ; \quad (1+\frac{3}{2}\sin^2\theta)$$

の確率でγ線の放出または吸収が起こる。

このことから、測定したピークの強度比から電場勾配の主軸とのなす角度θを求めることができる。また、このピークの非対称性と原子の平均自乗変位の関係について、Goldanskiiらにより Fig. 5-14 のように

求められている。

Fig. 5-14 において、原子の電場勾配の主軸と垂直な方向の平均自乗変位を $\langle u_\perp^2 \rangle$ と表わし、主軸方向の変位を $\langle u_\parallel^2 \rangle$ と表わす。 また、ピークの非対称性Aは、ピーク強度をIとすると、

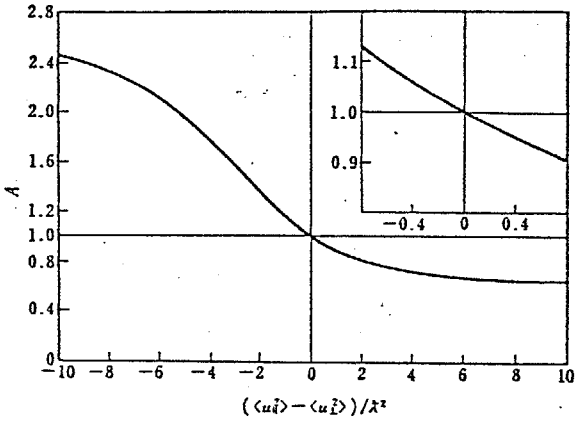


Fig. 5-14 ピークの非対称性Aと $(\langle u_\parallel^2 \rangle - \langle u_\perp^2 \rangle)/\lambda^2$ の関係 [V. I. Gol'danskii and E. F. Makarov, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (ed. Gol'danskii and Herber), p. 105 より]

$$A = \frac{I(\pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 1/2)}{I(\pm 1/2 \longleftrightarrow \pm 1/2)}$$

で与えられる。

この図から、原子の運動方向が予想できるときには、どちらのピークが $(\pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 1/2)$ の遷移に相当するかを教えてくれる可能性を持っていることがわかる。 また、電場勾配の符号を決定することができる。

Fig. 5-15 にピークの強度比からθ線が電場勾配の主

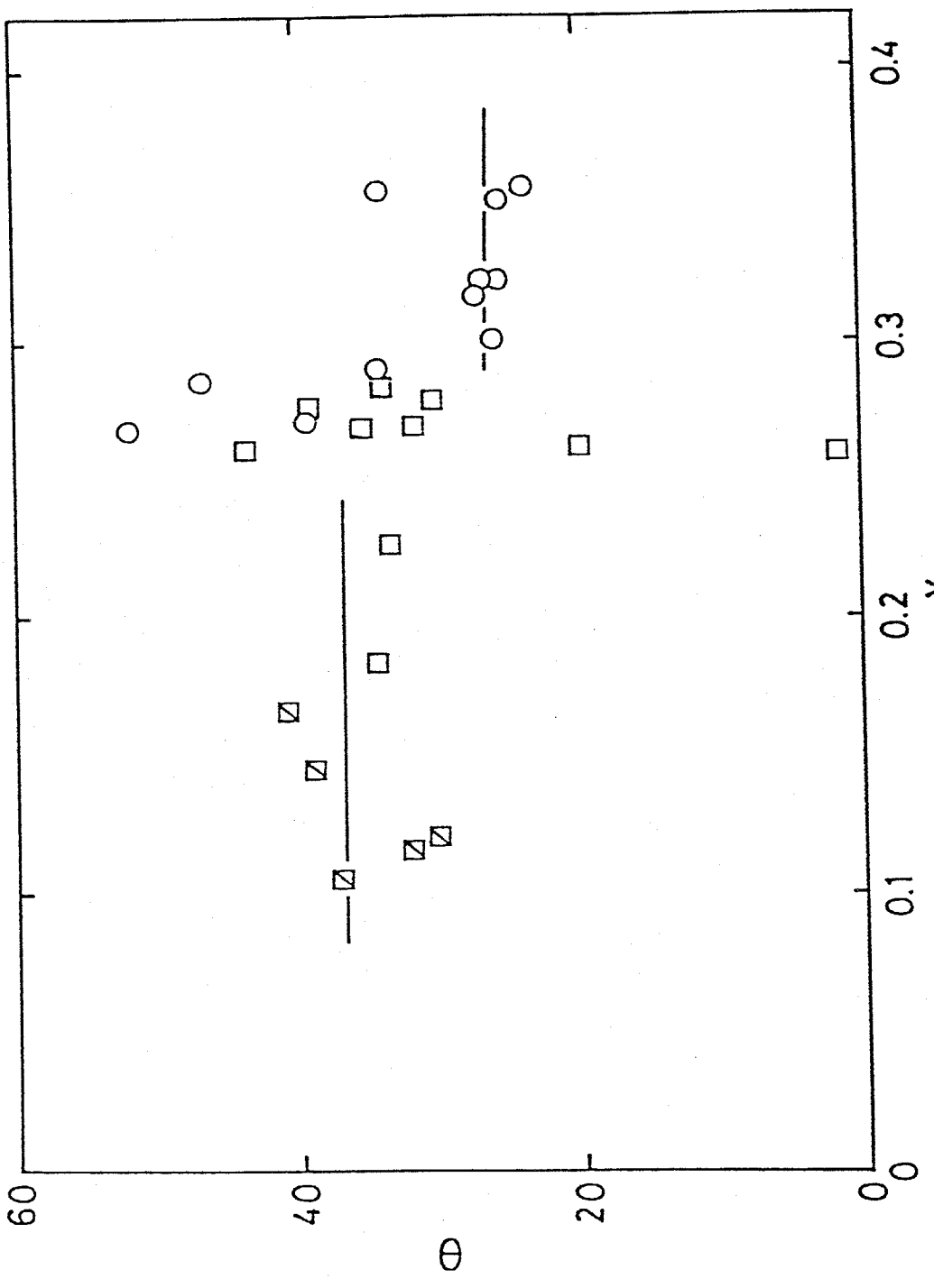


Fig. 5-15 Plot of θ as a function of X_G.

軸となす角度θを計算した結果を示した。 Fe-Nb-S系の場合、電場勾配の符号は鉄はQ>0であることからFig.5-16のようにM=±3/2の準位が低いQ<0であると考えられるので、非対称度から鉄原子の運動方向についての知見を得ることができる。

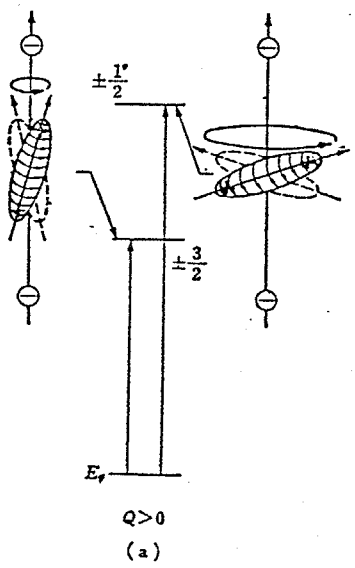


Fig. 5-16 核四極子と電場勾配との相互作用.

原子の運動方向については、Fig.5-11～14において、$\langle u_{11}^2 \rangle > \langle u_{\perp}^2 \rangle$の場合を○印で、$\langle u_{11}^2 \rangle < \langle u_{\perp}^2 \rangle$の場合を□印でそれぞれ示した。 ここで、電場勾配の主軸が硫黄の作る八面体の軸と一致すると考えると、単結晶試料の形状から考えてγ線はC軸方向に入射していることから、その角度θは約50°（格子定数をa=3.33；C=12.20とする）となる。 本実験で得た角度θは、約40°であるが、後で述べるように誤差が大きいことを考えると、電場勾配はほぼ八

面体の軸方向を向いていると思われる。

Fig.5-15 において、θは $x_G = 0.25$ 付近で変化が認められた。このことから以下のように推論した。

$x_G < 0.25$ の範囲では、角度θはほぼ一定であり、その原子の動きは電場勾配に対して垂直、つまりほぼ a,b 面内で変位しており、$x_G = 0.25$ の組成において超格子構造をとり鉄は規則的に配列する（Fig.5-8.(a)）。さらに鉄の濃度が増加すると、鉄同志の相互作用により八面体位置からずれ、そのためにθの値が減少すると解釈できる（鉄は八面体位置から四面体位置方向へずれると考えられる Fig5-17）。また、$x_G = 0.25$ 付近で原子の運動方向が a,b 面内からc軸方向へと変化しているのは、鉄同志の相互作用によると考えられる。そして、さらに鉄が増えると、再び八面体位置にもどり、新たな平衡位置となりθもほぼ一定を示す。

以上のことから、第3章で観測された $x_G = 0.25$ での化学輸送現象の変化は、このお線の電場勾配の主

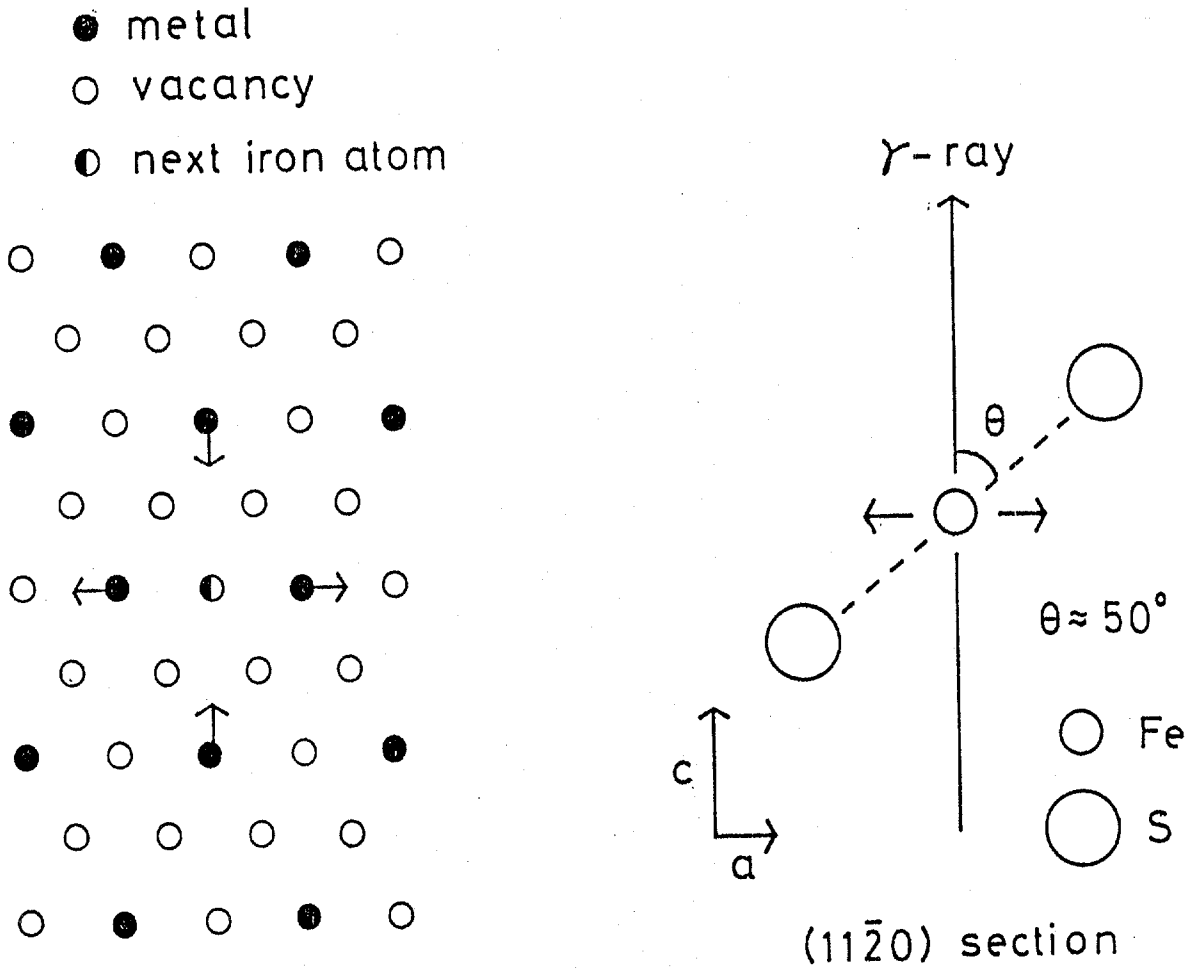


Fig. 5-17 Schematic figures of short range iron migration.

軸とのなす角度θの鉄濃度に対する変化と何らかの対応をしていると考えられる。しかし、現在のところ試料量が少なく、また非対称ピークが吸収線の飽和現象またはニオブの吸収による効果のために鋭いピークが得られないことから、θの値は誤差が大きいと考えられるので、明確な結論を出すに至らなかった。

References

5-1) L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1969).

5-2) O. Gorochov, A. Le Blanc-Soreau, J. Rouxel, P. Imbert and G. Jehanno, Phil. Meg. B, 43, 621 (1981).

5-3) R. H. Fried, A. R. Beal and A. D. Yoffe, Phil. Mag., 35, 1269 (1977).

5-4) A. R. Beal and W. Y. Liang, Phil. Mag., 33, 121 (1976).

5-5) F. Hullinger and E. Pobitschka, J. Solid State Chem., 1, 117 (1970).

5-6) K. Anzenhofer, J. M. Van den Berg, P. Cossee and J. N. Helle, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1059 (1970).

5-7) B. Van Laar, H.M.Rrietveld and D. J. Ijid, J. Solid State Chem., 3, 154 (1971).

5-8) M. Katada and R. H. Herbev, J. Solid State Chem., 33, 361 (1980)

5-9) J. Rouxel, T. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet and O. A. Ghaloun, J. Solid State Chem., 29,311 (1979).

5-10) H. Nozaki, H. Wada and H. Yamamura, Solid State Communication, 44, 62 (1982).

第6章　電気伝導度

6－1　緒言

これまでFe－Nb－S系化合物の電気伝導度については、ヨウ素を輸送剤とした化学輸送法により育成した単結晶試料を用いて、Friend[6-1]らやGorochov[6-2]らによって測定が行なわれている。しかし$Fe_{1/4}NbS_2$及び$Fe_{1/3}NbS_2$という超格子構造を持つような鉄濃度についてのみであり、広範囲の鉄濃度による電気伝導度(σ)の変化についての報告は、これまでなされていない。

そこで本研究では、第3章で得られた単結晶試料を用いて、電位差針法により80～300Kの温度範囲で$\log\sigma$の温度及び鉄濃度依存性について検討を行なった。

6－2　実験方法

6－2－1　測定法

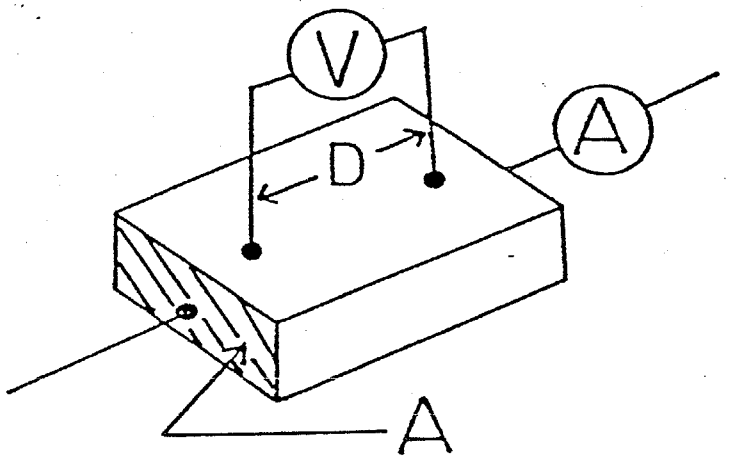
電気伝導度は物質により、$10^{-18} \sim 10^{6}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ の非常に広い範囲の値を持つため、ある程度の精度をもって電気伝導度を測定するために種々の測定方法が考案されている。　本研究に用いたFe－Nb－S系化合物の単結晶試料は金属光沢を持つことから高い電気伝導度を持つと予想される。[6-1,2)]　また文献値は $\log\sigma = 3 \sim 4$ である。　そこで本研究では半導体から金属伝導体領域において有効な電位差針法を用いて、電気伝導度測定を行なった。

電位差針法の模式図と実験に用いた端子を付けた試料の写真をFig. 6-1に示す。　この方法では接触抵抗による試料の電位降下を小さくすることができる。　この場合、電気伝導度，σ，は次式で表わされる。

$$\sigma = D \cdot I / V_D \cdot A$$

（ここで　D：電位差針間隔，　I：電流
V_D：電位差，　A：試料の断面積）

(a)



(b)

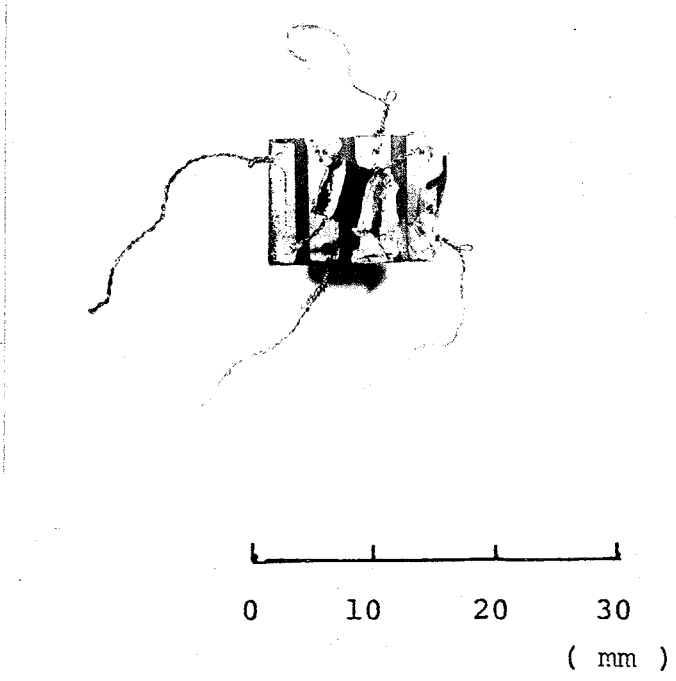


Fig. 6-1 (a) Contact points of electrodes for measuring electrical conductivity.
(b) Photograph of electrodes on single crystal.

6－2－2　実験装置

装置の概略図を Fig. 6-2, 6-3 に示す。 Fig. 6-2 は石英製試料容器で、液体窒素中に沈めるためこの石英容器は二重管になっている。 内側の管にはニクロム線（0.5 mmφ）を無誘導巻きにして、加熱用ヒーターとした。 試料はステンレス棒に固定したパイロフェライト上にセットした。 試料温度測定には、Au／Co－Cu 熱電対を用いた。

Fig. 6-3に示した測定回路は、試料へ流す電流を制御する部分と、電位差測定部分から成っている。 定電圧発生装置により得た直流電流を、ON－OFF スイッチと切り替えスイッチを用いて方向を変えて試料に流せるようにした。 電位差は、大倉電機社製 AM－1001 マイクロボルトメーターを用いて測定し、この出力と熱電対起電力を X－Y レコーダーに記録した。

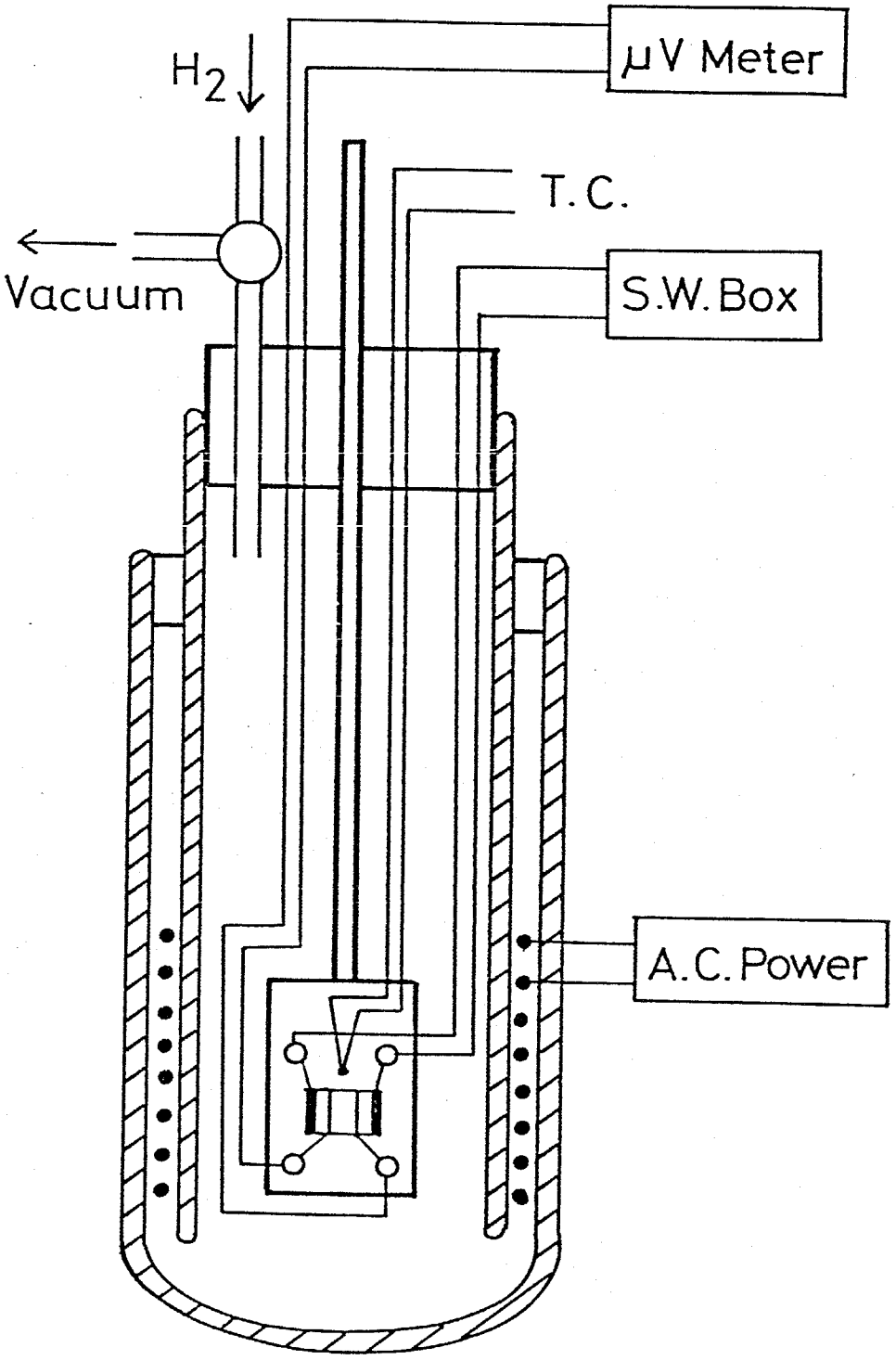


Fig. 6-2 Schematic apparatus for electrical conductivity measurement.

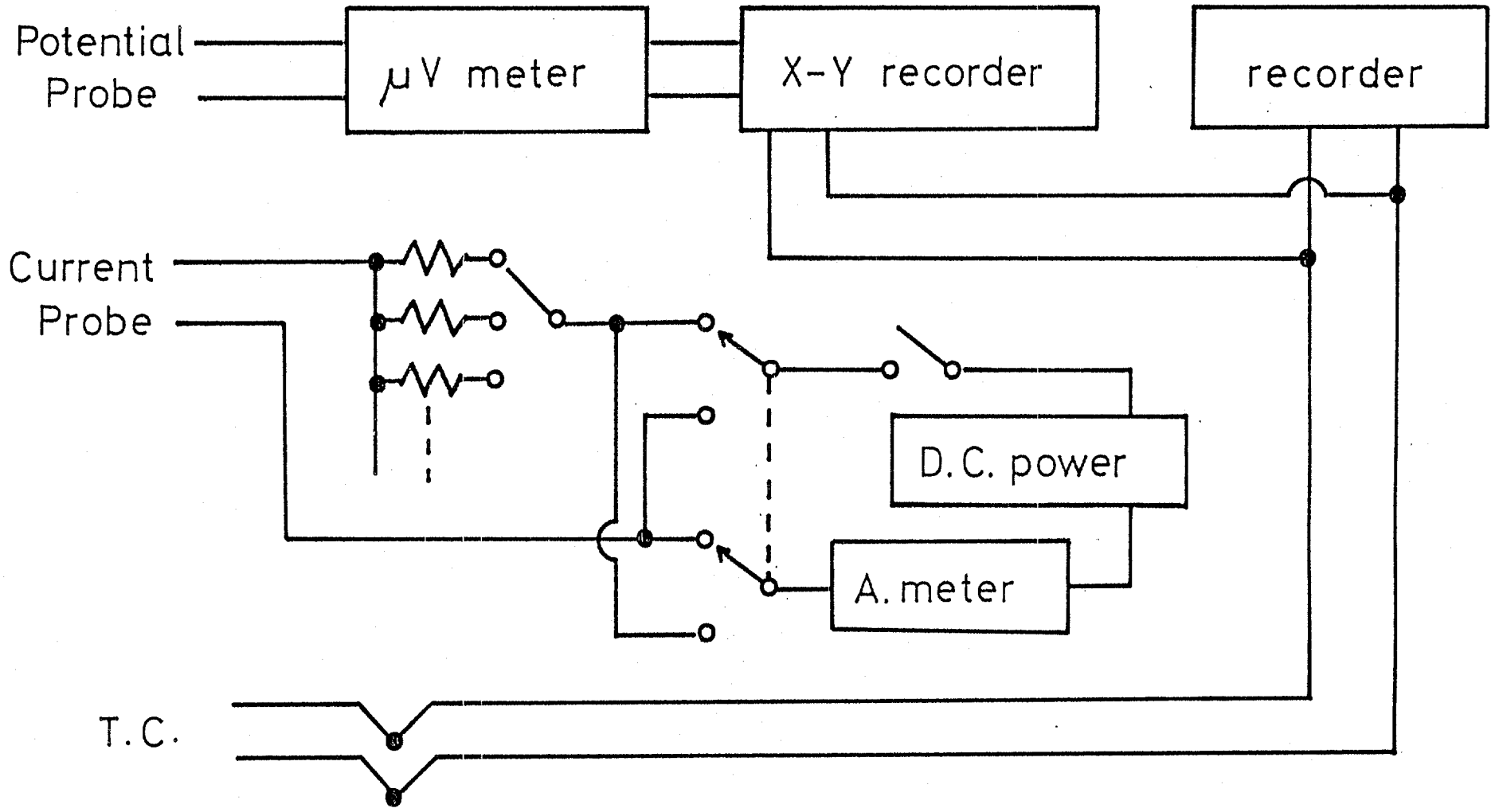


Fig. 6-3 Diagram for electrical conductivity measurement.

6-2-3 実験操作

銅線と銀ペースト（抵抗率 $3 \times 10^{-5}\ \Omega cm$）を用いて第3章で育成した単結晶に4つの端子を取り付け、それらの端子をパイロフェライト上の端子に銀ペーストを用いて接続する。次に試料を取り付けたパイロフェライトをFig.6-2の石英製容器中に入れ脱気した後、伝熱をよくするため予め付けておいた風船中の水素を容器中に導入する。

測定は、一定の電流を流しながら80～300Kの温度範囲で変化させ、その温度における電位差針間の電位差を温度と共に記録した。このときの測定条件は以下に示す通りである。

- 定電圧発生装置：約10V
- Fig.6-3中の抵抗：0.1KΩ
- 試料に流した電流：100mA
- 昇温速度：2K/min

また、測定に用いた単結晶試料の形状から、C軸に垂直な方向の電気伝導度を測定したことになる。

Table 6-1 に測定に用いた単結晶試料の断面積(A)間隔(D)及び室温付近における電気伝導度を示した。なお、Dなどの寸法測定は、マイクロメーター及び移動型マイクロスコープによった。

6-3 結果と考察

(a) 温度依存性について

典型的な例として Run No. 3, 4 の試料についてのプロットを Fig. 6-4 に示した。この図から分かるように、温度の上昇と共にわずかに $\log\sigma$ の値が低下する。つまり抵抗率が増大するという金属伝導的性質を示す結果が得られた。さらに、伝導度の値($\log\sigma$)が 2.7 ~ 3.5 という値であり、また単結晶試料が金属光沢を持つことからも、Fe-Nb-S 系化合物は金属伝導を示すことが明らかになった。

(b) 鉄濃度依存性

前述のように、伝導度は多少の温度依存性を示すため試料の伝導度は室温付近の測定値を用いた。

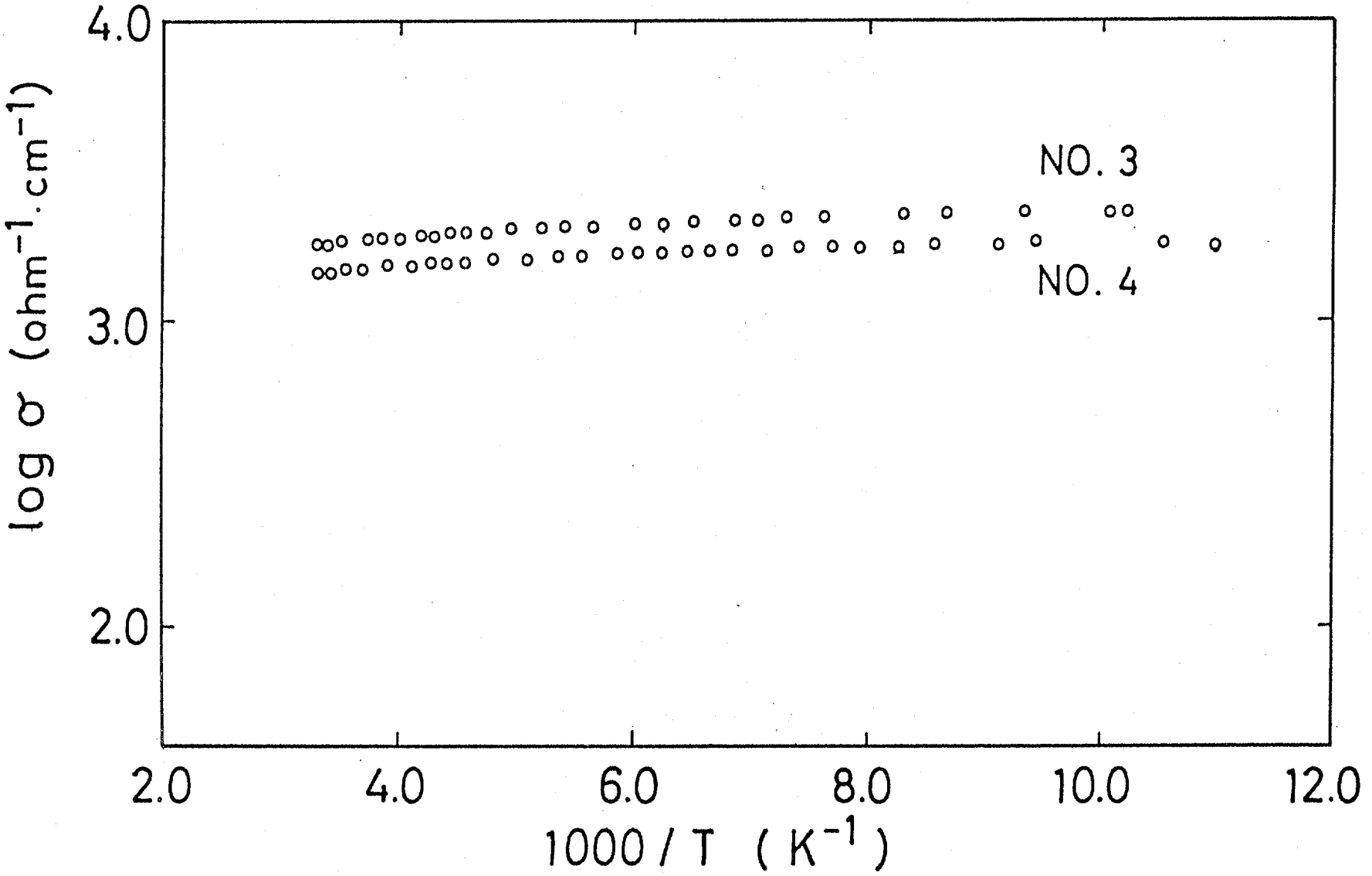


Fig. 6-4 Electrical conductivity of single srystal vs. reciprocal temperature.

Table 6-1 Related values for electric conductivity.

Run No.	composition	A (cm^2)	D (cm)	log σ
1	$Fe_{0.261}Nb_{1.000}S_2$	0.0132	0.044	2.72
2	$Fe_{0.259}Nb_{0.998}S_2$	0.0175	0.277	2.89
3	$Fe_{0.355}Nb_{1.001}S_2$	0.0143	0.216	3.26
4	$Fe_{0.352}Nb_{1.001}S_2$	0.0106	0.292	3.17
5	$Fe_{0.317}Nb_{0.997}S_2$	0.0089	0.293	2.89
6	$Fe_{0.279}Nb_{1.002}S_2$	0.0079	0.198	3.23 3.18
7	$Fe_{0.323}Nb_{1.001}S_2$	0.0135	0.136	3.33 3.41
8	$Fe_{0.284}Nb_{0.996}S_2$	0.00575	0.253	2.80
9	$Fe_{0.277}Nb_{1.000}S_2$	0.00723	0.268	2.88
11	$Fe_{0.292}Nb_{0.999}S_2$	0.00269	0.165	3.11
13	$Fe_{0.301}Nb_{0.998}S_2$	0.0923	0.211	3.12
14	$Fe_{0.184}Nb_{1.001}S_2$	0.0223	0.118	2.64
18	$Fe_{0.116}Nb_{1.032}S_2$	0.00212	0.070	3.22

ref. 6-1) $Fe_{1/3}NbS_2$ log σ = 3.49

6-2) $Fe_{1/4}NbS_2$ 3.52

$Fe_{1/3}NbS_2$ 3.70

その結果をFig. 6-5に示した。 また、Friend[6-1]ら（△印）及びGorochov[6-2]ら（▽印）の同様に室温での測定値も合わせてプロットした。

本実験の誤差としては、電位差針間の距離の測定誤差，厚さの測定誤差，試料に流した電流のばらつきによる誤差，測定電位の読みとり誤差及び接触抵抗が考えられる。 これらを総合するとlogσの値で±0.2程度の誤差であると考えられる。 Table 6-1にRun No. 6.7の場合を例として示したように同一試料を2度測定した結果，両者は誤差ないで一致していることから再現性がよく、また文献値にも多少の差異が見られることからも考えて、本実験で得た値は妥当なものであろう。 また、Fig. 6-5から多少のばらつきは見られるが、鉄濃度が増加するに従いlogσの値も増大することが分かる。 このことは、ファンデルワールスギャップ中の鉄濃度が増加することにより、伝導に関与する電子の濃度が増加し、その結果として伝導度が増大したものと考えられる。

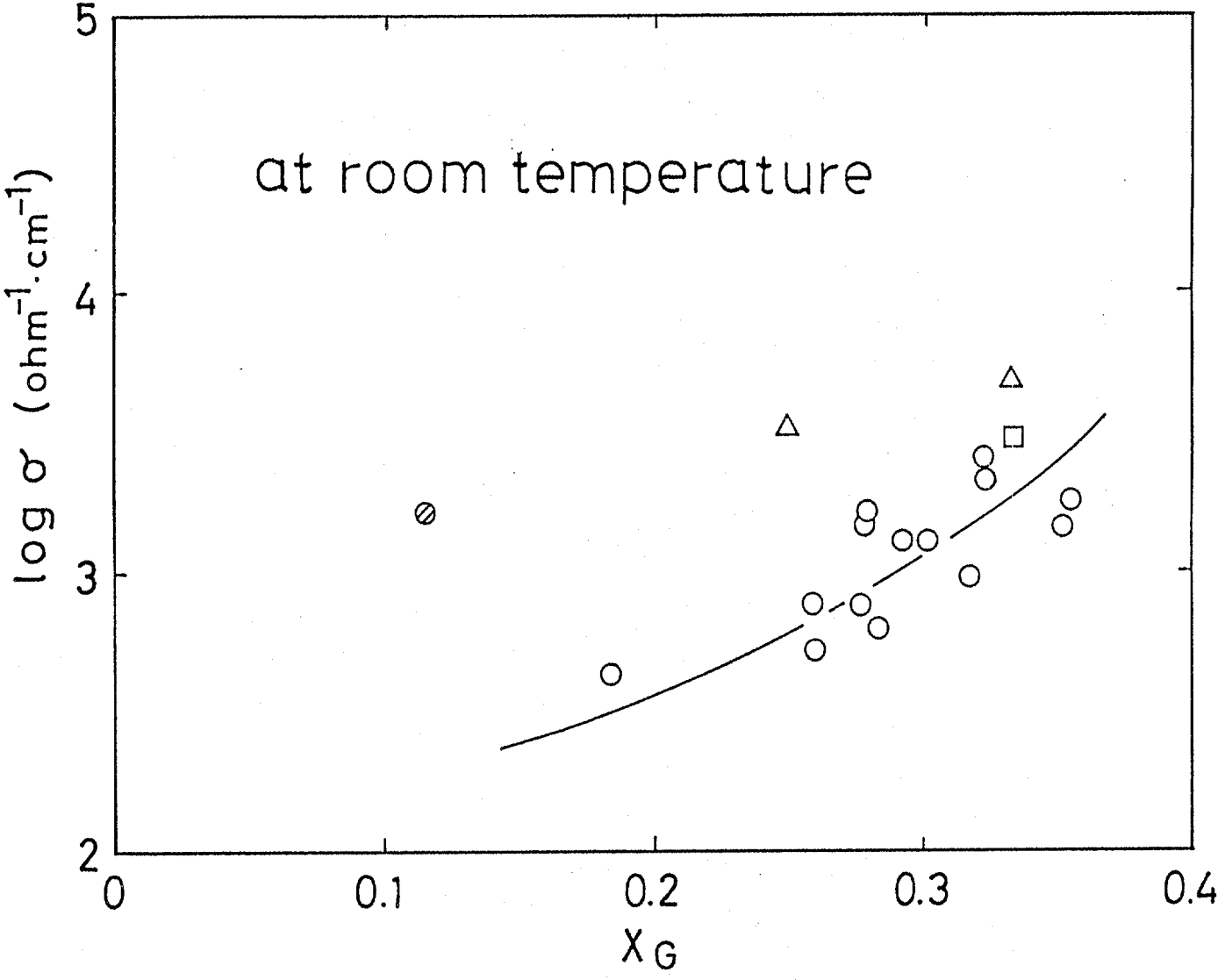


Fig. 6-5 Composition dependence of electrical conductivity.

図中に◎印で示した試料は、$Fe_{0.116}Nb_{1.034}S_2$ という組成を持つもので、この組成から考えると他の試料と異なり、ニオブが完全に金属で満たされた層(mfl)ばかりではなく部分的に満たされた層(pfl)にも存在していることを示している。　この試料の場合、その単結晶試料が示すと予想される値よりも大きな値を示した。　測定点が一点しかないため断言はできないが、この測定結果は、鉄よりもニオブの方が伝導性への寄与が大きいことを示していると思われる。　FeS_2 が半導体であり[6-3]、Fe_3S_4 が半金属的伝導性を示すこと[6-4]、また $Fe_{1+x}S_2$ は半導体であるが[6-5]、$Nb_{1+x}S_2$ は液体ヘリウム温度で超伝導を示すこと、更にこの硫化物は液体窒素温度から室温の温度範囲では金属伝導性を示すことなどを考慮すると、鉄に比べてニオブが伝導性が高いことが予想され、上述の結果が得られたと理解される。　更に第4章に述べた粉末試料の格子定数の結果から次のように考察する。　即ちファンデルワールスギャップ中の金属

の総量を一定にした場合には、金属中の鉄の比率が高くなるにつれてc軸は減少する結果が得られた。このことから鉄はニオブに比べて硫黄と強く結合し、そのため自由電子濃度が下がり、電気伝導度が小さくなると思われ、逆にファンデルワールスギャップ中に鉄の換りにニオブが入るとその自由電子濃度が増加するために伝導度が上がるのであろう。また単結晶試料の格子定数測定においても、pfl中にニオブが存在する試料においては結合力が弱まりc軸が伸びるという。粉末試料と同様の結果が得られており、この結果からも上記の考察が導かれる。

(c) 超伝導について

$Fe_{0.345}Nb_{1.002}S_2$ の組成を持つ単結晶試料について超伝導温度の測定を行なったが、この試料は液体ヘリウム温度まで冷却しても超伝導を示さなかった。

References

6-1) R. H. Friend, A. R. Beal and A. D. Yoffe, Phil. Mag., 35, 1269 (1977).

6-2) O. Gorochov, A. Le Blanc-Soreau, J. Rouxel,P. Imbert and G. J. Jehanno, Phil. Mag. B, 43, 621 (1981).

6-3) T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloud, C. Donohue and W. J. Siemons, Inorg. Chem., 1, 2208 (1968).

6-4) D. J. Vaughan and M. S. Ridont, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 741 (1971).

6-5) J. C. Ward, Rev. Pure Appl. Chem., 20, 175 (1970).

第7章　総括

本研究ではすでに等温線の確立されているNb－S系をインターカレーション母体としたFe－Nb－S系について、相平衡実験及び単結晶育成に関する研究を行なった。　同時に結晶化学的観点からの研究もこれと平行して行ない、Fe－Nb－S系の総合的解釈に努めた。　以下に本研究で明らかにされた事項を総括すると共に、今後の課題等について述べる。

7－1　本研究の総括

第1章　本研究を行なうについての背景および本研究の遂行の意義について述べた。

第2章　急冷法を用い、硫黄蒸気直接温度制御法及び緩衝気体混合法を併用して硫黄分圧を広範囲に制御して、Fe－Nb－S系の相平衡実験を行ない、次のような結果を得た。

(i)　Nb－S系及びFe－S系相互の固溶限界につ

いて研究し、ニオブはFe－S系に対してはほとんど固溶せず、鉄はNb－S系に対して35 atm %まで固溶することが明らかになった。

(ii) これまでに報告されていなかったFe-Nb-S系の平衡硫黄分圧－組成等温線を、850, 950及び1050 °Cにおいて作成した。

(iii) 固溶体は広い不定比均一領域を示し、その構造は $Fe/Nb = 1/9$ の場合を除きNb－S系における2S型構造をしていることを確認した。

(iv) $Fe/Nb = 1/9$ の場合は、広い硫黄分圧範囲において、得られた急冷試料は2Sと3Sの二相共存試料であった。

(v) 作成した等温線から硫黄の部分モルエンタルピーを算出した。

第3章　Fe－Nb－S系化合物の単結晶育成を行ない、不定比均一領域を持つ化合物において重要な問題の1つである組成制御について検討した。

(i) 育成した単結晶試料（$Fe_{x_s}Nb_{y_s}S_2$）は、

$x_G > 0.184$ の試料においては、$Fe_{x_G}NbS_2$ という $Nb/S = 1/2$ の定比化合物が得られたが、$x_G < 0.184$ の試料においては、$y_G > 1$ となり定比化合物は得られなかった。

(iii) 出発試料（$Fe_{x_S}Nb_{y_S}S_2$）中の鉄濃度 x_S が $x_S < 0.25$ の範囲においては、ニオブの濃度 y_S に関係なく育成した単結晶試料中の鉄濃度 x_G は出発試料中の鉄濃度 x_S と等しい。

(iii) $x_S > 0.25$ の領域においては、単結晶試料中の鉄濃度 x_G は、出発試料中の全金属濃度 $x_S + y_S$ と相関々係があり、全金属濃度により組成制御が可能ではないかと考えた。

第4章　第2章及び第3章において合成又は育成した試料を用いて粉末X線回折を行ない、格子定数の組成依存性を明らかにした。

(a) 粉末試料について

(i) a軸はその組成によらず一定の値を示した。

(ii) c軸及び体積Vは、全金属濃度と共に増加

し、同一金属濃度においては鉄の含有量の増加と共に減少する傾向を示した。

(iii) $Fe/Nb = 1/2$ の場合、$x = 0.5$ ($(Fe_{1/3}Nb_{2/3})_{1+x}S_2$) においてC軸及び体積Vに不連続が観測された。

(b) 単結晶試料について

(i) a軸、C軸共粉末試料と同様の傾向が観測された。

(ii) $x_G < 0.184$ の試料においては、p.f.l.中にニオブが鉄と共存しており、そのためC軸の増加が観測された。

また、高温X線回折装置を試作し、$Fe/Nb = 1/9$ の場合における2S, 3S共存試料の高温における相関係を明らかにし、同時にV-S系における急冷不可能相であるγ-V_3S_4についても検討し、以下のことが明らかになった。

(a) Fe－Nb－S系について

(i) 748及び834°Cに加熱した試料の回折写真に、文献に報告のある $a=2a_0\sqrt{3}$, $b=2a_0$, $c=2c_0$ (a_0, c_0は母体であるNb－S系の格子定数を示す)の超格子を示す回折線が観測された。

(ii) 約940°Cまで加熱すると、得られる回折線は室温と同様に2S, 3Sの共存を示した。

(b) V－S系について

(i) 試料温度の上昇と共にV_3S_4型構造に特有な主要反射の分裂幅が減少し、格子の熱膨張により反射ピークは低い2θ方向へ移動した。

(ii) 約950°Cに加熱した試料において、六方晶系NiAs型構造を持つα-VS相への相転移が観測された。

(iii) 以上のことから、内田らの確立した平衡硫黄分圧－組成等温線上で、等温線の不連続で表わされるV_3S_4相、α-VS相間の相転移は、そ

の温度における真の相転移を示していることが明らかになった。

第5章　結晶化学的研究の一環として、メスバウアー効果及び電子線回折を行ない、第4章の結果と合わせて結晶構造モデル及び鉄の分布について考えた。

メスバウアー効果測定により粉末試料について明らかになった事を述べる。

(i) 得られたスペクトルが1組2本であることから、常磁性体であることを確認した。

(ii) C.S.値から Fe-Nb-S 系化合物において、鉄は2価であることを確認した。

(iii) C.S.値及びQ.S.値は全金属濃度とともに増加し、鉄の含有量の増加により減少する傾向を示した。

(iv) Q.S.値の増加は、硫黄のつくる八面体の歪に起因すると考えた。

(v) 第4章での格子定数（c軸及び体積V）の

結果と同様に、$(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S_2$ において $y=1/3$, $x=0.5$ で不連続が認められた。

さらに、Fe-Nb-S 系化合物の結晶構造を明らかにするため、$y=1/3$, $x=0.5$ の組成を持つ粉末試料の電子線回折を行なった。その結果 $a=\sqrt{3}\cdot a_0$ の超格子スポットが得られた。

また、単結晶試料についてもメスバウアー効果測定を行ない、次のことが明らかになった。

(i) 粉末試料と同様に1組の吸収ピークが得られたことから、常磁性体であることを確認した。

(ii) ピークの非対称性からγ線と電場勾配の主軸とのなす角度θを算出し、併せて原子核の運動方向についての情報を得た。

(iii) 角度θにおいて第3章で述べた $x_4=0.25$ での不連続が観測された。このことから、単結晶育成には角度θが何らかの影響を与えていると考えられる。

第6章　Fe-Nb-S系化合物の物性研究として、単結晶試料の電気伝導度の測定を行なった。

(i) 伝導度は、80～300Kの温度範囲で、温度の上昇とともにわずかにlogσの値が低下するという、金属伝導性を示した。

(ii) 伝導度は、鉄濃度の増加とともに増大した。

(iii) 単結晶試料においてその組成がNb/S≠1/2で、p.f.l.中にもニオブが存在する試料は高い伝導度を示した。

7－2　今後の課題

本研究において、単結晶育成における組成制御の可能性を明らかにしたが、熱力学的な考察については、Nb-I系における蒸気種に対して信頼性の高い情報が得られなかったため、行なうことができなかった。　そこで、今後化学輸送に関与する蒸気種を決定するとともに、Fe-Nb-S系の熱力学的考察を行なう予定である。　また、その結果から組成制御につい

て再度検討を加えたい。

さらに、Fe-Nb-S系を含めた遷移金属硫化物を機能性材料として利用するための開発研究を行なう予定である。

謝辞

本研究は石口雅男教授の御指導のもとに行ないました。

脇原将孝助教授には実験方法、結果の考察等について、終始有意義な御助言を賜わりました。第5章のメスバウアー効果の測定に際しましては、本学工学部電子物理工学科阿部正紀助教授の御指導を頂き、装置を拝借いたしました。またその結果の考察に際しても御助言を賜わりました。電子線回折の際には、本学金属工学科高橋研究室助手里達雄氏の貴重な御協力を賜わり、構造決定に際しても御助言を賜わりました。第4章の粉末高温X線分析の実験は、当研究室小丘健二君の御協力を得ました。また、像情報工学科本田研究室のマイクロデンシトメーターを拝借いたしました。

当石口・脇原研究室の皆様には、終始暖かい御協力、御激励を頂きました。

以上、多くの方々の御指導、御協力により本論文

を完成させるに到りました。　これらの方々に深く感謝しつつペンを置かせていただきます。

1983年　1月　　日野出　洋文