

# 3d遷移金属カルコゲナイトにおける規則-不規則転移及び金属分布

京大理・上田 寛、林 昭彦、小菅 皓二

1. 相関係及び相転移 3d遷移金属カルコゲン化合物の多くは、組成MX (M:金属 X:カルコゲン)でNiAs構造、MX<sub>2</sub>でCdI<sub>2</sub>構造をとる。両構造とも六方晶で、カルコゲン原子のつくる六方稠密格子の八面体型サイトを金属原子が占めるが、NiAs構造では全2の八面体型サイトを占めているのに対し、CdI<sub>2</sub>構造では半分だけ占有し、1かF層おきか占めている(図1)。中間組成M<sub>1+x</sub>X<sub>2</sub>では、CdI<sub>2</sub>構造MX<sub>2</sub>のX-X層間(V層)が空に対応する分だけ部分的に占めらる(図1に占有率と組成の関係を示す)、(かF層内で規則配列し、基本的には六方晶から導かれる固有の超周期構造をもち、F相が出現する。代表的な規則構造のV層内の規則配列を図2に、また、セレン化合物であらわゆる相を表1に示す。この様な空格子の規則配列は高温になるにつれ不規則化し相転移を示す。空格子の不規則化には次の様な場合が考えらる。(1). 各規則構造において面内の規則配列が不規則になる場合。(2). 面内の不規則化のみならず、F層内にも空格子ができF層とV層の占有率が等しくなる場合。(3). 規則度の高い構造からより規則度の低い規則構造へ変化する場合。(1)は各規則構造からCdI<sub>2</sub>型構造(従って不定比化合物)への転移であり、(2)はNiAs型構造への転移である。一例として、V-Se系の得らるF状態図を図3に示す。V-Se系においては、M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>相(V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>)はV層内の鎖内(図2、M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>の矢印)の不規則化によりM<sub>3</sub>X<sub>4</sub>相(V<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) (図2、M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>の一点鎖線)へ転移し、更に鎖間の不規則化によりCdI<sub>2</sub>構造へ転移する。(これは場合(3)→(1)に

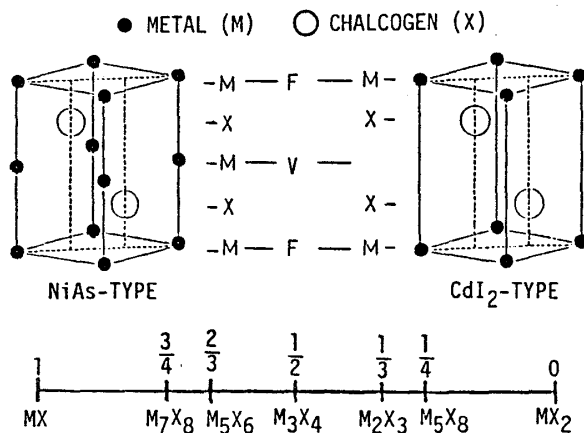


図1. NiAs構造とCdI<sub>2</sub>構造。数字は中間組成でのV層内の金属の占有率を、また、下段は組成式を表わす。

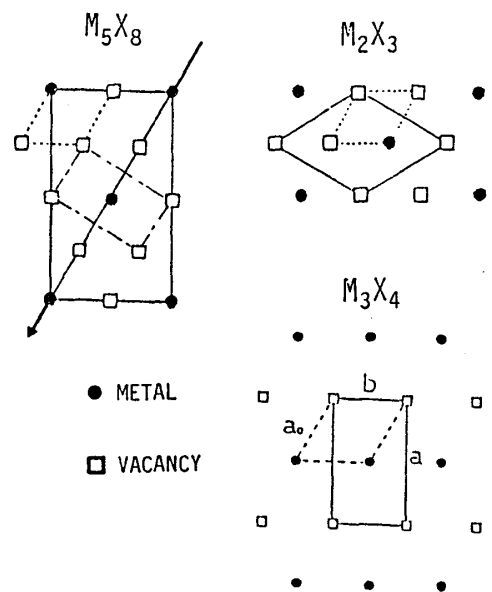


図2. 各規則構造のV層内の規則配列。実線は単位胞、点線は基本となる六方晶の単位胞を表わす。

対応)。CdI<sub>2</sub>構造からNiAs構造への転移は観測できず、F・エーファの例として、擬二元系Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (0 < x < 1)系の得らぬ状態図を図4に示す。この場合、M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>相はM<sub>3</sub>X<sub>4</sub>相を通らず直接CdI<sub>2</sub>構造へ変化する。従って、Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>系の場合M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>相はV-Se系の場合の様な鎖内での不規則化は起こらず、面内での不規則化が起こるものと考えらる。この様な違いは、M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>相とM<sub>5</sub>X<sub>8</sub>相の間にM<sub>2</sub>X<sub>3</sub>相が存在するかしないかの違いによるものと考えらる。間にM<sub>2</sub>X<sub>3</sub>相を含む系でM<sub>5</sub>X<sub>8</sub> → M<sub>3</sub>X<sub>4</sub> → CdI<sub>2</sub>の転移が起こるとすれば、M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>相はM<sub>2</sub>X<sub>3</sub>相の高温相とまなりうる。しかしながら、M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造とM<sub>2</sub>X<sub>3</sub>構造を比較してどちらが規則度の高い構造か即ち、なにかしらの不規則化によりM<sub>2</sub>X<sub>3</sub>相からM<sub>3</sub>X<sub>4</sub>相を導く事ができるかどうかは不明だ。M<sub>2</sub>X<sub>3</sub>相は面内の不規則化によりCdI<sub>2</sub>構造へ転移する方が自然と考えらる。従って、Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>の場合、各規則構造は各々V層内の不規則化によりCdI<sub>2</sub>構造へ転移する。この系の場合まづCdI<sub>2</sub>構造 → NiAs構造の転移は、見られず。

TYPE \ M	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
CdI <sub>2</sub>	○	○	△	△	△	△	△
M <sub>5</sub> X <sub>8</sub>	○	○	△	△	△	△	△
M <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	○	○	○	○	○	○	○
M <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	○	○	○	○	○	○	○
M <sub>5</sub> X <sub>6</sub>	△	△	△	△	△	△	△
M <sub>7</sub> X <sub>8</sub>	△	△	△	△	△	△	△
NiAs	△	△	△	△	△	△	△

表1. M-Se系で出現する相。  
(△は準安定相)

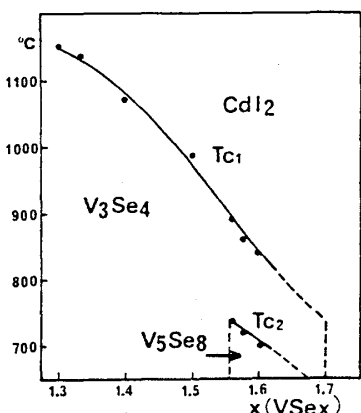


図3. V-Se系の状態図

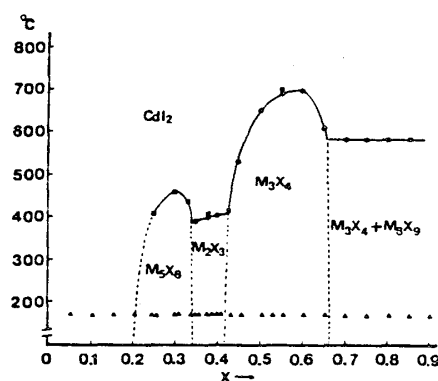


図4. Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>系の状態図

2. 金属分布 3d遷移金属カルコゲナイドにおいて最も多く見らる構造はM<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造である。特にセレン化物の場合、M<sub>m</sub>を除く他は全てM<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造をとる(表1)。M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造では、V層内が丁度半分占められていて図2に示す様な規則配列を1、三次元的には図5に示す単位格子をもつ。従って、金属原子のサイトは二種類(即ちF層内とV層内)あり、サイト数の比は2:1である。このことから、複合遷移金属カルコゲン化物M'M<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造)では、

金属の規則配列あるいはサイトの選択性(金属分布)が考えらる。金属分布形式には図6に示す様な三種類考えらる。  
(1) 数の多い方の金属MがF層を占め、数の少ない方の金属

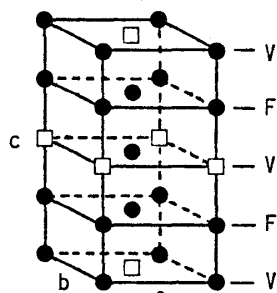


図5. M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>構造の単位格子(金属のみ)。□は空格子

M'M<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (M, M': 3d transition metal, X: S, Se, Te)

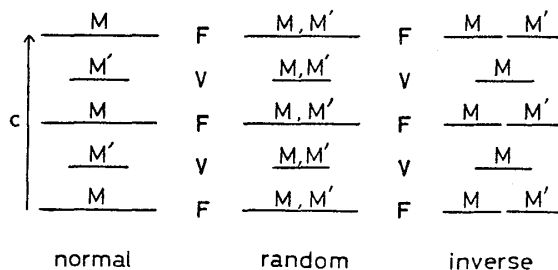


図6. M'M<sub>2</sub>X<sub>4</sub>における金属分布形式

M'がV層を占める：normal型、 $(M')[M_2]X_4$ 。(2)。(1)と逆にMがV層を占め、残り半分のMとM'がF層を占める：inverse型、 $(M)[M'M]X_4$ 。(3)。MとM'が無秩序にF層とV層を占める：random型、 $(M'_{1/2}M_{1/2})[M'_{1/2}M_{1/2}]X_4$ 。この様な金属分布あるいはサイトの選択性は、化学結合や金属イオン間の親和力といふものを評価する上で興味深い。更にインターカレーションの観点からも興味深い。図7は、M'-M-X三元相図の一部を示し、F層のものであるが、 $M'M_2X_4$ は擬二元系 $M'X-MX_2$  ( $MX_2$ と $M'MX_2$ を結ぶ線上)に含まれる化合物で、これは、 $CdI_2$ 構造 $MX_2$ のX-X層間に異種金属M'を挿入してゆく過程に生じる化合物ととらえ、

$M'M_2X_4$ における金属分布は、果して本当に $MX_2$ にMがインターカレーションされるのかどうかについても間接的な情報を与えてくれる。即ち、 $M'M_2X_4$ がnormal型であればM'は層間に入り、またinverse型であれば線上のどこかで母体のMと層間のM'が入れ代ることになる。こういった観点からも $M'M_2X_4$ の金属分布を研究することは大変興味深い。金属分布を直接決定する手段としては、中性子回折、X線回折、初果、NMR等があげられるが、各々適用される化合物が限られる。M'M<sub>2</sub>X<sub>4</sub>は図7に示す様に、 $M_3X_4$ - $M_3X_4$ 固溶系上の化合物でもある。従って、固溶系を調べる事によりM'M<sub>2</sub>X<sub>4</sub>の金属分布を推定する上での情報が得られるのではないかと考えられる。そこで、

最も多くの金属が $M_3X_4$ 構造をとるセレン化合物について各種組み合わせによる $M_3X_4$ - $M_3X_4$ 固溶系の状態図を検討した。結果を表2に示す。Mmを境にしてTi, V, CrグループとFe, Co, Niグループに分けると、各グループ内では各々全率固溶とするが、グループ間の組み合わせでは全率固溶するもの他に相分離を示すものがある。全率固溶する系の例として $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系の格子定数の変化及び

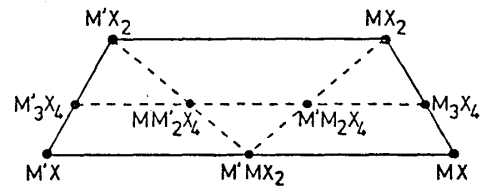


図7. M'-M-X 三元状態図

表2.  $M_3Se_4$ - $M_3Se_4$ 系の相関係

Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	M'
	S.S	S.S	S.S	P.S	P.S	Ti
		S.S	S.S	S.S	P.S	V
			S.S	P.S	P.S	Cr
				S.S	S.S	Fe
					S.S	Co
						Ni

S.S : Solid Solution

P.S : Phase Separation

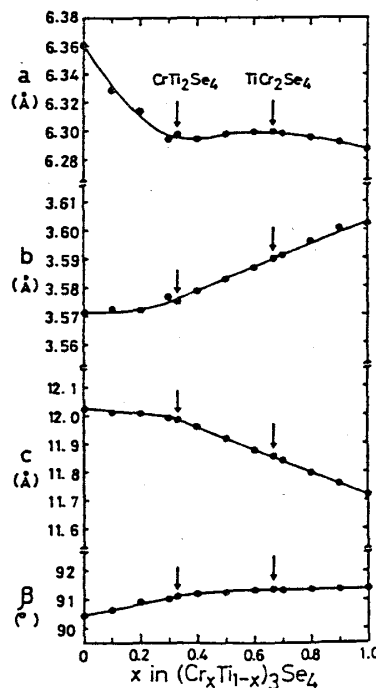


図8.  $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系の格子定数

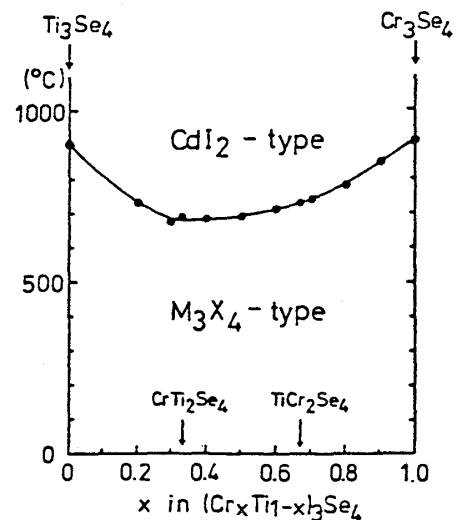


図9.  $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系の状態図

$M_3X_4-CdI_2$  相転移温度の変化を図8, 9に示す。全率固溶する系では、図8, 9にみられる様に、格子定数や転移温度に  $x=\frac{1}{3}$  あるいは  $\frac{2}{3}$  即ち  $M'M_2X_4$  に相当する所で変曲点が観測される場合が多い。そこで、置換の1123の場合を考えることにする。(1)  $M'$ の方が  $M$ よりF層にしかたらずV層を占める傾向にある。この場合、 $M \rightleftharpoons M'$ で置換してゆくと  $M'$ が選択的にV層を占め、 $x=\frac{1}{3}$ で normal型  $(M')(M_2)X_4$  ができ、 $x=\frac{1}{3}$ 以上ではF層の  $M$ と置換するしかなく、 $x=\frac{2}{3}$ で inverse型  $(M)(M'M)X_4$  が形成される。(2) (1)と逆に  $M$ の方がV層を占める傾向にある。この場合、 $x=\frac{1}{3}$ で inverse型  $(M)(M'M)X_4$ 、 $x=\frac{2}{3}$ で normal型  $(M)(M_2)X_4$  が形成される。(3)  $M$ はV層とF層も占める。この場合、 $M'M_2X_4$  及び  $MM_2X_4$  はいずれも random型となる。この様な三つの置換形式を考えると、(1)では  $x=\frac{1}{3}$ で、(2)では  $x=\frac{2}{3}$ で置換されるサイトの変化があり、各々  $x=\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ 付近になるとかかかの物性の異常がみられることが期待される。この推定に依ると、 $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系では  $x=\frac{1}{3}$ に変曲点がみられ、その故、 $CrTi_2Se_4$ は normal型、 $TiCr_2Se_4$ は inverse型と推定される。この推定を実証するため、中性子回折実験を行い、Rietveld解析により金属分布を決定した。結果は、 $CrTi_2Se_4$ に対しては  $(Cr_{0.71}Ti_{0.29})[Cr_{0.29}Ti_{0.71}]Se_4$ 、 $TiCr_2Se_4$ に対しては  $(Cr_{0.81}Ti_{0.16})[Cr_{0.16}Ti_{0.84}]Se_4$ と各々 normal型、inverse型であることを示して、格子定数の変化からの推定と一致する。表3に、セレン化合物について現在までに得られた結果を示す。興味あることは、よく似た性質をもつ各グループ内でもサイトの選択性があり、また、相手が変わると選択性もまた変わる点である。

次に相分離する例として  $(Cr_xCo_{1-x})_3Se_4$  系の状態図を図10に示す。この場合、高温では  $CdI_2$  型の全率固溶を示すが、温度を下げると  $M_3X_4$  型の2相に分離する。相分離の様子を電子顕微鏡で観察すると、90~120Åのコントラストの異なる交互の縞模様が見える。各々の縞内の格子像から、これは各々Co富化側の  $M_3X_4$  とCr富化側の  $M_3X_4$  がC軸方向に交互に折れ込んでいるので、a, b軸は両相で一致させている。この様な相分離はスピノーダル分解による相分離と考えられ、この場合、構造が立方晶と等方的ではないため、ある軸方向(C軸方向)に層状に折れ込んでいると考えられる。

$M'M_2X_4$	L.P	Neu	Möss
$VTi_2Se_4$	N?	N	
$TiV_2Se_4$	I?		
$CrTi_2Se_4$	N	N	
$TiCr_2Se_4$	I	I	
$CrV_2Se_4$	I		
$VCr_2Se_4$	N		
$FeCo_2Se_4$	N?		R?
$CoFe_2Se_4$	I?		R?
$CoNi_2Se_4$	I		
$NiCo_2Se_4$	N		
$NiFe_2Se_4$	N		N
$FeNi_2Se_4$	I		I
$TiFe_2Se_4$	?		
$FeTi_2Se_4$	?		
$VFe_2Se_4$	?		
$FeV_2Se_4$	?		
$VCo_2Se_4$	?		
$CoV_2Se_4$	?		
$CrFe_2Se_4$	I		
$FeCr_2Se_4$	N	N	

表3. 格子定数(L.P), 中性子回折(Neu), Xストッパー効果(Möss)より求めた  $M'M_2X_4$  の金属分布(N: normal型, I: inverse型, R: random型)。

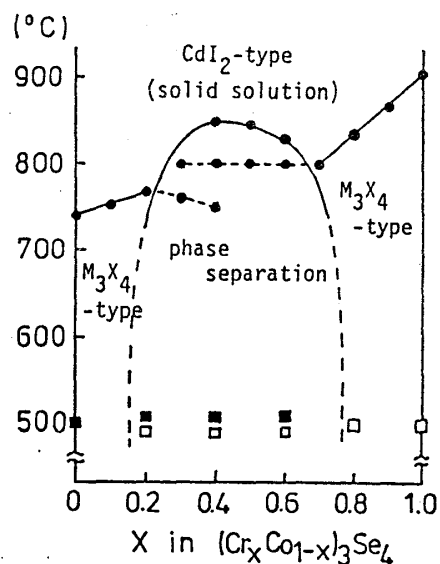


図10.  $(Cr_xCo_{1-x})_3Se_4$  系の状態図