

# 超イオン導電体 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ および $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ の低温相の構造とイオン伝導パス：六次元解析法による多重双晶の解析

物質・材料研究機構物質研究所 小野田みつ子

Mitsuko ONODA: Low-Temperature Forms of Superionic Conductors,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  and  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ , and Ion Conduction Path: Analysis of Multiple Twins Through Six-Dimensional Twin Analysis Technique

The structures of the orthorhombic room-temperature phase of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (phase II) and the monoclinic low-temperature phase of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (phase II) have been successfully refined based on X-ray diffraction data from 12-fold twinned ( $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  II) and 24-fold twinned ( $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  II) crystals. Respectively among 6 major and 6 minor twin domains of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  II, or among 12 major and 12 minor twin domains of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  II, the argyrodite-type frameworks,  $\text{GeS}_6$  or  $\text{TaS}_6$ , can be superposed to each other in principle, and only Cu-Cu or Ag-Ag network directions differ. At higher temperature, the crystals were considered to be 2-fold twinned crystals of superionic-conductor phase I with a space group  $F\bar{4}3m$ . On cooling, each domain transforms into 6 domains of orthorhombic  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  II or 12 domains of monoclinic  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  II. Superposed projections along 6 directions of the structure of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  II and along 12 directions of the structure of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  II seem to show approximate expressions for Cu-ion and Ag-ion conduction paths in superionic-conductor phases,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  I and  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  I.

## 1. はじめに

アーjayロダイト型化合物のことを筆者が知ったのは筆者の属していた研究グループで見出された新規化合物  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  の同定を行ったときであった。<sup>1,2)</sup>  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  のX線回折パターンを解析した結果、すでにいくつかの化合物の知られているアーjayロダイト族<sup>3,4)</sup>の一員として  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 10.5 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  で記述できることがわかった。Taと4Sが $\text{TaS}_4$ 四面体を作りほかのSはTaと結合しないが $\text{TaS}_4$ に属するSとともに正規または歪んだ四面体を作りそれらの四面体が面共有で繋がって空間を埋め尽くして構造枠組みを作っている。 $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ をはじめとするアーjayロダイト族化合物のほとんどが室温では斜方晶系となり歪んだS四面体または面共有の三角面内のいずれかの位置にAgまたはCuが存在するのに対し、 $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ では室温(I相)で高対称の回折を示し、散漫散乱と解釈できる粉末回折パターンのバックグラウンドの盛り上がりが見られることからAgイオンは副格子融解の状態にあり面共有のS四面体からなる枠組みの中を流れていると考えられた。<sup>1,6)</sup> 実際に室温で  $\log \sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) = -1.82$  程度の高いイオン伝導度が測定された。粉末試料で低温X線回折実験が行われ約280 K以下(II相)と約170 K以下(III相)の2つの低温相の存在が見出された。<sup>6,8)</sup> 結晶も得られII相の領域である223 Kでの測定により擬立方晶

( $a = 10.5 \text{ \AA}$ )の2ドメイン双晶と思われる回折データが得られたがII相の粉末回折パターンの解析から単斜晶系の多重双晶であると考えられた。

同じグループでCu-Ge-S系新物質合成の副産物としてアーjayロダイト型 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ の単結晶が得られプリセッション写真は三方晶系の対称を示しているように見えた。菱面体晶系の2ドメインの双晶と思われたが、粉末回折パターンの解析から $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ の室温相は斜方晶であると報告されていること<sup>9,10)</sup>とワイセンベルグ写真でいくつかの回折斑点にわずかの分裂が見られることから結晶試料は斜方晶系の多重双晶であると考えられた。<sup>11)</sup>

まず $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ 室温相と $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ 低温相(II相)の対称性を考察し単結晶測定データを用いて構造精密化を行った。次に解析された構造の多重双晶のドメイン方位に対応する6方向または12方向への投影を重ね合わせた結果をアーjayロダイト型超イオン導電体の相転移と関連付けて考察した。

## 2. $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ 室温相の構造精密化—12重双晶の解析

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ 結晶のX線回折データ<sup>11)</sup>は四軸回折計(MoK $\alpha$ )で六方晶系の格子定数 $a_h = b_h = 13.986$ ,  $c_h = 17.058 \text{ \AA}$ を基に収集された。 $I > 2\sigma(I)$ の反射のうち1556個は反射条件 $-h_h + k_h + l_h = 3n$ を満たし残る248個は $-(-h_h + k_h) + l_h = 3n$ を満たすことから菱面体晶系の双晶(回折の

一部のみが重なる双晶) のように見えた.  $a_h = b_h \sim \sqrt{2} \times 9.9$ ,  $c_h \sim \sqrt{3} \times 9.9 \text{ \AA}$  であることから測定に用いられた格子は実は  $a \sim 9.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \sim 90^\circ$  の擬立方格子であると考えられたので観測データの指数変換を行った. 1556 個の大体積グループは結晶軸の関係  $a_h = b - c$ ,  $b_h = c - a$ ,  $c_h = a + b + c$  により変換され擬立方の  $a, b, c$  を基に  $hkl$  で指数がついた. 248 個の小体積グループは  $a_h = c' - b'$ ,  $b_h = a' - c'$ ,  $c_h = a' + b' + c'$  により変換され異なる方位の擬立方  $a', b', c'$  を基に  $h'k'l'$  で指数付けできた.  $a, b, c$  と  $a', b', c'$  の関係は本誌前出記事<sup>13)</sup> の図 5 の場合と同じになり  $[111]$  を共有して  $180^\circ$  回転している. 粉末 X 線回折パターンの解析より明らかになった構造モデルは座標  $X, Y, Z$  を用い  $Pmn2_1$ ;  $A = 7.045$ ,  $B = 6.966$ ,  $C = 9.870 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$  で記述された. 擬立方格子での結晶学データと格子定数に変換する際に原点を  $(1/8, 1/8, 0)$  に置き直して  $x = (X + Y)/2 - 1/8$ ,  $y = (Y - X)/2 - 1/8$ ,  $z = Z$  を用いると  $(0,0,0; 1/2, 1/2, 0) + x, y, z; y, x, z; -x, 1/2 - y, 1/2 + z; 1/2 - y, -x, 1/2 + z; a = b = c = 9.90 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  になる. 1 つ

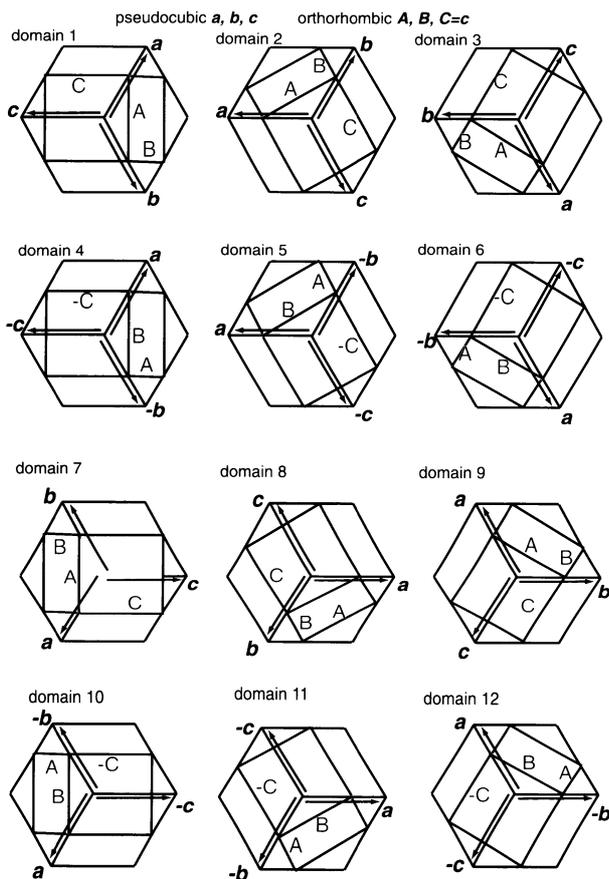


図 1  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  結晶の双晶ドメインの大体積グループ 1 ~ 6 と小体積グループ 7 ~ 12. (The major twin domains 1-6 and the minor twin domains 7-12 of a crystal of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ .) 体積の少ない 7 ~ 12 番の各ドメインは 1 ~ 6 番の各ドメインと擬立方格子の  $[111]$  上に置いた 2 回軸で関係付けられる.

の擬立方格子について図 1 の前半に示した 6 重の双晶 (回折の重なる双晶) の可能性がある. 小体積グループの格子については図 1 の後半に示した 6 重双晶を考える.

両グループの反射全部を使って解析するため先に紹介した六次元構造解析法を用いる.<sup>12),13)</sup> すべての反射を  $g = ha^* + kb^* + lc^* + h'a^* + k'b^* + l'c^*$  で表すと大グループと小グループの指数は  $hkl000$  および  $000h'k'l'$  になる. 六次元表示の対称操作は  $hkl000$  に対しては三次元対称操作 (回転行列  $R$  と並進ベクトル  $v$ ) を

$$g = \begin{bmatrix} R & 0 \\ 0 & R \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v \\ v \end{pmatrix}$$

の形で六次元化して用い, 一方  $000h'k'l'$  に対する操作は行列  $T = (0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ | \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ | \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ | \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ | \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ | \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0)$  を  $g$  の回転部分に掛けて得られる操作が用いられる. 図 1 のドメイン 2 からドメイン 6 までの双晶の寄与は回転行列  $R$  に双晶操作  $y, z, x, z, x, y, x, -y, -z, -y, -z, x, -z, x, -y$  を掛けて得られる操作を用いて計算され, 両グループの反射全体に対しては表 1 に挙げた双晶操作と対称操作が使われる.

プログラム FMLS<sub>M</sub> を用いて構造精密化を行った.<sup>14)</sup> 構造モデルを図 2 に, 原子パラメータほかを表 2 に示す.  $I > 2\sigma(I)$  の 1804 反射を全部用いて非対称単位に 11 個 (Ge, Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, S1, S2, S3, S4, S5) の独立な原子を置き 25 個の位置パラメータと 52 個の異方性温度因子パラメータのほかに 12 個の尺度因子を用いて  $R_F = 8.7\%$ ,  $wR_F = 9.0\%$  であった.  $|F|$  に基づいた精密化の場合

表 1  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  の逆格子ベクトルの関係, 対称操作と双晶操作. (Relations among reciprocal bases, symmetry- and twin-operations for monoclinic  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ .)

$M^*$	$a^* = -a^*/3 + 2b^*/3 + 2c^*/3$ , $b^* = 2a^*/3 - b^*/3 + 2c^*/3$ , $c^* = 2a^*/3 + 2b^*/3 - c^*/3$
対称操作	1. $x, y, z, u, v, w$ 2. $y, x, z, v, u, w$ 3. $-x, 1/2 - y, 1/2 + z, -u, 1/2 - v, 1/2 + w$ 4. $1/2 - y, -x, 1/2 + z, 1/2 - v, -u, 1/2 + w$ 5. $1/2 + x, 1/2 + y, z, 1/2 + u, 1/2 + v, w$ 6. $1/2 + y, 1/2 + x, z, 1/2 + v, 1/2 + u, w$ 7. $1/2 - x, -y, 1/2 + z, 1/2 - u, -v, 1/2 + w$ 8. $-y, 1/2 - x, 1/2 + z, -v, 1/2 - u, 1/2 + w$
ドメイン 1	対称操作 1-8
ドメイン 2	(双晶操作 $y, z, x, v, w, u$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 3	(双晶操作 $z, x, y, w, u, v$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 4	(双晶操作 $x, -y, -z, u, -v, -w$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 5	(双晶操作 $-y, -z, x, -v, -w, u$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 6	(双晶操作 $-z, x, -y, -w, u, -v$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 7	(双晶操作 $u, v, w, x, y, z$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 8	(双晶操作 $v, w, u, y, z, x$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 9	(双晶操作 $w, u, v, z, x, y$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 10	(双晶操作 $u, -v, -w, x, -y, -z$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 11	(双晶操作 $-v, -w, u, -y, -z, x$ ) $\times$ (対称操作 1-8)
ドメイン 12	(双晶操作 $-w, u, -v, -z, x, -y$ ) $\times$ (対称操作 1-8)

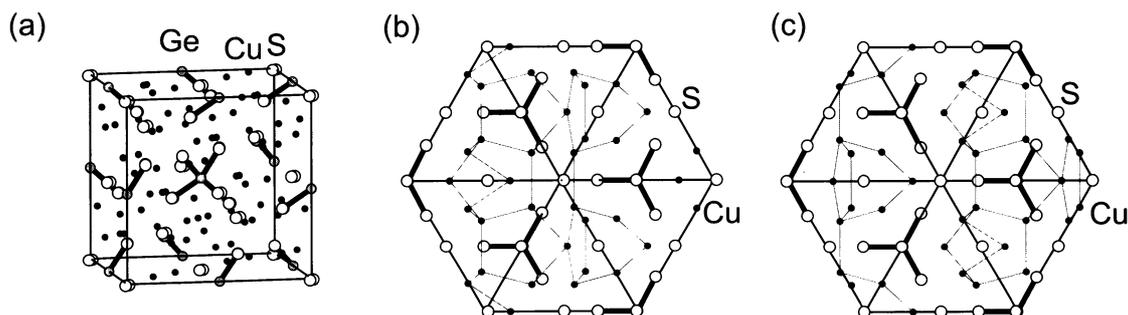


図2 (a)  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  室温相の擬立方格子を基にした結晶構造モデル, (b) その  $[-1 -1 -1]$  に沿っての投影 ( $0.7 < x + y + z < 1.03$ ), (c)  $\mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/2$  だけシフトした構造の投影 ( $0.7 < x + y + z < 1.03$ ). (a) Structure model of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ -II, (b) bounded projection of the model along pseudo-cubic  $[-1 -1 -1]$  and (c) bounded projection of the model parallel-shifted by  $\mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/2$ , ( $0.7 < x + y + z < 1.03$ ). 小さな黒円, 小さな灰色円, 大きな白抜き円は Cu, Ge, S を表す.

表2  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  の原子パラメータとドメイン体積 (括弧内は標準偏差). (Atomic and domain parameters of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  with e. s. d. in parentheses.)

$a=b=c=9.90 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $Z=4$  の格子に基づく原子パラメータ  
等価位置の座標:  $x,y,z$ ;  $y,x,z$ ;  $-x,1/2-y,1/2+z$ ;  $1/2-y,-x,1/2+z$ ;  
 $1/2+x,1/2+y,z$ ;  $1/2+y,1/2+x,z$ ;  $1/2-x,-y,1/2+z$ ;  $-y,1/2-x,1/2+z$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ge1	-0.0004 (2)	-0.0004	0.5	0.009 (1)
Cu1	0.2427 (4)	0.0317 (3)	0.2493 (9)	0.025 (1)
Cu2	0.5283 (5)	0.3293 (4)	0.8439 (9)	0.029 (1)
Cu3	0.5485 (7)	0.3482 (5)	0.1421 (10)	0.049 (2)
Cu4	0.1755 (5)	0.1755	0.0101 (13)	0.033 (2)
Cu5	0.2396 (5)	0.2396	0.4685 (10)	0.024 (2)
S1	0.3741 (6)	0.1324 (6)	0.8792 (11)	0.011 (2)
S2	-0.1251 (7)	-0.1251	0.6368 (13)	0.010 (2)
S3	0.1238 (7)	0.1238	0.6331 (13)	0.009 (2)
S4	0.2625 (6)	0.2625	0.2441 (17)	0.018 (3)
S5	0.0107 (5)	0.0107	-0.0073 (15)	0.011 (2)

ドメイン	尺度因子	体積比	ドメイン	尺度因子	体積比
1	10.09 (8)	1000	7	2.32 (9)	60 (5)
2	7.14 (7)	500 (14)	8	1.72 (10)	30 (3)
3	6.76 (7)	450 (14)	9	1.72 (10)	30 (3)
4	4.18 (9)	170 (8)	10	0.98 (15)	47 (5)
5	4.15 (9)	170 (8)	11	1.49 (12)	20 (3)
6	4.55 (9)	200 (9)	12	1.71 (11)	30 (3)

合は尺度因子の二乗がドメインの体積に比例する. 見積もられた 12 ドメインの体積比を表 2 の最下行に示した.

### 3. $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ 低温相 (II 相) の構造精密化— 24 重双晶の解析

$\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  結晶の X 線回折データの収集は 223 K で四軸回折計 ( $\text{MoK}\alpha$ ) により六方晶系の格子定数  $a_h = b_h = 14.85 = \sqrt{2} \times 10.50$ ,  $c_h = 18.19 = \sqrt{3} \times 10.50 \text{ \AA}$  を基に行われた. 擬立方格子の  $[111]$  を共有した双晶に見えるデータであったので  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  の場合と同じ手順で指数を変換し,  $I > 2\sigma(I)$  の  $hkl000$  で指数がつく 913 反射と  $000h'k'l'$  で指数がつく 317 反射について解析を行った. 粉末 X 線回折

データの解析より求められた構造モデルは  $Pn$ ;  $A = 7.45$ ,  $B = 7.40$ ,  $C = 10.54 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90.07^\circ$ ,  $Z = 2$  で記述される<sup>7,8)</sup> がこれを擬立方格子での結晶学データに変換するのに原点を  $(3/8, -1/8, 0)$  に置き直すと  $x = (X + Y)/2 - 3/8$ ,  $y = (Y - X)/2 + 1/8$ ,  $z = Z$  より  $(0,0,0$ ;  $1/2,1/2,0) + x,y,z$ ;  $1/2 - y, -x,1/2 + z$ ;  $a = b = c = 10.5$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  になる.  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  に基づく格子については図 3 のドメイン 1 から 12 までの 12 重の双晶 (回折の重なる双晶) を考えることになる.  $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$  に基づいては  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  に基づく 12 のドメインを  $[111]$  の周りに  $180^\circ$  回転した 12 重の双晶を考え, 全体では 24 重の双晶を仮定して六次元双晶解析が行われた.<sup>15)</sup>  $hkl000$  と  $000h'k'l'$  の 1230 反射の全部

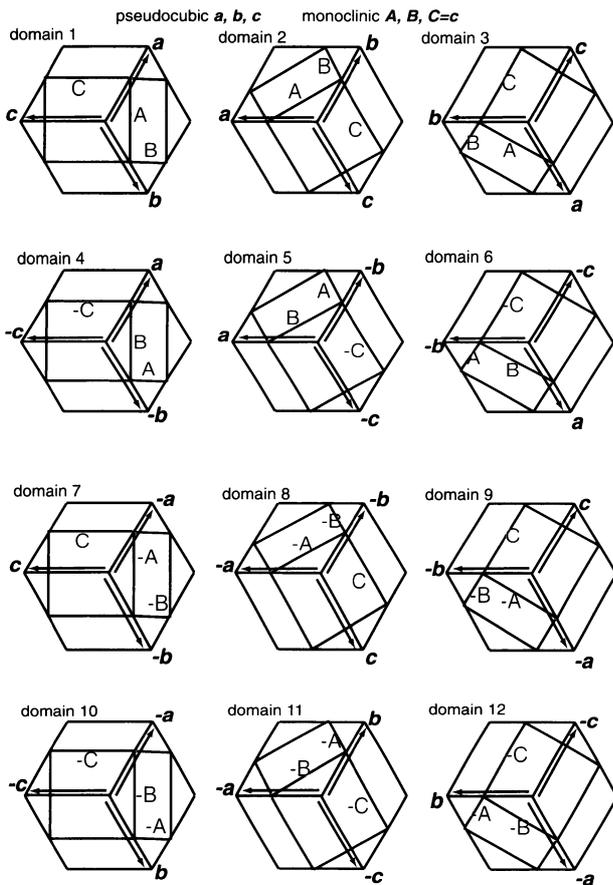


図3  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) 結晶の双晶ドメインの大体積グループ1~12. (Twelve major domains of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ -II.) 各ドメインと擬立方格子の  $[111]$  上に置いた2回軸で関係付けられる12個のドメインが小体積グループのドメインであり合計24個のドメインからX線回折データが得られた.

表3  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) の原子パラメータとドメイン体積 (括弧内は標準偏差). (Atomic and domain parameters of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  II with e. s. d. in parentheses.)

$a=b=c=10.50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $Z=4$ の格子に基づく原子パラメータ  
等価位置の座標:  $x, y, z$ ;  $1/2-y, -x, 1/2+z$ ;  $1/2+x, 1/2+y, z$ ;  
 $-y, 1/2-x, 1/2+z$

原子	x	y	z	B
Ta	0.0008 (5)	0.0008	0.5	0.87 (9)
Ag1	0.287 (2)	0.499 (3)	0.007 (3)	3.3 (3)
Ag2	0.521 (3)	0.317 (3)	0.807 (3)	3.9 (4)
Ag3	0.949 (3)	0.148 (3)	0.831 (3)	4.0 (5)
Ag4	0.758 (4)	0.472 (3)	0.727 (4)	6.4 (7)
Ag5	0.462 (4)	0.398 (4)	0.196 (4)	6.9 (8)
Ag6	0.872 (3)	0.298 (4)	0.547 (4)	6.3 (7)
Ag7	0.211 (2)	0.243 (2)	0.463 (3)	2.2 (3)
S1	0.379 (6)	0.121 (6)	0.872 (8)	1.0 (4)
S2	0.141 (5)	0.353 (5)	0.403 (6)	1.0
S3	-0.132 (6)	-0.111 (6)	0.626 (5)	1.0
S4	0.128 (6)	0.124 (6)	0.643 (6)	1.0
S5	0.273 (7)	0.257 (4)	0.237 (7)	1.0
S6	0.010 (5)	-0.030 (4)	0.000 (8)	1.0

ドメイン	尺度因子	体積比	ドメイン	尺度因子	体積比
1	21 (3)	26 (4)	13	8 (5)	4 (1)
2	34 (2)	69 (7)	14	31 (2)	57 (5)
3	23 (3)	31 (5)	15	17 (3)	17 (3)
4	41 (1)	100	16	28 (2)	47 (5)
5	29 (2)	50 (5)	17	10 (4)	6 (1)
6	40 (1)	95 (5)	18	5 (4)	1.5 (0.3)
7	21 (3)	26 (4)	19	17 (3)	17 (3)
8	32 (2)	61 (6)	20	21 (2)	26 (3)
9	29 (2)	50 (5)	21	15 (3)	13 (2)
10	34 (2)	69 (7)	22	17 (2)	17 (2)
11	18 (3)	19 (3)	23	14 (3)	12 (2)
12	30 (2)	54 (5)	24	17 (3)	17 (3)

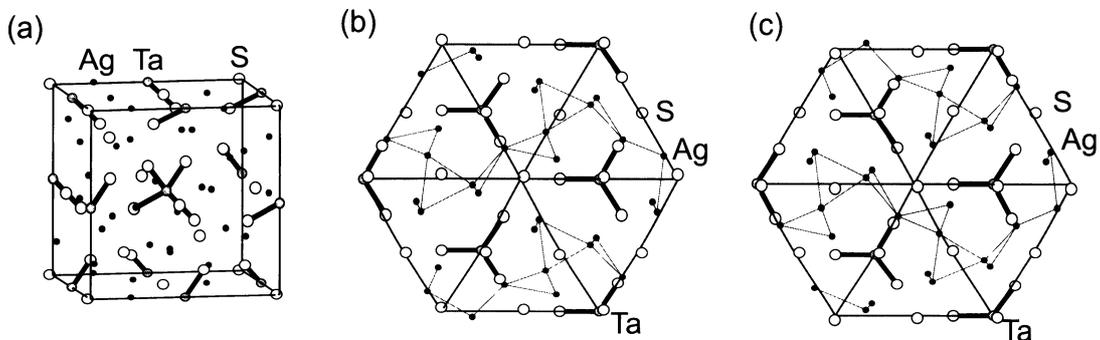


図4 (a)  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) の擬立方格子を基にした結晶構造モデル, (b) その  $[-1\ 1\ 1]$  に沿った投影 ( $0.09 < x - y - z < 0.43$ ), (c)  $a/2 + c/2$  だけシフトした構造の投影 ( $0.09 < x - y - z < 0.43$ ). (a) Structure model of  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ -II, (b) bounded projection of the model along pseudo-cubic  $[-1\ 1\ 1]$  and (c) bounded projection of the model parallel-shifted by  $a/2 + c/2$ , ( $0.09 < x - y - z < 0.43$ ). 小さな黒円, 小さな灰色円, 大きな白抜き円は Ag, Ta, S を表す.

を用い40個の位置パラメータと9個の等方性温度因子のほかに24個の尺度因子をパラメータとした。収束は $R_F = 12.4\%$ 、 $wR_F = 13.8\%$ でありよくないが、Agの温度因子がほかの原子の温度因子より大きいなど妥当なパラメータが求められた。構造モデルを図4に、原子パラメータとドメインの体積比を表3に示す。

#### 4. $Cu_8GeS_6$ (室温相) の構造の6方向への投影の重ね合わせ

図2bは $Cu_8GeS_6$  (室温相) の構造の擬立方格子の $[-1 -1 -1]$ に沿っての範囲を限ったの投影であり、図2c

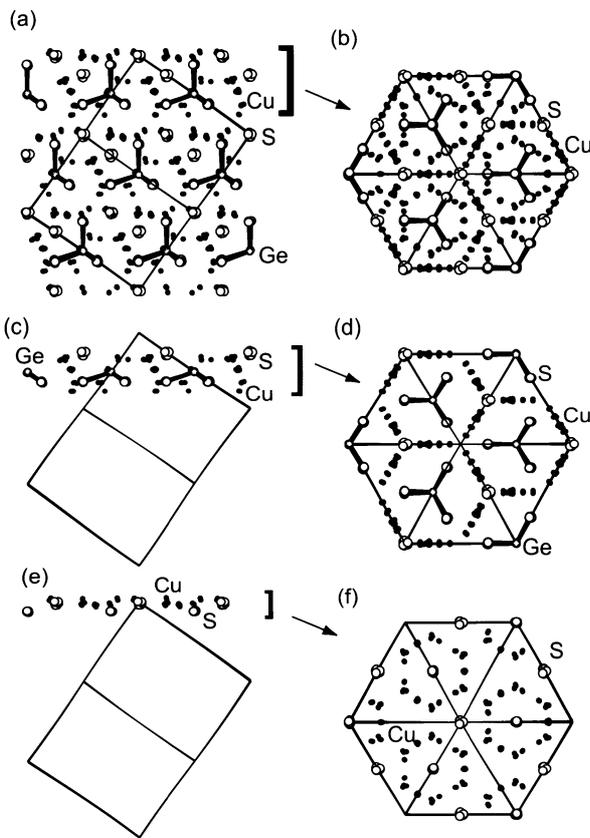


図5  $Cu_8GeS_6$  室温相の構造と  $a/2 + c/2$  だけシフトした構造の擬立方格子 ( $a = 9.9 \text{ \AA}$ ) の  $[-1 1 0]$  (左) と  $[-1 -1 -1]$  (右) に沿っての投影 (図1の双晶ドメイン1~6に対応する6方位の重ね合わせ). (Superposed projections of the model of  $Cu_8GeS_6$ -II and that parallel-shifted by  $a/2 + c/2$  along  $[-1 1 0]$  (left) and  $[-1 -1 -1]$  (right) on the bases of pseudo cubic cell ( $a = 9.9 \text{ \AA}$ .) 投影の範囲は (a)  $0.0 < x + y + z < 1.1$ , (b)  $0.7 < x + y + z < 1.03$ , (c) - (d)  $0.7 < x + y + z < 0.94$ , (e) - (f)  $0.94 < x + y + z < 1.03$ . 投影の範囲はスライス厚みを意味し (b) (d) (f) は平面図でありその厚みは正面図 (a) (c) (e) にそれぞれ表される. (b) に示した範囲のうち (c) (d) はGeを中心にした部分の図であり (e) (f) はGeから遠い部分の図である.

は  $a/2 + c/2$  だけ平行移動した構造モデルの同じ範囲の投影である。両図はともに同じ構造から得られて重ね合わせることでできる  $GeS_6$  枠組み構造を含んでいる。まず両モデルの  $[-1 1 0]$  に沿って (左) と  $[-1 -1 -1]$  に沿って (右) の投影を重ねて描く (図5)。投影範囲は (a)  $0.0 < x + y + z < 1.1$ , (b)  $0.7 < x + y + z < 1.03$ , (c) - (d)  $0.7 < x + y + z < 0.94$ , (e) - (f)  $0.94 < x + y + z < 1.03$  である。次に  $x, y, z$  から  $y, z, x$ ,  $z, x, y$ ,  $x, -y, -z$ ,  $-y, -z, x$ ,  $-z, x, -y$  に変換した5方向について (a) - (f) と等価な方向と範囲について投影を図5の各図に重ね合わせた。

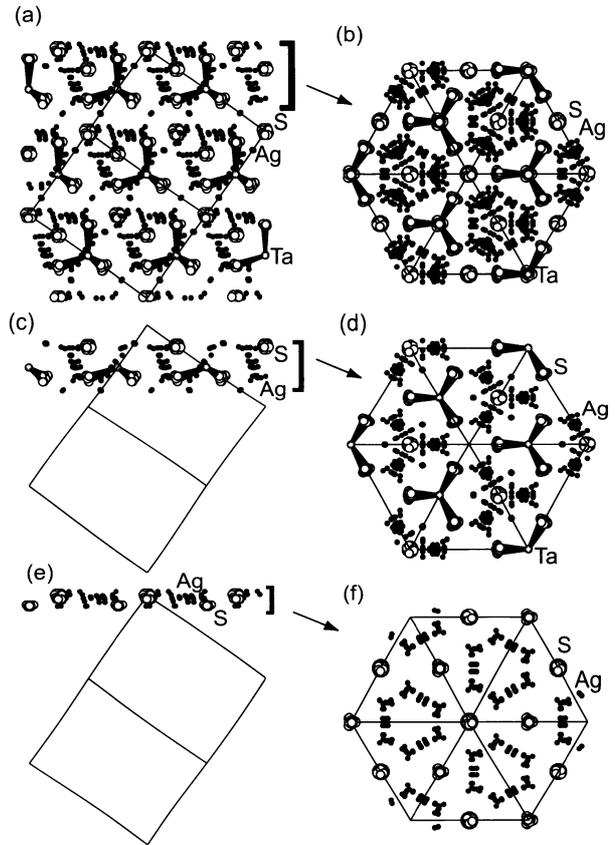


図6  $Ag_7TaS_6$  (II相) の構造と  $a/2 + c/2$  だけシフトした構造の擬立方格子 ( $a = 10.5 \text{ \AA}$ ) の  $[-1 1 0]$  (左) と  $[-1 -1 -1]$  (右) に沿っての投影 (図1の双晶ドメイン1~6に対応する6方位の重ね合わせ). (Superposed projections of the model of  $Ag_7TaS_6$ -II and that parallel-shifted by  $a/2 + c/2$  along  $[-1 1 0]$  (left) and  $[-1 -1 -1]$  (right) on the bases of pseudo cubic cell ( $a = 10.5 \text{ \AA}$ .) 投影の範囲は (a)  $0.0 < x + y + z < 1.1$ , (b)  $0.7 < x + y + z < 1.03$ , (c) - (d)  $0.7 < x + y + z < 0.94$ , (e) - (f)  $0.94 < x + y + z < 1.03$ . 投影の範囲はスライス厚みを意味し (b) (d) (f) は平面図でありその厚みは正面図 (a) (c) (e) にそれぞれ表される. (b) に示した範囲のうち (c) (d) はTaを中心にした部分の図であり (e) (f) はTaから遠い部分の図である.

## 5. $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ (II相) の構造の12方向への投影の重ね合わせ

図4bと図4cは  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) の構造と  $a/2 + c/2$  だけ平行移動した構造モデルの同じ範囲を限った投影である。 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  (室温相) の場合とまったく同様に  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) の構造と  $a/2 + c/2$  だけ平行移動したモデルを重ねて  $[-1\ 1\ 0]$  に沿って(左)と  $[-1\ -1\ -1]$  に沿って(右)投影し(図6a~f), 続いて  $x,y,z$  から  $y,z,x, z,x,y, x,-y,-z, -y,-z,x, -z,x,-y, -x,y,-z, y,-z,-x, -z,-x,y, -x,-y,z, -y,z,-x, z,-x,-y$  に変換した11方向についてもa~fと等価な方向と範囲について投影を重ね合わせて図6が得られた。

## 6. アーjayロダイト型化合物の相転移とイオン伝導パス

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  は約330 Kで相転移をする。<sup>3,5)</sup> 高温相(I相)は空間群  $F\bar{4}3m$  の立方晶の構造をとり,  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  室温相と同じくSの四面体が面共有で繋がる枠組み中をCuイオンが流れると推定される。室温相(II相)ではCuイオンは図2aに示したように一部はアーjayロダイト型  $\text{GeS}_6$  枠組みの歪んだS-S四面体の中に, 残りは2つの歪んだ四面体が共有するS-S三角面の中にある。Cuイオンは  $\text{Cu}-\text{Cu} < 2.9 \text{ \AA}$  で結ぶとCu-Cuの網目を作っているように見える(図2b)。

高温相の単ドメインの中ではアーjayロダイト型枠組み構造は一続きとみなせるが室温に冷えるとき枠組み構造はほとんど変化することなくCuイオンが停止して  $\text{GeS}_6$  枠組みを共有する6ドメインの斜方晶系の双晶に変化したと考えられる。6ドメインは  $x,y,z; y,z,x; z,x,y; x,-y,-z, -y,-z,x, -z,x,-y$  の双晶操作に対応し, それぞれの間ではアーjayロダイト型の  $\text{GeS}_6$  枠組みは基本的に重ね合わせることができCu-Cu網目の向きだけが異なる。図5は室温相構造モデルを  $(a+c)/2$  だけシフトしたモデルも重ねて6ドメインに相当する6方位への投影を重ねて示したものである。室温でCuイオンが止まった位置の重ね合わせが示されている。各Cuイオン位置はGeから遠い位置に集まり互いにつながっていて超イオン伝導相中でのCuイオン伝導経路を近似的に示しているように見える。

$\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  の場合は室温で超イオン伝導体であり面共有のS四面体からなる枠組みの中をAgイオンが流れている。223 Kの低温では室温相の単ドメインが冷えてAgイオンが停止する際アーjayロダイト型枠組みを共有する12ドメインの単斜晶系の多重双晶に変化したと考えられた。 $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  の擬立方 ( $a = 10.5 \text{ \AA}$ ) で表した低温相構造を  $(a+c)/2$  だけシフトしたモデルも重ねて  $x,y,z; y,z,x; z,x,y; x,-y,-z; -y,-z,x; -z,x,-y;$

$-x,y,-z; y,-z,-x; -z,-x,y; -x,-y,z; -y,z,-x; z,-x,-y$  の双晶操作に相当する12方位の重ね合わせの投影が図6に示されている。単斜晶系のゆがみを反映して複雑であるが室温でのイオン伝導経路を近似的に示す図が得られたとみなすことはできる。室温の超イオン伝導体相ではAgイオンの三次元網目配列が歪みながら  $\text{TaS}_6$  枠組み構造の中をドリフトして伝導に寄与しているかもしれない。冷却時に12種の方位をとる単斜晶系の集合体に変化したのであろう。

## 7. 空間群の関係とドメイン数

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  室温相の構造の擬立方格子を基にした等価位置の座標は2節に述べたように  $(0,0,0; 1/2,1/2,0) + x,y,z; y,x,z; -x,1/2-y,1/2+z; 1/2-y,-x,1/2+z$  で表され高温相の空間群  $F\bar{4}3m$  の等価位置座標の中に含まれていて室温相の空間群が  $F\bar{4}3m$  のサブグループになっている。 $F\bar{4}3m$  の回転部分を含む対称操作24個のうち  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  室温相を記述するのに使われる操作の回転部分  $x,y,z; y,x,z; -x,-y,z; -y,-x,z$  の寄与を除くと体対角線周りの3回軸  $y,z,x$  とa軸の周りの2回軸  $x,-y,-z$  を生成要素とする6個が残りこれらは図1のドメイン1~6の双晶操作と一致している。

$\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  低温相(II相)の構造の場合も擬立方格子を基にすると等価位置は  $(0,0,0; 1/2,1/2,0) + x,y,z; 1/2-y,-x,1/2+z$  となり同様に室温相の空間群  $F\bar{4}3m$  のサブグループで表現されている。 $F\bar{4}3m$  の対称操作24個のうち  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  (II相) を記述するのに使われる操作の回転部分  $x,y,z; -y,-x,z$  の寄与を除くと3回軸と4回反軸の寄与が残りこれらの掛け合わせによる12個の操作は図3のドメイン1~12の双晶の生成を意味している。

X線回折データ収集に用いられた  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  および  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  の結晶は空間群  $F\bar{4}3m$  で記述できるI相の状態では回折の一部のみが重なる2ドメインの双晶であり2ドメインの体積比は  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  ではおよそ11:1,  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$  ではおよそ3:1である。 $F\bar{4}3m$  の単ドメインがII相では6重または12重の双晶に変化するため結晶全体では12重または24重の双晶となり六次元双晶解析法によって解析された。

## 8. おわりに

前の記事<sup>1)</sup>で紹介したように高次元表示を扱うソフトにおいて整合相についてはフーリエ和の計算の際に原子像1周期の中の分点についての和求が用いられ重なる回折の合計が自動的に得られることを利用している。今回紹介したような複雑な場合にも三次元への投影で同一の反射となる高次元指数のいずれを与えても同一の構造因子計算値を得るための対策がFMLS Mの場合には1998年改訂のバージョン3.20でとられている。関心をおもちの方

は筆者(小野田)に連絡をいただきたい。

### 謝 辞

本研究は(旧)無機材質研究所第2研究グループの「複合銀硫化物の研究」,「銅族カルコゲナイドの研究」の一部であり,和田弘昭氏,陳学安氏をはじめとする同グループのメンバーの協力によるものである。また,プログラムの提供とアドバイスを加藤克夫氏にいただいている。ここに記して感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) H. Wada and M. Onoda: *J. Less-Common Metals* **175**, 209 (1991).
- 2) H. Wada: *J. Alloys Compounds* **178**, 315 (1992).
- 3) W. F. Kuhs, R. Nische and K. Scheunemann: *Mat. Res. Bull.* **14**, 241 (1979).
- 4) M. Khanafer, O. Gorochov and J. Rivet: *Mat. Res. Bull.* **9**, 1543 (1974).
- 5) N. Wang and W. Viane: *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **10**, 442 (1974).
- 6) M. Onoda, H. Wada, K. Yukino and M. Ishii: *Solid State Ionics* **79**, 75 (1995).
- 7) M. Onoda, H. Wada and M. Ishii: *Solid State Ionics* **86-88**, 217 (1996).

- 8) M. Onoda, H. Wada, P. Pattison, A. Yamamoto, M. Ishii and G. Chapuis: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 879 (2000).
- 9) Goetz (1988). Inst. f. Krist. Der Aachen, JCPDS Grant-in Aid Report ; JCPDS 39-1202, 40-1190.
- 10) M. Ishii, M. Onoda and K. Shibata: *Solid State Ionics* **121**, 11 (1999).
- 11) M. Onoda, X. -a. Chen, K. Kato, A. Sato and H. Wada: *Acta Cryst.* **B55**, 721 (1999); *ibid* **B55**, 1109 (1999).
- 12) K. Kato: *Z. Krist.* **212**, 423 (1997).
- 13) 小野田みつ子: 日本結晶学会誌 **48**, 42 (2006).
- 14) K. Kato: FMLS, Version 3.20. (元)無機材質研究所 (1998).
- 15) M. Onoda, H. Wada, A. Sato and M. Ishii: *J. Alloys Compounds* **383**, 113 (2004).

### プロフィール

小野田みつ子 Mitsuko ONODA  
物質・材料研究機構 物質研究所 先端結晶解析グループ 非常勤  
National Institute for Materials Science  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1  
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan  
最終学歴: 東京大学大学院工学研究科工業化学専門課程修了  
専門分野: 固体化学  
現在の研究テーマ: 積層不整, 非整合構造の解析