

Li₂CdPb の構造解析

IWAMURA, Kokuya / YAHAGI, Masahito / 岩村, 国也 / 栗山,
一男 / KURIYAMA, Kazuo / 矢萩, 正人

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

10

(開始ページ / Start Page)

7

(終了ページ / End Page)

13

(発行年 / Year)

1973-12

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004220>

Li₂CdPb の 構 造 解 析

栗 山 一 男*・矢 萩 正 人**・岩 村 国 也***

Structure Analysis of Li₂CdPb

Kazuo KURIYAMA, Masahito YAHAGI and Kokuya IWAMURA

A study of the crystal structure of the ternary compound Li₂CdPb is reported in this paper. The compound Li₂CdPb was prepared in iron crucible by mixing its components under argon atmosphere at 750°C, after that the heat treatment was done in evacuated pyrex tube at 500°C for 10 hrs.

The obtained compound is bluish gray metallic luster and unstable in moist air. The X-ray diffraction patterns of the compound show a face-centered cubic structure, and the lattice constant is given $6.837 \pm 0.001 \text{ \AA}$ by extrapolating to $\theta = 90^\circ$. The density is obtained 6.79 g/cm^3 by method of specific gravity. From these facts, it is concluded that the unit cell has 4 molecules. Observed intensities by X-ray diffraction are compared with the calculated ones for the thirteen atomic arrangements given by H. Pauly et al. The result gives that the compound Li₂CdPb has XA-type crystal structure.

§ 1. 緒 言

1966年以来¹⁾, 三元化合物 Li₂EX (E = I_b, II_b, X = III_b, IV_b, V_b)の結晶構造に関する研究が精力的になされ, NaTl 型 Li 化合物の研究に新しい転期をもたらした。H. Pauly 等²⁾ は試謬法を用いて, Li₂I_bIII_b, Li₂I_bIV_b, Li₂I_bV_b に関する一連の物質の結晶構造を決定し, 他方 H.U. Shuster と H. Schonemann 等³⁾ は Li₂II_bIV_b 系化合物の構造決定を行なった。特に H.U. Shuster⁴⁾ は Li₂ZnGe, Li₂CdGe, Li₂HgGe の構造決定の外に物性に関する研究も行ない, 抵抗の温度依存性と赤外吸収の両面からエネルギーギャップを測定しそれぞれ1.10eV, 0.99eV, 0.93eV なる値を求め, これら三つの三元化合物が半導体であることを明らかにした。

筆者らは NaTl(B32) 型 I_aIII_b 金属間化合物である LiAl, LiIn の作成とその構造研究を今まで行なってきた⁵⁾。その結晶構造は Fig. 1(a) に示すようにアルカリ原子と III_b 原子はそれぞれダイヤモンド型副格子をつくっている。この III_b 原子を II_b 原子と IV_b で置換した場合, 恐らく CdS や GaAs のような閃亜鉛鉱型の副格子を形成するであろうと予想される。このような予想

* 大学院電気工学専攻博士課程

** 同修士課程

*** 電気工学科計測制御専攻教授

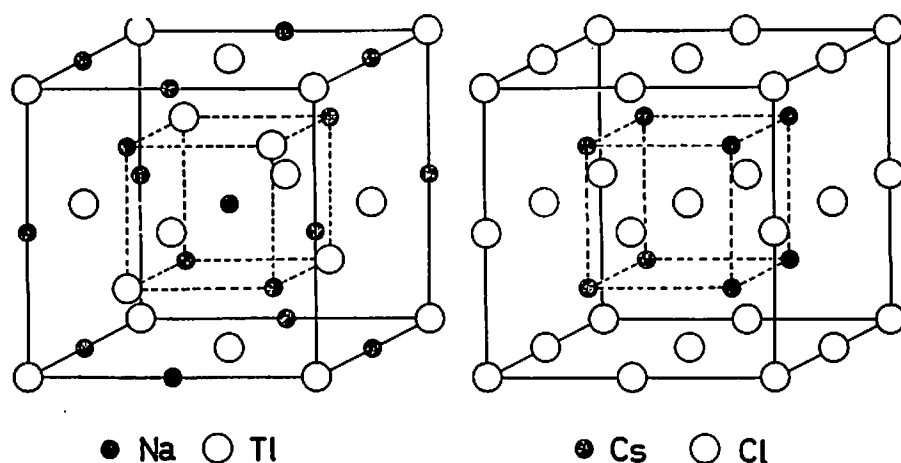


Fig. 1 Lattice structures of NaTl and CsCl

Table 1 The structure of the intermetallic compounds $\text{Li}_2\text{II}_b\text{V}_b$

Compound	Structure(Type)	Lattice Parameter (Å)	Density (gr/cm)	Eg (eV)	Author
Li_2ZnC Li_2CdC Li_2HgC					
Li_2ZnSi Li_2CdSi Li_2HgSi	hcp(NaAs-Type) cubic (?)	$a=4.247$ $c=8.224$ $a=6.700$	2.61 ?		by Schönmeyer et al. (1971)
Li_2ZnGe Li_2CdGe Li_2HgGe	cubic (Li_2C -Type)	$a=6.142$ $a=6.415$ $a=6.409$	4.03 ? ?	1.10 0.99 0.93	by Schuster (1969)
Li_2ZnSn Li_2CdSn Li_2HgSn	cubic (?)				by Schuster (1966)
Li_2ZnPb Li_2CdPb Li_2HgPb	cubic (?) cubic (XA-Type)	$a=6.63$ $a=6.837$	6.79		by Present authors

のもとに筆者らは結晶の作成と構造研究を行なった。本論文はその研究の詳細な報告であり、筆者らの予想が正しいことを証明した。結晶作成には金属 Li と Cd と Pb の三元素を混合して合金化する方法を採用した。 LiCd と LiPb とを直接合金化しても同じ結果になる筈である。ついでながら LiCd は NaTl 型⁶⁾(Fig. 1(a))であり、 LiPb は CsCl 型⁷⁾(Fig. 1(b))の結晶構造を有している。なほ Table 1 には本研究の目的を見易くするために $\text{Li}_2\text{II}_b\text{V}_b$ 化合物の組合せとその構造研究の今までの結果を同時にかかげておいた。

§ 2. 試 料 の 作 成

金属 Li は非常に酸化され易くかつ活性であるので、Li 化合物を作成するにはこれらの条件

を考慮しなければならない。市販の Li は油中に保存されているので、表面の油をエチルアルコールで取り、ケロシンでよく洗浄し、その後直示天秤で秤量する。他方 Cd と Pb はそれぞれ表面を塩酸でエッチングし、その後蒸留水で洗い直示天秤により秤量した。合金化のための装置は真空装置のベルジャー内に、石英にカンタル線を巻いて作った電気炉を置き、その周囲を反射板(ステンレス)で囲んだものである。

化学量論比 2 : 1 : 1 に秤量した三元素(純度 Li: 99.8%; Cd, Pb: 99.99%)を鉄製ルツボに入れ、これを電気炉の内部に設置し 10^{-3} Torr 程度の真空にした後アルゴンガスを導入した。約 750°C まで昇温し熔融状態で 30 分間攪拌し、ある程度の合金化を行なってから室温まで自然冷却した。合金化した試料を鉄管に入れ、パイレックスガラス中に真空封入し、500°C で 10 時間熱処理を行なった。

作成された結晶は青灰色の金属光沢を呈し、非常にもろく、空気中では酸化されやすく、酸化されると表面は黒く変色する。この酸化を防ぐために流動パラフィン中に試料を保存した。

§ 3. 実 験

試料の X 線回折にはディフラクトメータ法を採用した。X 線回折装置は Ni フィルター、Cu 陰極で、回折用 X 線は $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ である。X 線回折を行なうために、粉末状にくだいた試料を微量の流動パラフィンでガラスのホルダーに固定した。

比較のために得られた回折パターンと、ASTM カードから調べた Cd, Pb, LiCd, LiPb の回折パターンとを Fig. 2 に示した。得られた回折パターンと ASTM カードによる Cd, Pb, LiCd, LiPb の回折パターンの回折角と相対積分強度の両面から各々の回折線について比較を行ない、 Li_2CdPb 固有の回折線の確認は次のようにして行なった。

得られた回折線は番号で表わしてある。①は Cd, Pb, LiCd, LiPb のどの回折線にも当てはまらない未知の回折線である。同様に③を除いたすべての回折線も未知の回折線と考えられる。しかし③は回折角が Pb の(111)面を表わす 31.30° に近く、Pb の回折線であると判断するのが妥当である。以上の結果から、③を除いたすべての回折線は Li_2CdPb の回折線と考えられる。

Li_2CdPb の回折パターンに H. Pauly らが面心立方格子について指数付けを行なった結果を用いて指数付けを行ない、格子定数 a_0 を計算し、それをプロットしたのが Fig. 3 である。更に最小自乗法により計算し $a_0 = 6.837 \pm 0.001 \text{ \AA}$ なる値を得た。

流動パラフィンを用いて密度を測定し、 $d_{\text{exp}} = 6.79 \text{ g/cm}^3$ の値を得た。この d_{exp} を密度 d を表わす式

$$d = \frac{1.660 nM}{V}$$

(n : 分子単位 M : 分子量 V : 単位格子の体積)

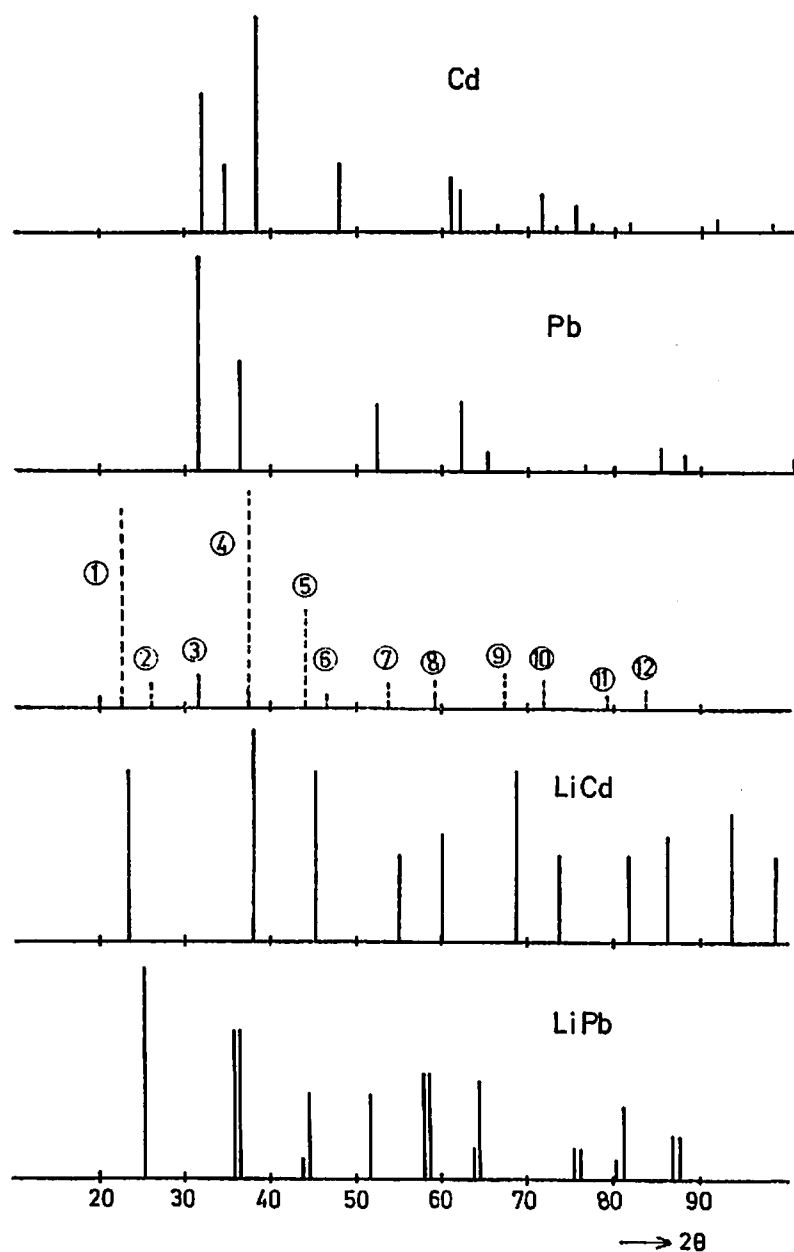
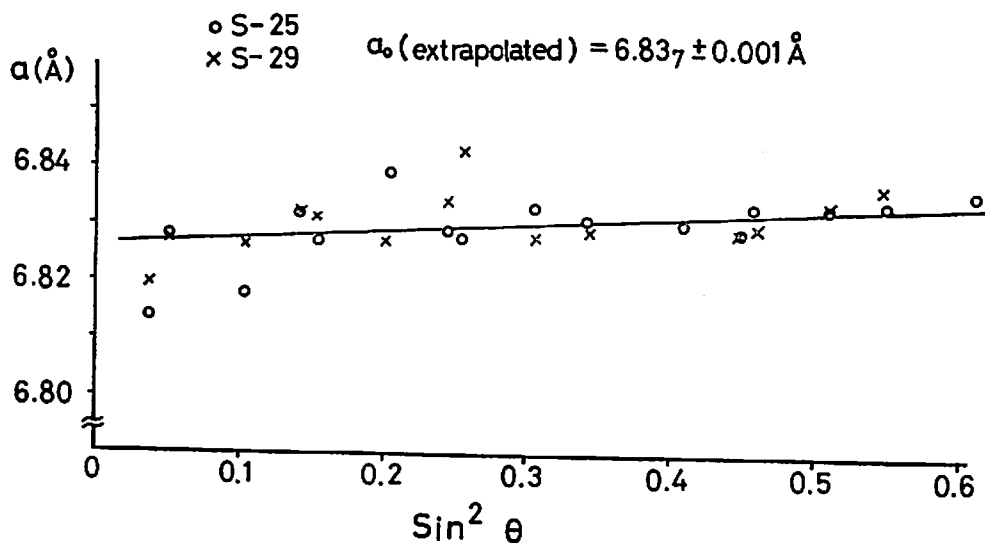


Fig. 2 X-ray diffraction patterns

に代入し n を求めた。その結果 $n=3.92$ となり、測定誤差を考慮して $n=4$ と推定した。従って単位格子内には Li_2CdPb 分子が 4 個入っていることになり、Li が 8 個、Cd と Pb が各々 4 個存在することになる。上式に $n=4$ を代入したときの密度は $d_{\text{x-ray}}=6.93\text{g/cm}^3$ である。

§ 4. 構造解析

以上見てきたことから、 Li_2CdPb 化合物は面心立方構造をとり、かつ単位格子内に 16 個の原子を含み、Li 原子を 8 個、Cd, Pb 原子を各々 4 個有することがわかった。しかし、単位格子内の原子配置の仕方はまだわかっていない。1968 年に H. Pauly 等²⁾ は一般に Li_2EX なる三元化


Fig. 3 Lattice-parameter of Li_2CdPb

化合物が単位格子内に16個の原子を含むとき、それらの原子配置の仕方が13通り可能であることを報告している。従って Li_2CdPb 化合物の原子配置はその中の一つと考えられる。その一つを選び出すために、次のような方法を行なった。

上記13通りの原子配置に関して、先づ構造因子⁸⁾

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^M f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]$$

を計算する。ここに (hkl) は Miller 指数, M は単位格子内の原子数, n はその n 番目の原子を表わし, f_n はその原子散乱因子, (u_n, v_n, w_n) はその格子点上の座標である。Table 2 には可能な13通りの構造因子を示した。この構造因子を用いて相対積分強度

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

を電子計算機で計算する。ここに p は多重度因子, θ は Bragg 角で, Table 3 にはその計算結果と X 線回折の実験結果とをかかげた。ただし計算結果は11通りだけしかかかげてない。なぜなら Table 2 で B2A と B2B は $\sum h_i = 2n + 1$ に関する項が無く, 実験結果と矛盾するからである。

Table 3 における相対積分強度の計算結果と実験結果とを比較すると, B32A, B32B, YB は $\sum h_i = 4n + 2$, つまり (200), (222), (420) で 0 であり, 実験結果に合わない。L2₁A, L2₁B, XB, YA は実験が大きな相対積分強度をもつ (111), (311) で小さな値であり, 実験結果と矛盾する。残りの L2₁C, XA, XC, YC のうち XC は (111) と (200) が同じ程度で実験と矛盾し, YC は (111), (311), (331) で実験とのずれが無視できない。残りは L2₁C と XA であるが, (111), (311), (331) での相対積分強度を見ると XA が実験値に一番近い値を示している。以上のような吟味の結果, Li_2CdPb は XA 構造をとっていると考えるのがもっとも妥当である。XA 構造を Fig. 4 に示しておいた。

Table 2 The structure factors of the thirteen Li_2EX -arrangements

Structure	$1/16 \cdot F ^2$		
	$h+k+l: 2n+1$	$4n+2$	$4n$
B2A	0	$(f_E+f_X-2f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
B2B	0	$(f_E-f_X)^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
B32A	$\frac{1}{2}(f_E+f_X-2f_{Li})^2$	0	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
B32B	$\frac{1}{2}(f_E-f_X)^2$	0	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
L2 ₁ A	$(f_E-f_X)^2$	$(f_E+f_X-2f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
L2 ₁ B	$(f_E-f_{Li})^2$	$(f_E-f_X)^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
L2 ₁ C	$(f_E-f_{Li})^2$	$(f_E-f_X)^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
XA	$(f_E-f_{Li})^2+(f_X-f_{Li})^2$	$(f_E-f_X)^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
XB	$\frac{1}{2}((f_E-f_{Li})^2+(f_E-f_X)^2)$	$(f_E-f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
XC	$\frac{1}{2}((f_E-f_{Li})^2+(f_E-f_X)^2)$	$(f_X-f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
YA	$\frac{1}{2}(f_E-f_{Li})^2$	$(f_X-f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
YB	$\frac{1}{2}((f_X-f_{Li})^2+(f_E-f_{Li})^2)$	0	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$
YC	$\frac{1}{2}(f_X-f_{Li})^2$	$(f_E-f_{Li})^2$	$(f_E+f_X+2f_{Li})^2$

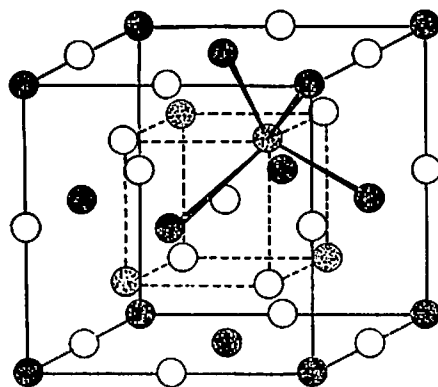
Table 3 Comparison of I_{exp} with I_{cal} for the possible structures of Li_2CdPb

hkl	I_{exp}	B32A	B32B	L2 ₁ A	L2 ₁ B	L2 ₁ C	XA	XB	XC	YA	YB	YC
111	108	106	8.1	16	28	86	114	22	51	14	57	43
200	5.2	0	0	111	8.6	8.6	8.6	15	45	45	0	15
220	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
311	71	56	4.7	9.3	14	47	61	12	28	7.1	30	23
222	3.9	0	0	33	2.7	2.7	2.7	4.1	14	14	0	4.1
400	14	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
331	23	23	2.0	4.0	5.8	19	25	4.9	12	2.9	13	9.7
420	3.2	0	0	43	3.7	3.7	3.7	5.3	18	18	0	5.3
422	38	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
551, 333	11	17	1.5	3.0	4.3	15	19	3.6	8.7	2.1	9.4	7.5
440	9.7	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
531	13	18	1.6	3.2	4.4	15	19	3.8	9.1	2.2	9.7	7.5

§ 5. 結

論

LiCd (NaTl 型) と LiPb (CsCl 型) との合成に相当する Li_2CdPb 化合物は青灰色の金属光沢でもろく、空气中において容易に酸化される。その結晶は面心立方格子構造で格子定数は常温において $a_0=6.837\pm0.001\text{\AA}$, 単位胞中には 8 個の Li 原子と 4 個の Cd 原子および 4 個の Pb 原子の合計 16 個の原子を含み、その原子配列は XA 型で、Cd と Pb で閃亜鉛鉱型の副格子を形



XA - Type

○Li ⊗E ●X

Fig. 4 XA-type of Li_2EX compound

成し、筆者らの予想の正しいことが証明された。

XA 型は Li による副格子がダイヤモンド型構造を形成しているものであるが、 Li_2CdPb が XA 型であることを主張するには X 線による構造解析では不十分である。なぜなら Li の原子散乱因子は小さく観測にかからないからである。したがって今まで知られている NaTl 型 Li 化合物と同様に、また今まで明らかにされた Li_2EX 化合物の構造と同様に、上記 Li_2CdPb 化合物の構造も Li の位置が確認されない限り推定にすぎない。これら一連の Li 化合物の構造を完全に明らかに

にするためには現在のところ中格子線回折を行なうのがもっとも有効な方法であると考えられる。

感 謝

この研究を進めるにあたって、X 線装置の使用には佐藤昭治講師の御協力をいただき、また結晶作成用ルツボの製作には島田光男技師補の御援助を仰いだことを付して両氏に感謝の意を表する次第である。

また本研究は昭和47年度法政大学研究奨励金の援助のもとに行なわれたことを報告いたします。

参 考 文 献

- 1) H.U.Schuster: *Naturwissenschaften*, **53**, 361 (1966).
- 2) H.Pauly, A.Weiss und H.Witte: *Z. Metallkunde*, **59**, 47 (1968).
- 3) V.H.Schöneman, H.Jacobs und H.U.Schuster: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **382**, 40 (1971).
- 4) H.U.Schuster: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **370**, 149 (1969).
- 5) 渡部, 吉田, 岩村: 第33回応用物理学会講演予稿集, **2**, 24 (1972); 毛塚, 吉田, 岩村: 第33回応用物理学会講演予稿集, **2**, 25 (1972); 毛塚, 岩村: *真空*, **16**, 225 (1973) 225.
- 6) E.Zintl und W.Dullenkopf: *Z. Physical. Ch.*, **16**, 195 (1932)
- 7) グ.エス.ジダーノフ: 固体物理 1, p.208 (中村他訳, 東京図書, 1964)
- 8) カリティ: X線回折要論, p.119 (幸田校閲, 松村訳, アグネ, 1969)