

## 비정합 결정구조를 갖는 $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$ 의 결정구조적 특성연구

조남웅 · 유광수 · 정형진  
한국과학기술연구원 세라믹스연구부  
(1994년 3월 22일 접수)

### Structural Characterization of Incommensurate Misfit Layer Compound $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$

Nam Woong Cho, Kwang Soo Yoo and Hyung Jin Jung  
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology  
(Received March 22, 1994)

#### 요 약

단결정 X-선 회절법을 위해서 비정합 결정구조의  $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$  단결정을 광화제(혹은 운반제)로써  $LaCl_3$  (혹은  $I_2$ )를 사용하여 얻을 수 있었다.  $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$ 의 precession 사진은 두 종류의 LaS-와  $VS_2$ -부격자가 적층된 구조로서 해석되었다. 그 결과는 두개의 부격자에서  $a^*$ -와  $c^*$ -축은 공통의 주기를 갖지만  $b^*$ -축에서는 공통의 주기를 갖지 않는 것으로 나타났다.  $b$ -축방향의 LaS와  $VS_2$  부격자의 크기는 각각  $5.67 \text{ \AA}$ 와  $3.42 \text{ \AA}$ 이었으며, 그것의 비는 5/3에 가까운 1.657이었다.

#### ABSTRACT

Single crystals of misfit layered  $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$  were grown using  $LaCl_3$  (or  $I_2$ ) as a mineralizer (or transport agent) for the single crystal X-ray diffraction analysis. Precession photographs of  $(LaS)_xVS_2(x \approx 1.18)$  were analyzed as the stacking structure of two kinds of LaS- and  $VS_2$ -subcell. The result shows that two sublattices have common periodicities along the  $a^*$ - and  $c^*$ -axes, respectively, but not along the  $b^*$ -axis. Sublattice dimensions of LaS and  $VS_2$  layers along  $b$ -axis were  $5.67 \text{ \AA}$  and  $3.42 \text{ \AA}$ , respectively. Their ratio was 1.657 which is very close to 5/3.

#### 1. 서 론

비정합 결정구조(incommensurate structure)의  $(AS)_xMS_2(A=Pb, Sn, Bi; M=Nb, Ta, Ti, V, Cr)$ 에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>. 이들 화합물은 NaCl-형 결정구조를 갖는 AS층과  $CdI_2$ - 혹은  $\alpha$ - $MoS_2$ -형 결정구조를 갖는  $MS_2$ 층이 적층된 구조를 취한다<sup>4,5)</sup>.  $(AS)_xMS_2$ 의  $x$ 는 결정학적 조성으로  $1.08 < x < 1.20$ 을 갖는다.  $MS_2$ 층이 3각주(prism)의  $\alpha$ - $MoS_2$ -형 결정구조를 갖는  $M=Nb, Ta$ 계에서는 전기적 특성으로 초전도성을 나타내며, 양층의 적층에 있어서는  $(A^2 S^{2-})$ 와  $(M^{1+} S^{2-})$ 의 정전하적 관계를 갖는다. 이들 초전도성과 비정합 결정구조에 대하여 AS층은 어떠한 영향을 미치는가에 관심이

모아지고 있다<sup>6-8)</sup>. 이에 비해  $M=Ti, V, Cr; A=La$ 계의 경우에서  $MS_2$ 층은 octahedral의  $CdI_2$ -형 결정구조를 가지며,  $(La^+ S^{2-})^+$ 층과  $(M^{1+} S^{2-})$ 층이 적층을 하게 된다. 그러므로  $M=Nb, Ta$ 계보다  $M=Ti, V, Cr$ 계에서 정전하적 관계로 보다 더 양층( $LaS-MS_2$ )의 결합력이 커지므로 결정구조의 비정합성에도 커다란 영향을 줄 것으로 기대된다.

비정합 결정구조를 갖는 화합물에 있어서  $(LaS)_xCrS_2(x \approx 1.20)$ 가 X-선 단결정법으로 가장 먼저 알려졌다<sup>9)</sup>.  $A=La$ 이고  $M=Cr$ 계의 경우인  $(LaS)_xCrS_2(x \approx 1.20)$ 은 두개의 LaS-와  $CrS_2$ -부격자(sublattice)에 의한 것과 이들의 초격자(superlattice)로서 구조해석이 이루어졌다. Fig. 1은 Kato 등<sup>9)</sup>에 의해 보고된  $(LaS)_xCrS_2$ 의 결정구

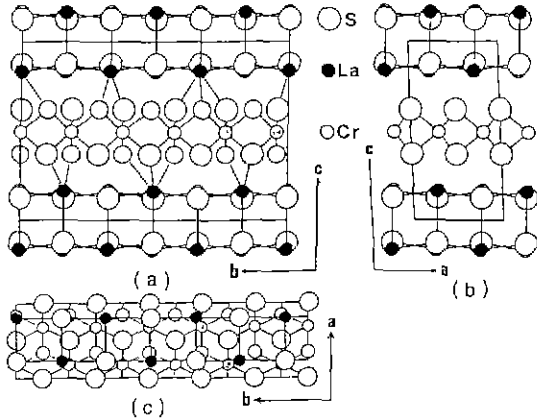


Fig. 1. The crystal structure of  $(LaS)_2CrS_2$  ( $x \approx 1.20$ ) reported by Kato et al.<sup>9)</sup>; (a) bc-plane, (b) ac-plane, and (c) ac-plane.

조를 대략적으로 나타내었다. LaS-부격자의 격자정수는  $a=5.936 \text{ \AA}$ ,  $b=5.752 \text{ \AA}$ ,  $c=11.036 \text{ \AA}$ 과  $\alpha=90.39^\circ$ ,  $\beta=95.30^\circ$ ,  $\gamma=90.02^\circ$ 를 갖고,  $CrS_2$  부격자는  $a=5.936 \text{ \AA}$ ,  $b=3.435 \text{ \AA}$ ,  $c=11.053 \text{ \AA}$ 과  $\alpha=93.29^\circ$ ,  $\beta=95.29^\circ$ ,  $\gamma=90.03^\circ$ 를 갖는 것으로 보고되었다. 또한 이들의 “LaCrS<sub>3</sub>”의 초격자에 의한 격자정수는  $a=5.94 \text{ \AA}$ ,  $b=17.2 \text{ \AA}$ ,  $c=66.2 \text{ \AA}$ 과  $\alpha=90.3^\circ$ ,  $\beta=95.3^\circ$ ,  $\gamma=90.0^\circ$ 를 나타낸다. a-축에 관해서는 LaS-와  $CrS_2$ -부격자 모두 같은 크기를 갖고, c-축 방향으로 서로 적층한 구조를 갖지만 b-축에 관해서는  $b_1 \approx b_0 \times 5/3$ 의 관계를 갖는다. La는 LaS-층의 S와 5-배위하고  $CrS_2$ 층의 S와 2-배위 혹은 3-배위함을 알 수 있다.

$(LaS)_xMS_2$  ( $M=Ti, V$ )의 결정구조에 있어서는 분말 XRD에 의한 결과밖에는 보고되어 있지 않고, 더우기 초구조(superstructure)에 의한 해석의 시도 이외에는 보고되어 있지 않아서, 그들의 부격자간의 비정합성은 밝혀져 있지 않다<sup>10,11)</sup>. 본 연구는 아직 결정구조의 비정합성이 알려져 있지 않고, 또한 양층의 결합력이 큰  $(LaS)_xMS_2$  ( $M=V$ )계를 선택하였다. X-선 단결정법에 사용할 단결정을 육성하고, X-선 회절상을 precession photography법으로 측정 계산하여 비정합성 결정구조를 조사하였다.

## 2. 실험방법

$(LaS)_xMS_2$  ( $M: Ti, V, x \approx 1.18$ )와  $(LaS)_2CrS_2$  ( $x \approx 1.20$ ) 분말을 얻기 위하여,  $La_2S_3, M, S$ 를  $x=1.18$ 과  $La_2S_3, Cr, S$ 를  $x=1.20$ 이 되도록 Ar-분위기에서 평량하고 혼합하

였다. 혼합물을 pellet화한 후, 석영 유리관에 진공봉입하였다. S의 발열반응으로 인한 석영관의 파열을 피하기 위해서, 서서히 온도를 높이어 873 K에서 3일 반응시키고, 1273 K에서 1주일 동안 고상반응시켰다. 생성물을 Ar-분위기에서 다시 분쇄하여 위와 같은 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 합성된 분말의 동정은 Cu-K $\alpha$ (1.5417 Å)를 선원으로 하는 분말 XRD를 사용하였다.

$(LaS)_xVS_2$  ( $x \approx 1.18$ ) 단결정은  $(LaS)_xVS_2$  ( $x \approx 1.18$ )의 분말에 약 5 wt%의  $LaCl_3$ 를 광화제(mineralizer)로 첨가하거나 혹은  $I_2$ 를 운반제(transport agent)로 첨가하여 혼합한 후, 진공봉입관내 1273 K에서 1주일 동안 반응시켰다. 결정들은 X-선의 precession method에 의해 그들의 회절상을 측정함으로써 결정상을 확인하였다. Precession photography를 위한 X-선의 서이오  $Co-K\alpha$  (0.7107 Å)으로 하여, Zr-filter를 사용하고 결정의 축을 정하여  $\mu=30^\circ$ 로 측정하였다.  $(LaS)_xVS_2$  ( $x \approx 1.18$ ) 단결정의 precession photography에서 얻어진 pattern은 2개의 부격자( $LaS, VS_2$ )로 나누어 격자정수를 구하여 양 부격자의 비정합성과 적응관계를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 얻어진 분말  $(LaS)_xMS_2$  ( $M=Ti, V, Cr$ )의 XRD pattern은 Fig. 2에 나타내었다. 이들 pattern (a), (b), (c)에서 알 수 있듯이 층상구조의 특징인 (00l)면의 선택배향(preferred orientation)을 나타내고 있다. 본 실험에서 합성된  $(LaS)_2CrS_2$  ( $x \approx 1.20$ )의 pattern (a)는 종래의 보고된 XRD pattern과 잘 일치하였다.  $(LaS)_xMS_2$  ( $M=Ti, V, x \approx 1.18$ )의 pattern (b), (c)는 (00l)면의 적층결정구조를 갖는  $(LaS)_2CrS_2$  ( $x \approx 1.20$ )과 유사한 결정상을 알 수 있었다. 그러나 이들은 결정구조의 대칭성이 낮고, LaS-와  $MS_2$ -부격자의 비정합성으로 인하여 X-선 회절 peak가 매우 복잡하게 나타난다. 이들 XRD의 pattern에서 peak의 지수를 정하는 것은 간단하지 않고, peak의 중복으로 양부격자간의 비정합 정도는 측정 계산하는 것이 곤란하다. 이들의 X-선 회절반사는 종래<sup>10,11)</sup>의 “LaMS<sub>3</sub>” ( $M=Ti, V$ ) 초구조만으로 해석하기에는 불가능한 다수의 peak가 발생한다. 이러한 peak의 중복을 피하기 위하여  $(LaS)_xVS_2$  ( $x \approx 1.18$ )의 단결정을 육성하여 precession method로써 그들의 회절상을 얻어서 각각의 독립된 부격자의 크기를 결정하였다.

X-선 단결정 회절법에 사용하기 위해 얻어진  $(LaS)_xVS_2$  ( $x \approx 1.18$ ) 단결정의 사진은 Fig. 3에 나타내고 있다. 얻어진 결정은 흑색으로 금속적 광택을 띠고, 0.1 mm × 0.05

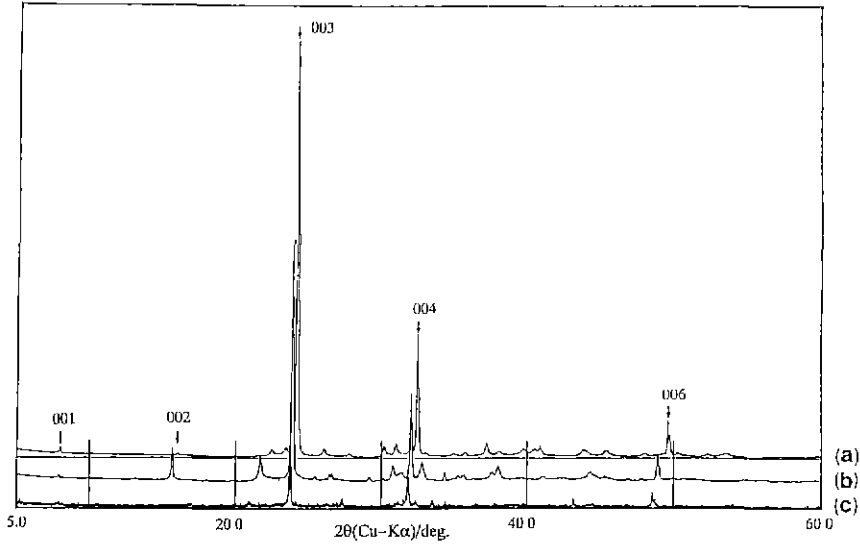
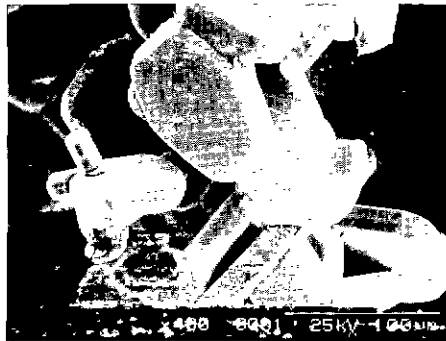
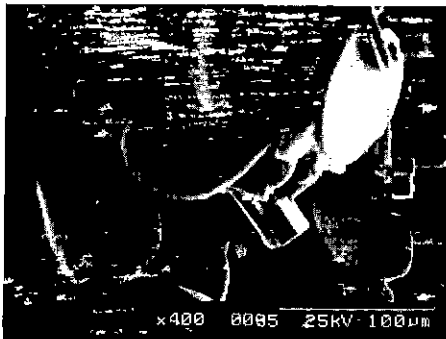


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of  $(\text{LaS})_x\text{MS}_2$  ( $M = \text{Ti, V, Cr}$ ); (a)  $(\text{LaS})_x\text{CrS}_2$  ( $x \approx 1.20$ ), (b)  $(\text{LaS})_x\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.18$ ), and (c)  $(\text{LaS})_x\text{TiS}_2$  ( $x \approx 1.18$ ).



(a)



(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of  $(\text{LaS})_x\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.18$ ) crystal grown using (a)  $\text{LaCl}_3$  mineralizer and (b)  $\text{I}_2$  transport agent.

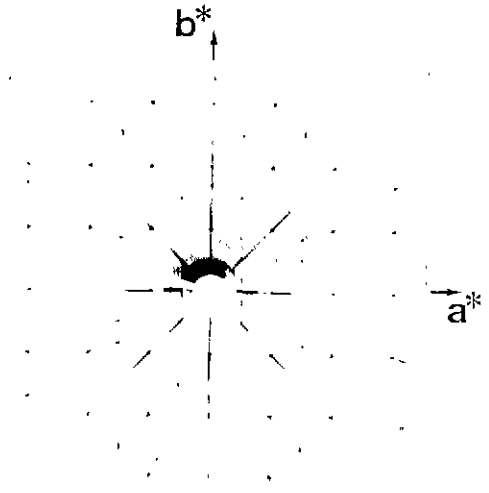


Fig. 4. Precession photograph for diffraction pattern on  $c^*$ -reciprocal plane of  $(\text{LaS})_x\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.18$ ).

mm $\times$ 0.02 mm 정도 크기의 판상결정이었다.  $\text{LaCl}_3$ 를 사용하면 육각에 가까운 결정의 모양을 가지며,  $\text{I}_2$ 를 사용할 경우는 둥근모양으로 성장되었다. 이들을 precession photography에 의해 결정상을 조사한 결과 양쪽 다  $(\text{LaS})_x\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.18$ )의 결정임을 확인할 수 있었다.

$(\text{LaS})_x\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.18$ ) 결정축의 방향을 정하고,  $[001]$  방향으로 X-선을 입사시켜 얻어진  $c^*$ -면의 precession 사진이 Fig. 4에 나타나 있다. 이것은 Fig. 5와 같이 Tet-

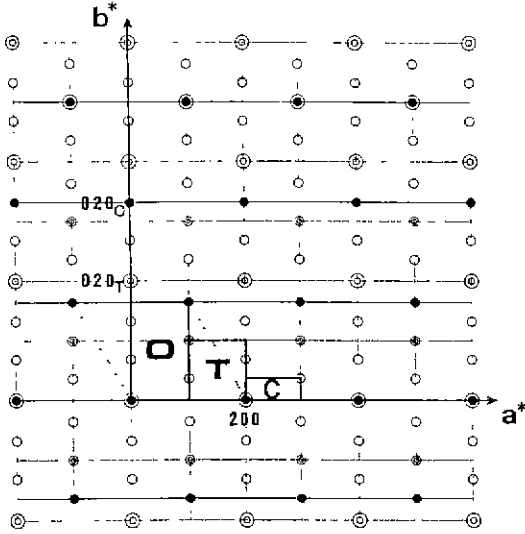


Fig. 5. Schematic drawing for the diffraction pattern of  $(\text{LaS})_2\text{VS}_2(x \approx 1.18)$ . Black circle;  $\text{VS}_2$  lattice, double circle; LaS lattice, and open circle; common lattice between LaS and  $\text{CrS}_2$  Lattices.

agonal lattice(T-cell)와 Orthohexagonal lattice(O-cell)로 나누어 회절상을 해석할 수 있었다. 그들은 또한 근사의 공통격자(C-cell)로도 표시할 수 있었다. O-cell과 T-cell의  $a^*$ 와  $b^*$ 는 같은 방향을 가지며  $a^*$ -방향에 있어서는 같은 크기의 격자정수  $a_r = a_0$ 를 갖는다.  $b^*$ -방향에 있어서는 각각의 부격자인  $b_{0r}$ 와  $b_r$ 를 갖고 비정합적인 관계를 갖는다. Fig. 5에서 T-cell이 이상적 NaCl의 cubic 격자와 같이  $a_r = b_r (= a_c)$ 이고,  $020_0$ 의  $1/5$ 과  $020_1$ 의  $1/3$ 의 거리가 같다고 가정하면  $5b_0 = 3b_r$ 이며,  $b_r/b_0 = 5/3 = 1.66$ 이 된다. 한편 O-cell이 완전한 hexagonal의 격자를 갖는다면  $a_0 = a_c$ ,  $a_0/b_0 = \sqrt{3} = 1.732$ 가 된다. Fig. 4에서 관측된  $a_c$ 와  $b_0$ 는 각각  $5.93 \text{ \AA}$ 과  $3.42 \text{ \AA}$ 이고,  $a_c/b_0$ 의 값은 1.73으로  $(\text{LaS})_2\text{VS}_2(x \approx 1.18)$ 구조의 양 부격자중  $\text{VS}_2$ 층은 ideal hexagonal 격자에 가깝다. 이에 비해 LaS-부격자는 cubic의 NaCl 구조보다 많이 뒤틀려져(distorted) 있음을 알 수 있다. 실제로 cubic NaCl-형의 LaS화합물<sup>12)</sup>의 격자정수는  $5.815 \text{ \AA}$ 이고  $(\text{LaS})_2\text{VS}_2(x \approx 1.18)$ 구조중 LaS-부격자의 격자정수는  $a = 5.93 \text{ \AA}$ 과  $b = 5.67 \text{ \AA}$ 이다. 그러므로 NaCl-형 LaS 화합물과 비교하면 LaS-부격자는 a-축에 관해서는 팽창되어져 있고, b-축에 있어서는 반대로 수축되어 있다. 이들 LaS-와  $\text{VS}_2$ -부격자의 ideal cubic과 hexagonal 격자로부터의 일그러짐(distortion)은 격자정수가 본래 다른 LaS-와  $\text{VS}_2$ -층의 정전하적 상호결합에 기인한 것으로 판단된다.

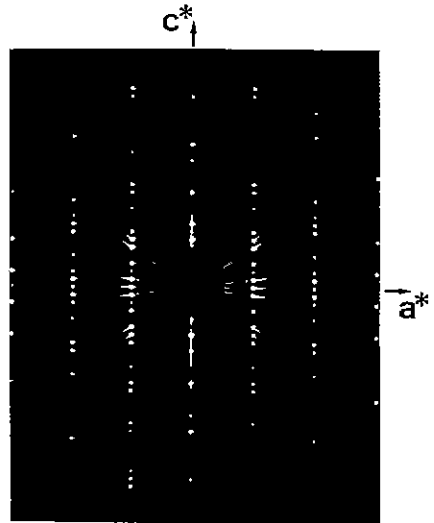


Fig. 6. Precession photograph for  $b^*$ -reciprocal plane of  $(\text{LaS})_2\text{VS}_2(x \approx 1.18)$ .

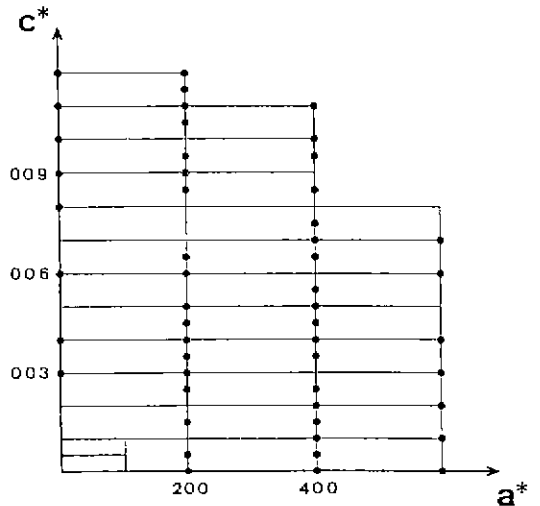


Fig. 7. Schematic drawing for  $b^*$ -reciprocal plane of  $(\text{LaS})_2\text{VS}_2(x \approx 1.18)$ .

Precession method에 의한  $b^*$ -면의 회절 pattern은 Fig. 6에 나타내었고, Fig. 7은 이것을 모식적으로 나타낸 것이다.  $a^*$ 와  $c^*$ 는 commensurate 주기를 갖고  $\beta = 90^\circ$ 임을 알 수 있다. Fig. 7에서 직선으로 표시되어 있는 격자의 격자정수는  $a = 5.93 \text{ \AA}$ 과  $c = 22.4 \text{ \AA}$ 이다. 이것은 점선으로 표시된  $(\text{LaS})_2\text{CrS}_2$ 에서 보고되어진  $c^*$ -축의 기본주기(LaS-LaS)보다 2배 크기의 주기성을 갖는다. 이와 같은 주기성은 LaS-부격자의 위상이 Fig. 8에 나타낸

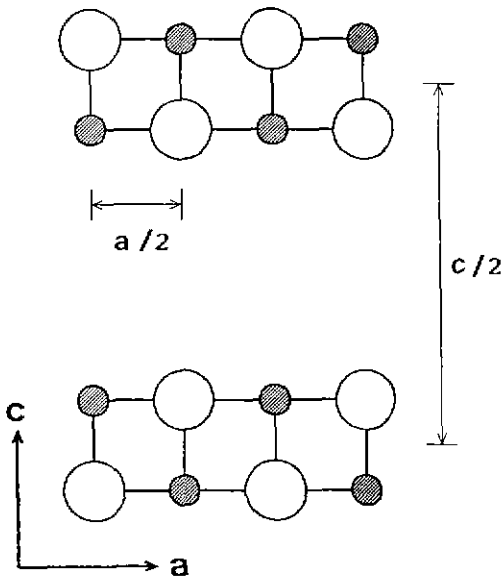


Fig. 8. Schematic representation of LaS sublattice with F-centered arrangement.

것처럼 a 방향으로 a/2만큼 엇갈리었을 때, Fig. 6과 같이 회절 pattern 상에서 얻을 수 있다. 실제로 비정합성 결정구조를 갖는  $(\text{YS})_x\text{NbS}_2$  ( $x \approx 1.23$ )과  $(\text{PbS})_x\text{TaS}_2$  ( $x \approx 1.13$ )의 AS층에서도 위와 같은 위상의 배열을 갖는다<sup>13,14</sup>.

LaS와  $\text{VS}_2$ 층의 b-방향에 따른 적층의 변화로 인하여  $a^*$ -면의 회절 pattern은 매우 복잡하다. 그것의 모식적인 그림은 Fig 9-(a)에 나타나 있다. Fig 9-(b)는  $a^*$ -면의 회절 pattern에 있어서 primitive cell을 나타내기 위한 Fig 9-(a)의 확대 그림이다.  $b^*$ -축상에서  $020_T$ 와  $020_O$ 에 의한 격자크기의 비는 약 3/5의 비를 갖고 이들의 대략적 공통주기의 크기는 약  $17 \text{ \AA}$ 이다.  $c^*$ -축방향에 있어서는 LaS-LaS 혹은  $\text{VS}_2$ - $\text{VS}_2$ 의 층간거리( $11.22 \text{ \AA}$ )의 6배가 되는 주기성( $67.33 \text{ \AA}$ )이 나타난다.  $b^*$ -방향에 있어서는 약  $140 \text{ \AA}$ 의 장주기의 초구조를 나타낸다. LaS와  $\text{VS}_2$ 의 적층에 있어서 Fig 10과 같이 b-방향에 있어서  $\text{VS}_2$ 층을 기준으로 LaS층의 적층의 형태는 3가지의 다른 방법이 있을 수 있다. a-방향에 따른  $\text{VS}_2$ 층의  $S^{2-}$ -렬과 LaS의  $S^{2-}$ -렬이 같은 위상에 오는 것은 정전하적으로 매우 불안정한 배열이 된다. 그러므로, Fig 10에 나타나 있는 것처럼 LaS의  $S^{2-}$ -렬은  $\text{VS}_2$ 의  $S^{2-}$ -렬을 피하여 배열할 것으로 판단된다. 이와같은  $\text{VS}_2$ 층 위상의 엇갈림은 (PbS),  $\text{VS}_2$  ( $x \approx 1.12$ )에서도 나타난다<sup>15</sup>. 결국 LaS층의 2배의 주기성과  $\text{VS}_2$ 층과의 적층에 따른 3배의 주기성으로 Fig 9

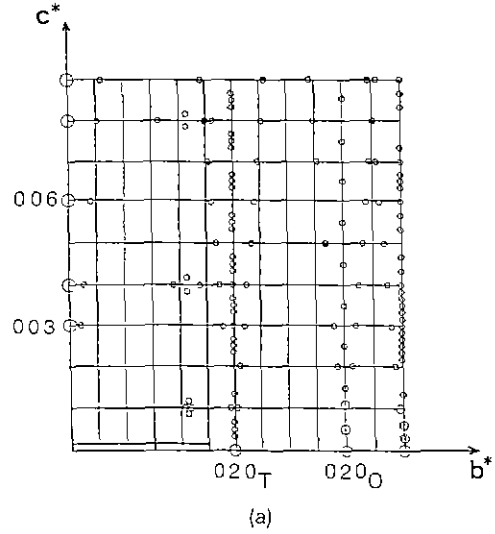


Fig. 9. Schematic drawings of (a)  $a^*$ -reciprocal plane and (b) primitive cell.

와 같이 c-축에서 6배의 주기성을 나타내는 것으로 판단된다. 그리고 Fig 9에서  $b^*$ -방향의  $140 \text{ \AA}$  장주기는 양 부격자간 대략의 공통주기인  $17 \text{ \AA}$ 의 약 8배에 해당하고, 이것은 양 부격자의 비정합성 $[3b(\text{LaS})-5b(\text{VS}_2)]$ 이 적층으로 인한 위상변화에 의해 이루어진 초구조의 주기로 생각된다.

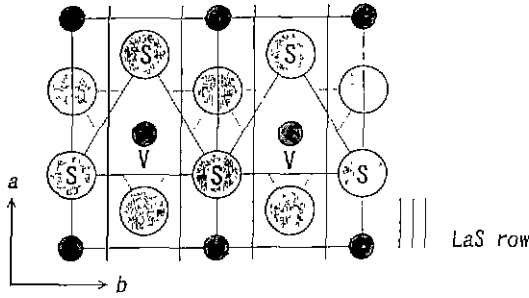


Fig. 10. Schematic representation of three types for LaS layer stacking against VS<sub>2</sub> layer.

4. 결 론

(LaS)<sub>n</sub>VS<sub>2</sub>(x ≈ 1.18) 단결정을 LaCl<sub>3</sub> 혹은 I<sub>2</sub>를 사용하여 성장시킬 수 있었다. 결정의 X-선 회절상을 precession photography법으로 측정하여, 그것의 구조를 LaS-와 VS<sub>2</sub>-부격자로 나누어 해석하였다. LaS-와 VS<sub>2</sub>-부격자의 a\*와 b\*는 같은 방향을 가지며, a\*의 방향에 있어서는 같은 크기의 격자정수 a = 5.93 Å를 갖는 것으로 나타났다. b\*-방향에 있어서는 b(LaS) = 5.67 Å와 b(VS<sub>2</sub>) = 3.42 Å를 갖고 그것의 비가 1.657인 비정합적인 관계를 나타내었다. c\*-축 방향에서 LaS-LaS 혹은 VS<sub>2</sub>-VS<sub>2</sub>의 층간거리(11.22 Å)의 6배가 되는 주기성(67.33 Å)과 b\*-방향에서 양 부격자간의 비정합성으로 인한 140 Å 정도의 장주기성이 나타났다.

REFERENCES

1. G.A. Wieggers, A. Meetsma, R.J. Haange, and J.L. de Boer, "Structure and Physical Properties of (SnS)<sub>118</sub>NbS<sub>2</sub>, 'SnNbS', a Compound with Layer Structure." *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1551-1559 (1988).
2. L. Guemas, P. Rabu, A. Meerschaut, and J. Rouxel, "Characterization of New "SnNbS<sub>3</sub>, PbNbS<sub>3</sub>, PbNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnTiS<sub>4</sub>, and SnTi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>" Compounds." *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1061-1069 (1988).
3. L. Schmidt, "Superconductivity in PbNbS<sub>3</sub> and PbTaS<sub>3</sub>," *Physics Letters*, **A31**, 551-552 (1970).

4. G.A. Wieggers, A. Meetsma, S. van Smaalen, R.J. Haange, J. Wulff, T. Zeinstra, J.L. de Boer, S. Kuypers, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, A. Meerschaut, P. Rabu, and J. Rouxel, "Misfit Layer Compounds (MS)<sub>n</sub>TS<sub>2</sub>(M = Sn, Pb, Bi, Rare Earth Elements; T = Nb, Ta; n = 1.08 - 1.19), a New Class of Layer Compounds." *Solid State Commun.*, **70**(4), 409-413 (1989).
5. M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh, and Y. Oosawa, "Structure of the Incommensurate Composite Crystal (PbS)<sub>112</sub>VS<sub>2</sub>," *Acta Cryst.*, **B46**, 487-492 (1990).
6. D. Reefman, J. Baak, H.B. Brom, and G.A. Wieggers, "Superconductivity in Misfit Layer Compounds (MS)<sub>n</sub>TS<sub>2</sub>," *Solid State Comm.*, **75**(1), 47-51 (1990).
7. M.H. Van Maaren, "Superconductivity in Tin-group Va Trichalcogenides," *Physica Letters*, **A40**, 353-354 (1972).
8. L. Schmidt, S.L. McCarthy, and J.P. Maita, "Superconducting Behavior of the System Pb(Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)S<sub>3</sub>," *Solid State Comm.*, **8**(19), 1513-1515 (1970).
9. K. Kato, I. Kawada, and T. Takahashi, "Crystal Structure of LaCrS<sub>3</sub>," *Acta Cryst.*, **B33**, 3437-3443 (1977).
10. T. Murugesan, S. Ramesh, J. Gopalakrishnan, and C. N.R. Rao, "Rare Earth Transition Metal Sulfides, LnMS<sub>3</sub>," *J. Solid State Chem.*, **38**, 165-172 (1981).
11. P.C. Donohue, "Preparation and Properties of LnMX<sub>3</sub>, where Ln = Rare Earths, M = Ta, Nb, Ti, V, and X = S, Se." *J. Solid State Chem.*, **12**, 80-83 (1975).
12. R. Didchenko and F.P. Gortsema, "Some Electric and Magnetic Properties of Rare Earth Monosulfides and Nitrides," *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 863-870 (1963).
13. P. Rabu, A. Meerschaut, J. Rouxel, and G.A. Wieggers, "The Crystal Structure of the Misfit Layer Compound (YS)<sub>12</sub>NbS<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.*, **88**, 451-458 (1990).
14. J. Wulff, A. Meetsma, S. van Smaalen, R.J. Haange, J.L. de Boer, and G.A. Wieggers, "Structure, Electrical Transport, and Magnetic Properties of the Misfit Layer Compound (PbS)<sub>113</sub>TaS<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.*, **84**, 118-129 (1990).
15. Y. Gotoh, M. Goto, K. Kawaguchi, Y. Oosawa, and M. Onoda, "Preparation and Characterization of a New Copposite-layered Sulfide, (PbS)<sub>112</sub>VS<sub>2</sub>. 'PbVS'," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 307-314 (1990).