

氏名(本籍)	くさ わけ とも こ 艸 分 倫 子 (福 井 県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 乙 第 1867 号
学位授与年月日	平成14年7月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	層間化合物 Cu_xTiS_2 の結晶構造と電子密度分布に関する研究
主査	筑波大学教授 理学博士 浅野 肇
副査	筑波大学教授 理学博士 大嶋 建一
副査	筑波大学教授 理学博士 植 寛 素
副査	筑波大学教授 工学博士 喜多 英治
副査	筑波大学助教授 理学博士 鈴木 修吾

論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究ではまず、層状物質 TiS_2 に Cu 原子をインターカレートさせた層間化合物 Cu_xTiS_2 の Cu 濃度の異なる単結晶試料が電気化学的方法により作製し、以下の X 線回折実験を行った。その 1 つとして散漫散乱測定から Cu 原子の面内および積層方向の相間に関して系統的に調べた。さらに低温での測定により秩序度の温度変化を調べた。その 2 として基本反射強度の測定から構造解析を行い、Cu 原子の占有する位置や Cu 原子のインターカレートによる平均構造への影響を調べた。また、マキシマムエントロピー法 (MEM) を用いて電子密度分布を得ることで、原子間の結合に関する考察を行った。以下に得られた結論を示す。

- 1) 単結晶 Cu_xTiS_2 はいずれもステージ 1 構造を示し、観測された散漫散乱から、インターカレートされた Cu 原子は室温において短範囲的には 3 次元の相関があり、積層方向には母相における基本構造の 2 倍の周期構造を形成する。面内では主として $x = 1/4$ 附近では 2×2 構造、 $x = 1/3$ 附近では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成し、それらが混在する Cu 濃度領域も存在する。特に $x = 0.32$ では、室温で観測された散漫散乱は温度下降により、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に起因する強度分布が鋭くかつ増大し、150K では超格子的な強度分布となる。このことより、低温において、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が Cu 原子の面内規則配列であることが判った。
- 2) 室温での構造解析により、2 つの異なるモデルを用いた解析結果の比較から、Cu 原子は van der waals gap 層の八面体位置を占有することが明らかになった。Cu 原子の濃度が高くなるにつれて van der waals gap 層も広がる。さらに、母相の Ti-S 層間距離は Cu 原子のインターカレートに伴い、広がる傾向がある。なお、母相 TiS_2 の構造解析からセルフインターカレートされた Ti 原子の濃度は約 1.5% と得られた。
- 3) MEM 法により、電子密度分布を求めた。Cu 原子の有無に関わらず、母相の Ti-S 原子間には共有性が存在するが、van der waals gap 層の Cu 原子と S 原子間には共有性の結合は認められなかった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では TiS_2 に、Cu 原子を電気化学的に挿入させる時、通常の直流ではなく交流電圧を用いたことが Cu_xTiS_2 の単結晶作製に成功した事はまず特筆すべきことである。このようにして作製した単結晶を用いて一連の X 線基

本格子反射および散漫散乱強度測定から平均構造とCu原子の面内および面間構造揺らぎを統一的に研究した例は少なく、今後この種の標準的な解析例として有益である。また、最近環境に優しい二次電池材料の開発が急務であるが、本物質もファミリーとして該当しており、本研究で得られた構造に関する物性量は新機能材料設計の際に十分役に立つと思われる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。