

氏名(本籍)	黒岩芳弘(和歌山県)		
学位の種類	工学博士		
学位記番号	博甲第749号		
学位授与年月日	平成2年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	層間化合物 Ag_xTiS_2 の構造ゆらぎに関する X 線的研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	星 埜 禎 男
副査	筑波大学教授	理学博士	鈴 木 哲 郎
副査	筑波大学教授	理学博士	藤 井 保 彦
副査	筑波大学助教授	理学博士	大 嶋 建 一

論 文 要 旨

六方晶の対称性を有する層状構造物質は、ab 面内では強く結合された原子間力による格子を組み、面間では、Van der Waals 力で弱く結合しているので、劈開したり、多くのポリタイプを持ち易い。また面間には二次元格子を壊すことなく原子または分子が容易に挿入され、それによってできた物質をインターカレーション(層間)化合物と呼んでいる。この層間化合物は構造の低次元性に由来する物性量の異方性を示すため、活発な物性研究が行われている。その中で $1T-TiS_2$ の層間に Ag 原子を挿入した層間化合物 Ag_xTiS_2 には、室温で a^*b^* 面内から c^* 方向に伸びた非常に微弱な棒状の X 線散漫散乱が観測される。これは Ag 原子が面内では短範囲規則しているが、積層方向には全く不規則に挿入されていることを意味し、Ag 原子の結晶学的振舞いが 2 次元であることを物語っている。本研究では、室温で 2 次元性を示す Ag 原子が低温では 3 次元的な相関を現すかどうか、またもし現すならばどのような過程を経て次元性の移行が起こるのかを明らかにするため、X 線散漫散乱の測定と解析を行った。

実験に必要な単結晶試料は、ヨウ素を輸送剤に使用して気相成長させた単結晶 TiS_2 に、 $0.1N Ag-NO_3$ 水溶液中で電気化学的に Ag 原子を挿入させることにより得られた。 Ag_xTiS_2 には Ag 濃度 x の値によって、 TiS_2 層で挟まれた層間に一層ごとに、Ag 原子が挿入されるステージ 1 と、二層ごとに Ag 原子が挿入されるステージ 2 と呼ばれる積層構造があり、積層方向の構造解析を行って単結晶試料を評価した。

低温実験には東北大学金研の低温 4 軸回折装置 (300 K ~ 10 K) と高エネルギー研 PF (BL-4 C) の結晶分光型 4 軸回折装置 + liq. N_2 クライオスタット (350 K ~ 90 K) を使い、ステージ 1 および 2 Ag_xTiS_2 試料からの棒状 X 線散漫散乱の温度変化を測定した。なお、liq. N_2 クライオスタットは今

回の実験のために新しいアイデアのもと、自作されたものである。

測定の結果は、ステージ 2 ($x=0.15$) では降温と共に面内の 2 次元的な秩序のみが発達し、それが ~ 250 K で終了すると同時に 3 次元的な相関が現れることを示している。しかし、それは面内も積層方向も短範囲な規則にとどまり、 ~ 180 K 以下では変化が見られない。また、棒状散漫散乱に沿って L が半整数の位置に強度極大が現れることにより、積層は $\alpha\beta\alpha\beta\dots$ の傾向が強いと思われる。一方、ステージ 1 ($x=0.25$) にも同様な 3 次元秩序が現れるが、ステージ 2 と比較して、長距離な相関を持つことが確認された。格子定数の温度変化の測定では、特にステージ 2 の試料の c 軸に関し ~ 250 K で異常な変化が観測された。これは次元性の移行に強く結び付いていると思われる。なお、これらの移行には温度ヒステリシスが全くなく、2 次的に移行する。

また、ステージ 2 ($\text{Ag}_{0.15}\text{TiS}_2$) の 2 次元性を保ったまま、Ag 原子が秩序化する温度領域 (250 K ~ 350 K) において、X 線散漫散乱の面内の強度分布を定量的に測定した。2 次元短範囲規則度は面内の Ag 原子と空孔間の二体原子対相関で表現でき、測定結果をフーリエ変換することにより求めた、その温度変化から、低温相の面内構造は $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 構造であると思われ、面内の相関は 2 次元 Ornstein-Zernike 相関関数で良く近似できた。さらに面内の Ag 原子の最近接には空孔が存在する確率が大きく、それがほとんど温度変化しないこともわかった。このことは、面内で、Ag 原子の互いを第一近接から排除しようとする相関が非常に強いことを示しており、ステージ変化および面内の Ag 原子濃度にも関係していると考えられる。

このような実験結果を基にグラファイト層間化合物で提案されている Daumas Herold (DH) モデルを導入して次元性の移行についての考察を行った。これによりステージ 2 では DH ドメインが存在するために低温においても Ag 原子は有限の大きさ以上の相互作用距離を持ってないことがわかった。

審 査 の 要 旨

著者は層間化合物の物性を構造と原子間相互作用の関点から調べるため、 Ag_xTiS_2 の試料作成、X 線回折実験法に独自の工夫をこらし実験研究を行った。その結果この物質中の Ag 原子の相関において、2 次元から 3 次元へと移行する振舞いが定量的に明らかにされた。このことは今後の層間化合物の物性の理解と理論的考察に大いに役立つものと思われる。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格があるものとみとめる。