

氏 名 (本籍)	かわ さき たく ろう 川 崎 卓 郎 (兵 庫 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 5292 号		
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理工学科学研究科		
学 位 論 文 題 目	層間化合物 M_xTiS_2 ($M=Mn, Co, Ni$) 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	大 嶋 建 一
副 査	筑波大学教授	工学博士	日 野 健 一
副 査	筑波大学准教授	工学博士	松 石 清 人
副 査	筑波大学准教授	博士 (理学)	丸 本 一 弘

論 文 の 内 容 の 要 旨

近年低次元物質はその結晶構造に由来する興味深い物性的性質のために注目されている。特に、グラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイドでは金属原子や有機分子等を層間に挿入した後に、電気的、磁氣的、熱的、化学的性質を大きく変化させ、それらの層間化合物は電池材料、熱電材料、白金フリー触媒等に応用が期待されるので、ミクロな結晶構造の精密化が重要度を増している。

本研究では層間化合物 M_xTiS_2 ($M=Mn, Co, Ni$) の結晶構造と電子密度分布を調べるために、良質な単結晶試料を育成し、結晶構造解析による平均構造の決定、散漫散乱強度の測定による面内局所構造の決定、電子密度分布の解析による母相 TiS_2 とゲスト原子との結合状態の解明、それらの情報から層間でのゲスト原子の配列とゲスト原子の挿入による格子定数の大きな変化の原因を明らかにすることを目的とした。

実験に用いた単結晶試料はまず Ti、S、M 原子の粉末を高温で反応させた後に、ヨウ素を用いての気相成長法により作製した。実験では、まず、透過型電子顕微鏡を用いて、電子回折写真を撮影し、層間でのゲスト原子の規則配列の有無を調べた。引き続き、結晶構造解析に必要な X 線強度測定には室温および高温単結晶四軸回折計および高温粉末回折計を用いた。また、電子密度分布、その分布の可視化にはさまざまな解析プログラムを用いた。

以下に実験結果とその考察について述べる。

1. Mn_xTiS_2 : 良質の単結晶試料の Mn 濃度の最大値は 0.26 であったので、3 つの組成 (0.16, 0.19, 0.26) の試料を準備した。電子回折および二次元 X 線回折図形から鋭い強度ピークは出現せず、1/2,0,0 およびその等価な位置で幅の広い散漫散乱を観測し、 $2ax2ax2c$ 短範囲構造を持つことが判明した。さらに、その強度から二次元 Warren-Cowley 短範囲規則度をもとめ、相関距離は 20 – 30Å 程度と見積もった。一方、電子密度分布解析から Mn と S の間には結合電子分布を見出せず、Mn はイオンのような状態で挿入されていることを示した。
2. Ni_xTiS_2 : Ni 濃度で 0.30, 0.37, 0.63 の 3 つの組成の単結晶試料を作製し、電子回折および X 線回折実験結果から 0.30 と 0.63 では $2ax2ax2c$ 構造、0.37 では $\sqrt{3}ax\sqrt{3}ax2c$ 構造であることと、さらに 0.63 では Ni 原子は八面体位置に加えて四面体位置にも占有されることが判った。電子密度分布解析からは Ni と S の間に

共有性が存在し、この性質から層間の距離が短縮することを明らかにした。さらに、高温 X 線回折実験から規則－不規則転移温度を測定した。

3. Co_xTiS_2 : Co 濃度で 0.26, 0.43, 0.57 の 3 つの組成の単結晶試料を作製し、電子回折および X 線回折実験結果から 0.26 と 0.57 では $2ax2ax2c$ 構造、0.43 では $\sqrt{3}ax\sqrt{3}ax2c$ 構造と $2ax2ax2c$ 短範囲構造の共存であることと、さらに 0.57 では $\text{Ni}_{0.63}\text{TiS}_2$ と同様に八面体位置に加えて四面体位置にも占有されることが判った。電子密度分布解析からは Co と S の間に共有性が存在し、この性質から層間の距離が短縮することを明らかにした。さらに、高温 X 線回折実験から規則－不規則転移温度を測定した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では TiS_2 に $M=\text{Mn, Ni, Co}$ 原子を挿入した M_xTiS_2 化合物の良質な単結晶試料を作製し、電子回折および X 線回折手段を用いて精密構造解析を行い、構造パラメーターを求め、特徴のある物性との関係を議論したことは注目に値する。さらに、高温 X 線回折実験から挿入された Ni および Co 原子の規則配列から不規則化の様子を議論したことは今後の応用面で役に立つと期待される。

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。