

氏名(本籍)	勝田博司(新潟県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第200号
学位授与年月日	昭和44年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	層状構造を有する非化学量論的遷移金属硫化物 $TiS_2$ 相の物性
	(主査)
論文審査委員	教授 竹内 栄 教授 金子 秀夫 教授 亀田 満雄 教授 木村 宏 教授 井垣 謙三

## 論文内容要旨

### 第1章 序 論

金属硫化物の中にはその組成により、絶縁体から半導体、あるいは金属的挙動を示すものがあり、特に非化学量論的化合物の中には注目すべきものが多く、その均一相内においてこのような性質を示すものも存在する。又、その結晶構造に伴う大きな異方性を有するものも存在し、特に金属原子層が非金属の2原子層おきに積み重なった  $CdI_2$  型の層状構造においては異方性が著しいものと考えられる。このような観点より均一相内における組成の変化が構造と物性にどのような影響を与えるかを調べることは将来有用な工業材料の開発に欠くべからざるものである。

$TiS_2$ 相は  $CdI_2$ 型の結晶構造を有し、 $TiS_{2.0} \sim TiS_{1.8}$ の巾広い組成領域に存在するものと考えられているが、その平衡S圧はW. Biltz等の測定に見る事が出来るように化学量論的

組成に近づくとも非常に高く、従来化学量論的組成近傍における試料の作製および物性測定は行なわれていない。又、この均一相内で組成を変えた非化学量論的立場よりの研究は非常に少ない。J. BenardとY. Jeanninは $S/Ti \leq 1.91$ のTi-S系試料についてX線粉末写真と密度の測定より、 $TiS_2$ 相の広がりには $CdI_2-NiA_2$ 型遷移と同様過剰Tiが組成に応じて $(00\frac{1}{2})$ 格子点を占める事によるものであることを報告しているが、層状構造の特徴と残留抵抗の組成変化より考え、化学量論的組成においては、理想的 $CdI_2$ 構造からずれたかなりの格子欠陥の存在が予想され、それが過剰Tiの濃度と共に特異な変化をするものと考えられる。

本研究においては化学量論的組成も含めて $TiS_2$ 相の単結晶試料を作製し、格子欠陥の存在を考慮して非化学量論性と結晶構造の関連を格子定数、密度、X線回折線強度比などの一連の測定結果より、明らかにすると同時に、このモデルについて統計熱力学的立場より、その妥当性を検討する。次に各種の物性（電気抵抗、帯磁率、ホール係数ならびに平衡S圧）がこのモデルにより統一的に説明されるかどうかを検討し、 $TiS_2$ 相の非化学量論的特性を明らかにせんとするものである。

## 第二章 試料の作製と各種の物性の測定

金属Ti粉末とS粉末を組成に応じて配合し内径約 $15\phi \times 60\text{mm}$ の石英管に真空封入し、長さ方向に約 $10^\circ\text{C}$ の温度勾配をつけてゆっくりと昇温し、 $1000^\circ\text{C}$ にて気相成長法による単結晶の製造を行った後空冷した。化学量論的組成近傍では $1000^\circ\text{C}$ の平衡硫黄圧が高いため肉厚 $3\text{mm}$ の透明石英管を用いた。組成分析は空气中で試料を $1000^\circ\text{C}$ に加熱し、全て $TiO_2$ に

第1表 試料の組成分析と単結晶の有無

(S.C; Single Crystal)

	No. 1	No. 2	MEAN	S.C
1	1.999	2.005	2.00	0
2	1.986	1.985	1.99	0
3	1.979	1.983	1.98	0
4	1.969	1.970	1.97	0
5	1.941	1.938	1.94	0
6	1.940	1.943	1.94	
7	1.913	1.911	1.91	
8	1.875		1.88	
9	1.819		1.82	
10	1.777		1.78	

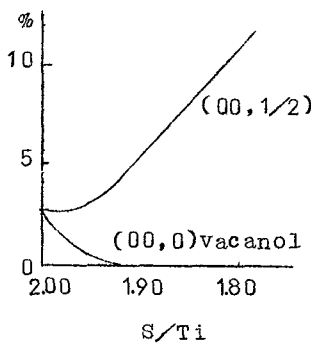
完全酸化した後その重量変化より組成を求めるいわゆる酸化法を用いた。なお気相成長法にて得られた単結晶の最大は約面積 $1\text{cm}^2$ 、厚さ数 $10\mu$ であった。 $S/Ti < 1.94$ の組成では単結晶の成長は見られなかった。本実験に用いた試料の組成と単結晶については第1表に示す。

このようにして得られた試料について前記の目的を達成するため次の如き、種々の物性測定を行った。1) トルエン浸漬法による密度の測定、2) Debye-ScherrerカメラによるX線粉末写真の撮影。3) GuinierカメラによるX線粉末写真の撮影。4) 透過X線Laue

写真による単結晶の撮影。5) 透過電子線回折。6) X線ゴニオメータによる回折線強度比の測定。7) ファラデー法による帯磁率の測定。8) 単結晶試料についての電気抵抗の測定。9) 単結晶試料についてのHall係数の測定

### 第Ⅲ章 $TiS_2$ 相の結晶構造と非化学量論性

$TiS_2$ 相の存在範囲はDebye-Scherrerカメラ,ならびにGuinierカメラによるX線粉末写真の撮影結果より $TiS_{1.82} \sim TiS_{2.00}$ であることを確認した。次いで格子定数より,求めた密度の値と密度の実測値を比較することにより, $TiS_2$ 相の広がり侵入型の過剰Tiによる事が明らかになった。格子定数の組成変化は $2.0 \leq S/Ti \leq 1.94$ の組成範囲では $S/Ti$ に伴う格子定数の変化は見られないが, $1.94 \leq S/Ti \leq 1.82$ では $S/Ti$ に逆比例して変化している。このことは $TiS_2$ 相を単純に〔理想的 $TiS_{2.00}$ 〕+〔過剰Ti〕だけでは説明する事は出来ない。一方 $I(00.2)/I(00.3)$ のX線回折強度比の測定結果より過剰Tiは $(00,1/2)$ 格子点を占めること,並びに化学量論的組成 $TiS_{2.00}$ において2.7%のTi空孔が $(00,0)$ 格子点に存在し,これと同量のTiが $(00,1/2)$ 格子点に移動しており,各組成ではこの量が過剰Tiの関数として第1図の如き変化を示した。



この $(00,0)$ 格子点の空孔並びに $(00,1/2)$ 格子点のTiの分布状態はGuinierカメラと電子線回折の結果より無秩序分布である事が判明した。又透過X線Laue写真より単結晶は平らな面が $(00,1)$ 基底面であった。第1図の如き格子欠陥の存在は原子間結合の立場より格子定数を見た場合層間の $S-S$ 間距離が $3.458 \text{ \AA}$ と $S^2-S^2$ の距離に近く当然化学量論的組成においては相当量のTiの存在が $S-S$ 間の $(00,1/2)$ 格子点に予想され,同時に $(00,0)$ 格子点に空孔の存在につながるものである。

### 第Ⅳ章 $TiS_2$ 相の非化学量論性に対する統計熱力学的考察

前章で求めた $TiS_2$ 相の格子欠陥に基いて統計熱力学的立場より $TiS_2$ 相の平衡S圧を計算し従来の測定値と比較検討を行った。実際の $TiS_{2.00}$ の結晶では $\alpha N$ 個のTi空孔が $(00,0)$ 格子点に生じており,同量のTiが $(00,1/2)$ 格子点に移動している。今,この $TiS_{2.00}$ と平衡しているS圧が減少したため結晶表面で $YN$ 個の $TiS_2$ 分子が解離し, $2YN$ 個のS原子は気相へ, $YN$ 個のTi原子の内 $PYN$ 個は $(00,1/2)$ 格子点の空孔へ,残りの $(1-P)YN$ 個は

(00,0)格子点の空孔へ拡散してゆくものと考えられる。この結果 $TiS_2(1-Y)$ の非化学量論的組成となる。この $TiS_2(1-Y)$ の分配関数を求め、これより結晶のFree Energyを計算する。このFree Energyを極小にする条件より、(00,0),と(00,1/2)各格子点の結合エネルギーの差が求まり、約14 Kcal/Mol程度となり非常に小さく、格子欠陥の存在を裏付けている。次にこの分配関数により平衡S圧は次の如く求められた。

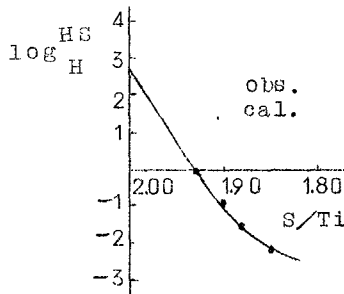
$$P_{S_2} = \frac{1}{B(T)} \frac{(1-\alpha_0)\{\alpha_0(1-Y)-(1-P)Y\}\{(1-\alpha_0)(1-Y)-PY\}}{Y(1-Y)(1-P)} \times \left\{ \frac{\alpha_0\{\alpha_0(1-Y)-(1-P)Y\}}{(1-\alpha_0)\{(1-\alpha_0)(1-Y)-PY\}} \right\}^{\alpha_0} \frac{1}{K(T)} \exp\left\{ \frac{\epsilon_X - X + 2\alpha_0\epsilon_0}{KT} - \frac{5Ag(n_0 + gYN)^{2/3}}{3KT} \right\}$$

ここで $B(T)$ は $[S_2] = B(T)P_{S_2}$ の比例定数、 $[K(T)]$ は理想的 $TiS_2$ 1分子当りの

分配関数、 $\frac{\epsilon_X - X + 2\alpha_0\epsilon_0}{KT}$ は結合エネルギーに関する部分、 $\frac{5Ag(n_0 + gYN)^{2/3}}{3KT}$ は伝導電子

に関する部分 $P_{S_2}$ の計算に際し、電子に関する分配関数に後述の帯磁率などより求めた値

$m^*/m = 1.9$ ,  $N_0 = 2.9 \times 10^{20}$  ( $N_0$ は $TiS_{2.00}$ の伝導電子の数)を用いると実測値とよい一致を見る事が出来た。第2図に平衡S圧の実測値と計算値を示した。

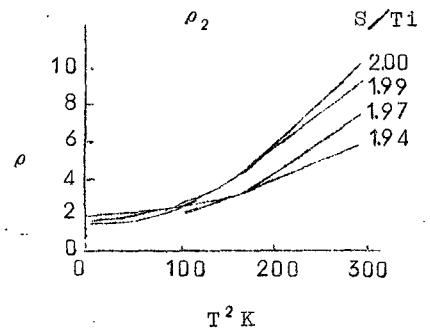


第2図  $TiS_2$ 相の平衡S圧

$TiS_2$ 相は化学量論的組成も含めて非常に大きな残留抵抗( $10^{-4} \Omega cm$ )を伴った金属的性質を有していた。又、この温度変化は $20^\circ K \sim 200^\circ K$ において $\varphi(T) \propto T^2$ ,  $200^\circ K \sim 300^\circ K$ において $\varphi(T) \propto T$ を示し $TiS_2$ 相の金属的性質は原

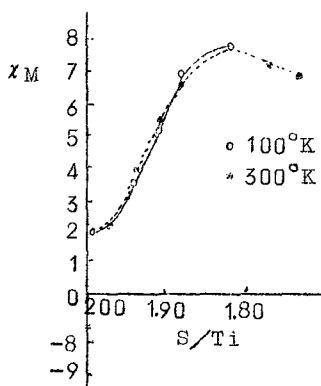
## 第V章 $TiS_2$ 相の電気的磁気的性質

単結晶の得られた試料( $TiS_{2.00}$ ,  $TiS_{1.99}$ ,  $TiS_{1.97}$ ,  $TiS_{1.94}$ )について四端子法により電気抵抗の温度変化を測定した。その結果を第3図に示す。図より



第3図 電気抵抗の温度変化

子結合の立場より考えて価電子帯と伝導帯の重なり依存している。次にこの単結晶を用いてホール係数の測定を行った。各組成ともホール係数の温度変化は $100^{\circ}\text{K} \sim 300^{\circ}\text{K}$ の範囲では表われず $\text{TiS}_2$ 相に伝導帯の生成を裏付けるものである。一方ホール係数の組成変化は $\text{TiS}_{1.99}$ に極大値を有す。このような組成の変化によりホール係数に極大が表われるのはバンドの重なりを直接的に表わしているものと考えられる。次に粉末状試料で測定可能な帯磁率の測定を $\text{TiS}_2$ 相の全組成にわたって行った。帯磁率の温度変化は各組成とも非常に少なく $(00,0)$ 並びに $(00,1/2)$ 格子点のTiに局在モーメントの存在は考えられず、伝導電子に基づくPauliの常磁性帯磁率を表わしていた。Pauliの常磁性帯磁率は $\chi_e = g(E)\mu_{\beta}^2$ と表わされ帯磁率の値はそのまま状態密度に比例する。これを電気抵抗、ホール係数の結果を加えて検討すると帯磁率の組成変化はそのまま $g(E)$ 曲線を表わすことになる。第4図に $100^{\circ}\text{K}$ と $300^{\circ}\text{K}$ の帯磁率の組成変化を表わす。 $\text{TiS}_{2.00}$ では $\chi = 2 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$ と大きな常磁性を示し、イオン結晶 $\text{Ti}^{4+}\text{S}_2^{2-}$ としての計算値 $\chi_i = -8.9 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$ から大きくずれており、 $\text{TiS}_2$ 近傍でバンドの重なりによる効果がよく表われている。一方高Ti濃度領域では帯磁率の組成変化は $g(E) \propto E^{1/2}$ の伝導帯を暗示している。この結果を用いて実測値と計算値を比較する事により $\text{TiS}_{2.00}$ の伝導電子の数 $N_0 = 2.9 \times 10^{20} \text{ 個/cc}$ ,  $m^*/m = 1.9$ を得た。又第4図の $100^{\circ}\text{K}$ と $300^{\circ}\text{K}$ の間の微小な温度変化は電気抵抗が $T^2$ に比例したと同様、バンドの重なりに基づいて説明出来、 $\text{TiS}_{2.00}$ でFermi面がバンドの重なりによる $g(E)$ 曲線の極少に近かったものが過剰Tiの増加と共に上昇し、化学量論的組成からずれる程、金属の特性が増してきている。



第4図 帯磁率の組成変化

面がバンドの重なりによる $g(E)$ 曲線の極少に近かったものが過剰Tiの増加と共に上昇し、化学量論的組成からずれる程、金属の特性が増してきている。

## 第VI章 総括

$\text{TiS}_2$ 相に対する本研究の総括を行った。

## 審査結果の要旨

金属化合物の中にはその組成により絶縁体から半導体或は金属的挙動を示すものがあり、将来有用な工業材料として発展の可能性を有するものがある。本論文は発展性の期待される遷移金属硫化物中、強て金属的挙動を示し特異な非化学量論性をもつ  $TiS_2$  相に着目し、その構造と物性の関係を明らかにすることを目的としたものである。

第1章は序論であり、 $CdI_2$ 型  $TiS_2$  相における原子分布に対するこれまでの考えが種々の物性と矛盾することを指摘している。

第2章では硫黄圧制御の下に各種組成の  $TiS_2$  相試料の作製法と、これら試料の物性検討のためのX線回折、電気伝導度、ホール係数、帯磁率等の測定装置について述べている。

第3章ではX線回折に関する実験から  $TiS_2$  相結晶の格子常数並びにX線回折線強度の組成依存性に著しい異常の存在することを見出し、これらの実験から化学量論的組成の  $TiS_2$  結晶においてもその(00.0)面に約2.7%のTi原子の抜けた空孔及び $(00, \frac{1}{2})$ 面に無秩序に位置するTi原子の存在を結論し、且つ(00,0)面の空孔濃度、 $(00, \frac{1}{2})$ 面のTi原子濃度は組成と共に特異な形で変化することをつきとめ、 $TiS_2$ 相の欠陥構造を明らかにし、原子間結合の面からその様な欠陥構造の妥当性を論じている。

第4章ではこれらの格子欠陥の生ずる機構を平衡硫黄圧との関連において検討し、後の章で述べる電子構造を考慮に入れて分配函数を求め、硫黄の活量と組成の関係を理論的に導出し従来との測定結果と極めてよく一致することを示して居り、第3章と共に本章は本論文の中軸をなすものである。

第5章では電気伝導度、ホール係数或は帯磁率の温度並びに濃度依存性から  $d$  帯と価電子帯との重なる存在することを推論し、これが金属的伝導性をもたらし、且つ化学量論的組成の  $TiS_2$  においては伝導電子のフェルミ面はエネルギー帯の重なりによって生ずる状態密度の極小位置に近く、過剰Tiの増加と共にフェルミ面上昇することが測定された電気的磁気的性質をよく説明し得ることを示し、更に層状構造にも拘らず伝導度に異方性の少ない実験事実は格子間位置を占めるTi原子の存在に帰因すると述べている。

第6章は総括である。

以上要するに遷移金属硫化物  $TiS_2$  相結晶の各組成における欠陥構造とそれにもとづく種々の物性の関係を明らかにし、今後の金属化合物材料研究に一つの見通しを与えるものとして金属材料工学の発展に寄与する所が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。