

層間化合物 Ag_xTiS_2 の次元間相転移の X 線的研究

筑波大物工 黒岩芳弘 大嶋建一

層状物質 1T-TiS_2 の層間に Ag 原子をインターカレーションした層間化合物ステージ 2 Ag_xTiS_2 には、室温で、 $(\text{HK}\cdot 0)$ 面に強度最大を持ち、 c^* 方向に伸びた非常に微弱な棒状の X 線散漫散乱が Ohshima ら*) によって観測されている (図 1)。このことから Ag 原子は面内で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おり、Ag 原子の結晶学的振舞いが 2 次元的事であることがわかる。本研究では室温で 2 次元性を示す Ag 原子が低温で 3 次元的な相関を現すかどうか、またもし出現するならば、どのような過程を経て次元性が発展するのかに興味を持ち、X 線散漫散乱実験を行った。

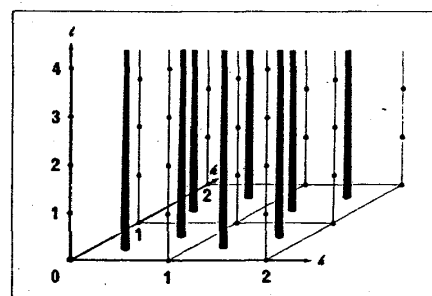


図 1 diffuse rod。

実験は、東北大金研の低温 4 軸 X 線回折装置と高エネルギー研フオトンファクトリー (BL-4C) 設置の結晶分光型 4 軸 X 線回折装置を併用して行った。diffuse rod の温度変化を 3 次元的に測定した結果、降温とともに 2 次元的な秩序のみが発達し、図 2 に示すように rod の面内の半値幅が $\sim 250\text{K}$ でほとんど変化しなくなると同時に diffuse rod の中に強度変調が見え出すことがわかった (図 3)。この強度変調は、面内で $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 構造に order した Ag 原子が積層方向に $\alpha\beta\alpha\beta\cdots$ という様に short range な correlation で hcp type に stacking しようとする傾向を反映していると考えられる。しかし、 200K 以降はほとんど変化がなく、 90K でも図 3 のように diffusive である。

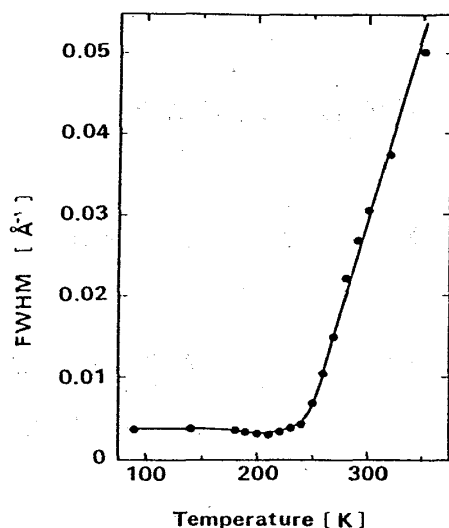


図2 ステージ2 $\text{Ag}_{0.15}\text{TiS}_2$
diffuse rod 面内半値幅。

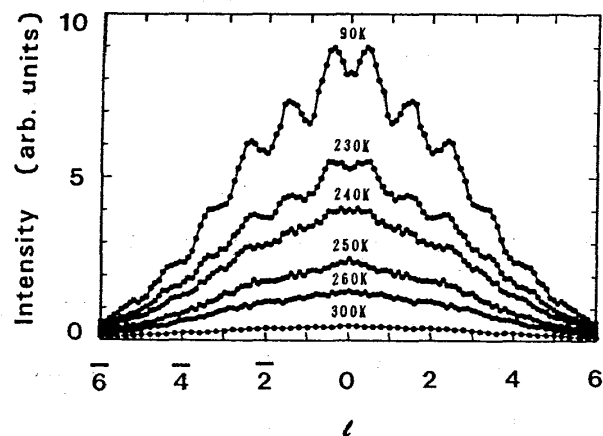


図3 ステージ2 $\text{Ag}_{0.15}\text{TiS}_2$
 $5/3 \cdot 2/3 \cdot L$ diffuse rod
 c^* 方向プロファイル。

一方ステージ1に関しては、図4に示すようにすでに室温 300K で同様な強度変調が rod の中に現れており、低温にすると3次元的 order が著しく進行し、もはや diffuse rod ではなくなる。さらに、格子定数の温度変化も測定し、特に、ステージ2の試料の c 軸に関して $\sim 250\text{K}$ で不連続な変化を観測した。これは、次元性の発展に強く結びついていると思われる。

参考文献

*) K. Ohshima and S. C. Moss :

Acta Cryst. A39 (1983) 298.

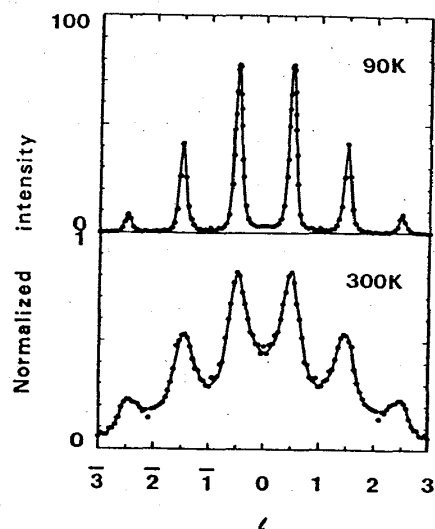


図4 ステージ1 $\text{Ag}_{0.25}\text{TiS}_2$
 $5/3 \cdot 2/3 \cdot L$ diffuse rod
 c^* 方向プロファイル。