



Title	Incommensurate Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Sulfides (LnS) _{1.2} MS ₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd; M=Ti, V, Cr)
Author(s)	趙, 南雄
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38858
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	趙 南 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 8 6 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 6 月 29 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Incommensurate Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Sulfides $(\text{LnS})_{1.2}\text{MS}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) (層状複硫化物 $(\text{LnS})_{1.2}\text{MS}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M}=\text{Ti},$ V, Cr) の非整合と電気・磁氣的性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 金 丸 文 一 (副査) 教 授 久 司 佳 彦 教 授 河 合 七 雄

論 文 内 容 の 要 旨

ミスフィット積層化合物 $(\text{LnS})_x\text{MS}_2$ ($x \approx 1.2$) は各層の単位格子の差により、積層面内のある方向に両副格子間の長さの差による非整合な性質をもつ。単結晶 $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ の構造解析によると $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ は擬 NaCl-型の LaS 層と擬 CdI_2 -型の CrS_2 層が交互に積層した結晶構造をもつ。両副格子は a -及び c -方向には整合している。しかし b -軸長は LaS 副格子の 3 倍と CrS_2 副格子の 5 倍とがほぼ一致する非整合性を持つ事が知られている [$b((\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2) \approx 3b(\text{LaS}) \approx 5b(\text{CrS}_2)$]。本研究では希土類および遷移金属の種類を変える事によって、 $(\text{LnS})_{1.2}\text{MS}_2$ の非整合性の程度を変化させ、それが結晶構造や物性にどのような関係を持つのかを明らかにした。希土類及び遷移金属を置換する際、LnS 層では Ln のイオン半径が小さくなると a -軸の整合性を保つために副格子の歪み (a/b) が大きくなるので、 M^{3+} と Ln^{3+} の半径比が 0.61 を超えない Ln と M の組み合わせで $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ -型構造が形成される。両層の非整合性に影響する因子として、上述の半径比 r_M/r_{Ln} ならびに温度が考えられる。 $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ に見られるように、室温から温度が下がるにつれて、両層の非整合性 [$3b(\text{LaS}) - 5b(\text{CrS}_2)$] が約 130K まで減少し、それ以下は一定になった。半径比に関しては置換の際、Ln が La から Nd までの $(\text{LnS})_{1.2}\text{MS}_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$) では r_{Ln} の減少につれ、 b -軸方向の非整合性の度合いが原子番号順に減少するが、Ln=Sm, Gd では増加することがわかった。 $(\text{LnS})_{1.2}\text{VS}_2$ の電気抵抗の温度変化は室温から 130K の温度域では全て半導体的な挙動を示し、活性化エネルギーは La から Nd まで b -軸の非整合性が小さくなるにつれて小さくなり、Sm, Gd においては増加した。また整合性の良い Ln=La, Ce, Pr, Nd の場合には約 20K より低温域で電気伝導が金属的な温度変化をするが、しかし整合性が悪い Sm, Gd において半導体から金属への転移は見られなかった。磁化率測定の結果から $(\text{LnS})_{1.2}\text{MS}_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$) では Ln^{3+} および M^{3+} の原子価状態であり、 $(\text{LnS})^+$ と $(\text{MS}_2)^-$ 両層は強い静電的相互作用を持つことがわかった。 VS_2 層の電気伝導性は金属的な挙動が期待されるが、 VS_2 層を上下から挟む LnS 層によって受ける b -方向の格子変調のために高温側で半導体的な電気伝導性を示す。しかし低温では両副格子の非整合性が改善され本来の金属的性質を示すと解釈された。

論文審査の結果の要旨

層状化合物 $(\text{LnS})_x\text{MS}_2$ は NaCl 型 LnS 層と CdI_2 型 MS_2 層が交互に積層した構造を持つが、各層の副格子の大きさが異なるため b 軸方向に非整合性が生じる。趙南雄君は、この化合物系において、イオン半径の異なる種々の希土類と第一遷移金属の組み合わせおよび温度変化の実験を行い、LnS および MS_2 各副格子の相対的な大きさと非整合性の関連性を明らかにするとともに、非整合の度合いが温度に依存することを見いだした。さらに、非整合性に依って電気伝導性が大きな影響を受けること、低温で半導体（高温域）－金属（低温域）転移が存在することなどを見いだした。これらの結果は非整合層状化合物の研究に寄与するところが大きく、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。