

Title	Fe <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> 結晶にインターカレートした鉄原子の秩序配列とその磁性に関する研究
Author(s)	CHIEW, YI LING
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17006">http://hdl.handle.net/10119/17006</a>
Rights	
Description	Supervisor:大島 義文, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	CHIEW, Yi Ling		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 497 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 24 日		
論文題目	A Study on Ordering of Fe Atoms in FeXTiS <sub>2</sub> Structures and Their Magnetic Properties		
論文審査委員	主査	大島 義文	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		小矢野 幹夫	同 教授
		徳光 永輔	同 教授
		大原 繁男	名古屋工業大学 教授

### 論文の内容の要旨

Two dimensional transition metal dichalcogenide (TMDC) structures have received much interest due to the emergence of unique physical or chemical properties by being intercalated with various guest atoms or molecules. Thus, extensive studies have been performed to synthesize such intercalated layered structures for various applications such as superconductors, thermal conductors and magnetic materials. Iron-intercalated titanium disulfide (Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>) structure, which is one of such materials, had been reported to show various magnetic or thermoelectric properties that varied depending on the concentration of Fe atoms in the van der Waals gaps of the TiS<sub>2</sub> host structure. So, to fully understand the physical properties of Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, it is important to first know the arrangement of Fe atoms. Experimental and theoretical calculations had been performed to identify the ordering of Fe atoms in Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> at different concentrations but no conclusive results could be obtained since some showed contradictory results. So, it is worth investigating these samples with transmission electron microscopy (TEM) since they could provide more in depth information on the local ordering of Fe atoms in the van der gaps of the host structures. In this study, we have investigated the Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> structures with various Fe concentrations systematically to clarify the arrangement of intercalated Fe atoms in the TiS<sub>2</sub> structure by transmission electron diffraction (TED) and scanning transmission electron microscopy (STEM) observation. Especially since atomic resolved STEM image is a powerful tool in identifying individual Fe atoms, it can be used to find the short range ordering of Fe atoms at low intercalation concentrations.

STEM observations of the crystals three-dimensionally revealed short-range in-plane

ordering of  $\sqrt{3} a$  and  $2a$  at  $x \leq 0.15$ , with a higher ratio of atoms with  $\sqrt{3} a$  distances.  $x = 0.20$  showed the onset of three-dimensional ordering of Fe atoms within the planes and along the  $c$ -axis, forming short-range ordering of  $2a \times 2a \times 2c$ . As more Fe atoms were intercalated, long-range ordering of  $2a \times 2a \times 2c$  at  $x = 0.25$  and  $\sqrt{3} a \times \sqrt{3} a \times 2c$  at  $x = 0.33$  were observed. The ordering of the Fe atoms could be attributed to the Fe interatomic interactions. At low Fe concentrations ( $x \leq 0.15$ ), Fe atoms would only interact with one another within the plane and thus the main interaction was repulsive forces, creating preferential atomic pairs at  $\sqrt{3} a$  distances. Whereas at higher Fe concentrations ( $x \geq 0.20$ ), there were more Fe atoms between the  $\text{TiS}_2$  layers and thus the interaction of Fe atoms between the layers would influence the atomic arrangement of Fe atoms in the layers as well, thus creating 3D superstructures.

TED analysis using Patterson method revealed some unprecedented superstructures of  $\sqrt{7} a \times \sqrt{7} a$ ,  $\sqrt{31} a \times \sqrt{31} a$  and  $\sqrt{43} a \times \sqrt{43} a$ , which is equivalent to Fe concentrations of 0.14, 0.29 and 0.26, respectively. In these superstructures, the Fe atoms were separated almost equidistant, suggesting that the Fe atoms would always try to distance themselves equally apart and thus, they did not only occupy octahedral sites as previously reported, but at tetrahedral sites as well. The occupancy of Fe atoms at tetrahedral sites was confirmed by STEM imaging which showed some darker contrasts at S site, which is also known as the tetrahedral sites.

Lastly, the magnetic measurements showed that the crystals switched from spin glass behavior at  $x \leq 0.15$  to ferromagnetic behavior at  $x \geq 0.20$ . The onset of ferromagnetic behavior at  $x = 0.20$  was a match to the onset of 3D Fe ordering at  $x = 0.20$  in the STEM observation. So, the magnetic properties displayed by these crystals could be a result of whether the crystal had 2D Fe ordering or 3D Fe ordering. The short-range in-plane ordering at low concentrations indicated smaller exchange interactions of the spins and thus led to spin glass behavior. Whereas at higher concentrations, the 3D Fe ordering meant stronger exchange interactions of the spins, which allowed the spins to align easier to the magnetic field and thus display ferromagnetic behavior.

Keywords:  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$ , superstructure, atomic ordering, electron diffraction, scanning transmission electron microscopy

#### 論文審査の結果の要旨

2次元物質の一つである遷移金属ダイカルコゲナイドは、様々な金属を層間に挿入することで物性を変調することができる。例えば、磁性原子を挿入した場合、挿入する磁性原子の

濃度を制御することによって磁性を制御できる可能性がある。しかしながら、磁性原子の秩序配列と磁性の関係は、従来の研究報告にばらつきがあった。濃度に依存する磁性原子の配列構造が詳細に調べられていないことが構造と磁性の関係を明確にできなかった理由の一つと考えられる。

本研究では、硫化チタンの 2 次元物質 (TiS<sub>2</sub>) に鉄原子を挿入した結晶 (Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>) について、鉄濃度  $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.33$  を作製し、収差補正装置の付いた走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて系統的に調べ、鉄原子の秩序配列構造の特徴を明らかにすることを目的とした。また、磁化率測定なども行うことによって、秩序配列と磁性の関係も明らかにした。

鉄を挿入した硫化チタン結晶(Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>) は、組成比に応じた各元素の量をアンブルに封入し、化学蒸気輸送法を用いて約 1 週間程度かけてゆっくりと成長させることによって得た。ほぼ単結晶と思われる六角形状の板状粒子が得られ、そのサイズは、鉄原子濃度の増加とともに大きくなる傾向を示した。この粒子を粉碎し薄くなった領域から平面 STEM 観察を行い、FIB 加工で切り出すことで 2 方向からの断面 STEM 観察を行った。さらに同時に、それぞれの観察方向で電子回折パターンも得た。観察は、JEM-2000ARM を用いて、加速電圧 120kV で行った。

平面 STEM 観察において、Fe 挿入層がわずか 1 層しかないような薄い領域で原子分解能像を得た。この像においてコントラストの違いから鉄原子の配列を直接調べることができる。その結果、低濃度の場合、鉄原子がお互いに  $\sqrt{3}a$  ( $a$  は、格子定数)や  $2a$  の短距離秩序を持つこと、そして、 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$  と濃度が増加すると共に、 $\sqrt{3}a$  秩序から  $2a$  秩序へ徐々に支配的な秩序が変化する傾向を見いだした。また、 $x=0.2$  近傍から、広範囲にわたって  $2ax2ax2c$  の秩序が形成することや、 $x=0.33$  において、広範囲にわたって  $\sqrt{3}ax\sqrt{3}ax2c$  の秩序が形成することも確認した。これらの実験事実は、低濃度の場合、層内の鉄原子相互作用のみが秩序を決める要因であるが、濃度が高くなると、層間の鉄原子相互作用も秩序を決める要因になることを示唆する。この結果は、従来報告されていたモンテカルロ法によって予想された結果とよく合っていた。

以上、本論文は、鉄を挿入した硫化チタン結晶における鉄原子濃度に依存し変化する配列構造を系統的に調べることでその特徴を明らかにしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。