

氏名・(本籍)	ふる 古	さわ 澤	しん 伸	いち 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1105	号	
学位授与年月日	平成元年	3月	24日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻			
学位論文題目	一次元超イオン導電体の光散乱による研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	後藤	武生	教授 石 亀 希 男
				助教授 末 元 徹

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 測定装置
- 第3章 ホランダイトの研究
- 第4章 β -eucryptite の研究
- 第5章 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の研究
- 第6章 結論

論文内容要旨

第1章 序論：

超イオン導電体と呼ばれる一連の物質は、イオンが電気を導く物質系で、融点よりかなり低い温度で大きなイオン伝導度を示す事が大きな特徴となっている。このイオン伝導度が、結晶内の不純物、格子欠陥、相転移、温度等に大きく影響を受ける事から、超イオン導電体は物理学を始めとする様々な学術分野で、興味を持って研究されて来た。しかしながら、超イオン導電体のイオン伝導メカニズムは未だ十分に解明されておらず、研究上の問題点になっている。

超イオン導電体に関する研究は、電気伝導度、X線構造解析等様々な方法で行われているが、巨視的な立場での研究が主流を占めており、微視的立場でのイオン拡散メカニズムの実験的研究は十分ではない。微視的立場からの研究手段として、近年、準弾性光散乱(Quasi-elastic Light Scattering : QELS) が注目されている。QELS は入射光に対する波数シフト 0 cm^{-1} にピークを持ち、レイリー散乱に重畳して観測される光散乱で、散乱体の分極率の非振動的揺動によって生ずる。超イオン導電体に於いては、イオン拡散に伴う分極率揺動がその原因となる。従って、QELS はイオン拡散のダイナミクスと直接関わって来る光散乱でありイオン拡散に関する重要な情報を得る事が出来る。超イオン導電体に於ける QELS の理論的取り扱いとしては、大別して、結晶の単位胞中に、非等価な伝導イオン・サイトが存在する場合を取り扱った Klein のモデルと、伝導イオン・ペアの生成・消滅によって分極率揺動が起こると考える Dieterich and Peschel の“ペア拡散モデル”がある。このような背景の中で、一次元超イオン導電体は、イオンの拡散メカニズムの幾何学的単純化が可能である事から実験結果の解釈や理論的研究でのモデルの設定が比較的容易であり、イオン拡散現象の研究に格好の物質系である。

本研究の目的は、QELS 法を主体とした光散乱により、一次元超イオン導電体に於けるイオン拡散現象を微視的立場から研究する。更に、イオン拡散の微視的挙動に関する知見から、超イオン導電体のイオン伝導機構に重要な役割を果たしているものの本質を明らかにすると共に、一次元超イオン導電体の研究で提唱されている各種モデルの検証を行う事である。

第2章 測定装置：

本研究では、QELS を高分解能で調べる為、圧力走査型タンデム・ファブリー・ペロー干渉計とグレーティング分光器を組合わせたものを低波数域光散乱測定装置として使用した。励起光源として Ar イオン・レーザーの 5145.36 \AA の縦単一モードの単色光を用い、QELS と重なるレイリー散乱は、 I_2 フィルターにより取り除いた。

第3章 ホランダイトの研究：

ホランダイトは、一般に $\text{A}_{2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ と言う化学組成式で表されている。A は伝導イオンであり、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Tl^+ 等が入り得る。空間群は、 C_{4h}^5 で、単位胞中に $\text{A}_{2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}$

O_{16} が一分子入っている。ホランダイトのフレームワークは TiO_6 八面体によって構築され、c 軸方向に一次元的トンネルを形成し、伝導イオンはこのトンネルの中を伝導する。本研究では、 K^+ 、 Cs^+ イオンを伝導イオンとする K-及び Cs-ホランダイトを研究対象とした。試料として、フラックス法により自作した単結晶を用いた。室温で低波数域に於ける光散乱スペクトルを測定し、イオンのホッピングによる QELS が存在する事を確認した。

次に、イオン運動に関する情報を得る為、QELS の偏光特性について調べた。その結果、対角成分が他の成分に比べて極めて強く現れる事が判った(表 1 - a)。ホランダイトの場合、伝導イオンのサイトが全て等価である為、Dieterich 等のペア-拡散モデルにより解析を行った。その結果、一次元系に適用されたペア-拡散モデルから導かれる QELS 偏光特性(表 1 - b) は実験結果を良く説明出来る事が判った。

次に観測波数を 0.05 cm^{-1} に固定して QELS 強度の温度依存性を測定した。実験結果を、図 1 - a, b に示す。これらの結果から QELS 強度の温度依存性が伝導イオン種に大きく依存する事が判る。QELS 偏光特性がペア-拡散モデルによって良く説明された事から、このモデルにより QELS 強度の温度依存性の計算を行った。その結果、単一のホッピング・レートでは実験結果を説明出来ない事が判った。この事は、ホッピング・レートに分布が存在する事を示している。そこで活性化エネルギーに分布を導入し QELS 強度の温度依存性について計算を行った。 β -アルミナや安定化ジルコニア等では活性化エネルギーにガウス分布を導入する事によって QELS や NMR の実験結果が良く説明されている。しかしながらホランダイト結晶の場合、ガウス分布によっては実験結果を説明する事は出来なかった。そこで、活性化エネルギーに対し低エネルギー側と高エネルギー側で分布の幅の異なるガウシアンを張り付けた分布(非対称ガウス分布)を導入し計算を行った。ここで分布の幅はパラメータとして扱い、実験結果を良く説明する様に選んだ。その結果、低エネルギー側に重みを持った分布に対して実線で示す様に実験結果を良く説明出来る事が判った(図 1 - a, b)。

第 4 章 β -eucryptite の研究：

β -eucryptite の化学組成式は $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ で、高温水晶型の結晶構造をした Li^+ イオンの導電体である。空間群は、 430°C 以下で D_6^5 、 430°C 以上で D_6^4 である。 β -eucryptite は、c 軸方向にクォルツ・チャンネルと呼ばれる一次元的トンネルを有し、 Li^+ イオンはこのチャンネル内をホッピングする。 Li^+ イオン・サイトは交互に非等価なサイトになっており、この点でホランダイトと大きく異なっている。この β -eucryptite の単結晶をフラックス法により自作し、低波数域で光散乱スペクトルを 500K で測定した結果、イオン・ホッピングによる QELS の存在する事を見出した。更に、観測波数を固定して QELS 強度の温度依存性を幾つかの波数で測定した結果、図 2 に示す様に、観測周波数が高くなるに従い、ピーク温度が高温側にシフトして行く事が判った。ピーク温度と観測周波数との関係から、活性化エネルギーとして 0.45 eV が得られた。この値を用いて QELS 強度の温度依存性を Klein のモデルとペア-拡散モデルの両方で

解析し、比較を行った。その結果、どちらのモデルでも単一のホッピング・レートでは説明出来ず、ホッピング・レートに分布が存在する事が示唆された。そこで、ホランダイトの場合と同様、活性化エネルギーに非対称ガウス分布を導入して計算を行った所、Klein のモデルでは、図 2 の実線の様に良く実験結果を説明する事が判ったが、ペアー拡散モデルでは実験結果を説明出来ない事が判った。

現在迄、ホランダイトや他の超イオン導電体の QELS 強度は伝導イオンの分極率の自乗にほぼ比例している事から、QELS が伝導イオンの分極率揺動に依って生ずるとして理解されて来た。しかし、実験で得られた β -eucryptite の QELS 強度は、この立場で期待される値の $10^3 \sim 10^4$ 倍と極めて大きく、 Li^+ イオンの分極率揺動に QELS の起源を求める限り説明出来ない。そこで、 Li^+ イオンのホッピングに伴い結晶格子が局所的な格子緩和をおこし、QELS の原因となる分極率揺動を引き起こすと考えた(局所格子緩和モデル)。 β -eucryptite の QELS に対しこのモデルを適用すると、QELS 偏光特性は、表 2 - b の様になる。一方、実験で得られた QELS 偏光特性は、表 2 - a の様に与えられ、このモデルによる QELS 偏光特性と極めて良い一致を示す事が判った。

第 5 章 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の研究 :

$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、ラムスデライト (γ - MnO_2) 型構造をした Li^+ イオンの導電体であり、空間群は D_{2h}^{16} である。フレームワークはホランダイトと同様の TiO_6 8 面体で構築され、c 軸方向に一次元的トンネルを持っているが、この物質のイオン伝導の異方性はホランダイトや β -eucryptite より小さく、準一次元的イオン伝導を示す事が知られている。この物質はトンネル内をイオンがホッピングする際、c 軸に平行に移動しない点で β -eucryptite やホランダイトと大きく異なっている。この $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の単結晶を自作し、室温で低波数域光散乱スペクトルを測定した結果、イオン・ホッピングによる QELS の存在する事を見出した。更に、QELS 強度の温度依存性を幾つかの固定波数で測定し、活性化エネルギーとして 0.14 eV を得た。この様にして得られた活性化エネルギー及び試行周波数を使って QELS 強度の温度依存性を二つのモデルに対し計算した結果、単一のホッピング・レートでは実験結果を説明する事が出来なかった。そこで、ホランダイトや β -eucryptite と同様非対称ガウス分布を活性化エネルギーに導入し計算を行った結果、Klein のモデルで実験結果を良く再現出来る事が判った (図 3)。更に、QELS 強度が他の超イオン導電体と同程度である事から、 β -eucryptite で導入した局所格子緩和モデルによる偏光特性の検討を試みた。このモデルによる QELS 偏光特性は、表 3 - b の様になる。これと実験で得られた QELS 偏光特性 (表 3 - a) を比較した結果、このモデルで実験結果を説明出来る事が判った。

第 6 章 結 論 :

1. ホランダイト、 β -eucryptite、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の単結晶を自作し、これらの物質について伝導イオ

ンのホッピングによる QELS 現象が存在する事を見出した。

2. 観測周波数を固定した QELS 強度の温度依存性の測定から、一次元超イオン導電体の伝導イオンの活性化エネルギーに共通して分布が存在し、低エネルギー側に重みのある“非対称”なガウス分布で統一的に説明出来る事が判った。この様に一次元超イオン導電体の活性化エネルギーの分布はガウス分布の様に単純な分布ではなく、より複雑な分布である事が明らかになった。
3. β -eucryptite, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の QELS 偏光特性から、これらの物質で伝導イオンのホッピングに伴った局所的格子緩和が起こっている事を明らかにした。

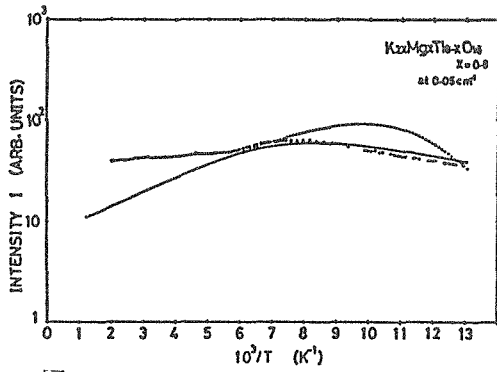


图1-a

61	2	4	A
2	61	4	A
4	4	100	B

表1-a

表1-b

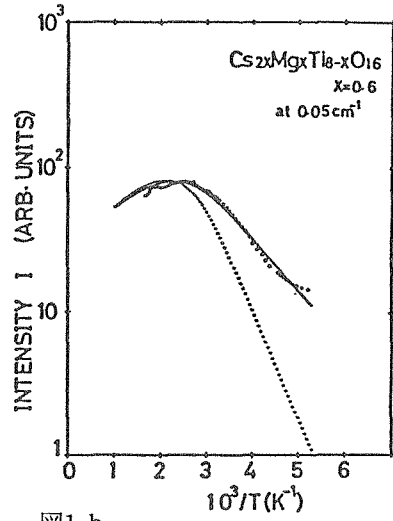


图1-b

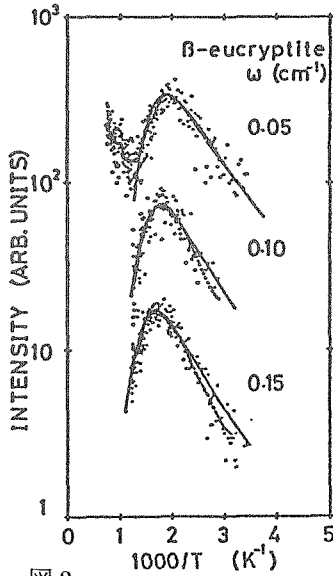


图2

74	21	8	A	D
21	74	8	D	B
8	8	100		C

表2-a

表2-b

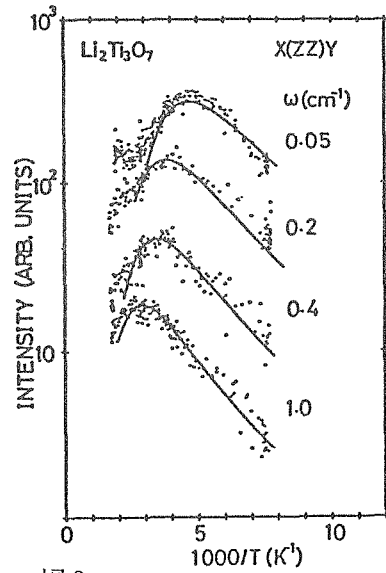


图3

100	35	24	A	D	E
35	46	20	D	B	F
24	20	71	E	F	C

表3-a

表3-b

論文審査の結果の要旨

本論文は一次元超イオン導電体であるホランダイト、 β -eucryptite, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の3種結晶における伝導イオンの拡散機構を、主として準弾性光散乱の手法を用いて系統的に研究することによって、微視的に解明し、一次元超イオン導電体機構の各種モデルの検証を行うことを目的としている。

上記三種結晶を高温フラックス法で育成し、それらの準弾性光散乱 (QELS) スペクトルの温度依存や偏光特性を、圧力走査型タンデム、ファブリー・ペロー干渉計とグレーティング分光器を組合わせた高度な低波数域光散乱測定装置を製作、使用して観測した。

その結果、ホランダイトでは一次元系に適用されたペア拡散モデルによりイオン伝導機構が良く説明できることが分かった。更に、QELS 強度が K^+ を伝導イオンとするホランダイトでは 125 K で最大となり、 Cs^+ -ホランダイトでは 420 K で最大となることを見出され、伝導イオン種によってホッピング・レートが著しく異なることを明らかにした。又、QELS 強度の温度依存性から活性化エネルギーが低エネルギーにすそをひく非対称ガウス型分布をしていることを見出した。

β -eucryptite は Li^+ イオンが伝導イオンとなる一次元導電体であるが、QELS スペクトルの偏光特性から電気変極率のゆらぎが Li^+ イオン単独の偏極によるのではなく Li^+ イオンによってフレームワークを構成する酸素イオンが局所的に緩和を起こしたために生じたものであることを明らかにした。更に、QELS 強度の最大となる温度の Stokes Shift 依存性から Li^+ 伝導イオンの活性化エネルギーが 0.45 eV と求められるが、実際にはそのエネルギーに非対称ガウス型の分布を仮定する必要があることを見出した。伝導機構としてはホランダイトとは異なり、Klein が提唱した単独イオンのホッピングモデルが妥当であることを実験的に裏づけた。

$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は β -eucryptite と同じ Li^+ イオンを伝導イオンとした超イオン導電体であるが、一部三次元的なイオンの動きもあり、擬一次元超イオン導電体といわれている。この結晶でも QELS 強度の温度依存性をいくつかの波数で測定し、Klein のモデルが適用できること、活性化エネルギーが 0.14 eV と求まるが、実際にはエネルギーの分布を仮定する必要があることを見出した。又、 Li^+ イオンのホッピングに伴った局所的格子緩和が分極率揺動を起こすことを明らかにした。

以上の系統的研究を通して、一次元超イオン導電体の伝導機構の微視的機構に関する多くの新しい知見が得られた。このことは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって古澤伸一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。