【163】

氏　名（本　籍）	小島（こじま）　彬（あきら）（滋賀県）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	博　乙　第　512　号
学位授与年月日	平成元年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	**固体電解質 Ag_3SI の単結晶育成と電気的特性の動的スケーリングによる物性研究**
主　査	筑波大学教授　理学博士　星　埜　禎　男
副　査	筑波大学教授　理学博士　作　道　恒太郎
副　査	筑波大学教授　理学博士　鈴　木　哲　郎
副　査	筑波大学助教授　理学博士　大　政　正　明

論　文　の　要　旨

本論文は，著者が行なった固体電解質 Ag_3SI の大きな単結晶育成と，超音波及び電気的性質の測定とそれらの解析についての研究をまとめたものである。

Ag_3SI には，α，β，γ 3相があることが知られている。419K 以上の高温 α 相は陰イオンの無秩序配列のもとで α－AgI 型構造を示すが，この相は急冷により低温でも準安定に存在し得る。室温 β 相は陰イオンの規則構造と銀イオンの無秩序配列の逆ペロウスカイト型構造，157K 以下の γ 相は三斜晶系の秩序構造をもつ。この物質の研究により，超イオン導電体としての原形といわれる α－AgI 型構造物性さらには固体電解質の工業利用の基礎研究の発展に多大の寄与が期待されるが，大きな単結晶が得難かったために，研究が立ち遅れていた。

Ag_3SI の結晶成長はブリッジマン法で行なわれるが，通常の方法では大きな結晶に成長せず，2～3㎜直径の結晶が，縦に伸びて入り組んだ，lineage となってしまうので，著者は特殊な石英アンプルを設計して，これに補助ヒーター，ヒートシンクを取付けるなどの新しい工夫をし，電気炉内の温度分布，結晶成長速度を種々変化させて研究した結果，直径1㎝，長さ2㎝以上の大きな良質の単結晶の育成に成功した。この結晶の評価は，X 線，中性子回折で行い，モザイクネスは全体にわたって30分以下であることが判った。

固体電解質の超音波による研究は，格子振動を介して直接的にイオンの動的性質を調べられるので有効な研究方法の一つであり，相転移の研究にも重要である。超音波による音速測定は，吸収係数が動イオンの存在のために大きく，これに相転移による異常が重なって15～20dB/㎝と極めて大き

い。そのためパルスエコーを重ねる従来の方法では測定出来ないので，著者は新しい精度高い音速測定方法を開発した上で研究をおこなった。測定は10～50MH_Zの縦波，10～15MH_Zの横波の音速について，β，γ相を通じて行い，その結果をHuberman-Martinの擬スピン理論を用いて解析し，音速，弾性定数の外，動イオンとフォノンとの結合定数，活性化エネルギー，アテンプト周波数を求め，さらに転移点近傍での複雑な異常からBundeの理論で指摘されているソフトニングはAg_3SIでは余り強くなく，動イオンとフォノンの相互作用は弱いことなどが判った。

Ag_3SIの電気的性質については，これまで直流電気伝導度および単一周波数による測定がなされていたが著者は育成された単結晶を用いて，5～13MH_Zの広い周波数領域にわたって，高精度で電気伝導度の温度変化を詳しく測定した。測定はインピーダンスアナライザーで四端子法によりおこなったが，ブロッキング現象を少なくするように試料両端に十分厚い銀蒸着をし，3相の温度領域にわたり測定すると共に，急冷により得られる準安定α相についても広い温度範囲で測定を行なった。測定はアドミッタンスの形で求め，その結果をここでは特に抵抗率の周波数分散の形で表して整理した。これからブロッキングのない時の直流抵抗率をも求め，アレニウスプロットを描くことができた。これをもとに，電気抵抗の周波数分散曲線につき，縦軸と横軸をスケールし直して，一つのマスター曲線にまとめることが出来た。すなわち，このような動的スケーリングが出来ることは，動イオンの運動が，ある時間領域で抵抗に比例した特定の一つの温度に依存した時間で表されることを意味している。低周波では，マスター曲線からのずれが見られるが，これはブロッキングなどの別の特徴的な時間を有する現象が存在することを示している。このようなスケーリングによる抵抗の実部と虚部についてのマスター曲線の形状とアレニウスプロットから，種々の物理量や低周波および高周波極限での指数を求めることが出来たので，これらの結果をもとに，動イオンの振る舞いについて，この物質の相転移の性質と関連した多くの知見が得られ，それらについて詳細な議論がなされている。

審　査　の　要　旨

超イオン導電体とも呼ばれる固体電解質Ag_3SIの物性研究は，他の物質に比べてあまり行われていなかったが，著者は大きく単結晶の育成に成功したため，これを用いての測定により，この物質の研究が大きく進展したことは注目に値する。超音波の測定においても著者は独自の工夫をして開発した方法によりこの物質の相転移に伴う音速の変化を研究し，その結果を見事に説明しているが，電気的性質の研究では，特に大きな単結晶ならではの測定結果を得，詳細な解析が可能となった。この解析において，電気抵抗の温度変化をスケールすることに成功し，本物質の各相での活性化エネルギーその他の物理量を導出して，物性論的考察をしているが，これにより基礎・応用の両面から注目されている超イオン導電体の研究について新しい知見が与えられており，今後のこの分野の研究の発展に大きな貢献をした。育成された単結晶が他の研究者にも提供されて，中性子散乱測定が行われるなど波及効果も大きいといえる。

よって，著者は工学博士の学位を受けるに十分の資格を有するものと認める。