

融解 KOH : Cu を拡散させたとき、図中 (b) の pit が多くみえる。このことから、(b) の pit の形成の原因の一つは、不純物であるということが明確になった。また、Ca を拡散させた場合でも、不純物拡散領域とそれ以外の所で background に変化がみられた。

③ 塑性変形にした試料の場合

AB etchant: fresh dislocation を示すことができない。その後アニールして aged dislocation にすると AB etchant で表現できる。

融解 KOH : fresh, aged dislocation 両方示すことができる。しかし、その大きさは異なる。また、screw dislocation では極性のちがいにより、2種類の転位があるが、それによる pit には、その大きさにちがいのあったことがわかった。

また AB etchant の A 液と B 液の割合を変えて etching した場合、いろいろな etch 図形がつかえるが、それらが何に対し対応するのかは確定できなかった。今後のテーマである。

35. 一次元超イオン伝導体 Hollandite の 低波数域光散乱による研究

古 沢 伸 一

1. 目的:

超イオン伝導体は、その高いイオン伝導度を利用した多方面での応用が期待されるため、その基礎物性についての研究が近年勢力的に行なわれている。本研究では伝導イオンが一次元的にのみ動き得る Hollandite 結晶を対象とし、低波数域光散乱の実験からイオン伝導の機構に関する知見を得る事を目的とした。Hollandite 結晶の構造は、 C_{4h}^5 の空間群に属し、組成は $A_{2x}Mg_xTi_{8-x}$ ($A=Cs, K$) の形をしており、 c 軸に平行に並んだトンネル内をアルカリイオンが一次元的に伝導する。

2. 試料及び実験装置:

試料は科研の大型太陽炉で熔融により合成した Hollandite 粉末を原料とし、Flux 法で成長させた単結晶である。構造の同定は、粉末 X 線回折により行い、結晶面は振動写真及びラウエパターンから決定した。 x の値は分析電顕により $x = 0.8$ (K-Hollandite), $x = 0.6$ (Cs-Hollandite) と決定した。Brillouin 散乱の解析に必要な屈折率は、頂角 30° のプリズム状に研磨

した結晶と 5145 Å の単色光を用い最小偏角から決定した。低波数域光散乱 (Hollandite 散乱及び準弾性光散乱) の測定は、圧力走査型タンデム・ファブリーペロー干渉計と P 250 グレーティング分光器を組み合わせて行ない、弾性散乱光は I₂Cell を併用することにより取り除いた。

3. Brillouin 散乱:

常温において K-Hollandite の偏光 Brillouin スペクトルを測定し対称性における選択則を用いて得られた Brillouin ピークの同定を行い、TA (1), TA (2), LA 音響フォノンの音速を決定した。弾性定数 C₄₄ は、TA (1) モードの音速から決定した。他の弾性定数が微小の為、全てを決定するだけの測定が出来なかった。

4. 準弾性光散乱 (QELS):

準弾性光散乱が生ずる原因としては、結晶中のイオンの hopping や熱伝導過程におけるゆらぎ等が考えられているが、熱的ゆらぎによって生ずる QELS はスペクトルの半値巾に波数依存性があることが知られている。そこで常温における QELS スペクトルを種々の散乱角度で測定した。I₂Cell による吸収補正を行った後、スペクトルの半値巾を比較したところ、散乱角度による変化はほとんどない事が判った。従って本実験で観測される QELS は、イオン hopping と矛盾なく説明される事が判った。更に波数シフト 0.05 cm⁻¹ における QELS 強度の温度依存性を Cs-Hollandite, K-Hollandite について液体 N₂-900 K までの温度領域で調べた。その結果 Cs Hollandite においては約 450 K において QELS 強度が最大となり、高温になると急激に低温側ではゆるやかに減少することが明らかになった。又 K-Hollandite でははっきりしたピークは観測されなかったが、180 K 付近で QELS 強度は最大となり、高温側と低温側でゆるやかに QELS 強度の減少が見られた。イオン hopping の活性化エネルギーに分布があると仮定し Dieterich の理論を用いて QELS の温度依存性の parameter fitting を試みた。その結果電気伝導度の測定で得られる parameter を用いると、K-Hollandite については QELS の温度依存性が良く再現出来る事が判った。しかしながら Cs-Hollandite の場合は、600 K 以下の温度領域では QELS の温度依存性が或る程度再現出来る事が判ったが、600 K 以上の温度では大きく違いが生ずる事が判った。解析の結果得られた活性化エネルギーの分布は伝導イオン間の相互作用により、frame work の作る potential minima より伝導イオンが shift する様な伝導イオンの集団励起の存在を反映しているものと考えられる。

5. まとめ

Hollandite 結晶の屈折率及び弾性定数 (C₄₄) を決定した。更に Hollandite 結晶で観測される QELS はイオン hopping に起因することを明らかにし、又 QELS の温度依存性から、イオン hopping の活性化エネルギーの分布に関する情報を得た。