

会場 E

領域 6, 5, 7

E-1 Graphite の磁気抵抗 2

九大院理^A, 九大高推セ^B 小倉俊助^A, 小久保伸人^B, 山田和正^A, 篠崎文重^A

グラファイトは、炭素からなる亀の甲状の層状物質で面内は共有結合、層間は弱いファンデルワールス力で結合している。そのため層状にへき開でき、最近ではグラファイトの一原子層であるグラフェンや他に同素体であるカーボンナノチューブの研究も盛んにされている。今回われわれは、PAN系カーボンファイバー(以下 CF) といわれる炭素繊維の電気特性について報告する。典型的な抵抗の磁場依存性のデータを図1に示す。低磁場では、磁場の二乗、高磁場では磁場の平方根となるように負の磁気抵抗をしめしておりこれは3次元系における電子局在の振る舞いである。しかし、低温、高磁場で磁場の平方根からはずれ負の磁気抵抗が弱められている現象を観測した。同様の現象がカーボンナノチューブの集合体で報告されており、原因として「強局在もしくは電子間相互

作用の二つの異なる寄与が加わる」という見解がある。CFについても同様の議論が可能であると考えその点について詳しく述べたい。時間があれば磁気抵抗の角度依存性も報告したい。

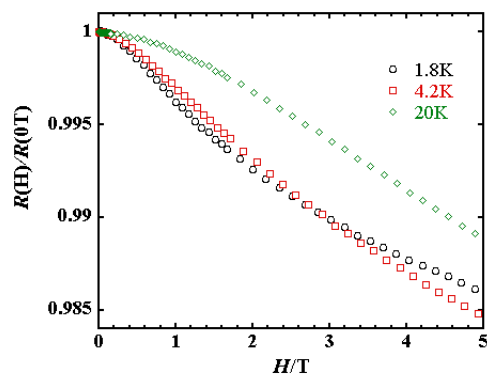


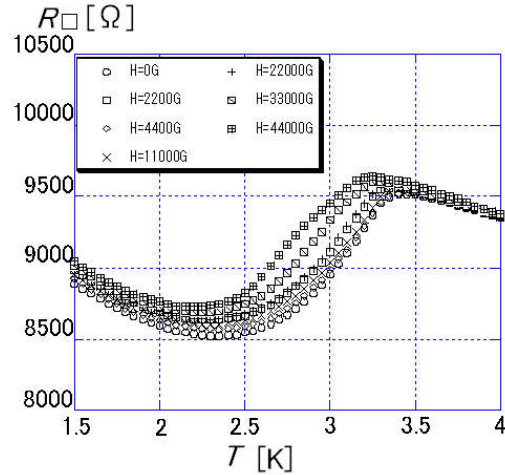
図1 carbonfiberの磁気抵抗

E-2 In · Sb/Mo 膜の伝導特性

九大院理^A, 九大高推セ^B 小早川優介^A, 小久保伸人^B, 山田和正^A, 篠崎文重^A

我々は超伝導・半金属の混合からなる微粒子超伝導系の「超伝導(S)-絶縁体(I)転移」と膜構造との関係を明らかにする目的で実験を行っている。試料は高真空中でMBE装置を用いて作製した。均質膜を得るために under-layer として Mo を 15 蒸着後、In と Sb の蒸着速度を異なる値に設定し、In のモル比 p_m の異なる混合膜を作製した。In, Sb の total 膜厚は 200 に保った。これまでの実験から、S-I 転移は p_m が約 0.5 近傍で起き、そこでの面抵抗は量子面抵抗 $R_q = 6.45k /$ に近いことを示してきた。今回はこの近傍の絶縁体側を詳細に調べた。その結果、 $0 < p_m < 0.3, 0.6 < p_m < 1$ では比較的スムーズな面抵抗の p_m 依存性を示すのに対して、 $0.3 < p_m < 0.6$ では面抵抗値が大きく変動することがわかった。さらに $R = 6.5k /$ では観測されなかったリエントラント現象が確認された。一例を図に示す。この膜は $p_m = 0.54$ の膜であり、磁場と

もに抵抗は上昇し、正の磁気抵抗を示した。一方 $p_m = 0.38, 0.49$ では負の磁気抵抗を示した。講演では詳しく磁場依存性を示す予定である。



E-3 磁束格子フローの格子方位と交流駆動

九大高推セ^A, 九大院理^B, Leiden Univ.^C 小久保伸人^A, 篠崎文重^B, P. H. Kes^C

第二種超伝導体の磁束量子は、通常三角格子を組み、その格子方位は超伝導体を構成する母体原子配列の対称性や超伝導秩序パラメータの異方性など微視的な環境で決まることが知られている [1]。これに対し、電流駆動されたフロー状態では、微視的環境から受ける影響が有効的に減少するため、どのような格子方位を持つのか大変興味深い。磁束格子が自発的に回転する可能性 [2] や試料の形状などの幾何学的要因により決定される可能性 [3] が理論・シミュレーションで提案されている。我々は、等方的で均質に乱れたアモルファス MoGe 超伝導膜を用いて、この問題に取り組んでいる。最近、磁束格子運動の周期性を捉えるモードロック共鳴法により、磁束フロー状態の格子方位が分かることを実験的に提案し、以下に示す興味深い結果を得た。1. 磁束格子フローの格子方位は、運動方向に揃う場合だけでなく、運動方向に直交する垂直な場合も存在する。2. さらに格子方位に関する温度・磁場相図を作成したところ、垂直な格子方位のフロー状態は、広い温度・磁場領域に渡って現れ、低・高磁場において平行な格子フロー状態へ移り変わる（回転する）ことが分かった。モードロック共鳴実験では、直流駆動に交流駆動を上乘せするため、交流駆動が与える影響を明らかにする必要がある。今回、交流電流を非常に小さく抑えながら共鳴現象を捉えられる RF インピーダンス法で調べた。その結果、交流駆動の大きさにより格子方位が回転する新しい現象を見出したので報告する。

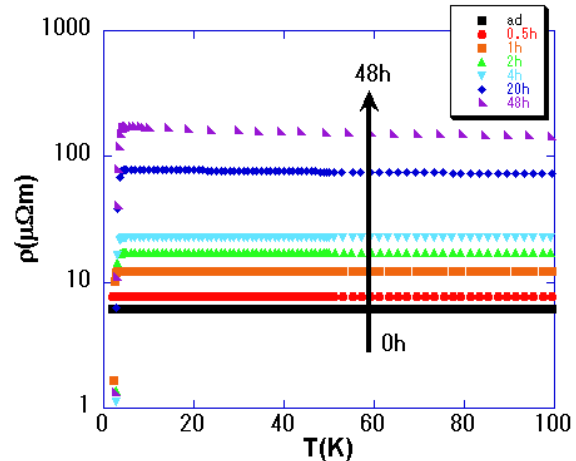
[1] H. F. Hess, R. B. Robinson, J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. 64, 2711(1990). [2] A. Schmid and W. Hauger, J. Low Temp. Phys. 11, 667 (1973). [3] D. W. Braun, et. al, Phys. Rev. Lett. 76, 831(1996); I. Aranson and V. Vinokur, Phys. Rev. B 57, 3073 (1998); D. Li, A. M. Malkin, and B. Rosenstein, Phys. Rev. B70, 214529 (2004).

E-4 (In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x 膜の熱処理効果と輸送特性

九州大学^A, NIMS^B, 出光興産(株)先端技術研究所^C 山口高史^A, 高田聡^A, 小倉俊助^A, 小久保伸人^A, 山田和正^A, 篠崎文重^A, 牧瀬圭正^B, 寺井恒太^C, 筈井重和^C, 矢野公規^C, 中村浩昭^C

InO をベースとした透明導電膜は近年盛んに研究されており、その中でも亜鉛をドーブした (In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x はアモルファスで低抵抗を得られ、平滑性、加工性に優れるなど多くの利点を持つ。また、成膜後熱処理することで伝導度や結晶構造を制御することができる。今回我々は x が 0.01 程の低濃度で熱処理効果が輸送特性に与える影響について調べるための実験を行った。成膜は DC スパッタを用いて行った。膜厚は 350nm で成膜時の膜はアモルファスである。これをアニール温度、アニール時間を変えて結晶化させ、得られた膜の抵抗、ホール測定から温度 2K-300K での抵抗率、キャリア数、移動度の解析を行った。図は $x=0.01$ の膜に対し、大気中 200 で熱処理した時の抵抗の温度依存性を示しています。(In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x 膜では大気中で熱処理すると大気中の酸素が

膜の酸素空孔を潰しキャリアを減少させることで抵抗率が上がることが知られており、図の結果を説明できる。講演では x 、アニール温度を変えて同様の測定を行った結果をキャリア数、移動度などのデータと併せて詳しく報告する。



E-5 (In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x 膜の超伝導特性

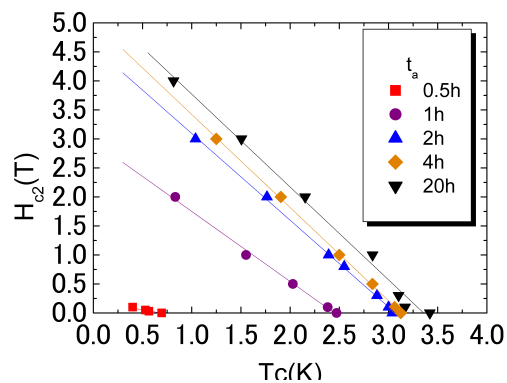
九大院理^A, NIMS^B, 出光興産(株)先端技術研究所^C 高田聡^A, 山口高史^A, 小倉俊助^A, 小久保伸人^A, 山田和正^A, 篠崎文重^A, 牧瀬圭正^B, 寺井恒太^C, 筈井重和^C, 矢野公規^C, 中村浩昭^C

熱処理された多結晶 ITO 二次元膜では既に超伝導の報告があるが、キャリア数については $n \approx 5 \times 10^{27}/m^3$ である。今回対象とした (In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x 膜は $n \approx 10^{25} \sim 10^{26}/m^3$ と圧倒的に小さい。as-grown amorphous (In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x 膜を post annealing し多結晶化した試料の超伝導特性から、超伝導性と構造、キャリア数等の関係を調べた。

試料は超伝導マグネットを用いて一定磁場を印加し、He₃ をロータリーポンプでポンピングし、温度を 0.5K まで下げた。

実験結果として、図に ZnO の重量比が $x=0.01$ の膜を大気中 200 でアニール時間 t_a を変え、熱処理した後部臨界磁場の温度依存性を示す。他に、以下の特徴をもつことを

確認した。1) 超伝導発現には ZnO の濃度に制限がある。2) 満足すべき熱処理条件は温度、時間共に狭い。3) コヒーレンス長は $\xi(0) \approx 10nm$ 程度で典型的な第二種超伝導体である。



E-6 アルカリ金属における原子拡散：非調和項の効果

熊本大学大学院自然科学研究科^A 犬童貴樹^A, 安仁屋勝^A

固体や液体中における原子拡散は、数十年にわたって研究されてきた。理論的には、拡散係数は時空相関関数の一種である速度自己相関関数 (Velocity autocorrelation function : VACF) から求められる。VACF は次式で定義される

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle v^2(0) \rangle}. \quad (1)$$

ここで、 N は粒子数、 $v_i(t)$ は時刻 t における粒子の速度である。

原子拡散に対する解析的モデルとしては Zwanzig や Tankeshwar らが提唱したモデルがある [1,2]。最近、我々は非調和性の効果を取り入れた場合、速度自己相関関数は、次式のように拡張できることを示した。

$$C(t) = \frac{\beta^2 \cos(\omega_0 t) - \omega_1 \beta t \sin(\omega_0 t)}{\omega_1^2 t^2 + \beta^2} \operatorname{sech}(t/\tau). \quad (2)$$

ここで、 $\beta = 1/K_B T$ であり、 ω_0, ω_1 はそれぞれ調和振動、非調和振動を表す。今回は、このモデルを液体アルカリ金属に適用し、数値計算及び実験で得られた結果と比較する。

References

- [1] R.Zwanzig: J.Chem.Phys. **79** (1983) 4507.
- [2] K.Tankeshwar, M.P.Tosi: J.Phys.:Cond.Matt. **3** (1991) 7511.

E-7 イオン導電体の熱膨張とイオン拡散の活性化エネルギー

熊大院自然科^A 谷口祥^A, 安仁屋勝^A

固体における熱膨張の主な原因は格子振動の非調和性にあり、膨張率の大きさは原子間ポテンシャルに依存する [1]。本研究では、原子間ポテンシャルの形状と密接に関連している物質の熱膨張と、イオン伝導の活性化エネルギーの関係について議論する。

多くの物質における物性値の相関から、活性化エネルギー E_a に対して次式を得た。

$$E_a = \eta E_{\text{coh}} \left(1 - \xi \frac{\epsilon_0}{D} \right)$$

ここで、 E_{coh} は凝集エネルギー、 ϵ_0 はエネルギー単位、 η, ξ は係数である。 D は原子間ポテンシャルの深さである。得られた関係式を用いると、イオン伝導度は

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{\eta E_{\text{coh}}}{k_B T} + \frac{2\eta E_{\text{coh}} r_0 \xi \epsilon_0}{3k_B^2 T b g(x_D)} \beta$$

と書ける。ここで、 r_0 はポテンシャルが最小となる距離、 b はポテンシャルの幅、 $g(x_D)$ はデバイ関数である。実験結果はこの関係式に従う。

[1] A.R.Ruffa: J.Mater.Sci. 15 (1980) 2258.

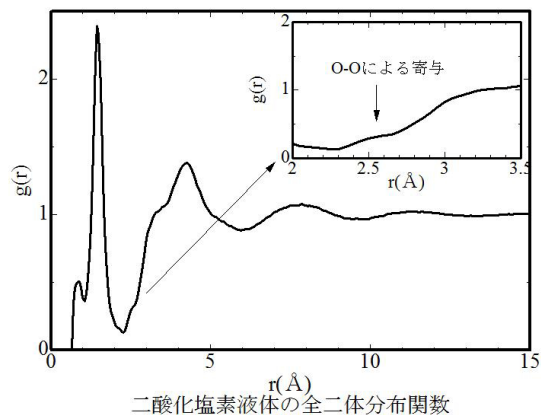
E-8 二酸化塩素分子性液体の分子間相関

九大院理^A, 大幸薬品(株)^B, 高輝度光科学研究センター^C 島倉宏典^A, 緒方規男^B, 川北至信^A, 尾原幸治^{A,C}, 小原真司^C, 武田信一^A

二酸化塩素はフリーラジカルとして知られており、その強力な酸化作用により抗微生物活性をもつ。融点、沸点はそれぞれ-59、11度。二酸化塩素分子の構造は、電子線回折により Cl-O 間距離が 1.49 ± 0.14 、結合角 116.5 ± 2.5 ° であると報告されている [1]。また、固体 (-150) では、二酸化塩素分子の p 軌道の重なりにより二量体を形成するということが報告されている [2]。実験は SPring-8 の高エネルギー X 線 (BL04B2) を用いて行った。右図に得られた二酸化塩素の全二体分布関数 (223K) を示す。3.3 付近のショルダーと、4 付近のピークはどちらも Cl-Cl 間距離をあらわしている。この Cl 間距離があらわしている分子間相関を、Reverse Monte Carlo(RMC) 構造モデリング法を用いて調べた。講演では、

RMC 法を用いた解析結果について議論する。

[1] J. D. Dunitz and K. Hedberg. J. Am. Chem. Soc. 72 3108 (1950) [2] A. Rehr and M. Jansen. Inorg. Chem. 31, 4740 (1992)



E-9 AgI - AgPO₃ ガラスの交流イオン伝導：対数加成分による解析

熊大院自然科^A Ndeugueu Jean Leopold^A, 安仁屋勝^A

Many materials that exhibit the power law dispersion in the ac conductivity consist of phases with different conductivity. According to the logarithmic mixing rule, the measurable bulk ac conductivity σ_{meas} can be written as [1,2]

$$\sigma_{meas} = (\omega\epsilon\epsilon_0)^\alpha (\sigma_c)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2) + \sigma(0), \quad (1)$$

where σ_c and ϵ are the conductivity and relative permittivity of the conductive and dielectric phases, respectively. ϵ_0 is the permittivity of free space, $\sigma(0)$ is the dc conductivity, and α is the fractional volume of the material occupied by the dielectric phase. Almond and Bowen have suggested σ_c to be 20 times the dc conductivity $\sigma(0)$, and the result obtained ($\alpha=0.78$) for water-ferroelectric ceramic lead zirconate titanate were found to be in an excellent agreement with measurements [1]. Based on this finding, we have verified the applicability of the logarithmic mixing rule with $(\text{AgI})_{0.4}(\text{AgPO}_3)_{0.6}$ glass. A good agreement with experimental data is found if we take $\sigma_c \approx \sigma(0)$. This agreement reconfirms the idea that the power law dispersion found in the electrical response of materials can be satisfactorily explained by using the logarithmic mixing rule.

[1] D.P.Almond and C.R.Bowen, Phys.Rev.Lett. 92 (2004) 157601.

[2] J.C.Dyre and T.B.Schrøder, Rev.Mod.Phys. 72 (2000) 873.

E-10 拡散力モデルによる物質の融点

熊本大学大学院自然科学研究科^A 貞国治人^A, 安仁屋勝^A

物質の融点を精度よく求めることは一般的に難しい。近年、エントロピーから求められる拡散力 (diffusional force) を用いて融点を求める試みがなされている [1,2]。このモデルによると、融点は

$$T_m = \frac{1}{6r_m^2 \alpha K_T} \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_{r=r_m}$$

で与えられる。ここで、 r_m は融点での原子間距離、 α は熱膨張率、 K_T は体積弾性率、 ϕ は原子間ポテンシャルである。このモデルをアルカリハライドに適用した場合、実験値との差およそ 5% の範囲でその値が求められる。

今回の発表では、このモデルが他の物質系でも使えるかどうかについて検討した結果について報告する。Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Pt に関しては、実験値との差が 0~40% の精度で融点を見積もることができた。このモデルの限界についても議論する予定である。

References

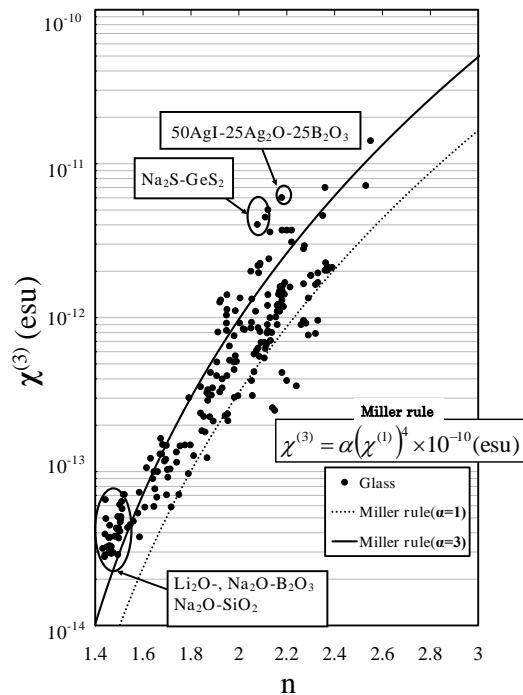
- [1] L. Bosi, Phys. Status Solidi A 101 (1987) K111.
- [2] K. S. Singh, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 1935.

E-11 超イオン導電体の非線形光学定数に対するモデル

熊大院自然科学^A 池田祥典^A, 安仁屋勝^A

前回の発表では、一次 $\chi^{(1)}$ と三次 $\chi^{(3)}$ の電気感受率を関連付ける Miller rule [1] を使い、大半のガラスは $1 \leq \alpha \leq 3$ の値をとるが、高いイオン伝導性を示す AgI - Ag₂O - B₂O₃ 系や Na₂S - GeS₂ 系ガラスは上の α の値から大きく逸脱することを示した。今回の発表では、単純な非調和振動子モデル [2] から導出される 3 次の感受率の式を使い、超イオン導電体に対する非線形電気感受率の特徴を取り出すことを試みる。それによると Miller 係数 α の増大にはポテンシャルの 4 階微分の増大が寄与している。このことは、イオン移動には大きい電子分極が伴い、ポテンシャルの非調和項も増大するという描像と矛盾しない [3]。

- [1] C.C.Wang: Phy.Rev.B 2 (1970) 2045.
- [2] F.Bassani, V.Lucarini: Nuovo Cimento D 20 (1998) 1117.
- [3] M.Aniya: Solid State Ionics 70 - 71 (1994) 673.

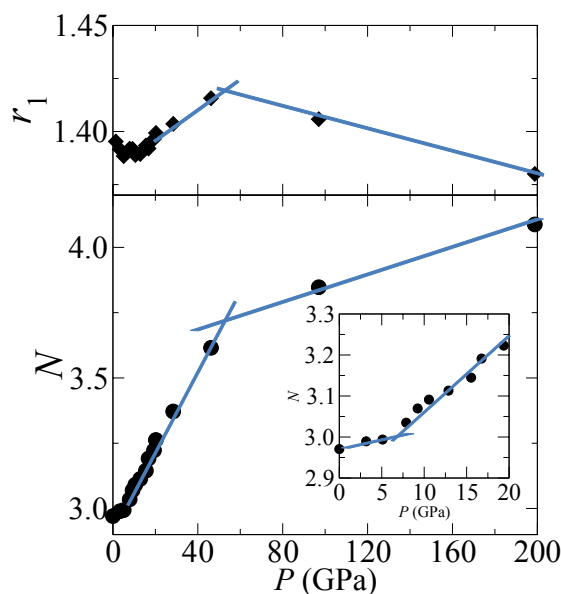


E-12 第一原理分子動力学法による液体 B_2O_3 の圧力誘起構造変化

熊大院自然^A 大村訓史^A, 下條冬樹^A, 安仁屋勝^A

結晶 B_2O_3 は、約 2~4 GPa で *trigonal* 相から *orthorhombic* 相へ構造相転移を起こす。液体状態においても、結晶と同様の圧力で構造変化が起こる可能性が示唆されている。我々はこのような液体における圧力誘起構造変化のミクロな機構を解明するため、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

我々の計算結果により、液体 B_2O_3 では結晶相に見られるようなシャープな構造変化は起こらず、3つのプロセスで高密度化が起こることがわかった。図は計算から得られた最近接原子間距離と B に対する O の配位数の圧力変化である。講演では静的構造の圧力変化に加え、拡散機構と拡散係数の圧力依存性についても議論する予定である。



E-13 金属ガラスの粘性：結合力・配位数揺らぎモデルと VFT 則による解析

熊本大学大学院自然科学研究科^A 池田昌弘^A, 安仁屋勝^A

融体を構成する構造単位間の結合性の観点から、過冷却液体の粘性の温度依存性を説明するモデルが提案されている [1]。このモデルは Strong な系から Fragile な系までの粘性の振舞いを非常に良く再現するだけでなく、モデル中のパラメータから結合力や配位数に関する情報を引き出すことができる。このモデルを用いて、我々は共有性、イオン性、金属性などの結合性を持つガラス形成物質の粘性について議論してきた [2]。また最近、ある条件下において当モデルは、よく知られた経験則である Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) の関係式で表される粘性の振舞いと完全に一致することが見出された [3]。

今回の発表では、金属ガラス形成液体の構造単位の連結度や、代表的な緩和関数として知られる Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数の指数部 β_{KWW} とフラジリティとの関連性について議論する。

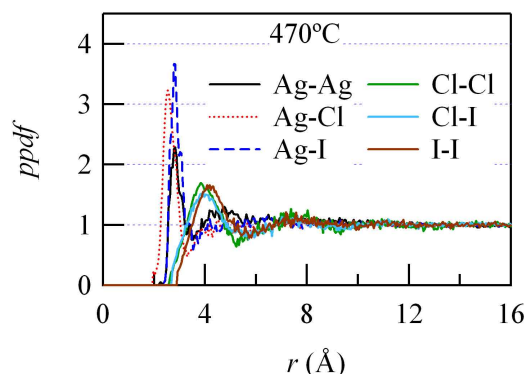
[1] M.Aniya, J.Therm.Anal.Cal. 69 (2002) 971. [2] M.Aniya, T.Shinkawa, Mater.Trans. 48 (2007) 1793. [3] M.Ikeda, M.Aniya, Solid State Ionics, Ed. B.V.R.Chowdari et al. (Macmillan India, 2008), 409.

E-14 共晶組成を持つ銀ハロゲン混合系の融体構造

九大院理^A, 新潟薬大薬^B, JASRI^C 上野広樹^A, 田原周太^{A,B}, 小原真司^C, 川北至信^A, 武田信一^A

銀ハライド結晶はイオン性結合物質に分類されているが、共有結合による寄与もあることが知られている。特に AgI は高温固体相で超イオン導電体となることで知られ、熔融状態の静的構造から銀の分布が大きな揺らぎを持ち一次元的に連なる様子を見せることが分かってきた。これは超イオン導電メルト中の銀の協調的な動きによるものと考えている。銀ハライドである AgCl と AgI の混合系は 43:57 で融点極小の共晶組成となる。超音波測定の結果から、 $\text{AgCl}_{43}-\text{AgI}_{57}$ は融解直後では粘性が低いですが温度上昇と共に徐々に高くなり、 560°C 付近で極大値を示した後、急速に減少するという粘性の異常な温度依存性を見せる。この結果から粘性の極大の前後で結合性の変動が混合系の動的な性質を支配する領域へのクロスオーバーの原因と考えられる。この前後の温度点にお

ける X 線回折データ、中性子回折データを併せて用いた逆モンテカルロ (RMC) 構造モデリングを行なった。3D 構造を再現することにより、部分構造の温度変化を明らかにする。下図に代表して 470°C の温度点における部分対分布関数を示す。Ag - Ag, Ag - Cl, Ag - I の部分相関が最近接分布を作っている様子がわかる。



E-15 第一原理分子動力学法による液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 混合系の分子間相関

熊大院自然^A 古賀章浩^A, 下條冬樹^A, 安仁屋勝^A

Se と Cl を一対一で混合した液体においては、中性子散乱実験 [1] 等により、右図のような Se_2Cl_2 分子ユニットが形成されていることが知られている。静的構造因子が詳しく解析され、液体中において分子間に配向相関があることも示唆されている。しかし、この配向相関についての詳細は分かっていない。そこで我々はこの分子間相関を解明する為に、常温・常圧状態における液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ に対して、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

計算より得られた構造因子を右図に示す (実線)。白丸は中性子回折実験の結果 [1] である。この図より理論による実験結果の再現は極めて良く、理論計算は成功していると考えている。講演では分子の形状、局所的エネルギー等に基づき分子間相関を議論する。

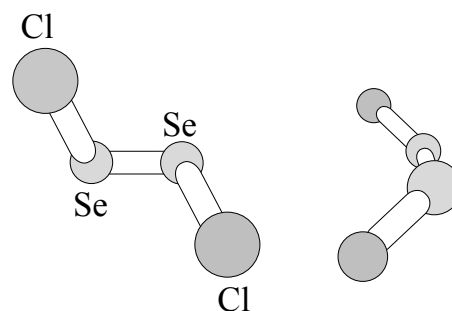


図 1

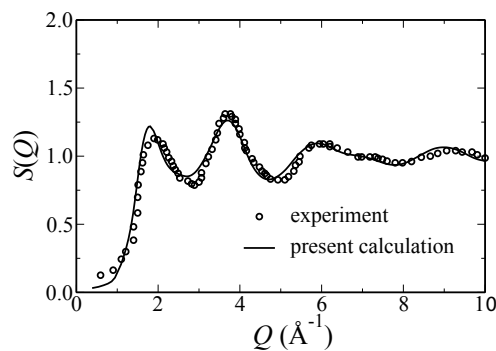


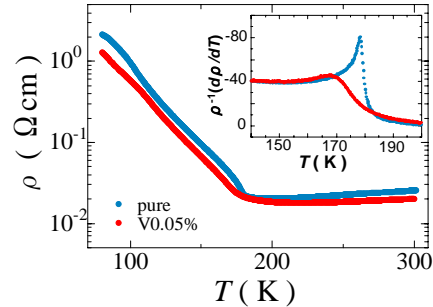
図 2

[1] K.Maruyama, Y.Kawakita, et al.:
J.Phys.Soc.Jpn.60(1991) 3032

E-16 $K_{0.3}(Mo_{1-x}V_x)O_3$ の結晶作製とその電気的特性

佐賀大理工^A 戸畑仁志^A, 秀南正史^A, 真木 一^A

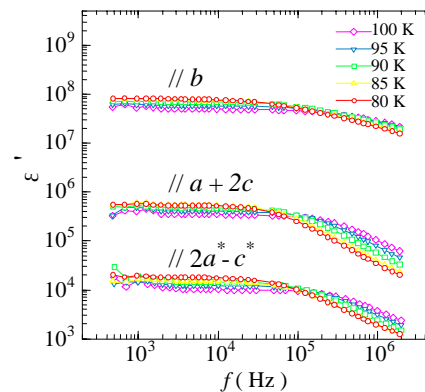
$K_{0.3}MoO_3$ は、 b 軸方向に高い電気伝導性をもつ擬一次元物質である。低温では b 軸方向の $2k_F$ 不安定性によりパイエルス転移が生じ、電荷密度波 (CDW) 状態が安定化する。我々は、電荷密度波転移における不純物の効果を調べるため、 $K_{0.3}MoO_3$ の Mo サイトを W や V で一部置換した単結晶試料を作製し、その電気的特性を調べている。右図に、電解還元法で作製した $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶と、 Mo サイトに 0.05 % の V を混入した単結晶試料における、電気抵抗率の温度依存性を示す。 V 置換によって、パイエルス転移近傍の電気抵抗率変化が大きく影響を受けることが分かる。挿入図には、電気抵抗率の温度微分を示す。転移がブロードになる様子がよく分かる。当日は、 W 置換体とも比較し、実験結果の詳細を報告する。



E-17 $K_{0.3}MoO_3$ の電荷密度波における鎖間方向の誘電特性

佐賀大理工^A 秀南正史^A, 戸畑仁志^A, 真木 一^A

電荷密度波 (CDW) 状態では、緩和的な誘電分散を伴う 10^7 を越える巨大な誘電率が現れることが報告されている。この振舞いは、ピン止めされた CDW の内部変形が準粒子によって遮蔽される効果で説明されている。ただ、三次元的な CDW は鎖間結合でもたらされるため、その誘電性には異方性も予想できる。そこで、我々は代表的な擬一次元物質である $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶を選び複素誘電率の測定を行っている。図は、 $K_{0.3}MoO_3$ 単結晶のネスティング方向である b 軸と、それに垂直な二つの方向の誘電分散である。 b 軸方向では CDW 転移温度以下で 10^7 を越える巨大誘電率が観測できた。ところが、その他の方向では誘電率の大きさが、劇的に減少することがわかる。本発表では、直流電場重畳の効果や不純物置換の効果을併せて、CDW の誘電特性の詳細を報告する。

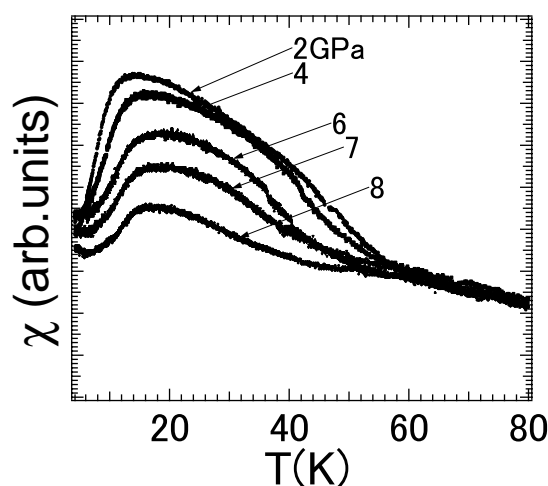


E-18 CuCrZrS₄の圧力下磁化率

鹿児島大学^A, 東京大学物性研究所^B 角直利^A, 伊藤昌和^A, 重田出^A, 廣井政彦^A, 松林和幸^B, 上床美也^B

AB₂X₄で表されるスピネル化合物は、B サイトが四面体構造を形成している。Bサイトのスピン間に反強磁性体的な相互作用があるとき、幾何的に強いフラストレーションをもつことになる。硫化スピネル化合物CuCrZrS₄は、強磁性体として知られているCuCr₂S₄のCrサイトの半分をZrでおきかえた化合物である。Crイオンは+3価で存在し、Cr⁺³イオン同士は超交換相互作用による反強磁性相互作用がはたらく。今回我々はCuCrZrS₄の圧力下交流磁化率の測定を行った。図に圧力下における磁化率の温度依存性を示す。圧力が大きくなるに従って磁化率の絶対値が小さくなる。これは圧力によりフラストレーションが強まったた

めと考えている。講演ではその詳細を説明する。



E-19 逆モンテカルロ法を利用したペロブスカイト型酸化物の構造解析

九大院理^A, JASRI/SPring-8^B, RISSPO HAS^C, 愛媛大理^D 尾原幸治^{A,B}, 川北至信^A, 小原真司^B, Laszlo Temleitner^C, Laszlo Pusztai^C, 上野広樹^A, 城納淳^A, 島倉宏典^A, 井上直樹^D, 武田信一^A

超イオン導電体について、全固体電池の電解質に応用する研究が広く行われている。そのような中で 10⁻³ S/cm の電解質溶液程度の導電性を示す、ペロブスカイト型酸化物 La_{4/3-x}Li_{3x/2/3-2x}Ti₂O₆ (=空孔) も電池材料の有力な候補となっている [1]。このペロブスカイト構造中における Li イオン伝導は、骨格構造を形成する TiO₆ 八面体の歪みと4つの酸素イオンから構成されるボトルネックの変化に影響を受けると考えられている。近年、粉末中性子回折実験より Li イオンの平均的な分布が示され、これまでの解釈と異なるイオン伝導経路の可能性が示唆された [2]。しかし、結晶構造の中でランダムな分布をしている Li イオンについて、空間群の単位格子上的原子配置から Li イオンの伝導経路を推測することは非常に難しい。

われわれはこれまで行われてきたリートベルト解析の構造情報をベースに、⁷Li を用いた X 線回折と中性子回折の結果の大きなコントラストの違いを利用し、逆モンテカルロ (RMC) 法による構造モデリングを行った。その結果、La_{4/3-x}Li_{3x/2/3-2x}Ti₂O₆ における La イオンの rich 層、poor 層の配列をうまく再現できるとともに、Li イオンの分布についても新たな知見を得た。

実験は SPring-8 の BL04B2 において X 線回折、原研 3 号炉の HERMES において中性子回折の測定を行った。講演では両回折実験の結果および RMC によるモデリングの結果を含めて報告し、この結果から考えられるペロブスカイト型酸化物の Li イオン伝導経路について議論したい。

[1] Y.Inaguma et al., Solid State Commun., **86**(1993)689-693.

[2] M.Yashima et al., J.Am.Chem.Soc., **127**(2005)3491-3495.

E-20 ZnMgO/ZnO/sapphire の斜入射赤外反射特性

熊大院自然科学研究科^A, 産総研エレクトロニクス部門^B, 産総研太陽光発電センター^C 津川晃一^A, 熊谷雄児^A, 横井裕之^A, 黒田規敬^A, 柴田肇^B, 反保衆志^C, 仁木栄^C

ZnMgO/ZnO の特性を光学フォノンより調査するため, 入射角を 20° とし, 斜入射赤外反射測定を行った. 本研究の試料として, *c* 面サファイア上に ZnO 層と $Zn_{1-x}Mg_xO$ 層を MBE 成長させ, ZnMgO 層の Mg 組成比 x を 0.11, 0.20, 0.33, 0.44 に制御した 4 つの $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO/sapphire$ 多層膜を使用した. Fig.1 は $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO/sapphire$ ($x = 0.44$) 多層膜の反射スペクトルである. プラズモンと結合した ZnO の $A_1(LO)$ モードの L_A^+ モードが *p* 偏光において 577cm^{-1} に観測された. また, 埋め込み図は *p* 偏光と *s* 偏光の差スペクトルで 632cm^{-1} 近傍に ZnMgO 層の L_A^+ モードが観測された.

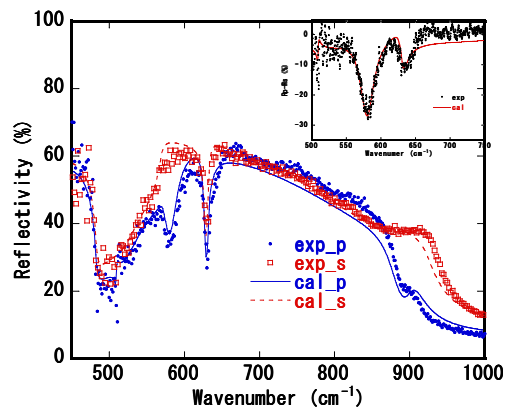
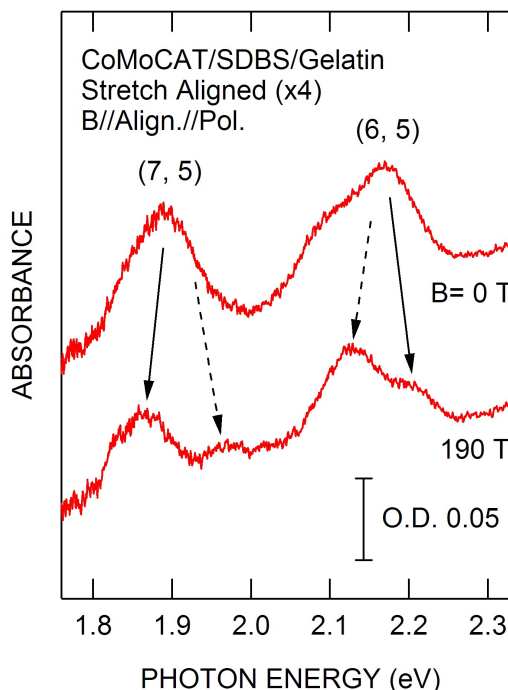


Fig.1 Experimental and calculated reflection spectra of $Zn_{0.56}Mg_{0.44}O/ZnO/sapphire$ in s-polarization and p-polarization. The inset shows the difference between the spectra in s-polarization and p-polarization.

E-21 単層カーボンナノチューブの超強磁場下光吸収特性

熊本大学大学院自然科学研究科^A, 産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部^B, 東京大学物性研究所^C 横井裕之^A, MukhtarEffendi^A, 南信次^B, 小嶋映二^C, 嶽山正二郎^C

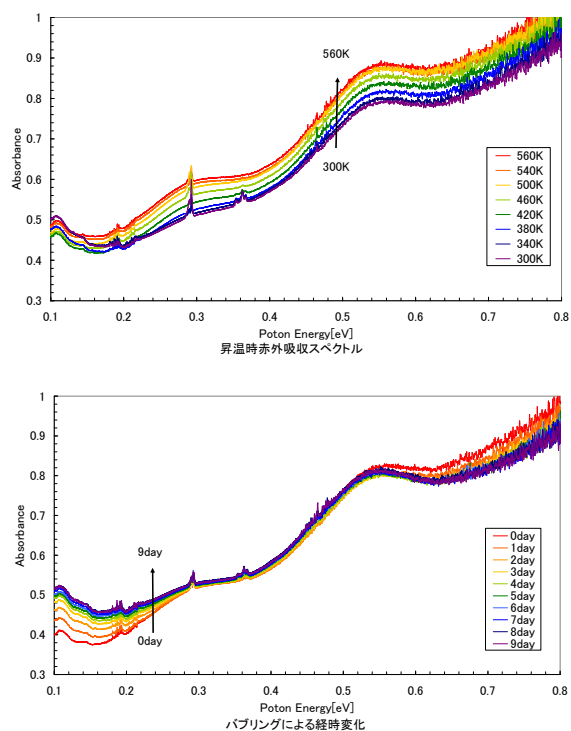
単層カーボンナノチューブ (SWNT) では, 短距離クーロン相互作用により K 点と K' 点の励起子状態が 4 つの一重項状態と 12 個の三重項状態に分裂している. このうち, 偶状態の一重項状態一つだけが光学活性 (bright) であり, 奇の一重項状態を含む他の励起子状態はすべて不活性 (dark) である. 我々は, 一重項状態の偶状態と奇状態のエネルギー配置を調査するために, 高分散高配向 SWNT (CoMoCAT)/SDBS/ゼラチン複合膜について 200T 域超強磁場下偏光吸収測定を行うことにより, dark 励起子が光学活性化して出現する吸収ピーク (右図に破線矢印で示したピーク) の観測を行った. この結果から, 低エネルギー側に位置するのは, カイラルベクトルが (7,5) の SWNT については偶状態であり, (6,5) SWNT については奇状態であることが示唆される.



E-22 単層カーボンナノチューブに対する水分子吸着効果の赤外分光評価

熊本大学工学部^A, 熊本大学大学院自然科学研究科^B, 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究セ^C 布井啓也^A, 岡部史典^B, 早水裕平^C, 畠賢治^C, 黒田規敬^B, 横井裕之^B

スーパーグローブ法により作製した単層カーボンナノチューブ (SWNT) 薄膜において, 半導体ナノチューブの第1, 第2バンドギャップ (S1, S2) 及び金属ナノチューブの自由電子吸収に起因すると思われる吸収を赤外域で確認した. 試料に付着しているガスを脱気させるためにドライ Ar ガス雰囲気中で室温から 560K まで昇温後, 室温まで降温し, 各温度での赤外吸収スペクトルを測定した. また Ar ガスを純水中でバブリングすることにより高湿度雰囲気をつくり, この雰囲気下で試料を保持し経時変化を測定した. S1 ピークは減少し, 自由電子吸収ピークは増大した. これらの結果から, 水分子吸着により SWNT にキャリアが注入されたことが示唆される.



E-23 液中衝撃プラズマ法によるカーボンナノチューブの合成

熊本大学工学部^A, 熊本大学大学院自然科学研究科^B, 熊本大学衝撃・極限環境研究センター^C 小川友以^A, Emil Omurzak^C, 今田慧^B, 森敬一郎^B, 岩本知広^B, 真下茂^C, 横井裕之^B

液中衝撃プラズマ法 [1] によるカーボンナノチューブ (CNTs) の新規合成法を報告する. 溶液 (エタノール, 純水, 酢酸鉄分散エタノール) 中に 2 本の純または触媒 (Fe, Ni/Co) 含有グラファイト電極を浸漬させ, 短時間に断続的な電位差を与えて衝撃プラズマを発生させ合成を試みた. Fig1.(a) にエタノール/Fe 含有電極での生成物の FE-TEM 像を, (b) にエタノール/Ni/Co 含有電極での生成物の TEM 像を示す. チューブのような構造が確認できる. また他の組合せにおいても CNTs の生成が確認できた. 本合成法により, 高エネルギー効率と合成装置の簡略化を実現すると期待される. [1] E. Omurzak et al., J. Nanosci. Nanotechnol. 7, 3157 (2007).

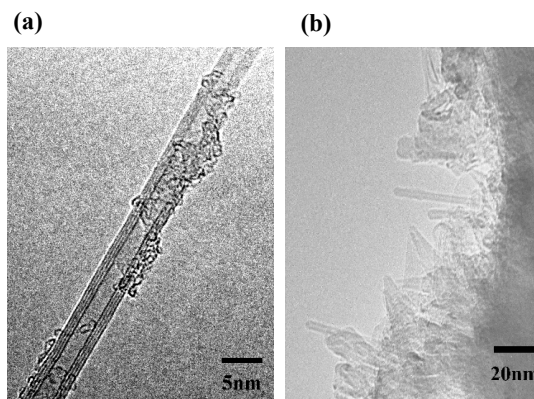


Fig.1. (a)FE-TEM image of carbon nanotube produced with the Fe 1.0 at.%-doped graphite electrodes in ethanol. (d) TEM image of nanocarbon materials produced with the Ni/Co 0.6/0.6 at.%-doped graphite electrodes in ethanol.