

平成 22 年 5 月 30 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007 ~ 2009
 課題番号： 19560014
 研究課題名 (和文)： イオン導電性カルコゲナイドガラスにおけるフォトイオニクス現象の
 微視的機構の解明
 研究課題名 (英文)： Clarifying the Microscopic Mechanism of Photo-Ionic Phenomena in
 Ion Conducting Chalcogenide Glasses
 研究代表者
 安仁屋 勝 (ANIYA MASARU)
 熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号： 30221724

研究成果の概要 (和文)： イオン導電性ガラスで見られる交流イオン伝導度の振動数に対するベキ依存性は、ガラスが有する中距離構造と密接に関係していることを見出した。この結果は、多くの系で普遍的に見られるベキ指数には中距離でのポテンシャル壁のパターンの情報が含まれるという新しい解釈を与える。カルコゲナイド・アモルファス半導体で観測される光ドーブ現象をフラジリティーの観点から考察し、Ag のドーブ量は Ge-S のフラジリティーが最小値をとる組成で最大となることを見出した。超イオン導電ガラスの非線形光学定数は他のガラス系のものとは異常に大きな値を示すことを見出した。その理由を結合論の観点から考察し、Ag の d-電子が果たしている役割を明らかにすると共に、以前から主張している結合揺らぎに基づくイオン伝導機構は、光誘起現象においても本質的な役割を果たすことを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)： It is discovered that the power law dependence of the ac ionic conductivity observed in ion conducting glasses is related with the medium range structure of the glasses. The result indicates that the universality of the power law exponent observed in many materials contains information of the pattern of the potential profile at intermediate length scales. By analyzing the photodoping phenomena observed in amorphous chalcogenides from the point of view of fragility, it was discovered that the amount of Ag doped is maxima at the composition where the fragility of Ge-S is minimum. It is discovered that the nonlinear optical constant of ionic conducting glasses is very large compared with other glasses. The origin of such a behavior has been studied from a chemical bond point of view. The study has revealed the importance of the Ag d-electrons, and that the mechanism of ion transport based on bond fluctuation processes plays also a fundamental role in the photoinduced phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学
キーワード： 非晶質、イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

貴金属を含む酸化物ガラスやカルコゲナイドガラスのイオン輸送特性は、固体電解質材料の観点から、カルコゲナイドガラスにおける光学的性質については、光機能性半導体材料の観点から多くの研究がなされてきた。しかしながら、イオン輸送特性と光機能特性を結びつけた研究はそう多くはなく、その基礎物性に関する理解は不十分である。これまでの研究において、報告者は、超イオン導電ガラスでは短距離構造に加え、中距離構造もイオン伝導に大きく影響することを明らかにした。また、Ag を含む酸化物ガラスにおいては、中距離構造の相関距離が長くなるに伴い、イオン伝導度は増加するが、カルコゲナイドガラスにおいては、中距離構造の相関距離が長くなるに伴い、イオン伝導度は減少することを見出した。光ドープ等の諸現象は光誘起超イオン伝導であると考えられることができるとの提案も行なっている。

2. 研究の目的

- (1) カルコゲナイドガラスにおいて、中距離構造がイオン輸送現象において果たしている役割をより深く理解する。
- (2) 照射下におけるカルコゲナイドガラスの構造や化学結合の経時変化の様子を明らかにする。
- (3) カルコゲナイドガラスにおける光誘起現象とイオン輸送現象の関係を明らかにすると共にモデル化し、フォトイオニクス現象の物理学的背景を明らかにする。
- (4) 光相変化など、本研究の内容と密接に関係していると思われる現象などとの類似点や相違点などを明らかにする。そうすることで本研究の位置づけをはっきりさせ、その展開の可能性を探る。

3. 研究の方法

カルコゲナイドガラスにおけるフォトイオニクス現象とその関連現象の基礎物性について、理論的な手法を用いて研究を行なった。

4. 研究成果

- (1) イオン導電性ガラスで見られる交流イオン伝導度の振動数に対するベキ依存性は、ガラスが有する中距離構造と密接に関係していることを見出した。この結果は、多くの系で普遍的に見られるベキ指数には中距離でのポテンシャル壁のパターンの情報が含まれるという新しい解釈を与える。

(2) 上の研究で得られた知見を用いて、Liイオン導電性ペロフスカイト酸化物における拡散経路の次元性を交流イオン伝導度の観点から考察した。化学組成によって、次元性が変化することや、他の研究者によって提案されているイオン伝導のベキ則の前指数定数とベキ指数との比、 $(\log A)/n$ は必ずしも一定ではないことを見出した。

(3) $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ 系において、構造単位間の結合の強さは大きな組成依存性を示すが、配位数とフラジリティーの組成依存性は比較的小さいことを以前提案した過冷却液体の粘性の温度依存性のモデルから見出した。また、粘性流動を起こす際に切断されるボンドの数を見積もり、Cu の濃度の増加と共にネットワークが成長することを示した。この結果は、種々の実験で見出されている貴金属を数%添加したときのカルコゲナイドガラスの異常な振舞いに対し解決の糸口を与える可能性がある。

(4) カルコゲナイドガラスやその他の物質系が示す粘性挙動を以前提案したフラジリティーのモデルに基づいて解析し、結合性とネットワークの連結度に対する知見を得た。光機能性材料の1つである Ge-Sb-Te 系についても予備的研究を行なった。

(5) カルコゲナイド・アモルファス半導体で観測される光ドープ現象をフラジリティーの観点から考察した。Ag のドープ量は Ge-S のフラジリティーが最小値をとる組成で最大となることを見出した。

(6) 超イオン導電ガラスの非線形光学定数は他のガラス系のものとは異常に大きな値を示すことを見出した。その理由を結合論の観点から考察し、Ag の d-電子が果たしている役割を明らかにした。更には、酸化物ガラスの光学的性質の研究でよく用いられる Boling-Glass-Owyong の式や、半導体の分野で用いられる Sheik-Bahae の式に基づいて超イオン導電ガラスの光学的性質の解析を行なった。その結果、以前から主張している結合揺らぎに基づくイオン伝導機構は、光誘起現象においても本質的な役割を果たすことが明らかになった。

(7) 液体 Ag-Cu-Se を流体力学的なモデルを用いて調べ、音速や拡散の組成依存性を理論

的に予測した。このモデルは、最近、液体 Ag-Se 系にも適用され、モデルの中に繰り込まれているイオン間相互作用の遮蔽定数の効果を調べることで、力学物性と電子物性との関連性を明らかにする試みが行なわれた。

(8) 長年の謎である液体 Ag-S と Ag-Se で見出されている異常な電子物性の振舞いを説明するモデルを提案した。当モデルによると、化学量論的組成で可動イオン周りの第 2 近接電子軌道間の相互作用が強くなることで電子移動度が増加し、電子伝導度の組成依存性に異常性が生じる。

(9) 非アレニウスのイオン伝導度に対する理論式の導出、拡散係数を求める際に必要となる速度相関関数の解析的理論、イオンの移動に伴う輸送熱に関するモデルの構築など、物質輸送やエネルギー輸送の理論に関する研究を行なった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 27 件)

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Correlation between Ionic Diffusion and Cooperativity in Ionic Liquids, J.Phys.Soc.Jpn., Vol.79, Suppl. A, 査読有, 2010, 150-153.

Takaki Indoh, Masaru Aniya, A Simple Model for the Non-Arrhenius Ionic Conductivity in Superionic Glasses, J.Phys.Soc.Jpn., Vol.79, Suppl. A, 査読有, 2010, 113-114.

Haruhito Sadakuni, Shosuke Ikeda, Masaru Aniya, Correlations Between the Melting Temperature and the Bonding Parameters in AB-Type Compounds, J.Phys.Soc.Jpn., Vol.79, Suppl. A, 査読有, 2010, 45-47.

Shosuke Ikeda, Masaru Aniya, Nonlinear Optical Constants of Superionic Conductors -A Study from the Bond Orbital Theory-, J.Phys. Soc.Jpn., Vol.79, Suppl. A, 査読有, 2010, 42-44.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Theoretical Analysis of the Temperature and Pressure Dependences of the Viscosity in Supercooled Liquids, J.Phys.: Confer. Ser., Vol.215, 査読有, 2010, 012075 (5 pages).

Jean Leopold Ndeugueu, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Correlation Between the

Temperature Range of Cooperativity and the Fragility Index in Ion Conducting Polymers, Solid State Ionics, 査読有, Vol.181, 2010, 16-19.

Masaru Aniya, A Model for the Anomalous Electronic Properties in Liquid Silver Chalcogenides: Implications from a Viscoelastic Theory, J.Therm.Anal.Calor. Vol.99, 査読有, 2010, 109-115.

Jean Leopold Ndeugueu, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Comparison Between the Bond Strength-Coordination Number Fluctuation Model and the Random Walk Model of Viscosity, J.Therm.Anal. Calor. Vol.99, 査読有, 2010, 33-38. Masaru Aniya, Masahiro Ikeda, Bond Strength-Coordination Number Fluctuations and the Fragility of Some Ion Conducting Oxide and Chalcogenide Glass Forming Liquids, Ionics, Vol.16, 査読有, 2010, pp.7-11.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Model for the Temperature Dependence of the Viscosity in Cu-As-Se System, Solid State Ionics, Vol.180, 査読有, 2009, 522-526.

Sachi Taniguchi, Masaru Aniya, A Model for the Heat of Transport in Ionic Conductors, Solid State Ionics, Vol.180, 査読有, 2009, 467-470.

Jean Leopold Ndeugueu, Masaru Aniya, Structural Characterization of the AC Conductivity in Ag Ion Conducting Glasses, Journal of Materials Science, Vol.44, 査読有, 2009, 2483-2488.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Hydrodynamic Model for the Collective Motion in Ag-Cu-Se, Solid State Ionics, Vol.179, 査読有, 2008, 761-764.

Masaru Aniya, Medium Range Structure and Power Law Conductivity Dispersion in Superionic Glasses, J.Non-Cryst. Solids, 査読有, Vol.354, 2008, 365-369.

Masaru Aniya, Takaki Shinkawa, A Possible Relationship Between the Composition Dependence of Ag Photodissolution and Fragility in Amorphous Ge-S, J.Mater.Sci.: Mater. Electron., 査読有, Vol.18, Suppl.1, 2007, S247-S250.

Masaru Aniya, Takaki Shinkawa, A Model for the Fragility of Metallic Glass Forming Liquids, Mater.Trans., 査読有, Vol.48, 2007, 1793-1796.

熊本大学学術リポジトリ :

<http://reposit.lib.kumamoto-u.ac.jp/items-by-author?author=Masaru%2C+ANIYA>

<http://reposit.lib.kumamoto-u.ac.jp/items-by-author?author=Masaru%2C+Aniya>

[学会発表](計94件)

サハラ、犬童貴樹、安仁屋勝、液体 Ag-Se 系における音速とイオン輸送：粘弾性理論による解析、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 23 日、岡山大学
谷口祥、安仁屋勝、イオン導電体のフォノン振動数とイオン伝導の活性化エネルギー、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 23 日、岡山大学
池田祥典、安仁屋勝、超イオン導電ガラスの非線形光学定数と Sheik-Bahae の式、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 22 日、岡山大学
Masaru Aniya (Invited), Bond Fluctuation Model of Superionic Conductors: Concepts and Applications, International Conference on Electroceramics (ICE-2009), 15 December 2009, University of Delhi, Delhi (India)
池田祥典、安仁屋勝、イオン導電体の非線形光学定数 II、第 35 回固体イオニクス討論会、2009 年 12 月 8 日、グランキューブ大阪
Shosuke Ikeda, Masaru Aniya, Nonlinear Optical Constants of Superionic Conductors -A Study from the Bond Orbital Theory-, The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics, 27 October 2009, Kumamoto University, Kumamoto (Japan)
犬童貴樹、安仁屋勝、超イオン導電ガラスにおける非アレニウス型イオン伝導：経験式の提案、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学
池田祥典、安仁屋勝、イオン導電体の非線形光学定数 結合軌道論による考察、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 27 日、熊本大学
Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Theoretical Analysis of the Temperature and Pressure Dependences of the Viscosity in Supercooled Liquids, International Conference on High Pressure Science and Technology, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, 30 July 2009, Tokyo International Exchange Center, Odaiba, Tokyo (Japan)

Jean Leopold Ndeugueu, Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, Correlation Between the Temperature Range of Cooperativity and the Fragility Index in Ion Conducting Polymers, 17th Conference on Solid State Ionics, 29 June 2009, Fairmont Royal York Hotel, Toronto (Canada)

池田祥典、安仁屋勝、イオン伝導と非線形光学：電子・イオン相互作用の効果、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 29 日、立教大学

池田祥典、安仁屋勝、イオン導電体の非線形光学定数、第 34 回固体イオニクス討論会、2008 年 12 月 4 日、東京大学生産技術研究所

Masaru Aniya (Invited), A Model for the Anomalous Electronic Properties in Liquid Silver Chalcogenides: Implications from a Viscoelastic Theory, The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 1 December 2008, Yokohama (Japan) 横浜情報文化センター

安仁屋勝、カルコゲナイドガラスにおける濃度揺らぎとフォトドーピング、第 12 回超イオン導電体物性研究会、2008 年 6 月 27 日、山形市市民生活支援センター

Masaru Aniya, Masahiro Ikeda (Invited), Bond Strength-Coordination Number Fluctuations and the Fragility of Some Ion Conducting Oxide and Chalcogenide Glass Forming Liquids, 2nd International Conference on Functional Materials & Devices, 18 June 2008, Kuala Lumpur (Malaysia)

Masaru Aniya (Invited), The Role of the Intermediate Range Structure in the Ion Dynamics of Superionic Glasses, 11th Asian Conference on Solid State Ionics, 10 June 2008, Coimbatore (India)

池田祥典、安仁屋勝、超イオン導電ガラスの非線形光学定数、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 24 日、近畿大学

池田昌弘、安仁屋勝、Cu-As-Se 系の粘性の温度依存性に対するモデル、第 33 回固体イオニクス討論会、2007 年 12 月 7 日、名古屋国際会議場

内田敦子、池田昌弘、安仁屋勝、Cu-As-Se や Ge-Sb-S(Te)系の粘性の温度依存性、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Hydrodynamic Model for the Collective

Motion in Ag-Cu-Se, 16th International Conference on Solid State Ionics, 3 July 2007, Shanghai (China)

〔図書〕(計15件)

Sahara, Masaru Aniya, Composition Dependence of the Sound Velocity in Ag-Se System: A Study Based on a Viscoelastic Model, Solid State Ionics: Fundamental Researches and Technological Applications, Eds. B.V.R.Chowdari et al. (Wuhan University of Technology Press) 2010, pp. 416-422.

Shosuke Ikeda, Masaru Aniya, Nonlinear Optical Constants of Superionic Conducting Glasses -Analysis by the BGO Model-, Solid State Ionics: Fundamental Researches and Technological Applications, Eds. B.V.R.Chowdari et al., (Wuhan University of Technology Press) 2010, 385-390.

Masahiro Ikeda, Masaru Aniya, A Comparative Study of the Fragility in Ion Conducting Oxide Glasses, Solid State Ionics: New Materials for Pollution Free Energy Devices, Eds. B.V.R.Chowdari et al., (Macmillan India, June 2008), 409-415.

Jean Leopold Ndeugueu, Masaru Aniya, Medium Range Order and the Fitting Parameters of the AC Conductivity of Superionic Glasses, Solid State Ionics: New Materials for Pollution Free Energy Devices, Eds. B.V.R.Chowdari et al., (Macmillan India, June 2008), 401-407.

Masaru Aniya, The Role of the Intermediate Range Structure in the Ion Dynamics of Superionic Glasses, Solid State Ionics: New Materials for Pollution Free Energy Devices, Eds. B.V.R.Chowdari et al., (Macmillan India, June 2008), 3-10.

Eds. J.Kawamura, S.Yoshikado, T.Sakuma, Y.Michihiro, M.Aniya, Y.Ito, Proceedings of the 1st International Discussion Meeting on Superionic Conductor Physics, World Scientific, Singapore (2007), xvi + 206 pages.

〔その他〕

ホームページ等

<http://crocus.sci.kumamoto-u.ac.jp/phys>

ics/ionics/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安仁屋 勝 (ANIYA MASARU)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30221724