

超イオン導電体の構造と熱容量

岡崎秀雄

(平成6年8月30日受理)

Structure and Heat Capacity of Superionic Conductors

Hideo Okazaki

(Received August 30, 1994)

It is reviewed that how the excess heat capacity observed in superionic conductors is concerned with its structure and the behaviour of mobile ions distributed in a highly disordered fashion. Superionic conductors are classified into two types according to the number of ions responsible to ionic conduction; in Type I, all ions of one specy in the compound are responsible, such as α -AgI, and in Type II, mobile ions are produced by doping an impurity into insulators and are equal to the number of the impurity introduced, such as YSZ ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$). The crystal structure and the heat capacity of the Type I superionic conductors are mainly described, especially on α -AgI, α -Ag₂S, and α -RbAg₄I₅.

1. 序

固体中でイオン伝導度の大きい物質は、超(または高)イオン導電体(superionic conductors)あるいは固体電解質(solid electrolytes)と呼ばれ、固体電池材料としての利用をはじめ、燃料電池、ガスの分離・精製、ガスセンサー等の材料として、エネルギー関連、公害関係の分野での利用が期待されるため、多くの関心を集めている。イオン伝導度の値は、大きいものでは熔融塩や電解質溶液中のイオン伝導度と同程度($\sim 10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)の値を持つものもあり、そのような大きいイオン導電性が、固体中で可能な原因を探ることは、物性研究の立場からも興味ある問題である。これまでの研究で、超イオン導電体の高イオン導電性は、結晶構造の特異性に依ることが明らかになっている。超イオン導電体のイオン伝導度 σ_i は、大きいものは上に述べたように $10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のオーダーに達

するが、通常 $\sigma_i > 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン伝導度をもつものを超イオン導電体と呼んでいる。

超イオン導電体の研究は、イオン伝導度、拡散係数の測定をはじめ、X線・中性子線による結晶構造の解明¹⁾⁻¹⁰⁾、超音波^{11),12)}・光散乱¹³⁾⁻¹⁵⁾・交流伝導度^{16),17)}等の手段によるイオンダイナミックスの研究が行なわれている。熱容量の測定も、超イオン導電相への転移の際の、欠陥生成の機構や生成エネルギーを知る手段として、利用されてきた。超イオン導電性が、結晶構造の乱れに起因することで、構造の乱れと熱容量の関係を直接議論するようになったのは、比較的新しく、1970年代になってからである。以下に、超イオン導電体特有の結晶の乱れと、熱容量の異常との関係に視点を置いて、これまでの研究を紹介し、また、未解決になっている問題にも触れたい。はじめに、多くある超イオン導電体を、一つの視点で分類することを試み、次いで、その中の一つのタイプについて、結晶構造の特徴を述べ、それと熱容量との関係を紹介したい。

新潟大学理学部: 〒950-21 新潟市五十嵐二の町 8050
Niigata Univ. 8050 Ni-no-machi, Igarashi, Niigata 950-21,
Japan

Table 1 Comparison of superionic conductors with electronic ones from a viewpoint of number of carrier.

Type	Ionic conductor	Electronic conductor
I Number of carrier =Number of ions (atoms)	α -Ag*I α -Ag* ₂ X(X=S,Se,Te) α -Ag* ₃ SI α -Cu*I α -PbF* ₂	Metal(ion + free electron)
II Number of carrier <Number of ions (atoms)	β -PbF* ₂ (Frenkel type defects) β -CaF* ₂ (Frenkel type defects) β -SrCl* ₂ (Frenkel type defects) ZrO* ₂ +Y ₂ O* ₃ (Gd ₂ O ₃ , CaO, ...) CeO* ₂ +Y ₂ O* ₃ (Gd ₂ O ₃ , CaO, ...)	Intrinsic semiconductor pure Ge, Si Impurity semiconductor Ge, Si(+In, Sb, Ga, As, ...)
III Number of carrier~0	NaCl, ...	Insulators(SiO ₂ , ...)

The asterisk * denotes the carrier element

2. 超イオン導電体の分類

現在、多くの超イオン導電体が知られている。それらを、結晶構造について分類したものは、Hoshino¹⁸⁾のreviewに載っていて、参考になる。ここでは、イオン伝導に寄与するキャリア数的大小によって分類して、電子伝導体との対比をしてみると、Table 1のようになる。タイプ I に属する超イオン導電体は、低温では絶縁体(イオン性結晶, β 相という)であって、或る温度で一次の相転移を起こして超イオン導電体(α 相)になる。右肩に*を付けた元素が可動イオンで、可動イオン全部が、*の付かない元素で組み立てられた結晶格子中を移動して、イオン伝導に寄与する。 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移では、可動イオンのみが液体の様に、移動可能な状態に変化するので、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移を可動イオンの部分融解とみることもできる。構成イオンの一成分が全部mobileな状態になることは、金属を金属イオンと自由電子に分けた場合の自由電子に対応し、タイプ I に属する超イオン導電体の可動イオンを、自由イオンとみなして解析する、自由イオンモデルの考え方がある¹⁹⁾。

タイプIIに属する超イオン導電体は、元々は超イオン導電体でない物質に、価数の異なる不純物を混ぜて欠陥を生成させ、それがキャリアとなって、伝導に寄与するタイプである。代表的な例は、ZrO₂にY₂O₃やCaOをドーピングして酸素イオン導電体になる、安定化ジルコニアと呼ばれるもので、イオン伝導度の大きさはドーピング量に依存するが、大体 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のオーダーになる。イオン伝導度がドーピングでコントロールできる点は、不純物半導体の電気伝導度が、不純物の量でコントロールできることに対応している。半導体の場合、ドナー不純

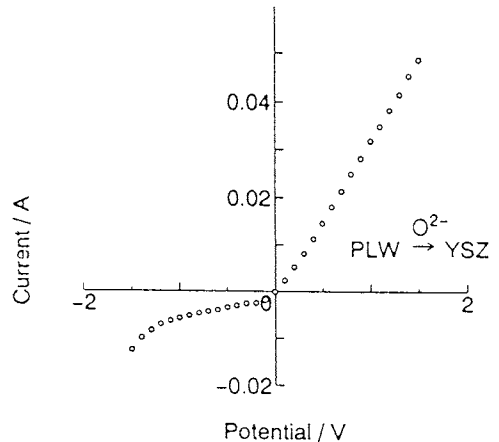


Fig.1 I-V characteristic curve measured for the YSZ/PLW junction at 800°C in air. A remarkable rectifying phenomenon in the ionic current is observed. YSZ and PLW mean (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} and Pb_{0.80}La_{0.20}WO_{4.10}, respectively.

物とアクセプター不純物の違いによって、n型とp型の半導体ができるが、超イオン導電体にはそのような区別はない。しかし、不純物によっては、欠陥の向きに差があって、すなわち、格子間イオンを生成する場合と空孔を生成する場合があって、これらが、それぞれ、n型とp型に対応するとみることができる。事実、酸素の格子間イオンのできるPb_{0.80}La_{0.20}WO_{4.10}(PLW)と、空孔のできる(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}(YSZ)を接触させると、半導体のpn接合に相当するものができて、イオン電流に整流特性が認められる(Fig.1)²⁰⁾。また、真性半導体で電子と

ホールがpairで生成される現象には、Frenkel型欠陥の生成が対応するとみることができる。 β - PbF_2 のようなfluorite型の超イオン導電体にこのタイプが多い。

タイプIIIについては、説明の必要は無からう。

このように、超イオン導電体と半導体は、キャリアがイオンであるか、電子であるかの違いはあるものの、機能には対応するものが多く、イオンの働きを利用するデバイスの開発研究(基礎研究も含めて)の分野を、電子の対応する分野をエレクトロニクスと称するのに対比して、固体イオニクス(solid state ionics)と称している。特に、タイプIIは、不純物の種類とドーピング量の調整で、イオン伝導度がコントロールでき、イオニクスとして興味ある物質となろう。固体イオニクス(solid state ionics)という名の国際誌も発行され、ミニではあるが同名の学会もあって、物理、化学、電気化学、材料工学等の関連する諸分野の研究者が、精力的に活動している。

3. 超イオン導電体の結晶構造

イオン伝導が、1次元方向に限定されているホランダイトや、平面内に限定されている $\beta(\beta')$ 、 β'' アルミナや Li_3N のような2次元導電体を別として、3次元伝導する超イオン導電体の結晶構造は、ほとんどが立方晶で、bcc構造かfcc構造をしている。そして、タイプIのように、構成イオンの中の一種類のイオンが全部mobileである場合は、結晶構造も一般の結晶と大きく異なり、'平均構造'とか'ばらまき構造'とか呼ばれる特殊な構造をしている。Fig.2に、Strock¹⁾、Rahlf²⁾、Hoshino³⁾等に

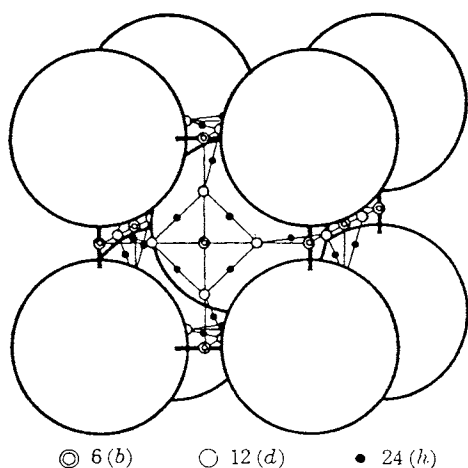


Fig.2 Crystal structure of α -AgI and α - Ag_2X (X=S, Se) proposed by Strock and Rahlf. Large white circles mean anion positions and other three marks are positions available for Ag ions.

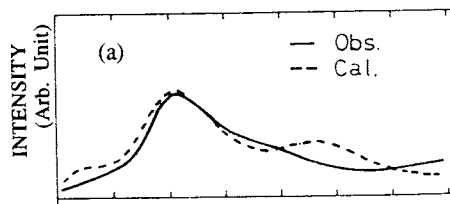


Fig.3 Comparison of the calculated diffuse scattering for α -AgI with experiment. The calculation was made on the assumption that Ag ions occupy only 12(d) sites.

よる α -AgI、 α - Ag_2X (X=S, Se)の結晶構造を示す。陰イオンはbcc格子を組み、陰イオン格子の造る隙間—3種類6(B), 12(d), 24(h)—の計42個のサイトに、2個(AgI)または4個(Ag_2X)の銀イオンが、ある確率で分布している、と考えている。

1970年代から、超イオン導電体に対する関心が高まり、これらの物質の結晶構造の精密な再測定、および単結晶を用いた測定が行なわれた。その結果、3種類42個のサイトを考えるよりは、空間的に一番大きな隙間の12(b)サイトに銀イオンは居て、大きな振幅の異方性の強い非調和振動をしつつ、12(d)サイト間を移動する²¹⁾⁻²³⁾と考えられるようになった。特に、24(h)は安定なサイトとは考えない。また、これらの結晶では、bcc構造を反映したデバイ回折線の他に、液体や非晶質の回折に特有なハローが観測されるが、12(d)サイトを考えるだけで、ハローの強度も説明できる事が示されている(Fig.3)¹⁰⁾。Fig.4には、Cava等が⁷⁾、 Ag_2S の単結晶による中性子線回折の実験から導いた、銀イオンの分布図を示す。この図をみてわかるように、186℃で認められる12(d)と6(e)の極大は消滅して、325℃では[100]方向に一樣に分布するようになり、銀イオンの安定なサイトは消滅する。

α - Ag_2Te は、格子イオン(Te)がfcc格子を組む一例で、銀イオンは、Fig.5に示すように、四面体位置8(c)と八面体内の32(f)位置に分布している²⁴⁾。分子動力学から得られた銀イオンの振舞いは、多くの時間四面体位置に滞在し、拡散する際は、いったん八面体内に入って、32(f)近傍を経由して隣の四面体に入っていくことが確認されてい²⁵⁾、X線回折の結果と良く対応している。八面体の中心、すなわち八面体位置まで行くことは非常に稀である。格子イオンがfcc構造をとる例は、 α - PbF_2 や α - SrCl_2 のように陰イオン導電体に多く、いわゆるfluorite型構造を基本とし、陰イオンのFrenkel型欠陥の生成によって、イオン導電性を持つ。欠陥が多くなると、陰イオンの分布は無秩序状態になってくる。 α - PbF_2 の拡散経路は、 α -

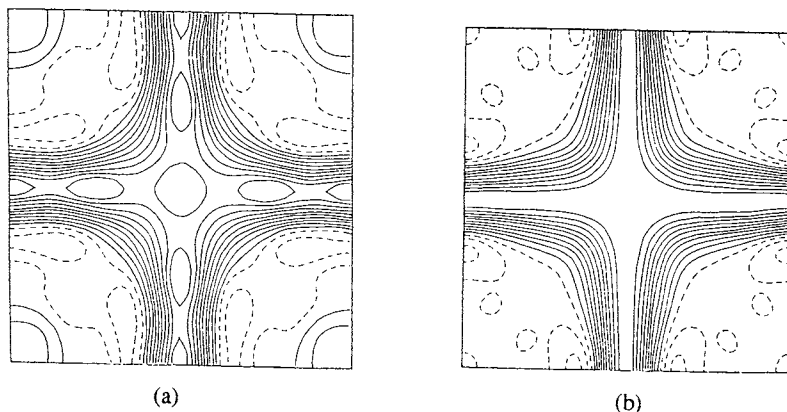


Fig.4 Density distributions of silver ion on the (100) plane in α -Ag₂S (a) at 186°C (contour interval $0.0057 \times 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{\AA}^{-3}$) and (b) at 325°C ($0.0048 \times 10^{-12} \cdot \text{\AA}^{-3}$).

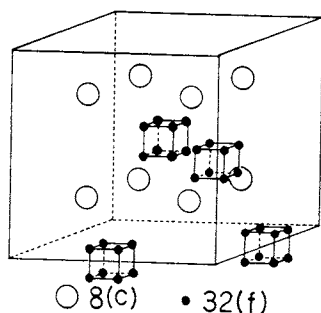


Fig.5 Available sites for silver ions in α -Ag₂Te in which anions from fcc structure. White circles indicate tetrahedral sites. Centers of small cubes formed by black points are octahedral sites.

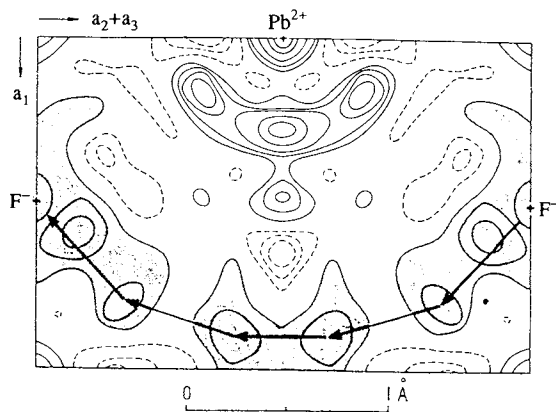


Fig.6 The difference map of the electron density F ion in PbF₂ between 443 and 22°C.

Ag₂Teの場合と同様に、四面体位置から八面体内の32(f)近傍を通ることが、単結晶PbF₂のX線回折の解析によって示されている(Fig.6)²⁶⁾。

タイプIIに属する超イオン導電体は、ドーパ量に比例して欠陥ができるから、タイプIほどの無秩序状態にはならないが、ドーパ量が数十%に達すると、構造の乱れは大きくなり、タイプIの構造に近づいてくる。安定化ジルコニアYSZの場合、計算機シミュレーションから得られた酸素イオン-酸素イオンの二体分布関数は、液体的である²⁷⁾。イオン伝導度の大きさと、構造の乱れとは強い関連性を持っている。

4. 超イオン導電体の熱容量

超イオン導電体の熱容量測定は、イオン伝導度や拡散の測定に比べやや少ないが、1950年代より、Lieser²⁸⁾、Hoshino³⁾、Jostら²⁹⁾⁻³²⁾によって、タイプIに属する物質に対して行なわれている。熱容量の結果を、構造の無秩序性と関連づけた解釈は、1970年代になってから論じられるようになった。特に、 α -AgIと α -Ag₂Sとで見いだされた、銀イオンのorder-disorder転位によるとされる異常熱容量の報告³³⁾は、肯定・否定の論争に発展した³⁴⁾³⁵⁾。最近、この問題を意識において、Shavivら³⁶⁾によって、AgIの熱容量の精密な測定が行なわれたが、 α 相中での無秩序転移は認められなかった。熱測定では、この転移の存在には、否定的な結果が多い。以下にタイプIの2~3の超イオン導電体について、構造と熱容量の関係をみてみよう。

4.1 α -RbAg₄I₅

この物質は、室温で $0.2\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の大きなイオン伝導度をもつ。122Kと209Kの二つの相転位点をもち、低

Table 2 Sites of Ag ions and the occupancies in α - RbAg_4I_5

Type	Number of sites in the unit cell	Site occupancy
a	8	0.111
b	24	0.391
c	24	0.229

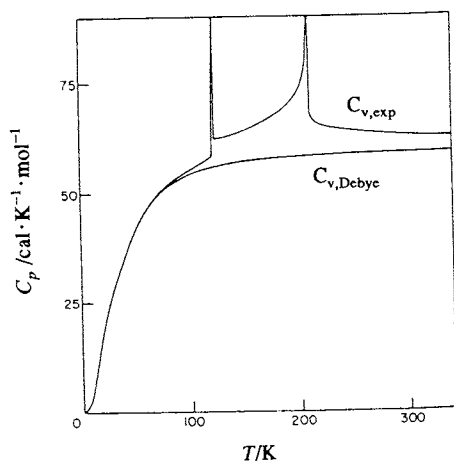


Fig.7 Heat capacity of RbAg_4I_5 at constant volume C_v , $C_{v,\text{exp}}$, and estimated vibrational contribution to the heat capacity, $C_{v,\text{Debye}}$.

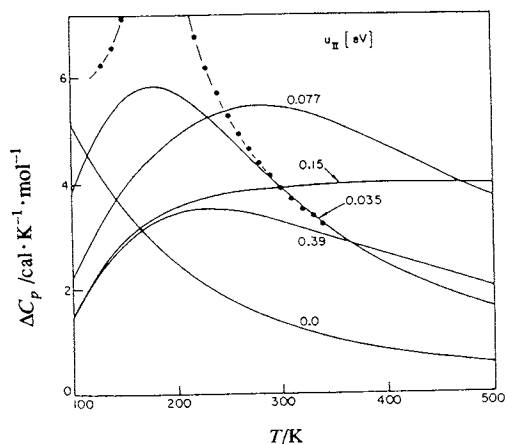


Fig.8 Calculated (solid lines) and experimental (with points) excess heat capacity of RbAg_4I_5 at constant volume. The parameter indicates the assumed pair repulsion energy μ_b (eV) when silver ions occupy, at the same time, b sites being nearest neighbour each other.

温側から γ , β , α 相と呼んでいる。結晶構造は複雑で、Geller³⁷⁾によれば、 α 相では4分子で格子定数 $a=11.24\text{\AA}$ の立方形の単位胞を形成し、16個の銀イオンはRbとIとで作られる3種類(タイプ a, b, c)56個の四面体に、Table 2 に示す確率で分布している。この物質に対する Wiedersich と Johnson^{38),39)}の熱容量の測定結果、および測定値とデバイ熱容量との差—異常熱容量—を、それぞれ Fig.7 および Fig.8 に示す。彼らは、この異常熱容量は、銀イオンの無秩序配置に起因するとして、無秩序配置の自由エネルギーを計算した。この際、自由エネルギー F を

- ① 3種類のサイトを占有する銀イオンの数 n_i 、およびサイトエネルギー e_i
- ② 最近接銀イオン間(距離 r)の相互作用 $u=a/r$ (a は定数)
- ③ 最近接銀—銀イオン対の数 m_i

の関数として表わし、 F を最小にする条件から、これらパラメータ間の関係を導いた。計算の詳細は、原論文を見ていただく事として、2つの最近接bサイトに、同時に銀イオンがいる場合の相互作用 μ_b の値をパラメータにして、数値計算された異常熱容量 ΔC_p と実験値の比較が、Fig.8 に示されている。 $\mu_b=0.035\text{eV}$ としたとき、計算と実験がよく一致し、bサイトに対して、aサイト、cサイトのサイトのサイトエネルギーが、それぞれ、0.05eV, 0.04eV 高いことを明らかにした。

4.2 α - Ag_2S

銀カルコゲナイドも、タイプ I に属す代表的な超イオン導電体で、熱容量の測定も幾つか報告されている。この中で、銀イオンの無秩序配置との関係を論じた最初の論文は、Perrott と Fletcher⁴⁰⁾による。彼らは、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移後に、銀イオンの order-disorder 転移に伴う異常熱容量が、stoichiometric Ag_2S について観測された、と報告している。この現象は、初め、 α - AgI ³³⁾で観測されたもので、この物質の問題は次の4.3で詳しく論ずることとして、他の測定者の結果について紹介しよう。

α - Ag_2S は、イオン伝導の他に、電子伝導も伴う混合伝導体である。銀イオンのみの伝導体 α - AgI を用いて、ガルバニ電池 $\text{Pt}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{AgI}|\text{Ag}$ を形成し、右向きに電流を流すと、 $\text{Pt}|\text{Ag}_2\text{S}$ 境界面では電子のみ、 $\text{Ag}_2\text{S}|\text{AgI}$ 境界面では銀イオンのみが通過して、 Ag_2S 中から銀原子が抜き去られる。逆向きに電流を流せば、銀原子が供給され、 Ag_2S 中の stoichiometry を精密にコントロールできる。Okazaki (筆者) と Takano⁴¹⁾ は、上の方法で stoichiometry を $10^{-4}\text{mol\%}$ の精度にコントロールしたサンプルを、石英中に真空封入して、高木—長崎の方法による断熱法で、熱容量を測定した。結果を、Perrott-Fletcher

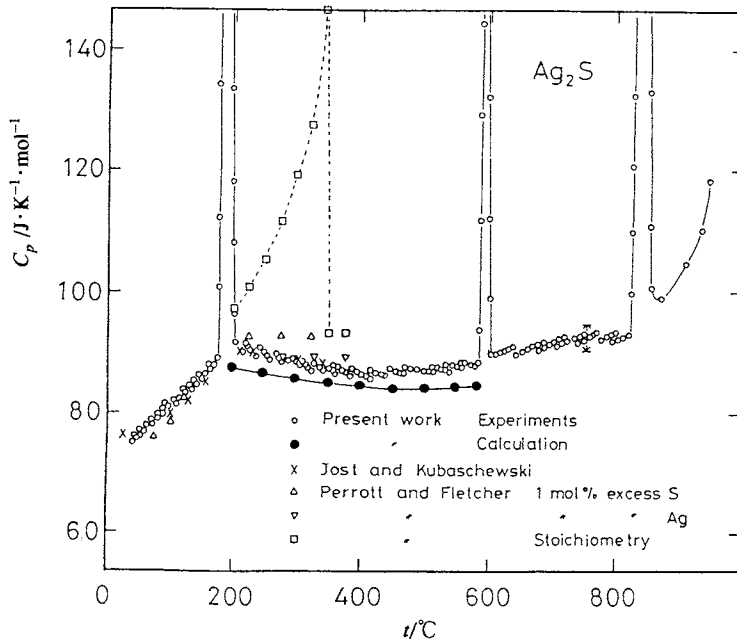


Fig.9 Heat capacity of Ag_2S obtained by Okazaki and Takano with results reported by others. Small open circles and black ones are heat capacity obtained experimentally and theoretically, respectively.

の結果も添えて、Fig.9に示す。筆者らの測定と、Jost-Kubaschewski⁴²⁾の結果は、よく一致している。定積熱容量 C_v と熱力学的関係 (α : 熱膨脹係数, V_m : 分子容, T : 温度, X_T : 等温圧縮率)

$$C_p^0 = C_v + (9\alpha^2 V_m T / X_T) \quad (1)$$

で表される定圧熱容量 C_p^0 と、測定された C_p との差を、異常熱容量 ΔC_p とすると、 ΔC_p は温度とともに小さくなっている。Cavaらの構造解析によれば、相転移直後の温度では、銀イオンの占有可能なサイトは、6(e)と12(d)の2種類で、温度の上昇とともに、2つのサイトの占有比は1に近づいて、存在確率は様になっていく。したがって、温度とともに12(d)サイトから6(e)サイトへ、銀イオンの占有確率が上がっていくとすると、2つのサイトのエネルギー差 Δh に等しい、2つのエネルギー準位間の遷移による、Schottky型の異常熱容量が生じると考えられる。この場合、パラメータは Δh のみで、 Δh をイオン伝導度の活性化エネルギー 0.11eV に等しくとって ΔC_p を求め、 $C_p = C_p^0 + \Delta C_p$ として C_p を求めた結果を、Fig.9中に黒丸で示した。測定値(白丸)と良く一致している。

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ の熱容量測定は、HonmaとIida⁴³⁾によっても行なわれ、構造と関係づけた解析を行なっている。彼らは

Rahfs²⁾の古い結晶モデルを採用して、24(h)サイトも安定なサイトと考え、 RbAg_4I_5 と同様に3種類のサイトに銀イオンが分布するとして、Weidersichらの手法を踏襲した解析を行なっている。しかし、結晶構造についての新しい認識では、24(h)は安定なサイトとは考えないので、この解析は妥当とはいえない。6(e)と12(d)の2つのサイトで、Weidersichらの解析法を行なうならば、意味のあるものとなろう。

4.3 $\alpha\text{-AgI}$

AgI は典型的な超イオン導電体で、古くから多くの人によって研究されてきた。熱容量の測定も、Lieser²⁸⁾、Hoshino³⁾、Jost²⁹⁾ら多くの人々によってなされていたが、1968年PerrottとFletcher³³⁾によって発表された結果は、それまでに発表された結果と著しく異なるものであった。Fig.10に彼らの熱容量の結果を示す。彼らは AgI のstoichiometryに注意を払い、Fig.10(a)はstoichiometric AgI に対する結果を、Fig.10(b)は Ag または I を1%弱過剰にドーブした AgI に対する結果を示している。Fig.10(a)には、比較のため、Hoshino, Nörling, Jost *et al.*による結果をハッチで示した。図では、150°C近傍の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移による吸熱のあと、400°Cまでかなりの熱容量の上昇が認められる。この熱容量の上昇は、Lieserの測定には観

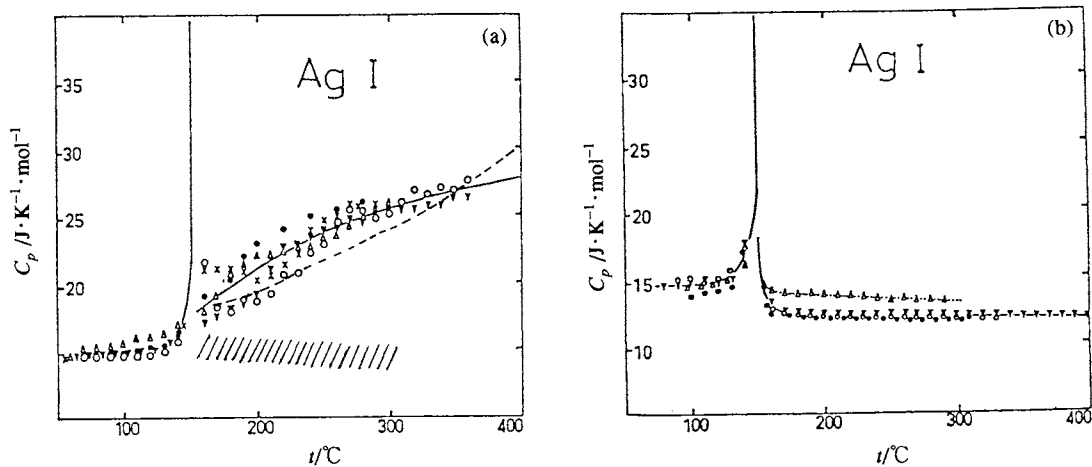


Fig.10 Heat capacity of AgI. (a) For the stoichiometric composition with different heat treatment before measurement. Hatches indicate values reported by other experiments. Broken line shows Lieser's result. (b) For non-stoichiometric compositions.

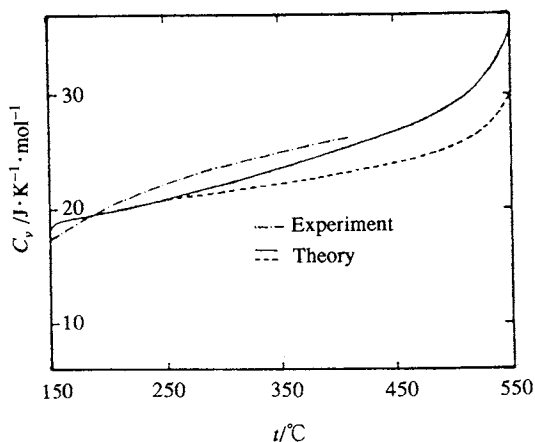


Fig.11 Comparison of calculated heat capacity for α -AgI with experimental one. The full curve includes the contribution from the iodine distribution while the broken curve omits it.

測されている、図中に破線で示しておいた。Lieserは、この異常な熱容量上昇は、陽イオンの欠陥によるものではないと推定している。一方、Fig.10(b)では、相転移による吸熱の他は異常は認められない。

PerrottとFletcher⁴⁴⁾による解析のあらましを紹介しよう。 α -AgIの結晶構造は、この実験が行なわれた当時は、Strockのモデルが正しいとされ、6(e)、12(d)、24(h)の3種類のサイトがある、と考えられていた。その中で、彼らは、Fig.2の6(e)サイトを安定なサイトと仮定し、単位胞当たり6個のサイトに、2個の銀イオンが分

布する問題と考え、銀イオンのいないサイトには、X原子が占有するとして、 AgX_2 型合金のorder-disorderの問題として取り扱った。最近接pair Ag-Ag、Ag-X、X-X間の相互作用、およびpairの数を、それぞれ、 V_{AgAg} 、 V_{AgX} 、 V_{XX} 、および n_{AgAg} 、 n_{AgX} 、 n_{XX} として、系の相互作用エネルギー W_m を

$$W_m = n_{\text{AgAg}} V_{\text{AgAg}} + n_{\text{AgX}} V_{\text{AgX}} + n_{\text{XX}} V_{\text{XX}}$$

と表し、Bragg-Williams近似で異常熱容量 ΔC_v を求めると、

$$\Delta C_v = \partial \langle W_m \rangle / \partial T$$

と表される。ここに、 $\langle W_m \rangle$ はorder parameter $S=$ 一定の下での、configurationについての平均を表す。order-disorder転移温度をAgIの融点555°Cとして計算した ΔC_v と、デバイ熱容量 C_v の和は、実験値をよく再現するとした(Fig.11参照)。

この結果に対して、直ちにJostが異論を唱え、Perrott等との間に、論争を展開している。Jostは³⁴⁾、AgIは $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移で大きな体積収縮が起き、容器との熱接触が悪くなって、見かけ上熱容量が上がったのではないかと、疑問を呈している。4.2でも述べたように、Perrott等は Ag_2S でも同様の異常熱容量を観測している。 α 相中の熱容量の異常な増加は、彼ら以外は、Lieserが観測しているのみであり、また、最近のShaviv³⁶⁾らの結果や、 Ag_2S の経験からいうと、Perrottらの結果は、納得しがたい。

しかし、最近彼らの結果を支持する報告が、幾つか発表されている。BorjessenとTorell⁴⁵⁾は、AgIの単結晶で

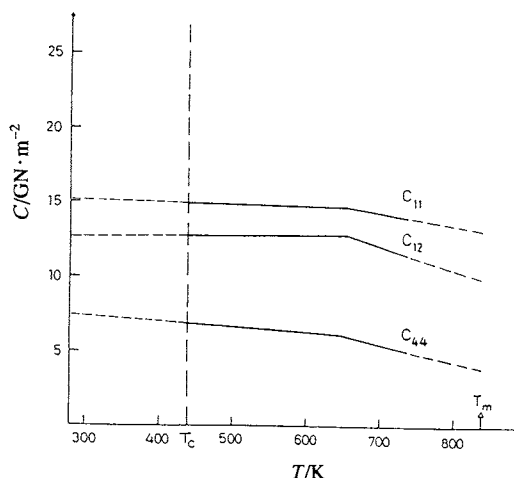


Fig.12 Temperature dependence of the elastic constants of α -AgI derived from an Brillouin scattering measurement. Dashed lines are extrapolations.

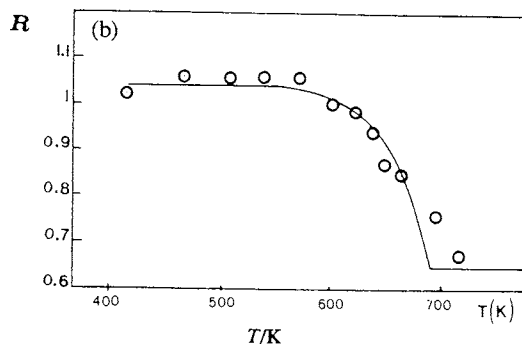


Fig.13 Temperature dependence of the depolarization ratio $I_{\perp}/I_{\parallel}$ in Raman scattering from α -AgI.

Brillouin散乱の実験を行なって、弾性定数の温度依存性を調べたところ、Fig.12のように C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 共に、360℃付近で折れ曲がりが生ずることを報告している。また、Raman散乱で、散乱光のdepolarizationの比 $I_{\perp}/I_{\parallel}$ の温度変化をみると、Fig.13のように、400℃近傍で著しい減少が認められる、との報告⁴⁵⁾もある。計算機シミュレーションでも、12(d)サイト内での銀イオン分布の規則性を調べると、230℃付近まで、特定の12(d)サイトが占有されない状態が出現する、との報告もある（ただし、筆者ら⁴⁷⁾はこの現象は、Perrott等の現象と別である、と考えている）。熱測定にはかかりにくく、電磁場にはかかやすい何かの原因が、あるのかも知れない。

5. おわりに

超イオン導電体の熱容量の測定が、X線・中性子線回折から知られる構造の知識に、更にミクロな情報を付与してくれる事をみてきた。4.3に紹介したように、熱容量そのものの結果に、測定者間で大きな差異を生じている物質もあり、さらに、しっかりした熱測定が行なわれることが期待される。本文で取り上げた物質の中で、 Ag_2S と Ag_2Te は、 α 相中で陰イオン格子の組替わる(Ag_2S では $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 、 Ag_2Te では $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$)相転移が起きるが、この組替えがおきる理由、また、その機構は、まだわかっていない。陰イオン導電体で、タイプ1に属する PbF_2 系超イオン導電体については、紹介が出来なかったが、関心のある方は文献⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾を参照いただきたい。

少数の例であるが、超イオン導電体の構造と熱容量の関係を述べさせていただいた。この拙文によって、超イオン導電体に少しでも関心を持っていただけたら、著者として、最大の喜びとするところである。

文 献

- 1) L. W. Strock, *Z. Phys. Chem.* **25**, 441 (1934).
- 2) P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem.* **31**, 156 (1936).
- 3) S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 315 (1957).
- 4) A. J. Frueh, Jr., *Amer. Mineral.* **45**, 654 (1961).
- 5) R. Sadanaga and S. Sueno, *Mineral. J.* **5**, 121 (1967).
- 6) G. A. Wieggers, *Amer. Mineral.* **56**, 1882 (1971).
- 7) R. J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuensch, *J. Solid State Chem.* **31**, 69 (1980).
- 8) R. J. Cava and D. B. Mcwhan, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 2046 (1980).
- 9) B. H. Grier, S. M. Shapiro and R. J. Cava, *Phys. Rev.* **B29**, 3810 (1984).
- 10) S. Hoshino, T. Sakuma, H. Fujishita and K. Shibata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1261 (1983).
- 11) M. Nagano and T. Kaneda, *Phys. Rev.* **B11**, 2711 (1975).
- 12) K. M. Leung and D. L. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 452 (1979).
- 13) M. J. Delaney and S. Ushioda, *Phys. Rev.* **B16** 1410 (1977).
- 14) R. C. Hansen, T. A. Fjeldly and H. D. Hochheimer, *Phys. Status Solido* (b) **70**, 567 (1975).
- 15) A. Fontana, G. Mariotto and M. P. Fontana, *Phys. Rev.* **B21**, 1102 (1980).
- 16) K. Funke and A. Jost, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*

- 75, 436 (1976).
- 17) P. Bruesch, W. Buhrer and H. J. M. Smeets, *Phys. Rev.* **B22**, 970 (1980).
 - 18) S. Hoshino, *Solid State Ionics* **48**, 179 (1991).
 - 19) M. J. Rice and W. L. Roth, *J. Solid State Chem.* **4**, 294 (1972).
 - 20) 永田誠, 折原宏, 岩原弘育, 第19回固体イオニクス討論会講演要旨集 (1993) P141.
 - 21) S. Hoshino, T. Sakuma and Y. Fijii, *Solid State Commun.* **22**, 763 (1977).
 - 22) S. Hoshino, T. Sakuma, H. Fujishita and K. Shibata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1261 (1983).
 - 23) 小藤吉郎, 日本結晶学会誌 **30**, 154 (1988).
 - 24) T. Sakuma and S. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3647 (1985).
 - 25) M. Kobayashi, K. Ishikawa, F. Tachibana and H. Okazaki, *Phys. Rev.* **B38**, 3050 (1988).
 - 26) K. Koto, H. Schulz and R. A. Huggins, *Solid State Ionics* **1**, 355 (1980).
 - 27) F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi and H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2848 (1992).
 - 28) K. H. Lieser, *Z. Phys. Chem. NF* **2**, 238 (1954).
 - 29) W. Jost, H. J. Oel and G. Schnidermann, *Z. Phys. Chem. NH* **17**, 175 (1958).
 - 30) J. Nolting, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 172 (1963).
 - 31) J. Nolting and D. Rein, *Z. Phys. Chem. NF* **66**, 150 (1969).
 - 32) Y. Baer, G. Busch, C. Frohlich and E. Steigmeier, *Z. Naturforschg.* **17a**, 886 (1962).
 - 33) C. M. Perrott and N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **48**, 2143 (1968).
 - 34) W. Jost, *J. Chem. Phys.* **55**, 4680 (1971).
 - 35) N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **55**, 4681 (1971).
 - 36) R. Shaviv, E. F. Westrum, Jr., F. Gronvold, S. Stolen, A. Inada, H. Fujii and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **21**, 631 (1989).
 - 37) S. Geller, *Science* **157**, 310 (1967).
 - 38) H. Wiedersich and W. V. Johnston, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 475 (1969).
 - 39) W. V. Johnston, H. Wiedersich and G. W. Lindberg, *J. Chem. Phys.* **51**, 3739 (1969).
 - 40) C. M. Perrott and N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **50**, 2344 (1969).
 - 41) H. Okazaki and A. Takano, *Z. Naturforsch.* **40a**, 986 (1985).
 - 42) W. Jost and P. Kubaschewski, *Z. Phys. Chem. NF* **60**, 69 (1968).
 - 43) K. Honma and K. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1828 (1987).
 - 44) C. M. Perrott and N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **48**, 2681 (1968).
 - 45) L. Borjessen and L. M. Torell, *Phys. Rev.* **B36**, 4915 (1987).
 - 46) G. Mariotto, A. Fontana, E. Cazzanello, F. Rocca, M. P. Fontana, V. Mazzacurati and G. Signorelli, *Phys. Rev.* **B23**, 4782 (1981); **B26**, 2216 (1982).
 - 47) K. O'Sullivan, G. Chiarotti and P. A. Madden, *Phys. Rev.* **B43**, 13536 (1991).
 - 48) Y. Ito, K. Koto, S. Yoshikado and T. Ohashi, *Solid State Ionics* **15**, 253 (1985).
 - 49) M. H. Dickens, W. Hayes, M. T. Hutchings and C. Smith, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4043 (1982).
 - 50) W. Schroter and J. Nolting, *J. Physique Coll.* **41**, C6 (1980).

要 旨

超イオン導電体(SIC)を、キャリア数を尺度として分類すると、構成原子数と同数の自由電子をもつ金属と対比されるSIC(Type I)と、不純物によってキャリア数が変化する半導体に対比されるSIC(Type II)とに分類される。Type IのSICの結晶構造は、可動イオンの配置に著しい乱れがあり、それが熱容量に異常な変化をもたらす。Type Iに属するAgI, Ag₂S, RbAg₄I₅を例に、結晶構造と異常熱容量の関係を概説する。