

超イオン導電体の低励起モードと低温熱容量

小林迪助

Low Energy Excitation Mode and Low Temperature Heat Capacity
in Superionic Conductors

Michisuke Kobayashi

(Received June 12, 1995)

The low energy excitation (LEE) mode measured in superionic conductors and the study by the low temperature heat capacity are discussed. The neutron inelastic scattering observed the LEE mode in Ag, Na and Cu ion conductors. The observation of the heat capacity offers an important information to specify the LEE in the superionic conductors. This mode might be one of the characteristic features of superionic conductors. Namely materials which show the superionic property in the high temperature phase exhibit the characteristic feature of the LEE mode in its low temperature phase. The characteristic features of the LEE mode are investigated theoretically.

1. はじめに

超イオン導電体は結晶格子を形成する格子イオンと格子中を拡散する可動イオンとからなっており、固体であるにもかかわらず、高いイオン伝導度を示す物質群である。典型的な超イオン導電体である α -AgIは420Kで1次相転移により、低温で安定な β 相に移る。 β 相はイオン導電率は極めて小さくほとんど絶縁体であるが、中性子散乱のデータに興味ある特徴を提供している。それは数meVという低エネルギーの光学型モードが観測されていることである。このモードは低励起モードと呼ばれ、他の多くの超イオン導電体の低温相においても観測されている。いわゆる超イオン導電相である高温相においてもこのモードが観測されており、可動イオンの拡散運動との関連において注目されている。このモードの起源としては格子イオンと可動イオンの相互作用が働いているだろうことは直感的に予想できる。この格子イオンと可動イオンとの相互作用を調べるには、

非弾性中性子散乱の測定により、フォノンの分散関係を知ることが重要であることが、星莖によって指摘されている¹⁾。一方白神らは最近、イタリア安定化ジルコニアの低温での比熱の測定を行い、アモルファス固体で知られている類似な異常な振舞を見いだした²⁾。低温での熱容量の測定はその温度依存性の振舞から低励起モードの起源の推測および振動子の状態密度に関する情報を提供するであろう。したがって超イオン導電体の低温での熱容量の測定は低励起モードの特定のために重要な情報を与える。

2. 非弾性中性子散乱

非弾性中性子散乱で超イオン導電体中の低励起モードの観測はFunkeの β -AgI (Fig. 1) にはじまり³⁾、Shapiroらの β -Al₂O₃ (Fig. 2) ⁴⁾、RbAg₄I₅ (Fig. 3) ⁵⁾、 β -Ag₂S (Fig. 4) ⁶⁾ に対する精力的な仕事に続き、星莖およびそのグループによるAg₃SI (多結晶) (Fig. 5) ⁷⁾、Ag₃SI (単結晶) (Fig. 6) ⁷⁾、 β -Cu₂Se (Fig. 7) ⁸⁾、CuI (Fig. 9) ⁹⁾ の

実験がなされてきている。Fig.1はFunkeがウルツ鉱型結晶である β -AgIにおいて、2.5meVあたりに低エネルギー励起を観測した図である。Fig.2～Fig.4はShapiroらの観測結果を表しており、かれらは低励起モードを可動イオンの動きと関係した、分散のないフォノン分枝すなわち可動イオンのアインシュタインモードと考えた。可動イオンの局所的な運動で、個々のイオン同志には相関のない運動であり、格子イオンの作るポテンシャル壁の中を運動する可動イオンの1粒子励起（個別励起）であろうと説明している。

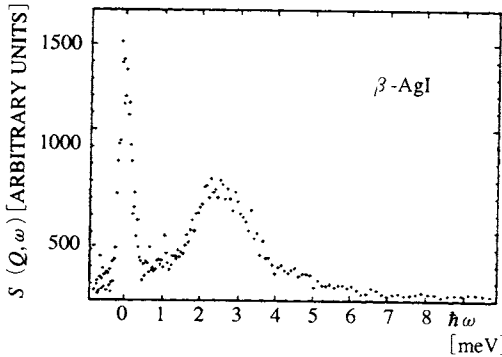


Fig.1 Scattering function $S(Q, \omega)$ of β -AgI at 140 °C as obtained with incident neutrons of $\lambda = 4.8 \text{ \AA}$ at scattering angle $\phi = 105^\circ$; not corrected for resolution; arbitrary units.³⁾

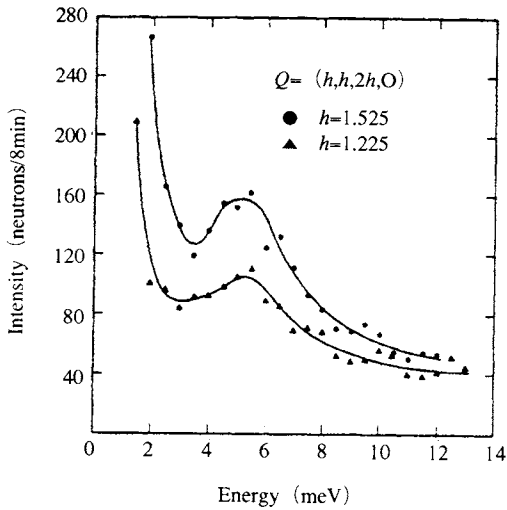


Fig.2 Observation of a dispersionless excitation at 5 meV in a 10 cm³ crystal of Na β -alumina which is attributed to an Einstein-like motion of the sodium ions.⁴⁾

一方、柴田と星⁷⁾は動的構造因子を減衰の強い局在振動モード（低励起）とTAモードからの寄与として、観測

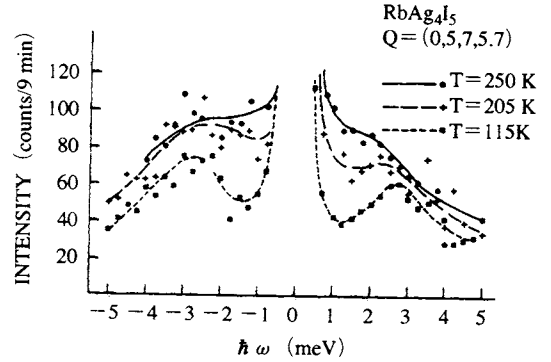


Fig.3 Low energy excitation mode in RbAg_4I_5 .⁵⁾

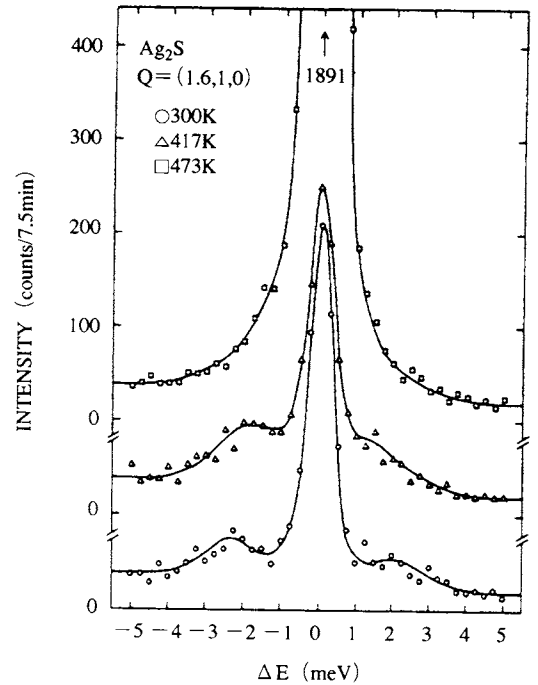


Fig.4 Medium-resolution scans taken at three different temperatures for $Q = (1.6, 1, 0)$.⁶⁾ The two lower temperature cases are in the α phase and the third is in the β phase. The lines are guides to the eye. The lower two curves, however, were calculated assuming a resolution-limited Gaussian at $\Delta E = 0$ and a Lorentzian-broadened excitation at finite energy. The parameters were chosen to approximate the data.

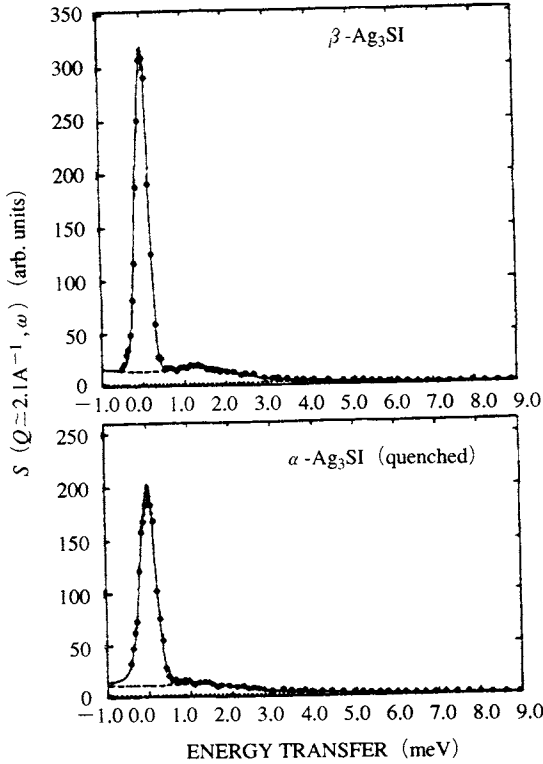


Fig.5 The constant- ϕ dynamic scattering function $S(Q, \omega)$ with $Q \simeq 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ of β - and α - Ag_3SI at $295\text{K}^{7)}$. The lines show the fitting results for each mode; dotted line - TA mode, broken line - TA mode+local mode, solid line - TA mode+local mode+diffusion mode. The vertical lines with data points show the statistical errors.

データを整理した。中性子散乱で観測される動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は

$$S(Q, \omega) \propto \frac{\omega\Gamma}{(\omega^2 - \omega_l^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} + g(\omega) \quad (1)$$

右辺第1項が局在振動モードからの寄与、第2項がTAからのものを表している。**Fig.6**の状態密度 $G(Q, \omega)$ は $S(Q, \omega)$ と次の式で結ばれている。

$$G(Q, \omega) = \frac{S(Q, \omega)}{e^{-2W(Q)} \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \frac{n(\omega)+1}{\omega}} \quad (2)$$

ここに $e^{-2W(Q)}$ はデバイ・ワーラー因子、 $n(\omega)$ はボース・アインシュタイン分布である。

この低励起モードの特徴は $k=0$ で有限の値の振動数を持

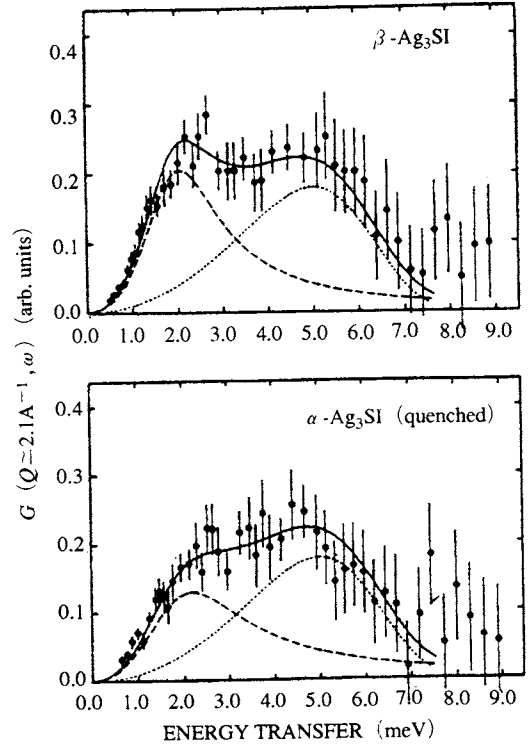


Fig.6 The generalized density of states $G(Q, \omega)$ of β - and α - Ag_3SI at $295\text{K}^{7)}$. The lines show the fitting results for each mode; dotted line--TA mode, broken line--local mode, solid line--TA mode+local mode. The vertical lines with data points show the statistical errors.

ち、ほとんど波数依存性を示さないこと、振動数は可動イオンの質量の平方根に逆比例すること⁸⁾、同一種類の可動イオンを持つ超イオン導電体の場合には、振動数は結晶構造には敏感ではないこと、低温相で観測されやすいこと等である。こうした実験事実にもとずき、いろんな議論がなされている。分散があまりないことから、前述のようにこのモードは可動イオンの局所運動、例えばアインシュタインモードのような独立振動のようなものではないかと考えられたりもしている。低励起モードは低温相で観測されやすいという事実はあるものの、高温相の超イオン導電相においても α - Ag_3SI で観測されている⁹⁾。星埜は、低励起モードは超イオン導電体の低温相において特徴的なモードであり、したがってこのモードの存在は、高温相において超イオン導電性を示す物質の可能性があると指摘している⁹⁾。つまり、低励起モードの存在は超イオン導電性を示す前駆現象と見せるかもしれない。超イオン導電性の特徴が低励起モードに現れているとするならば、低温相側からの

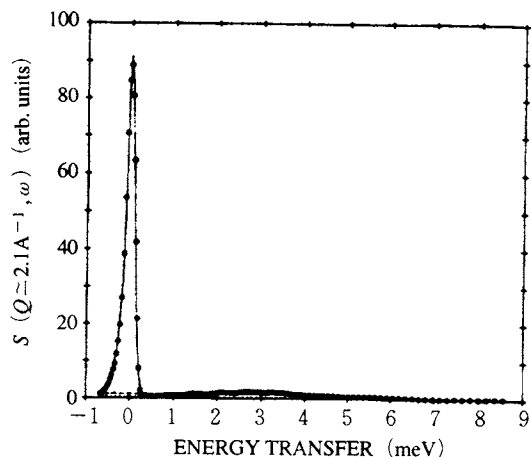


Fig.7 The dynamic scattering factor $S(Q, \omega)$ with $Q \simeq 2.06 \text{ \AA}^{-1}$ of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ at room temperature.⁸⁾ The lines show the fitting results for each mode; solid line – local mode + acoustic mode + diffusion mode; broken line – local mode + acoustic mode; dotted line – acoustic mode.

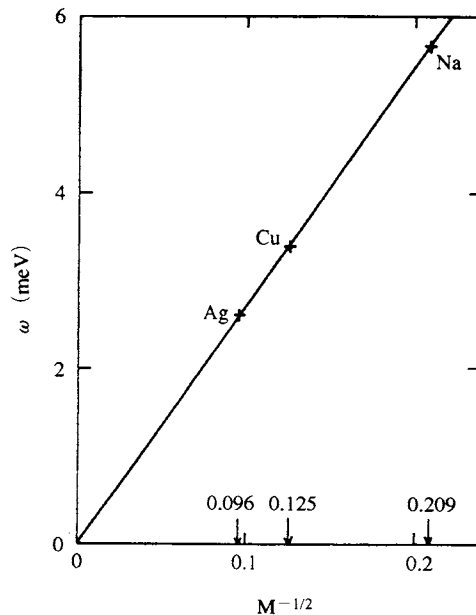


Fig.8 Mass dependence of frequency.

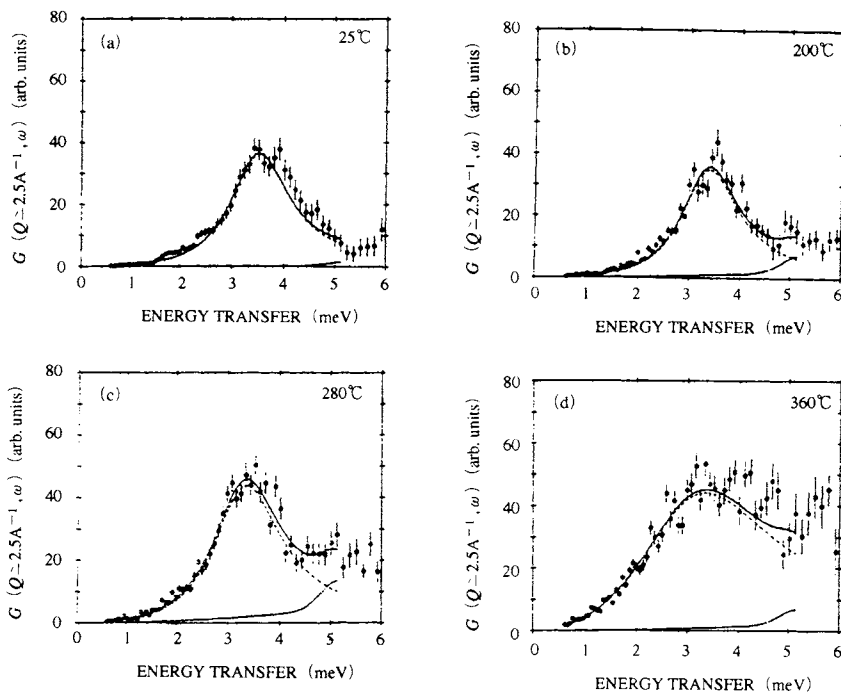


Fig.9 The generalized density of states $G(Q, \omega)$ of CuI .⁹⁾ The lines show the fitting results for each mode; solid line, low-energy excitation mode + acoustic mode; broken line, low-energy excitation mode; dotted line, acoustic mode. The vertical lines with data points show the statistical errors; (a) 25°C , (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C .

超イオン導電性の研究を可能にしてくれる。これは極めて興味深いことである。

このような中性子散乱の実験データに見つかっている低励起モードを研究するために、Vashishtaらは α - Ag_2Se に対して計算機シミュレーションを行った¹⁰⁾。シミュレーションの特性をフルに生かして、実験では得にくい部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(q)$ の計算を行った。 $S_{\alpha\beta}(q)$ は

$$S_{\alpha\beta}(q) = \langle \rho_{\alpha}(q, 0) \rho_{\beta}^*(q, t) \rangle \quad (\alpha, \beta) \in (\text{Ag}, \text{S}) \quad (3)$$

によって定義される。 $\rho_{\alpha}(q, t)$ は α 種の粒子密度のフーリエ成分で

$$\rho_{\alpha}(q, t) = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}}} \sum_{j(\alpha)} \exp\{iq \cdot r_j(t)\} \quad (4)$$

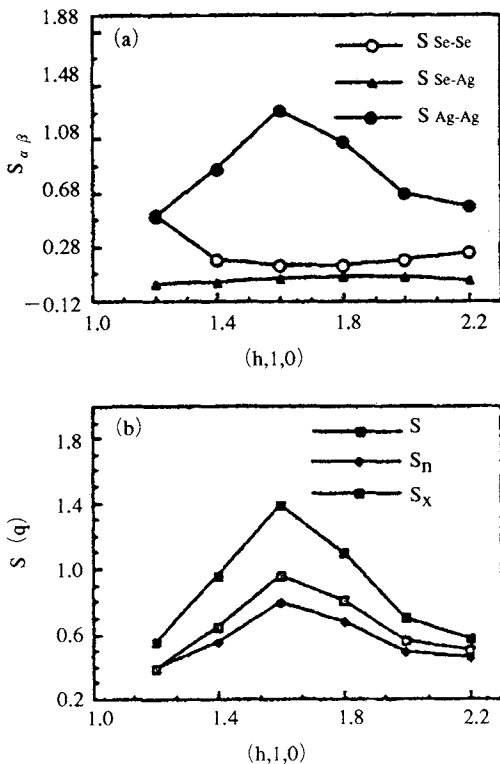


Fig. 10 (a) Partial structure factors $S_{\alpha\beta}(q)$ vs q along $(h, 1, 0)$ at 435 K. (b) Total structure factor $S(q)$, neutron structure factor $S_n(q) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, X-ray structure factor $S_x(q) \times 10^{-3}$ vs q along $(h, 1, 0)$. $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$, $S(q)$, $S_n(q)$, and $S_x(q)$ have maxima at $q_0 = (1.6, 1, 0)$ ¹⁰⁾

で与えられる。**Fig. 10**はこれらの計算によって得られた部分構造因子、全構造因子、中性子散乱強度、X線散乱強度である。この図からわかることは低励起モード即ち観測された $q = (1.6, 1.0)$ のときのピークは銀同志の相関に依存していることを暗示している。この q の値はGrierらによる Ag_2S の中性子散乱の実験値のもの一致している⁶⁾。可動イオン間相互作用による励起であることは直感的には分かりやすいことであるが、そのようなマイクロ情報の提供を可能にさせたのは計算機シミュレーションの威力である。ただしシミュレーションの結果は可動イオン同志の相関によるものだけということは暗示したが、格子イオンがどんな役割を演じたのかはこれらの結果だけでは分からない。

3. 熱容量

シリカガラスのような非晶質固体の低温での熱容量や熱伝導率の温度依存性は、ダイヤモンドやゲルマニウムのような結晶体が示す振舞とは非常にかけ離れていることが知られている。シリカガラスの低温での熱容量の温度依存性は絶対温度 T の3乗に比例する項と1乗に比例する項とからなっており、より低温においては1乗の項が支配的である。通常の結晶体の低温での熱容量は、Debyeモデルがよく当てはまって T の3乗則にしたがっている。非晶質固体の低温での熱容量や熱伝導率の温度依存性の理論的説明はAnderson等によって2単位モデルを導入することによりなされた。このあたりの議論を含む固体の低温熱容量に関し

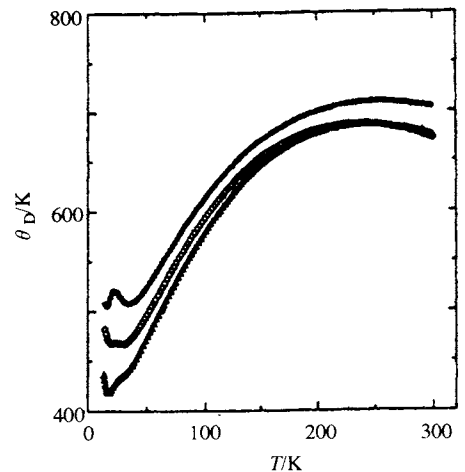


Fig. 11 Debye characteristic temperatures of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, assuming 3 degrees of freedom per atom.²⁾ $x=0$, $x=0.02$, and $x=0.0396$ cases are shown by the black circles, open circles and triangles, respectively.

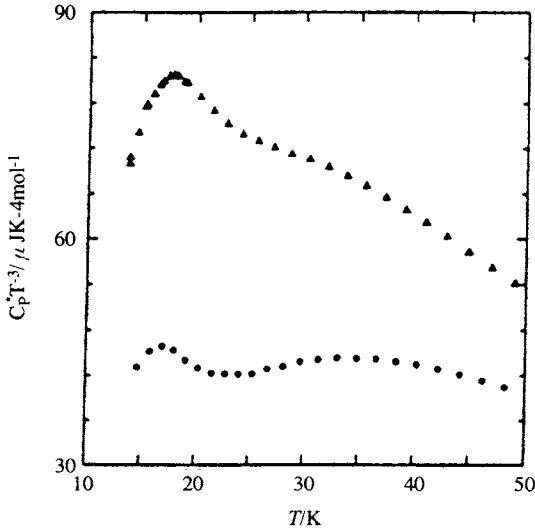


Fig. 12 Normalized heat capacities of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, in the low temperature region²⁾ $x=0$ and $x=0.0396$ cases are shown by the black circles and triangles, respectively.

では明解な解説が白神らにより本誌に掲載されているのでそれを参照していただきたい¹¹⁾。白神らは最近、イットリア安定化ジルコニアの熱容量の測定を行い、アモルファス固体で知られている類似な異常な振舞を見いだした²⁾。Fig.11は白神らの結果で、低温でデバイ温度はかなり大きな降下が見られる。これは何等かの低励起モードによる付加的寄与があることを意味している。この低温領域でイットリアのドーピング x が $x=0$ と $x=0.0396$ の試料の熱容量がFig.12にプロットされている。 $x=0.0396$ の試料は $T=18\text{K}$ で極大を持つ大きな盛り上がりを示す。 $x=0$ の試料は $T=23\text{K}$ で小さな広がりたつほみと $T=17\text{K}$ で盛り上がりを示している。これはvan Hoveの異常に原因しているらしい。 $x=0.0396$ の試料で見出された大きな盛り上がりはアモルファス固体中でのそれと類似である。後者のものはいわゆる2準位系により起こる付加的な励起による指摘¹²⁾やソフト非調和ポテンシャルモデルによる説明等がある¹³⁾。ジルコニアへのイットリアのドーピングは Zr^{4+} を Y^{3+} に置換することになり、電荷中性条件から酸素サイトでの欠陥形成に導き、結果的に結晶内に2極小ポテンシャルを作るかもしれない。ランダムに分布した酸素欠陥は2準位系を形成することになり、それが低温における熱容量がアモルファス固体のように T の1乗に比例した依存性を示している。ソフトポテンシャルもまた存在しているであろう。2極小間の障壁の高さは低くて2極小間を局所的に振動する低励起モードなの

かもしれない。いづれにしても低温での熱容量の測定はその温度依存性の振舞から低励起モードの起源の推測および振動子の状態密度に関する情報を提供するであろう。したがって超イオン導電体の低温での熱容量の測定は低励起モードの特定のために重要な情報を与える。

4. 低励起モードの理論的考察

はじめ低励起モードを格子イオンと可動イオンのプラズマ振動と推測した。この場合には兩種イオンの換算質量が振動数の表式中に入るわけであるが、これだと特徴の一つである可動イオンの質量の平方根に逆比例することにならない。そこで次に考えたのが格子イオンを背景とした可動イオンによるプラズマ振動である¹⁴⁾。格子イオンによる影響は誘電率を通じて入る。このモデルは前節で述べた特徴のほとんどの項目を満足している。この場合のプラズマ振動数 ω_p は波数依存性を無視した場合には

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n (Ze)^2}{\epsilon_0 M} \right)^{1/2} \quad (5)$$

で与えられる。ここで M は可動イオンの質量、 n は可動イオンの数密度、 Z は可動イオンの価数、 ϵ_0 は静的誘電率である。 ϵ_0 としては観測値を用い、 $Z=1$ としてプラズマ振動数 ω_p を計算した結果がTable 1に示されている。

ω_p は β アルミナを除けば、低励起モードの観測値 ω_1 にかなりよい一致を示している。 $Z=0.6\sim 0.8$ であるならばさらによい一致を示す。共有性に関するW. A. Phillipsの研究からこの値は妥当と思われるが¹⁵⁾、誘電率の中にこの影響が入っているかも知れないことを恐れて、ここではあえて $Z=1$ にとった。 Ag_2Te に対する分子動力学法による計算機シミュレーションに依れば¹⁶⁾、可動イオンが4面体内と8面体内に滞在する割合はTable 2に示されているとおりである。

Table 2からわかるように Ag_2Te 物質の8面体内には、 Ag は短時間しか滞在していない。8面体内は Ag にとってエネルギー的に高く、しやすい環境を提供していない。したがって8面体内にいる Ag は局所的環境内で独立した運動をしていると思われる。他の8面体中の Ag との相互作用や協力運動を行うだけの余裕がなく、エネルギーの高い不安定な位置からエネルギーのより低い位置(4面体位置)を求めて Te の作る局所的に強い電場の中を拡散している。一方、4面体内にいる Ag は長時間安定的にそこに滞在し、他の4面体内にいる Ag 同志は互いにクーロンの長距離力により結ばれている。このため4面体内にいる Ag は協力的な集団運動を行っていると思像される。この推測が正しいとすれば、(5)式中で用いた可動イオンの数密度 n を Ag_2Te の

Table 1 The number density of cations n , the static dielectric constant ϵ_0 , the observed low-energy excitation ω_l , and the ionic plasma frequency ω_p ¹⁴⁾.

Superionic Conductor	n (10^{22} cm^{-3})	ϵ_0	ω_l (meV)	ω_p (meV)	ω_l/ω_p
$\beta\text{-AgI}$	1.211	7	2.5	3.5	0.71
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	3.517	15	2.0	4.1	0.49
$\beta\text{-Ag}_2\text{SI}$	2.566	33	2.0	2.3	0.87
RbAg_4I_6	1.127	7	2.2	3.4	0.64
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	4.143	20	3.4	5.0	0.68
$\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.285	12.4	6	2.8	2.1
$\text{Ag}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.285	11.3	2.0	1.3	1.5

Table 2 The temperature dependence of the Ag-ion density in a-Ag₂Te by MD calculations¹⁶⁾. Z_T and Z_O are the ratios of time steps of how long Ag ions stay at tetrahedral and octahedral sites respectively.

Temperature (K)	Z _T	Z _O
550	0.985	0.015
650	0.949	0.051
750	0.878	0.122
850	0.841	0.159

場合ならば、4面体内にいる可動イオン数ということになる。先の表でT = 550Kの4面体内にあるAgの個数を n_0 とすれば、Table 3が得られる。

これは温度増大とともに低励起モードの振動数(可動イオンプラズマ振動数)が割りとはっきりした形で減少していることが導き出せた。これはShapiroらの中性子散乱から知られている実験事実と定性的に合致する⁵⁾。

観測のほとんどはβ相でのものであるが、β相においても同様な議論が可能であろう。すなわちフレンケル欠陥の4面体内と8面体内に生じる割合は大きさは違うであろうが、傾向はα相でのそれと同じであろう。

次にHubbard-Beeby理論に基づいた微視的理論を展開してみる¹⁷⁾。Hubbard-Beebyはもともと1成分系液体の集団モードを記述するために考察したものがあるが、この理論を格子イオンと可動イオンの2成分系に拡張して超イオン導電体の集団モードを計算することができるであろう。例としてAg₂Sに適用してみる。Ag₂Sに働く弱い外場によってAgイオンおよびSイオンは弱い摂動を受け、平衡位置 R_{iAg} と R_{mS} から各々 $u_{iAg}(t)$ および $u_{mS}(t)$ だけ微小変位する。弱い外場のもとで、Agイオンの微小変位の運動方程式は次のように与えられる。

Table 3 Concentration of Ag ions

Temperature (T)	$\sqrt{n}/\sqrt{n_0}$
550	1
650	0.982
750	0.944
850	0.924

$$M_{Ag} \frac{d^2 u_{iAg}(t)}{dt^2} = - \sum_{j(\neq i)} \nabla \nabla V_{AgAg}(R^i_{Ag} - R^j_{Ag}) \cdot (u^i_{Ag}(t) - u^j_{Ag}(t)) - \sum_m \nabla \nabla V_{AgS}(R^i_{Ag} - R^m_S) \cdot (u^i_{Ag}(t) - u^m_S(t)) - ik U_{Ag} \exp(ik \cdot R^i_{Ag} - i\omega t). \quad (6)$$

$V_{\alpha\beta}(R)$ ($\alpha, \beta = \text{Ag}, \text{S}$) はイオン間相互作用を表し、 U_{Ag} はAgイオンに働く外場を、 M_{Ag} はAgイオンの質量を表す。Sイオンについても同様な式が書ける。この式に外場に応答した $u_A(t) = \xi_{Ag} \exp(ik \cdot R^i_{Ag} - i\omega t)$ の形の解を代入し、平均場近似を用いて微小変位 ξ_α について解を求める。微小変位 ξ_α は2成分系の密度応答関数 $\chi_{\alpha\beta}(k, \omega)$ と線形応答理論によって次のように結びついている。

$$\langle \delta \rho_\alpha(k, \omega) \rangle = -in_\alpha k \cdot \xi_\alpha = \sum_\beta \chi_{\alpha\beta}(k, \omega) U_\beta(k, \omega). \quad (7)$$

この式から系の密度応答関数を求め、応答関数の特異点から系の集団励起を求めることができる。 $k=0$ での光学型モードの解は次のように得られる。

$$\omega_l = \left[\frac{M_{Ag} n_{Ag} + M_S n_S}{M_{Ag} M_S} \Psi(0) \right]^{1/2} \quad (8)$$

ここで $\Psi(0)$ はイオン間中心力相互作用 V_{AgS} と対分布関数 $g_{AgS}(r)$ を用いて次のように表される。

$$\Psi(0) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \left(\frac{\partial^2 V_{AgS}(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V_{AgS}(r)}{\partial r} \right) g_{AgS}(r) r^2 dr. \quad (9)$$

Ag₂SのX線の実験データを用いて ω_l を計算すると3.5meVの値が得られ、これは観測にかかっている低励起モードの値に近いものである。温度依存性も実験結果に合致する結果を得た¹⁸⁾。

5. おわりに

中性子非弾性散乱で観測されている低励起モードを眺め、その理論的な考察を試みてみた。はじめに直感的なモデルとしてイオンプラズマ・モデルにより、陽イオンの超イオン導電体で観測されている低励起モードを調べてみた。

Table 4 Low energy excitations

	Superionic Conductor	Amorphous Solid
Order	LRO (immobile ions)	MRO
Randomness	Yes (mobile ions)	Yes (in total)
FSDP	No	Yes
Material	Ionic-Covalent Material	Metal, Semiconductor
Observation	Neutron Scattering Specific Heat	Raman and Neutron Scattering Specific Heat, Thermal Conductivity Ultrasound

このモデルは低励起モードの特徴のほとんどすべてを定性的に説明することに成功している。有効電荷を用いれば、低励起モードの振動数の一致はさらに良くなるが、誘電率との関連で今後検討が残されている。次に微視的見地から、Hubbard-Beeby理論に基づいた理論の展開を試みた。Hubbard-Beeby理論を格子イオンと可動イオンの2成分系に拡張して超イオン導電体の集団モードを計算した。Ag₂SのX線の実験データを用いて ω を計算すると3.5meVの値が得られ、これは低励起モードの観測値に近いものであった。温度依存性も実験結果に合致する結果を得た。

低温での熱容量の測定はその温度依存性の振舞から低励起モードの起源の推測および振動子の状態密度に関する情報を提供するであろう。したがって超イオン導電体の低温での熱容量の測定は低励起モードの特定のために重要な情報を与える。ここで議論した励起と類似なものがアモルファス固体でも知られている。そこではボソニックピークと呼ばれる。ボソニックピークの振動数はアモルファス固体の中距離秩序(MRO)を反映する構造因子の最初の鋭い回折ピーク(FSDP)の位置と相関があるかもしれない。超イオン導電体の格子イオンは文字どおり格子を形成しているわけで長距離秩序(LRO)を有している。超イオン導電体中の低励起モードとアモルファス固体中のボソニックピークに関連する事柄を表IVにまとめてみた。超イオン導電体中の低励起モードは可動イオン関係しており、アモルファス固体中のボソニックピークは中距離秩序に関係しているようである。

この低励起モードが超イオン導電体の低温相に観測されていることから、このモードは系が超イオン導電相へ転移する際の前駆的特質をもったものかもしれない。したがってこのモードは低温側から超イオン導電性を調べるための、格好の物理量のようなものである。超イオン導電体の静的誘電関数を調べることによって、溶融相においては溶融状態から固化への前駆現象、超イオン導電相においては、固体の周期的構造を間接的にとらえることができることが示されている¹⁹⁾。さらに、融点直上でのフラクタルの計算に依れば、系は固相のそれに近い局所的構造(結晶化への前駆現象)を持っているであろうことも分かった。これは高温側から

の超イオン導電相の研究であった。いろんな視点からの研究がこの物質の物性を次第に明らかにし、確かなものにしてくれるであろう。

低励起モードにわたって佐久間隆氏、友寄友造氏、安仁屋勝氏と議論をして頂きました。熱容量に関しては阿竹徹氏のご教示を賜りました。各氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 星埜禎男, 物理学最前線 **28**, 共立 (1991) § 4.3 ; *Solid State Ionics* **48**, 179 (1991) .
- 2) T. Shirakami, T. Tojo and T. Atake, *Thermochim. Acta* 2671 (1995) ; T. Tojo, T. Shirakami and T. Atake, *Solid State Ionics*, 印刷中.
- 3) K. Funke, J. Kalus and R. E. Lechner, *Solid State Commun.* **14**, 1021 (1974) .
- 4) D. B. McWhan, S. M. Shapiro, J. P. Remeika and G. Shirane, *J. Phys.* **C8**, L487 (1975) .
- 5) S. M. Shapiro and M. B. Salamon, in *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North Holland, Amsterdam, 1979) p.237.
- 6) B. H. Grier, S. M. Shapiro and R. J. Cava, *Phys. Rev.* **B29**, 3810 (1984) .
- 7) K. Shibata and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3671 (1985) .
- 8) T. Sakuma and K. Shibata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3061 (1989) .
- 9) T. Sakuma, K. Shibata and S. Hoshino, *Solid State Ionics* **53-56**, 1278 (1992) .
- 10) J. P. Rino, Y. M. M. Hornos, G. A. Antonio, I. Ebbsjö, R. K. Kalia and P. Vashishta, *J. Chem. Phys.* **89**, 7542 (1988) .
- 11) 白神達也, 齊藤一弥, 阿竹 徹, *Netsu Sokutei* **21**, 134 (1994) .
- 12) U. Buchenau, N. Nucker and A. J. Dianox, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984) .

- 13) V. G. Karpov, M. I. Klinger and F. N. Ignat'ev, *Soviet Phys. -JETP* **57**, 439 (1983) .
- 14) M. Kobayashi, T. Tomoyose and M. Aniya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3742 (1991) ; 松原武生, 科研費総研 A 研究会, "超イオン導電体の構造と動的性質" (於東北大学川渡セミナーハウス, 1991年8月8日) .
- 15) J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, (Academic, New York, 1973) .
- 16) M. Kobayashi, T. Tomari, F. Tachibana and H. Okazaki, *Phys. Rev. B* **40**, 9552 (1989) .
- 17) T. Tomoyose, T. Yogi and M. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1964 (1992) .
- 18) H. Makino, M. Kobayashi and T. Tomoyose, to be submitted.
- 19) 安仁屋 勝, 下條冬樹, 岡崎秀雄, 小林迪助, 固体物理 **27**, 565 (1992) .

要 旨

超イオン導電体で観測されている低励起モードと低温熱容量について議論される。中性子非弾性散乱により Ag, Na, Cu イオン導電体等で低励起モードが観測されている。低温での熱容量の測定は低励起モードの特定のために重要な情報を与える。このモードは高温相で超イオン導電性を示す物質の低温相において示す特徴的特性の一つであるかも知れない。低励起モードのいくつかの特徴が理論的に調べられる。