

論文内容要旨 (和文)

平成13年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻共生要素科学 講座

氏名 上條 亮毅



液体金属-カルコゲン2元素のイオン伝導について

論文題目 四配位構造化合物の液体局所構造

1、液体金属-カルコゲン2元素のイオン伝導

液体金属-カルコゲン2元素は、ある特定の化学量論組成で特異な物理的・化学的挙動をとることが注目されている。これらの系を対象にして多くの電子的性質や構造解析の研究が行われ、その結果、電気伝導度の極小、熱電能の符号の反転、反磁性磁化率の極大など物性の急変を示し、金属-非金属転移を示すことがわかり、その特異な挙動の原因がかなり明らかになった。

また一方で、最近液体 Ag-Se 系の電気伝導度において、化学量論組成付近で温度依存性が負を示し、これまでの結果にない電氣的性質をとることが報告されている。これらの系の特異な挙動の本質を解明するには、今まで行われてきた電子的性質に関する研究だけではなく系の結合性や局所構造と関連すると思われるイオン伝導特性に関する研究を行う必要であると考えられる。このような背景のもとで、これらの系における電子伝導度とイオン伝導度の分離測定が急速に行われ、系中の電子伝導、イオン伝導の挙動を考察するようになった。その結果融解直後でも超イオン伝導性を持つ構造をある程度保っていることがわかりそれが異常性の原因であることがわかった。

このように一価金属を含む系中におけるイオン伝導の挙動と液体状態での構造との関係が明らかになりつつある。しかし、多価金属を含む系のイオン伝導度の測定はほとんど行われていないため、液体状態における電子的特性が知られている Sb-Se, Bi-Se, Sn-Se の3つの液体多価金属-セレン系について化学量論組成近傍のイオン伝導度の詳細な測定を行い、イオン伝導度と化学結合性や構造との関連について考察し、またこれまで報告されている一価金属を含む液体カルコゲン系のイオン伝導度と比較することを目的とした。その結果、明らかになった傾向を以下に示す。

・一価金属を含む系のイオン伝導度 σ_i 、移動度 μ_i は化学量論組成近傍で急激に増加する。この急増は、化学量論組成における液体の局所構造がイオン性を帯びることと強く関連している。また、組成依存性では化学量論組成で sharp な極大を示す。

・多価金属を含む Sb-Se と Sn-Se 系は化学量論組成で σ_i の極小を示し、 σ_i 、 μ_i の値は一価金属を含む系より一桁ほど低い。一方、Bi-Se 系は他の2つ系とは異なり化学量論組成で極大を示し、 σ_i 、 μ_i の値は一価金属を含む系に近い値をとった。

・それぞれの化学量論組成、液体 Sb_2Se_3 , $SnSe$, Bi_2Se_3 の構造解析を行ったところ、液体 Sb_2Se_3 , $SnSe$ は共有結合性の強い構造をとっており、 Bi_2Se_3 はイオン結合性の強い構造を液体状態でも保持していることが明らかとなった。

以上の結果から、液体金属-カルコゲン二元系のイオン伝導性は、その構造や化学結合性と強く関連していることが裏付けられた。

(10pt 2,000字程度 2頁以内)

氏 名

上條 亮教

“液体 $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Te}$ 系合金の輸送特性”

液体 $\text{Ag}-\text{Te}$, $\text{Tl}-\text{Se}$ 系の組成依存性は化学量論組成で価電子の局在化により σ_0 の極小を示す。一方液体 $\text{Ag}-\text{Se}$ 系は Ag_2Se で σ_0 , σ_1 ともに極大をとり、また負の温度勾配を持つなどの異常性を示す。本研究では液体 Ag_2Se に異常性が見られない Ag_2Te を添加し、 Ag_2Se の異常な σ_0 , σ_1 が組成によりどのように変化するかを調査する。以下にこれまでの結果を示す。

Ag_2Se の特異な性質は Ag_2Te の添加によりすぐ打ち消されると予想されたが、 σ_1 の値は Ag_2Te のモル濃度が増加するにつれ減少するものの、70mol% Ag_2Te 付近までは Ag_2Se に見られる負の温度勾配が持続することが分かった。 σ_0 においても約 70mol% Ag_2Te まで Ag_2Se の挙動が強く現れ、同組成において極小が見られた。これらの結果より $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.3}(\text{Ag}_2\text{Te})_{0.7}$ 近辺の組成で、液体 Ag_2Se の持つ特異な電気的特性が消失するものと予想される。

2. 四配位構造化合物の液体局所構造

アモルファス化合物の半導体的特性は固有のスウィッチングやメモリー効果を示し、新しいアモルファス半導体の開発の観点から興味を長く持たれてきた。アモルファス半導体の短距離原子秩序と結合特性の情報について基本的な理解が必要である。そこで、本研究では結晶状態で四配位構造をとる ZnSnAs_2 と GeAs を研究対象としこれらの化合物の液体状態ならびにアモルファス状態での構造調査を行い、その短距離秩序および化学結合性について検討することを目的とした。

その結果、以下のような特徴が明らかとなった。

- ZnSnAs_2 ならびに GeAs においてそのアモルファス状態の短距離秩序構造は対応する結晶構造に極めて近い。
- 液体状態の構造は、第一配位殻の四配位環境はある程度保持されているものの、第一配位殻と第二配位殻の間に多くの原子が存在し結晶やアモルファス相と大きく変位している。結果として液体構造は結晶構造より密集し金属結合性の増加が見られる。
- 融解前後の急激な電気伝導度の上昇と常磁性磁化率の増加から、化学結合性は液体になると金属化の傾向がある。

論文内容要旨 (英文)

平成13年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻 共生要素科学 講座

氏名 上條亮毅



Ionic Conductions in Liquid Metal-Chalcogen Alloys and

論文題目 Structure Changes on Melting in Tetrahedrally Coordinated Amorphous Compounds

It has been well known that liquid metal-chalcogen alloys exhibit common semiconducting behaviors at the stoichiometric composition, such as deep minima of the electronic conductivity and electronic paramagnetic susceptibility. These behaviors can be expected to reflect the change of bonding nature and local atomic order in the system. Information on ionic conductivity, σ_i in liquid metal-chalcogen alloys containing polyvalent metals are very scarce at present. This thesis reports observed results of σ_i , together with those of electronic conductivity, σ_e , at the stoichiometric composition range in liquid Sn-Se, Sb-Se and Bi-Se alloys, applying the residual potential method. The present author also explores the relationship between the ionic conduction and liquid structure in these alloys. The ionic conductivity, σ_i , in liquid Sn-Se and Sb-Se alloys increases with increasing temperature, while, in liquid Bi-Se alloys, it decreases with increasing temperature. The isothermal σ_i in liquid Sn-Se and Sb-Se alloys at higher temperatures exhibits a minimum at the stoichiometric composition of SnSe and Sb₂Se₃, respectively, and, on the other hand, it shows a maximum at Bi₂Se₃ in liquid Bi-Se alloys. Values of σ_i at SnSe, Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃ near the melting temperature are about two orders of magnitude smaller than the corresponding electronic conductivities, σ_e . The value of σ_i of liquid Bi₂Se₃, which is the largest among three liquids, is roughly comparable to that for ionic liquid alloys such as Ag and Tl-chalcogenides. In contrast, liquid Sb₂Se₃ indicates the smallest σ_i due to the strong covalent bonding between unlike atoms. The minimum of the σ_i -isotherm at SnSe and Sb₂Se₃ in liquid Sn-Se and Sb-Se alloys also reflect the covalent nature in these liquids.

(12pt シングルスペース 300語程度)

氏 名 上條 亮毅






Semiconducting properties on amorphous compounds, which exhibit inherent switching and memory effects, have long been a matter of interest from the point of view of the exploitation of novel amorphous semiconductors. Information on the short-range atomic order and bonding feature in amorphous semiconductors are needed for the basic understanding of their semiconducting behaviors. Then, the short-range atomic order in amorphous and liquid ZnSnAs_2 and GeAs has been studied with electron diffraction and neutron diffraction. It has been shown that the local structure in amorphous state maintains the crystalline covalent structure. While, its crystalline atomic order is markedly broken in the liquid phase, accompanying a change of the bonding nature. The structure in the liquid phase is considered to be similar to that in liquid metals. The structural and bonding differences in amorphous and liquid phases correspond reasonably to a rapid increase of the electrical conductivity and paramagnetic susceptibility on melting.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 17 年 2 月 5 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主 査 白 杵 毅 
副 査 亀 田 恭 男 
副 査 坂 本 政 臣 
副 査 _____ 
副 査 _____ 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 地球共生圏科学専攻
氏 名 上條 亮毅

2. 論文題目 (英文の場合は、その和訳を併記すること。)

液体金属－カルコゲン 2 元系のイオン伝導ならびに四配位構造化合物の液体局所構造

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 1 月 31 日
場 所 理学部 27 番教室

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 1 月 25 日 ～ 平成 17 年 1 月 31 日
最終試験 平成 17 年 1 月 31 日 ～ 平成 17 年 2 月 1 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合 格
(2) 最終試験 合 格

6. 学位論文と審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	地球共生圏科学専攻	氏名	上條 亮毅
学位論文の審査結果の要旨			
<p>物質の液体状態における特異な性質に関しては、固体状態と比較して研究が極端に遅れている。液体金属－カルコゲン二元系は、化学量論組成近傍で電気伝導度の極小などを伴い金属－非金属転移を発現する。一価金属系では、精力的な研究によりその発現メカニズムの解明が進んできたが、多価金属系の研究はほとんど行われていないのが現状であり、更なる研究データの蓄積が急務となっている。また、融解と同時に半導体－金属転移を示す四配位構造化合物の液体状態での構造研究も、極めて遅れている。</p> <p>本論文は、液体状態における電子－イオン伝導度や磁化率などの物性測定に加え、中性子回折や電子線回折実験による液体局所構造解析を駆使することで、液体金属－カルコゲン系の非常に特異な転移挙動と四配位構造化合物の融解後の金属化挙動の解明を目的としている。</p> <p>1-1章では、液体金属－カルコゲン系の非常に特異な転移挙動等、これまでに報告されている研究を概説した上で、本研究の目的や意義、概要についての的確に述べている。</p> <p>1-2～1-3章では、液体物質に対する電子－イオン伝導度の分離測定や磁化率測定の原理、具体的な実験方法およびデータの解析法について述べている。</p> <p>1-4章では、液体 Sn-Se、Sb-Se、Bi-Se 系、Ag₂Se-Ag₂Te 混合系に対する各種実験結果をもとに定量的解析を行い、輸送特性と液体構造との相関について深く考察している。液体中の金属－カルコゲン間の結合様式の違いがこれらの系の転移挙動を支配していることを示す直接的で非常に重要な結果を得ることに成功している。また、液体 Ag-Se 系の極めて異常な挙動の発現メカニズムについて、Ag イオンが液体中で特異なサイトを占有していることが主因であることを実証している。</p> <p>2-1章では、四配位構造化合物の融解後の金属化挙動について、本研究の目的や意義、概要についての的確に述べている。</p> <p>2-2～2-4章では、液体およびアモルファス試料に対する電気伝導度測定や磁化率測定、電子線および中性子線回折実験の原理や実験方法、解析法についてまとめている。</p> <p>2-5～2-6章では、ZnSnAs₂系および GeAs 系における融解前後の電子物性変化を整理したうえで、融解に伴う金属化挙動について構造学的な考察を行っている。融解直後に起こす半導体－金属転移挙動には、融解に伴う第 2 近接原子間の結合変化が大きく関与していることを突き止めている。</p> <p>3章では、本研究で得られた新しい知見を総括している。</p> <p>以上のように、本論文は、系統的多角的な実験と考察により、液体金属－カルコゲン系の特異な転移挙動と、四配位構造化合物の融解後の金属化挙動に関する新しい重要な知見を多数与えている。学術的な価値は極めて高いと判断され、博士学位論文として十分な価値があると認められる。従って、本論文を博士（理学）学位論文として合格と判定する。なお、これらの研究成果は、すでに 2 編の国際学術論文に掲載され、1 件の国際会議および 7 件の国内学会の場で発表されており、高い評価を得ている。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>博士論文公聴会における質疑応答および個別面接諮問により、本分野における専門的学力、研究遂行能力、理解力など、博士（理学）として必要とされる能力を十分に有すると認められたので、合格と判定する。</p>			