

# 超イオン導電体 $Ag_3SI$ の相転移における 光音響スペクトル (1)

栗田 満史・赤尾 文雄\*

岡山理科大学理学研究科材質理学専攻

\*岡山理科大学工学部電子工学科

(1989年9月30日受理)

## § 1. はじめに

一般に固体中の電気伝導のキャリアとして、電子や正孔を思い浮かべるであろう。しかし、固体でありながら電気伝導が主にイオンによって引き起こされる物質がある。然もイオン伝導度は食塩水と同程度である。このような融点よりかなり低い温度で比較的高いイオン伝導度 ( $>10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) を示す物質を超イオン導電体 (superionic conductor) という。しかし、固体中のイオンは、電子の質量より大変重たく体積も非常に大きいので、格子の位置に長く留まり、動き難いと考えられる。そこで、超イオン導電体の基礎研究の目的は何故イオンが大きな移動度をもって、結晶中を拡散するかという課題に解答を与えることになる。そのため、各種の超イオン導電体におけるイオンの伝導の機構を詳しく調べることに、この分野の物性物理学者の研究の重点が置かれている<sup>1)</sup>。

超イオン導電体の実験研究では、X線回折、中性子回折等による構造の解析と、熱運動の研究などがされ、また、光散乱、NMR、超音波吸収、中性子散乱、IR等の方法で、イオンの運動状態の研究が盛んに行われている。また分子動力学に基づいた計算機実験も行われている<sup>2)</sup>。だが、このような超イオン導電現象を固体を構成するイオンのダイナミックスに基づく現象として捕らえ、電子状態まで含めた情報をもとに、超イオン導電現象を理解するための研究は現在のところ充分行われていないようである<sup>3)-5)</sup>。そこで、超イオン導電体のもつ磁性、強誘電性、熱伝導特性、光学特性等の物性まで含めた情報をもとに、新しい側面から超イオン導電現象を総合的に理解していくことが、必要になってくると思われる。

本研究室では、新しい側面から超イオン導電現象を理解するために、主に光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy: PAS) を用い超イオン導電体沃化硫化銀 ( $Ag_3SI$ )、沃化銀 ( $AgI$ ) の相転移に伴う光学特性及び熱伝導特性を調べ、超イオン伝導にあずかる銀イオンのポッピング過程との関連を調べている<sup>6)</sup>。本稿では、 $Ag_3SI$  の  $\alpha$  相と  $\beta$  相及び  $AgI$  の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の PA-信号スペクトルの温度依存性のデータを紹介する。また、

$Ag_3SI$  の光誘起現象について簡単な実験を行ったのでその結果を加えて紹介する。

## § 2 実験装置及び実験方法

測定試料である  $Ag_3SI$  は、 $AgI$  に比べてストイキオメトリーのずれが生じやすい結晶であるため、比較的大きな単結晶が得にくく、また加工しにくいいため、従来の光吸収測定や室温以上の熱伝導測定は容易でない。光音響分光法は、一般に、従来の分光法に比べて感度が優れており、粉末試料でも測定にかけることができる<sup>7-8)</sup>。

図1にPA信号検出系の構成図を示す。

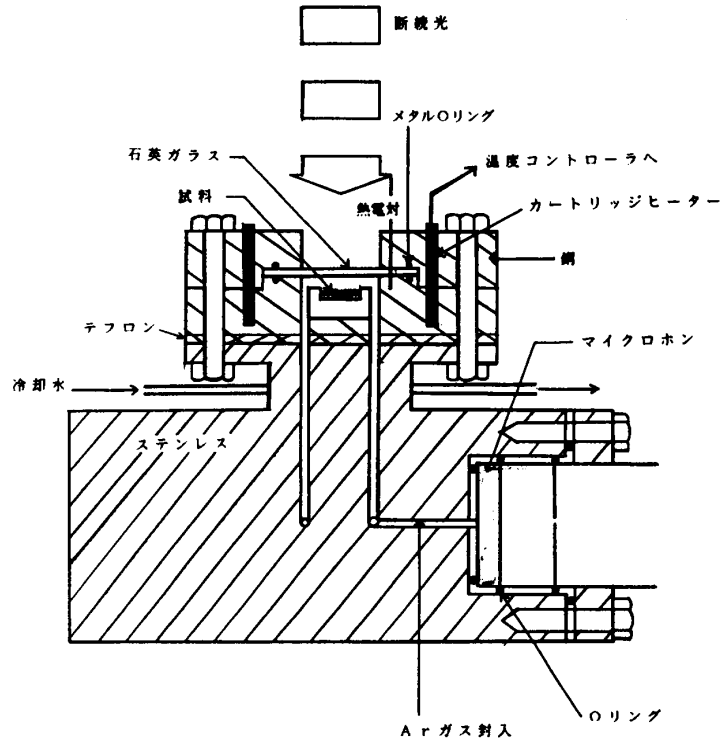


図1 PA信号検出系の構成図

PA信号の測定は、 $Ag_3SI$  または  $AgI$  の粉末をアルミ製の試料ホルダーに入れ、メカニカルチョッパーによって  $40\text{Hz}$  に断続された単色光を照射し、それに同期した圧力波をB & K社の4166型の高感度のコンデンサーマイクロホンで検出している。光源は  $1\text{kW}$  のキセノンランプを用いており、波長  $270\sim 1800\text{nm}$  まで測定した。また、温度変化は温度調節計を用い  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の割合で行い、ほぼ  $10^\circ\text{C}$  毎に室温から  $280^\circ\text{C}$  までPAS測定を行った。

## § 3. 実験結果及び議論

図2, 図3に, 横軸に入射光のエネルギー, 縦軸にPA信号をとった, それぞれ  $\text{Ag}_3\text{SI}$  と  $\text{AgI}$  のPAスペクトルの温度依存性を示す。

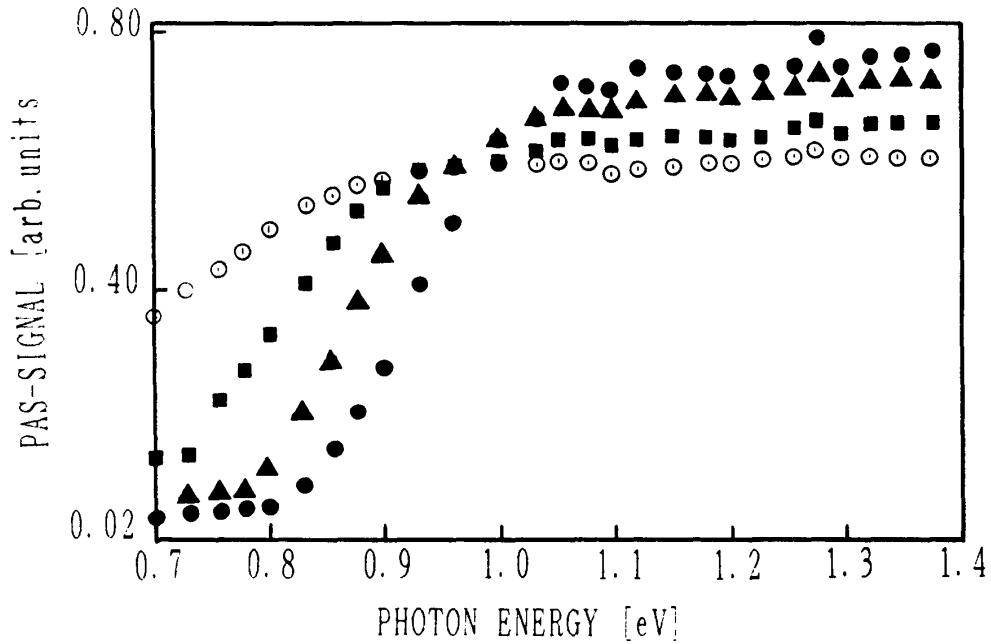


図2  $\text{Ag}_3\text{SI}$  のPAスペクトルの温度特性

(●印は室温 (26°C) で, ▲印は62°Cで, ■印は100°Cで, ○印は140°Cで測定したPA信号強度である。)

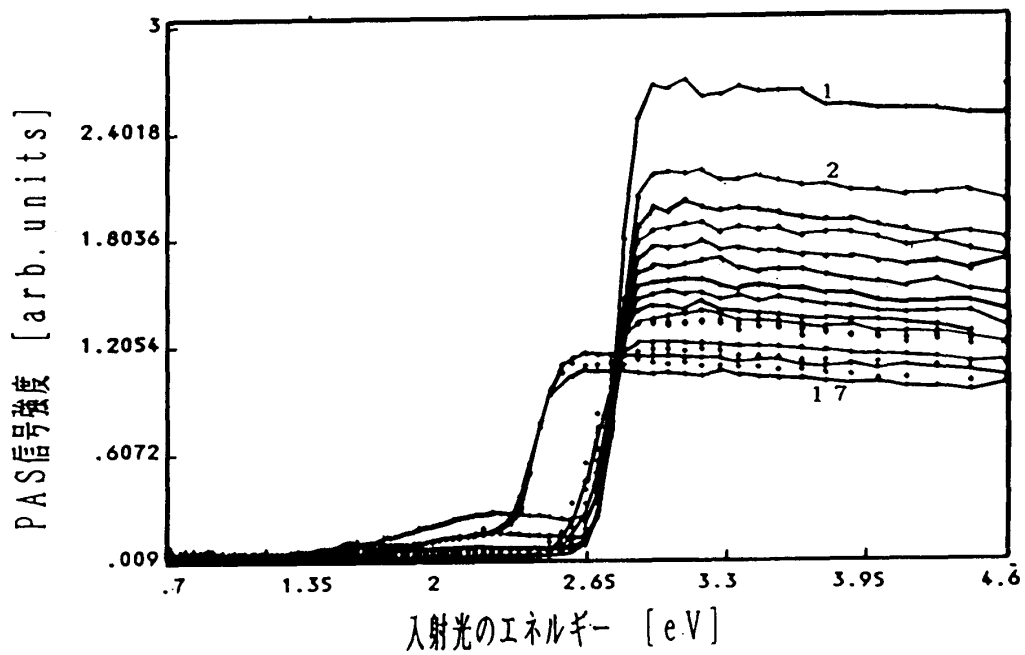


図3  $\text{AgI}$  のPAスペクトルの温度特性

(1は室温, 2は30°C...17は180°Cではほぼ10°C毎に測定した結果を示している。)

$Ag_3SI$ は室温で徐々に温度を上げていくと、図4に示しているように246°Cで $\beta$ 相から $\alpha$ 相へ相転移を起こす<sup>9)</sup>が、150°C以上になるとPAスペクトルの吸収端が観測されなくなってくる。しかし、150°C以下のPAスペクトルの吸収端のエネルギー ( $E_g$ ) は温度上昇とともに減少している。以前、我々はクエンチ $\alpha$ 相の室温測定を行っており<sup>6)</sup>、これらのデータに反し、そのときはブルーシフトを起こしている。

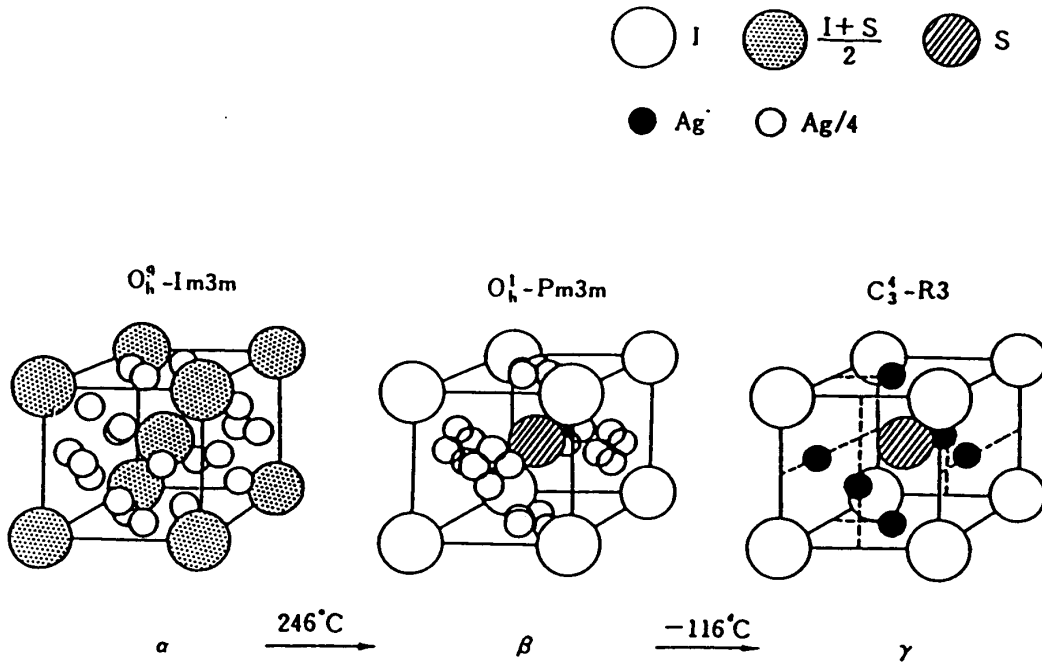
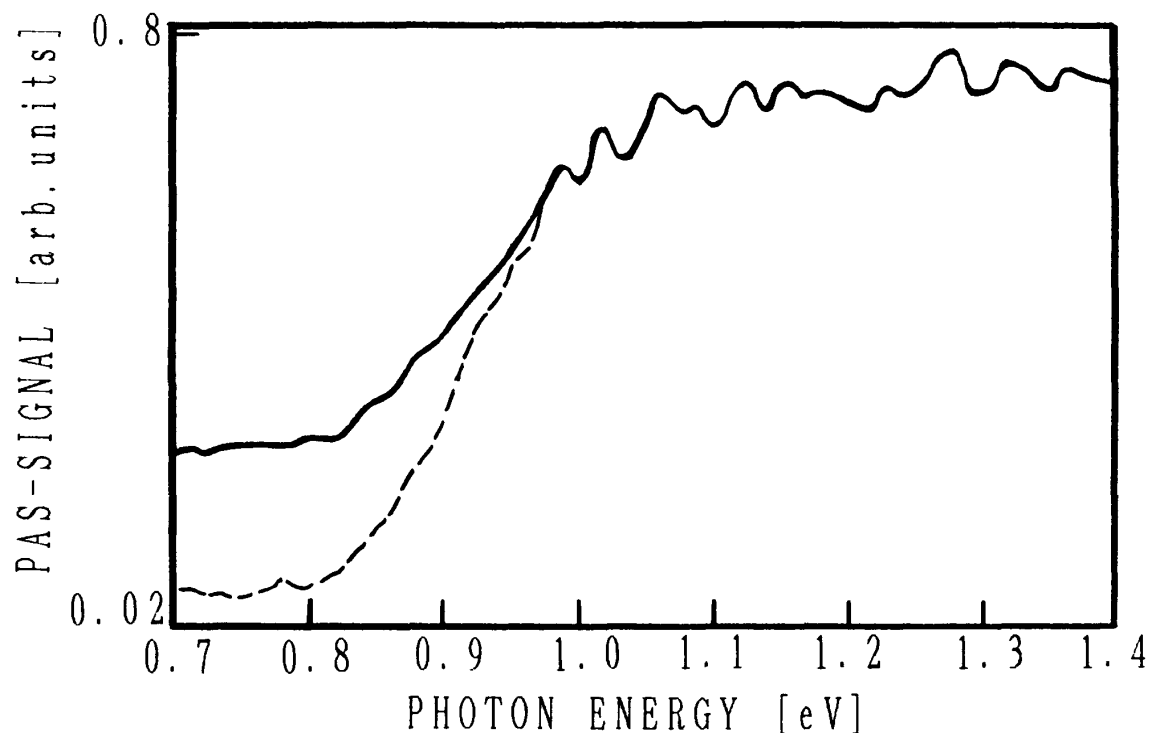


図4  $Ag_3SI$ の結晶の模式図と相転移温度

(星埜禎男 : 固体物理 13(1978)P708より転載)

$AgI$ では、PAS測定より室温での吸収端は2.95 eVであることがわかった。また、 $AgI$ の $\beta$ 相から $\alpha$ 相へ相転移する温度14.9°C<sup>10)</sup>で、大きな吸収端のとびが観測され、その大きさは約0.2 eVであった。また $\alpha-AgI$ 及び $\beta-AgI$ の $E_g$ の温度変化の係数は、 $10^{-3}$  eV/°Cのオーダーであり、通常の半導体 (Ge, Si, GaAs) が示すような値 ( $10^{-4}$  eV/°C) に比べて大きく、特に超イオン導電相である $\alpha$ 相の温度変化の係数は $-1.2 \times 10^{-3}$  eV/°Cと大きな値を示している。一般に $E_g$ の温度変化の主な原因は熱膨張による格子定数の変化と電子・フォノン相互作用によるものと考えられており、その観点から、超イオン導電相で $E_g$ の温度変化の係数が大きな値を示していることが興味深い。

図5.  $\text{Ag}_3\text{SI}$  の光誘起現象

(破線は光照射する前のPAスペクトルで、実線は光照射後のPAスペクトルをあらわしている。)

次に、 $\text{Ag}_3\text{SI}$  の光誘起現象について簡単な実験を行ったので結果を図5に示す。図中の実線は、室温で $\text{Ag}_3\text{SI}$  にかなり強い白色光(1 kWのキセノンランプの光)を5分間照射した後に測定したPAスペクトルである。図4からわかるように、光照射によって低エネルギー側のPA信号が大幅に増加している。この試料を150℃まで上げ、もう一度室温測定すると、最初の状態のスペクトルに戻る。この低エネルギー側の増加は、ちょうどPA信号の銀の粉末を測定したときのスペクトルを重ねるとほぼ良い一致を示す。一方、 $\text{AgI}$  についても同様な実験を行ったが、白色光によるPA信号の変化は観測されなかった。

#### §4. むすび

$\alpha$ - $\text{Ag}_3\text{SI}$  の吸収端の測定を行うには、低エネルギー側の測定を行う必要があり、将来の問題として光源を返って測定を再度行う必要がある。また、今回はデータを紹介するに留まっており、今後詳細な分析を行う予定である。

## 謝 辞

日頃、多くの御助言を戴く岡山理科大学・中川紀美雄教授に感謝いたします。また、高温測定用のPASセルの作製にあたり、巧みにかつ敏速に作って戴いた工作室センターの笠原、福本両氏に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 星埜禎男：“超イオン導電体の物性セミナー・テキスト”（於：岡山理科大学 1987年12月）。
- 2) 小島 彬：博士論文 筑波大学，1988年。
- 3) 栗田満史，赤尾文雄，中川紀美雄：日本物理学会 応用物理学会 中四国支部例会講演予稿集（1987年）。
- 4) 栗田満史：修士論文 岡山理科大学，1988年。
- 5) 石亀希男：“固体イオン機能の新しい側面”固体イオニクス学会（於 東北大学科学研究所 1988年9月）。
- 6) M. Kurita, K. Nakagawa and F. Akao, Jap. J. Appl. Phys, 27(1988)L343.
- 7) 中川紀美雄，栗田満史，赤尾文雄：岡山理科大学紀要 第23号 A（1987）177.
- 8) 栗田満史，竹中 進，中川紀美雄，赤尾文雄：岡山理科大学紀要 第24号 A（1988）137.
- 9) 星埜禎男：固体物理 13（1978）705.
- 10) 工藤徹一，笛木和雄：固体アイオニクス（講談社 1986年）。

## Photoacoustic Spectrum of the Phase Transitions in Superionic Conductors $\text{Ag}_3\text{SI}$ (I)

Mitsufumi KURITA and Fumio AKAO\*

*Graduate School of Science,*

*\*Department of Electronic Engineering,*

*Okayama University of Science*

*1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan*

(Received September 30, 1989)

The temperature dependence of the fundamental optical absorption edge for the superionic conductors  $\text{Ag}_3\text{SI}$  and  $\text{AgI}$  are reported by the method of PAS. The temperature range spans the  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transition. The results show that the optical band gap of  $\alpha$  phase is smaller than that of the  $\beta$ -phase.