

1. 課題番号 2006A0145

2. 課題名 銀系超イオン伝導ガラスにおける構造とフォノン分散測定

Structure and Phonon Dispersion for superionic conducting glass containing silver mobile ion

3. 実験責任者 九州大学大学院理学研究院 武田信一

4. 使用ビームライン BL04B2

5. 研究内容

超イオン伝導ガラスは、全固体電池材料としてかねてから有望視されており、エネルギー問題・環境問題にとって重要な物質である。銀をベースにした超イオン伝導ガラスは、とくにこの種の物質のプロトタイプとしてガラスを形成する濃度領域が広く[1]、ガラスを形成している骨格構造と其中的の超イオン伝導体の分布についての基礎的

研究の対象として、価値が高い。とくに河村らが、ガラス形成の濃度領域の広い  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  について  $x > 0.3$  以上の濃度領域で伝導度が高伝導度へとジャンプすることを見出しており[2]、ガラス質中の超イオン導電基質のパーコレーション閾値と関係があるのではないかと考えられる。

本課題では、 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  と  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_4)_{1-x}$  の二系統の組成依存性を中心とした銀系超イオン伝導ガラスについて、BL04B2 ビームラインのランダム系ステーションに設置された大型二軸回折計を利用した高エネルギーX線回折による構造測定を行った。試料は  $\text{Ag}_2\text{Se}$  と  $\text{GeSe}_2$  を熔融混合して、急冷凍結することによって得られた。内径  $2.5\text{mm}\Phi$ 、肉厚  $10\mu\text{m}$  の石英製キャピラリーに入れられた試料（約  $0.5\text{g}$  粉末）をチャンバー内に設置し、室温もしくは液体窒素冷却状態での測定を行った。BL04B2 ビームラインでは  $113.4\text{keV}$  という極端に高いエネルギーを持つ入射X線を用いて実験を行った。この高エネルギー回折実験は、(1) その透過力により、 $2.5\text{mm}$  もの試料厚があっても従来では考えられない透過法での測定が可能であり、低散乱角度での測定データに信頼性がおけること、(2) 試料  $2.5\text{mm}$  に対して、試料容器の石英  $20\mu\text{m}$  という、試料のシグナルに比較して試料容器などバックグラウンドからの散乱が

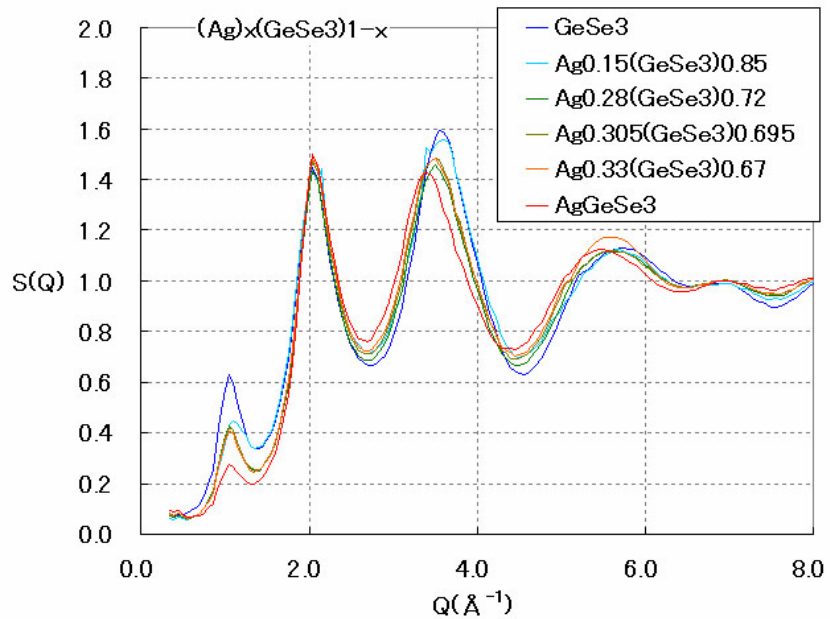


図1 アモルファス  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  の室温における構造因子

相対的に非常に小さく、試料容器補正や吸収補正において信頼性が飛躍的に向上すること、(3) 高い散乱ベクトルを有する情報が得られること、(4)  $30^\circ$  以下の比較的低い散乱角領域で実験が行えることにより、偏光因子による減衰がそれほど効かないこと、(5) 前項と同理由により、試料の周辺環境（低温容器や高温炉）を用意する上で、散乱窓を小さく出来ること、などなど、とくに重元素を含むような試料では大きな利点がある。

図1は、 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  ( $X=0, 0.15, 0.28, 0.305, 0.33, 0.5$ ) の室温で得られた構造因子の結果を  $8 \text{ \AA}^{-1}$  までの波数領域について示している（実際の測定データは  $30 \text{ \AA}^{-1}$  までの広い波数領域にわたって高い SN 比のデータが得られている）。 $1.05 \text{ \AA}^{-1}$  付近の FSDP (first sharp diffraction peak) は銀濃度の増加に伴い小さくなっていく。この FSDP は構造不規則系（ランダム系）の物質に良く見られ、中距離相関の指標とされている。 $\text{GeSe}_3$  に観測されている通り FSDP はガラス基質と関係すると思われるが、 $x=0.15 \text{ \AA}^{-1}$  で一旦  $0.08$  ほど高波数側にシフトしており、相関距離が短くなっている。ガラス基質のネットワーク構造が銀の低濃

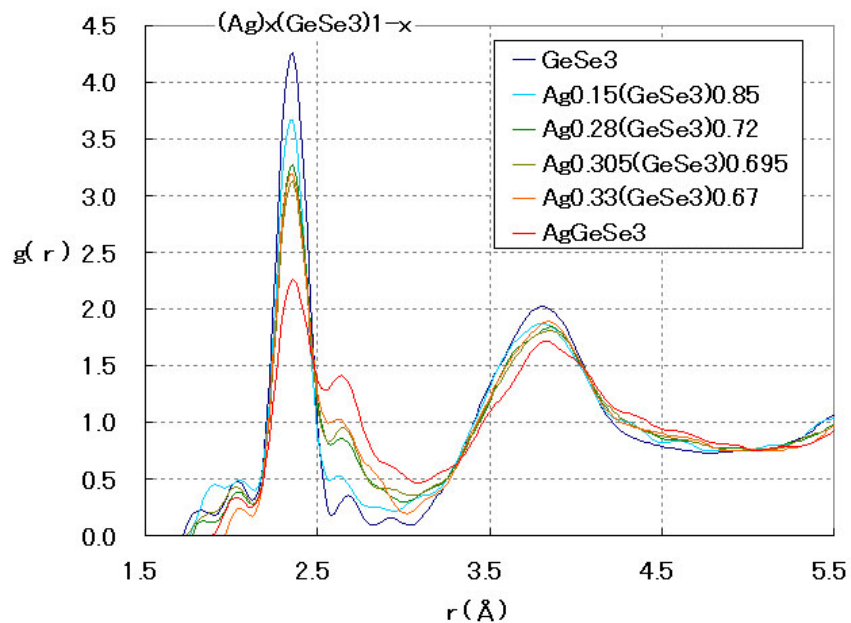


図2 アモルファス  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  の室温における二体分布関数

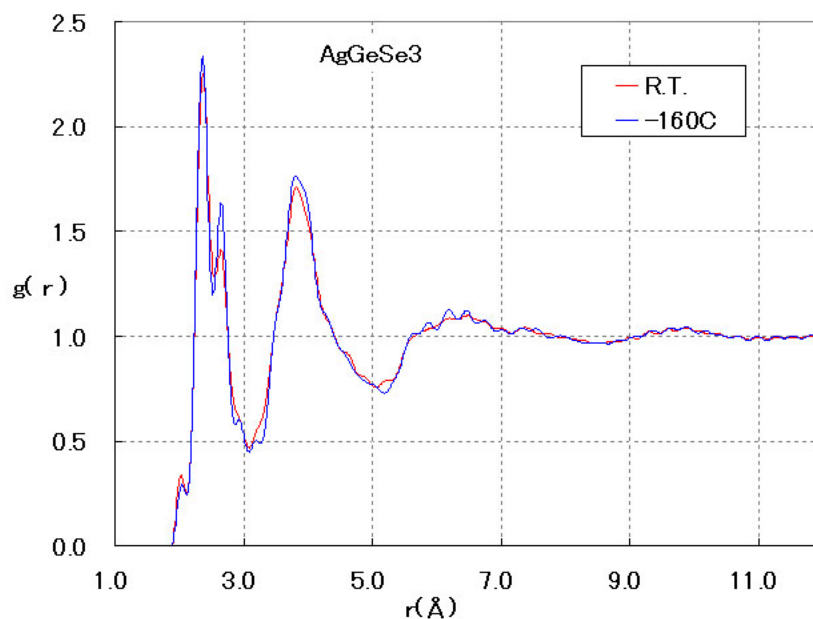


図3 アモルファス  $\text{AgGeSe}_3$  の室温及び 160K における二体分布関数

度領域で変化していると考えられる。また構造因子の第3ピークの位置が系統的に銀濃度とともに低波数側にシフトしている。

構造因子からフーリエ変換によって得られる二体分布関数を図2に示す。銀濃度とともに系統的に  $2.35 \text{ \AA}$  の Se-Se および Ge-Se の結合を表すと考えられる第一ピークの高さが減少し、代わりに  $2.64 \text{ \AA}$  に Ag-Se 間結合を表すと考えられるピークが成長してくる。  $3.8 \text{ \AA}$  を中心に分布する第2近接分布も銀濃度とともに系統的にその中心を長距離側にシフトさせていることが分かる。

自作の冷凍機は輻射シールドが十分でなく、液体窒素温度での冷却状態を長く保つことができなかったが、  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $113 \text{ K}$ ) での安定した測定結果を得た。図3は室温と  $113 \text{ K}$  でのアモルファス  $\text{AgGeSe}_3$  の二体分布関数を示している。組成変化(図2)から銀原子の分布の寄与が大きいと考えられる  $2.64 \text{ \AA}$  のピークが著しく先鋭化していることが分かる。  $2.34 \text{ \AA}$  も先鋭化してはいるが、これほど大きくは変化していないので、これは通常温度というより銀の易動度の問題であろう。図4に組成は異なるが

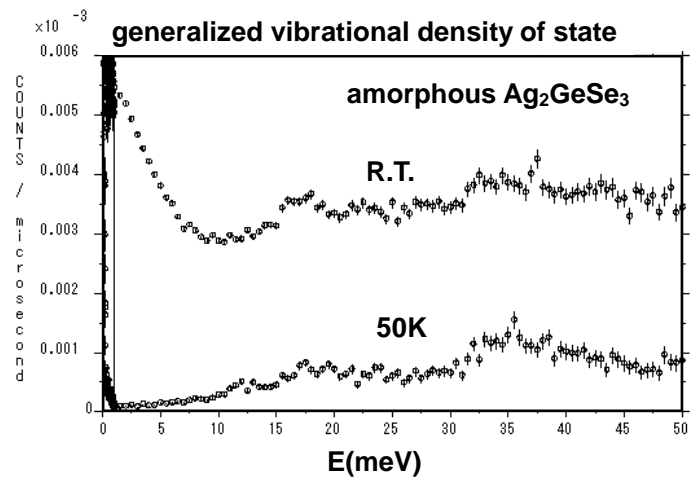


図4  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  の中性子非弾性散乱による一般化された振動状態密度

$\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  の中性子非弾性散乱によって得られた一般化された振動状態密度を表している。  $50 \text{ K}$  と室温で  $5 \text{ meV}$  以下の低エネルギー励起の領域が大きく異なり、室温では低いエネルギーで原子の協同的な運動が励起されていることが分かる。カルコゲナイドガラス自体も温度に伴うボゾンピークがこのエネルギー領域で励起されるため、一概には結論付けられないが、これはおそらく銀原子のサイト移動にともなったものではないかと考えている。  $\text{AgGeSe}_3$  においても  $113 \text{ K}$  でほぼ動きが止まっていた Ag

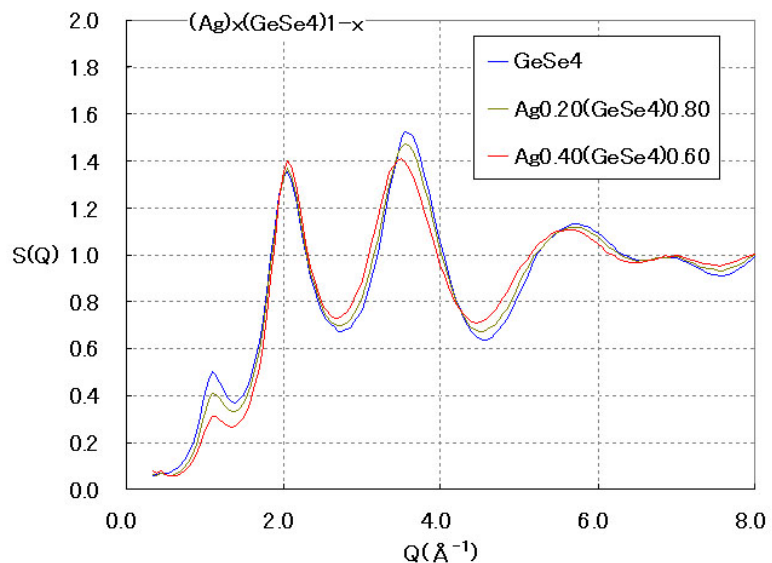


図5 アモルファス  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_4)_{1-x}$  の室温における構造因子

原子が動き出すことにより室温で  $2.64 \text{ \AA}$  のピーク強度が小さくなるのではないかと考えられる。

アモルファス  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_4)_{1-x}$  においても、 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  系と同様な組成変化を観測している。図 5 は構造因子、図 6 は二体分布関数を表している。構造因子 (図 5) では、Ag 濃度の増加に伴う FSDP の減少、第 3 ピークの低波数側への移動、二体分布関数 (図 6) では、第一ピークの減少とそのすぐ長距離側に新たなピークの成長と、ほぼ  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  系と同じである。これは、

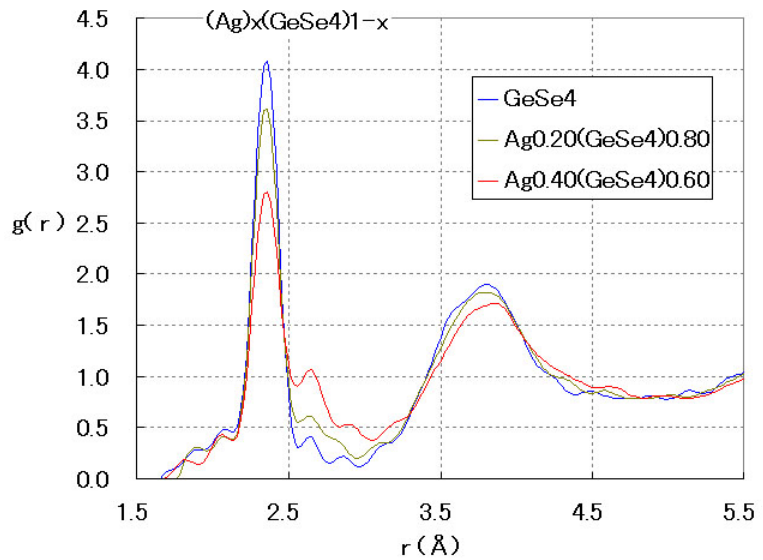


図 6 アモルファス  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_4)_{1-x}$  の室温における二体分布関数

基質となっているカルコゲナイドガラスのフレキシビリティを反映したものと考えられる。

今後適切な物理的拘束条件を取り入れた構造モデリングを行い、ガラス基質がどのように変化し、Ag の伝導パスが分布構造から得られないか、解析を進める予定である。

なおこの研究は、九大理学研究院の川北至信助手、理学府の修士課程学生の末永亮介君、田原周太君、中島慎治君、SPring-8 の小原真司博士との共同研究である。

[1] M. Mitkova, Yu Wang and P. Boolchand, Phys.Rev.Lett. 83(1999) 3848.

[2] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura and M. Aniya, Solid State Ionics 123 (1999) 259.