

## 1. 周期系における不規則性の解析

## 回折法と XAFS 法を併用した不規則構造解析 — $\alpha$ -AgI 型構造の超イオン導電機構 —

熊本大学理学部 吉朝 朗

Akira YOSHIASA: Disorder-Structure Analysis by Both the Diffraction and XAFS Methods — Superiorionic Conduction Mechanism in  $\alpha$ -AgI Type Structure —

The Debye-Waller factors determined by diffraction and XAFS experiments provide important information about the thermal vibration and disordered structure. The statistical distribution of Ag in  $\alpha$ -AgI and superiorionic conduction mechanism have been discussed based on the effective one-particle potential, probability density function and effective pair potential. The disordered nature of  $\alpha$ -AgI is due to the thermal motion and the probability of finding mobile Ag ions at saddle point is a few percent in  $\alpha$ -AgI.

## 1. 結晶のもつ不規則性, 熱振動によるもの

結晶自身のもつ性質として, 融点近くの高温度域では, 欠陥形成によって不規則性が大きく現れ, 散漫散乱も大きくなる. 温度上昇に伴い熱振動が激しくなることで, 一次の相転移を伴い, より効率的な振動を行える結晶構造へと変わるものや, 規則—不規則転移を起こすものは多い. 相転移を伴わずとも, 融点付近では Frenkel 欠陥の増大のような格子間などへの原子の移動が頻繁に起こる. 高温下での熱励起による不規則性の増加は, 異種原子が結晶学的等価席を占有する固溶体結晶やアイソトープで観測されるように原子の拡散移動が頻繁に起こっていることからわかる.

無機結晶やガラスなど固体状態で, 電解質溶液と同程度の導電性(電荷の担体はイオン)を比較的低温で有する物質がある. これら超イオン導電体や固体電解質と呼ばれる物質のなかで, 結晶状態のものは, 結晶の三次元周期性が乱れた, なにがしかのランダム性を内因的・外因的に有する. すべての結晶が高温で不規則性をもつが, イオン導電性を有するわけではない. 電子伝導が卓越する場合は電荷の担体がイオンでなかったり, 隣接席が繋がらず中・長距離のイオン拡散経路をもたない結晶では, 別の誘電特性などの性質が現れたりする.

ここでは, 結晶の格子振動やイオンの拡散移動など動的な面を Debye-Waller 因子の解析により明らかにする研究を, 超イオン導電体の古典的代表物質である  $\alpha$ -AgI 型構造を例に挙げて紹介する. 温度の上昇により, 熱振動が激しくなることで, 低温相が 147°C で超イオン伝導相 ( $\alpha$  相) へと転移する AgI では, 電荷の担体である Ag は液体様で, I は固体状態を保つフレームワーク構成イオンとみなして

議論されることがあるが, 以下で述べるこの結晶の描象から, そのようにみなしてよいか判断いただけると思う. 紙面の都合から, 厳密な定義や近似についてなど詳細は引用文献<sup>1),2)</sup>に委ねるが, 以下紹介する回折法と X 線吸収分光法(XAFS法)を併用した方法は, 不規則性についての特有の重要情報を提供してくれる. 高温で不規則性が大きく現れる結晶ではほかの機能特性を有する結晶についても, 同様の結晶学的手法に基づく解析方法で重要な理解が得られることも理解いただけると思う.

## 2. 回折法と XAFS 法の Debye-Waller 因子から有効ポテンシャルを決める

三次元長距離規則配列からの乱れの種類や程度により回折法では解析の方法が異なる. 通常の結晶構造解析法における, 回折強度の  $\sin\theta/\lambda$  高角方向への減衰から求まる, Debye-Waller 因子の温度依存性を用いた手法を手短に解説する. 基本的に局所構造情報を提供する XAFS 法では, 三次元の周期性を測定試料がもつ必要がないので, 融体などのランダム系においても短・中距離の構造情報が得られる. また, 原子の熱振動についても回折法と XAFS 法では, それぞれ解析にて得られる Debye-Waller 因子からの情報も異なる.

結晶中の原子の熱振動は, 時間・空間平均として Debye-Waller 因子から回折法や XAFS 法で知ることができる. しかし, Debye-Waller 因子には動的な熱振動の効果と静的な分布のバラつきによる効果の双方と, さらに, 吸収補正や熱散漫散乱補正などの測定・解析上の誤差などによる効果が含まれている. 動的な熱振動の効果は, 同じ試料の温度変化実験により取り出すことができる. 横軸に絶対温度  $T$  (K), 縦軸に回折法の Debye-Waller 因子から得られる平

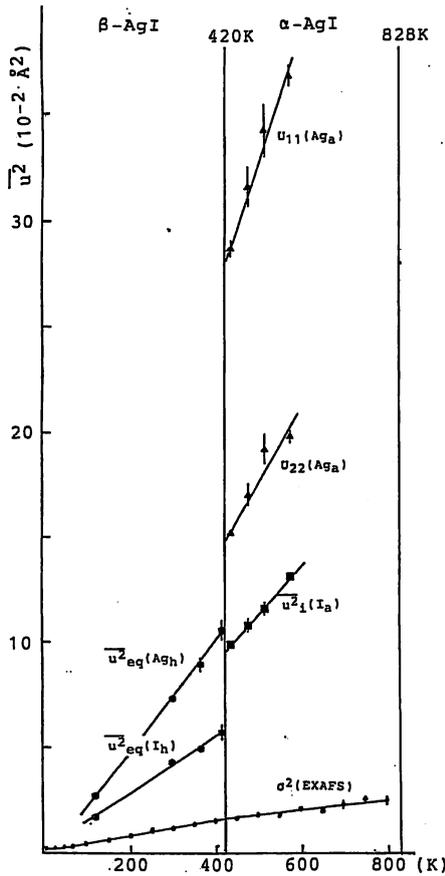


図1 AgI 中で回折法で観測される Ag と I それぞれの MSD と XAFS 法で観測される I-Ag 結合の MSRD. (The temperature variations of the MSRD by XAFS and of the MSD by diffraction methods in AgI.)

均二乗振幅 (MSD) や XAFS 法から得られる平均二乗相対振幅 (MSRD) を取った図 (例えば図1) では、量子効果が見えない高温域では直線となり、傾きからデバイ温度やポテンシャルパラメータのような結晶の固有値が得られる。<sup>1)3)</sup> 目安として、高温域で得られた直線を絶対零度以外挿して原点を通れば、高温での平均二乗振幅がほとんど動的な振動のみであると判断できる。静的な分布の効果は平均二乗振幅の広い温度域でのかさ上げとして検出できる場合がある。<sup>3)</sup>

回折法では、結晶のもつ三次元周期性から単位格子を定義し、単位格子中の結晶学的に等価な席 (平衡位置) の周りに、原子が振動による変位をしていると考え解析する。ボルツマン分布を仮定してポテンシャルを得ることができるが、実際に断熱近似が誤差内で成り立ち、この方法で得られたポテンシャルは熱測定などのほかの測定とよい一致が得られる。よく用いられる非等方性温度因子は振動を二次項までとした調和近似を用いたものであり、熱振動楕円体は原子を見出す確率が、例えば 50% などの等確率面を示している。ここで得られるポテンシャルは一粒子有効ポテンシャルと呼ばれ、等価席ごとに原子が

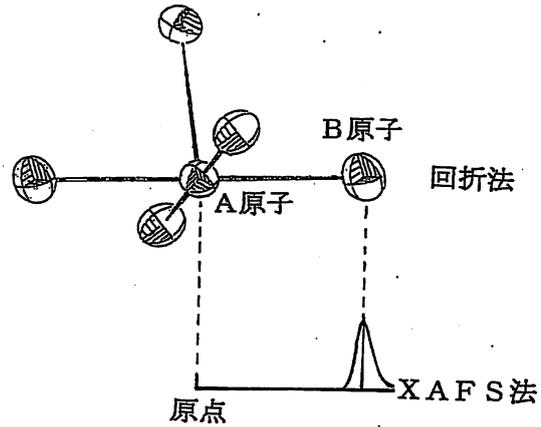


図2 回折法による熱振動楕円体 (調和モデルを用い解析, 50% の等確率面を表す) と XAFS 法による近接原子の分布関数を示す. XAFS 法では原点が X 線吸収原子の位置になる. (Displacement ellipsoids (drawn at the 50% probability) determined by diffraction experiments and pair distribution of the A-B bonds by EXAFS experiments.)

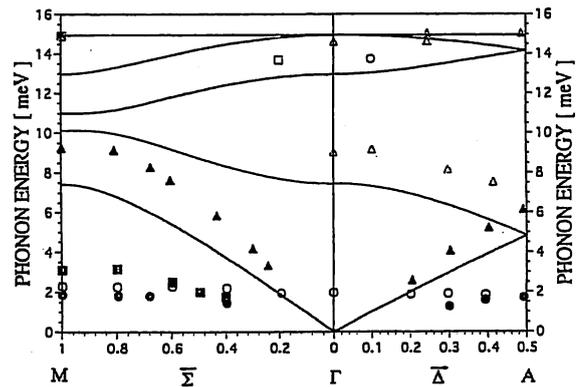


図3 XAFS 法で決めた  $\beta$ -AgI のノーマルモードの分散関係 (曲線) と中性子の非弾性散乱から求めたもの (各点). (Phonon dispersion of  $\beta$ -AgI at 300 K.)<sup>5),6)</sup>

独立に振動しているようなモデルである (図2).

XAFS 法では、特定種類の X 線吸収原子から飛び出す光子が周りの X 線散乱原子との干渉効果で起こる現象を利用して、局所構造情報を得る。X 線散乱原子は、熱振動や静的な分布のバラつきで、平衡位置や平均位置からずれた場所に見出せる。この効果が時間・空間平均として XAFS Debye-Waller 因子により検出できる。XAFS 法では、X 線吸収原子を原点に置いて、散乱原子のバラつきである分布を調べられる (図2)。A 原子が吸収原子で振動の原点に位置する場合を考えよう。2 原子 A と B がまったく相関のない振動をしている場合、XAFS 法から得られる  $MSRD_{A-B}$  は、回折法で得られる A 原子の  $MSD_A$  と B 原子の  $MSD_B$  の和となる ( $MSRD_{A-B} = MSD_A + MSD_B$ )。自らの振動の変位量が相手方に加算されるわけである。また、A と B 原子が局所的に強固な結合をしている場合は、A-B

間に相対振幅がほとんどなく、 $MSRD_{A-B}$  はほぼゼロとなる。平均二乗振幅 (MSD) と平均二乗相対振幅 (MSRD) の間には次のような関係がある、

$$MSRD_{AB} = MSD_A + MSD_B - 2DFC^{4)}$$

ここでDFCは変位相関関数と呼ばれ、強い $sp^3$ 共有結合のような局所結合ではA-B間のDCFはたいへん大きくなる。XAFS法では、特定原子から見た相手方の散乱原子の分布がわかり、ボルツマン分布などを仮定することで有効二体間ポテンシャルを得ることができる。XAFS法のDebye-Waller因子は、高いエネルギーの光学フォノンの寄与が大きい。XAFS法で得られたAg-I最近接原子間のポテンシャルパラメータから決定したノーマルモードの分散関係を図3に示す<sup>5)</sup>。非弾性散乱実験<sup>6)</sup>とよい一致が見られる。なお、XAFS法の局所構造情報をうまく使えば、高温での非弾性散乱実験の欠点を補ったり、振動モードの帰属に関する有用情報が得られる。

### 3. 回折法による精密構造解析

Debye-Waller因子をきちんと決めるためには、高角度全域(ただし高温下では減衰のため、観測できなくなる)に及ぶ精密な強度測定が必要と、できる限り厳密に各補正を行うことの必要性から、結晶を球に整形することが好ましい。写真1は球に整形しキャピラリーに封入した試料である。AgIはたいへん柔らかく少しの歪み力でプラスチックに変形し(写真2)、整形には高度な技術が必要である。

常圧相の $\gamma$ -や $\beta$ -、 $\alpha$ -AgIでは、Agは4配位席を占有し、6配位席を占有しない。図4に放射光を用いて決定したAgIの相平衡図を示す。高压高温では、Agが4配位席と6配位席の両方を占有した超イオン伝導相が現れる。<sup>7)</sup>

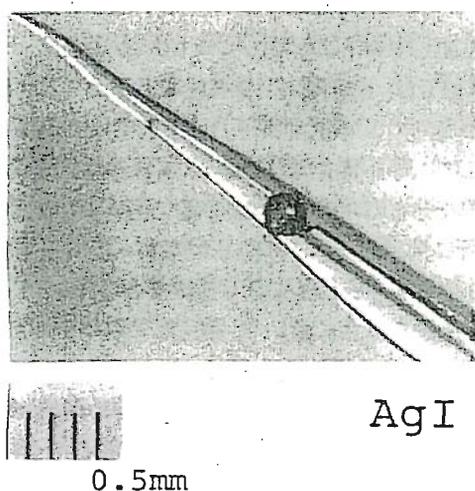


写真1 球に整形しガラスキャピラリーに封入されたAgI単結晶。(A spherical single crystal AgI for diffraction experiments.)

周りとの化学結合を切りイオンが移動するには、熱振動ポテンシャルは、二次関数で記述できるような調和型ポテンシャルではなく、三次や四次の高次項が有意な非調和ポテンシャルをもつと考えられる。実際、ほとんどの超イオン導電体では、調和型ポテンシャルではモデル近似できず、非調和パラメータを用いたモデルで解析されている。AgIは低温相でさえたいへん大きな非調和性が観測される<sup>8)</sup>。熱振動楕円体から大きくずれ、三次や四次の高次の熱振動項が有意である。しかし、高温相の $\alpha$ -AgI型構造では、回折法によって決定された非調和項は低温相より小さくなっており、一粒子有効ポテンシャルは、相転移近傍を含め低温相のほうが、非調和性がかなり大きい<sup>9)</sup>。また、散漫散乱も相転移前の低温相がはるかに大きいことは興味深い。

$\alpha$ -AgI型構造はIにより構成される体心立方格子の4配位席をAgが不規則に占有する構造で、体心立方格子の単位格子中に12個の4配位席があり、そのうち2席をAgが占有する統計構造を取る(図5)。フーリエ合成図(図6)では、あたかも連続したAgの分布があるように見える

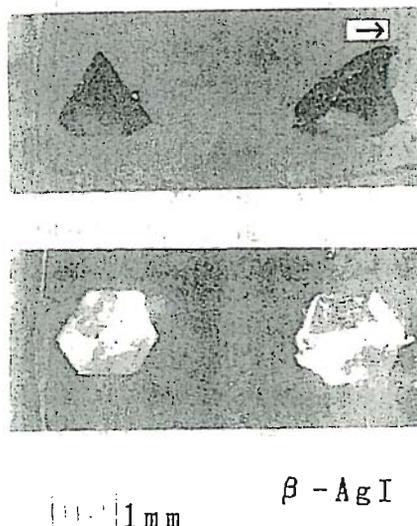


写真2 AgI単結晶は少しの歪み力で、大きく変形する。(AgI warps easily with a little power.)

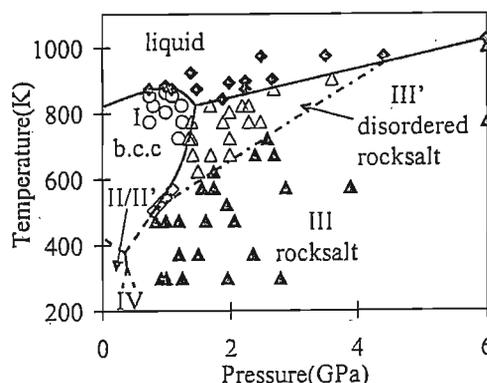


図4 放射光その場観察で決められたAgIの相図。(P-T phase diagram of AgI.)<sup>7)</sup>

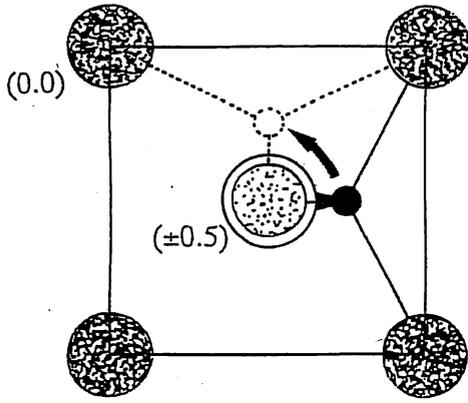


図5  $\alpha$ -AgIの構造. (A portion of the local structure of  $\alpha$ -AgI.) Iの形成する体心立方格子中の4配位席を統計的にAgが1/6の割合で占有する. 矢印は隣接する等価席へのAgの拡散移動方向を示す.

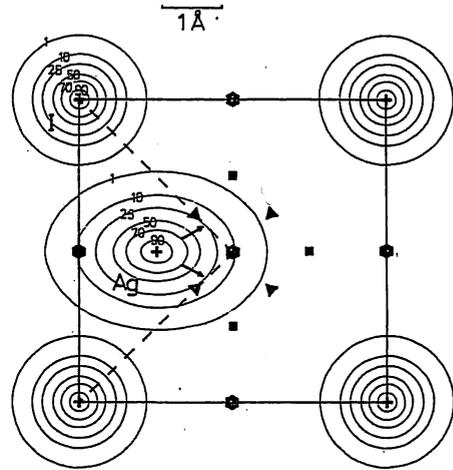


図7 回折法によって決めた、 $\alpha$ -AgI構造(001)面での確率密度分布. (Probability density function in the (001) plane. The contours are scaled 100 unit at the centers.)<sup>9)</sup> 矢印はイオン拡散経路を示す. Agの分布が隣接席にまで及ぶが、Iも大きな広がりをもつことに注意.

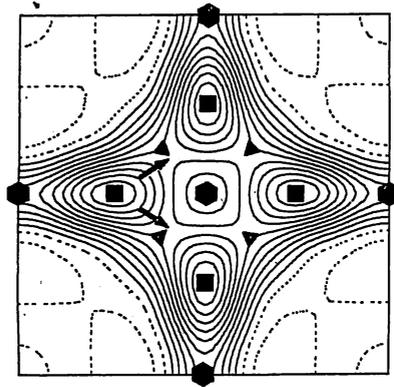


図6  $\alpha$ -AgI構造(001)面でのフーリエ合成図(Agのみ). (Fourier Map of Ag in  $\alpha$ -AgI.)<sup>9),10)</sup> 3配位席とイオン拡散経路は異なる.

が、それは等価な4配位席が間近に位置しているため、最近接等価位置には原子は存在しない。<sup>9),10)</sup> 図7に回折法のDebye-Waller因子により得られた、AgIの(100)面上の1つの席を占有したときの確率密度分布図を示す。格子中のA席(平衡点)から振動により周囲にずれたA席原子を単位体積当たりに見出す確率として表したものが確率密度分布である。4配位席のAgはある確率で、隣接席に熱振動で飛び移る描象が得られる。隣接する占有可能席への最も低いエネルギーの谷(鞍部)がどの場所であるか、この図から知ることができる。この谷がイオンの拡散経路を表しており、谷の位置は3配位(厳密には5配位席)席の中心とは有意に異なる。経路に沿った一粒子有効ポテンシャルを図8に示す。<sup>9)</sup> この図は、各粒子が孤立して運動しているモデルでのポテンシャル面を示しており、現実の移動の際のポテンシャル面とは、かけ離れている。現実にはAgとIは孤立した1粒子ではなく、局所的な要素の大きい共有結合と長距離の力の及ぶイオン結合、双方

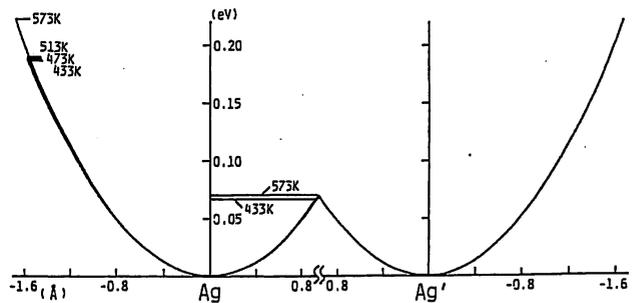


図8 拡散経路に沿ったAgの一粒子有効ポテンシャル. (Effective one-particle potential of Ag in  $\alpha$ -AgI along the diffusion path between neighboring equivalent site.)<sup>9)</sup>

の結合様式をもち化学結合している。図7からわかるようにIもAgよりも振幅は少し小さいが、Agに劣らず大きな振動をしている。回折法で決めた一粒子有効ポテンシャルでは、振動の相関がわからないのである。この場合、大きな振幅は音響フォノンや低いエネルギーで励起される光学フォノン(図3の低エネルギー位置にあるモード)によるところが大きく、イオンの移動を起こすのに必要なAgとIの結合を切る高いエネルギーの光学フォノンの情報は隠れてしまっている。

#### 4. XAFS法による局所構造解析

XAFS法では、二体間有効ポテンシャルを決めることができる。XAFS法は一般に回折法よりも非調和性の効果に敏感で、特に奇数次の項は、距離と大きな相関があり、超イオン導電体のみならず、大きなDebye-Waller因

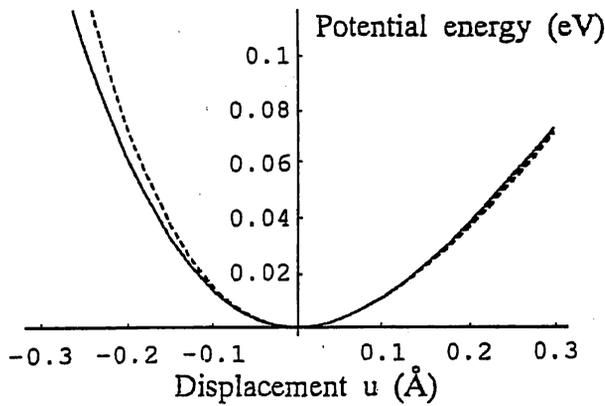


図9 XAFS法で決めた有効二体間ポテンシャル。(Effective pair potentials for I-Ag bonds.)<sup>5)</sup> 高圧下でポテンシャルは堅く変化する(点線)。

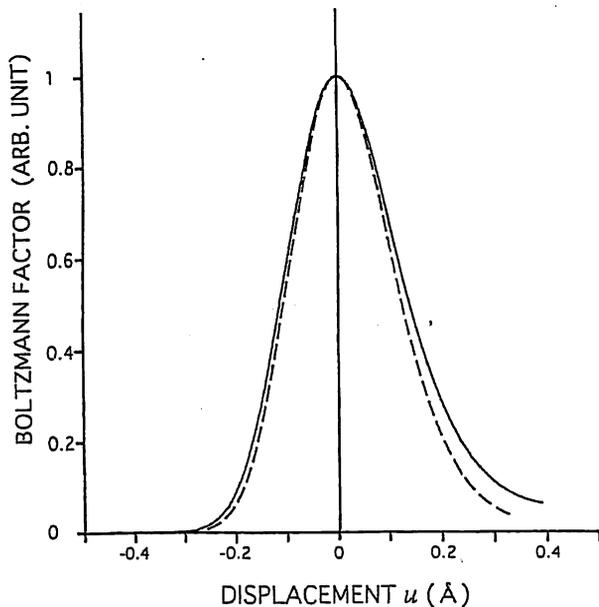


図10 XAFS法で決めた、 $\beta$ -AgI(実線)と $\alpha$ -AgI(破線)中の、IからみたAgの分布。(The distribution of Ag in  $\beta$ -AgI at 300 K (solid line) and  $\alpha$ -AgI at 600 K (dashed line).)<sup>5)</sup> 相転移後、局所構造はあまり変化しておらず、分布関数も似ている。

子をもつ物質系では、非調和項は無視できない。<sup>11)</sup> XAFS Debye-Waller 因子からポテンシャルや分布関数を求める方法と直接XAFS データからポテンシャルパラメータを求める方法がある。<sup>5),12)</sup> 図9, 図10に決められたI-Agの二体間有効ポテンシャルと分布関数を示す。<sup>5)</sup> 相転移を起こしても、 $\beta$ -AgIと $\alpha$ -AgIで顕著な違いは観測されない。配位数の増加など大きな局所構造変化が起こらない場合、二体間ポテンシャルは大きくは変化しない。XAFS法によって観測される局所構造でのイオン拡散経路のポテンシャルを図11に示す。<sup>5)</sup> 最近接イオンとの結合を切り隣接する席に移動する際のポテンシャル障壁の高さは0.13 eVと見積もられ、イオン移動の活性化エネルギーと一致す

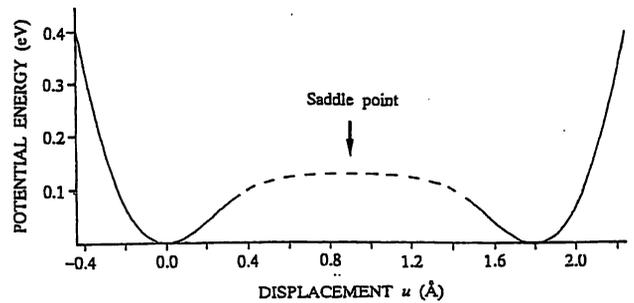


図11 拡散移動するAgが感じるポテンシャル面。(Effective pair potential curve extrapolated along the diffusion path.)<sup>5)</sup> 拡散移動の活性化エネルギーが見積もられる。

る。これまでの多くの測定から判断して、断熱近似が成り立っており、この有効ポテンシャルは温度に対して独立である。分布は温度により変化し、ポテンシャル障壁を越えて拡散イオン移動する割合や滞在時間をいろいろな温度で決めることができる。<sup>12)</sup>

$\alpha$ -AgI 安定域の高温領域でも、体心立方格子を形成するIイオンの作る4配位位置をAgは95%以上の時間滞在し、数%程度の割合で熱的に高いエネルギーを得た原子が結合を切り、隣接席へと移動する。<sup>5),12)</sup> このことは、この不規則構造が結晶のもつ本質的な熱的性質から起こり、古典論的な熱振動論から超イオン導電体が理解できることを示している。実際、最近の分子動力学法によるシミュレーションにより、イオン導電の様子がよく再現されてきている。<sup>13)</sup> 用いるモデルポテンシャルに依存した結果であるが、XAFS法により観測された分布により、モデルポテンシャルの妥当性が確認できる。<sup>14)</sup>

## 5. 回折法とXAFS法を併用した不規則構造解析

回折法は、三次元的分布や伝導パスの方向などの情報が得られ、XAFS法では二体間や近接原子間の熱振動の相関や移動の活性化エネルギーなどの情報が得られる。図12にAB化合物の第1近接距離のXAFS Debye-Waller 因子から得られる $MSRD_{AB}$ と回折法から得られる $MSD_A$ ,  $MSD_B$ をPhillipsのイオン性に対して示した。<sup>15)</sup> 0.785の臨界点以上ではイオン結合性優位な岩塩型、以下では共有結合性優位な閃亜鉛鉱型・ウルツ鉱型を取る。岩塩型では $MSRD$ と $MSD$ は同程度の値であるが、共有結合性結晶では $MSRD$ は $MSD$ の半分程度の大きさで、変位の相関(DCF)が大きいことが明瞭である。岩塩型に比べ、共有結合性結晶は二体間力が強く、二体間における振幅が小さい。高温相として $\alpha$ -AgI型構造をもつ物質は臨界点近くの共有結合性結晶で見られる。 $MSD$ が極端に大きくなっても、局所的に強い共有結合で結晶構造が保たれることが重要な条件と考えられる。臨界点近くの共有

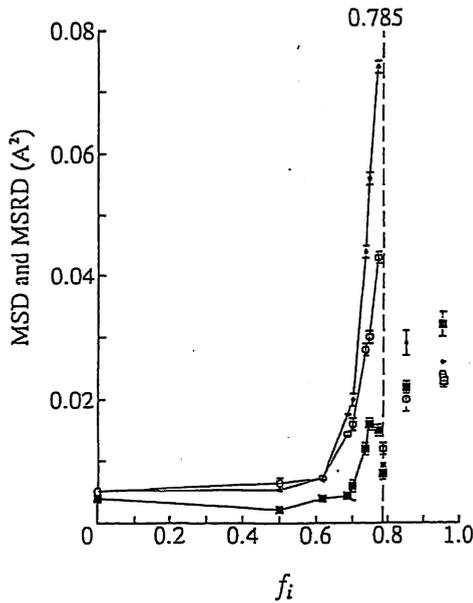


図 12 イオン性の変化に伴う, MSRD (■) と陽イオン (●) の MSD, 陰イオン (○) の MSD, 室温での値 (左から Ge, GaN, ZnO, CdS, CdSe, CuBr, CuCl, AgI, CdO, AgBr, KBr, RbCl). (Phillips ionicity dependence of the MSRD (■) by XAFS and MSD for cation (●) and anions (○) by diffraction.)<sup>15)</sup>

結合性結晶では, 特に陽イオンがたいへん大きな MSD も持っている。なお, 融点近くの高温では AgBr などの岩塩型のほうがイオン伝導度が大きく, 局所構造から理解できる。

### 文 献

- 1) B. T. M. Willis and A. W. Pryor: *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press (1975).
- 2) 石井忠男: *EXAFS の基礎*, 裳華房 (1994).
- 3) A. Yoshiasa, T. Nagai, O. Ohtaka, O. Kamishima and O. Shimomura: *J. Synchrotron Rad.* 6, 43 (1999).

- 4) G. Beni and P. M. Platzman: *Phys. Rev.* B14, 1514 (1976).
- 5) A. Yoshiasa and H. Maeda: *Solid State Ionics* 121, 175 (1999).
- 6) W. Buehrer, R. M. Nicklow and P. Bruesch: *Phys. Rev.* B17 3362 (1978).
- 7) O. Ohtaka, H. Takebe, A. Yoshiasa, H. Fukui and Y. Katayama: *Solid State Comm.* 123, 213 (2002).
- 8) A. Yoshiasa, K. Koto, F. Kanamaru, S. Emura and H. Horiuchi: *Acta Cryst.* B43, 434 (1987).
- 9) A. Yoshiasa, F. Kanamaru and K. Koto: *Solid State Ionics* 27, 275 (1988).
- 10) R. J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuensch: *Solid State Commun.* 24, 411 (1977).
- 11) A. Yoshiasa, H. Maeda, T. Ishii and K. Koto: *Solid State Ionics* 40/41, 341 (1990).
- 12) A. Yoshiasa, M. Okube, O. Ohtaka, O. Kamishima and Y. Katayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 6747 (2000).
- 13) K. Ihata and H. Okazaki: *J. Phys., Condens. Matter* 9, 1477 (1997).
- 14) A. Yoshiasa, M. Okube, O. Kamishima, H. Arima, H. Okudera, Y. Terada and A. Nakatsuka: *Solid State Ionics* 176, 2487 (2005).
- 15) A. Yoshiasa, K. Koto, H. Maeda and T. Ishii: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 781 (1997).

### プロフィール



吉朝 朗 Akira YOSHIASA  
 熊本大学理学部理学科  
 Faculty of Science, Kumamoto University  
 〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1  
 FAX. 096-342-3411  
 e-mail: yoshiasa@sci.kumamoto-u.ac.jp  
 趣味: 自然観察, 登山, 水泳, 家庭菜園果樹園  
 写真: 阿蘇外輪山から中央火口丘を背にして写した写真