ホタル石型構造の相転移と超イオン伝導

Order-disorder phase transition and fast ionic
behaviour in the fluorites

小 藤 吉 郎 (Kichiro Koto)*

要 旨

ホタル石型構造の化合物は融点より 150~400 K 低い温度に比熱異常があり、イオン導伝率が急激に増加するものがある。比熱異常は λ 型で、転移と融解のエントロピー変化がほぼ等しいものもあり、可動イオンの秩序→無秩序転移と考えられている。転移点以上の大きな導伝率は、微量元素などによらない本質的な構造の欠陥に基づく。X線、中性子線の弾性散乱による解析の結果、格子定数は転移点付近で増加率が大きく、可動イオンの温度因子も指数関数的に増加する。転移点以下で可動イオンは、非調和熱振動をしているが、転移点以上では、二つの異なる結果が得られている。(1)規則位置の可動イオンの占有率が減少し、格子間位置に移る。(2)可動イオンは規則位置のまわりの四つの位置に統計分布する無秩序構造になる。(1)の結果は、限られた反射の最小二乗法によるもので、電子密度分布は(2)の結果を支持する。可動イオンは、四面体位置から体対角線に沿って拡散するが、八面体中心位置を経由しない。

電気伝導は、物質中で電気を運ぶ担体が、電子か、正負のイオンか、またはその双方による。イオン伝導は、電解質溶液、熔融塩類、イオン結晶にみられるが、固体のイオン導伝率(σ)は、例えば、NaCl では融点付近で $\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ である。固体の中には、 σ が電解質溶液等と同程度に大きいものがあり、 σ が $\sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ より大きく、かつ、活性化エネルギーも $\sim 10^{-1} \text{eV}$ より小さいものを、固体電解質 (solid electrolytes), 超イオン伝導体 (superionic conductors), 固体イオニクス (solid state ionics), fast ionic conductors の名前で呼んでいる。

固体電解質の例としては、AgI, β -アルミナが有名で、AgI では、Ag イオンは結晶内で多くの位置に統計的に無秩序に分布する。固体電解質は、固体電池やガスセンサーなどの応用面からも、最近、精力的な研究が行われている。ホタル石型構造は、超イオン伝導を示す物質中、基本的に重要な物質で、可動イオンの拡散機構の解明の

* 大阪大学産業科学研究所

第1表

Crystal	Tc (K)	Tm (K)
CaF ₂	1430	1633
SrF ₂	1400	1723
BaF ₂	1230	1550
SrCl ₂	1000	1146
PbF ₂	705	1158

Tc: transition temperature to
the superionic state

Tm: melting temperature

ためにも、X線、中性子線の弾性、準弾性、非弾性散乱、EXAFS、ラマンなどの光散乱、NMR、静的や動的モデルの計算により盛んに研究が行われている。

比熱異常とイオン伝導

ホタル石型 (MX_2 ; M は陽イオン, X は陰イオン) や反ホタル石型 (M_2X) の中には、高温で 50~100 K の幅で比熱異常があり、 σ が急激に増加するものがある¹⁻³⁾。 MX_2 には CaF₂, SrCl₂, PbS₂ の二価の金属のハロゲン化物 (第1表) や, ZrO₂, ThO₂, UO₂ の四価の金属の酸化物がある。 M_2X には, Li₂O, K₂S などのアルカリ金属の酸化物, カルコゲナイドがある。 MX_2 では X の陰イオンが, M_2X では M の陽イオンが電気の担体となり, 固体内を拡散する。転移は λ 型の比熱異常を示し, 転移によるエントロピーの増加は, 例えば, PbF₂ では $16.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と大きな値で, 融解のエントロピー $16.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とほぼ同じ値である。しかし, 転移と融解のエントロピーの合計は, MX_2 のハロゲン化物の融解のエントロピー, 例えば, PbCl₂ の $31.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と同程度である。また, σ の値も転移点付近で指数関数的に増大する (第1図)。その値も転移前のアルカリハロゲン化物などの融点におけると同程度の値 ($\sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) から二桁程度大きいイオン溶液と同程度の値になる。このような転移の際のエントロピーの変化や σ の増大からみて, ホタル石型の転移は, 可動イオンの秩序, 無秩序転移と考えられる⁴⁾。

ホタル石型構造の転移は σ の変化が連続的であり, M の骨組み構造に変化がない点は, AgI の $\beta \rightarrow \alpha$ 一次転移に伴い構造もウルツ鉱型から体心立方格子構造へと変化する, σ も数桁大きくなるのとは対称的である。

転移点以下の σ は欠陥による可動イオンのホッピングによる拡散で説明され, 欠陥

第1図 PbF_2 の熱容量。700 K 付近に異常がみられる。点線は一次転移としたときの变化。 σ はイオン導伝率、転移点付近で指数関数的に増加する (Derrington ら, 1976)。

の数の温度依存性も計算されている。また、 PbF_2 に LaF_3 や AgF を固溶させることにより、 σ は敏感に変化する。しかし、転移点以上では、微量元素の影響が見られず、 σ の温度依存はいずれも同一の曲線になる⁶⁾。従って高温の大きな σ は微量元素によらない本質的な構造の欠陥に基づく。

以下の項で、X 線、中性子線弾性散乱による結果について概説する。

格子定数と温度因子

格子定数の転移点付近での異常は PbF_2 で観測されている。 PbF_2 の格子定数は、温度に対し転移点付近でなめらかな曲線からはずれて増加する。ただし、不連続点は見出されない。更に高温の領域では再びなめらかな曲線になる⁷⁾。

ホタル石型構造では X は M の面心立方格子 (空間群 $Fm\bar{3}m$) の四面体隙間を占めている。 SrF_2 , BaF_2 , CaF_2 の粉末の中性子回折によると金属イオンの平均二乗変位は温度に対して直線的であるが、可動イオンのそれは転移点付近で急激に増加する。これは可動イオンの規則位置の占有率が減少したか、あるいは、金属イオンに比べて、熱振動が異常に大きくなったとして解釈された。 SrF_2 の F の占有率を求めると ~ 1500 K で約 20% 減少していた⁸⁾。平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ と等方性温度因子 B との関係は、 $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ で表わされる。

第2図 PbF_2 の F と Pb イオンの平均二乗変位。転移点付近での増加が大きい。F イオンの 800 K における点線の値は、統計分布させて精密化した時の値 (Koto ら, to be published)。

PbF_2 の結果では、F イオンは転移点付近で平均二乗変位が指数関数的に増加する点は、 SrF_2 , BaF_2 等の結果と同じであるが、Pb イオンのそれも、F イオン程極端ではないが、同様な増加を示すことが観測されている (第2図)^{7,9)}。

ホタル石型の構造因子は三種類に分類出来る。

- (1) $F(hkl) = 4b_M$ $h+k+l = 2n+1$
- (2) $F(hkl) = 4b_M - 8b_X$ $h+k+l = 4n+2$
- (3) $F(hkl) = 4b_M + 8b_X$ $h+k+l = 4n$

b は中性子線の散乱振幅, X 線の場合は原子の散乱能, n は整数。

もし、X イオンの温度因子の異方性や無秩序分布が起るとすると (1) のブラッグ反射と、(2), (3) との反射強度との比の温度依存性が観測される。 SrCl_2 では (1) のタイプの反射の強度比、 I_{311}/I_{111} は直線的に変化するが、(1) と (2) または (3) との比、 I_{200}/I_{111} , I_{220}/I_{111} などは転移点付近にクニクが見られるが、不連続点はない。Cl イオンの規則位置からのずれの大きさを δ とおき、座標を $(1/4+\delta, 1/4+\delta, 1/4+\delta)$ と

して等方的温度因子 (B) で精密化すると, B は温度と直線関係になるが, δ は転移点以下の 0.01 から, 900 K 以上で急激に増加し, ~ 1050 K では 0.05 になる^{10,11)}。

PbF₂ の無秩序構造

高温での X イオンの大きな平均二乗変位は, X イオンの一部が格子間位置に移り, 規則位置の占有率が減少したとして解釈された^{8,9,12)}。ただし, SrCl₂ では, 占有率は 3% 減少するだけで, その量が僅かなため格子間位置を決めることは出来なかった⁹⁾。

PbF₂ は比較的低い温度 (~ 700 K) で転移し, かつ σ も大きいことから興味を持たれている。二つの中性子線による解析では, 規則位置から空位の八面体中心に向った $\langle 111 \rangle$ に沿って格子間位置を考え, 限られた反射を使って最小二乗法で規則位置と格子間位置の占有率を決めている。二つの結果は, 格子間位置や占有率に差がある (第 3 図)。

すなわち Shapiro ら¹²⁾の結果は, 主な格子間位置は Pb の四面体面の重心位置 xxx; $x=1/3$ にある。温度上昇と共に八面体位置 $x=1/2$ に近い $x=0.43$ にも電子密度が現われる。他に可能な格子間位置として $1/4$ $1/4$ $1/2$ がある。規則位置の占有率は ~ 625 K で 30% 減少し, 融点近くでは 60% も減少する。平均二乗変位は, 勾配は異なるが転移点以上でも, 温度と直線関係になる。

第 3 図 PbF₂ の F イオンの分布。(1) は Dickens ら⁹⁾, (2) は Shapiro ら¹²⁾の格子間位置を表わす。A は Koto ら⁷⁾の統計分布位置。

第4図 PbF_2 の転移点前後の F イオンの電子密度分布。左は $Z=0.250$ ，右は $Z=0.225$ 。転移前は強い異方性がみられ，転移後はスプリットアトムの電子密度を示す (Koto ら, to be published)。

一方，Dickens ら⁹⁾によると，F イオンの占有率は，Shapiro らと同様に，転移点付近から減少し始め 900 K で約 40% 減少する。格子間位置は $x=0.36$ にある。格子間位置として八面体位置を仮定したり，格子間全体に規則位置より減少した F イオンを一様に分布させたりしたが， $x=0.36$ の格子間位置の場合より結果はやや悪くなった。F イオンのポテンシャルの非調和項も精密化したが，温度上昇と共に，非調和項の値は僅かに小さくなる。Shapiro らは室温を除いて粉末を，Dickens らは，粉末，単結晶（反射数 25）を用いて，最小二乗法によりモデルを精密化している。

Koto ら⁷⁾は X 線単結晶法により 53 個の反射を用いて解析した。その結果，転移点以下の F イオンの電子密度分布は，強い非調和熱振動によると考えられる異方性を示す（第4図）。転移点以上では，電子密度の極大は規則位置から $\langle 111 \rangle$ に沿ってずれる（第5図）。F イオンの電子密度分布は，空間群 $Fm\bar{3}m$ の対称に従って体対角線に沿った四つの位置に統計分布する無秩序構造として解釈出来る。格子間位置は特に認められなかった。

最小二乗法のみを用いて限られた強い反射でモデルを精密化すると収れんする場合もある。しかし，二つの中性子線による格子間位置と占有率では Koto らによる F イオンの電子密度分布は得られない。転移点以上の電子密度分布は非対称ポテンシャルでの熱振動が異常に大きくなったとした解釈も可能であるが，比熱異常や σ の指数関数的な増大などを考慮すると，ポテンシャルそのものに変化があったと考える方が妥

第5図 転移後規則位置の F イオンが四つの位置に統計分布している有様を示す。

当である (第6図)。F イオンの平均二乗変位は、Pb イオンに比べて大きく、Pb-F の四面体的結合を保ちながら熱振動することは考えにくい。

以上の考察から、転移点付近のみかけの平均二乗変位の増加は統計分布による電子密度分布の拡がりによる。また、Pb イオンの転移点付近での増加も、転移点以上では可動イオンと協同的な振舞をしていることを示し、Pb イオンも無秩序構造か非調和熱振動を考慮する必要がある。

非調和熱振動

ホタル石型では X イオンは $\bar{4}3m$ の対称を、M イオンは $m\bar{3}m$ の対称をもつ。三次の項まで考慮した有効一粒子ポテンシャルは、

$$V_j(r) = V_{0j}(r) + \frac{1}{2}\alpha_j(x^2 + y^2 + z^2) + \beta_j(xyz)$$

と表わされる。 x, y, z は瞬間的な平均値からのずれの座標。 α_j は M, X イオンのポテンシャルにおける平均二乗変位の大きさを表わす量。 β_j は X イオンのテトラポッ

第6図 転移前後のポテンシャルの模式図。上が転移前でXイオンは規則位置(T)の非調和ポテンシャルで、異方的な熱振動を行う。転移後は、ポテンシャルの最小値はTの周囲に四つ存在する。

D型のひずみの程度を表わす。Mイオンの β_j は対称性から $\beta_M=0$ である。

ホタル石型のXイオンの非調和熱振動は、 $\text{UO}_2^{13)}$ 、 $\text{CaF}_2^{14)}$ などでも観測されている。特に、 $\text{BaF}_2^{15)}$ では20–600°Cの範囲で中性子線により、散漫散乱と消すい効果を考慮した詳細な解析が行われている。

可動イオンの拡散機構

可動イオンの拡散は、ホタル石型構造の空位の八面体を通して行われると考えられているが(第7図)、八面体位置に格子間位置を仮定して精密化すると結果は必ずしもよくはならない。静的な欠陥エネルギーの計算^{16,17)}や動的モデル¹⁸⁾による考察も八面体位置がそれ程安定でない。ボルン模型を用いた可動イオンのポテンシャルも1/4 1/4 1/4の規則位置に最小値があり、最小のエネルギーパスは、 $\langle 111 \rangle$ に沿って単調に増加するが、極小値はみられず、また、八面体中心位置も経由しない。

転移点以下では、可動イオンは規則位置の非調和のポテンシャルにおける熱振動をし、その振幅は温度と共に大きくなる。また、可動イオンの拡散は、欠陥によるホッ

第7図 ホタル石型構造で各 F イオンは Pb に四面体的に囲まれている。×印は Pb の八面体中心位置。図の中心にある F イオンは八面体を通り隣接の四面体内へ移る。

ピングで説明される。転移点以上では、X イオンのポテンシャルが変化し、四つの極小値が規則位置のまわりにみられる（第6図）。 PbF_2 の 295 K のデータを基準としたフーリエ合成図の比較でも、ポテンシャルの計算と一致する結果が得られている⁷⁾。

X線や中性子線の弾性散乱により原子の挙動の空間的、時間的平均の知見が得られる。イオンの拡散の動的な振舞を直接観察することは、現在まだ可能ではないが、その他の研究手段と合せて、その機構を解明する努力がなされている。

文 献

- 1) Naylor, B. F. J. Amer. Chem. Soc., **67**, 150, (1945).
- 2) Dworkin, A. S. and Bredig, M. A.: J. Phys. Chem., **67**, 697, (1963).
- 3) Belosludov, V. R., Efremova, R. I. and Matizen, E. V.: Sov. Phys. Solid

- State, **16**, 847, (1974).
- 4) Derrington, C. E., Navrotsky, A. and O'Keeffe, M.: *Solid State Commun.*, **18**, 47, (1976).
  - 5) Rimai, D. S. and Sladek, R. J.: *Solid State Commun.*, **31**, 473, (1979).
  - 6) Bonne, R. W. and Schoonman, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 28-35, (1977).
  - 7) 小藤吉郎, H. Schulz: 第7回固体イオニクス討論会 (固体イオニクス・ガルバニ電池研究会), (1979).
小藤吉郎, H. Schulz: 日本結晶学会, (1979).
Koto, K., Schulz, H. and Huggins, R. A.: to be published.
  - 8) Thomas, M. W.: *Chemical Physics Letters*, **40**, 111-115, (1976).
  - 9) Dickens, M. H., Hayes, W., Smith, C., Hutchings, M. T. and Kjem, J. K.: *Proceedings Fast Ion Transport In Solids*, in press, (1979).
  - 10) Sadoc, A. and Allain, Y.: *Solid State Commun.*, **25**, 739-741, (1978).
  - 11) Shand, M., Hanson, R. C., Derrington, C. E. and O'Keeffe, M.: *Solid State Commun.*, **18**, 769-772, (1976).
  - 12) Shapiro, S. M. and Reidinger, F.: *Physics of Superionic Conductors*, edited by M. B. Salamon, pp. 45-75. Berlin Heidelberg: Springer, (1979).
  - 13) Willis, B. T. M.: *Proc. Roy. Soc. A* **274**, 134-144, (1963).
  - 14) Willis, B. T. M.: *Acta Cryst.* **18**, 75-76, (1965).
  - 15) Cooper, M. J., Rouse, K. D. and Willis, B. T. M.: *Acta Cryst. A* **24**, 484-493, (1968).
  - 16) Catlow, C. R. A., Comins, J. D., Germano, F. A., Harley, R. T. and Hayes, W.: *J. Phys. C* **11**, 3197-3212, (1978).
  - 17) Gillan, M. J. and Richardson, D. D.: *J. Phys. C* **12**, L 61-65, (1979).
  - 18) Dixon, M. and Gillan, M. J.: *J. Phys. C* **11**, L 165-169, (1978).

(1979年12月1日受理)