イオン伝導と結晶構造

Diffraction studies on fast ionic conductors

小藤 吉郎 (Koto Kichiro)*

Abstract

The crystal structures of fast ionic conductors are characterized by the statistical distribution and strong anharmonic thermal motion of mobile ions in the lattices. Because of the structural characteristics, even the basically simple structures such as α -AgI- and CaF_2 -type, have been still in investigation. Diffraction studies by X-rays and neutrons are reviewed on the above two types.

1. 序

固体状態でイオン導電率が、熔融塩と同じ程度 ($\approx 10^{-1} \text{cm}^{-1}$) に大きい物質は、固体イオニクス Solid State Ionics (主に、化学の分野で)、超イオン伝導体または導電体 Superionic Conductors (主に、物理の分野で) などの名前で呼ばれているが、その興味ある物性や、エネルギー蓄積やその他のデバイスといった応用面から、近年、研究が盛んな物質である。固体イオニクスは、電気伝導の電荷のキャリアが、電子、正孔ではなく、主に、正負のイオンであるが、その大きなイオン導電率は、空孔や格子間位置を介在としてイオンが拡散するといった、従来からのホッピングモデルだけでは、イオンの導電機構を説明できず、理論的、実験的にも、まだ、確立されていない面が多い物質である。一方、原子の自己拡散が、固体の流動、すなわち、岩石や鉱物の流動と強い相関を持っていることを考えれば、固体イオニクスの導電機構の解明は、単に、物性の基礎的研究や応用の面ばかりでなく、地球科学的にも重要な課題である。固体イオニクスに関する総説や解説書 (例えば、Solid Electrolytes, 1978; Physics of Superionic Conductors, 1979) は、数多く出版されている。例えば、邦文では、新物質の開発、応用に関する総説 (高橋, 1976, 1980; 金田, 長尾, 1977), 基礎研究に関する総説 (星埜, 1979-1, 1979-2, 1981; 小藤, 1980) がある。また、この方面の専門誌 Journal of Solid State Ionics (North Holland Publishing) が1980年から発刊されている。

固体中の大きなイオン伝導は、古くから知られている AgI のような簡単な二元塩や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のような複雑な構造をもつセラミックスまで数多く知られている。これらのイオン導電率は、一般に、温度に依存し、AgI のように一次相転移に伴い数桁増加するものや、 β - Al_2O_3 やホタル石型のように広い温度範囲で連続的に増加するものもある (第1図)。固体イオニクス中のイオンの挙動は、実験的には、X線、中性子、光散乱、超音波吸収、NMR, EX-AFS, 電気伝導の周波数依存性などの研究手段で、また、理論的には、Molecular Dynamics などを用いたモデルについて研究されている。

* 大阪大学産業科学研究所

第1図 固体イオニクスのイオン導電率 (σ) の温度依存の例 (Réau and Portier, 1978)。かっこ内が拡散イオン。

結晶構造の研究は、物性や導電機構を解明する上に、基本的に重要なことで、X線、中性子回折により数多く研究されている。しかし、時には、結晶中を拡散するイオンが連続的に分布していて、特定の定ったイオンの位置 (well defined atomic positions) を決めるのが困難な場合がある。また、イオンの分布の拡がりを、非調和熱振動として、あるいは、変位モデルで解析しても、精度が変わらない場合がある。それゆえ、AgIなどのハライドやホタル石型導電体のように基本的には簡単な構造のものでも、上に述べたイオンの分布の有様から、はっきりした結論が得られていないものもあるのが現状である。

簡単な AgI 型、CaF₂ 型から、層状、三次元骨格構造の複雑なものまでに、共通している構造上の特徴は、

- (1) 拡散するイオンの数より、エネルギー的にはほぼ等しい、多くの安定な位置がなければならない。その結果、拡散イオンは統計構造をとっている。また、それらのイオンの熱振動は強い非調和性を示す。
- (2) イオンが安定位置を通して拡散するためには、位置の間のポテンシャルバリアが低くなければならない。すなわち、自己拡散の活性化エネルギーは、小さくなければならない。

第2図 β -アルミナの結晶構造の模式図 (Shapiro and Reidinger, 1979)

(a)層状構造に垂直な方向から眺めた図。

(b)イオンが拡散する面内の図。3つの位置は、陽イオンの占めうる位置。

(3) イオンが結晶中を拡散するためには、安定な位置を結びつけるパスが結晶中に存在する。

本稿では、どのような種類の固体イオニクスがあるかを概観し、簡単な構造でありながら、まだ、結晶構造の研究が続けられている AgI などの二元塩とホタル石型フッ化物のイオン伝導と結晶構造について述べる。拡散イオンに特徴的な、非調和熱振動に関しては、本特別号で、田中清明博士の詳しい解説がある。

2. 固体イオニクスの種類

高いイオン導電率(σ)を示す固体は、拡散するイオンの種類により分類すると、陽イオン導電体と陰イオン導電体に分けられる(高橋, 1976, 1980; 金田, 長尾, 1977など)。

2-1. 陽イオン導電体

a. アルカリ金属イオン導電体

Li^+ , Na^+ , K^+ などのアルカリ金属が結晶中を拡散する。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: 代表的なイオン導電体で, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成を持ち, スピネルブロックで挟まれた層内で, Na^+ が二次元的に拡散する(第2図)。 Na^+ を置換することができるが, Na^+ が一番大きな導電率を示す(第3図)。

$\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{N}$ の層と Li の層が互層する層状構造で, Li は層内と層に垂直な方向に拡散する。

LISICON [$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$], NASICON [$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$]: Li, Na Super Ionic Conductor

第3図 β -アルミナの拡散イオン半径とエンタルピーの関係 (Radzilowski and Kummer, 1971)。イオン半径が小さい程拡散しやすいとは限らない。

両者を置換することにより、より低温で、より高い導電率を持つ固体を造り出す努力が行なわれている。Ag₃SIは、その結果得られた代表的な化合物である。組成から、陰イオンのつ

第4図 EXAFSから得られたCuIの(110)面内のCuイオン密度分布 (Boyce *et al.*, 1981) (a), (b), (c)はセンアエン鉱型, (d)は面心立方格子型。Cuイオン分布は、四面体位置(T)から八面体位置(O)に向ってのびている。

の略で、PO₄、SiO₄、ZrO₆、GeO₄ 各多面体がつくる三次元の骨格構造の隙間を、Li、Na が拡散する。

$X_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$ (X=K, Cs など), $0.75 \leq x \leq 1$: ホランダイト型構造の一次元イオン導電体。

b. 銀, 銅イオン導電体

銀, 銅のハライドやカルコゲナイドの中には、温度による多形があり、高いイオン導電率を示すものがある。陰イオンがつくる骨格構造は、体心立方格子 (bcc), ウルツ鉱型 (hcp), センアエン鉱型 (ccp) がある。

bcc 型構造のものには、AgI, Ag₃SI, Ag₃S, Ag₂Se, CuBr などがある。AgIは室温では、ウルツ鉱型 (β 相) で、高温型の α 相が高い導電率を示し、I の bcc 格子の隙間に Ag が統計分布する。AgI を始めとして、陽イオン、陰イオン、または、その

くろ格子に含まれる Ag の数が異なる。温度による多形があるが、 α , β , γ -等の呼称が文献により異なるものがあるので、混乱を避けるため、以下特定のものを除き、 α , β , γ -等をつけず、構造型で記載する。

センアエン鉱型: CuI, Ag₂HgI₄, Cu₂HgI₄ など。陽イオンは、四配位位置にあり、強い非調和熱振動をしている。CuI の Cu イオン分布の温度変化を示す (第4図)。

ウルツ鉱型: CuCl, Cu₂S など。陰イオンの六方最密充填の隙間に Cu が分布。

α -RbAg₄I₅: 室温で最大のイオン導電率を持つ化合物。立方晶系であるが、 α -AgI と異なり、単位格子中の 16 ケの Ag が 56 の位置に統計分布する。他に、KA₄I₅, NH₄Ag₄I₅ などがある。

c. プロトン導電体

プロトンは他のイオンとの反発が弱く、水素結合鎖を介して導電すると考えられている。

2-2. 陰イオン導電体

a. Fイオン導電体

ホタル石型構造の CaF_2 , BaF_2 , PbF_2 など。高温で λ 型の比熱異常を示し, σ が増加する。Fイオンは陽イオンの面心立方の四面体隙間にある。 NaF , KF , AgF など1価金属フッ化物を固溶させ, Fの欠陥構造をつくることにより, σ を大きくすることができる。固溶領域は, あまり, 大きくない。例えば, $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$ では室温で $0 \leq x \leq 0.01$ である。一方, YF_3 , AlF_3 , BiF_3 などの3価金属フッ化物を固溶させ, 過剰のFの格子間位置をつくることにより, σ を大きくすることができる。固溶領域は, 前者よりは, はるかに大きい, σ の最大値は, 例え, $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ では, 固溶させるフッ化物, 約25%で最大となる(第5図)。

タリソナイト型構造の LaF_3 , CeF_3 など。陽イオンは六方の最密充填で, Fは6配位。2価金属フッ化物を固溶させ, σ を大きくする。

第5図 ホタル石型構造 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ の温度, 組成とイオン導電率。 $x \approx 0.25$ で最大となる (Lucat *et al.*, 1976)。

d. O イオン導電体

ZrO₂, ThO₂, CeO₂ に Y, Yb, Gd, Nb, Ca など 2 価または 3 価の酸化物を固溶させ、室温付近までホタル石型構造を安定化させた、いわゆる、安定化ジルコニア。ホタル石型構造で、O の欠陥構造に基づくイオン伝導を高温で示す。

Bi₂O₃ も 750°C 以上で、ホタル石型構造をとり、高い σ を示す。他に、ペロブスカイト型構造をもつ O イオン導電体もある。

最近の研究の動向を知るために、1981年に開かれた Solid State Ionics の国際会議の内容を次に示す (Proceedings of the International Conference of Fast Ionic Transport in Solids)。現在、どのような物質に関心が持たれているかの一端をうかがうことができる。括弧内は発表論文数。

1. 理論的研究 (12)

2. Aluminates と Gallates (40)

β , β'' アルミナに関する構造、組成、導電率測定など。1 価, 2 価イオン (Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Li^+ , K^+) を aluminates, gallates に加えたときの導電率、構造。 β , β'' アルミナ中のプロトンに関する NMR など。応用に関するもの。

3. NASICON の合成、構造、相転移など (6)。

4. Insertion 化合物 (17)。Li_xReO₃, Li_xFeV₃O₈, Li_xTiS₂, Cu₃VS₄+Li の熱力学, カイネティックス, 合成, 構造, 物性。

5. Li 導電体 (15)。

Li₃N, LiAl, β -eucryptite (LiAlSiO₄), LiNaSO₄ の電気化学, 構造, NMR。

6. プロトン導電体 (3)。

H-natrolite, H-mordenite, DTaWO₆ (欠陥型パイロクロア構造)。

7. Ag, Cu, K 導電体 (12)。

α -AgI, CuI, RbAg₄I₅, Ag₃SI, Cu₂S, Ag₂HgI₄, Cu₂HgI₄, ホーランドイト型。

8. 酸化物 (16)。

安定化ジルコニア, Bi₂O₃, CeO₂。

9. F 導電体 (17)。

PbF₂, BaF₂, K_xBi_{1-x}F_{3-2x}, Ba_{1-x}La_xF_{2+x}。

10. ガラス (7)。

Li, Na, Ag など拡散イオンとするガラス。

11. ポリマー (4)。

3. 結晶構造

3-1. α -AgI: AgI には 3 つの多形が知られている。低温の β 相は、147°C で α 相に転移するが、 β 相の σ は転移点付近で、 $\sigma \approx 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 活性化エネルギーも、 $E \approx 0.96 \text{eV}$ と大きい。 α 相では、 $\sigma \approx 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と 4 桁大きくなるが、温度依存はあまり大きくなく、555°C の融点で、約 2 倍になる程度で、溶融すると σ は、逆に約 12% 減少する。AgI には他に準安定相の γ 相があり、センアエン鉱型構造で、 β 相を室温で $\sim 20 \text{bar}$ の圧力を加えると得られる。

AgI の研究の歴史は古く、1934年に Strock により、X 線を使って、最初の構造モデルが提出されてから、50 年近くなるが、いまだに X 線、中性子回折による構造の研究が続けら

第6図 α -AgI 構造 (Strock, 1934; Cava *et al.*, 1977). I (大円) の体心立方格子の隙間に Ag が統計分布している。白, 黒丸, 四角は, それぞれ 3, 4, 6 配位位置を表わす。数字は, 0 を基準として, 4 配位位置の Ag の n 番目の近接原子を表わす。(Hoshino *et al.*, 1982)。

れている。Strock の構造は, 単位格子中の 2 ケの Ag は, I がつくる bcc の格子の 3, 4, 6 配位の合計 42 の位置に統計分布するというもので, 単位格子中の Ag の数に比べて, 多数の Ag が存在できる位置があり, これが, 単位格子中を Ag が容易に拡散できる原因であると説明された (第6図)。その後, 比較的最近になり, 粉末を用いて中性子による実験が行われ (Bührer & Hälg, 1974; Wright & Fender, 1977; Hoshino *et al.*, 1977), 構造の再検討が行なわれた。その結果, Ag は 4 配位位置を占めること, 非調和熱振動が大きいことなどが得られている。

$\beta \rightarrow \alpha$ 相の転移は, 体積膨脹が大きいため, α 相の単結晶を得るのが困難で, 単結晶による実験は行なわれていなかった。Cava ら (1977) は, 白金のフォイルを使って, β 相の結晶の端から転移を起させ, α

相の単結晶を得ることに成功し, 始めて単結晶による中性子回折実験を行った。その結果, 3, 4, 6 配位の Ag の統計分布は, 4 配位の Ag の強い非調和熱振動で説明できること, かつ, Ag の拡散パスとしては, 4 面体位置を直接結ぶ方向が確かめられた。

ブラッグ反射強度の解析からは, 原子の時間あるいは空間平均の情報が得られる。一方, AgI など固体イオニクスに特徴的にみられる統計構造の, 統計分布している Ag などの短距離秩序に関する情報は, 拡散機構を明らかにする上に重要である。短距離秩序は, ブラッグ反射強度以外の散漫散乱を解析することにより明らかにできる。一般に, 散漫散乱強度は, 弾性散乱と非弾性散乱によるものがあり, 弾性散乱には, 原子配列の無秩序によるものと熱振動によるものがある。AgI のX線散漫散乱の解析も, 20 数年前から行なわれており, Ag イオン間の相関 (Hoshino, 1957) あるいは, Ag の液体モデル (Tsuchiya *et al.*, 1979) による解析などがある。しかし, AgI では, α , β 相ともに, イオンの強い非調和性に基づく熱散漫散乱 (Hoshino, 1957; Beyeler *et al.*, 1978; Koto & Schulz, 1979) があるので空間的な短距離秩序の解析の際には, その影響を取除かなければならない。Hoshino ら (1982) は, 3 軸型中性子分光器を用いて, 弾性散乱のみを測定する $\Delta E \approx 0$ 法により, 非弾性散乱を除去した。そして, α , β 相の熱散漫散乱を等しいと仮定し, 両者の弾性散漫散乱強度の差をとることにより, Ag の静的な無秩序構造に基づく散漫散乱のみを求め, 短距離秩序の解析を行った。その結果, α -AgI では, 第4隣接位置に, Ag が存在する確率が大きいことが得られた (第6図)。

X線の吸収端付近の微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を解析すると, 物質を構成する特定の種類の原子のまわりの局所構造, すなわち, 隣接原子との距離や原子数などが分る。従来の動径分布関数と比べて, 特定の種類の原子に関する情報が得られるのが大きな特徴である。固体イオニクスに関していえば, 散漫散乱の解析からは, 拡散

第7図 AgI の Ag の K 吸収端の EXAFS から得られた Ag の周囲の動径分布関数 (Hayes et al., 1978)。

- (a) β -AgI, ウルツ鉱型構造
- (b) α -AgI, bcc 構造

第8図 α -AgI の EXAFS

- (a) データ
- (b) シミュレーション (excluded volume model)
- (c) (a)と(b)の差

イオン—拡散イオンの短距離秩序に関する情報が得られるのに対し、EXAFS の解析からは、拡散イオン—骨格構造のイオンの相関が得られるので対象的である。しかし、EXAFS から得られる情報は、一次元であるから、三次元モデルの組立てを行う必要がある。Ag の K 吸収端の EXAFS の解析から、Ag の局所構造が調べられ、Ag は、bcc の I イオンが占める体積以外の空間を占める構造 (excluded volume model) (Boyce *et al.*, 1977) が最もよく結果を説明することが結論された (第 7 図, 第 8 図)。

AgI の陰イオンを置換して得られる Ag_2S , Ag_3SI も高い σ を示す。特に Ag_2S と AgI の等量モルからなる Ag_3SI は、高い σ の化合物を造る努力の結果得られた初めての物質であった。 Ag_2S , Ag_3SI は、多形が存在するが、高い σ を持つ構造は、 α -AgI と基本的に同じである。 Ag_2S の構造は、粉末を用いて Strock の α -AgI 構造を基本とした構造が提出されていたが、単結晶の中性子回折による構造の精密決定が行なわれたのは、1980年である (Cava *et al.*, 1980)。 Ag_2S は、 200°C 以上では、Ag は AgI 同様、4 配位位置にあり、AgI より強い異方性熱振動を示す。 177°C の転移点に近づくと、6 配位位置を、一部の Ag が占め、4 配位、6 配位の割合は、 200°C では、5 : 1、転移点近くでは、3 : 1 になる。

結晶中を拡散するイオンの活性化エネルギー (E) と、拡散イオンの平衡位置の probability density (ρ_0) と平衡位置間を結ぶ鞍部の p. d. (ρ_{sp}) の割合との関係は、ボルツマン因子により次式のように表わされる。

$$\rho_{sp} = \rho_0 \exp(-E/kT)$$

k : ボルツマン定数, T : 絶対温度。

導電率の測定から得られた Ag_2S の Ag の自己拡散の活性化エネルギーは、AgI より約 2 倍大きいにも拘らず、中性子回折より得られる Ag_2S の p. d. は局在化しておらず、鞍部に大きな値を持っている (第 9 図)。それゆえ、Cava ら (1980) は、 Ag_2S の Ag の非局在化は、Ag のダイナミックな挙動、すなわち、拡散イオンの時間平均より、むしろ、空間的な平均 (positional disorder) による効果が大いと考えている。

AgI, Ag_3SI , Ag_2S で、Ag が本質的に 4 配位位置を占めると (第 6 図), Ag-Ag の最隣接距離は、例えば、 Ag_2S では、 $1.71\text{\AA}$ と近すぎるので、少なくとも第 2 隣接位置、 $2.43\text{\AA}$, でなければならない。仮に、第 2 隣接位置が全て占められたとすると、組成は Ag_5X_2 (X:

第 9 図 AgI, Ag_2S のフーリエ合成, $\rho(x0z)$ (Cava *et al.*, 1977, 1980)。

- (a) 160°C の α -AgI の F_0 合成図。I イオンのみが現われている。
- (b) (a) と同じ。I イオンの寄与を除いて Ag イオン分布のみを示す。
- (c) 300°C の Ag_2S の I イオンの寄与を除いた Ag イオンのみの分布。

陰イオン)になる。第1, 第2隣接位置が空位とすると $\text{Ag}_3\text{X}_2 = \text{Ag}_3\text{SI}$ になる。 AgX の組成には, 単位格子から1ヶ取り, Ag_2X の組成には, 1ヶ加えればよい。前述の中性子散乱散乱の解析の結果 (Hoshino *et al.*, 1982) は, AgI , Ag_3SI , Ag_2S 共に, 最隣接位置を Ag が同時に占める確率はゼロである。 $\alpha\text{-AgI}$ では, 第3隣接まではゼロであり, 第4隣接に大きな値を持つ。一方, Ag_3SI , Ag_2S では, 第3, 第4隣接位置を同時に占める確率が大きく, Ag_2S では, 3分の1の確率で, 第2隣接も占める結果が得られている。

ブラッグ反射や散乱強度の解析による静的な構造に関しても, 以上述べたように, 依然, 研究が行なわれている。静的な構造からは, イオンの動き, すなわち, 動的な挙動を直接解析することはできないが, 他の物性測定を解釈したり, 理論的研究の基礎として, 確かな構造の記載がなされていなければならない。EXAFS によるデータを解釈する際にも, まず, 結晶構造が分らなければならない。

提案された構造モデルが基本的に正しい場合は, 最小二乗法により, 原子座標, 席占有率や温度因子といった結晶学的パラメーターを精密化することは困難ではない。しかし, 固体イオニクスの構造にみられるように, 電子雲が, 中性子回折では原子核になるが, 拡散していて, イオンの安定な位置を決めるのが困難な構造の解析には, 最小二乗法とフーリエ級数法を併せて用いないと, 誤った結果を導く恐れがある。実際, モデルのパラメーターを少し増しただけで, 最小二乗法は十分収れんする場合がある。特に, 簡単な構造の場合には, すでに提案されているモデルを, フーリエ法を用いずに, 最小二乗法だけで解析を済ませている例がみうけられる。 AgI , Ag_2S 等の解析の際にも, 陰イオンを含めた通常のフーリエ合成では, Ag の分布は現われず, 陰イオンの寄与を除いたフーリエ合成により, 始めて, Ag の分布に関する情報が得られる (第9図)。

3-2. CaF_2 型: ホタル石型構造は, 例えば, PbF_2 では, Pb の面心立方格子がつくる8つの4面体位置を F が占める簡単な構造である。高温, PbF_2 (Derrington *et al.*, 1976) では約700K 以上で, σ が指数関数的に大きくなり, F が結晶格子中を拡散し易くなる。 F イオンの分布を模式的に示すと第10図のようになる。これまでの解析の結果は, 温度上昇と共に, 4配位の陰イオンの占有率が減少し, 格子間位置に移る結果 (Shapiro & Reidinger, 1979; Dickens *et al.*, 1979) と F イオンの非調和ポテンシャルが, 高温では, 4つのポテンシャル最小値に分れるという結果 (Koto *et al.*, 1980) が得られている (第11図)。

第10図 ホタル石型構造 (PbF_2) の四面体位置にある陰イオン分布の拡がりを模式的に示す。

誤ったモデルから出発して精密化した場合でも, 最小二乗法が十分収れんする例として, ホタル石型 PbF_2 のスプリットアtomの仮想構造を, いろいろなモデルで精密化した結果を第1表に示す。いずれのモデルについても最小二乗法は完全に収れんした。使用した反射数は, 80ヶ。実際の解析例では, 限られた反射, 特に強い強度の反射のみを使っていることが多い。

結晶構造は, 物性を明らかにする基礎であり, その研究は, 実験技術, 機器や計算機の進歩により, 比較的簡単に解析できるようになってはきた。しかし, 固体イオニ

第1表 CaF₂ 型スプリットアトムの仮想構造 (M) をいろいろなモデル (1~7) で精密化した結果。各パラメータの括弧内は誤差を表わす。誤差のないものは (スケール因子を除く), パラメータを変化させなかった。モデル7は熱振動の非調和項を考慮した。

	Pb(000)		F(1) (0.25, 0.25, 0.25)			F(2).(xxx)				
Scale	x	B	Occup	x	B	Occup	x	B	wR	R
(M) 1.000	0	5.00				0.25	0.295	7.00		
(1) 1.000	0	5.00(0)	0.6	0.250	8.21(23)	0.10	0.330	6.11(47)	0.009	0.010
(2) 1.000	0	5.00(1)	0.5	0.250	6.68(31)	0.125	0.330	6.65(59)	0.012	0.014
(3) 1.000	0	5.01(2)	0.4	0.250	5.15(41)	0.15	0.330	6.97(72)	0.017	0.018
(4) 1.000	0	5.00(0)	0.6	0.250	11.68(15)	0.1	0.3077(6)	5.04(8)	0.001	0.002
(5) 1.000	0	5.00(0)	0.4	0.250	11.26(21)	0.15	0.3022(3)	6.02(6)	0.001	0.001
(6) 1.001	0	5.01(0)	0.2	0.250	10.70(53)	0.2	0.2984(4)	6.62(7)	0.001	0.001
(7) 1.001	0	4.96(2)	1.0	0.250	13.13(29) $\beta_{11}=\beta_{22}=\beta_{33}$ =0.0897(11) $c_{123}=0.0059(6)$				0.006	0.007

第11図 ホタル石型構造の格子間位置。{110} 面。Fは、四面体中心のFイオンの位置。K, S等の記号は、各文献によるそれぞれのFイオンの位置 (Koto *et al.*, 1981)。

クスに関しては、まだ、結晶構造の詳細が十分明らかにされていないものもあり、物性から得られる結果と併せて、研究の発展が望まれる物質である。

本特別号に、執筆をお勧め戴いた、総合研究代表者の竹内慶夫教授、編集委員会に感謝いたします。また、大阪大学大学院の伊藤嘉昭氏には、計算の手助けをして戴きました。感謝します。

文 献

Beyeler, H. U., Brüesch, P., Hibma, T. and Bührer, W. (1978): Phonon-induced diffuse X-ray scattering in β -AgI. Phys. Rev. B. 18, 4570-4575.

- Boyce, J.B., Hayes, T.M., Stutius, W. and Mikkelsen, J.C. Jr. (1977): Position and dynamics of Ag ions in superionic AgI using extended X-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1362-1365.
- Boyce, J.B., Hayes, T.M. and Mikkelsen, J.C. Jr. (1981): Extended-X-ray absorption-fine-structure investigation of mobile-ion density in superionic AgI, CuI, CuBr, and CuCl. *Phys. Rev. B*, **23**, 2876-2896.
- Bührer, W. and Hälg, W. (1974): *Helv. Phys. Acta* **47**, 27-29.
- Cava, R. J., Reidinger, F. and Wuensch, B. J. (1977): Single-crystal neutron-diffraction study of AgI between 23°C and 300°C. *Solid State Commun.* **24**, 411-416.
- Cava, R.J., Reidinger, F. and Wuensch, B.J. (1980): Single-crystal neutron diffraction study of the fast-ion conductor β -Ag₂S between 186 and 325°C. *J. Solid State Chem.* **31**, 69-80.
- Derrington, C. E., Navrotsky, A. and O'Keeffe, M. (1976): High temperature heat content and diffuse transition of lead fluoride. *Solid State Commun.* **18**, 47-49.
- Dickens, M. H., Hayes, W., Smith, C. and Hutchings, M. T. (1979): Anion disorder in two fluorites at high temperature determined by neutron diffraction in *Fast ion transport in solids*, (Eds) P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, pp. 225-228.
- Hayes, T. M., Boyce, J. B. and Beeby, J. L. (1978): A structural model for superionic conduction. *J. Phys. C*, **11**, 2931-2937.
- Hoshino, S. (1957): Crystal structure and phase transition of some metallic halides (IV). On the anomalous structure of α -AgI. *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 315-326.
- Hoshino, S., Sakuma, T. and Fujii, Y. (1977): Distribution and anharmonic thermal vibration of cations in α -AgI. *Solid State Commun.* **22**, 763-765.
- 星埜禎男 (1979—1): Superionic conductor の相転移. *固体物理* **13**, 705—708.
- 星埜禎男 (1979—2): 超イオン導電体の構造とイオンの運動. *日本結晶学会誌* **21**, 239—251.
- 星埜禎男 (1981): 超イオン導電体研究の最近の進歩. *固体物理* **16**, 298—304.
- Hoshino, S., Sakuma, T., Fujishita, H. and Shibata, K. (1982): Neutron scattering study on distribution of cations in α -AgI-type superionic conductors. *Tech. Rep. ISSP Ser. A* No. 1270 (submitted to *J. Phys. Soc. Japan*).
- 金田卓爾, 長尾信 (1977): 超イオン導電体. *固体物理* **12**, 501—506.
- Koto, K. and Schulz, H. (1979): X-ray diffuse scattering from wurtzite-type compounds. *Acta Cryst.* **A35**, 971-974.
- 小藤吉郎 (1980): ホタル石型構造の相転移と超イオン伝導. *鉱物学雑誌* **14** 特2, 265—274
- Koto, K., Schulz, H. and Huggins, R. A. (1980): Anion disorder and ionic motion in lead fluoride (β -PbF₂). *Solid State Ionics* **1**, 355-365.
- Koto, K., Schulz, H. and Huggins, R. A. (1981): Anion disorder of β -PbF₂ in superionic state by X-ray diffraction. *Solid State Ionics* **3/4**, 381-384.
- Lucat, C., Campet, G., Claverie, J., Portier, J., Reau, J.-M. and Hagenmuller, P. (1976): Sur de nouveaux conducteurs anioniques de hautes performances. *Mat. Res. Bull.* **11**, 167-172.
- Physics of Superionic Conductors (1979): (Ed) M. B., Salamon, Springer-Verlag.
- Proceedings of the International Conference of Fast Ionic Transport in Solids (1981): *Solid State Ionics* **5**.
- Radzilowski, R. H. and Kummer, J. T. (1971): The hydrostatic pressure dependence of the ionic conductivity of β -alumina. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 714-716.

- Reau, J-M. and Portier, J. (1978): Fluorine ion conductors, in *Solid Electrolytes*, pp. 313-333.
- Shapiro, S.M. and Reidinger, F. (1979): Neutron scattering studies of superionic conductors, in *Physics of superionic conductors*, pp. 45-75.
- Solid Electrolytes (1978): (Eds) P. Hagenmuller and W. Van Gool, New York, Academic Press.
- Strock, W. L. (1934): Kristallstruktur des hochtemperatur-Jodsilbers α -AgI. Z. Phys. Chem. Abt. B25, 441-459.
- 高橋武彦 (1979): 固体電解質の最近の進歩. 電気化学 44 78-88.
- 高橋武彦 (1980): 固体イオニクス. 応用物理 49, 956-974.
- Tsuchiya, Y., Tamaki, S. and Waseda, Y. (1979): Structural study of superionic phase of AgI. J. Phys. C. 12, 5361-5369.
- Wright, A. F. and Fender, B. E. F. (1977): The structure of superionic compounds by powder neutron diffraction. I. Cation distribution in α -AgI. J. Phys. C. 10, 2261-2267.

(昭和57年12月27日 受理)