超イオン伝導体 PbF_2 の F イオン分布

小藤 吉郎(阪大産研) H. Schulz (MPI)

ホタル石型構造の CaF_2 , SrCl_2 , PbF_2 等は高温で比熱異常がみられ, アニオンは秩序→無秩序構造になり, イオン伝導度が急激に増加する。 PbF_2 は比較的低温($\sim 700\text{K}$)に転移突 (T_c)があり, かつ, イオン伝導度も $\sim 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ に達する。 T_c 以上の大きな伝導度は, 微量元素(e.g. O^{2-} , Ag^+ , La^{3+})によらない“本質的な欠陥”に基づくと考えられている。 PbF_2 のイオン伝導と構造との関係を明らかにするため, X線単結晶法による解析を行った。

【実験】 結晶は Ar ガスと共に石英の細管に封入。強度の測定温度は, 295, 620, 720, 800 K。 Mo K α 。 平均して求めた独立な反射数は各 53 個。 空間群 $Fm\bar{3}m$ 。

【結果】 格子常数の温度変化は T_c 付近に異常が認められる(才1図)。 $\text{Pb}^{2+}(0,0,0)$, $\text{F}^{-}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, F^{-} の占有率 1.0 で精密化した平均=乗変位を才2図に示す。 $R=2.6, 2.7, 3.3, 2.3\%$ 。 Pb , F の MSD は T_c 付近で急激に増加する。 特に F は顕著。 T_c 以下の F の電子密度分布(才3図)は非調和熱振動によるとみられる強い異方性が認められる。

T_c 以上では, F は $\langle 111 \rangle$ に沿った等価な四つの位置に分布し, 無秩序構造になる($xzx; x=0.295$)(才4図)。 統計分布位置での F の MSD は, T_c 以下のそれとほぼ直線関係になる(才2図)。 このことは, Pb の T_c 付近の MSD の増加も, Pb の無秩序分布による可能性を示している。 差のフーリエ合成から, F は, ほぼ, 体対角線に沿って拡散するが, 八面体位置は経由しない。

才2図 平均=乗変位 (MSD)

才3図 F^{-} の 620, 800 K の電子密度分布. 800 K の極大を点で示す。 才4図 800 K の F^{-} の統計分布. 四面体中心位置より体対角線に沿って移動。