銀カルコゲナイドのイオン伝導と結晶構造

—結晶・非晶性両棲化合物の物性と構造—

岡 崎 秀 雄*

1. はじめに

固体でありながらイオン伝導度の大きい物質の研究が、最近アメリカをはじめとして欧州各国で盛んになりつつあり、昨年は Schenectady で国際会議が開かれ、そのときの会議録も発行されている⁽¹⁾。イオン伝導度が $0.1 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 以上の固体を超イオン導電体 (superionic conductors), あるいは高イオン導電体 (fast ion conductors) とよんでいるが、その中で特にイオン伝導度が大きく、また早くから研究されている物質に銀カルコゲナイドがある。銀カルコゲナイドは室温ではイオン伝導度は非常に小さい ($10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) が、423 K (150°C) 附近の相変態 (Ag_2S 452 K, Ag_2Se 407 K, Ag_2Te 417 K) の際に急激に銀によるイオン伝導度が増加し、超イオン導電体となる。室温の相を β 相、高温の相を α 相とよぶが、本文は α 相において示す高イオン導電性が、イオンのどのような移動機構にもとづくのか、また、そのような高イオン導電性が可能な結晶構造の特徴は何かといった点

を中心として行なわれた研究の紹介である。超イオン導電体の一般的な展望は別の文献を参照いただきたい⁽²⁾。

α 相の銀カルコゲナイドは、銀イオンと電子によって電流が運ばれる混合導電体であるが⁽³⁾⁽⁴⁾、銀イオンによるイオン伝導度は図1に示すように、熔融銀ハライドのイオン伝導度⁽⁵⁾と同じ大きさであることは古くから知られていた。また、銅カルコゲナイドとの相互拡散も非常に大きく、液体中の相互拡散と同じオーダーであることも 1930 年代には知られていた⁽⁶⁾。結晶構造について

は、1936 年 Rahlfs⁽⁷⁾ が X 線回折のデバイ回折線の強度の解析から、陰イオンが格子 (S, Se は *bcc*, Te は *fcc*) を組み、銀イオンは格子の隙間の中の多数の site (*bcc* では 42 個, *fcc* では 40 個) に統計分布をしているという、いわゆる平均構造 (average structure—ばらまき構造⁽⁸⁾ともいう) であることを示した⁽⁹⁾。イオン伝導度および相互拡散係数が熔融塩や液体の場合と同じ大きさで

図1 銀カルコゲナイド(a)および銀ハライド(b)のイオン伝導度 σ_i の温度による変化。

あり、かつ、結晶構造も銀イオンに安定な site が無いということから、銀イオンは融解状態にあるのであろうと推定されていた⁽⁶⁾。そのような見方は多くの人々から支持されていたが、単に推定にとどまり、進展をもたらすような新しい実験的証拠も出されないうまま、今日に至っていた。また、イオン移動の機構についても今日まで議論されたことがない。以下では、イオンの拡散係数と易動度の間の Einstein の関係を手がかりに、イオン移動のミクロな機構を考察し、さらに結晶構造の解析を、銀が液体的の分布をしているという立場で再検討した結果について、順を追って説明しよう†。

* 新潟大学助教授；教養部

Ion Migration in Silver Chalcogenides and Their Crystal Structure—Ionic Properties and Their Crystal Structure of Compounds Composed of An Ordered Array of Anions and Disordered Array of Cations; Hideo Okazaki (General Education Department, Niigata University, Niigata)

1977年8月5日受理

† 副題は、銀カルコゲナイドの陰イオンが格子を組み、銀イオンが液体的の分布であることの特徴をとらえ、金属材料技術研究所 渡辺 治博士によって命名された。

2. イオン伝導度と自己拡散係数

銀カルコゲナイドのイオン伝導には、図1に示した外に次のような特徴がある。その1つは、イオン伝導度 σ_i の値が structure insensitive なことである。AgI が 418 K 以上の高温で純粋な銀イオンの導電体なので、 $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) | Pt なる系が電池を構成し、これに直流を流すことによって Ag_2X 中の銀の出し入れができ、化学量論比からのズレを任意に調整できる。電池の起電力 E は、 Ag_2X 中に最大飽和量の銀が入ったときゼロになり、それより銀を抜き出すにつれて E が増す。 E をいろいろに変えて σ_i を測った結果が図2である。この図から、 σ_i が E , すなわち、化学量論比からのズレに依らないことがわかる⁽⁴⁾。これは、普通のイオン結晶で化学量論比からのズレが過剰の空孔、あるいは格子間イオンを作り、イオン伝導度が増加すると顕著な相違である。

図2 イオン伝導度 σ_i と電池の起電力 E との関係。

特徴の第2は、銀イオン全部が mobile だということである。このことは、Rahlf's の結晶構造解析から予想されることであるが、直接次のようにして確かめられる。図3(a)のように、試料の一部にアイソトープ (RI) $\text{Ag}^{110\text{m}}$ をつけ、AgI を通してイオン電流を流すと、RI は拡散しながら移動して t 秒後には、初めの位置から $L = \mu_T E_e t$ の位置を中心とした Gauss 分布をする。 μ_T はトレーサの移動度、 E_e は電場の強さを表わす。図3(b)は測定結果の一例である⁽¹⁰⁾。単位体積中の mobile イオンの数を n , イオンの電荷を q , 電流密度を j とすると、 $qn = jt/L$ が成り立つから、 jt と L の比から mobile イオンの数を算出できる。Ag₂S と Ag₂Se について測定した jt と L の関係を図4に示した。また、表1には図4の勾配から求めた qn と密度から求めた qn の値を掲げた。両者の一致は実験の精度を考えると満足すべ

図3 (a) イオンの易動度測定のための電極配置
(b) 測定例、斜線部分が初めトレーサのあった位置を示す。

図4 電流 j によるトレーサの移動距離 L と、流された電気量 jt との関係。

表1 mobile ion の濃度 (10^9 C/m^3)

手法	トレーサ移動	密度
物質		
Ag ₂ S	5.3	5.6
Ag ₂ Se	4.9	5.2

きものである。このようにして、銀カルコゲナイド中では全部の銀イオンが動いていることがわかる。

自己拡散係数の測定は、1959年 Ag₂S について行なわれたのが最初で、それも唯一例のみであった⁽¹¹⁾。Ag^{110m} をトレーサとして測定された拡散係数 D^T の温度依存性を図5に示す⁽¹²⁾。この図で注目されること

図5 トレーサー拡散係数 D^T 温度依存性.

表2 銀カルコゲナイド及び液体金属の拡散係数と活性化エネルギー.

銀カルコゲナイド	$D \times 10$ (m^2/s)	ϵ (kJ/mol)	液体金属 (融点 K)	$D \times 10^5$ (m^2/s)	ϵ (kJ/mol)
Ag_2S (573 K)	1.40	12.5	Na (371)	4.2	10.2
Ag_2Se (573 K)	1.47	11.6	K (303)	3.7	10.7
Ag_2Te (573 K)	1.29	13.5	Zn (692)	2.0	21.3
			Hg (234)	0.93	4.8
			In (430)	1.6	10.2
			Sn (505)	2.0	19.1

は、3つのカルコゲナイドで D^T の値が大体同じであることで、イオン伝導度の場合と著しい相違になっている。これは、結晶形とイオン伝導機構の考察から理解されることであるが、この点の議論は4.で行なわれる。 D^T が structure insensitive であることは σ_i の場合と同様である。

拡散係数が液体金属と同じ大きさであることの外に、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移を銀にとって融解に相当する1次の相転移とみなすと、活性化エネルギー (Ag_2S 12.5 kJ/mol (0.13 eV), Ag_2Se 11.6 kJ/mol (0.12 eV), Ag_2Te 13.5 kJ/mol (0.14 eV)) は、液体金属における融点と活性化エネルギーの間の比例関係⁽¹³⁾ から期待される値と一致する。この事実は、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移が融解に相当し、銀イオンが液体状態になっているとみてよい1つの根拠を与えると考えられる。表2に銀カルコゲナイドと液体金属の拡散係数と活性化エネルギーを示してある。

3. Einstein の関係

イオン結晶においては、イオンの易動度 μ と拡散係数 D の間に、いわゆる Einstein の関係

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (1)$$

が成り立つことが知られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。しかし、拡散係数にトレーサー法で測定した値 D^T を用いると式(1)は

$$\mu = \frac{1}{f_H} \cdot \frac{qD^T}{kT} \quad (2)$$

の如くに f_H^{-1} だけ Einstein の関係からのズレを生ずる。 f_H を Haven ratio とよんでいる^{(16)~(18)}。これは、次の2つの原因によって生ずる。その第1は、トレーサーの引き続いて起きるジャンプの方向に相関があり、 D^T が

$$D^T = fD \quad (f < 1) \quad (3)$$

と表わされることによるものである⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾。ここで、 f は相関係数とよばれ、拡散を媒介する点欠陥の種類と、結晶構造によって定まった値をもつ^{(15)~(17)}。原因の第2は、トレーサーと点欠陥のジャンプ距離が相違することによるものである。たとえば、interstitialcy mechanism による拡散の場合は、図6に示すように、ジャンプが collinear でも noncollinear でもトレーサーと格子間イオンのジャンプ距離が異なるので、この影

図6 interstitialcy mechanism によるイオンの移動。
(a) collinear jump, (b) noncollinear jump

響をうける。いま、トレーサーが1回のジャンプで距離 a だけ変位するとき、格子間イオンの変位のトレーサージャンプ方向への成分を $f'_i a$ ($f'_i > 1$) とすると、トレーサーの易動度 μ_i^T と格子間イオンの易動度 μ_i は

$$\mu_i^T = \mu_i / f'_i \quad (4)$$

の関係がある。添字 i は、格子間イオンに関する量であることを表わすためにつけた。式(2)の μ には μ_i^T を用いるべきであるから、式(2), (3), (4)から

$$\mu_i = \frac{f'_i}{f_i} \cdot \frac{qD^T}{kT} \quad (5)$$

を得る。よって、Haven ratio f_H は $f_H = f_i / f'_i$ となる。例えば、NaCl 型結晶で collinear jump による拡散の場合は、 $f'_i = 2$, $f_i = 2/3$ なので $f_H = 1/3$ であり、noncollinear jump の場合は $f'_i = 4/3$, $f_i = 0.970$ であるから $f_H = 0.727$ となる。一方、vacancy mechanism

の場合は、空孔とトレーサのジャンプ距離は同じであるので、この影響はなく、

$$\mu_V = \frac{1}{f_V} \cdot \frac{q D_V^T}{k T} \quad (6)$$

の如く表わされ、 $f_H = f_V$ である。以上の如く、Einstein の関係からのズレは、結晶中のイオン移動の機構を探る上で重要な手懸りを与えてくれる。

銀カルコゲナイドの場合、Haven ratio は図 7 に示すように Ag_2S および Ag_2Se では非常に小さく、 Ag_2Te では割合大きい値になる。前節で述べたように、イオン伝導度、拡散係数共に欠陥の量によらず、また、銀イオン全部が mobile であること等から、通常の結晶で主役を演じている vacancy mechanism や interstitialcy mechanism は適用できない。しかし、 Ag_2Te を別にして f_H が interstitialcy mechanism に近い値であることは、トレーサの 1 回のジャンプに対して数個のイオンが同時に動くことを示唆しているように思える。この点を巧みにとらえ、銀イオンが動き易いことを考慮して、interstitialcy mechanism を拡張した新しい拡散機構が横田によって提案された⁽²⁰⁾。

図 7 銀カルコゲナイドの Haven ratio.

4. Caterpillar Mechanism

横田によって提案された拡散機構は caterpillar mechanism とよばれ、次のようなものである。いま、イオンの site が等間隔 a で直線上に並び(図 8)、各 site は確率 p でイオンに占有されるとする (site の数はイオンの数より多いとする)。イオンは隣りの site が空孔の場合のみならずイオンが居てもそこへジャンプできるとする。たとえば図 8 で、1 にいるイオンが 2 へジャンプし、2 のイオンは 3 へジャンプする等々して、空孔のと

図 8 等間隔に並んだ ion site の 1 次元配置。
T はトレーサ、V は空孔を表わす。

ここで一連のジャンプは終るとする。トレーサ T のジャンプには、自からが隣りへジャンプする spontaneous jump と、隣りのイオンに押されてジャンプする induced jump とがある。それぞれの単位時間当りのジャンプの回数(ジャンプ振動数)を ν_{sp} , ν_{ind} とすると、トレーサのジャンプ振動数 ν は

$$\nu = \nu_{sp} + \nu_{ind}$$

である。イオンが隣りの空孔へジャンプする振動数を ν_1 、隣りのイオンを押しつけてジャンプする振動数を ν_2 とすると

$$\nu_{sp} = \nu_1(1-p) + \nu_2 p$$

である。 ν_{ind} は、図 8 で -1 から $-m$ までイオンがいて、 $-m$ のイオンによってジャンプが始まったとすると、

$$\nu_{ind} = \sum_{m=1}^{\infty} p^m \nu_2$$

と表わされる。 ν が知れれば、拡散係数 D^T は

$$D^T = a^2 \nu \quad (7)$$

と表わされる。

つぎに、トレーサのジャンプに伴う電流 j を計算する(図 8 参照)。まず、トレーサの spontaneous jump による電流 j_{sp} は

$$j_{sp} = \nu_1 a q (1-p) + \nu_2 a q (1-p) \sum_{n=2}^{\infty} n p^n$$

と書ける。第 1 項は隣りが空孔の場合の電流であり、第 2 項は 1 から $n-1$ までイオンが連なり、 n に空孔がある場合のトレーサから n までイオンが動くことに伴う電流である。induced jump に伴う電流 j_{ind} は

$$j_{ind} = \nu_2 a q (1-p) \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (m+n) p^{m+n-1}$$

と表わされる。全電流 j は $j = j_{sp} + j_{ind}$ で、イオンの移動度 μ は j と

$$\mu = a j / k T \quad (8)$$

で関係づけられる。式(7)と式(8)より

$$f_H = \frac{(\xi-1)(1-p)^2+1}{(\xi-1)(1-p)^2+(1+p)(1-p)^{-1}} \quad (9)$$

$$(\xi = \nu_1/\nu_2)$$

となる。

(1) Ag_2S および Ag_2Se の場合

上の計算を Ag_2S と Ag_2Se に適用してみよう⁽¹⁰⁾. 結晶構造についての詳しい議論は次節にゆずって、ここでは一応 Rahlfs のモデルで解析を試みる. Rahlfs によれば, S, Se は bcc 格子を組み, 単位胞当り 4 個の銀は次の 3 種類 42 個の site に分布している.

$$\begin{aligned} \text{I} & 6(e) \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \left(0 \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) \\ \text{II} & 12(h) \pm \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4} \right) \pm \left(\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \pm \left(0 \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \right) \\ \text{III} & 24(j) \pm (u \ u \ 0) \pm (u \ 0 \ u) \pm (0 \ u \ u) \\ & \pm (u \ \bar{u} \ 0) \pm (u \ 0 \ \bar{u}) \pm (0 \ u \ \bar{u}) \\ & u=1/8 \end{aligned}$$

図 9 に上の site の立体分布と (100) 面の分布を示した. (100) 面の site 分布は網目状になっており, 上の 1 次元モデルが適用できる. 図 (b) で大きい円は陰イオン, 小さい円は銀イオンを示しているが, 図からわかるように, 或る site を銀イオンが占めると何個かの site は銀イオンの中に含まれて, 実際に有効な site の数は 42 よりかなり少なくなる. 銀イオンが I, II, III の site を占めたとき, 銀イオンの中に含まれる site の数は, それぞれ, 9, 7, 7 で, I, II, III の銀イオンの占有確率が $1/12, 1/8, 1/12$ であるから, 1 個の銀イオンの中に含まれる site の平均の数は

図 9 (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ の平均構造, (b) (100) 面の site の分布.

$$\frac{9 \times \frac{6}{12} + 7 \times \frac{12}{8} + 7 \times \frac{24}{12}}{\frac{6}{12} + \frac{12}{8} + \frac{24}{12}} = 7.2$$

となる. したがって, 有効な site の数は $42/7.2=5.8$ となる. 4 個の銀が 5.8 個の site に分布するので, 有効な site の占有確率 p は $4/5.8=0.69$ と求まる. この値を式 (9) へ代入すると, 測定値の f_H より $\xi=\nu_1/\nu_2$ が温度の関数として求まる. 図 10 に結果を示す.

実際には銀イオンは 3 次元的に分布しており, ジャンプが全て一方向に継続されるとは限らない. たとえば, 図 11 で $0 \rightarrow 1$ のジャンプによる $1 \rightarrow 2$ のジャンプは 1 の確率でなくて, 1 より小さい確率で起きる. それを s とすると, $1-s$ は $0 \rightarrow 1$ の方向に垂直な方向のジャンプを生ずる確率になる. このことは, 1 の site をイオンが占有する確率が

$$p-p(1-s)=ps$$

に減少することを意味する. そうすると式 (9) は

$$f_H = \frac{(\xi-1)(1-ps)+1}{(\xi-1)(1-ps)+(1+ps)(1-ps)^{-1}} \quad (10)$$

と改められる. この式は式 (9) より変数が 1 つ増えている. そこで, 銀イオンが mobile だから一つの極端な仮定として $\nu_1=\nu_2(\xi=1)$ としてみると, 式 (10) は

$$f_H = (1-ps)/(1+ps)$$

図 10 $\xi=\nu_1/\nu_2$ の温度変化.

図 11 site が 2 次元分布している場合の caterpillar mechanism による collinear jump. s は collinear jump が継続される割合を表わす.

と簡単な形になる. f_H の測定値と $p=0.69$ とから s を算出したのが図 12 である. Ag_2S および Ag_2Se 共に温度が高くなると s が小さくなるが, 温度が高くなると運動方向の乱雑さが増すから妥当な傾向といえる. 実際には $\nu_1=\nu_2$ は成り立たないだろうから, ν_1/ν_2 は図 10 に示す値より小さく, また, s は図 12 に示す値より多少大きい値になっているものと思われる.

図 12 s の温度変化.

(2) Ag_2Te の場合

Ag_2Te は Te が fcc を組み, 銀は次の 3 種類 40 個の site に分布している⁽⁷⁾ (図 13).

$$\text{I } 4(\text{d}) + 4(\text{e}) \pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \\ \pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$$

$$\text{II } 4(\text{c}) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} 0 0 \right) \left(0 \frac{1}{2} 0 \right) \left(0 0 \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{III } 32(\text{a}) \pm (u \ u \ u) \pm (\bar{u} \ u \ u) \pm (u \ \bar{u} \ u) \pm (u \ u \ \bar{u}) \\ u=1/3$$

しかし, III の site は I の site に銀イオンが居るとその中に含まれ, 有効な site とならないので省略をする. また I と II は異種の site であるが等確率で銀イオンが占有するものとする. I, II の site は (110) 面で交叉した 2 本のジグザグ線上に並び, 1 次元的配列をしている. caterpillar mechanism で f_H を計算すると (詳しくは文献 (12) 参照),

$$f_H = \frac{(\xi-1)(1-p) + \frac{1+c_I S_I + c_{II} S_{II}}{1-S_I S_{II}}}{(\xi-1)(1-p) + \frac{1-p}{(1-S_I S_{II})^3} F(S_I, S_{II})} \quad (11)$$

$$F(S_I, S_{II}) = (1+2 S_I + S_I S_{II})(1+2 S_{II} + S_I S_{II})$$

$$S_I = p s_I, S_{II} = p s_{II}, c_I + c_{II} = 1$$

となる. ここで s_I は同一平面内で II $\rightarrow$ I のジャンプによって I $\rightarrow$ II へジャンプする割合, s_{II} は I $\rightarrow$ II による II $\rightarrow$ I へのジャンプの割合である. c_I および c_{II} は I および II の割合である. 式 (11) は多くの変数を含むが, 結

図 13 (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ の平均構造, (b) (110) 面の site の分布.

図 14 f_H と s の関係.

晶構造の考察から $c_I=2/3$, $c_{II}=1/3$, $p=2/3$, $s_I=1/3$ と見積られるので, ξ と s_{II} の関数になる. Ag_2S の場合と同様に $\xi=1$ と仮定してみると, f_H は s_{II} のみの関数となり図 14 の如くなる. 実験による f_H の値 0.73 は $s_{II}=1$ のときの $f_H=0.75$ とよく一致している. $s_{II}=1$ は II の site が直線 I-I 間の中間にあることから, 妥当な結果と考えられる.

(3) 3つのカルコゲナイド相互の関係

前節の議論から, f_H^{-1} はトレーサー 1 回のジャンプに対して, 数個のイオンが動くことによって大きい値にな

ることがわかる. α - $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ では, 図 9 から銀イオン site が直線状であることがわかり, よってトレーサー 1 回のジャンプに, 数個のイオンが動き易い. 一方, Ag_2Te では図 13 の如く tetrahedral site I が 1 つおきに並び, そこではイオンジャンプはトレーサーのジャンプ方向(ジグザグ線の方)には $\frac{1}{2}$ しか継続しない. したがって f_H^{-1} は小さくなる. 実際図 7 の如く, Ag_2Te の f_H^{-1} は一番小さくなっている.

Ag_2S と Ag_2Se では陰イオンは同じ格子を組んでいるのに f_H^{-1} はかなり違っている. これはイオン伝導度の違いに起因するのであるが, イオン伝導度は caterpillar mechanism では, トレーサーのジャンプに対して同時に移動するイオンの数に依存する. いま, 銀イオン 1 個当りの空間を

$$\{(\text{格子定数})^3 - 2 \times (\text{陰イオンの体積})\} \times \frac{1}{4}$$

で定義すると, 表 3 の如く Ag_2S の方が Ag_2Se より大きい. 空間が広い方が cooperative に jump が起き易いから, Ag_2S の方が σ_i が大きいことが期待されるが, 実際図 1 の如く大きい.

以上のように caterpillar mechanism で, 銀カルコゲナイドの Haven ratio は統一的に理解できる.

表 3 Ag_2S と Ag_2Se の格子定数と陰イオン半径の比較.

	α - Ag_2S	α - Ag_2Se
格子定数 /nm	0.488	0.498
陰イオン半径/nm	0.184	0.198
銀イオン 1 個当りの 空間体積/ 10^{-30}m^3	16.0	14.6

* $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}=10\text{ \AA}$, $1\text{ m}^3=10^{30}\text{ \AA}^3$

5. 結 晶 構 造

前節では銀イオンが液体金属或いは溶融塩のように mobile であることから, caterpillar mechanism でイオン伝導と拡散を扱った. $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ では銀 4 ケに対して 42 ケの site が導入されたが, これらの site の中で陰イオンから一番遠い 12(h) の site でも 0.126 nm ($1.26\text{ \AA}$) のイオン半径をもつ銀イオンが入ることができない. 従って, 銀の占める site として 42 個と限定する必要はないように思える. そこで液体金属のように, 銀イオンは空間のどの場所でも存在し得るものと仮定してみる(ただし, 陰イオンが格子を組んでいるから, 等確率とはならないであろう). そうすると液体金属でみられるハローが格子による回折線の他に表われてくることが期待される. $\text{MoK}\alpha$ 線を用いて Ag_2Se で測定した結果, 図 15 のように明瞭なハローが見出された⁽²¹⁾.

一般にミラー指数 hkl の回折線の積分強度 $I(hkl)$ は

図 15 α - Ag_2Se の X 線回折像. 回折線の強度はハローの強度に比べて小さく表わしてある.

$$I(hkl) = \alpha J P(\theta) |F(hkl)|^2$$

と表わされる. α は実験系で定まる定数, J は (hkl) 面の多重度,

$$P(\theta) = (1 + \cos^2 \theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$$

は偏光因子 (θ は回折角の半分),

$$F(hkl) = \sum_{\text{単位胞}} f_i \exp \left\{ -B_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \exp \{ 2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i) \}$$

は構造因子である. ここで, f_i および B_i は i 番目の原子の原子散乱因子および Debye-Waller 因子である. 構造因子は銀の分布がわからないと計算できないので, 連続分布を考える代りに, 図 16 のように bcc 単位胞を n^3 (n は整数) の微小立方体に分けて, その微小立方体の格子点に適当な確率で銀を分配する(もちろん陰イオンの中に含まれる微小格子点は除く). そうすると構造因子は

$$F(hkl) = f_{\text{Se}} \sum_{\text{単位胞}} \exp \left\{ -B_{\text{Se}} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \exp \{ 2\pi i (h x_{\text{Se}} + k y_{\text{Se}} + l z_{\text{Se}}) \} + \Delta f_{\text{Ag}} \sum_{j=1}^{n'} w_j \exp \{ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \}$$

と表わされる. ここで, n' は n^3 の微小格子点の中で銀を配置できる微小格子点の数, Δf_{Ag} は $4f_{\text{Ag}}/n'$ で 1 微小格子点当りの銀の原子散乱因子である. 銀は Se のよ

図 16 微小分割法による site の分布.

うに運動中心を持たないと仮定しているので、Lebye-Waller 因子は考えない。 w_j は j 番目の微小格子点の銀の存在確率で、 j 点から最近接陰イオンの表面に垂線を下ろしたときの垂線の長さを d_j とすると $w_j \propto d_j^\nu$ (ν は任意の数) の関係があると仮定する。 Ag_2Se について $\nu=3$ として計算された回折強度と実測値との比較を図 17 に示す。両者はかなりよく一致している。

微小分割法の妥当性をみるために、 Ag_2Se と同じ結晶形の AgI について調べたのが図 18 である⁽²²⁾。 AgI については星塾による絶対測定がある⁽²³⁾ので、図 18 は

図 17 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ の回折線強度。計算値は $n=16$ ($n'=2006$), $B_{\text{Se}}=10$, $\nu=3$ として求めた。 $\times$ 印は Se 格子のみによる回折強度を表わす。

図 18 $\alpha\text{-AgI}$ の回折線強度。計算値は $n=16$ ($n'=2018$), $B_{\text{I}}=8$ として求めた。

星塾による絶対測定の強度を、微小分割法で計算した強度と比較したものである。図では $\nu=0, 1, 3$ の 3 つの場合を計算してあるが、 $\nu=1$ の場合が測定値に最もよく合っている†。

ハロー部はランダム分布している銀—銀間の相関によって生ずるので、液体金属の X 線回折の解析の手法を利用する。実際には、陰イオンによる格子があるので、その影響を考慮しなければならないが、取扱いがむずかしいので、第 0 近似として液体金属の如く考える。 Ag_2Se と AgI について、ハロー部から干渉関数 $a(K)$ を導出する⁽²⁵⁾と、図 19 が得られる。剛体球モデルによる液体金属の $a(K)$ は、充填度 η が大きい程第一ピークが高いが、図の Ag_2Se と AgI の第 1 ピークの高さの違いは、 η の差と考えることができる。しかし、第 2 ピーク以下は逆に AgI の方が高くなっているが、これについては目下のところ解釈はついていない。ハロー部のより正しい解析は、今後の問題と考えている。

図 19 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ と $\alpha\text{-AgI}$ のハロー部の干渉関数。

6. おわりに

銀カルコゲナイドのイオン移動の機構と、結晶構造について述べてきたが、イオンの運動については、最近中性子散乱を用いた動的機構の研究が始められ、新しい知見が得られつつあるがここでは触れなかった。興味ある方は原論文^{(26)~(28)}を参照いただきたい。その他、NMR 内部摩擦、超音波吸収等の手段を用いた実験も行なわれており、新しい成果が発表されるものと期待している。

初めにも述べたように、銀カルコゲナイドはイオン伝導の外に電子伝導も示し、伝導性のよい半導体になる。電子物性については多くの研究がなされているが、これも原論文⁽⁴⁾⁽²⁹⁾ 或いは解説⁽³⁰⁾を参照いただきたい。

最後に、研究の過程で絶えず励ましと有益な討論をいただき、また本稿の執筆を奨めていただいた本学理学部田巻 繁教授に感謝いたします。

† AgI の回折線強度の解釈には、星塾らによる非調和振動モデルによる解析がある⁽²⁴⁾。

文 献

- (1) G.D.Mahan and W.L.Roth(ed.): *Superionic Conductors*, Plenum, New York, (1976).
- (2) 簡単な展望は, 金田卓爾: “超イオン導電体中のイオンの振舞”, 日本物理学会誌, **32**(1977), 54 がある.
- (3) C.Wagner: *Z.phys. Chem.* **B 21**(1933), 42; **B 23**(1933), 469.
- (4) S.Miyatani: *J. Phys. Soc. Japan* **10**(1955), 786; **13**(1958), 317; **13**(1958), 341.
- (5) C.Tubandt and E.Lorentz: *Z.phys.Chem.*, **87**(1914), 513.
- (6) W.Jost: *Diffusion*, Academic Press, New York, (1952).
- (7) P.Rahlf: *Z.phys.Chem.*, **B 31**(1936), 157.
- (8) 三宅静雄: X線の回折, 朝倉書店, (1969).
- (9) A.Boettcher, G.Haase and H.Treupel: *Z. angew.Phys.*, **7**(1955), 478.
- (10) H.Okazaki: *J.Phys. Soc. Japan*, **23**(1967), 355.
- (11) R.L.Allen and W.J.Moore: *J.phys.Chem.*, **63**(1959), 223.
- (12) H.Okazaki: *J.Phys. Soc. Japan*, **43**(1977), 213.
- (13) T.E.Faber: *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge Univ. Press, London, (1972).
- (14) N.F.Mott and R.W.Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Univ. Press, Oxford, 2nd ed., (1948).
- (15) P.G.Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, (1963).
- (16) A.D.LeClaire: *Physical Chemistry* Vol.10, Solid State, Academic Press, New York, (1970), 261.
- (17) K.Funke: *Progress in Solid State Chemistry* Vol. 11, Pergamon Press, London, (1976), 345.
- (18) W.J.Fredericks: *Diffusion in Solid, Recent Developments*, Academic Press, New York, (1975), 381.
- (19) J.M.Manning: *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D.van Nostrand, Princeton, N. J., (1968).
- (20) I.Yokota: *J.Phys.Soc.Japan*, **21**(1966), 420.
- (21) T. Sakuma, K. Iida, K. Honma and H. Okazaki: *J.Phys.Soc.Japan*, **43**(1977), 355.
- (22) M.Suzuki and H.Okazaki: *Phys.Stat.Sol.* (a) **42**(1977), 133.
- (23) S.Hoshino: *J. Phys. Soc. Japan*, **12**(1957), 315.
- (24) S.Hoshino, T.Sakuma and Y.Fujii: *Solid State Comm.*, **22**(1977), 763.
- (25) N. C. Halder, R. J. Metzger and C. N. J. Wagner: *J.Chem.Phys.*, **45**(1966), 1259.
- (26) G. Eckold, K. Funke, J. Kalus and R. E. Lechner: *J.Phys. Chem. Solids*, **37**(1976), 1097.
- (27) M.Sakata, S.Hoshino and J.Harada: *Acta Cryst.*, **A 30**(1974), 655.
- (28) J.Harada, H.Suzuki and S.Hoshino: *J. Phys.Soc.Japan*, **41**(1976), 1707.
- (29) 例えば S. Miyatani: *J.Phys.Soc.Japan*, **24**(1968), 328.
- (30) 宮谷信也: 物性, **2**(1961), 499.

日 本 金 属 学 会 誌 第 41 卷 第 10 号 目 次

Ar-O ₂ -SO ₂ 雰囲気中における銅の腐食
中井 弘 杉本寿光…965	内部酸化法によるバナジウム合金の強化
常磐井守泰 諸住正太郎…1033
高強度マルエージング型ステンレス鋼の切欠靱性
に及ぼす時効の影響 浅山行昭…973	溶銅中への第五周期元素(Ru, In, Sn, Sb)の不純
物拡散 江島辰彦 山村 力 内田直人…1041
鉄の純化—炭素, 窒素, および酸素の除去
和田浩明 阪本甲子郎…981	Na ₂ O-SiO ₂ -MgO 系の粘度と赤外線吸収スペ
クトル 河原正泰 森永健次 柳ヶ瀬 勉…1047
疲労蓄積による遅れ破壊き裂発生寿命の増加
木戸光夫 中佐啓治郎 武井英雄…987	Nb-Ti 超電導合金の臨界電流密度に及ぼす熱処
理の影響 石田文彦 土井俊雄…1053
液体アンモニア中における鋼の腐食割れ感受性に
ついて 今川博之…992	鉄のアノード分極における電流と電位の振動現象
金児紘征 加藤義春…1061
銀イオンプレーティング膜の諸性質
吉原秀雄 木内幹保 青木 武 梅村 茂…999	熔融 CaO-SiO ₂ 系スラグの構造
早稲田嘉夫 水渡英昭 白石 裕…1068
Fe-Cr-Ni 合金の歪誘起 FCC(γ) $\rightarrow$ BCC(α')変態
と活動すべり系 上田修三 藤田広志…1007	微量の Ce を添加した Fe-20 Cr-4 Al 合金の高温
酸化挙動 天野忠昭 矢島聖使 斎藤安俊…1074
Fe-Nb 系半硬質磁性合金「Recalloy」の特性に
ついて 増本 量 村上雄悦 中村直司…1014	「2成分蒸発法による溶銅中の銀の活量測定」
に対する討論(寄書) 有田 稔…1083
Mg 処理鋳鉄における fading 機構について
張 博 山本 悟 川野 豊 尾崎良平…1019	「2成分蒸発法による溶銅中の銀の活量測定」
に対する討論への返答(寄書) 中澤重厚…1085
球状黒鉛鋳鉄の凝固過程について
張 博 山本 悟 川野 豊 尾崎良平…1025	