

ヨウ化銀及び超イオン伝導ガラスの電気伝導度に対する光照射効果

(北大院地球環境¹・北大電子研²) ○柏木慎一郎¹、飯森俊文^{1,2}、太田信廣^{1,2}

【序】

ヨウ化銀(AgI)は、低温相である六方晶ウルツ鉱型の β -AgI から 147 °C で体心立方構造の α -AgI へと相転移する。このとき、電気伝導度が約 10000 倍増加し、これが銀イオンのイオン伝導に由来することが中性子回折や分子動力学シミュレーションなどの様々な研究により確かめられている。また、超イオン伝導相である α -AgI をガラス母体中に取り込むことにより、室温でも高いイオン伝導性を有する超イオン伝導ガラスを作成することができるということが知られている。しかし、高いイオン伝導度を室温で保持できる理由については、いまだによくわかっていない。

我々の研究グループでは、これら超イオン伝導体（固体電解質）の電気伝導度に対する光照射効果についての研究を行い、超イオン伝導と光照射との関係を明らかにすることを目指している。本研究では、AgI 及び AgI を含む超イオン伝導ガラスに関して、交流電気伝導度の温度依存性に対する光照射効果および光電流の測定による研究を行った。

【実験】

AgI は、粉末試料をハンドプレスで直径約 1.3 cm、厚さ約 1 mm の円盤状に成形して用いた。また、超イオン伝導ガラス(AgI)_x(GeSe₂)_{100-x} は、液体急冷法により作成した。AgI、ゲルマニウム、セレンを必要量秤量して石英管に真空封入し、電気炉を用いて 1000 °C に加熱した後、液体窒素を用いて急冷した。得られたガラス試料も同様にハンドプレスを用いて成形した。試料表面に銀を真空蒸着し、電極間距離 \sim 1 mm の電極を作成した。

交流電気伝導度は、LCR メーター(HIOKI, モデル 3532-50)を用いて測定を行い、周波数範囲は 42 Hz \sim 5 MHz で行った。試料周囲の温度はカンタル線をヒーターとし、アルメルクロメル熱電対を用いて制御した。

定常光電流測定は、0.1 V の直流電圧を試料に印加し、電流値をエレクトロメーター(KEITHLEY, Model 617)を用いてモニターした。光源として 150 W キセノンランプを用い、波長を 1 nm 間隔で掃引し、光照射した時としていない時の電流値の差を測定して、光電流スペクトルを測定した。

過渡光電流測定においては、電極間にバイアス電圧を印加し、パルス Nd:YAG レーザー(Spectra Physics, DCR-11, パルス幅 \sim 10 ns, 10 Hz)の光照射に同期した電圧変化をデジタルオシロスコープ(Tektronix, モデル 2440)を用いて検出した。77 K の測定においては、石英光学窓付きの液体窒素デューワーを用い、試料を液体窒素に浸した状態で測定を行った。

【結果と考察】

T=298 K で測定した β -AgI の過渡光電流測定の結果を図1に示す。印加電圧を上げていくと、光電流ピーク電流値も大きくなった。

図1の時間スケールを拡大した図を図2に示す。光電流の波形は実線で、レーザーパルスの波形は破線で示している。光照射が終わってからも光電流の波形が立ち上がっていることが分かった。

77 K における過渡光電流測定結果を図3に示す。この場合、光照射が終わってから増大する立ち上がり成分がまったく観測されず、レーザーパルスと同じ時間応答変化を示す光電流のみが観測された。これらの結果から、室温における β -AgI の光電流は、励起光のパルス幅と同程度の速い成分と光照射から遅れて立ち上がる成分とから成っていると考えることができる。一般に、イオン伝導性が温度の上昇とともに増大することを考慮すると、室温でのみ観測された遅い立ち上がり成分を銀イオンの伝導による光電流成分と考えることができる。つまり、光照射により二つのキャリア（電子及び銀イオン）が生成し、電子と銀イオンの易動度の差を反映して時間的な差異が生じていると考えられる。

講演では、定常光による光電流の波長依存性及び α -AgI と超イオン伝導ガラスに関する結果についても発表する予定である。

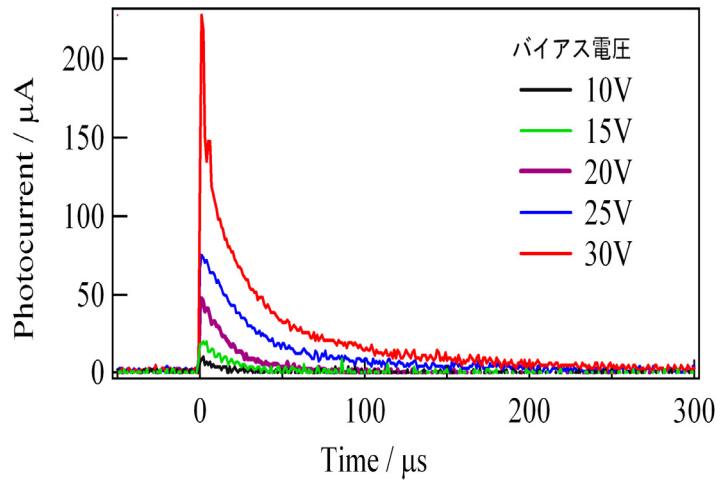


図1 β -AgI の過渡光電流の波形とバイアス電圧依存性

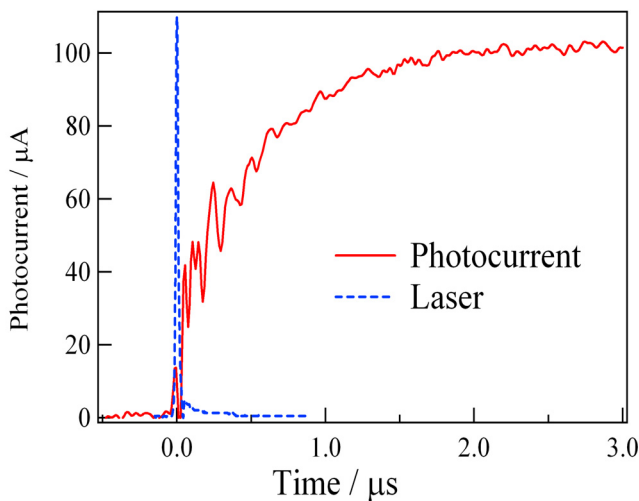


図2 室温(298 K)で測定した β -AgI の過渡光電流の波形

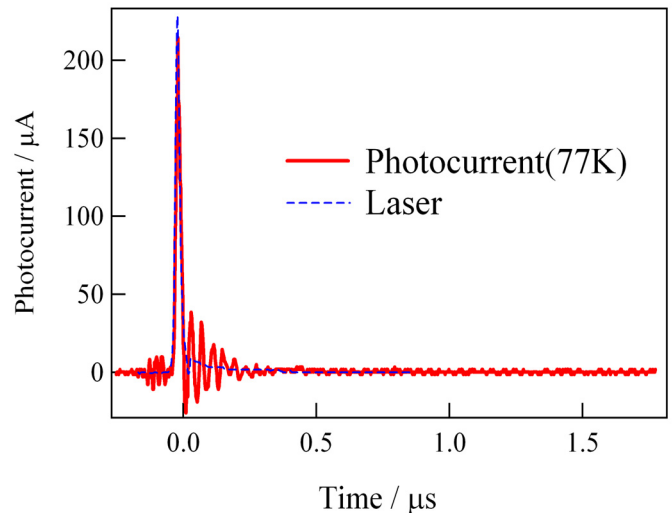


図3 77 K で測定した β -AgI の過渡光電流の波形