

## 3P002

### ヨウ化銀およ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 (II)

(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup>) 柏木慎一郎<sup>1</sup>, 飯森俊文<sup>1,2</sup>, 太田信廣<sup>1,2</sup>

#### はじめに

ヨウ化銀(AgI)は,もっとも典型的な固体電解質の一つであり,その電気伝導度の大部分は銀イオンのイオン伝導によるものである。室温付近では六方晶系のβ型であるが,147°Cで立方晶系のα型へ相転移を起こす。その相転移にともなってイオン伝導度が約 $10^4$ 倍上昇することが古くから知られており,超イオン伝導体として有名な物質である。また,ヨウ化銀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できる。この超イオン伝導ガラスに関する研究も近年行われてきているが,高いイオン伝導度を室温で保持できる理由については,未解明の部分が多い。本研究では,これらイオン伝導体の電気伝導度に対する光照射効果について,交流電気伝導度測定,および光電流測定を用いた研究を行った。また,超イオン伝導ガラスの特性について,拡散反射吸収分光法,交流電気伝導度測定,および光電流測定を用いた研究を行った。

#### 実験

ヨウ化銀は,粉末試料(純正化学,99%)をハンドプレスで直径約1.3 cm,厚さ約1 mmのペレット状に成形して用いた。また,超イオン伝導ガラス(AgI)<sub>x</sub>(GeSe<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>は,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に加熱した後,液体窒素を用いて急冷するといった液体急冷法により作成した。得られたガラス試料も同様にハンドプレスを用いてペレット状に成形した。ペレット表面に,銀を真空蒸着もしくはカーボンペーストを用いて電極間距離1-2 mmの電極を作成した。

交流電気伝導度は,インピーダンスアナライザー(Agilent, 4294A)もしくはLCRメーター(HIOKI, 3532-50)を用いて測定を行った。試料温度は,カンタル線ヒーターとアルメル-クロメル熱電対を用いて温度制御を行った。

定常光電流スペクトル測定は,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,電極間に電圧を印加し,パルスNd:YAGレーザー(QuantaRay, DCR-11, パルス幅~10 ns)の光照射に同期した電流変化をデジタルオシロスコープを用いて検出した。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

図1は,室温におけるβ-ヨウ化銀について,交流電気伝導度測定から求めた複素インピーダンスの実部と虚部をもとに作成したコールコールプロットである。暗黒下で測定を開始し,60分後に440 nmの光を照射した。コールコールプロットの半円が横軸と交わるところが試料のバルク抵抗値に対応している。光照射開始直後に,コール

コイルプロットの半円が低抵抗側へシフトしていることがわかる。これらコイルコイルプロットから求めたバルク抵抗値の時間変化を図2に示す。暗黒下において時間とともに抵抗値が増加しているが、これはおそらく交流電流が流れることにより、試料が微少な影響を受けているためであると推察される。光照射直後に、暗黒下における直線依存性からのズレが観測されている。この結果は、光照射によって抵抗値が減少することを示している。室温における $\beta$ -ヨウ化銀のイオン輸率はほぼ1に近いことから、観測された抵抗値の減少は、光照射効果によってイオン伝導度が増加することが原因であると考えられる。また、330 nm において光照射を行ったところ、440 nm の場合とは逆に抵抗値の増大が見られた。これらの波長の光は、いずれもヨウ化銀のバンドギャップエネルギーよりも高エネルギーであり、波長によって光照射効果の違いがみられることから、抵抗値の変化に対して単純な熱効果の寄与は重要ではないと考えられる。

$\beta$ -ヨウ化銀の過渡光電流測定を行ったところ、室温では光照射が終わってから立ち上がる成分が観測されたが、77 K においては、約 10 ns で減衰する速い成分のみが観測された。温度上昇とともにイオン輸率が上昇することを考慮すると、おそい立ち上がり成分は、銀イオンによる光伝導成分、速い減衰は電子伝導成分に帰することができる。

超イオン伝導ガラスである(AgI)<sub>40</sub>(GeSe<sub>2</sub>)<sub>60</sub> に関して、同様な光照射効果の測定を行った。拡散反射スペクトルは、800 nm 付近に吸収の立ち上がりが存在し、それより短波長側には目立った構造は見られなかった。光電流スペクトルは、587 nm にブロードなピークを示した。コイルコイルプロットに対する光照射効果の測定から、光照射によりバルク抵抗値が減少することが分かった。直流分極法によって求めたイオン輸率はほぼ1に近いことから、ヨウ化銀と同様に光照射効果によってイオン伝導度が増加すると考えられる。ガラス試料に関して、光電流スペクトル、拡散反射スペクトルの組成依存性についても議論する。

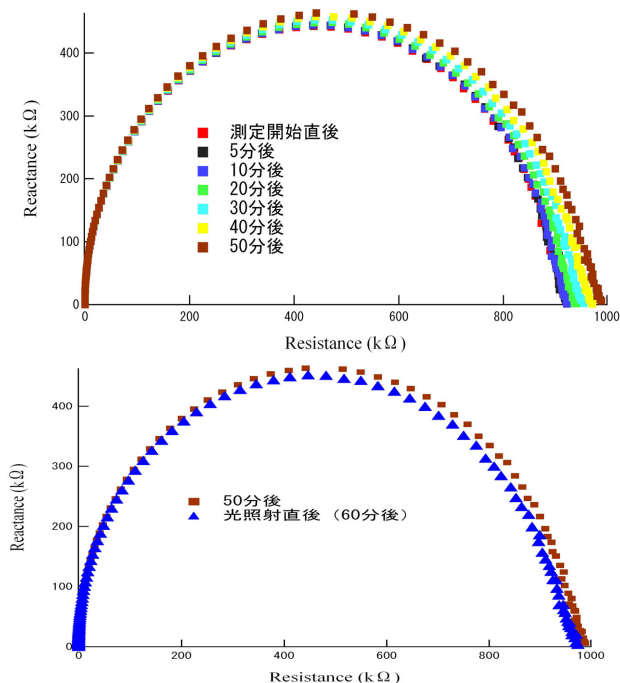


図1 室温におけるヨウ化銀のコイルコイルプロット。(上) 暗黒下における経時変化、(下) 光照射による変化。

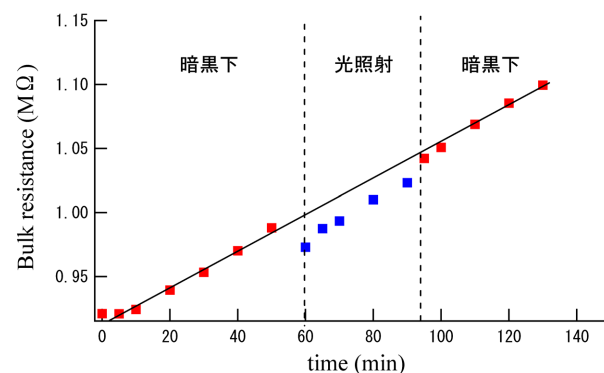


図2 ヨウ化銀のバルク抵抗値の経時変化およびその光照射効果。直線は暗黒下において推定される経時変化を示す。