

ホールバーニング分光による固体内イオン運動の解析 —超イオン導電体 β'' -アルミナ—

東京理科大学理学部 服部武志 (hattori@rs.kagu.tus.ac.jp)

1. はじめに

超イオン導電体とは、固体でありながら液体電解質のようにイオンが拡散し、それによるイオン伝導が大きい物質を総称している[1]。これらの物質は、燃料電池、各種固体電池、センサー等に広く応用されている上、今後も、新しい応用に向かっての期待が大きい物質群である。これらの物質群でイオン伝導機構を調べることは、それ故、上記のような応用面にブレークスルーを与える上で重要であることはもちろん、基礎物性物理や化学の研究としても大変興味をもたれている。実際、実験的にも理論的にも、多くの研究がなされてきた[1]。それらの中でも光学的手段は大きな役割を担ってきた[2,3]。例えば、結晶構造、局所構造、不規則性等はラマン散乱や発光実験で調べられている[2,4,5,6]。電子構造は真空紫外部の吸収・反射分光や光電子分光等で調べられている[7,8]。イオンダイナミクスに関しても、光学的手段は威力を発揮してきた。イオン伝導のアテンプト周波数はラマン散乱[4,9]で、活性化エネルギーは準弾性散乱[10,11]で調べられてきた。活性化エネルギーを解析する上で、イオン伝導経路のポテンシャルを直接求めることは重要である。これには、ホールバーニングの手法が重要な働きをしてきた[12,13,14]。更に、イオン運動の緩和を直接、非線形光学現象で捉えることも行われてきた[15]。本稿では、NAS電池の電解質材料である β'' -アルミナについてのホールバーニングによる研究結果を述べる。

2. ホールバーニング分光

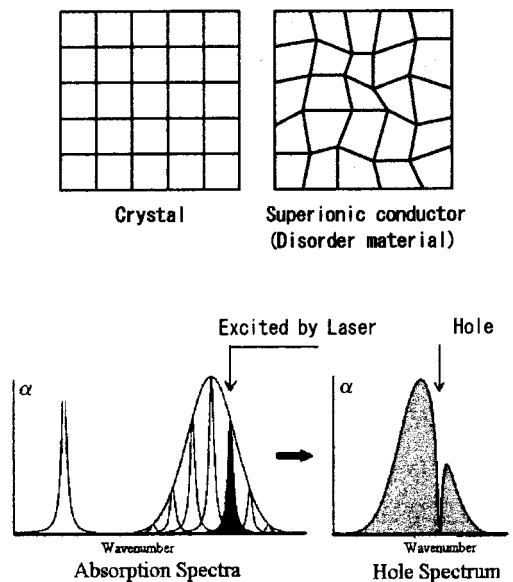


図1. ホールバーニングの概念図

ホールバーニング分光、分けても永続的ホールの解析は不規則系の構造や電子的性質の解明の有力な手段の一つである[17]。図1に示すように、完全結晶中に希薄に導入された希土類イオン等の光学中心は置かれた環境が全て同じであるので、そのスペクトルは均一幅を持ったシャープなものである。一方、超イオン導電体のような不規則系では、光学中心の置かれる環境はそれぞれ異なるため、スペクトルは不均一幅を持って広がる。この不均一幅は、均一幅の重なったもので、ここから均一幅を取り出す分光法として発展してきたのがホールバーニング分光である。この不均一幅に、発振幅の狭い（均一幅より狭いことが必要）レーザー光を照射すると、ある環境に置かれた光学中心のみ励起することが可能となる。この状態で、光学吸収スペクトルを測定すると、その光学遷移

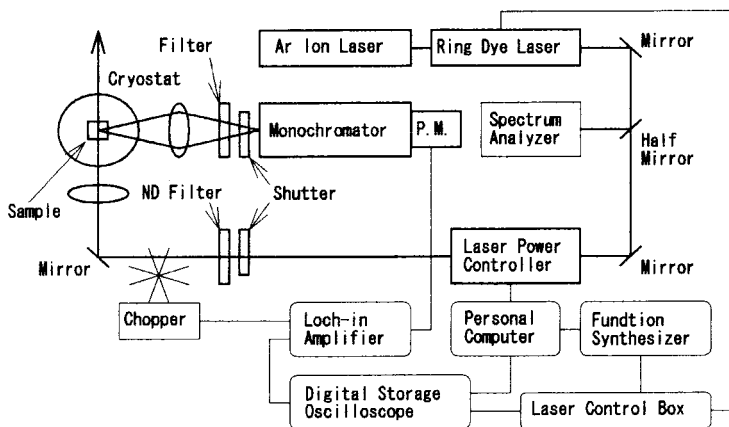


図 2. ホールバーニング分光の実験装置配置の例

に対するところだけ吸収スペクトルに穴があく。これがホールである。このホールは、励起を止めると瞬時に元に戻ってしまうが、励起された電子が何らかの原因で基底状態に戻れなければ、ホールは永続的にあいた状態になる。希土類イオンを光学中心としたこの永続的ホールとしては、1) 局所構造の変化によるもの、2) 核四重極相互作用による分裂した基底状態間の光励起によるもの、3) 光学中心の光イオン化によるものが報告されている。このうち、イオンダイナミクスに必要なものは、伝導イオンが動くことによる1)の局所構造の変化によるものである。それ故、実験ではまずそのホールを探すことから始まり、そのホールの解析を行う。

3. 実験系

ホールバーニング分光の測定系を図2に示す。光源は、スペクトル幅1 MHzのArレーザー励起の単一モード波長可変型リングダイレーザーで、ホールをバーンするときはもちろん、ホールスペクトルを測定するときも用いた。ダイとしては、Eu³⁺の基底状態と第一励起状態間の励起が可能なローダミン6Gを用いた。実験は次の2つの過程で行う。

1) ホールをバーンする。

レーザー波長を、光学中心の基底状態と第一励起状態間の励起波長に合わせ、温度可変クラ

イオスタット中に置かれて試料に照射する。

2) ホールスペクトルの測定

レーザーパワーを1/400mW程度に、レーザーパワーコントローラーとニュートラルデンシティフィルター等で弱め、バーンした波長 λ_0 を中心に $\lambda_0 \pm 2$ GHz スキャンする。通常のホールスペクトルでは、 $\lambda_0 \pm 2$ GHz で吸収スペクトルを測定すれば良いのであるが、本研究では、分裂している高い基

底状態への遷移に伴う発光の励起スペクトルを測定することで求めた。これは、吸収強度が弱いことと大きな単結晶試料が用意できなかったことによるが、励起スペクトルを測定することで、高いS/N比が得られた。このため、発光バンドをバンドパスフィルターとモノクロメータで選び出して、PMで検出した。

4. 実験結果

Na β ⁺-アルミナはスピネルブロックと呼ばれるAl₂O₃(Alの一部がMgで置き換わっている)とNa₂Oからなる伝導層が交互に積み重なった構造をしている β -アルミナ型超イオン導電体の一つである。層状に伝導層があることから、伝導イオンはこの伝導層を2次元的に移動可能である[17]。伝導イオンのNa⁺イオンは他の1価陽イオンと容易に置換可能で、 β -アルミナ型超イオン導電体の基礎研究の実験的支の一つになっている。更に、 β ⁺-アルミナでは、2価、3価の陽イオンとも容易に置換可能で、特に、3価の希土類イオンと置き換わることで、レーザーや光導波路等の応用が考えられた時代もあった。本研究では、主にEu³⁺イオンを約90%置換した試料を作り、実験を行った。

図3は4.2Kで観測された90%Eu³⁺イオンを置換したNa β ⁺-アルミナのホールスペクトルで、励起波長の違いで、2つの型のスペクトルが得られた。一つは、578.6nm励起のとき観測

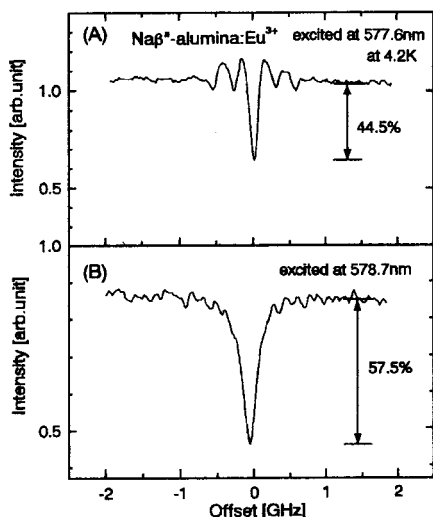


図3. Eu^{3+} イオンを含む β -アルミナのホールバーニングスペクトル。(A)と(B)は励起波長の違いによる。

されたホールで、単純なローレンツ型のものである。他は複雑な形状をしたホールで、577.7nm励起で観測された。

後者は、形状、バンドの分裂幅の大きさ(約300GHz)、寿命(約120秒)、観測温度(14K以下)等その性質から、核四重極相互作用によって分裂している基底状態間の光ポンピングによるものと結論した。

一方、前者は、単純なローレンツ型形状、70Kまで観測可能、バーン後1時間程度では同じ強度を持って観測されたことより、 Eu^{3+} イオンの周りの局所構造変化によるホールと結論した。論文を公表していないが、この局所構造の変化は、伝導イオンの種類を変えた実験より、伝導イオンの運動によることが確かめられている。局所構造変化を起こすために伝導イオンが越えるポテンシャル V を求めるために、温度サイクリング実験を行った[12,13]。

図4は、 T_b を10Kとして行った実験結果(●印)と、2つのポテンシャル($V_1 < V_2$)があり、それぞれがガウス分布しているとして解析した計算曲線(実線)である。又、破線は V_1 と V_2 の値をその分布、寄与と伴に示した。

得られた V_1 (0.05eV)、 V_2 (0.20eV)と、電

気伝導度より得られている Na^+ イオン(0.09eV)[18]と Eu^{3+} イオン(0.8~0.9eV)[19]のイオン移動の活性化エネルギーの値を比較した。 Eu^{3+} イオンのイオン移動の活性化エネルギーの値は、 V_1 と V_2 より遥かに大きい。求めたポテンシャルはこれからも可動 Na^+ イオンの移動による局所構造変化によつものと考えることができる。

今回用いた試料(90% Eu^{3+} イオンを置換した $\text{Na}\beta$ -アルミナ)の伝導面でのイオン分布を考えると、隣り合う Na^+ イオンの存在確率は非常に小さく、 Na^+ イオン同士の直接的相互作用は無視できると考えられる。即ち、 Na^+ イオンはそれぞれ孤立していると考えることができる。

求めた V_1 と V_2 が Na^+ イオンの移動に要するエネルギーと考えると、 Na^+ イオンの移動の活性化エネルギーの値と比べると、 V_1 は良いにしても、 V_2 は矛盾してしまう。しかし、イオン伝導度を求めている通常の試料では、 Na^+ イオン濃度が高くイオン間相互作用を考慮する必要があることが従来から言われてきている。事実、簡単なクーロン相互作用を入れた計算でも、たとえポテンシャルが高くても、その1/2や1/3程度の活性化エネルギーが得られている[20]。今回求めた V_2 の値は孤立 Na^+ イオンの移動に対するポテンシャルで、実際の β -アルミナ

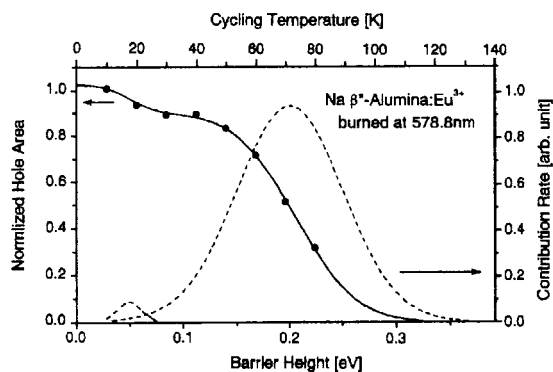


図4. $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ の温度サイクリング実験の結果と解析結果

ではイオン間相互作用によりイオン伝導時には小さな活性化エネルギーで移動可能になっ

ていると考えられる。

事実、70%Eu³⁺イオン置換試料では、ホール半値幅が広くなり、強度も弱くなり、50%Eu³⁺イオン置換試料ではもはやホールが観測できなかった。Eu³⁺イオン置換率が減少することで、Na⁺イオン間相互作用が生じ、ホールスペクトルの形状に変化が現れたと考えられる。

このように、β[”]-アルミナのイオン伝導は、伝導イオン間の相互作用が重要な役割をしていることが実験的に分かった。

5. まとめ

本稿では、ホールバーニング分光計測を用いると、イオンの移動の素過程が判明できることを述べてきた。即ち、超イオン導電体のイオン移動の素過程を、β[”]-アルミナを例にあげ、ホールバーニング分光計測という光学的手段を用いて、計測、解析することができることを見てきた。イオン移動過程の幾分かはミクロな立場からも理解できるようになってきた。今後、種々の超イオン導電体にこの計測法と解析法を拡張し、これら一連の物質群のイオン移動過程を解明していきたい。

謝辞

本研究は筆者が東北大学多元物質科学研究所に在職中に行ったもので、実験は主に当時博士課程在学中の現八木良太郎博士によるものであり、ここに感謝いたします。また、筆者は主に光学実験を行ってきたことより。液体ヘリウムは欠くことのできないものであった。本実験のみならず種々の実験で低温センターには大変お世話になりました。感謝いたします。

参照文献

- [1] S.Chandra: *Superionic Solids, Principles and applications*, (North-Holland Pub. Com., Amsterdam, 1981).
- [2] M. Ishigame, S. Shin, and T. Suemoto, *Solid State Ionics* 47, (1991)47.
- [3] I. Kh. Akopyan, A.A. Klochikhin, B.V. Novikov, M. Ya. Valakh, A.P. Litvinchuk, and I. Kosazkii, *phys. stat. sol. (a)*119, (1990) 363.
- [4] C.H. Hao, L.L. Chase, and G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*13, (1976)4306.
- [5] G. Lucazeau, *Solid State Ionics* 8, (1983) 1.
- [6] T. Hattori, H. Kobayashi, H. Yugami, and M. Ishigame, *Solid State Ionics* 79, (1995) 21.
- [7] T. Hattori, and M. Ishigame, *Solid State Ionics* 109, (1998) 197.
- [8] T. Hattori, Y. Chiba, and M. Ishigame, *Solid State Ionics* 113-115, (1998) 527.
- [9] T. Hattori, H. Nakata, T. Imanishi, H. Kurokawa, and A. Mitsuishi, *Solid State Ionics* 2, (1981) 47.
- [10] T. Suemoto, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B*32, (1985) 4126.
- [11] I. Kawaharada, T. Hattori, M. Ishigame, and S. Shin, *Solid State Ionics* (1994) 69, 79.
- [12] S. Matsuo, H. Yugami, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B*64, (2001) 024302.
- [13] T. Hattori, R. Yagi, K. Aso, and M. Ishigame, *Solid State Ionics* 136-137, (2000) 409.
- [14] H. Koyama, and T. Hattori, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 4, (2003) 131.
- [15] S. Shin, Y. Tezuka, A. Sugawara, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B*44, (1991) 11724.
- [16] *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, ed. By W.E. Morener (Springer-Verlag, Berlin, 1988)
- [17] J.H. Kennedy, “*Topics in applied physics*, vol. 21 *Solid State Electrolytes*” edited by S. Geller (Springer-Verlag, Berlin, 1977) Chap. 5.
- [18] J.L. Briant, and G.C. Farrington, *J. Solid State Chem.* 33, (1980) 385.
- [19] G.C. Farrington, B. Dunn, and J.O. Thomas, *J. Appl. Phys.* A32, (1983) 159.
- [20] J.C. Wong, and D. F. Pickett Jr., *J. Chem. Phys.* 65, (1976) 5378.