

Merit 自発融合研究

極性一次元イオン伝導体 $\text{Ln}_3\text{AgGeX}_7$ の

超高速格子ダイナミクス

千足 勇介, 北折 暁

東京大学工学系研究科物理工学専攻

概要

1次元カイラルポラー磁性イオン伝導半導体候補物質 $\text{Nd}_3\text{AgGeSe}_7$ の単結晶を育成し、電子線回折実験を通じて Ag イオンのダイナミクスを捉える試みを行った。

著者紹介

千足 勇介：電子線回折に基づく格子ダイナミクスの実空間観察などを専門とする。

北折 暁：本テーマにおいては物質探索・選定、単結晶試料育成を行っている。

研究背景

固体でありながら結晶中のイオン位置が変化するイオン伝導体は、その特性により古くから研究がなされてきた物質である。また、その前駆現象ともいえる固体中でのイオンの位置が不安定な振る舞いもまた、熱伝導の阻害を通じて熱電効果を増強することが期待される [1]。このような物性を説明する微視的なイオン拡散の機構に関しては議論の対象となっており、微視的なイオンのダイナミクスや周辺環境との相互作用に関する情報を実験的に得ることが重要となる。特に LISICON [2]をはじめとする Li イオン固体電池材料を含む一次元的な伝導経路を持つイオン導電体のダイナミクスは、応用的観点からも解明が望まれる。

今回注目した $\text{Ln}_3M^1M^2X_7$ (Ln : ランタノイド, M^1 : Ag, Cu 等, M^2 : Si, Ge, Sn, X : S, Se) は、空間群 $P6_3$ に属する $\text{CuLa}_3\text{SiS}_7$ 型構造を有する物質群である。対称性の観点からは極性とカイラリティの双方を有している他、 Ln^{3+} サイトには Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er といった磁性イオンを導入することが可能である。また、組成にもよるが往々にしてバンドギャップが 1-2 eV の半導体であり、光電気特性に注目した研究も見られる。中でも今回は M^1 サイトが Ag である組成を対象系とした。

本物質は一次元的に Ag 原子が配置した結晶構造 (図 1) をしており、関連物質

$\text{La}_3\text{AgSnSe}_7$ においてはイオン位置の大きな原子変位が報告されている [3]。本物質でもイオンダイナミクスが観測されれば 1 次元的な Ag イオン配置によるイオンのダイナミクスへの影響を評価する系の実例となる。

そこで本研究は当該系のうち同種の結晶構造を有する $\text{Nd}_3\text{AgGeSe}_7$ の大型単結晶を育成し、電子線回折により Ag イオンのダイナミクス観察を試みた。

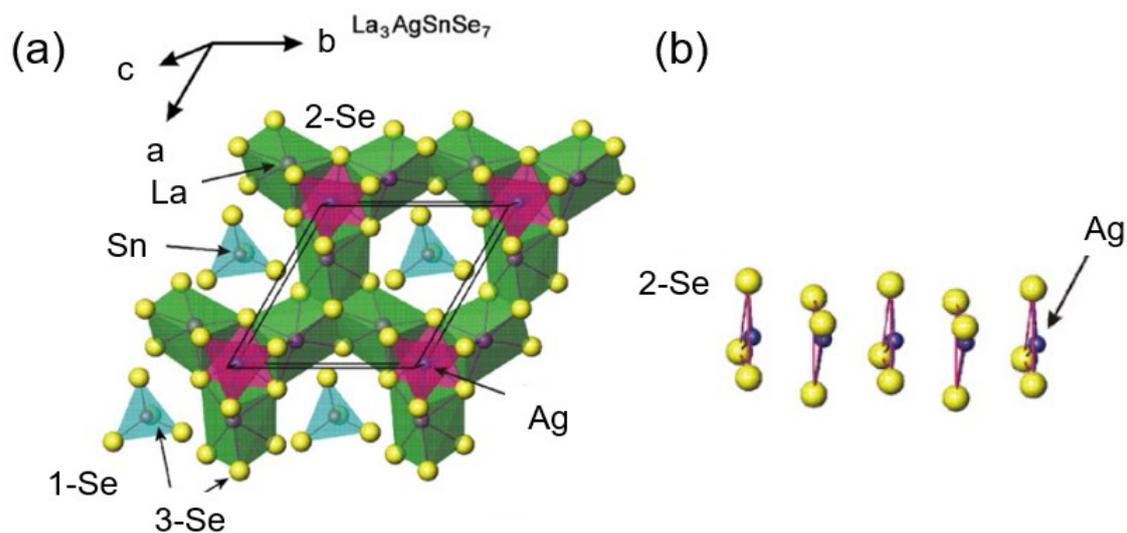


図 1 : $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{X}_7$ の結晶構造

(a) $\text{La}_3\text{AgSnSe}_7$ の結晶構造。青は Ag, 黄色は Se, 水色の四面体の中心には Sn、そして緑の 8 面体はの中心に La が配置されている。(b) Ag と周囲の Se を配置した図。一次元的に Ag が配置されていることが分かる。

実験手法

試料作製

試料はフラックス法により作成した。目的物の組成量論比で混合した元素単体粉末に対し、式量にして 10 倍量の KI を混合、真空引きした石英管中に封じた。KI はあらかじめ加熱・乾燥と粉碎を数度繰り返していたものを用いた。石英管は $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ で $1000\text{ }^\circ\text{C}$ にした後 20 時間保持、その後 $20\text{ }^\circ\text{C/h}$ で徐冷、室温まで冷却後にフラックスを水へ溶解させ目的物結晶を得た。本レシピは今回の自発融合研究に際して新しく設計したものである。得られた結晶はラウエカメラにより単結晶であることと方位を確定させ、粉末 X 線回折により目的物であることを確認した。

得られた単結晶は全長 4 mm 程度の六角柱状結晶であり、先行研究の報告した類似系単結晶に比べて 10000 倍以上の体積を有している。(図 2)

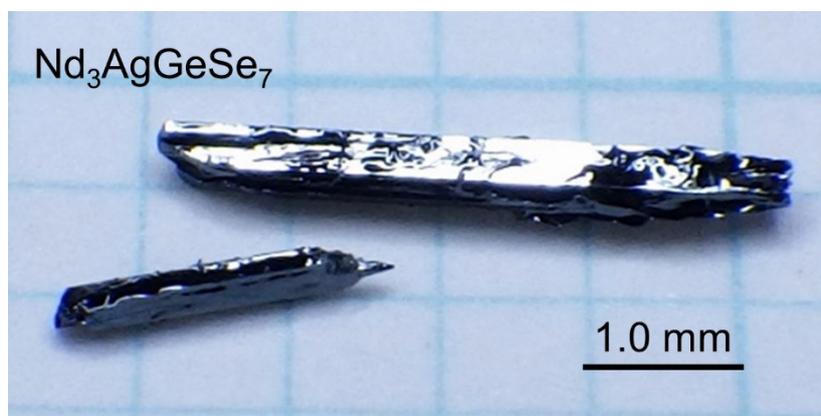


図 1: 得られた試料単結晶

電子顕微鏡による電子回折実験

本実験では FEI 製透過型電子顕微鏡 Technai Femto を用いて電子回折実験を行った。この装置は図 3 に示すようにフェムト秒レーザー PHAROS と組み合わせることによってポンプ・プローブ法を行うことができる。

電子線が透過可能にするため試料は日立製 FIB 装置を用いて薄片へと加工した (図 4(a))。試料面には結晶の a^* 軸が含まれるように加工し結晶の b 軸方向と水平に電子線を

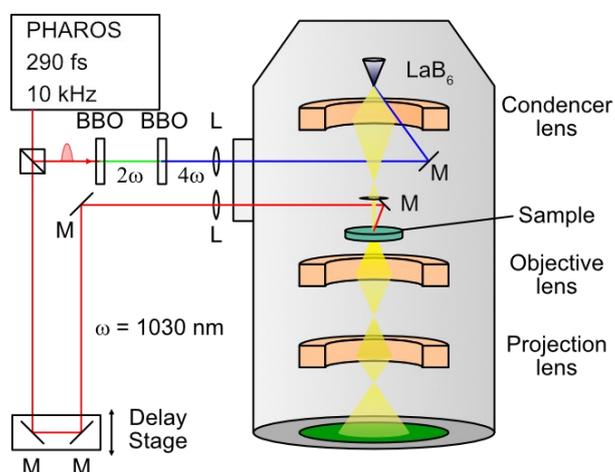


図 3: 超高速時間分解電子顕微鏡

を入射した。

結果と考察

電子回折実験を行いその温度依存性を測定した。まず 300 K において電子回折実験を行った(図 4(b))。電子回折図形には a^* および c^* 方向のブラッグ回折点が映っている。得られたブラッグ回折点から格子定数を算出すると $a = b = 9.80 \text{ \AA}$, $c = 5.56 \text{ \AA}$ となり、関連物質である $\text{La}_3\text{AgSnSe}_7$ の値 $a = b = 10.58 \text{ \AA}$, $c = 5.99 \text{ \AA}$ と比較して一回り小さい。構成元素である Sn と Ge のイオン半径の違いが影響していると考えられる。

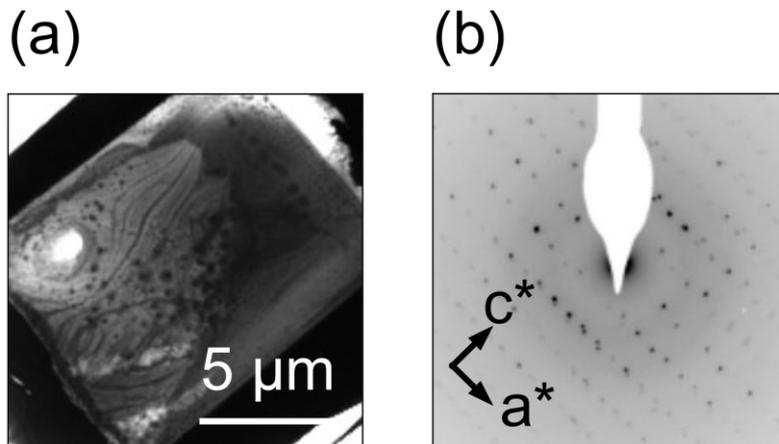


図 4：薄片試料と対応する回折図形

(a) 試料の明視野像。(b)電子回折図形。

次に電子回折図形の温度変化を観測した。300 K において図 5(a)のような電子回折図形を示していたが、400 K まで温度が上昇すると図 5(b)のようになった。 $h \neq 3n$ を満たすブラッグ反射の強度が強く減衰していることがわかる。ブラッグ反射の強度を減衰させる成分としてデバイ・ワラー効果と結晶構造因子が考えられる。しかし、デバイ・ワラー効果では特定のブラッグ反射の強度を減衰させることはできないため、結晶構造因子による寄与だと帰結される。

結晶構造因子だと考えた場合、ユニットセル内部の原子変位によって a^* 方向の結晶周期が $\frac{1}{3}$ に近づいたことを示唆している。この現象は Ag イオン位置の乱雑化では周期自体は変化しないため説明できず、他原子位置の変化が必要である。また、Ag 位置が無秩序化した場合に発生するハロー回折 [4]については温度実験を通して観測することはできなかった。今回の温度変化によって Ag 位置の無秩序化が起きていないことが分かる。このことから、本物質においては 400 K において Ag イオン以外の原子位置が変化する一方で、 $\text{La}_3\text{AgSnSe}_7$ と異なり Ag 位置の乱雑化を示さないと考えられる。これの

原因として、ユニットセルが小さいことにより Ag イオンが移動可能な経路が狭まったためと考えられる。

さらに温度を上げて 550 K まで上げるとブラッグ反射点が多結晶状に現れる不可逆変化が発生した(図 5(c))。バルク試料では加熱による試料破損は生じなかったことから、試料を薄くしたことが影響していると考えられる。具体的にはイオン導電体 Ag_2S は表面に電子を照射するとある温度で Ag が析出する [5] などの変化が起きたと考えられる。

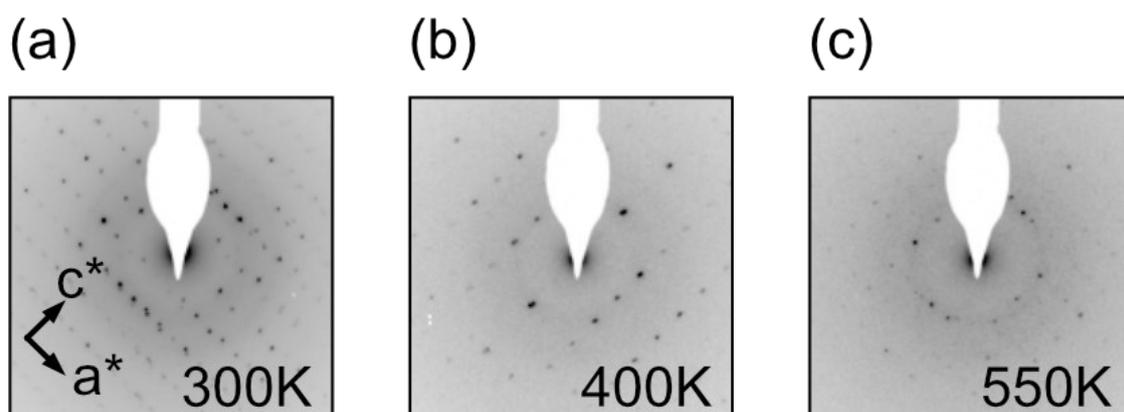


図 5：電子回折図形の温度変化

(a) 300 K の時の電子回折図形。(b) 400 K の時の電子回折図形。a* 方向の指数が大幅に減衰している。(c) 550 K の時の電子回折図形。一部の回折点が円形になり結晶が崩れて多結晶となってしまっている。

結論

本研究では一次元イオン伝導体候補物質 $\text{Ln}_3\text{M}'\text{M}''\text{X}_7$ について新規組成で単結晶合成を達成し、透過型電子顕微鏡を用いた電子回折実験で Ag イオンのダイナミクスの観測を試みた。新規組成の本物質は一次元的に Ag 原子が配置した結晶構造をしており、一次元イオン伝導が期待された。電子回折実験では温度上昇によりイオン位置の大きな原子変位を確認した。一方で温度上昇による Ag イオン位置の乱雑化は本物質では観測されなかった。これは Ag イオン周囲の伝導経路が狭められ、イオン伝導の活性化エネルギーが高くなったためと考えられる。構成元素にイオン半径の大きなものを含む $\text{Ln}_3\text{M}'\text{M}''\text{X}_7$ を作成することにより、一次元イオン伝導が観測できるようになると予想される。

謝辞

本研究の遂行にあたって、指導教員である石坂香子先生、十倉好紀先生には、多大なご支援をいただいたことを深く感謝いたします。副指導教員である岡本博先生、有馬孝尚先生には本研究の提案を許可いただいたこと、アドバイスをいただいたことを感謝いたします。透過型電子顕微鏡の利用に関しては理研の電子状態スペクトロスコピー研究チームにご協力いただきました。また、市川昌和先生には多くの御指導を賜りました。最後に、自発融合研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* **7**, 105 (2008).
- [2] Hong, H. Y. P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors. *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).
- [3] Daszkiewicz, M., Gulay, L. D., Pietraszko, A. & Shemet, V. Y. Crystal structures of the $\text{La}_3\text{AgSnSe}_7$ and $\text{R}_3\text{Ag}_{1-\delta}\text{SnS}_7$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$; $\delta=0.18-0.19$) compounds. *J. Solid State Chem.* **180**, 2053 (2007).
- [4] Guinier, A. X-ray Diffraction in Crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. *Dover Books on Physics* (1994).
- [5] Saika, B. K., Negishi, R. & Kobayashi, Y. Neuromorphic switching behavior in multi-stacking composed of Pt/graphene oxide/ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SIID08 (2019).