

超イオン導電体 α -AgI 型の相転移における 光音響スペクトル (II)

栗田満史・赤尾文雄*・中川紀美雄*・箕村 茂**

岡山理科大学理学研究科材質理学専攻

*岡山理科大学工学部電子工学科

**岡山理科大学理学部基礎理学科

(1990年9月30日 受理)

§1. はじめに

光音響 (PA) 信号は、試料の反射率、光吸収係数 β 、試料内の熱の伝播過程を決める熱的諸物性 (比熱 C , 密度 ρ , 熱伝導率 κ) に係わっている¹⁾。PA 信号が試料の熱的性質を反映することを利用すれば、相転移の研究手段に使用できる。相転移における PA 信号の変化は、既に幾つかの報告があり、PA 信号の振幅の減少、及び位相に変化が見出されている²⁻⁷⁾。光音響法の特徴の一つは、試料の形状に依らず、熱拡散長、比熱並びに熱伝導率を精密に同時測定できる点である。その特徴を活かすには、当然のことながら試料の諸物性と測定条件との兼ね合いが問題となり、試料の光吸収長 β^{-1} 、熱拡散長 μ ($=\sqrt{2\kappa/\rho Cf}$, f は光断続周波数) と試料の厚さの関係を配慮する必要がある。更に PA 信号の解析に際しては、次の条件を満たさなければならない。

(1) 相転移で試料の光吸収係数が既知であるか、殆ど変化しないものでなければならない³⁾。

或いは

(2) 背面法を用いた場合には、試料の機械的振動によるドラム効果を考慮しなければならない⁴⁾。

等があげられる。

当研究室で対象となっている試料は、 α -AgI 型超イオン導電体 (AgI, Ag₂S, Ag₃SI) であり、例えば、試料 AgI は、146°C (或いは 149°C) で一次の相転移を経由することによってそれまでなかった新しい構造や物性が生まれる固体物質である。即ち、ウルツ鉱型 β -AgI から沃素イオンが b.c.c に配列した α -AgI に構造相転移し、図 1⁸⁾ に示すように銀イオン導電率が 4 桁程度変化する物質である。通常相 (β 相或いは γ 相) でのイオン伝導は、フレンケル欠陥に基づく銀イオンの拡散によるが、 α 相では、図 2⁹⁾ に示すように、単位格子中に 6b, 12d, 24h と呼ばれる 42 個のサイトに銀イオンが統計的に分布している構造 (平均構造) に基づいたイオンの拡散によるものである。AgI のこれらのイオン

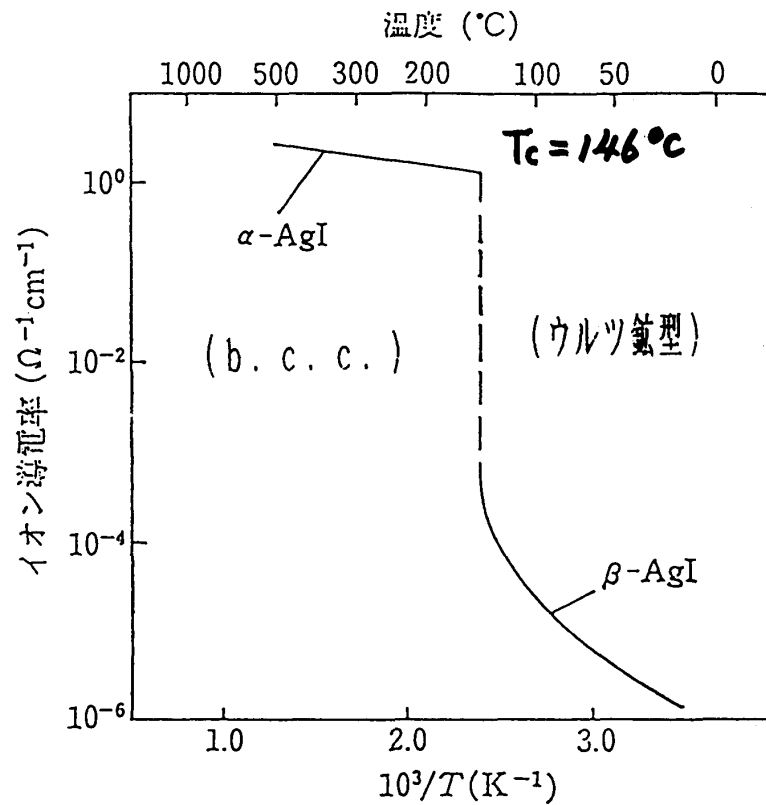


図1 AgI のイオン導電率と温度 ($1/T$) の関係⁸⁾

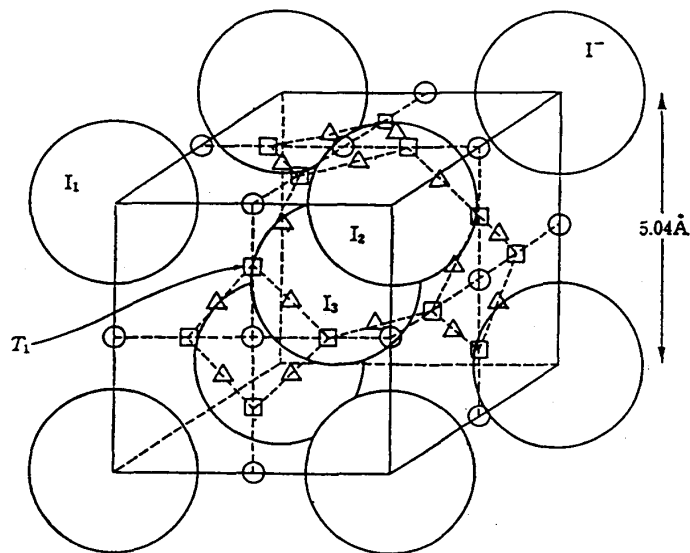


図2 α -AgI の構造と陽イオン (Ag^+) の位置

の拡散のメカニズムの違いによる熱輸送の効果を、 α 相並びに通常相の熱伝導率の温度依存性について研究することは有意義であると考えられるが、それらに関する報告は殆どない¹⁰⁾。我々は光音響法に用い α -AgI 型超イオン導電体の熱的な性質並びに光学的な性質について研究している。しかし、相転移における光吸収係数の変化は前回報告した¹¹⁾ ように大きく変化しているものと考えられ、前述した(1)の条件を満たさない。今回、比熱の周

波数依存性を応用し、これらの(1)(2)の解析条件を無視できるような測定条件で、試料 AgI の比熱と熱伝導率の分離、解析する方法を検討したので報告する。

§ 2. 実験方法

固体試料に対する PA 信号の理論的解析は、Rosencwaig と Gersho¹²⁾ により研究された。彼らは、一次元モデルの光音響セルについての熱拡散方程式を解き、PA 信号の定式化を行なった。そして、光吸収長 β^{-1} 、熱拡散長 μ ($=\sqrt{2\kappa/\rho C f}$, f は光断続周波数) と試料の厚さの大小に関する 6 つの特殊なケースに対して光音響信号が評価された。その

表 1 極限での PA 信号の振舞い

$$(Y \equiv \gamma P_0 I_0 / 2\sqrt{2} l_g T_0)$$

I. $\beta l \gg 1$ (不透明試料)	
$\mu_s \gg l, \mu_s \gg \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{(1-j)\mu_b}{2a_g \kappa_b} Y \propto (\beta \cdot l)^0 \frac{1}{T_0}$ (熱的に薄い)
$\mu_s < l, \mu_s > \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{(1-j)\mu_s}{2a_g \kappa_s} Y \propto \frac{1}{(\kappa_s \rho_s C_s)^{1/2}} \frac{1}{T_0}$ (熱的に厚い)
$\mu_s \ll l, \mu_s < \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{-j\beta \mu_s^2}{2a_g \kappa_b} Y \propto \frac{\beta}{\rho_s C_s} \frac{1}{T_0}$ (熱的に厚い)
II. $\beta l < 1$ (透明試料)	
$\mu_s \gg l, \mu_s > \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{(1-j)\beta l \mu_b}{2a_g \kappa_b} Y \propto \beta l \frac{1}{T_0}$ (熱的に薄い)
$\mu_s > l, \mu_s < \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{(1-j)\beta l \mu_b}{2a_g \kappa_b} Y \propto \beta l \frac{1}{T_0}$ (熱的に薄い)
$\mu_s < l, \mu_s \ll \mu_\beta$:	$Q \approx \frac{-j\beta \mu_s^2}{2a_g \kappa_s} Y \propto \frac{\beta}{\rho_s C_s} \frac{1}{T_0}$ (熱的に厚い)

結果を表 1 に記す。

図 3 は横軸に入射光のエネルギー、縦軸に PAS 信号強度をとった、厚さ 1 mm に押し固めた粉末 AgI の PA スペクトルの温度依存性を示したものである。検出方式はマイクロホン法であり、断続周波数は 40Hz である。図 3 の高エネルギー側にみられる PA 信号強度 (図中の I の領域) は、入射光のエネルギーに対して変化せず、ほぼ一定値を示している領域で、飽和領域と呼ばれている。この飽和領域は、表 1. の光学的に不透明で、熱的に厚いケースに対応しており、光音響信号強度は試料の光吸収係数に依存せず、thermal effusivity : $e = (\kappa \rho C)^{1/2}$ に比例している。そこで、SN 比が比較的良好な入射光エネルギー 3.44eV における PAS 信号強度の温度変化のデータを用い、試料の熱的性質 κC を求める (ここで、密度 ρ は殆ど温度に依らないと考えている)。一方、 κ と C の物理量は周波数応答に相違があるといわれている¹³⁾。即ち κ は周波数に著しく依ることはないが、 C の測定には κ に比べて応答時間を要し、周波数に著しく依存するというアプリオリな認

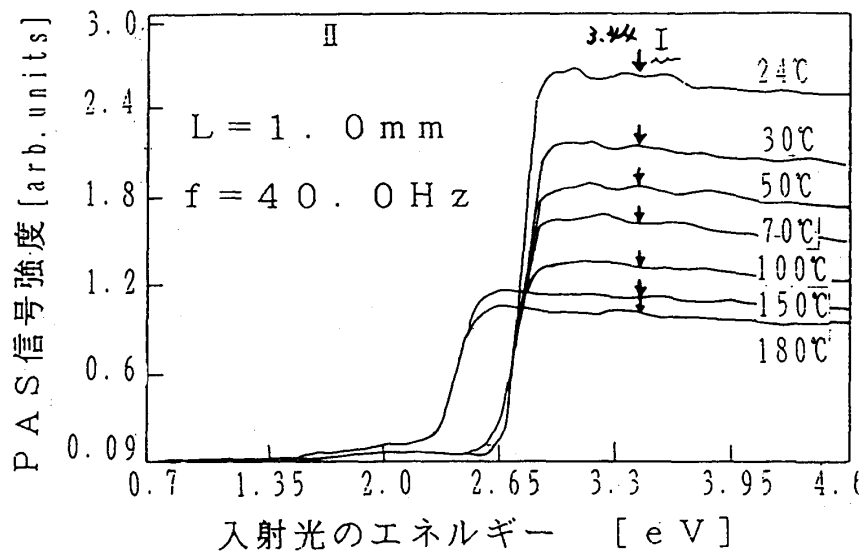


図3 AgI の PA スペクトルの温度依存性 ($f=40\text{Hz}$)

識がある¹⁴⁾。従って、PA 測定的光断続周波数 f に κ と C は依存しているものと考えられる。そこで、4Hz から 50Hz 周波数範囲で試料 AgI の thermal effusivity を測定し、それから、比熱の周波数依存性を検討する。

§3. 実験結果および考察

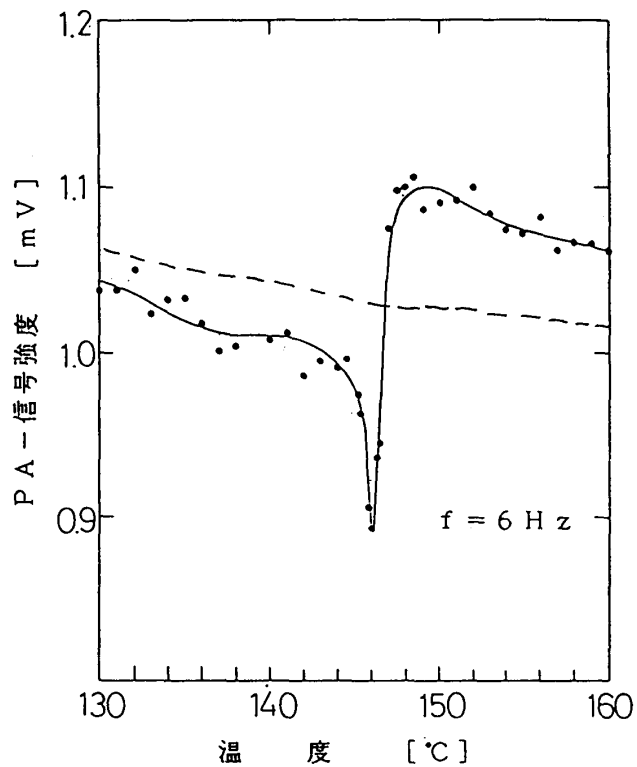


図4 AgI の温度変化に伴う PA 信号の変化
(実線は厚さ 0.04cm, 破線は厚さ 0.1cm を表す; $f=6\text{Hz}$ である)

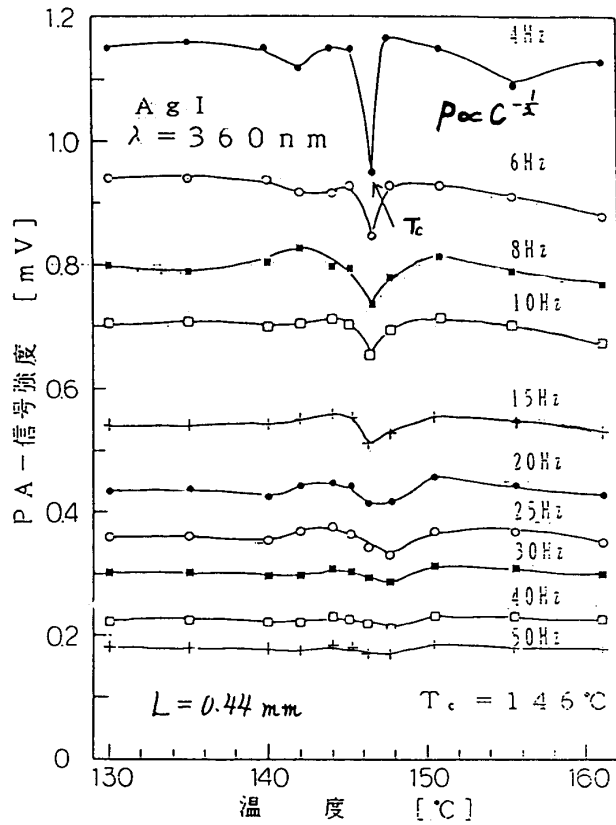


図5 断続周波数の変化に伴う AgI における PA 信号強度の温度依存性

試料 AgI は、146°C 付近で通常相から超イオン導電相に相転移する物質である。

図4は、厚さの異なる2種類の試料 AgI の断続周波数 6Hz における PA 信号強度の温度変化を示したものである。図5は、それぞれ断続周波数を変えたときの厚さ 0.44mm の AgI の PA 信号強度の温度依存性を示したものである。PA 信号強度は \sqrt{C} の逆数で比例するので、相転移点での PA 信号の減少は比熱の増加を意味する。図6¹⁵⁾ は他の研究

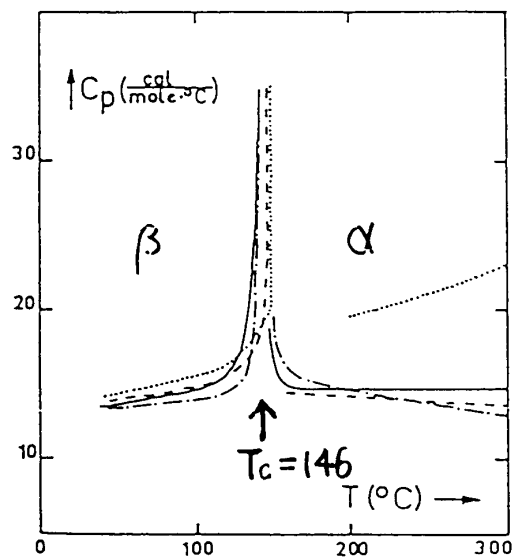


図6 AgI の比熱

者によって報告されている AgI の比熱の温度変化を示したものである。図からわかるように低い断続周波数では比熱の変化が観測されているが、高い断続周波数では比熱の変化が観測されない。これは、C の測定には応答時間を要し、周波数に著しく依存しているものと考えられる。一方、図 4 からわかるように、断続周波数は同じでも試料の厚さに依って比熱の変化の観測のされ方が異っている。比熱の周波数依存性も含めて、このことを理

表 2 ac カロリメトリーと PAS との比較

	PAS	ac カロリメトリー
加熱方式	光を試料に周期的に照射して加熱する光照射方式	発熱体に交流を流して加熱するジュール方式
検出方式	マイクロホン 圧電素子 etc.	熱電対 サーミスタ etc.

解するために、ac カロリメトリーの概念¹⁴⁾を用いて、以下簡単に述べる。

ac カロリメトリーは、試料を周期的に加熱し、それに同期した温度変化を検出、解析して比熱を測定する方法である。PAS と ac カロリメトリーは、表 2 に示すように、試料の加熱方式と信号の検出方式との間に違いがあるが、原理的には同じであり、その理論的取り扱いは良く似ている¹⁶⁻¹⁷⁾。ac カロリメトリーによる比熱測定では、試料内の温度が一樣に振動する必要がある、そのためには測定断続周波数 f が $1/\tau$ (τ : 試料内の温度が一樣になるのに要する時間; τ は ac カロリメトリーでは内部緩和時間と呼ばれている量である) より小さくなる必要がある¹⁴⁾。内部緩和時間 τ は試料の厚さ L と試料の熱拡散率 α との間に

$$\tau = L^2 / \sqrt{90\alpha} \quad (1)$$

(ただし、 $\alpha = \kappa / \rho C$ であり、 κ は熱伝導率、 ρ は密度、 C は比熱である。) の関係がある¹⁴⁾。

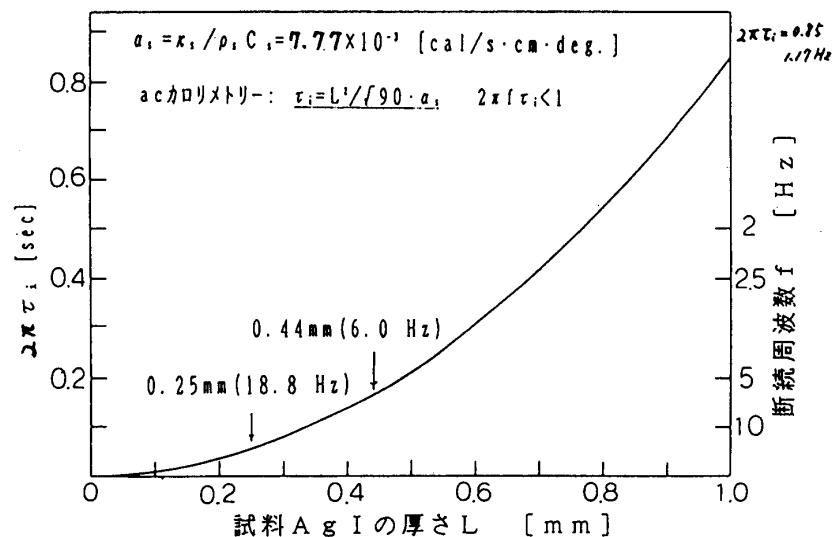


図 7 試料 AgI の厚さ L と試料内部の温度が一樣になるのに要する時間 τ との関係

図7は式(1)を横軸に試料 AgI の厚さ L , 縦軸に τ を選び, グラフ化したものである。PAS による比熱測定を ac カロリメトリーと同様に τ に関係しているものと考え、厚さ 1 mm の AgI では, τ は 0.816 sec であり, $1/\tau$ は 1.174 Hz となるので, 比熱を測定するためには約 1 Hz 以下の低い断続周波数でなければならない。従って, 先程の PAS 測定 (図4を参照) では厚さ 1 mm の試料を 40 Hz で行っていたため, 比熱が観測されなかったものと考えられる。厚さ 0.44 mm の AgI の $1/\tau$ は約 6 Hz であり, これより低い断続周波数で比熱の変化に相当する信号が観測されるものと考えられ, 図7の実験データがほぼ $1/\tau$ の考え方に一致している。従って, 高い断続周波数域での PAS 信号強度の温度変化を主に熱伝導率の変化に依存しているものと考えられる。

§4. まとめ

本研究に当たり以下の2つの仮定のもとに, 実験データを解析した。

- (1) RG 理論の特殊解の範囲で PA 信号強度の実験データが解析可能であること。即ち, 飽和領域での PA 信号強度は $(\kappa \rho C)^{-1/2}$ に比例していること。
 - (2) κ と C の物理量は周波数応答に相違があること。即ち, κ は周波数に著しく依ることとはないが, C の測定には κ に比べて応答時間を要し, 周波数に著しく依存すること。
- その結果, PA 法でも, ac カロリメトリーの内部緩和時間 τ の概念即ち, 内部緩和時間と光断続周波数との大小に関係を用いることによって, 試料の比熱と熱伝導率とを分離できる可能性を得た。

参考文献

- 1) 石黒武彦: 日本物理学会第41回講演予稿集第2分冊 (1989) P456.
- 2) 小島誠治: 日本物理学会第41回講演予稿集第2分冊 (1989) P463.
- 3) M. Marinelli et al.: Nuovo Cimento, D9 (1987) 557.
- 4) P. Charpentier et al.: J. Appl. Phys., 53 (1982) 608.
- 5) C. Pichon et al.: Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 435.
- 6) U. Zammit et al.: J. Phys. E. 21 (1988) 935.
- 7) K. N. Madhusoodanan et al.: Phil. Mag., B58 (1988) 123.
- 8) 工藤徹一, 笛木和雄: 固体アイオニクス (講談社, 1986年) P63.
- 9) 工藤徹一, 笛木和雄: 固体アイオニクス (講談社, 1986年) P65.
- 10) M. C. Goetz and J. A. Cowen: Solid State Commun., 41 (1982) 63.
- 11) 栗田満史, 赤尾文雄: 岡山理科大学紀要 第25号 A (1989) 155.
- 12) A. Rosenwaig and A. Gersho: J. Appl. Phys., 47 (1976) 64.
- 13) N. O. Birge: Phys. Rev., B34 (1986) 1631.
- 14) 八田一郎, 阿竹徹: 熱測定16 (1989) 10.
- 15) C. M. Perrott and N. H. Fletcher: J. Chem. Phys., 48 (1968) 2143.
- 16) P. F. Sullivan and G. Seidel: Phys. Rev., 173 (1968) 173.
- 17) 八尾晴彦, 八田一郎: 固体物理24 (1989) 769.

Photoacoustic Spectrum of Phase Transtions in the α -AgI Type Superionic Conductors, payt II

Mitufumi KURITA, Fumio AKAO*, Kimio NAKAGAWA*
and Sigeru MINOMURA

Graduate School of Science,

**Department of Electronic Engineering,
Okayama University of Science
Ridaicho 1-1, Okayata-shi 700, Japan*

(Received September 30 1990)

The photoacoustic (PA) signal of AgI has been measured as a function of temperature from 24 °C to 180 °C and chopping frequencies of excitation light from 4 to 50 Hz. The magnitude of PA signal excited with photon energy beyond the band gap decreases down to one-third as increasing temperature from 24 °C to 180 °C, and similar decrease in magnitude of PA signal down to one-fifth has been observed as increasing chopping frequency from 4 to 50 Hz. The observed change in magnitude of PA signal at first-order phase transitions is larger than the expectation from RG theory. This curious feature might be understood by the frequency dependence of heat capacity.