インピーダンス分光法による $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の電気伝導特性の解析

疋田圭吾・荒川修一・林 真輔

豊田工業大学工学部, 468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1

Analysis of Electrical Conduction Properties for $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ Spinel Solid Solutions by Impedance Spectroscopy

Keigo HIKIDA, Shuichi ARAKAWA and Shinsuke HAYASHI

School of Engineering, Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya-shi 468-8511

A power-law analysis of conductivity spectra was conducted to elucidate electron transport properties of $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ spinel solid solutions. The crossover frequency was extracted from the conductivity spectra which exhibit the universal dynamic response. The mobility and concentration of carries were estimated by using this crossover frequency. The cooling rate of samples after sintering as well as the Fe content in $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ was found to greatly affect the mobility and its activation energy.

[Received March 19, 2001; Accepted May 23, 2001]

Key-words : $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$, Spinel solid solution, Impedance spectroscopy, Hopping conduction, Conductivity spectra, Scaling analysis, Power-law, Mobility

1. 緒 言

一般に、固体電解質中のキャリアイオンのホッピング周波数を求めることは、極めて困難である。イオンダイナミクスに含まれるこのような問題に対して、Almond ら¹⁾は伝導率スペクトルのべき乗則解析によりアプローチできることを提案し、更に Funke ら²⁾はジャンプ緩和モデルによって、べき乗則の物理的意味を与えている。そこで最近、彼らの手法が非晶質、結晶質を問わず、固体電解質のイオンダイナミクスを解明するために、積極的に取り入れられている^{1)~9)}。

著者ら¹⁰⁾は、伝導緩和現象に着目したこのような手法が電子ホッピング伝導体である $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Al})_5\text{O}_8$ スピネル固溶体に対しても適用でき、更にキャリアの移動度と濃度のおおよその見積もりが可能であることを報告した。しかしながら、電子ホッピング伝導体に関するこのような報告は限られており、この分野での系統的な研究が必要であると考えられる。

著者らは以下に述べる理由から、 $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネル固溶体に着目した。 $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の端成分の一つである MgAl_2O_4 は正スピネル構造をとり、電気的には絶縁体である。一方、 MgFe_2O_4 は逆スピネルに近いが、高温では陽イオン分布の無秩序化が進むと報告されている¹¹⁾。 MgFe_2O_4 は n 型半導性を示すが、その伝導は、八面体サイトを占有する Fe^{2+} – Fe^{3+} 間の電子のホッピングによるものである^{12)~14)}。本論文では、インピーダンス分光法により得られる伝導率スペクトルをべき乗則解析することにより、 $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の電子輸送特性を検討した。

2. 実験方法

市販の MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 粉末を出発原料として、固相反応法により $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) 固溶体を作製した。所望の組成となるように秤量した原料粉末を、乳鉢中でエタノールを媒体として湿式混合した。原料混合粉末は 9.8 MPa で一軸加圧して円盤状に成形した後、196 MPa で等方加圧処理した。同組成のパウダーベッド中に埋めた成形体を大気中、1550°C で 15 h 焼結した後、水中急冷して電気的特性の測定用

試料とした。比較のために、組成 $x=0.5$ と 0.9 については、冷却速度 1°C min^{-1} で徐冷した試料も作製した。

結晶相の同定と格子パラメーターの測定は、Co K α 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 分析により行った。格子パラメーターは内部標準として Si を使用して、(220) 回折線から求めた。インピーダンス分光法により電気的特性を評価した。測定はインピーダンスアナライザー (HP4192A) を用い、5 Hz ~ 13 MHz の周波数範囲で行なった。なお電極として、Ag ペーストを焼結体の両面に焼き付けた。

3. 結果及び考察

3.1 結晶相と粒内直流伝導率

XRD 分析から、本系では焼結後の冷却方法に依存せず、すべての組成で単相固溶体が生成することが確認された。単相固溶体の格子パラメーターは、Fe 含有量 x の増加に伴ない小さくなったが、Vegard 則からの若干のずれが観察された。この結果は、本系の端成分が正スピネル構造の MgAl_2O_4 と、逆スピネル構造に近い MgFe_2O_4 であり、中間組成において四面体サイトと八面体サイト中の陽イオン分布が、Fe 含有量により複雑に変化するためであると考えられる。

$\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ 単相固溶体の複素インピーダンスプロットには、二つの円弧が現れた。それらの電気容量値は、どの組成においても高周波数側の円弧で 10^{-12} F cm^{-1} 、低周波数側の円弧で 10^{-9} F cm^{-1} のオーダーであり、それぞれの円弧は粒内及び粒界からの応答であると判断された。

急冷試料の粒内直流伝導率の Arrhenius プロットを図 1 に示す。Arrhenius プロットはどの組成においても直線的であり、伝導率は Fe 含有量の増加に伴い、数けたに及ぶ上昇を示した。

3.2 伝導率スペクトルとスケールリング特性

この系の典型的な伝導率スペクトルを図 2 に示す。伝導率スペクトルは、低周波側に現れる結晶粒界に起因する分散領域を除外すると、粒内直流伝導率に相当する平坦部と高周波側の分散領域から構成される。

Fig. 1. Arrhenius plots of the dc conductivity for quenched $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$.
 ● $x=0.1$, △ $x=0.2$, × $x=0.3$, + $x=0.4$, ◆ $x=0.5$, ○ $x=0.6$, ◇ $x=0.7$, ▲ $x=0.8$, ■ $x=0.9$, □ $x=1.0$.

Fig. 2. Conductivity spectra of quenched $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$.
 ◆ -80°C , ▲ -60°C , △ -30°C , + 0°C , ○ 26°C , □ 64°C .

本論文では、粒内からの電気的応答についてのみ議論する。電子ホッピング伝導体の伝導率スペクトルに分散が現れることは、他のフェライトにおいて既に報告されている^{10),15)}。伝導率の分散が $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の広い組成範囲で観察されることは、他のフェライトと同様に、この系でもホッピングにより伝導が起こることを示している。

Almond ら¹⁾の研究によれば、伝導率は(1)式のような普遍的な周波数依存性 $\sigma'(f)$ を示す。

$$\sigma'(f) = \sigma_{\text{dc}} \left[1 + \left(\frac{f}{f_p} \right)^\alpha \right] \quad (1)$$

ここで、 σ_{dc} は直流伝導率、 α はべき乗則指数である。クロスオーバー周波数 f_p は、低周波平坦領域から高周波分散領域へ移行する周波数に相当し、次式で定義される。

Fig. 3. Activation energies (E) of the dc conductivity ● and crossover frequency □ for quenched $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$.

Fig. 4. Conductivity master curve of quenched $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$. ◆ -80°C , ▲ -60°C , △ -30°C , + 0°C , ○ 26°C , □ 64°C .

$$\sigma'(f_p) = 2\sigma_{\text{dc}} \quad (2)$$

また、 f_p は $\Gamma \approx 2\pi f_p$ によって、ホッピング周波数 Γ と関係付けられる。図3に示すように、 f_p と σ_{dc} の活性化エネルギーは、すべての組成においてはほぼ一致した。したがって、測定温度範囲内で、本系の σ_{dc} の活性化エネルギーにはキャリア生成のエネルギーは含まれないと結論できる。また、図2の伝導率スペクトルを、両軸を $\sigma_{\text{dc}} T$ でスケールリングすることにより、図4に示すような1本のマスターカーブで記述できた。この結果は、本系の伝導機構が温度によって変化しないことを示唆すると考えられる。

3.3 キャリヤーの移動度と濃度

キャリアの移動度 μ は、(3)式の Nernst-Einstein の関係により記述される。

$$\mu = \frac{Ze}{kT} D = \frac{Ze}{kT} \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (3)$$

ここで、 Ze はキャリアの電荷、 D は拡散係数、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 γ は幾何学的因子、 λ は平均ホッピング距離である。伝導率スペクトルより求めたクロスオーバー周波数 f_p を用いて、(3)式から移動度を算出した。MgFe₂O₄の電気伝導は、八面体サイトを占める Fe イオン間の電子のホッピングによるので、移動度の算出に当たり、キャリアの平均ホッピング距離 λ は、格子パラメーターから求めた八面体サイト間の距離とした。また、幾何学的因子 γ は 1/6 とした。

図 5 に移動度の Arrhenius プロットを示す。プロットはどの組成においても直線的であった。移動度は温度上昇に伴ない高くなったが、その絶対値はかなり低いことが分かる。このように移動度が低いことは、本系の電気伝導がホッピングによるものであることを更に裏付ける。Fe 含有量の増加に伴ない、移動度は数けたに及ぶ上昇を示した。また、移動度の活性化エネルギーは f_p の活性化エネルギーに等しく、図 3 に示したように、Fe 含有量の増加とともに著しく低下した。バナジウムイオン間での電子のホッピングにより伝導が生じる V₂O₅ 含有ガラスにおいて、バナジウム平均イオン間距離が短くなるのに伴ない、伝導率の活性化エネルギーが低下することが報告されている^{16),17)}。本系において観察された、Fe 含有量の増加に伴ない活性化エネルギーの低下は、八面体サイト中における Fe-Fe 平均イオン間距離が短くなることに関連していると考えられる。

キャリアー濃度 n は、キャリアーが 1 種類である伝導体において成立する(4)式を用いて算出した。

$$\sigma_{dc} = Ze \cdot n \cdot \mu \quad (4)$$

その結果、すべての組成において、測定温度範囲内でキャリアー濃度に温度依存性はみられないことを確認した。また、Fe 含有量の増加に伴ない、キャリアー濃度は $(2.1 \pm 0.4) \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ から $(5.0 \pm 0.7) \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ まで増加した。このキャリアー濃度の変化と伝導率の著しい組成依存性(図 1)を比較

Fig. 5. Arrhenius plots of the mobility for quenched Mg(Fe_xAl_{1-x})₂O₄.
◆ $x=0.1$, ○ $x=0.2$, ■ $x=0.3$, + $x=0.4$, ● $x=0.5$, * $x=0.6$,
× $x=0.7$, ▲ $x=0.8$, □ $x=0.9$, ◇ $x=1.0$.

すると、この系の伝導率は移動度、そして移動の活性化エネルギーに支配されることが分かる。

(1)式のべき乗則指数 α は、キャリアー間のクーロン相互作用の強さを表すパラメーターであり、キャリアー濃度の増加に伴い、 α が大きくなると予想される。そこで、(1)式に伝導率スペクトルをフィッティングさせることにより α を見積もったところ、Fe 含有量の増加に伴ない、 α は 0.47 から 0.66 へ変化した。

3.4 冷却方法の電気的特性に及ぼす影響

図 6 (a)に示すように、徐冷試料の伝導率は急冷試料よりも低いことが分かる。また、Arrhenius プロットから見積もった

Fig. 6. Arrhenius plots of the dc conductivity (a) and mobility (b) for Mg(Fe_xAl_{1-x})₂O₄. Slowly cooled sample: ○ $x=0.5$, △ $x=0.9$. Quenched sample: ● $x=0.5$, ▲ $x=0.9$.

徐冷試料の伝導率の活性化エネルギーは、組成 $x = 0.5$ で $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $x = 0.9$ で $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、それらは移動度 (図 6(b)) の活性化エネルギーとはほぼ一致したが、図 3 と比較すれば明らかなように、同組成の急冷試料の活性化エネルギーよりも高かった。一方、(4) 式からキャリア濃度を求めたところ、徐冷試料のキャリア濃度は急冷試料の 70% 程度であり、この差からは冷却方法による伝導率の大きな違いは説明できない。なお、急冷試料のキャリア濃度が高いのは、焼結温度において還元されて生じた Fe^{2+} イオンが室温まで凍結されるためであると考えられる。

上記の結果から、冷却方法の影響が移動の活性化エネルギーに最も強く現れていることが分かる。この理由は明確ではないが、スピネル構造中の陽イオン分布に関連していると考えられる。すなわち、比較的低い温度では、 Fe^{3+} や Fe^{2+} は Al^{3+} に比べて、四面体サイトを優先的に占有することが知られている¹³⁾。しかし、温度が高くなると、無秩序な陽イオン分布をとるようになる。急冷によってこのような無秩序な構造が室温まで凍結されると、徐冷試料に比べて八面体サイト中の Fe イオン濃度が増加し、更に、それら Fe イオン間の平均距離が短くなって、活性化エネルギーが低下し、移動度が上昇すると推測される。

4. 結 論

$\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) 単相スピネル固溶体の伝導率スペクトルには、高周波領域で分散が現れた。そのべき乗則解析から抽出したクロスオーバー周波数と粒内直流伝導率は、ほぼ等しい活性化エネルギーを示した。このことから、測定温度範囲において、本系の伝導率の活性化エネルギーには、キャリア生成のエネルギーが含まれないことが明らかになった。クロスオーバー周波数から見積もられた低い移動度とその温度依存性、伝導率スペクトルにおける分散の存在は、本系の電気伝導がホッピングによるものであることを裏付ける。また、伝

導率の組成及び冷却速度依存性から、移動の活性化エネルギーが伝導を支配すると考えられる。

文 献

- 1) Almond, D. P., Hunter, C. C. and West, A. R., *J. Mater. Sci.*, **19**, 3236–48 (1984).
- 2) Funke, K., Roling, B. and Lange, M., *Solid State Ionics*, **105**, 195–208 (1998).
- 3) Hairetdinov, E. F., Uvarov, N. F., Patel, H. K. and Martin, S. W., *Phys. Rev. B*, **50**, 13259–66 (1994).
- 4) Martin, S. W. and Angell, C. A., *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 185–207 (1986).
- 5) Ngai, K. L., Mundy, J. N., Jain, H., Kanert, O. and Balzer-Jollenbeck, G., *Phys. Rev. B*, **39**, 6169–79 (1989).
- 6) Jain, H. and Krishnaswami, S., *Solid State Ionics*, **105**, 129–37 (1998).
- 7) Roling, B., Happe, A., Funke, K. and Ingram, M. D., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2160–63 (1997).
- 8) Sidebottom, D. L., Green, P. F. and Brow, R. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 151–60 (1995).
- 9) Leon, C., Lucia, M. L., Santamaria, J., Paris, M. A., Sanz, J. and Varez, A., *Phys. Rev. B*, **54**, 184–89 (1996).
- 10) Arakawa, S., Sano, J. and Hayashi, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2705–08 (2000).
- 11) Moriwake, H., Hata, T., Takahashi, M. and Shimono, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 850–52 (1999).
- 12) Pan, Q., Koumoto, K. and Yanagida, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **95**, 1079–83 (1987) [in Japanese].
- 13) Yao, T. and Jinno, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **96**, 1192–99 (1988) [in Japanese].
- 14) Yao, T., Maki, J. and Jinno, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **99**, 639–41 (1991) [in Japanese].
- 15) Botrous El Badramany, N. M., Mina, E. F., Merchant, H. D., Arafa, S. and Poplawsky, R. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 113–16 (1979).
- 16) Mori, H., Igarashi, I. and Sakata, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1351–57 (1993).
- 17) Mori, H., Matsuno, H. and Sakata, H., *J. Non-Cryst. Solids*, **276**, 78–94 (2000).