

21
10

リチウム系酸化物の新しい電子伝導機構を利用した
固溶体電極への応用

(課題番号 08650812)

平成8年度～平成9年度科学研究費補助金(基盤研究C) 研究報告成果書

平成10年3月

研究代表者 井 口 栄 資

(横浜国立大学工学部教授)

横浜国立大学附属図書館



10615198

は し が き

研 究 組 織

研究代表者：井口栄資 (横浜国立大学工学部教授)

研究分担者：青木瞭 (横浜国立大学工学部助手)

研 究 経 費

平成8年度	2,000 千円
平成9年度	300 千円
計	2,300 千円

研 究 発 表

(1) 学会誌等

井口栄資、中村哲一、青木瞭

「Electrical Transport Properties in LiMn_2O_4 」

Philosophical Magazine B ; 印刷中

(2) 口頭発表

中村哲一、井口栄資、青木瞭

「 LiMn_2O_4 の電気伝導特性」

日本物理学会第52回年会 平成9年3月31日

目 次

概 要	1
1. 研究目的	3
2. 実験方法	14
3. 実験結果	22
4. 考 察	35
5. 結 論	53
6. 参考文献	57

概 要

本報告書は平成8及び9年度科学研究費補助金(基盤研究C)で行われた研究の成果で現在印刷中の Philosophical Magazine B に発表される論文 (“Electrical transport properties in LiMn_2O_4 ” by E.Iguchi, N.Nakamura and A.Aoki) を基本として、さらに詳細な説明を加えてまとめたものである。

基本的にはスピネル構造をとる LiMn_2O_4 のバルク(結晶粒内)電子伝導度を複素平面インピーダンス解析法を用いて求め、4-端子法で求められた直流電子伝導度と比較した。また、 LiMn_2O_4 の電子伝導機構の解明には不可欠な誘電特性の測定を同時に行った。化学定量分析によると、作成された試料は酸素過剰(あるいは陽イオン欠損)状態にある。電子伝導は 310 K 以上の高温熱活性化過程と 250 K 以下の低温熱活性化過程に分かれており、高温熱活性化過程の活性化エネルギーの値が低温熱活性化過程のそれより大きく、通常の絶縁体理論の常識から著しく逸脱した非常に興味ある挙動を示している。310 K 以上の温度領域では明確な誘電緩和過程が確認でき、この過程に必要な活性化エネルギーの値は高温熱活性化電子伝導過程に必要なエネルギーとほぼ等しい。250 K 以下の低温領域では誘電緩和過程が同様に起こっているが、その活性化エネルギーの値を求めるには、本研究で使用した交番電場の最低周波数(100 Hz)以下の周波数が必要で、実験的に求めることは出来なかった。

このような電子伝導の発現機構は高スピン状態の Mn^{3+} の e_g -電子が small polaron を形成し、この polaron のホッピング過程が電子伝導を与えていることを本研究は明らかにしている。電子伝導に於ける高温熱活性化過程から低温熱活性化過程への転移は高スピン状態の Mn^{3+} がスピネル構造の八面体位置につくり出す協同 Jahn-Teller 効果が $Fd3m$ -母相中に $I4_1/amd$ -相を出現させ、この構造相転移が電子伝導転移に直接起因していると考えられる。低温領域での $Fd3m$ -相と $I4_1/amd$ -相の二相混合の状態が低温熱活性化過程に高温熱活性化過程より大きい値の活性化エネルギーを与えていると結論された。

なお本報告書に用いた図は各章毎に章末にまとめてある。

1. 研 究 目 的

Li-系遷移金属酸化物は再充電可能な電池用電極材料として非常に注目を浴びている。その理由はこれらの酸化物が高電圧に耐え、しかも再充電機能に極めて優れているからである。事実、本研究の対象である基本的にはスピネル構造をとる LiMn_2O_4 は既に携帯電話用電池として実用化に成功し広く汎用されている。 LiMn_2O_4 が特に実用化が急がれたのは低生産コストで経済性に優れているばかりではなく、この酸化物の生産過程の二次産物及び酸化物自体に含まれる有害成分が他の Li-系遷移金属酸化物と比較すると著しく少なく地球環境にとってもより好ましいデバイス材料である為である。従って、過去 10 年間実用化を目的とした非常に広範囲の研究が行われてきている [1-4]。

しかし、実用化が先行する材料開発はややもすれば基礎的研究がなおざりになるか、或いは基礎的研究を行う時間的余裕がない場合が多く、 LiMn_2O_4 も残念ながらその例外ではなかった。事実、 LiMn_2O_4 について言うならば、先ずその化学量論的立場から成分比を正しく把握・制御した酸化物の作成方法が必ずしも確立されているわけではなく、また電子伝導機構が必ずしも完全に解明されているわけでもない。これだけ汎用されているデバイス材料において、その生産性及び品質管理にも影響を及ぼしかねないこのような基本的特性が不明である事実は非常に大きな驚きであると同時に、これらの問題点の早急な解決が急務である。事実、よく知られているように、化学量論的成分比が異なれば、それは電子伝導機構に確実に影響を及ぼし、その結果電池の電極材料としての機能にも変化を与える。またこの問題は前に述べたように生産された電極の品質管理にも大きな問題を残

すことになる。従って、この様に実用化に成功し汎用されている物質こそ、基礎的研究が重要になり、特に LiMn_2O_4 のように電子伝導機能を利用するデバイスではその電子輸送特性を明確にしておく事は単に学術的立場からのみでなく、工業的にも必要不可欠な研究課題である。 LiMn_2O_4 と同様に Co を Li で置換した LiCoO_4 等も電池用電極材料として有望視されており、その開発が急がれている。我々は既に $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ の電子輸送特性を解明しており [5]、本研究はこの $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ 研究の延長上にあり、 LiCoO_4 の電子伝導機構を解明する事を第一の目的としている。

何れの温度に於いても、 LiMn_2O_4 の結晶構造は図-1 で示されたように立方晶系の $F3dm$ -空間群に属しており、いわゆる複合スピネル構造をとる。スピネル構造は立方最密配置をとる陰イオン (LiMn_2O_4 の場合は O^{2-} -イオンであり、図-1 中の最も大きな球) が構成する図-1 の点線で示された四面体の中心位置 (A-位置 ; 四配位-格子点) に Li-イオンと Mn-イオンの全陽イオンうちの $1/8$ が、そして同じく点線で示された八面体の中心位置 (B-位置 ; 八配位-格子点) に陽イオンの $1/2$ が占めている。 Mn-イオンはダイヤモンド構造配置をしている。図-1 からわかるように、スピネル構造はかなり複雑な構造である為、更に理解を促すために、図-1 では c-軸方向の各層、即ち $z = 0$ から $7/8$ まで $1/8$ 毎の各層の四配位-格子点を占有している Li-イオンと八配位-格子点を占めている Mn-イオンと O^{2-} -イオンの相対的関係が示されている。これをより正確に結晶幾何学的表現をすると、Li-イオンは四面体 $8a$ -格子点を占め、Mn-イオンは八面体 $16d$ -格子点にあり、酸素イオンは $32e$ -

格子点に存在する [6]。もし LiMn_2O_4 が完全な化学量論状態にあるならば、この結晶中の Mn-イオンの平均電荷は +3.5 であり、従って $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ と $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ イオンは等量に八面体 $16d$ -格子点を全く規則性を持たずに占有しているはずである。但し、この推測はあくまでも化学量論状態の LiMn_2O_4 を前提にしている。従って化学量論状態の LiMn_2O_4 は定量的には $(\text{Li}^+)_{8a}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]_{16d}(\text{O}^{2-})_{32e}$ と表現できる。

粉末 x-線回折および DSC(Differential Scanning Calorimeter) の実験結果によると LiMn_2O_4 は温度 280 K 近傍で $F3dm$ 立方晶-空間群から $I4_1/amd$ 正方晶-空間群 (軸比 ; $c/a = 1.011$) へ構造相転移を起こすが、この転移は高スピン状態の $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ イオンの協同 Jahn-Teller 効果に起因するのではないかと推測されている [7]。この構造相転移は高温の $F3dm$ 立方晶から温度冷却に伴い $I4_1/amd$ 正方晶が誘起され、 $I4_1/amd$ 正方晶の体積占有率が 65 % に至るとこの正方晶の増加は飽和を来たし、これ以下の低温にしても $I4_1/amd$ 正方晶の体積占有率は増加しない。この状態に至ると、この相転移も終了する。熱膨張曲線、磁気帯磁率曲線及び ^7Li -NMR 線のシフトに於いてもこの構造相転移に基づく異常性が明確に確認されている [7-9]。この構造相転移温度、 T_t 、に関しては必ずしも再現性のある値が報告されているわけではなく、 $T_t = 280$ K とする報告 [7] とごく最近の $T_t = 245 \pm 1$ K とする報告がある [9]。この構造相転移温度は室温に極めて近いが故に、室温近傍で実用化に供されているデバイス材料にとっては深刻な問題である。何故なら、構造相転移により電子特性が変化するためであり、しいては電池としての機能そのものに

変化を与えるおそれがある。

さらに何故このような大きな差が構造相転移温度に生ずるかという問題が残り、その
解明が要求される。Sugiyama 等 [9] は酸素欠損状態の $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ を作成し、 T_t と δ の関係
を調べた、この二つの物理量の間には確実な相関関係が示された。酸素欠損状態では当然
 $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}] > 1$ である。Wojtowicz は Mn^{3+} イオン量、即ち、 $[\text{Mn}^{3+}]$ の増加に伴い協
同 Jahn-Teller 効果に起因する構造相転移が促進されることを理論的に示しており [10]、
この意味では Sugiyama 等の T_t と化学量論状態からのずれを表す δ の相関関係は矛盾無く
説明可能のように見える。しかし、Wojtowicz の理論が LiMn_2O_4 に於いても有効に成立
しうるか否かについては、慎重な検討が必要な研究課題でもある。この課題に対して正
しい解答を得るには、成分比に関して精度の高い定量化学分析が必要であり、その結果に
よって $[\text{Mn}^{3+}]$ と T_t の相関関係が存在するか否かを確認出来るし、更にこの相関関係を定
量化出来る可能性も含んでいる。残念ながら、現在までの研究は、作成された試料の組成
成分比に細心で十分な注意が払われていなかったのも事実である。

これまでの研究によると、 LiMn_2O_4 は small polaron が主な伝導担体である半導体で
あると推測されている [11,12]。何故なら高スピン状態の Mn^{3+} 中の e_g -電子は局所的な格
子緩和状態に捕獲されており、その結果、これらの e_g -電子が移動するには活性化エネル
ギーが必要である、即ち移動度 (mobility) に活性化エネルギーが含まれると考えられてい

るからである。もし、この推測が正しいならば、伝導担体である e_g -電子は広い伝導バンドの中をほぼ自由に運動する伝導電子とは著しく異なった挙動を示すはずである。局所的な格子緩和状態に捕獲されている電子又は正孔は polaron と呼ばれ、polaron の伝導は極めて狭いバンド (narrow band) を経由した運動を余儀なくされる。そして極めて狭いが故に自由に運動できず、電子又は正孔を捕獲できる位置 (局在位置) 間を跳ねながら移動してその結果電荷を運び、それに伴い格子に電子伝導性を与える。この運動がホッピングである [13,14]。即ち polaron のホッピングが電子伝導を与える。もしこのような運動が LiMn_2O_4 中の主な伝導機構であれば、 LiMn_2O_4 の電子輸送特性は独特の動力学を示すはずである。従って、その電子伝導の特異性を実験的に把握できれば、その実験は LiMn_2O_4 の伝導機構の本質を直接示した事になり、“推測” から一気に “断定” へと結論を進めることが出来る。

しかし種々の polaron があり、そのなかでも LiMn_2O_4 の場合は small polaron と考えられている [11,12]。さらに small polaron にも断熱 (adiabatic) と非断熱 (nonadiabatic) の二種類があり、理論上はそれらの動力的挙動は著しく異なるが、最も簡単な例としては電子伝導度の温度依存性の違いがあげられる [13,14]。断熱 small polaron の場合の電子伝導度、 σ 、と温度、 T 、の関係は $\sigma \cdot T \propto \exp(-E/k_B T)$ であり、非断熱 small polaron の場合は $\sigma \cdot T^{3/2} \propto \exp(-E/k_B T)$ である [15-17]。ここで、 k_B は Boltzmann 定数であり、 E は電子移動度 (electron mobility) に含まれる活性化エネルギーであり、polaron のホッピング・エネルギー (W_H) がその主な因子である。Sugiyama 等 [9] は非断熱 small polaron モデルに従っ

て電子伝導度の温度依存性の説明を試みているが、 LiMn_2O_4 の場合も含めて、非断熱 small polaron モデルで説明できる電子伝導度の温度依存性は断熱 small polaron モデルで実験値をプロットしても、実に見事にアレニウス・プロットに乗る。逆もまた真である。この意味するところは電子伝導度の温度依存性の測定結果では電子伝導機構の本質的の解明は不可能であるという事実である。即ち、電子伝導度の温度依存性の違いは、表面上に現れる現象があまりにも単純であり、この結果だけでは polaron の本質を解明できない。この問題の解決も LiMn_2O_4 の電子輸送特性を明らかにする為には不可欠な要因である。何故なら電池の電極として使用されるべき材料はその電子伝導機構の完全なる解明が必要な為である。

単結晶の電子伝導度はバルク (結晶粒内) 伝導度そのものである。しかし、特殊な例を除いて、酸化物は単結晶作成に困難が伴い、 LiMn_2O_4 も含めて一般に焼結体が使われている。従来の 4-端子直流測定法あるいは van der Pauw 法では焼結体の電子伝導度を測定しても粒界抵抗を除外出来ないから、決してバルク伝導度を単独で取り出すことは不可能である。これは電子伝導度の温度依存性の実験から電子伝導機構を論ずる以前の問題である。この問題も本研究が解決しなければならない課題である。この問題を解決するには前述のように LiMn_2O_4 の単結晶を作成すればよい。しかし、融点直下の 950°C 近傍で LiMn_2O_4 の分解が起こり、単結晶を成長させることは困難である [18]。このような理由で単結晶の作成が絶望的であるが故に LiMn_2O_4 -系の電気伝導現象を高精度にそして詳細に調べようとする意欲が著しく殺がれ、その結果 LiMn_2O_4 -系の電子輸送特性の研究の遅れ

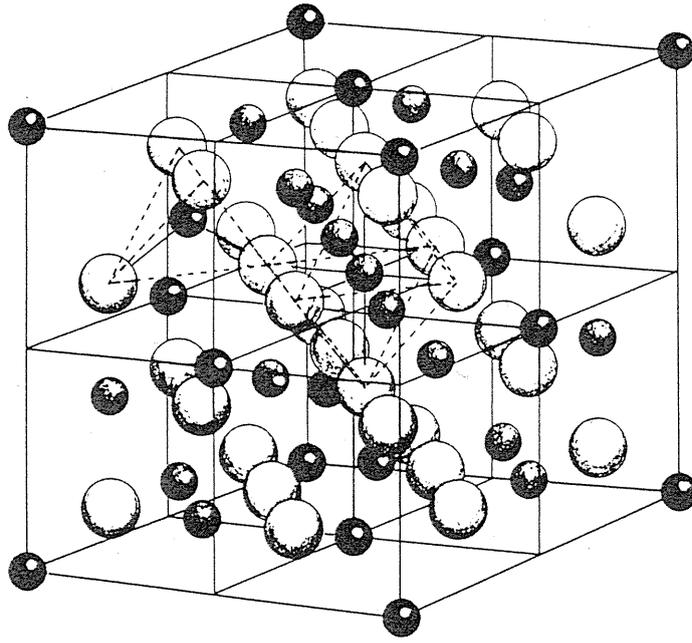
をもたらした可能性もある。

しかし、金属酸化物の場合、たとえ焼結体のような多結晶体を用いてもバルク伝導度を単独に測定出来る可能性を含んでいる。例えば過去の文献が示唆するように small polaron のホッピング過程がバルクの電子伝導を与えるならば [11,12]、次のような理由で誘電特性に共鳴吸収が現れる可能性が非常に高い [5,19-32]。電子又は正孔が捕獲位置で局在して polaron 状態になるのは、電子と周囲のフォノン間に強い相互作用が働き (電子-フォノン相互作用)、その結果電子又は正孔の周囲のイオンはこれらの電子又は正孔が安定するように変位する。従って微小局所格子歪み場が形成され格子系のエネルギーは増加して不安定になる。しかし、この局所格子歪み場は局在した電子又は正孔のポテンシャル・エネルギーを下げ、このエネルギーの低下量が格子系のエネルギーの増加量を上回った場合、これらの電子又は正孔は結晶中に安定して存在出来る [33-36]。即ち電子又は正孔は局在位置で強い電子-フォノン相互作用がつくり出したポテンシャルの穴の中に安定して存在する。この状態が polaron である。LiMn₂O₄-系の場合、電子-フォノン相互作用にくわえて協同 Jahn-Teller 効果が働き更に polaron を安定化させている [10]。即ちポテンシャルの穴が更に深くなる。前述の “*e_g*-電子が局所的な格子緩和状態に捕獲され” とはこの様なより安定した polaron 状態を指している。このような状態に外部から交番電場が印加されると、電子又は正孔はポテンシャルの穴から飛び出して次の局在位置へジャンプする (ホッピング過程)。電子又は正孔が抜けたポテンシャルの穴は消失し、周

囲のイオンはそれぞれの本来の位置に戻る。何故なら、これらのイオンの変位を誘起していた電子-フォノン相互作用の一方の担い手である電子又は正孔が既に存在しないからである。しかし次の局在位置へホッピングした電子又は正孔はそこで再び周囲のイオンと電子-フォノン相互作用を持ち、さらに協同 Jahn-Teller 効果が重畳し、新たなポテンシャルの穴を作り、その中で安定化する。この素過程の繰り返しは電荷を持つ polaron が格子中を移動することになるから、格子に電子伝導性を与える。そしてこの素過程の繰り返しは電荷を持つイオンの不安定状態から安定状態になるための変位を伴う。即ち緩和過程を伴う。そして、その変位に伴う平均時間が緩和時間である。この緩和過程は電荷(イオン)の変位を伴うから、双極子モーメントを誘起するので誘電緩和現象が生ずる。

酸化物の場合、結晶粒内及び粒界でこの様な誘電緩和を与えるイオン及び電子の動力学的素過程を含んでいる可能性が高い。この様な特性を利用したのが複素平面インピーダンス解析法 (complex-plane impedance analysis) であり、後述するように、この解析法を用いるとバルク伝導度を結晶粒界中の電子伝導等から区別して独立して測定が出来る [26,37-40]。また誘電緩和に必要なエネルギーは前述の説明でも理解できるように、polaron のホッピングに必要な活性化エネルギーに対応する。従って複素平面インピーダンス解析法と誘電特性測定を併用すれば、 LiMn_2O_4 -系の電子伝導機構の本質に直接解明できる可能性が非常に高い。

以上の観点から、本研究ではこれらの実験手法に4-端子直流測定法を加えて、 LiMn_2O_4 -系の電子伝導機構を解明し、電極機能の向上に関する知見を得る事を目的とする。またこれらの研究は試料のより正確な組成成分分析を伴った化学量論的立場からの検討も必要である。



層の順序

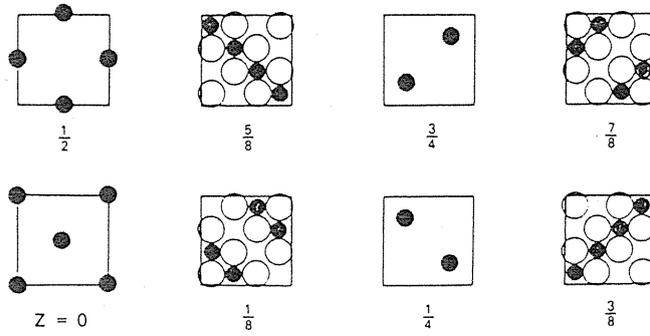
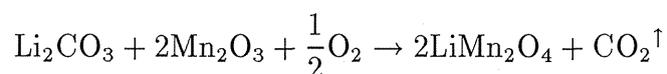


図-1 スピネル構造

2. 実 験 方 法

LiMn₂O₄の焼結体多結晶試料は一般的固相反応法で作成された。先ずLi₂CO₃とMn₂O₃の高純度粉末(5N)を原子比が1:2でよくメノウ乳鉢中でメタノールを用いて湿式混合を行った。なお、混合作業は空気中の塵を避けるためにクリーンボックス中で行った。混合時間は約30分である。

湿式混合した粉末を白金ボートに入れ、空気中で760°C、24時間仮焼する。この仮焼過程では次のような化学反応が期待出来る。



この過程は生成物の化学組成、結晶構造、粒度、凝集状態等を決定する重要な意味を持つ。この仮焼過程で起こる焼結や粒成長によって生成粒子の成形性と焼結性が著しく変化する。成形体を焼結させる場合、そのメカニズム上どうしても原料粉末の粒子径よりも大きな組織ができあがるので原料粉末は細かい方がよい。また粒子径が小さいほど低い温度で焼結できる。しかし、逆に粒子径が小さいと表面積の効果が大きくなるので、表面吸着物質や静電エネルギーの影響でより凝集しやすくなってしまう。従って、焼結のためには粒子径を小さく、成形のためには粒子径を大きくすることが必要となり、これらの互いに相矛盾する条件を満足する最適仮焼条件を設定しなければならない。試行錯誤の結果、760°C、24時間仮焼が最適条件であることがわかった。

この様に仮焼された粉末をメノウ乳鉢内で乾式粉碎し、ナイロンメッシュ(#200)を通

すことにより、粉末を均一化した。この粉末の微細化の過程は成形体の焼結性を左右する意味で重要である。この様に微細化した粉末をダイスを用いて、10 ton 圧縮試験機を用いて半径 8 mm 厚さ約 1.5 mm のペレットに成形する。加圧条件は 1200 (kgf/cm²) で 3 分間保持した。

この後本焼成を行い、これらのペレットを焼結する。焼結とは粉末成形体を常圧下で高温 (勿論融点以下) に加熱して粒子間に結合を形成させることであり、粒子間に存在する気孔をとり除き、試料を理論密度により近づけることが目標である。焼結の駆動力は粒子の表面エネルギーであるので、粉末が微細になるほど焼結速度が増す。粉末が微細であれば緻密化に必要な物質移動距離も短くなり緻密化速度が増す。しかし一方、粉末を成形する際には粒径は大きいほうがよい。また、焼結後の冷却速度によっては、粒界層の成長に影響を与えることにもなる。以上の点と仮焼条件を考慮して、本焼成条件を決めた。ペレットは最終過程として空気中で 760°C、24 時間加熱した。このように焼結したペレットを高級微粉カーボランダム (メッシュ#1000) で研磨し、サイズが約 5 × 5 × 1 mm³ の測定用試料を作成する。

本焼成後、粉末 X-線装置 (JEOL JDX-3530) で Cu K α X-線を用いて得られた粉末回析の結果は作成された試料は格子定数が $a = 8.247 \text{ \AA}$ 立方晶系スピネル構造の単相であることを示している。この格子定数は現在までに報告されている値とよく一致する [18,41]。

回折パターンは JCPDS の結果 (Code 番号 No.38-0782) と非常によく対応している。図-2 に本研究で作成された試料の回折パターンを示した。同図にはスピネル構造の各結晶面のミラー指数が示されている。

作成された試料内の Mn^{3+} イオン量、 $[\text{Mn}^{3+}]$ 、は前節でも記述したように物理的特性に重要な影響を与えるので、可能な限り正確な定量分析が必要である。湿式分析の結果、以下のイオン比を得た。 $[\text{Li}] : [\text{Mn}] : [\text{O}] = 0.986 : 2 : 4.24$ 。特に酸素量の決定はヨウ素点滴法 (iodometric titration) で行い、細心の注意を払った。その結果酸素量の実験誤差は $\pm 3\%$ 以内であるなお定量分析は Nissan ARC Co.Ltd に依頼して行われた。イオン半径 [42] を考慮すると酸素イオン (イオン半径 1.40 \AA) はスピネル構造中の格子間位置 (interstitial site) を占有するには大きすぎて困難である。従って、本研究で作成した試料の定量分析が示す化学量論状態のからのずれは陽イオン欠損を示していると結論しても極めて妥当と考えられる。この推測に立脚すると、本研究で作成した試料の公表化学式は $\text{Li}_{0.95}^+ \text{Mn}_{0.51}^{3+} \text{Mn}_{1.38}^{4+} \text{O}_4^-$ であり、その結果 $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}] = 0.37$ である。本研究のように本研究と同様な固相反応で作成した試料は一般に酸素過剰であることが今までの文献で報告されている。この事実を本研究で得られた分析結果を検討する際考慮する必要がある。マイクロアナライザーで測定された試料の平均粒径は $\sim 1 \mu$ であり、試料の密度は X-線回折から得られた格子定数から計算された理論値の約 80% である。

キャパシタンスとインピーダンスは 4-端子対法 (4-terminal pair ac impedance measurement method) を用いて、HP 4284A 及び HP 4275A LCR メーターにより測定した。二台の LCR メーターを使用した理由は本研究の試料が 100 Hz から 10 MHz の広範囲の周波数の交番電場を必要としたからである。このような交流特性の測定の場合、試料と電極の間に極めて薄い反応層が出来る。この反応層は非常に薄いにもかかわらず、交流特性及び誘電特性に与える影響は非常に大きい。従って、どのような電極を使用するかが非常に重要な問題となる。これは誘電特性の研究に共通した問題である。反応層を作らない電極があれば理想である。本研究の場合、7 : 3 比の In-Ga 合金を試料正面に擦り付けて (rubbing technique) 電極とした。この電極の信頼性を確認するために蒸着金を電極として用いて、測定結果の再現性の確認を試みた。その結果使用された周波数領域では、この二種類の電極は確実に再現性のある測定結果を与える事が確認された。次節で述べるが、本研究の試料は研究目的の章で期待したように誘電緩和が現れる。しかし、この誘電緩和の発現機構が試料内部の不均一性に起因する分極に基づく Maxwell-Wagner 型緩和でないことを確認する必要がある。この確認のために、試料厚さを 1.0 mm から 0.5 mm へ減少させ、各試料厚さで室温に於ける誘電率 (実数部分、 ϵ') の周波数依存性を調べたが、結果は試料厚さには殆ど依存せず、ほぼ一定であった。図-3 に試料厚さが 1.0 mm 及び 0.5 mm の時の室温に於ける誘電率の印加電場の周波数依存性を示したが、誘電率-周波数特性は試料厚さに依存しないことが理解できる。この結果から Maxwell-Wagner 型緩和の可能性を排除できた。測定されたキャパシタンス値とインピーダンス値からリード線

のキャパシタンス値とインピーダンス値を差し引き、これらの値を実験値として採用した。

Keithley 619 抵抗ブリッジ、Advantest TR 6871 デジタルマルチメーター及び Advantest TR 6161 直流電源・電流発生装置を用いて 4-端子法により直流伝導率を測定した。この測定に於いては、電極として蒸着金を用いた。オーミック接触を確認するために、10、1 及び $0.1 \mu\text{A}$ の三種類の直電流を直流伝導率を測定したが、電流依存性は確認できなかった。即ちオーミック接触が確認できた。

交流特性及び直流伝導率の測定は GP-IB コンピューター制御のもとで最高 335 K までの温度、 T 、の関数として測定した。温度測定には、4.2、77 及び 273 K の各温度であらかじめ校正された銅-コンスタンタン熱電対を用いた。

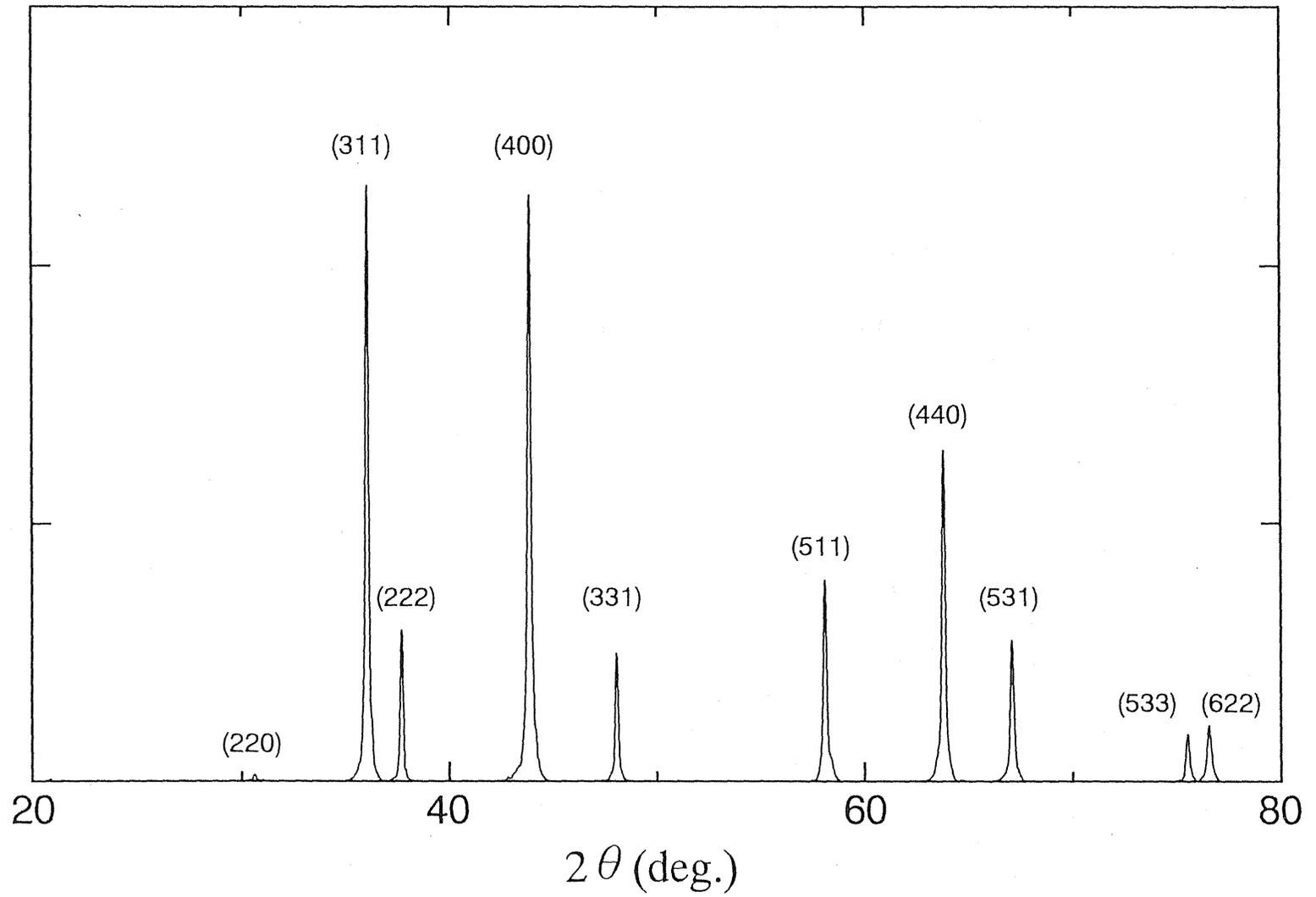


図-2 本研究で作成した LiMn_2O_4 試料の粉末 X-線回折パターン

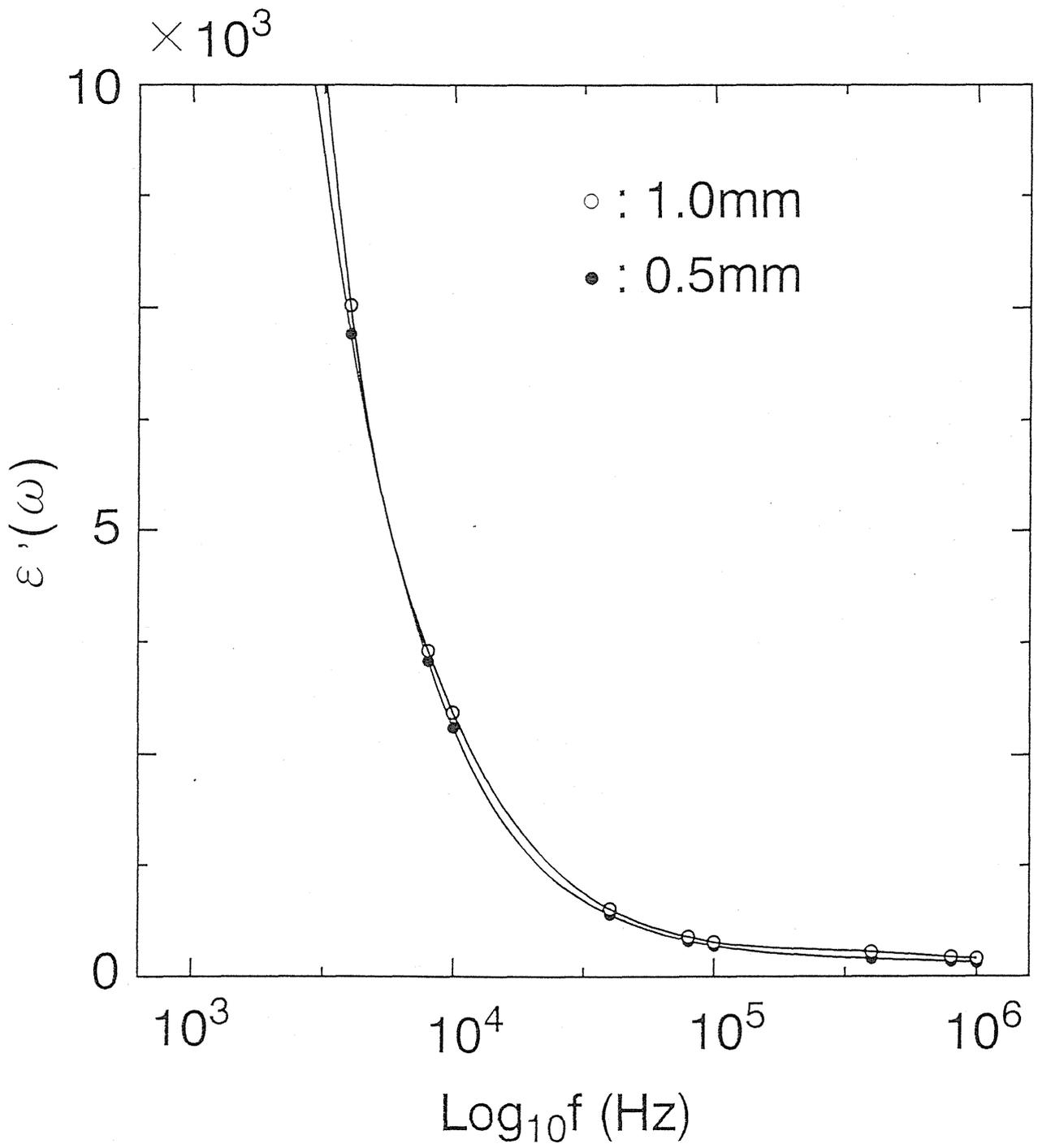


図-3 試料厚さを変え 1.0 mm と 0.5 mm の厚さの時の室温での
誘電率-周波数特性

3. 実 験 結 果

複素平面インピーダンス解析法の理論によれば、温度一定のもとで、各印加周波数のインピーダンスの実数部分の値 (Z') を横軸に、虚数部分の値 (Z'') を縦軸にプロットすると、これらのプロットは理論的には試料中で電子伝導を寄与する個々の電子回路に対応する特性を明確に分離できる [37-40]。図-4 に複素平面インピーダンス解析法の理論の原理を模式図的に示した。焼結多結晶試料の電子伝導は三つの異なった電荷輸送で構成されている。一つは本研究の測定を目的としているバルク伝導 (結晶粒内伝導、intra-grain conduction) であり、図-4 中の 3 の回路に相当し、二番目は結晶粒界を経由する伝導で図中の 2 の回路に対応し、そして結晶表面と電極の間に形成される反応層 (electrode-specimen interface) を経由する伝導であり、図中の 1 の回路である。これらの三つの伝導過程は図-4(B) に示されるように、それぞれ独立した $R-C$ 並列回路で構成されていると考えられる (ここで R は電気抵抗、 C はキャパシタンス、即ち電気容量を表す)。何故なら研究目的の章で述べたように、バルク内、粒界層及び表面-電極界面はそれぞれ固有の抵抗値、 R 、を持つと同時に、誘電緩和が含まれているのでそれに対応した固有のキャパシタンス、 C 、をやはりそれぞれ内蔵しているからである。これらの三個の並列回路が直列に繋がった状態が試料の電気回路を表現している。

各誘電緩和の相異なる特性緩和時間を持つので、インピーダンス・プロットを行うと、各温度で原理的には図-4(A) に示したように三個の擬半円が現れる。一般に最も高い周波数のインピーダンス・プロットが形成する円弧 (highest-frequency arc) は複素平面の座標

原点を起点としており、これはバルク伝導に対応している。中間領域の周波数のインピーダンス・プロットで構成される円弧 (intermediate-frequency arc) は粒界内の伝導に対応しており、低周波円弧 (lowest-frequency arc) は表面-電極界面中の伝導を表している。各伝導過程の電気抵抗値は各円弧が切るインピーダンス実数部分の長さで与えられる。即ちバルク内の抵抗値は高周波円弧は座標原点を起点としているので、横軸の高インピーダンス側の交点の値であり、図-4(A) では R_g で表示されている。結晶粒界内の電気抵抗値は中間周波数円弧の横軸の高インピーダンス側の交点の値、即ち図中の R_{gb} 、から高周波円弧の横軸の高インピーダンス側の交点の値、即ち R_g を差し引いた値であり、表面-電極界面の電気抵抗値は低周波数円弧の横軸の高インピーダンス側の交点の値から中間周波数円弧の横軸の高インピーダンス側の交点の値、即ち低周波数円弧の横軸の低インピーダンス側の交点の値を差し引いた値である。

従って中間周波数円弧の横軸の高インピーダンス側の交点の値 (R_{gb}) は結晶粒内と結晶粒界の抵抗値の和である。4-端子直流測定法で得られる抵抗値も結晶粒内および結晶粒界の抵抗値の和であるから、理論的には独立し測定された、この二つの抵抗値の値は一致するはずである。従って、これらの二種類の抵抗値の実験値によい一致が得られたならば、複素平面インピーダンス解析法の理論的妥当性を直接証明したことになる。もし、誘電緩和過程を含まない電子回路があれば、その回路は固有の電気抵抗のみを含み、キャパシタンスを含まないから、従ってインピーダンスは実数成分しか存在しないので、その

伝導過程は円弧は描かず、たんに横軸上にプロット値が乗るだけである。

図-5 に本研究で作成された試料の温度 $T = 255$ 、 295 及び 335 K で得られたインピーダンス・プロットの結果を示した。本研究で使用した 100 Hz \sim 10 MHz の周波数領域に於いては、 $T = 295$ 及び 335 K では高周波円弧と中間周波数円弧の二つの擬半円が明確に確認できる。温度の低下に伴い、中間周波数円弧の相対的大きさは高周波円弧に比較して縮小していき、 $T = 255$ K では高周波円弧のみとなり、これ以下の低温では中間周波数円弧の確認は不可能であった。この事実から結晶粒界抵抗の寄与は 225 K 以下では無視でき、4-端子直流測定法で得られる抵抗値にはほぼバルク内 (即ち結晶粒内) の抵抗値のみが寄与しているところが理論上は期待できる。何れの温度に於いても低周波数円弧が現れないのは、電極として採用した In-Ga 合金が理想的な電極であり、表面-電極界面即ち反応層が形成されなかったか、或いは本研究で可能であった最低周波数以下の周波数でもし使用可能であったなら低周波数円弧があらわれるかのいずれかである。いずれにしても、本研究で得られた実験データは表面-電極界面の影響が取り除かれており、その解析に於いては表面-電極界面の効果を考慮する必要は無く、ある意味では理想に近い状態を実験で観測できた可能性を含んでいる。

ここで三種類の電子伝導度を用いて $\sigma \cdot T - 1/T$ のアレニウス・プロットした結果を図-6 に示した。一つは複素平面インピーダンス解析法の高周波円弧の R_g から算出された

バルク (結晶粒内) 電子伝導度 (○) であり、二番目は中間周波数円弧の R_{gb} の値を用いて粒内及び粒界の抵抗値の和から計算された電子伝導度 (■)、そして 4-端子直流測定法より直接得られた電子伝導度 (◇) である。これらの三種類のプロットの結果を比較検討すると、4-端子直流電子伝導度と中間周波数円弧から求められた電子伝導度がほぼ一致していることが容易に理解できる。この事実は前述のように本研究に於ける複素平面インピーダンス解析法の LiMn_2O_4 に対する採用の妥当性を明確に示している。約 270 K 以下の温度では、バルク電子伝導度と 4-端子直流電子伝導度はほぼ一致し、電子伝導に対する粒界の負の寄与、即ち試料の伝導性を結晶粒界が阻害する効果は非常に小さくなる。即ち図-5 の複素平面インピーダンス解析法で得られた実験結果でも指摘したように、約 270 K 以下の低温領域では 4-端子直流電子伝導度はほぼバルク電子伝導度として取り扱っても極めて妥当であると結論できる。

図-6 の結果はもう一つの強調すべき特性を含んでいる。即ち、335 K 以下の温度では電子伝導に二つの熱活性化過程が含まれている。一つは 310 K 以上の高温熱活性化電子伝導過程であり、他の一つは 250 K 以下の低温熱活性化電子伝導過程である。しかも、図-6 の結果から明らかなように、250 K 以下の低温熱活性化過程の直線勾配の方が高温熱活性化過程の勾配よりも大きい。即ち、低温熱活性化過程の方がより大きな電子伝導に必要な活性化エネルギーを必要としている。これは、一般的な自然科学の常識から著しく逸脱しており、 LiMn_2O_4 の極めて異常な特性と言うべき性質である。250 K から 310 K の間で

は温度上昇に伴い伝導度が急激に増加するが、これは低温熱活性化過程から高温熱活性化過程への遷移を表していると思われる。

さらに LiMn_2O_4 の電子伝導の特筆すべき現象として、電子伝導度の温度依存性には 280 K 近傍で温度ヒステシスがあげられる。図-7 にバルク電子伝導度を用いた $\sigma \cdot T - 1/T$ のアレニウス・プロットを示したが、1 K/分の速度での加熱過程のバルク伝導率 (●) と冷却過程の結果 (○) は 280 K 近傍で約 10 K に渡る温度ヒステシスが明確に確認出来る。この温度ヒステシス挙動は以前に報告された DSC 測定の結果、そして DL 実験のデータとよく対応している [7]。

研究目的の章で述べたように、もし LiMn_2O_4 -系酸化物の主な伝導担体が polaron であるならば、種々な誘電特性に必ず緩和ピークが現れるはずである。バルク即ち結晶粒内に誘電緩和が内蔵されている事実は複素平面インピーダンス解析の結果ですでに明らかになっているが、誘電特性に現れる緩和過程は複素平面インピーダンス解析実験結果が提供できる物理的知見の他に、 LiMn_2O_4 -系酸化物の電子輸送特性にかんするさらに重要な情報を含んでいる可能性が非常に大きい。図-8 に 275 K から 4 K 毎の温度に於ける誘電正接 ($\tan \delta$) の周波数依存性を示した。図-9 には 243 K から 4 K 毎の温度での電子モジュラス (electric modulus) の虚数部分 (M'') の周波数依存性を示した。誘電正接及び電子モジュラスに関する定量的理論及び解説の説明は次章で記述する。ここで重要な点は、この二つのいずれの

誘電特性のいずれの温度に於いても、誘電緩和ピークが現れる点である。各温度でピークを与える周波数が共鳴周波数である。ここで誘電正接及び電子モジュラスの共鳴周波数をそれぞれ、 $f_{\tan\delta}$ 及び $f_{M''}$ とする。誘電正接では271 K以下の低温では、 $f_{\tan\delta}$ は本実験で測定可能な最低周波数の100 Hz以下であるので、誘電緩和ピークを本実験では確認出来ない。

誘電緩和の結果で特に注目すべき点は、図-8及び9から理解できるように、誘電緩和挙動が約300 Kを境に著しく変化する点である。即ち、300 K以下での4 K毎の共鳴周波数変化の大きさと比較すると、300 K以上では変化量は目立って小さい。この事実は、次の章で検討されるが、低温領域の誘電緩和に必要なエネルギーは高温領域に比較すると大きいことを示唆しており、図-6で示したバルク伝導率の結果とよく対応している。

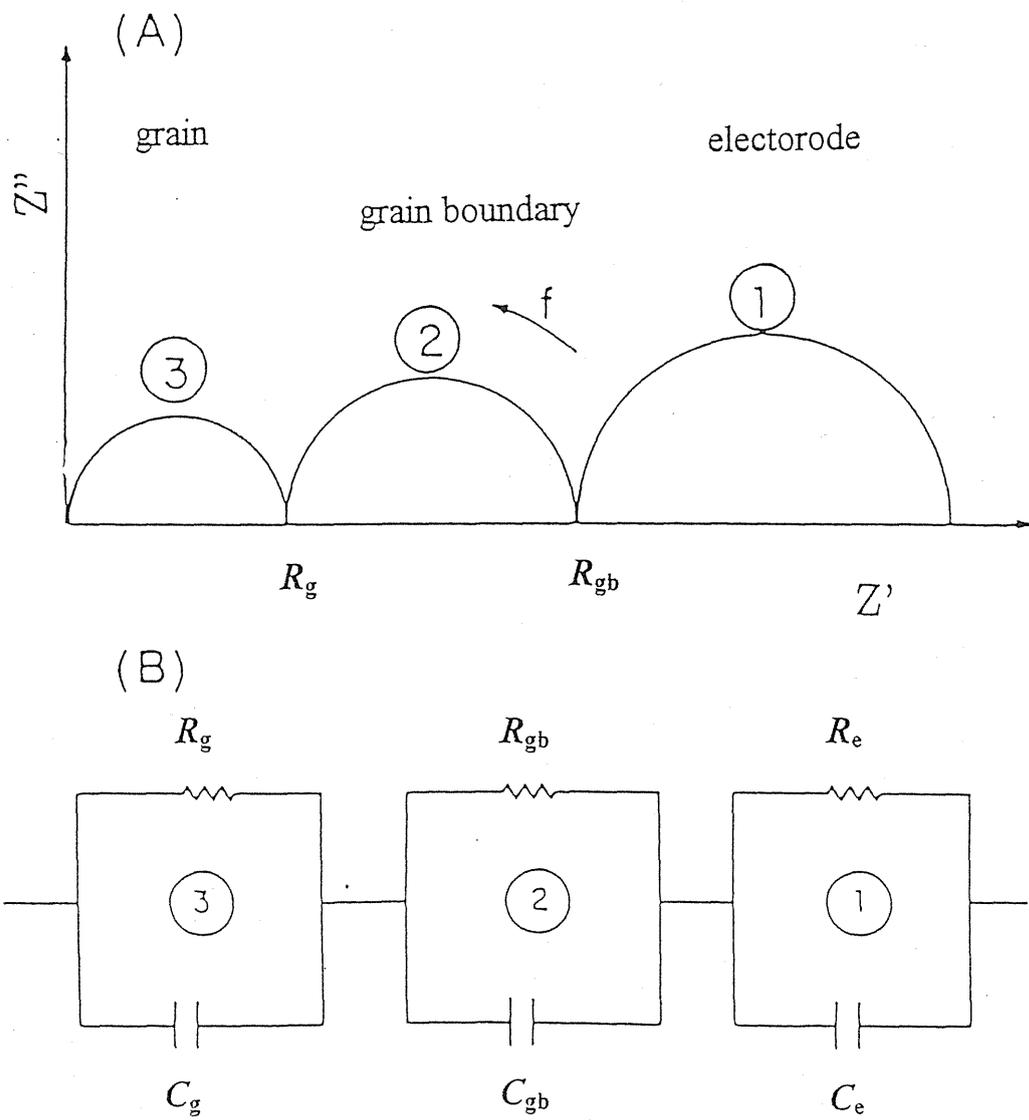


図-4 複素平面インピーダンス解析法の原理電子回路図 (B)

及び理論実験図 (A)

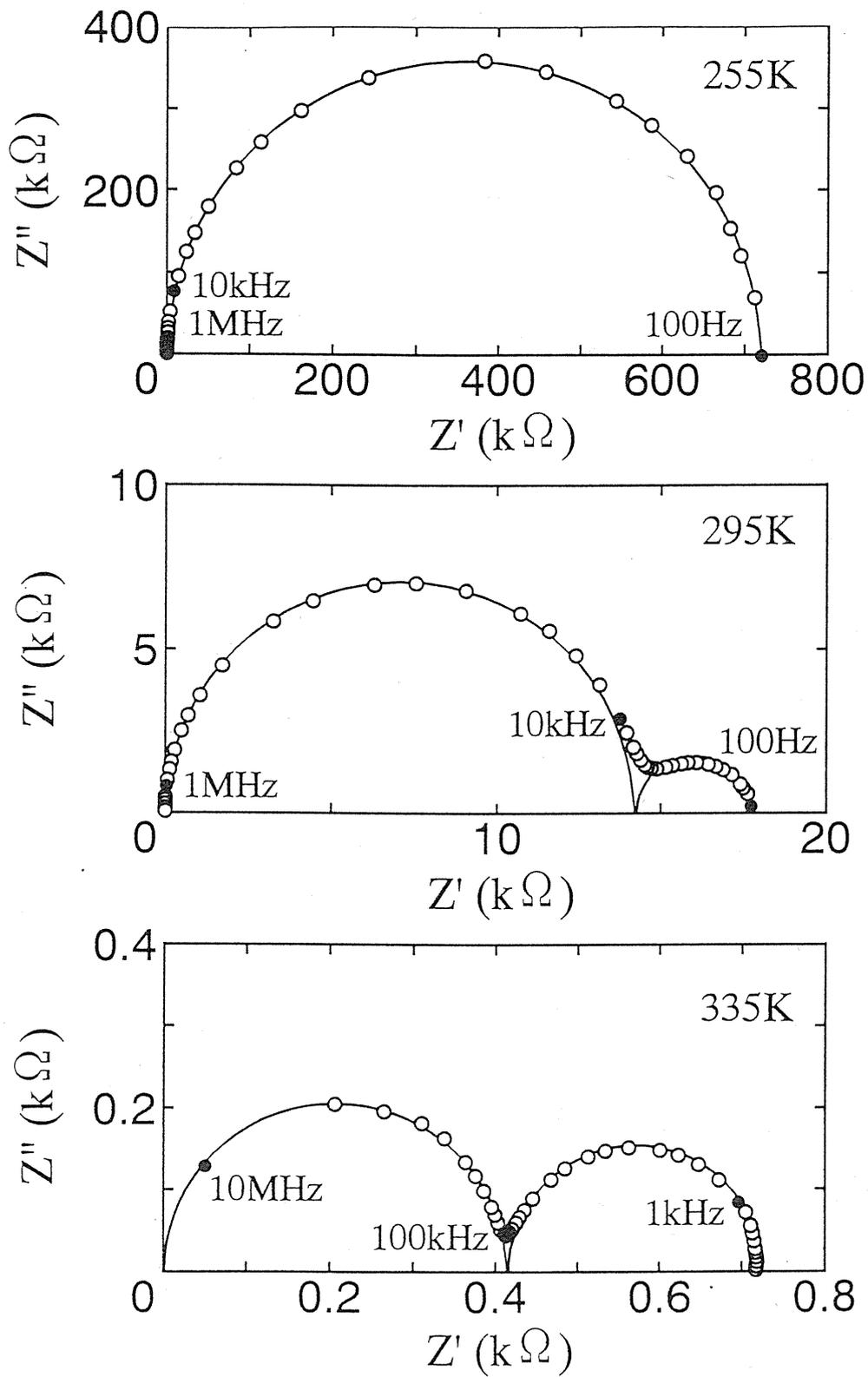


図-5 225 K (a)、295 K (b) 及び 335 K (c) に於ける本研究試料 LiMn_2O_4 の複素平面インピーダンス解析

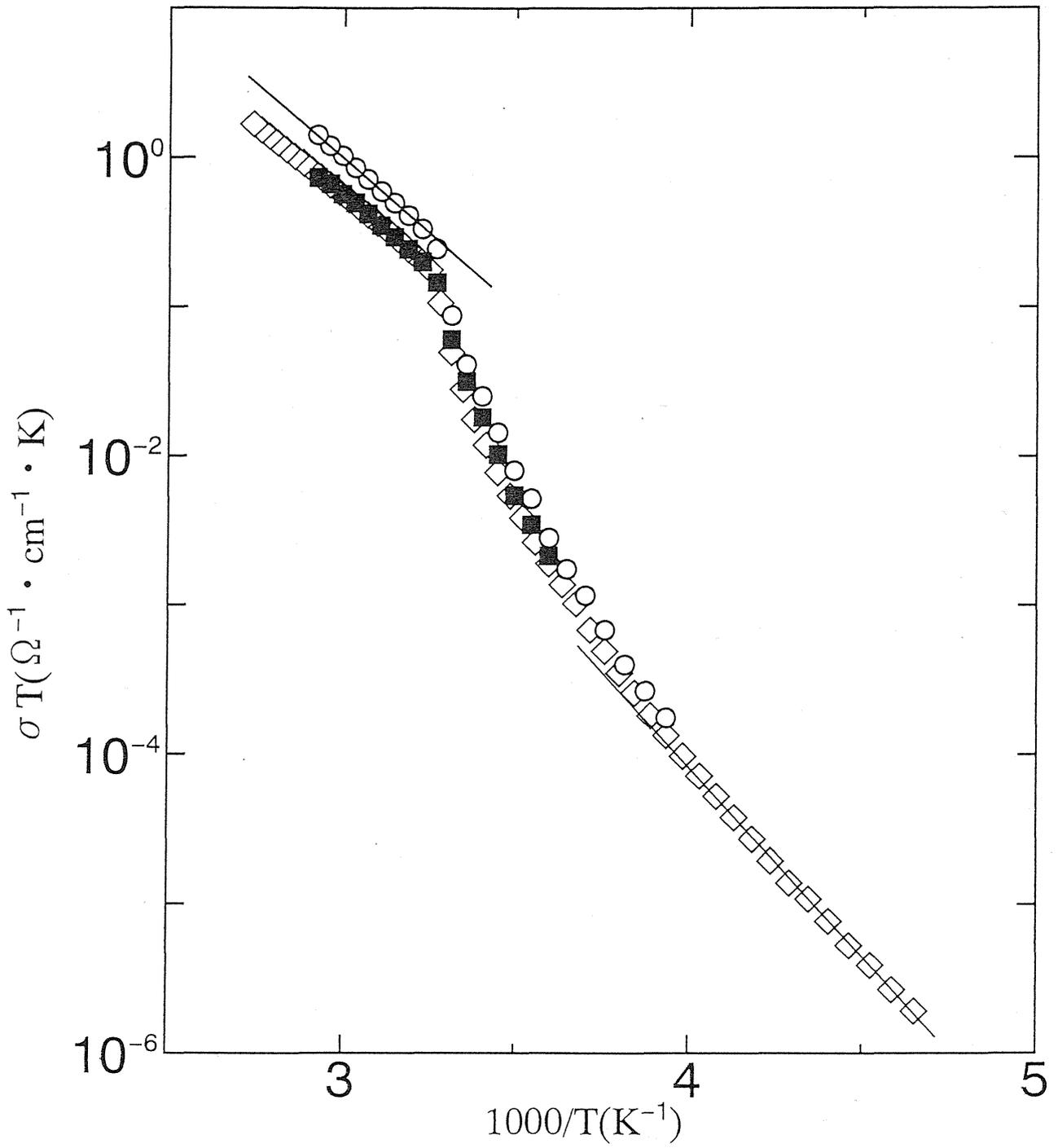


図-6 三種類の電子伝導度を用いた $\sigma \cdot T^{-1}/T$ のアレニウス・プロット

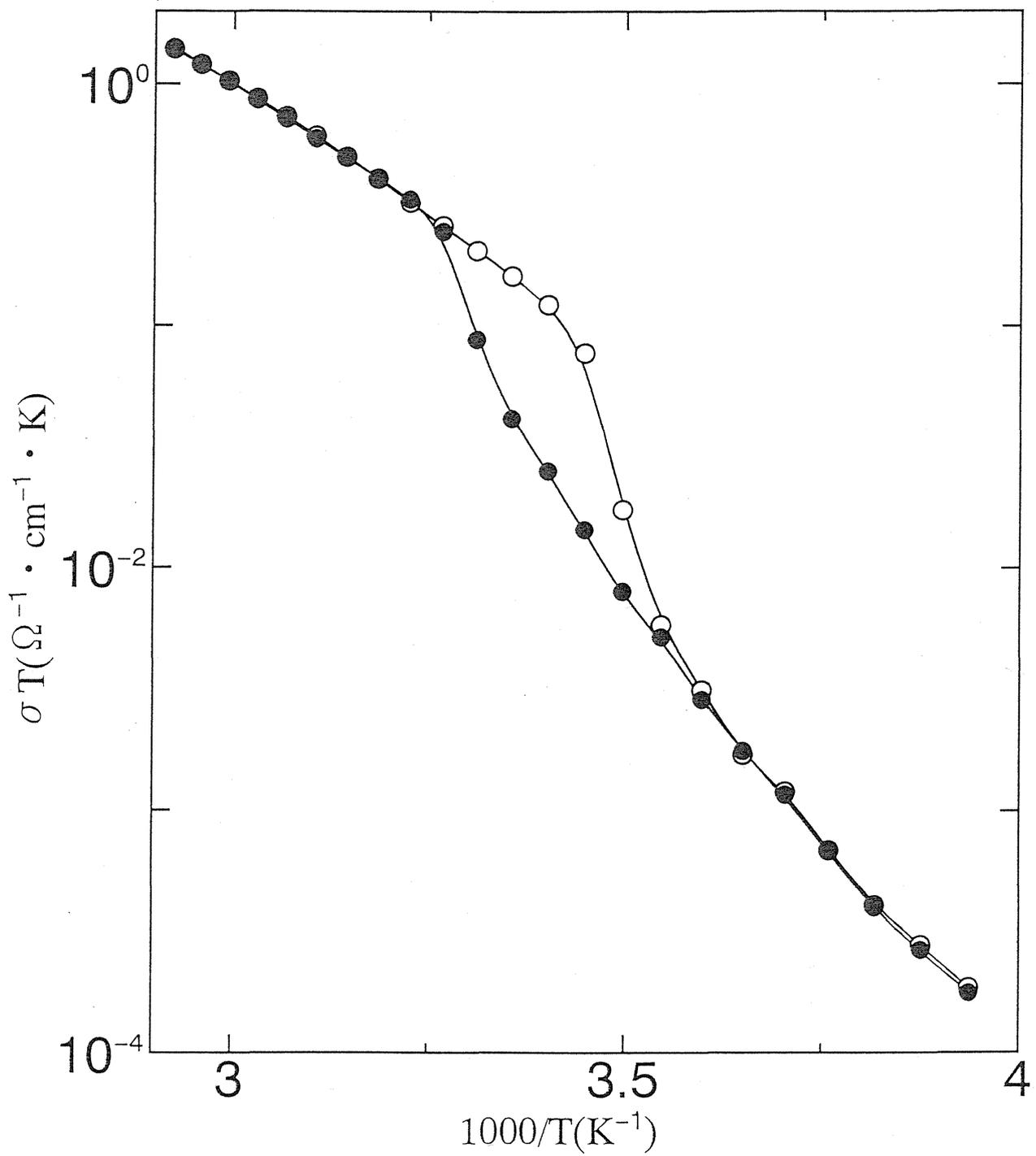


図-7 試料加熱及び冷却過程時のバルク電子伝導度に対する $\sigma \cdot T^{-1}/T$ のアレニウス・プロット

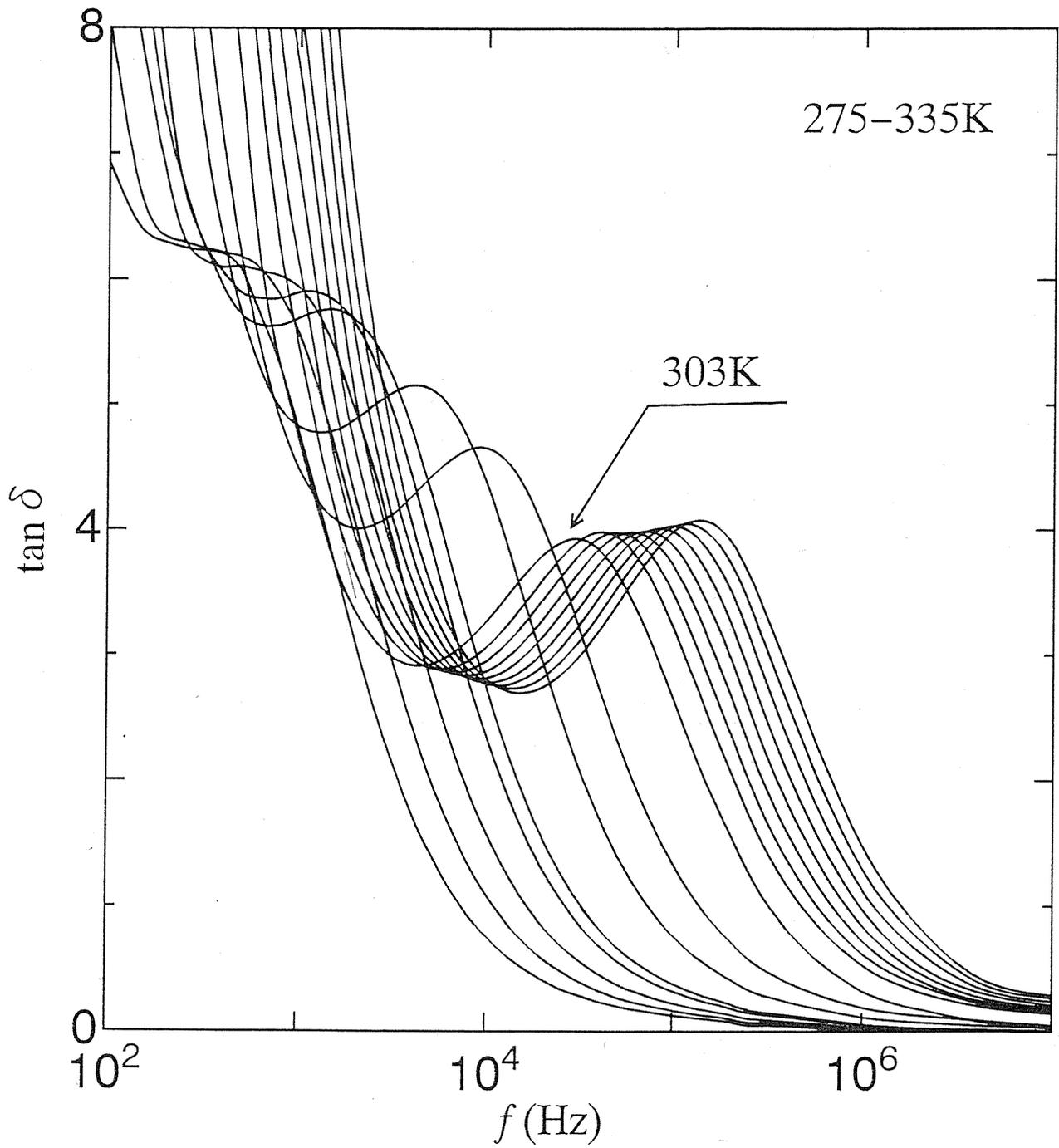


図-8 4度毎の温度をパラメター関数とした誘電正接 ($\tan \delta$)-印加周波数
特性

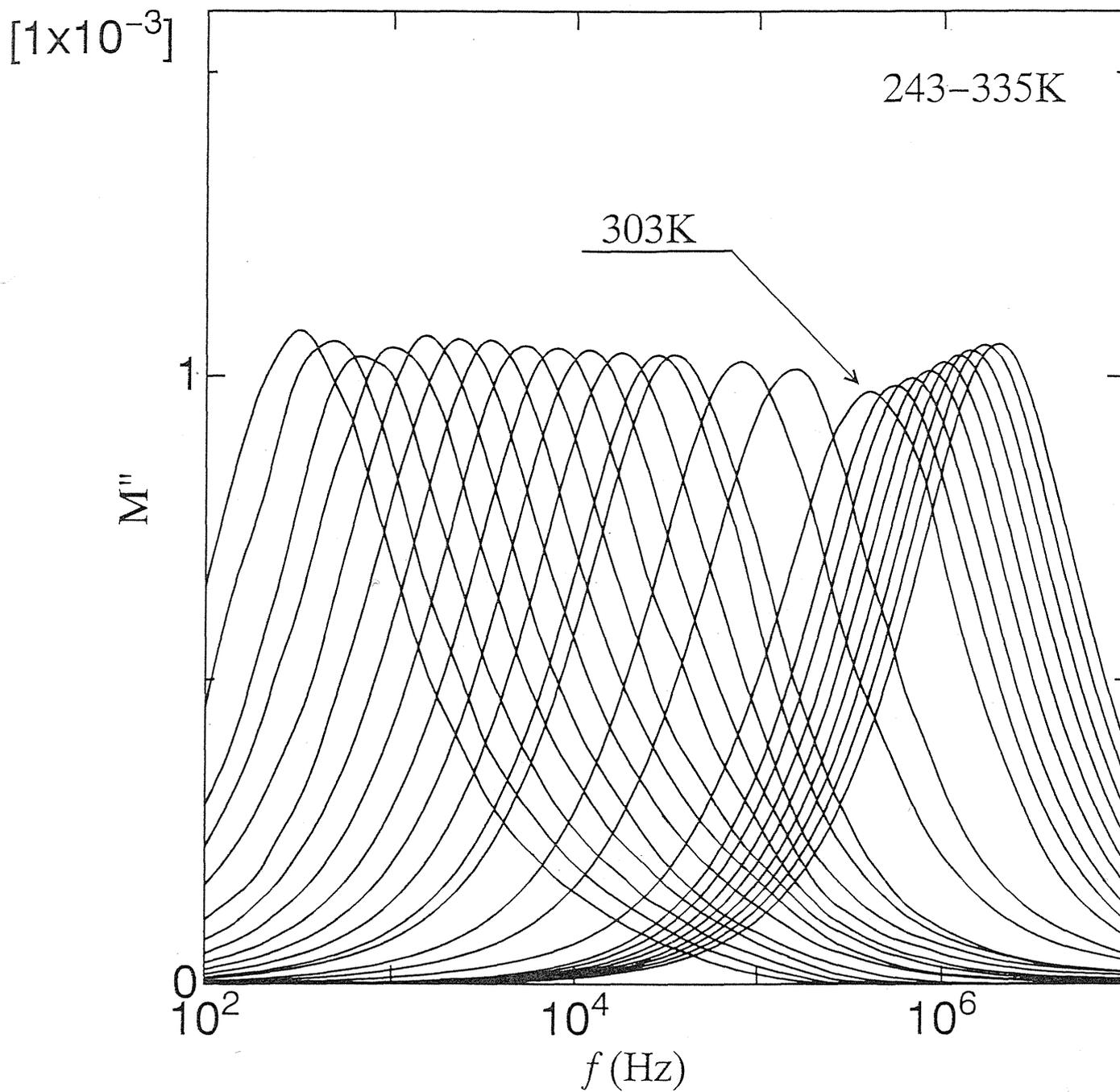


図-9 4度毎の温度をパラメター関数とした電子モジュラス複素部分
(M'')-印加周波数特性

4. 考 察

4-1) バルク電子伝導

LiMn₂O₄試料のバルク伝導即ち結晶粒内電子伝導で最も重要な点は図-6で示されたように約 250 K 以下の低温熱活性化過程から約 310 K 以上での高温熱活性化過程への遷移である。両過程のバルク電子伝導度の温度依存性は $\sigma = A_0 \exp(-Q/k_B T)/T$ で表せる。しかし当然の事ながら、この両過程の定数 A_0 および Q の値はそれぞれ異なる。最小自乗法で求められた値は高温熱活性化過程では $A_0 = 8.5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ 、 $Q = 0.41 \text{ eV}$ であり、低温熱活性化過程では $A_0 = 9.4 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ 、 $Q = 0.51 \text{ eV}$ である。電気伝導度の温度依存性として $\sigma = A_0 \exp(-Q/k_B T)/T$ を与える伝導機構としてはイオン伝導 [43] と small polaron のホッピング過程 [13,17,44,45] の二つの伝導が考えられる。もし、イオン伝導が LiMn₂O₄のバルク伝導の主体であるならば、Li⁺イオンが拡散イオン種 (diffusing ionic specie) として最も可能性の高い候補である。しかし本研究で採用された 4-端子伝導率測定用の蒸着金電極は Li⁺イオンを阻止し (blocking)、伝導率測定が不可能なはずである。もし LiMn₂O₄でイオン伝導が起こっているならば、その伝導現象を 4-端子伝導率測定で調べるには、従って、Li 電極が必要である [46]。さらに、後で議論検討するが、small polaron のホッピング過程による伝導機構に基づき A_0 の値を理論的に算出し、その値と実験でえられた値の比較は、この伝導が実際に起こっているか否かの重要な判断基準となる。事実、 A_0 の理論値と実験値はよく一致する。

LiMn₂O₄の $Fd3m$ から $I4_1/amd$ への一次 Jahn-Teller 型構造転移は DSC 測定及び DL

実験のデータに於いて 280 K 近傍で明確に確認されている [7]。Sugiyama 等 [8,9] は $\chi - T$ 曲線の異常を確認しており、彼等はこの異常はこの構造転移に基づく結論している。ここで χ は帯磁率である。本研究で解明された図-7 の 280 K 近傍の約 10 K にわたるバルク電子伝導度のヒステレシスはこの構造転移に対する確証を与えている。Yamada と Tanaka [7] によれば、この構造転移は高スピン状態の Mn^{3+} イオン (電子配置 ; $t_{2g}^3 e_g^1$) が引き起こす協同 Jahn-Teller 効果による。一方 Wojtowicz はスピネル型の $AB_{2-2x}C_{2x}O_4$ の物理特性の理論的考察を行った [10]。この酸化物内では八面体位置の B イオンが C イオンに原子比率 x だけ置換している。ここで B イオンは八面体位置に Jahn-Teller 歪みを誘起するが C イオンは Jahn-Teller 歪み誘起しないものとする。 B イオンと C イオンは全く不規則に分布しており、 C イオンはただ単に B イオンの最近接イオンの相互作用構造を弱めるだけの機能しかなく、従って、協同 Jahn-Teller 効果による構造転移を抑制する効果を持つ。その結果転移温度が低下すると同時に軸比 c/a の 1 からのずれも小さくなる。これが Wojtowicz が提唱した理論モデルである。

Wojtowicz のこの理論は LiMn_2O_4 の構造転移が高スピン状態の Mn^{3+} イオンが引き起こす協同 Jahn-Teller 効果によるという推論を直接支持している。事実、高スピン状態の Mn^{3+} イオン (電子配置 ; $t_{2g}^3 e_g^1$) は一般に Jahn-Teller 効果によって c -軸方向の歪み (tetragonal distortion) を誘起して、その結果立方晶 $Fd3m$ -母相の中に正方晶 $I4_1/amd$ -相が出現する [47]。転移温度 (T_t) 以上では、 Mn^{4+} (電子配置 ; $t_{2g}^3 e_g^0$) と Mn^{3+} は全く不規則に立

方晶 $Fd3m$ -相中の八面体 $16d$ -位置 (octahedral $16d$ -sites) に入って分布している。転移温度 (T_t) 以下では、立方晶 $Fd3m$ -相と正方晶 $I4_1/amd$ -相が混在している。この正方晶 $I4_1/amd$ -相が母相中に占める割合は温度が低下するにしたがって増加する。即ち構造転移は温度が進行する。そして正方晶 $I4_1/amd$ -相の体積比が 260 K で 65 % に至ると飽和し、これ以上正方晶の割合は増加せず、構造転移の進行も止まる [7]。

Goodenough 等 [11] 及び Schütte 等 [12] によれば、 LiMn_2O_4 は small polaron が伝導担体である半導体 (small polaron semiconductor) である。その理由は Mn イオン間の非常に弱い相互作用の為、従って波動関数の重なりも小さく、いわゆる狭いバンド (narrow band) しか形成出来ず、電子が遍歴できるには十分に広いバンド幅がない。従って e_g -電子は局在し、そして任意の温度で Mn^{3+} がつくり出す歪み (tetragonal distortion) と結合する。この推論に基づいて電子伝導度の定数 A_0 の値を small polaron のホッピング過程に基づく電子伝導の理論から算出してみる。

ポーラロンの理論 [13,17,44,45] によると $A_0 = ne^2\omega_{\text{LO}}a_h/k_B$ で与えられる。ここで、 n は自由にホッピングしている small polaron の濃度であり、 e は電子電荷であり、 ω_{LO} は光-フォノン周波数 (optical-phonon frequency) であり、 a_h は small polaron の特性ホッピング距離であり k_B は Boltzmann 定数である。残念ながら LiMn_2O_4 の光-フォノン周波数、 ω_{LO} の実験値は未だ求められていない。しかし強相関電子系酸化物は一般に $10^{13} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ の

範囲の値をとる [48]。これらの光-フォノン周波数を採用し、X-線分析で得られた格子定数と定量化学分析の結果を用いて算出された polaron 濃度、それに相隣り合う Mn イオン間距離が特性ホッピング距離であるから、 $a_h \cong 2.9 \text{ \AA}$ であり、これらの数値を用いると、 A_0 の値として $1.1 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}$ の理論値を得る。高温熱活性化電子伝導過程及び低温熱活性化伝導過程の実験値、 $A_0 = 8.5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}$ 及び $9.4 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}$ は上記の理論値の範囲内にある。このように A_0 の実験値は確実に small polaron のホッピング過程の条件を確実に満たしている。従って、実験で得られた電子伝導の活性化エネルギーは small polaron のホッピング運動に必要なエネルギーであるとみなすことは極めて妥当である。

Mn³⁺と Mn⁴⁺イオンは全く不規則に分布しているから、Mn³⁺と Mn⁴⁺イオン上のポテンシャルも規則性が無く不規則である。このポテンシャルの不規則性を表すパラメータは一般に W_D で表示される。これが故に LiMn₂O₄ 中の small polaron の伝導の為の活性化エネルギー、 Q 、はホッピングエネルギー、 W_H 、と不規則エネルギー (disordered energy) の半分、 $W_D/2$ 、の和で与えられる。即ち、 $Q = W_H + W_D/2$ である [5,22-32]。しかし、 W_H と $W_D/2$ の値を実験的に識別することは事実上不可能である。転移温度以下では、即ち、 $T < T_t$ では、立方晶 $Fd3m$ -相と正方晶 $I4_1/amd$ -相が混在している。正規の半導体理論では説明出来ない、本研究の低温領域の電子伝導活性化エネルギーが高温領域の活性化エネルギーよりいくぶん高くなる LiMn₂O₄ 独特の特異な結果はこの二相混在の為であると推論さ

れる。特に不規則ポテンシャルエネルギーの効果が大きな影響を与えていると考えられる。

4-2) 誘電緩和過程

一般に small polaron のホッピング過程は Debye の理論で近似的に記述できる誘電緩和過程を伴う [49,50]。事実、図-8 及び 9 で示したように、本研究の対象である LiMn_2O_4 -系でも誘電正接 (dielectric loss tangent) 及び電子モジュラス (electric modulus) の虚数部分、 M'' 、に於いて誘電緩和過程が起こっている。構造転移温度 (T_t) 以上の高温の緩和過程は図-8 から理解出来るように T_t 以下の低温領域に於ける緩和過程とは明らかに異なる挙動を示した。

ある温度 T に於ける誘電緩和過程に対する Debye の理論は以下の通りである。複素誘電率 ϵ^* と誘電率 ϵ' 及び誘電損率 ϵ'' の関係は次式で与えられる。

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} - j(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},$$

ここで、 ϵ_0 、 ϵ_∞ は印加電場の周波数がゼロの時の誘電率 (静的誘電率)、周波数が無限大の時の誘電率 (光学的誘電率) であり、 ω は印加電場の角周波数、 τ は緩和時間であり、次式で与えられる。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q'}{k_B T}\right)$$

上の式中の Q' は誘電緩和に必要な活性化エネルギーであり、small polaron のホッピング過程による誘電緩和の場合、このエネルギーは small polaron のホッピングエネルギー

そのものである。即ち、 $Q = W_H$ である。

一方誘電正接 (dielectric loss tangent)、 $\tan \delta$ 、及び電子モジュラス (electric modulus) の虚数部分、 M'' 、は以下のように定義される。

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''}$$

$$M'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{\epsilon_0^2 + \epsilon_\infty^2 (\omega\tau)^2}$$

ここで共鳴条件、即ち $\tan \delta$ と M'' が極大値をとる周波数の条件を考える。極大値を与えるこれらの共鳴角周波数をそれぞれ ω_t 及び ω_M とすると、これらの共鳴角周波数と誘電正接および電子モジュラスの極大値、 $(\tan \delta)_{\max}$ 及び M''_{\max} 、との間の関係は次の式で与えられる。

$$\omega_{\tan \delta} \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (\tan \delta)_{\max} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{2\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_\infty}}$$

$$\omega_M \tau = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad M''_{\max} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{2\epsilon_0 \epsilon_\infty}$$

これらの関係式より、次式で与えられる新たな共鳴条件を得ることが出来る [28,50]。

$$\frac{\omega_{\tan \delta}^2}{\omega_M} = \frac{f_{\tan \delta}^2}{f_M} = \tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{Q'}{k_B T}\right)$$

ここで、 f は角周波数 ω を 2π で割った値である。共鳴条件としてはこの式を使う。何故なら、 ϵ_0 及び ϵ_∞ の実験値を求めずに、共鳴周波数の値の比のみで $f_{\tan \delta}^2 / f_M - 1/T$ のアレニユ

ス・プロットから誘電緩和に必要なエネルギー、 Q' 、を直接求めることが出来るからである。

誘電正接及び電子モジュラスの共鳴周波数及びそれらに相当する温度は図-8 及び 9 で示すように実験的に精度高く求められる。図-10 に実験値の $f_{\tan\delta}^2/f_M - 1/T$ のアレニウス・プロットを示した。310 K 以上の高温領域では直線関係が得られ、その活性化エネルギーは $Q' = 0.40$ eV であり、一方 $\nu_0 = \tau_0^{-1} = 1.8 \times 10^{11}$ s⁻¹ である。もし small polaron のホッピング・過程が LiMn₂O₄ で確認された誘電緩和機構を支配しているならば、この活性化エネルギーは前述のとおりホッピング・エネルギーと不規則エネルギー (disordered energy) の和である。事実、図-10 で得られた $Q' = 0.40$ eV の値は図-6 のバルク電子伝導のアレニウス・プロットで得られた高温領域の活性化エネルギー、 $Q = 0.41$ eV、とほぼ一致する。即ち、 $Q \cong Q' \cong W_H + W_D/2 \cong 0.4$ eV の関係が成立する。さらに、図-10 の高温の直線部分が存在している温度領域は図-6 の高温熱活性化電子伝導過程が起こっている 310 K 以上の温度領域とほぼ一致する。以上の本研究で確認された実験事実は誘電緩和と高温熱活性化伝導過程は同じ機構が支配していると結論できる。

温度が 310 K から低下していく、図-10 のアレニウス・プロットは急激に、しかも非線形に減少していく。この挙動は図-6 の高温熱活性化伝導過程から低温熱活性化伝導過程への転移に対応していると考えられる。図-8 から理解できるように誘電正接の緩和過程は 275 K 以下の温度では前にも述べたように本研究で使用した印加周波数以下の周波数

が必要であり、実験的の確認は不可能であった。もし、低周波領域の実験が可能ならば、図-10のアレニウス・プロットに於いても、図-6の低温熱活性化伝導過程に対応する直線領域が現れることが期待できる。

Goodenough 等 [11] および Schütte 等 [13] が主張するように、 Mn^{3+} の e_g 電子が small polaron を形成し、これが高温及び低温熱活性化伝導過程を支配している主の電荷担体であるならば、高温熱活性化伝導過程から低温熱活性化伝導過程への転移は温度の低下に伴い $Fd3m$ -母相の中に $I4_1/amd$ -相が出現する為と考えられる。

4-3) 非断熱 small polaron

ここで、断熱型及び非断熱型 small polaron の違いを説明する。研究目的の章で既に述べられているが、最初に polaron に関しての一般的概念を別の角度から記述する。固体内の伝導担体 (carrier) が周囲のイオンのフォノン (古典論的には熱振動と考えてもよい) と強い相互作用 (電子-フォノン相互作用) をすると、この相互作用により、伝導担体の周りのイオンは伝導担体のポテンシャルエネルギーを低下させ、安定化させるように変位する。これが広義の polaron である。その結果伝導担体の周囲に微小局所格子歪みが誘起され、この歪みエネルギーの量だけ固体の格子エネルギーは増加して不安定になる。しかし、電子-フォノン相互作用により伝導担体のポテンシャルエネルギーは低下する。このポテンシャルエネルギーの低下量が格子歪みエネルギーの増加量を上回れば、polaron は

安定して固体内に存在でき、polaron の運動がその格子系の電子伝導を与える。

これらの polaron は電荷を持つ電子或いは正孔とその周囲の格子歪み場で構成されており、従って polaron の有効質量は一般の絶縁体或いは半導体の伝導帯 (conduction band) 中の伝導電子或いは価電子帯 (valence band) 中の正孔と比較すると非常に大きい。また、強い電子-フォノン相互作用を持ちうる電子は極めて波動関数の広がりが狭い、即ち極度に局在化した特性を持たなければならず、このような特性を持つ電子は良く知られているように 3d-電子である。従って 3d-電子を外殻に持つ遷移金属の化合物、特に酸化物ではほとんどが伝導担体が polaron である。これまで述べてきたように本研究の対象である LiMn_2O_4 も例外ではない。また polaron は極度に局在化しているから、相隣り合う polaron の 3d-波動関数の重なる確率は非常に小さく、たとえバンドを形成してもそれは非常に狭いバンドである (narrow band)。このような狭いバンド中では、電子或いは正孔は自由に運動出来ない。従って polaron は存在出来る位置、即ち、局在位置間をジャンプしながら運動する。これがホッピングである。

ある局在位置に存在している polaron の周囲は、前述のように結晶のエネルギーを下げるように周囲のイオンは変位している。もしこの変位が無い場合は変位が存在している場合と比較すると結晶のエネルギーは高いはずであるが、強い電子-フォノン相互作用が誘起する変位によって結晶のエネルギーは低下して安定化する。このようにエネルギーの

高い不安定な状態からエネルギーの低い安定な状態へ移行する現象が緩和現象である。外部からの電圧等の印加によって、polaronがこの局在位置から隣の局在位置へホッピングにより移動すれば、polaronが最初にいた位置の格子歪みは解消され、新しい位置で再び電子-フォノン相互作用が働き、その新しい位置の周囲のイオンが変位する。この繰り返しがpolaronの動力学を与えており、従ってその伝導機構はいわゆるバンドを經由した伝導機構と著しく異なる。そして、フォノン系の励起がpolaronのホッピングの駆動力となる。相隣り合う局在位置が互いに十分近く、フォノン系の一回の励起の間にpolaronがこれらの局在位置間を数回行き来出来る場合が断熱polaronであり、行き来出来る確率が極めて小さい場合が非断熱polaronである。以上の説明は文献[13,14]を要約したものである。

Sugiyama等は彼等の電子伝導度の値を $\sigma \cdot T^{3/2} - 1/T$ のアレニウス・関係に従ってプロットしている[9]。電子伝導度が $\sigma \cdot T^{3/2} - 1/T$ のアレニウス・関係に従うのは電子輸送特性に寄与する主電荷担体が非断熱small polaronの場合である[13,15,45]。しかし、電子伝導度の温度依存性からのみでsmall polaronが断熱型か非断熱型かを識別するのは実質的には不可能である。何故なら研究目的の章で述べたように断熱small polaronのホッピング・過程に基づく $\sigma \cdot T - 1/T$ のアレニウス・プロットを満たす実験結果は非断熱small polaronのホッピング・過程に基づく $\sigma \cdot T^{3/2} - 1/T$ のアレニウス・プロットを実質的には満たす。この逆もまた成立する。事実、本研究で測定されたバルク伝導度も $\sigma \cdot T^{3/2} - 1/T$ のアレニウス・プロットの上に乗る。従って、small polaronが断熱型か非断熱型の判断

は、たんにバルク電子伝導の温度依存性のみからでは判断することは実質的に不可能である。

非断熱 small polaron の場合、電子伝導度、 σ 、と温度、 T 、の間には次式で与えられる関係がある [13,15,45,51]。

$$\sigma \cdot T^{3/2} = \frac{ne^2 a_h^2 \pi^{1/2} J^2}{2k_B h W_H} \left(-\frac{Q}{k_B T} \right)$$

また、誘電緩和の共鳴条件としては次式が成立する。

$$\frac{f_{\tan\delta}^2 \cdot T^{1/2}}{f_M} = \frac{\pi^{1/2} J^2}{4\pi h W_H^{1/2} k_B^{1/2}} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right),$$

ここで、 h は Planck 定数であり、 J は相隣り合う Mn イオン間の電子移動積分 (electron transfer integral) である。本研究で得られたバルク伝導度、誘電正接及び電子モジュラスの実験値はこれらの関係式を満たしている。非断熱型に基づいて $\sigma \cdot T^{3/2} - 1/T$ 及び $f_{\tan\delta}^2 \cdot T^{1/2}/f_M - 1/T$ アレニウス・プロットで本研究の実験結果を解析することが出来る。

各アレニウス・プロットでは 310 K 以上の高温領域で良い直線関係が得られ、その活性化エネルギーは図-6 及び図-10 の値よりも幾分高い 0.47 eV である。また電子伝導度のアレニウス・プロットでは低温領域でやはり直線領域があり、その活性化エネルギーは図-6 の値よりも幾分大きい。誘電実験で最も重要な点は実験値を $f_{\tan\delta}^2 \cdot T^{1/2}/f_M - 1/T$ のアレニウス・関係に従ってプロットし、このアレニウス・関係を $T \rightarrow \infty$ に外挿すれば Mn

イオン間の電子移動積分 (electron transfer integral) J の値が実験的に求められる点である。

最小自乗法を用いて $f_{\tan\delta}^2 \cdot T^{1/2} / f_M - 1/T$ のアレニウス・プロットから求められた値は $J = 0.024$ eV である。 J の値を算出することに価値がある理由は、この値で small polaron が断熱型か非断熱型か識別できるからである。Holstein 及び Emin の理論によると、small polaron が非断熱型である為には次の二つの条件を満足しなければならない [15,16]。

$$J < 4W_H, \quad J < (W_H k_B T / \pi)^{1/4} (\hbar \omega_{LO})^{1/2}$$

ここで $\omega_{LO} = 10^{13} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ を採用して 310 K 以上の高温領域での $(W_H k_B T / \pi)^{1/4} (\hbar \omega_{LO})^{1/2}$ を計算するとその値は 0.020 ~ 0.064 eV の範囲にあり、これらの値は必ずしも $J = 0.024$ eV より大きくない。最終的な結論を得るには、さらに詳細な研究が必要であり、その為には時間がかかる。しかし、現在のところ、本研究で得られた実験結果を与える機構が非断熱 small polaron のホッピング過程であると断定するのは躊躇せざるをえない。

4-4) 構造相転移

これまでの説明で明らかにしたように、本研究で得られた電子伝導度の温度依存性は他の実験手段でも既に確認されており、高スピン状態の Mn^{3+} の協同 Jahn-Teller 効果に起因する構造相転移による異常性を含んでいる [7]。この事実は Sugiyama 等の報告の内容と一致している [8,9]。研究目的の章で述べたように異常性は電子伝導度だけではなく、 $\chi - T$ の関係及び $^7\text{Li-NMR}$ のシフトに於いても観測されている。ここで χ は磁気帯磁率で

ある。

前述のように Wojtowicz[10] は化学式 $A[B_{1-x}C_x]_2O_4$ で表されるスピネル型遷移金属酸化物を理論的に取り扱った。物質 $A[B_{1-x}C_x]_2O_4$ では、前に述べたように八面体位置の B イオンが原子比率 x だけ C イオンに置換されており、 B イオンは八面体位置に Jahn-Teller 効果を誘起するが、 C イオンはこの効果を持たない。これは B 、 C イオンの $3d$ -電子構造の違いに基づく。LiMn₂O₄-系の場合は、 $B = Mn^{3+}$ であり $C = Mn^{4+}$ である。この二種類のイオンは結晶内の八面体位置に全く規則性が無く分布しており、 Mn^{4+} イオンはただ単に Mn^{3+} イオン間の最隣接相互作用構造を弱めるだけの機能しか持たない。原子比率 x が減少していくと、即ち、 Mn^{3+} の量が増加していくと、当然 Mn^{3+} イオン間の最隣接相互作用構造は強まる。それに伴い、Wojtowicz が構築した理論モデルは協同構造相転移が促進されることを予見している。

この Wojtowicz の理論的予見を確認する為に、本研究ではさらに $[Mn^{3+}]/[Mn^{4+}]$ の比が 1.0 以上である試料 Li_{1.2}Mn₂O₄ の作成を試みた。しかし、化学定量分析では組成比は $[Li] : [Mn] : [O] = 1.15 : 2 : 4.33$ であった。即ち、予想に反して最初の試料よりもさらに酸素過剰な試料が作成された。従って、この試料の有効化学式は $Li_{1.06}^{+}Mn_{0.46}^{3+}Mn_{1.39}^{4+}O_4^{2-}$ であり $[Mn^{3+}]/[Mn^{4+}] = 0.33$ である。この値、0.33、は図-6 から 10 の結果を示した最初の試料の $[Mn^{3+}]/[Mn^{4+}] = 0.37$ より小さい。Wojtowicz の理論的予見によれば協同構造

相転移の有効度は新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ では小さくなり、その結果電子伝導度の温度依存性で現れる異常性の度合いも小さくなることが期待できる。図-11 にバルク伝導度を用いた $\sigma \cdot T - 1/T$ のアレニウスプロットの結果を図示した。図-11 には新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ のプロット (○) と同時に参考の為、最初の試料のプロット (●) も示してある。この結果から、確かに $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}]$ 比の減少は協同構造相転移に起因する異常性の度合いを減衰させている。また、新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ では、高温熱活性化過程の温度領域の下限が 285 K まで下がり、これは最初の試料の高温伝導領域の下限である 310 K と比較するとかなり低い温度である。従って図-11 の結果により Wojtowicz の理論モデルの正当性が LiMn_2O_4 -系酸化物の実験で直接示された。

図-7 が示すように、 LiMn_2O_4 試料のバルク電子伝導は温度加熱過程に於いて 250 K 近傍から低温熱活性化過程の直線関係からずれてくる。一方、Sugiyama 等の報告によると $T_t = 245 \pm 1$ K である [9]。従って本研究での 250 K からのバルク電子伝導度の低温直線関係からのずれは加熱過程に於ける協同構造相転移の開始を示しているものと考えてもよいであろう。本研究の実験結果では高温熱活性化過程は約 300 K 近傍で始まるので、この高温熱活性化過程の開始温度は協同構造相転移の終了温度に対応すると考えられる。従って、加熱時の構造相転移、即ち $Fd3m$ -母相中に存在していた $I4_1/amd$ -相の消失過程は 250 K から 300 K の温度領域で進行していると結論出来る。温度冷却過程では構造相転移は図-7 が示すように 285 K で開始し、終了は温度加熱時の構造相転移開始

温度とほぼ等しく、250 K 近傍である。ちなみに新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の加熱過程の転移温度領域は、最初の LiMn_2O_4 試料と比較すると、 ~ 265 K から ~ 285 K の温度域に縮小する。

LiMn_2O_4 の構造相転移をさらに定量的に考えてみよう。Wojtowicz[10] は $A[B_{1-x}C_x]_2O_4$ スピネル型遷移金属酸化物に於ける転移温度 T_t と $A[B_{1-x}C_x]_2O_4$ 中の x の間の関係として次式を提案している。

$$T_t(x_1)/T_t(x_2) = (1 - x_1)/(1 - x_2)$$

ここで $T_t(x_1)$ は $A[B_{1-x_1}C_{x_1}]_2O_4$ の転移温度である。 $T_t(x_1)$ として温度加熱過程の構造相転移終了温度を採用し、最初の LiMn_2O_4 試料と新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の実験結果を用いれば $T_t(x_1)/T_t(x_2)$ 比の値の算出が出来る。添字 1、2 がそれぞれ最初の LiMn_2O_4 試料と新試料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を表すとすると、 $x_1 = 0.745$ 、 $x_2 = 0.770$ であり、従って $(1 - x_1)/(1 - x_2) = 1.11$ であり、一方 $T_t(x_1)/T_t(x_2) = 310/285 = 1.09$ である。従って、この両者の実験値がほぼ等しいこの実験事実は Wojtowicz の理論的モデルは LiMn_2O_4 -系で成立するとみなしてもよいことを示していると同時に、Wojtowicz の理論モデルの普遍性も同時に示している。

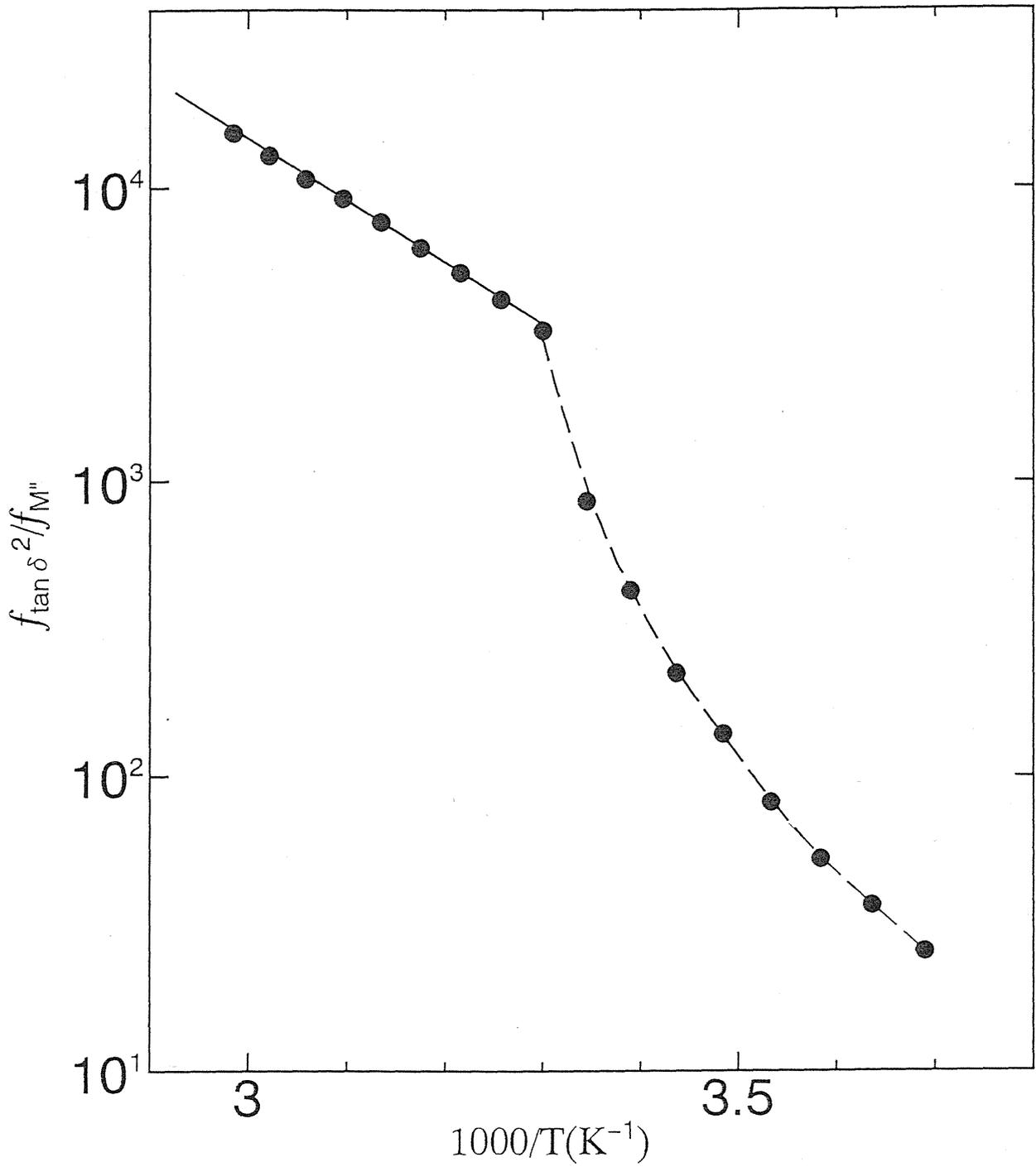


図-10 本研究試料の $f_{\tan\delta}^2/f_M'' - 1/T$ にアレニウス・プロット

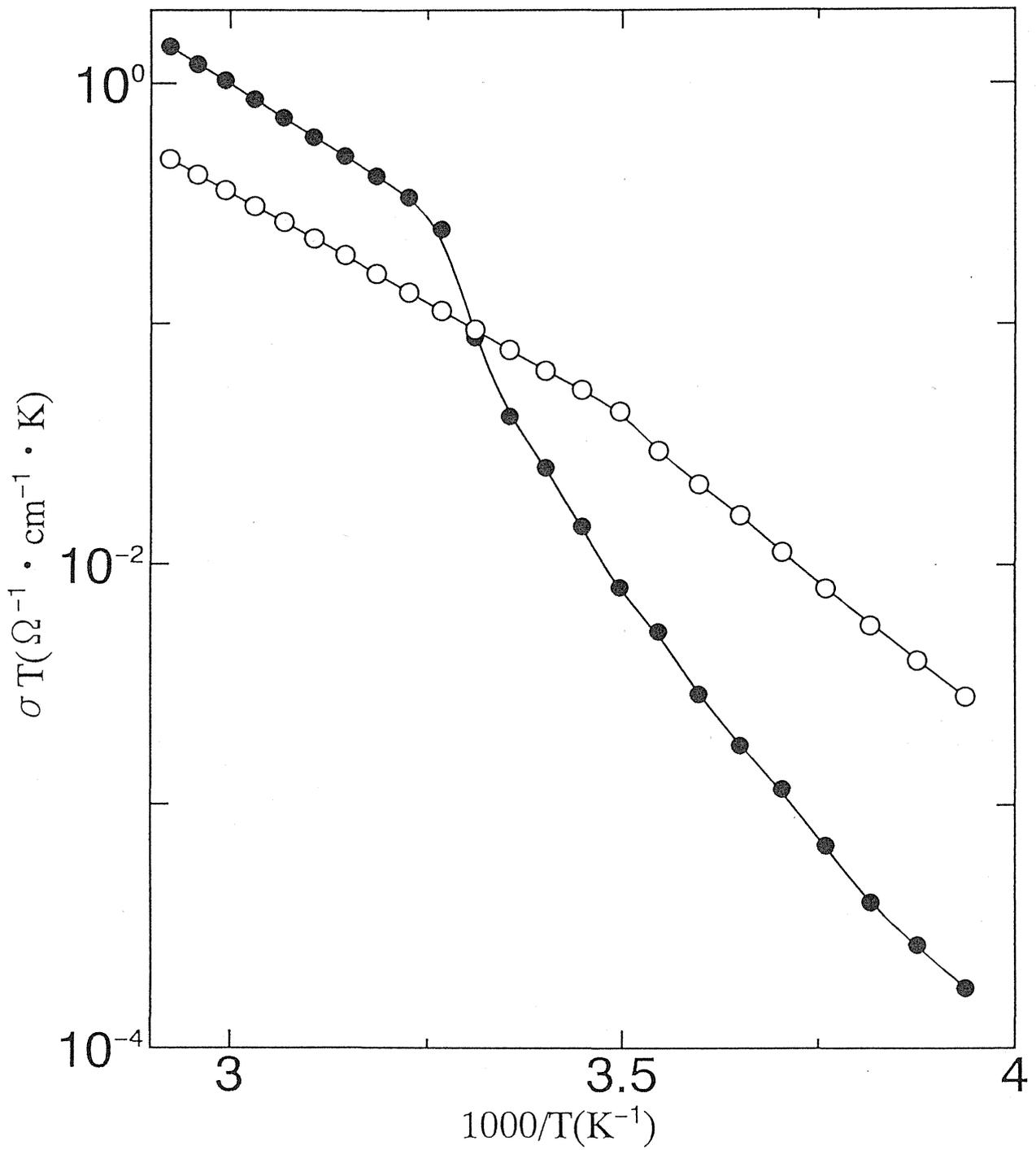


図-11 新試料 ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 及び元の試料 (LiMn_2O_4) の加熱時における電子伝導度を用いた $\sigma \cdot T^{-1}$ のアレニウス・プロット

5. 結 論

LiMn₂O₄-系試料を作成し、これらの試料に対して複素平面インピーダンス解析法を用いたバルク電子伝導度測定、誘電特性測定を4-端子法直流測定と共に行った。作成した試料は定量化学分析の結果 Li_{0.95}Mn_{1.89}O₄の成分比である。電子伝導は310 K以上の高温熱活性化過程と250 K以下の低温熱活性化過程に分かれており、いずれの熱活性化過程の電子伝導度の温度依存性も $\sigma = A_0 \exp(-Q/kBT)$ で与えられる。310 K以上の高温熱活性化伝導過程に必要なエネルギー(活性化エネルギー)はこの試料で同じ温度領域で観測された誘電緩和過程に必要なエネルギーとほぼ等しい。250 K以下の低温領域でも誘電緩和過程は現れるが、この過程に必要なエネルギーを求めるためには本研究の実験で印加可能な交番電場の最低周波数(100 Hz)以下の周波数が必要であり、この誘電緩和に必要なエネルギーの値の算出は出来なかった。250 K以下の低温熱活性化過程のバルク伝導の活性化エネルギーの値は310 K以上の高温熱活性化伝導過程の活性化エネルギーよりも大きく、絶縁体あるいは半導体の一般的常識からずれているが、これは低温領域で *Fd3m*-相と *I4₁/amd*-相が混在しているためである。

Mn³⁺の *e_g*-電子が small polaron となり、このホッピング過程が電子伝導を支配しているという前提に立てば、バルク電子伝導度の定数項 A_0 は理論的に算出が可能であり、求められたその値は310 K以上の高温熱活性化伝導過程と250 K以下の低温熱活性化伝導過程の何れの実験値ともかなり良く一致している。バルク電子伝導度の活性化エネルギーと誘電緩和過程の活性化エネルギーとの相対的關係、バルク電子伝導度の定数項の定

量的解析より、 LiMn_2O_4 -系試料の電子伝導機構が解明できた。高温熱活性化伝導過程から低温熱活性化伝導過程への転移は温度低下に基づく $Fd3m$ -母相中への $I4_1/amd$ -相の析出するに基づくものであり、この析出を誘起するのは Wojtowicz が提唱したように高スピン状態の Mn^{3+} がスピネル構造の八面体位置につくり出す協同 Jahn-Teller 効果である。さらに Wojtowicz が提唱した理論モデルが LiMn_2O_4 -系で成立するか否かの確認の為に、高スピン状態の Mn^{3+} イオンの濃度が異なる二種類の試料を作成した。これらの試料の構造相転移温度比を Mn^{3+} イオンの濃度で表される Wojtowicz の理論値と比較した。その結果実験値は理論値と良く一致し、これにより Wojtowicz の理論モデルの LiMn_2O_4 -系に於ける正当性が証明できた。

謝 辞

本研究は横浜国立大学大学院博士課程後期学生中村哲一、E.H.Jung 及び中津川博の諸君の協力の下で行われたことをここに明記するとともに、これらの学生諸君に心から感謝の意を表す。

6. 参 考 文 献

1. M.M.Thackeray, W.I.F.David, P.G.Brude, and J.B.Goodenough, *Mat.Res.Bull.*, **18**, 461 (1983).
2. J.M.Tarascon and D.Guyomard, *J.Electrochem.Soc.*, **138**, 2864 (1991).
3. D.Guyomard and J.M.Tarascon, *J.Electrochem.Soc.*, **139**, 937 (1992).
4. T.Ohzuki, *Lithium Batteries*, edited by G.Pistoia (Elsevier Science, Amsterdam), p.239 (1994).
5. E.Iguchi, T.Hashimoto and S.Yokoyama, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **65**, 221 (1996).
6. K.Miura, A.Yamada, and M.Tanaka, *Electrochem.Acta.*, **41**, 249 (1996).
7. A.Yamada and M.Tanaka, *Mater.Res.Bull.*, **30**, 715 (1995).
8. J.Sugiyama, T.Tamura, and H.Yamaguchi, *J.Phys. Condens.Matter.*, **7**, 9755 (1995).
9. J.Sugiyama, T.Atsumi, K.Koiwai, K.Sasaki, T.Hioki, S.Noda, and N.Kamegashira, *J.Phys. Condens.Matter.*, **9**, 113 (1997).
10. P.J.Wojtowicz, *Phys.Rev.* **116**, 32 (1959).
11. J.B.Goodenough, A.Manthiram, and B.Wnertzewski, *J.Power Sources*, **43-44**, 269 (1993).
12. L.Schütte, G.Colsmann, and B.Reuter, *J.Solid State Chem.*, **27**, 227 (1979).

13. I.G.Austin and N.F.Mott, *Adv.Phys.* **18**, 41 (1969).
14. A.Moliton and B.Lucas, *Ann.Phys. Fr.*, **19**, 299 (1992).
15. T.Holstein, *Ann.Phys.(N.Y.)* **8**, 343 (1959).
16. D.Emin, *Phys.Rev., B* **4**, 3112 (1971).
17. I.G.Lang and Yu.a.Firsov, *Sov.Phys.JETP*, **54**, 826 (1968).
18. D.G.Wickham and W.J.Croft, *J.Phys.Chem.Solids*, **7**, 351 (1958).
19. A.Mansinsh, J.M.Reyers, and M.Sayer, *J.Non-Cryst.Solids*, **7**, 12 (1972).
20. R.Gehlig and E.Salje, *Philos.Mag., B* **47**, 229 (1983).
21. A.A.Sidek, I.T.Collier, R.N.Hampton, G.A.Saunders, and B.Bridge, *Philos.Mag., B* **59**, 221 (1989).
22. E.Iguchi, N.Kubota, N.Nakomori, N.Yamamoto, and K.J.Lee, *Phys.Rev.* **43**, 8646 (1991).
23. E.Iguchi and K.Akashi, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **61**, 3385 (1992).
24. K.J.Lee, A.Iguchi and E.Iguchi, *J.Phys.Chem.Solids*, **54**, 975 (1993).
25. E.Iguchi and W.H.Jung, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **63**, 3078 (1994).
26. W.H.Jung and E.Iguchi, *J.Phys.Condens.Matter.*, **7**, 1215 (1994).

27. W.H.Jung and E.Iguchi, *Philos.Mag.*, B **73**, 873 (1996).
28. E.Iguchi, K.Ueda and W.H.Jung, *Phys.rev. B* **54**, 17431 (1996).
29. E.Iguchi, N.Nakamura, and A.Aoki, *J.Phys.Chem.Solids*, **58**, 755 (1997).
30. W.H.Jung, H.Nakatsugawa, and E.Iguchi, *J.Solid State Chem.* **133**, 466 (1997).
31. W.H.Jung and E.Iguchi, *J.Phys. D* (inj press).
32. E.Iguchi, N.Nakamura, and A.Aoki, *Philos.Mag.*, (in press).
33. C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed. (Wiley, New York, 1971), p.391.
34. P.W.Anderson, *Phys.rev.Lett.*, **34**, 953 (1975).
35. E.Iguchi, T.Yamamoto, and R.J.D.Tilley, *J.Phys.Chem.Solids*, **49**, 205 (1988).
36. E.Iguchi, A.Tamenori, and K.Kubota, *Phys.rev.*, **45**, 697 (1992).
37. J.R.MacDonald, *J.Chem.Phys.*, **61**, 3977 (1974).
38. J.R.MacDonald, *Superionic Conductors*, (Plenum, New York, 1976), p.1.
39. A.D.Franklin, *J.Am.Ceram.Soc.*, **58**, 465 (1975).
40. J.E.Bauerle, *J.Phys.Chem.Solids*, **30**, 2657 (1969).
41. Y.Xia, H.Noguchi, and M.Yoshino, *J.Solid State Chem.*, **119**, 216 (1995).

42. R.D.Shannon and C.T.Prewitt, *Acta Cryst.*, B **26**, 1046 (1970).
43. G.A.Samara, *Solid State Physics*, edited by H.Ehrenreich and D.Turnbull (Academic Press, New York, 1984), p.1.
44. D.Emin and T.Holstein, *Ann.Phys.(N.Y)*, **53**, 439 (1969).
45. M.A.Koffyberg and F.A.Benko, *J.non-crystalline Matter.*, **40**, 7 (1980).
46. Y.Inaguma, Y.Matsui, Y.J.Shan, M.Itoh, and T.Nakamura, *Solid State Ionics*, **79**, 91 (1995).
47. J.B.Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, (Interscience, New York, 1963), p.221.
48. J.P.Phillips, *Physics of High-Tc Superconductors*, (Academic Press, San Diego, 1989), p.239.
49. H.Frölich, *Theory of dielectric*, (Clarendon, Oxford, 1958), p.70.
50. R.Gerhardt, *J.Phys.Chem.Solids*, **55**, 1491 (1994).
51. M.A.Kolber and R.K.MacCrone, *Phys.rev.Lett.* **29**, 1457 (1972).