

| | | | | |
|---------|------------------------------|---------|---------|--------|
| 氏名・(本籍) | なか 中 | じま 島 | あん 安 | り 理 |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 理博第1195号 | | | |
| 学位授与年月日 | 平成3年3月28日 | | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 | | | |
| 研究科専攻 | 東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻 | | | |
| 学位論文題目 | 蛍石型酸化物超イオン導電体の光散乱による研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) | | | |
| | 教 | 授 | 後 | 藤 |
| | 武 | 生 | | |
| | 教 | 授 | 小 | 谷 |
| | 章 | 雄 | 希 | 男 |
| | 教 | 授 | 石 | 亀 |
| | 希 | 男 | | |

論 文 目 次

| | |
|-------------------------------------|------|
| 第1章 序 論 | |
| 1-1 蛍石型超イオン導電体について | (1) |
| 1-2 QELS による研究 | (12) |
| 1-3 欠陥誘起ラマン散乱による研究 | (15) |
| 1-4 本研究の目的と構成 | (17) |
| 第2章 試料及び実験装置 | |
| 2-1 試料作成 | (19) |
| 2-2 準弾性光散乱 (QELS) 測定装置 | (29) |
| 2-3 ラマン散乱測定装置 | (34) |
| 2-4 偏光特性によるラマンスペクトルの帰属 | (36) |
| 第3章 超イオン導電体における QELS | |
| 3-1 QELS とは | (39) |
| 3-2 QELS の固定周波数における散乱光強度と積分強度の温度依存性 | (53) |

| | | |
|-----|---|-------|
| 3-3 | QELSの偏光特性の dopant 濃度依存性 | (70) |
| 3-4 | 考 察 | (76) |
| 3-5 | 結 論 | (181) |
| 第4章 | 超イオン導電体における欠陥誘起ラマン散乱 | (183) |
| 4-1 | defect CeO ₂ における欠陥誘起ラマンスペクトル | (184) |
| 4-2 | (1-x)ZrO ₂ -xYO _{1.5} (x=0.18)のラマンスペクトル | (198) |
| 4-3 | 欠陥誘起ラマンスペクトルの理論 | (201) |
| 4-4 | フォノン分散曲線の計算 | (211) |
| 4-5 | 考 察 | (219) |
| 4-6 | 結 論 | (255) |
| 第5章 | 総 括 | (257) |
| 第6章 | 今後の課題 | (262) |
| 付録 | 誤差の評価について | (264) |
| | 参考文献 | (280) |
| | 発表論文 | (284) |
| | 謝 辞 | (285) |

論文内容要旨

第1章 序論

超イオン導電体は、固体電解質電池や燃料電池などに幅広く応用されており、近年、その基礎物性が盛んに研究されている。蛍石型酸化物超イオン導電体は、超イオン導電体の中で、最も単純な結晶構造を持つ。この物質においては高温で、 O^{2-} -vacancy を介して O^{2-} -イオンが伝導する事が知られている。この O^{2-} -vacancy の伝導に対しては不純物金属イオンなどの欠陥が重要な役割を演じていると考えられているが、これらの物質に関する研究は、電気伝導度、X線構造解析等の巨視的立場での研究が主流を占めており、イオン伝導についての微視的立場からの実験的研究は十分には行われていない。

本研究においては、蛍石型酸化物超イオン導電体において、①イオン伝導の1つの素過程である O^{2-} -イオンのホッピング機構について調べる事、②ホッピングに関係している欠陥構造について調べる事を目的とした。測定手段としては、準弾性光散乱 (QELS) 法と、欠陥誘起ラマン散乱法の2つを用いた。

第2章 試料及び実験装置

結晶は、蛍石型酸化物超イオン導電体の代表的物質である安定化ジルコニアと doped CeO_2 を用いた。これらの結晶は非常に高い融点を持っており、光散乱に使用できるような透明結晶や単結晶を得る事は非常に困難であり、特別な場合を除いては、ほとんど市販されていない。そこで、本研究においては、試料作成部分の温度を $3000^{\circ}C$ 以上に上げられるキセノン・アーク・イメージ炉を用い、フローティング・ゾーン法によりこれらの単結晶及び透明試料を自作した。

QELS の測定においては、入射光は Ar イオン・レーザーの 5145.36 \AA の縦単一モードの単色光を用い、散乱光に含まれている強いレーリー成分は I_2 セル・フィルターを用いて除去した。QELS のスペクトル及び固定周波数における QELS 強度の温度依存性を測定する場合には、高分解能で高コントラストな測定系が必要なので、グレーティング分光器をバンド・パス・フィルターとして組み合わせたタンデム型のファブリ・ペロー干渉計を分光系として用いた。QELS の積分強度の温度依存性を測定する場合には、ファブリ・ペロー干渉計は用いず、グレーティング分光器のスリット幅を広くする事により測定した。

ラマン散乱の測定においては、入射光として Ar イオン・レーザーの 4880 \AA を用い、散乱光はグレーティング分光器を用いて分光した。

第3章 超イオン導電体における QELS

従来、伝導イオンのホッピング・レートに関する情報を得るためには、固定周波数における QELS 強度の温度依存性を測定する方法が用いられてきた。この方法から精密なホッピング・レートを得るためには、QELS の散乱体の濃度の温度依存性を知る必要がある。しかし、現在

まで QELS の散乱体の濃度を測定した研究はない。本研究においては、QELS の積分強度に着目し、その温度依存性を測定する事により、安定化 ZrO_2 系において高温で QELS の散乱体の濃度が減少している事を初めて観測した。

図 1 に、 $(1-x)ZrO_2-xYO_{1.5}$ ($x=0.18$) における YZ 偏光の QELS の積分強度の温度依存性の測定結果 (点) を示した。イオンのホッピング・レートが 1 種類であり熱活性型の温度依存性を持つ場合には、QELS の積分強度の温度依存性と固定周波数における QELS 強度の温度依存性の測定結果から、QELS の散乱体の濃度の温度依存性とは独立に、attempt frequency Γ_0 と活性化エネルギー Δ の値を求める事ができる。この解析を行った結果、 $\Gamma_0=25\text{ cm}^{-1}$ と $\Delta=0.60\text{ eV}$ という結果が得られた。図における実線は、温度によって QELS の散乱体の濃度が変化しないと仮定した場合に、この Γ_0 と Δ の値を用いて計算した QELS の積分強度の温度依存性である。図を見ると、高温において、測定結果 (点) が計算結果 (実線) より小さくなっている事が判る。この事は、この物質において、高温で、YZ 偏光における QELS の散乱体の濃度が減少している事を示している。以上の解析から得た QELS 散乱体の濃度の温度依存性と Γ_0 と Δ の値を用いて、固定周波数における QELS 強度の温度依存性を計算した結果を図 2 に示す。図において、点は YZ 偏光において周波数を 0.06 cm^{-1} に固定した場合の測定結果であり、実線は計算結果である。計算結果と測定結果はよく一致している事が判る。以上の事から、YZ 偏光における QELS は、1 つの O^{2-} -vacancy のホッピングの機構から生じているとして説明できる事が判った。

YY 偏光における QELS についても同様の解析を行ったが、1 つのホッピングの機構から生じていると考えたのでは説明できない事が判った。しかしこの場合は、YZ 偏光を与えている O^{2-} -vacancy のホッピングの機構 (A 機構) ともう 1 つ別のホッピングの機構 (B 機構) の 2 つから生じていると考えたと説明できる事が明らかになった。イオンのホッピング・レートが 2 種類以上存在する場合には、QELS の散乱体の濃度の温度依存性と独立に、attempt frequency Γ_0 と活性化エネルギー Δ の値を求める事はできないので、これらを全てパラメーターとして、QELS の積分強度の温度依存性と固定周波数における QELS 強度の温度依存性の測定結果を fitting した。この結果、B 機構の QELS の散乱体の濃度が測定温度領域で変化しない温度依存性を持ち、B 機構において $\Gamma_0=6.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta=0.35\text{ eV}$ の場合に、最もよく測定結果を fitting できる事が判った。図 3 に、YY 偏光における QELS の積分強度の温度依存性の測定結果 (点) と得られたパラメーターを用いた場合の計算結果 (実線) を示した。また、図 4 に、YY 偏光における固定周波数における QELS 強度の温度依存性の測定結果 (点) と計算結果 (実線) を示した。いずれの場合も、計算結果は測定結果を再現している事が判る。

以上の事から、 $(1-x)ZrO_2-xYO_{1.5}$ ($x=0.18$) においては、2 つの O^{2-} -vacancy のホッピングの機構 (A 機構, B 機構) から QELS が生じている事が明らかになった。A 機構から生じる QELS は、YY 偏光成分も YZ 偏光成分も持っており、高温で QELS の散乱体の濃度が減少する。また、B 機構における QELS は、YY 偏光成分は持っているが、YZ 偏光成分は持っていない

い。この機構においては、測定温度領域で QELS の散乱体の濃度に変化がない事が判った。

更に、電気伝導度の温度依存性を測定する事により、電気伝導度の活性化エネルギーが変化し始める温度が、YZ 偏光の QELS の散乱体の濃度が減少し始める温度と一致している事が判った。この事から、A 機構は、 O^{2-} -vacancy が Y^{3+} イオンの近傍をホッピングしている機構である事が明かになった。一方、B 機構においても、 O^{2-} -vacancy は Y^{3+} イオンの近傍をホッピングしていると考えられるが、B 機構における O^{2-} -vacancy と Y^{3+} イオンから構成されるクラスタの結合エネルギーは、A 機構におけるクラスタのものよりも大きいと考えられる。

また、 $(1-x)CeO_2-xYO_{1.5}$ については、QELS スペクトルの積分強度の偏光特性を測定する事により、dopant 濃度が低い場合には、YY 偏光の積分強度が YZ 偏光の積分強度と同じ程度ある事が判った。この事から、dopant 濃度が低い場合の doped CeO_2 において、 O^{2-} -vacancy が不純物金属イオンの最近接 O^{2-} -イオンサイトと第 2 近接 O^{2-} -イオンサイトの間をホッピングする機構が存在すると考えられる。

また、dopant 濃度が大きくなるにつれて、YY 偏光の積分強度に対する YZ 偏光の積分強度の比が大きくなる事が判った。この事は、doped CeO_2 において、dopant 濃度が大きくなるにつれて O^{2-} -vacancy と複数の Y^{3+} イオンから構成される大きなクラスタの濃度が高くなるためと考えられる。

更に、 $(1-x)CeO_2-xYO_{1.5}$ ($x=0.18$) と $(1-x)ZrO_2-xYO_{1.5}$ ($x=0.18$) における偏光特性に大きな違いがある事が判った。この偏光特性の違いは、安定化 ZrO_2 系における O^{2-} -イオン副格子の変調構造を考慮する事により理解できる事が判った。

第 4 章 超イオン導電体における欠陥誘起ラマン散乱

$(1-x)CeO_2-xYO_{1.5}$ ($x=0.02$) についての欠陥誘起ラマンスペクトルを測定した。この測定結果を、 CeO_2 における O^{2-} -vacancy を中心とする金属イオンと O^{2-} -イオンを含む欠陥構造から誘起されるラマン活性な格子振動の状態密度の計算結果と比較した。その結果、doped CeO_2 においてラマンスペクトルに影響を及ぼす欠陥空間の大きさは、 O^{2-} -vacancy からその最近接 O^{2-} -イオンサイト程度までと考えられる事が判った。更に、フォノンの振動数領域全体に渡って O^{2-} -イオンの振動の振幅が大きくなっている事が判った。この事は蛍石型酸化超イオン導電体における高い O^{2-} -イオンの伝導性の原因の 1 つになっていると考えられる。

第 5 章 総括

以上の研究から、蛍石型超イオン導電体においては、高温で O^{2-} -vacancy が不純物金属イオンの近傍から解離する現象が観測され、 O^{2-} -vacancy と不純物金属イオンから構成されるクラスタ内を O^{2-} -vacancy がホッピングする機構が 2 種類以上存在する事が明かになった。従って、低温では O^{2-} -vacancy は優先的に不純物金属イオンの近傍に配置していると考えられる。 O^{2-} -vacancy と不純物金属イオン間に働く力は引力であり、 O^{2-} -vacancy-不純物金属イオン間相互

作用は O^{2-} イオンの伝導度を小さくする働きをしている事が明かになった。

また、フォノンの振動数領域全体に渡って O^{2-} イオンの振動の振幅が大きくなっている事が判り、この事が蛍石型酸化物超イオン導電体における高い O^{2-} イオンの伝導性の原因の1つになっていると考えられる。

第7章 今後の課題

今後の課題としては、本研究で用いた試料について中性子散漫散乱や EXAFS の測定を行って欠陥構造についての知見を得て、本研究から得られた結果との比較を行う事等が挙げられる。

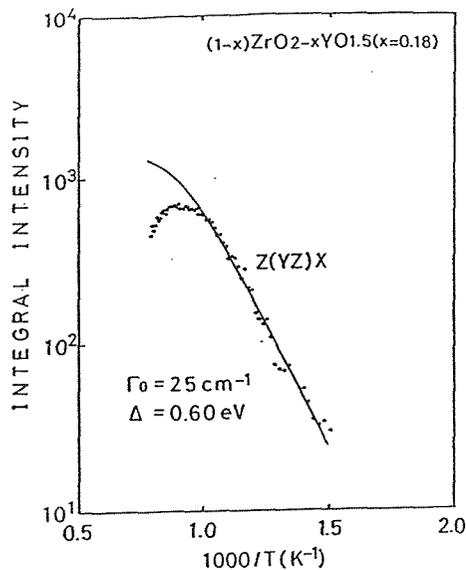


図1 (1-x)ZrO₂-xYO_{1.5}(x=0.18)におけるYZ偏光のQELSの積分強度の温度依存性の測定結果(点)とQELSの散乱体の濃度に温度変化がないと仮定した場合のパラメーターfittingの結果(実線)。

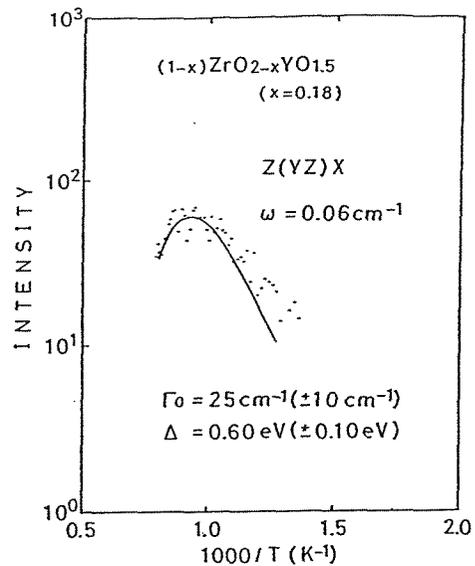


図2 (1-x)ZrO₂-xYO_{1.5}(x=0.18)におけるYZ偏光の固定周波数におけるQELS強度の温度依存性の測定結果(点)とQELSの散乱体の濃度の温度依存性もパラメーターとした場合のパラメーターfittingの結果(実線)。

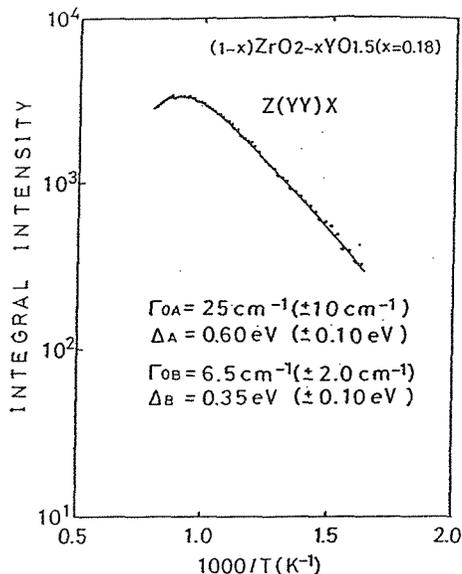


図3 (1-x)ZrO₂-xYO_{1.5}(x=0.18)におけるYY偏光のQELSの積分強度の温度依存性の測定結果(点)と2種類のホッピング・レート仮定した場合のパラメーターfittingの結果(実線)。

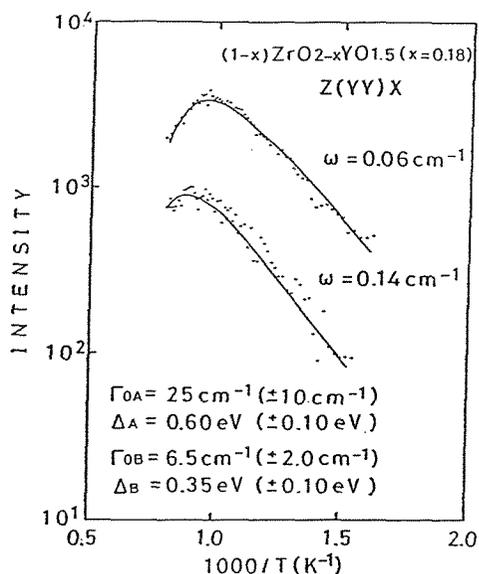


図4 (1-x)ZrO₂-xYO_{1.5}(x=0.18)のYY偏光での固定周波数におけるQELS強度の温度依存性の測定結果(点)と2種類のホッピング・レート仮定した場合のパラメーターfittingの結果(実線)。

論文審査の結果の要旨

蛍石型酸化物結晶は最も有名な超イオン導電体の1つであり、酸素イオン O^{2-} の移動によって非常に大きな導電性を示すことが知られている。本研究では微視的超イオン伝導機構を明らかにする目的で、ジルコニア $(1-X)ZrO_2-XYO_{1.5}$ とセリア $(1-X)CeO_2-XYO_{1.5}$ の2種類の超イオン導電体を用いてそれらの光学散乱の実験結果の解析を行っている。

$(1-X)ZrO_2-XYO_{1.5}$ の試料は市販のものを使用した。が、 $(1-X)ZrO_2-XYO_{1.5}$ の単結晶はクセノンアークイメージ炉を用いて成長させた。これらの結晶の準弾性光散乱スペクトル（以下QELSと略する）をArレーザの5145Å線を光源として、回折格子型分光器とタンデム型干渉分光器を組合せて測定した。 $(1-X)ZrO_2-XYO_{1.5}$ ($X=0.18$)のQELSの積分強度と周波数を固定したときの強度についてそれらの温度依存性を調べ、その解析から二種類の O^{2-} イオンの電導機構A、Bを提案している。A機構では散乱体濃度に温度依存性をもつもので、活性化エネルギーが0.60 eV、振動数因子が 25 cm^{-1} である。B機構は散乱体濃度が温度に依らないもので活性化エネルギーが0.35 eV、振動数因子が 6.5 cm^{-1} である。A機構は電気導度の温度依存性との対応関係から Y^{3+} 金属イオン対が第2或いは第3近接イオンの関係にあり、そこに O^{2-} イオン空格子が存在し、散乱体を作っていると想定している。B機構では散乱体が熱的に安定であることと、QELSの偏光の選択則から Y^{3+} イオン対の最近接である O^{2-} イオン空格子への O^{2-} イオンの移動が関与していると推論している。

$(1-X)ZrO_2-XYO_{1.5}$ 超イオン導電体についてはXの異なる単結晶を用いて、YY偏光とYZ偏光についてQELSの強度 S_{YY} 、 S_{YZ} を測定した。その比 S_{YZ}/S_{YY} がXの増加につれて増加することを見出した。このことは Y^{3+} イオンの濃度が高い結晶中ではQELSの対称性から考えても、B機構が実現されていると予想している。それに対して低濃度 Y^{3+} イオンの結晶中ではA機構が主として起こっていると結論している。

又、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 をドープした CeO_2 の欠陥誘起ラマンスペクトルを室温と低温で測定した。ラマンスペクトルの偏光依存や不純物金属イオン濃度と種類の依存性を調べることで、金属イオンのみに起因するラマン散乱と、 O^{2-} イオン空格子に起因するラマン散乱のあることを見出している。しかし、 O^{2-} イオンと金属イオンの複合体に特徴的なラマン散乱は観測されていない。

以上が本論文の内容である。本研究の結果、蛍石型酸化物超イオン導電体の微視的伝導機構についてかなりの知見が得られ、本論文は超イオン伝導機構の本質の究明に多大の貢献をしたと判断する。従って本人は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、中島安理提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。