

ペロブスカイト型酸化物の電子輸送特性に関する研究

小塚 久司

目次

第一章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.1.1 金属電極の代替へ向けて	1
1.1.2 高温用酸化物電極の必要性.....	2
1.2 セラミックス製品の構成	3
1.3 金属電極の問題点.....	5
1.3.1 収縮挙動の違い.....	5
1.3.2 焼成雰囲気.....	5
1.3.3 金属の価格変動.....	7
1.4 電子伝導性酸化物.....	9
1.4.1 電子伝導体の選択理由.....	9
1.4.2 電子伝導体の分類	9
1.4.3 電子伝導体の温度に対する挙動	9
1.4.4 組成系の選択	14
1.5 本研究の目的	15
1.6 参考文献	16
第二章 実験方法	18
2.1 試料の合成.....	18
2.1.1 出発原料	18
2.1.2 合成手順	18
2.2 評価	19
2.2.1 粉末 X 線回折 (XRD) 測定	19
2.2.2 結晶構造解析	19
2.2.3 比重測定	20
2.2.4 導電率測定.....	20

2.2.5	ゼーベック係数.....	22
2.2.6	熱伝導率.....	23
2.2.7	Hall 効果測定.....	24
2.2.8	第一原理計算.....	25
2.3	参考文献.....	26
第三章	アルカリ土類金属ドーピングにより増強された LaCoO₃ の電気伝導度の起源.....	27
3.1	緒言.....	27
3.2	実験方法.....	27
3.3	結晶相の同定.....	28
3.4	結晶構造解析.....	28
3.5	電気特性評価.....	32
3.6	Hall 効果測定.....	32
3.6.1	キャリア濃度と AE 元素の関係.....	32
3.6.2	キャリア移動度と AE 元素の関係.....	35
3.7	移動度と Co-O 結合距離, Co-O-Co 結合角の相関性に関する考察.....	35
3.8	第三章まとめ.....	38
3.9	参考文献.....	39
第四章	Sr ドーピングを施した LaCoO₃ の電子輸送特性.....	41
4.1	緒言.....	41
4.2	実験方法.....	42
4.3	結晶相の同定.....	43
4.4	結晶構造解析.....	43
4.5	室温での導電率 及び ゼーベック係数評価.....	46
4.6	Hall 効果測定.....	46
4.6.1	キャリア濃度.....	46
4.6.2	酸素不定比性.....	48

4.6.3	Co の平均価数	49
4.6.4	キャリア移動度.....	51
4.6.5	移動度の温度依存性	51
4.6.6	有効質量と緩和時間	51
4.7	第一原理バンド計算	54
4.7.1	DOS の算出	54
4.7.2	有効質量の見積もり	57
4.8	導電率の温度依存性	59
4.9	高温での酸素脱離挙動.....	59
4.10	第四章まとめ.....	62
4.11	参考文献.....	64
第五章	高温大気中で安定に機能する n 型酸化物:La_{1-x}Sr_xMnO₃.....	67
5.1	緒言	67
5.2	実験方法	68
5.3	粉末 X 線回折測定	68
5.4	リートベルト解析.....	70
5.5	第一原理バンド計算による電子状態の見積もり	72
5.6	室温での電気特性評価.....	72
5.6.1	導電率,ゼーベック係数と Sr 濃度の関係.....	72
5.6.2	Hall 効果測定	75
5.6.3	室温での電気特性のまとめ.....	79
5.7	高温での電気特性評価.....	81
5.7.1	導電率の温度依存性	81
5.7.2	ゼーベック係数の温度依存性.....	81
5.7.3	ゼーベック係数の符号.....	83
5.7.4	CaMnO ₃ との比較.....	85
5.7.5	高温耐久性能	85

5.7.6	熱電変換材料として見た $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	88
5.8	第五章まとめ	90
5.9	参考文献	91
第六章	高い導電率と小さな温度係数を併せ持つ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	93
6.1	緒言	93
6.2	実験方法	94
6.3	第一原理バンド計算によるドーパントの選定	94
6.4	XRD パターン 及び 結晶構造	97
6.5	結晶構造解析	97
6.6	室温における導電率,ゼーベック係数	101
6.7	Hall 効果測定	101
6.7.1	キャリア濃度	102
6.7.2	移動度	103
6.7.3	有効質量と緩和時間	103
6.8	高温での電気特性評価	107
6.8.1	導電率	107
6.8.2	ゼーベック係数	107
6.8.3	酸素脱離挙動	107
6.9	第一原理バンド計算	110
6.10	第六章まとめ	112
6.11	参考文献	113
第七章	総括	115
7.1	本研究の要約	115
7.1.1	第一章	115
7.1.2	第二章	116
7.1.3	第三章	116

7.1.4	第四章.....	117
7.1.5	第五章.....	117
7.1.6	第六章.....	118
7.1.7	第七章.....	119
7.2	高導電率化への設計指針.....	120
7.3	今後の展望.....	122
研究発表目録.....		126
	学术论文.....	126
	学会発表.....	127
謝辞.....		128

第一章 序論

1.1 本研究の背景と目的

1.1.1 金属電極の代替へ向けて

セラミックスの機能性を応用した製品は、今日の人間生活に密接に関係しており、必要不可欠なものとなっている。代表的な製品として、自動車、バイク、航空機などのエンジン着火に使用されるスパークプラグや、携帯電話、スマートフォン、パーソナルコンピュータ等に内蔵される積層セラミックコンデンサなどが挙げられる。他にも、酸素センサ、NO_xセンサ、誘電体フィルタ、基地局用誘電体共振器、温度センサ、振動子、超音波メス、ノックセンサ、ピエゾアクチュエーター、半導体 IC パッケージ、静電チャック、バリスタ、ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ (DPF)等、多種多様なセラミックス製品が生み出されている。

このようなセラミックス製品の多くは、セラミックスと金属の 2 つの物質から構成されている。主に、セラミックス部は製品の機能を発現する役割を担い、金属部は信号や電気を送信する役割を担う。しかしながら、イオン結合または共有結合により形成されるセラミックスと金属結合により形成される金属とでは、物理的、化学的性質が大きく異なっている。このため、金属とセラミックスから形成される製品を作り上げるためには、作製プロセスにおいて 2 者の差 (合成条件、熱膨張率、収縮挙動など) を緩和する必要がある。しかし、2 者の差を緩和するためにプロセス性を重視すればするほど、必ずしもセラミックスとしての最適条件で合成することができなくなり、セラミックスが本来有している優れた特性が犠牲になることも少なくない。電極として用いられる金属をセラミックスで置換することができれば、上述した性質の差を狭めることができ、セラミックスが本来有している優れた特性を、セラミックス製品により強く反映することが可能になり、新たなセラミックス製品の創出に繋がると期待される。

また近年、社会の景気に連動して、電極として用いられる金属の原材料費が不安定かつ高騰しており、製品の利益率が圧迫されるといった問題が生じている。特に 2012 年 6 月現在、投機マネーの対象となった金 (Au)の原材料費が、白金 (Pt)を上回っていることは、過去 10 年間には見られなかった状況である。従って、原材料費(価格)といった観点からも、電極の金属→セラミックスへの置換が期待されている。

1.1.2 高温用酸化物電極の必要性


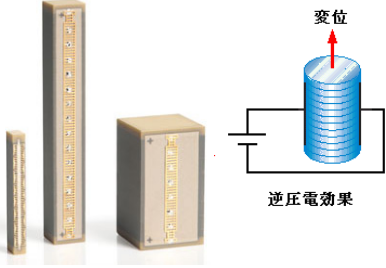
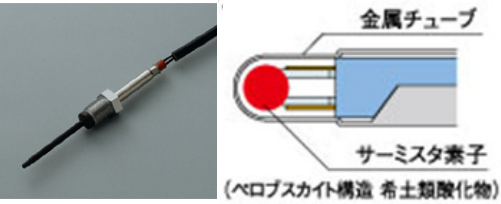


かつて、セラミックス製品のように高度な技術の組み合わせが必須となる製品開発は日本の独壇場であった。しかし、2000年代になると韓国、中国を始めとした東南アジア諸国の急激な成長、追い上げにより、昨今では日本の技術的優位性が失われつつある。このため、多くの汎用的なセラミック製品は他の国々でも容易に作製することが可能となるとともに性能の差は失われ、製品単価は下落し、価格競争が激しさを増している。加えて、中国における知的財産権の問題や中国、東南アジアなどの安い人件費を考慮すると、日本にとっては不利な状況が生じており、将来的な衰退が懸念される。このような状況を打破するためには、より高い技術、高い性能を盛り込んだセラミックス製品を開発し、韓国、中国を始めとした東南アジア諸国が容易に追従できない強みを構築する必要がある。その一つとして、「高温用電子セラミックス¹⁾」が挙げられる。高温大気中で安定に作動するアプリケーションを構築するためには、要素部品、材料の全てが高温大気中にて安定でなくてはならない。さらに部材間のマッチング等を考慮すると、材料の選択の幅が狭まり、難易度が飛躍的に向上する。このような部材の一つとして、導電性材料が挙げられる^{1,2)}。導電性材料に求められる要件として、①高温大気中で安定、②金属に匹敵するほどの高い導電率、③導電率(抵抗率)の温度係数が小さい、④耐久変動が小さい、⑤加工のし易さ、⑥高い耐食性が求められる。特に要件①、④を満たすためには、導電性材料として「酸化物」を選択することが必然となる。

1.2 セラミックス製品の構成

セラミックスを活用した製品の多くは、セラミックスと金属のコンポジットから形成される。製造販売されているセラミックス製品の一例を、セラミックスの材質、金属の材質に着目して以下に示す。

Table 1-1 セラミック製品の一例

<p>(1) スパークプラグ³</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- Al_2O_3 ・金属材料 --- Pt, Ir, Ru ・用途 --- 自動車, バイク, 船舶等のエンジンの着火
<p>(2) 積層セラミックコンデンサ⁴</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- BaTiO_3 ・金属材料 --- Ni 等の卑金属 ・用途 --- パソコン, 携帯電話等に多数内蔵され、電気を貯める役割を担うキャパシタ。
<p>(3) MPU パッケージ³</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- Al_2O_3 ・金属材料 --- W, Mo ・用途 --- パソコン, スマートフォン等の CPU を据え付けるパッケージ。
<p>(4) LC フィルタ³</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- Al_2O_3 や Ba-Ti-Nd 系酸化物とガラスの複合材 ・金属材料 --- Ag ・用途 --- 携帯電話に内蔵される、特定周波数の電波を取り出すフィルタ。

<p>(5) 静電チャック用プレート³</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- Al_2O_3 ・金属材料 --- W ・用途 --- 半導体製造装置用部品。
<p>(6) ピエゾアクチュエータ^{5,6}</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- PbZrO_3 ・金属材料 --- Pt, Pd, Cu ・用途 --- クリーンディーゼル車のエンジンに搭載されるインジェクターに用いられ、燃料噴射制御の役割を担う。
<p>(7) NTC サーミスタ³</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- YCrO_3 ・金属材料 --- Pt ・用途 --- クリーンディーゼル車の排気系に取り付けられ、排ガス制御のための温度センシングの役割を担う。
<p>(8) 排ガス浄化用セラミックス⁷</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- SiC, コージェライト ・金属材料 --- Pt ・用途 --- 自動車の排気系に取り付けられ、NO_x, CO_2 を除去する。
<p>(9) SAW フィルタ⁸</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミックス材料 --- LiNbO_3, LiTaO_3 ・金属材料 --- Al ・用途 --- 表面弾性波フィルタの略で、携帯電話, TV, 無線等の電波を選択的に抽出するフィルタの役割を担う。

1.3 金属電極の問題点

セラミックスと金属の性質差を緩和すべく構築した製造プロセスを適用することで、機能部材であるセラミックスが本来有している優れた特性が犠牲となることも少なくない。そこで、電極としての役割を担う金属を導電性酸化物で代替することができれば、セラミックスが本来持つ優れた特性を引き出すことができ、新規 または より高機能なセラミックス製品の開発に繋がると期待される。本節では、物理的性質が大きく異なるセラミックスと金属の2種類の物質を用いて、製品を作製する際に生じる、様々な問題点について説明する。

1.3.1 収縮挙動の違い

セラミック製品の中には、ドクターブレード法によって作成したセラミックスのグリーンシート上に、ペースト化した金属を印刷することで電極を形成し、そのシートを積層、同時焼成するプロセスを経て、作製されるものが数多くある。1.2 節で挙げた製品例の中では、(2) 積層セラミックコンデンサ、(3)MPU パッケージ、(4)LC フィルタ、(5)静電チャックプレートなどが該当する。しかし、熱に対する収縮挙動は、セラミックスと金属で大きく異なるため、同時焼成は容易ではない。何の工夫もなく同時焼成をしてしまうと、焼成時にクラック、デラミネーション、ポア等が生じてしまい、製品として成立しない。Fig. 1-1 に銀 (Ag) と誘電体セラミックの収縮挙動を示す。そこで、工業的には、このミスマッチを解消するため、セラミック or 金属のいずれかに、収縮挙動を制御する目的でガラス、焼結助剤、共材等を加える。この添加物はいくまでも”収縮挙動制御”が目的であり、特性の観点からは”毒”である。それにも関わらず、ミスマッチの解消を優先するために、”毒”を添加せざるを得ないのが現状の製造プロセスである。

1.3.2 焼成雰囲気

セラミックスには、それぞれの材料組成に適した焼成雰囲気が存在する。例えば、 Al_2O_3 や BaTiO_3 等の酸化物は、本来ならば大気雰囲気で焼成することが望ましい。しかし、 Al_2O_3 や BaTiO_3 の最適焼成温度で安定に存在する（酸化されない）金属は数少ない。該当する金属として Pt (白金) が挙げられるが、Pt は非常に高価な物質であるため、電極として Pt を使用すると最終製品の原価が押し上げられ、競争力が失われてしまう。特に、大面積、多層積層

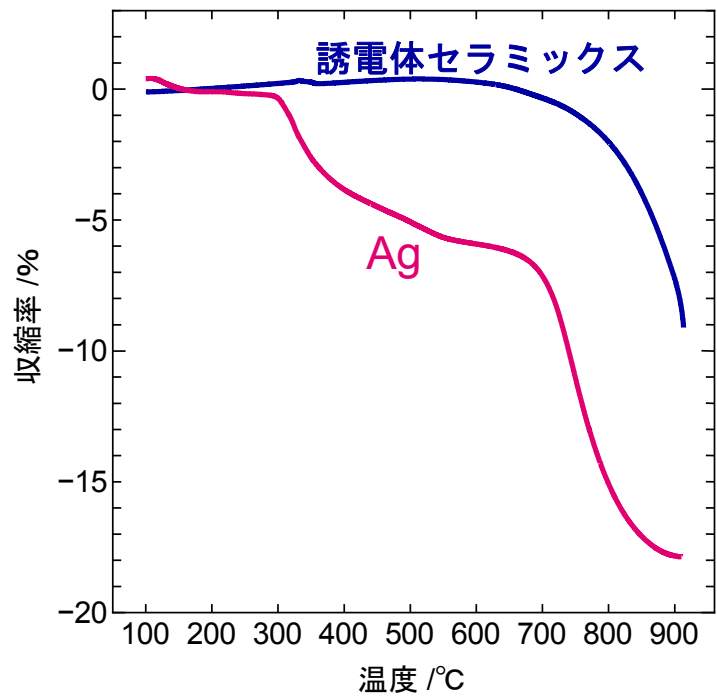


Fig. 1-1 誘電体セラミックスと Ag の収縮挙動の差

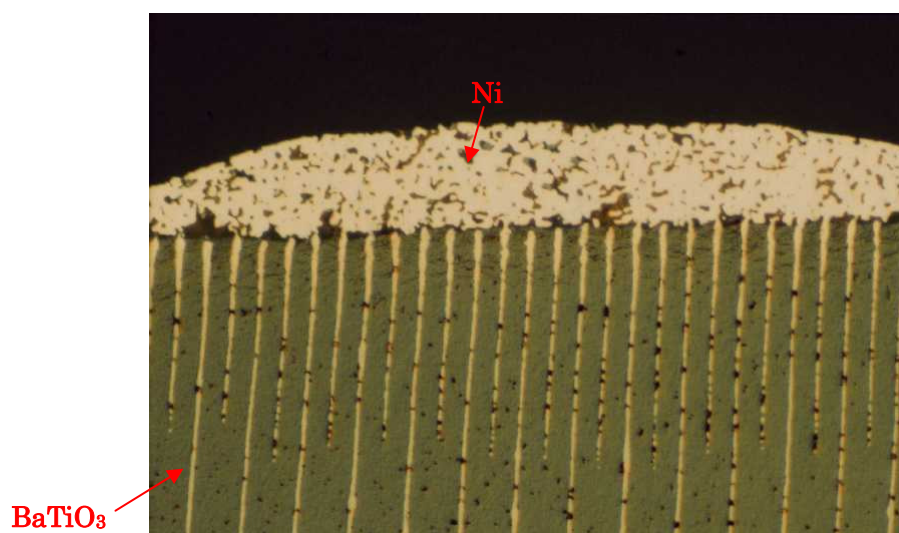


Fig. 1-2 積層セラミックコンデンサ (MLCC) の断面写真⁹

を要する(2) 積層セラミックスコンデンサ, (3) MPU パッケージ, (5) 静電チャックプレート等に Pt を使うことは利益率の視点から現実的ではない。このため工業的には、還元雰囲気ならばセラミックスの最適焼成温度でも安定である W, Cu, Ni 等を電極として用いる手法が一般的である。即ち、 Al_2O_3 や BaTiO_3 等のセラミックス材料としては、本来適さない還元雰囲気で焼成せざるを得ない。言い換えれば、セラミックスの本来の特性を犠牲にしていることになる。一例として、Ni を内装電極として用いた MLCC の断面写真を Fig. 1-2 に示す。

1.3.3 金属の価格変動

原料の価格変動は、金属電極の最も大きな問題の 1 つである。Fig. 1-3 に過去 20 年間の金属原料 (Au, Ag, Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, Ni, Cu) の価格推移を示す。各金属で価格が高騰する時期は必ずしも一致していないが、いずれも価格の変動が大きく、年々価格が上昇傾向にあることが理解できる。工業的に利用頻度の高い、Pt や Ni は 2000 年からリーマンショック前の 2009 年までの間に大幅な価格上昇が見られた。2009 年には 2000 年以前と比べると、3~4 倍まで価格が上昇している。特に Pt の価格上昇は、自動車の排ガス処理に用いられる DPF や家庭用燃料電池 PEFC への需要が高まったのに加え、投機マネーの対象となったことが原因と考えられる。リーマンショック後に価格は急落し、適正值に落ち着いたかのように見えるが、今後も需要の増大が予測され、将来的には価格上昇傾向に転じると予測される。また 2011 年後半になると、Pt の価格を Au の価格が上回るという、過去 10 年間には見られない状況となっている。このように、電極として用いられる金属原料の価格は不安定 且つ 経時的に上昇傾向にあり、工業製品を製造する企業の収益に大きな影響を及ぼす一因となっている。このため、安価な元素から構成された酸化物電極の開発が強く望まれている。

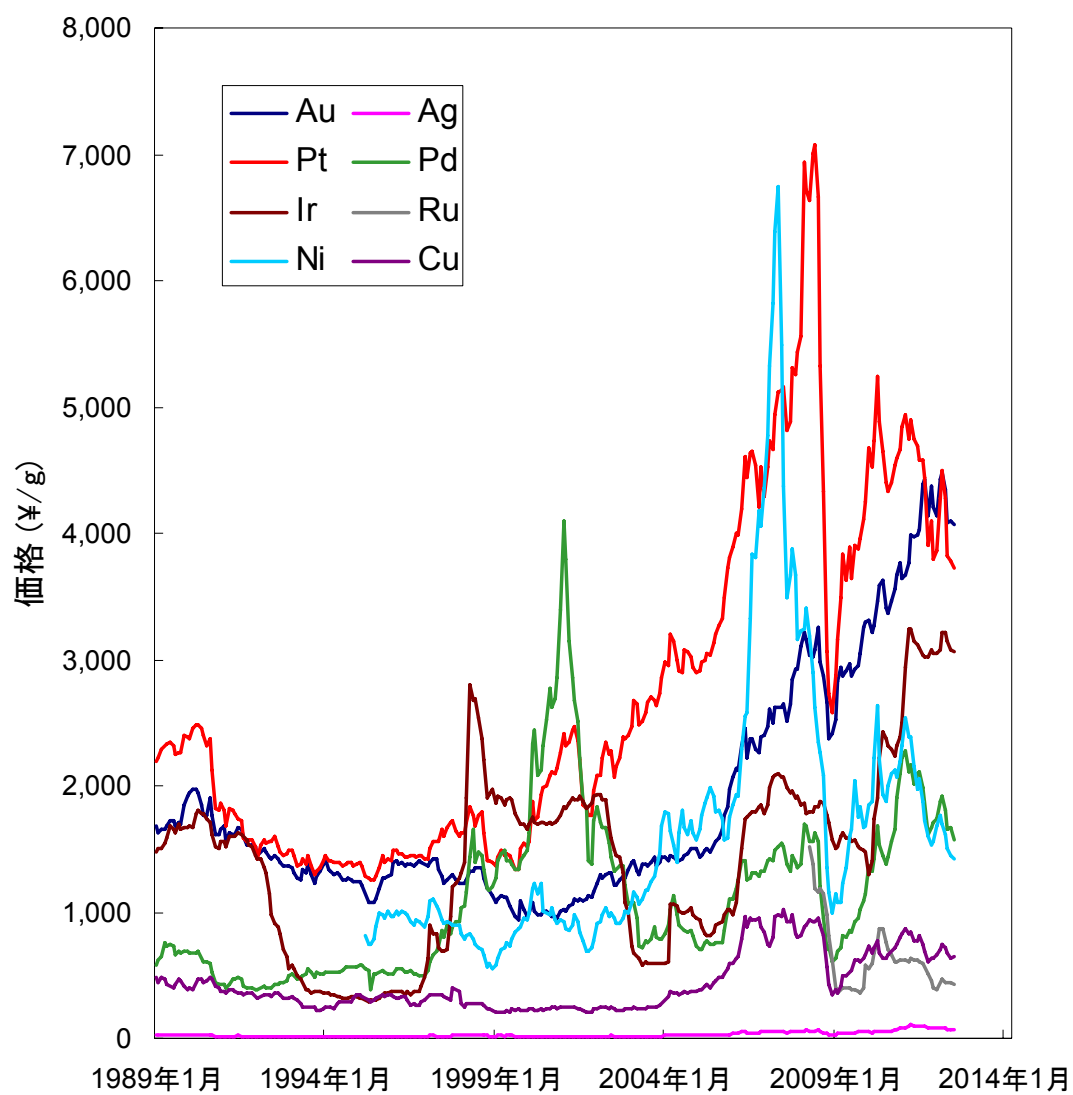


Fig. 1-3 金属原料の価格変動

※石福金属興業発表の地金相場情報より引用

1.4 電子伝導性酸化物

1.4.1 電子伝導体の選択理由

物質中で電気を運搬可能な媒体をキャリアと呼び、キャリアは”電子”と”イオン”に大別できる。キャリアが”電子”である物質は電子伝導体、”イオン”である物質をイオン伝導体と称される。加えて、酸化物の中には、”電子”と”イオン”の2つのキャリアを有す物質が存在し、混合伝導体と称される。酸化物電子伝導体の中で室温導電率が最も高い物質としては、 ReO_3 ($9.52 \times 10^4 \text{ S/cm}$, 300K)¹⁰ が知られている。一方、最も伝導性に優れるイオン伝導体としては、 RbAg_4Y_5 ($2.1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$, 300K)¹¹ が挙げられる。導電率のオーダーを比較すると、電子伝導体がイオン伝導体に比べて、5桁以上も高い。故に、本研究の「高温（室温–900°Cの温度範囲）で電極、電気配線として安定的に利用可能な導電性酸化物の開発」との目標を達するためには、電子伝導性の酸化物（混合伝導体を含む）を選択する必要がある。

1.4.2 電子伝導体の分類

電子伝導体は n 型と p 型に分類できる。n 型とはキャリアが”電子”である物質を指し、p 型とはキャリアが”ホール”である物質を指す。ここで、”ホール”とは電子が欠損した空軌道を指す。従って、本質的には n 型も p 型も電子が伝導していることには違いはない。一般的に、n 型は還元雰囲気中で安定であり、p 型は酸化雰囲気中で安定であることが多い。なぜならば、n 型は式 (1-1) に基づき還元雰囲気中で”電子”が、p 型は式 (1-2) に基づき酸化雰囲気中で”ホール”が、熱力学的に安定となるためである。



※化学式：MO (M=2+) 仮定して表記

1.4.3 電子伝導体の温度に対する挙動

更に、電子伝導性を示す酸化物は測定温度に対する挙動から、酸化物半導体と金属的 (metallic) な酸化物に分類できる。ここで、あくまでも”金属的 (metallic)”であって、”金属 (metal)”ではないことに注意が必要である。本節では、デラフォサイト型酸化物を例として

酸化物半導体と金属的酸化物を概説し、本研究において金属的酸化物の選定が必要となる理由を述べる。

1.4.3.1 酸化物半導体

絶縁体を含むほとんどの酸化物は酸化物半導体となる。酸化物半導体では、測定温度の上昇に伴って導電率が増加する。これは高温になるほど熱励起によりキャリアの数（濃度）が増加することに起因する。酸化物半導体の状態密度には価電子帯と伝導帯の間に band gap が存在し、その band gap の中にフェルミ準位 (E_F) が位置する。半導体における状態密度の概念図を Fig. 1-4 ¹² に示す。半導体のキャリア濃度は式 (1-3) 式で表される。

$$n \propto \exp(-E/k_B T) \quad (1-3)$$

ここで、 n はキャリア濃度、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 E は状態のエネルギーである。酸化物半導体において、状態のエネルギー E は band gap のエネルギーに相当する。即ち、n 型半導体では伝導帯下端と E_F の差が E に相当し、p 型半導体では E_F と価電子帯上端部のエネルギー差が E に相当する。(1-3) 式に基づけば、エネルギー差 E が小さくなるに伴い、キャリア濃度が高くなる。言い換えれば、 E_F が band gap 中に位置する酸化物半導体は、 E_F が band 中に存在する金属的酸化物 (1.4.3.2 節で後述する) に比べるとキャリア濃度が低くなる。

酸化物半導体の実例として、 CuAlO_2 の導電率温度依存性と状態密度をそれぞれ Fig. 1-5 ¹³, Fig. 1-6 ¹⁴ に示す。p 型半導体である CuAlO_2 は、デラフォサイト型酸化物に分類され、絶縁層 (-Al-O-) と導電層 (-Cu-O-) が c 軸方向へ繰り返された層状構造を有す。Fig. 1-5 に CuAlO_2 単結晶 c 軸方向, ab 面方向, 多結晶の導電率温度依存性を示す。いずれも温度上昇に伴って導電率は増加していることから、半導体的挙動であることが理解できる。この結果を反映するかのように、 CuAlO_2 の状態密度 (Fig. 1-6) の価電子帯と伝導帯の間には明確な band gap が存在する。また、 E_F が価電子帯近傍の band gap 中に位置することより、この物質が p 型であると読み取れる。

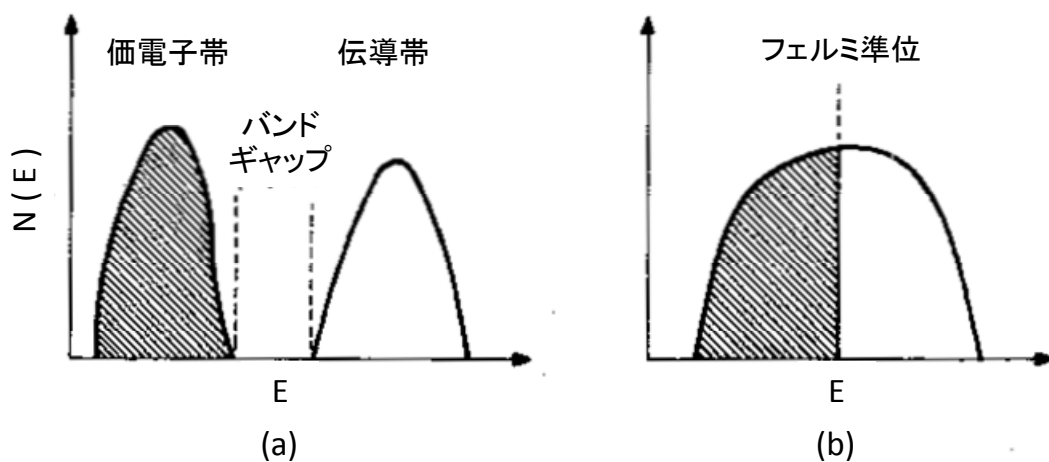


Fig. 1-4 フェルミ準位近傍における状態密度の概念図.

(a) 酸化物半導体, (b) 金属(的酸化物).

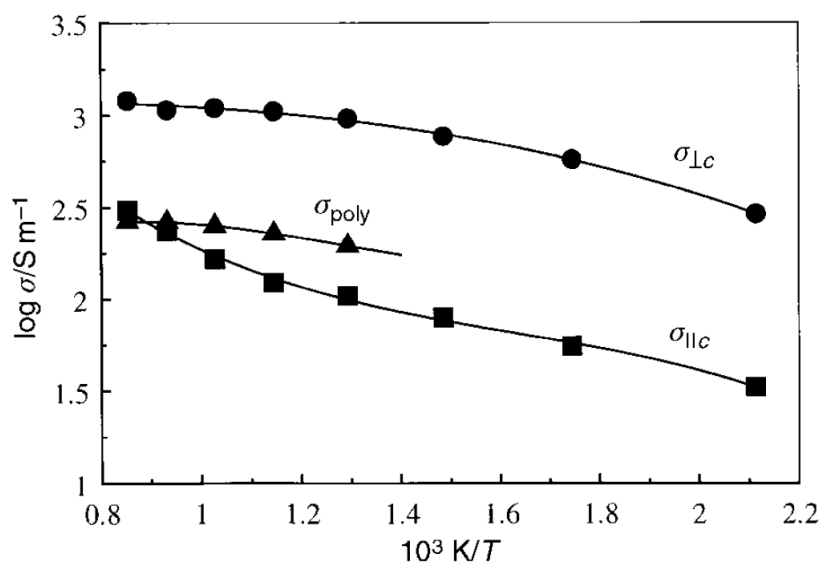


Fig. 1-5 酸化物半導体 $CuAlO_2$ の導電率温度依存性¹³.

σ_{poly} は多結晶, $\sigma_{\parallel c}$ は単結晶 c 軸方向, $\sigma_{\perp c}$ は単結晶 c 軸と垂直方向=ab 面方向の導電率を表す.

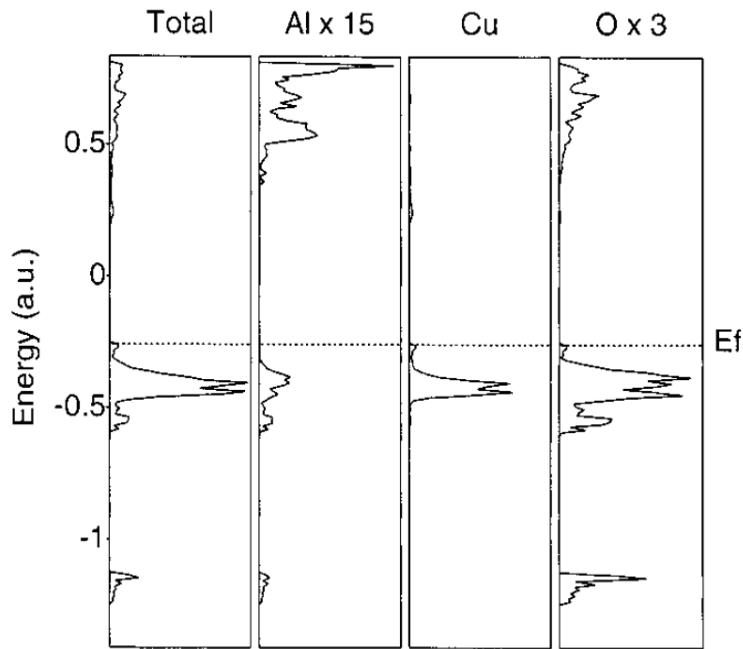


Fig. 1-6 Hartree-Fock 法によって計算された CuAlO_2 の状態密度.

1.4.3.2 金属及び金属的な酸化物

対照的に、金属的酸化物は温度の上昇に伴って導電率が低下する。高濃度のキャリアを有する金属的酸化物では、温度上昇によりキャリア間の衝突頻度が増す（平均自由行程が低下する）。この結果、移動度の低下が誘発され、導電率が低下する。Fig. 1-4 の概念図に示すように、金属的酸化物の E_F は band 内部（状態密度中）に位置する。また、金属（的酸化物）のゼーベック係数 S は式(4)で表される^{15, 16}。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{1}{N(E_F)} \left[\frac{\partial N(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (1-4)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 N は状態密度である。ゼーベック係数の符号 = キャリアタイプ (n 型 or p 型) は状態密度のエネルギー勾配によって決定される。即ち、 $\partial N(E)/\partial E > 0$ ならば n 型 ($S < 0$) となり、 $\partial N(E)/\partial E < 0$ ならば p 型 ($S > 0$) となる。金属的な酸化物の実例として、 PdCoO_2 の導電率温度依存性と状態密度をそれぞれ Fig. 1-7¹⁷, 1-8¹⁸ に示す。 PdCoO_2 は上述した CuAlO_2 と同様にデラフォサイト型酸化物に分類される。 PdCoO_2 に含まれる Pd は酸素二配位であり、2 つの酸素により線形的に結合される (O-Pd-O 角 = 180 度)。一方、線形的な O-Pd-O 結合と垂直方向に Pd-Pd 金属結合が生じる。即ち、 PdCoO_2 は酸化

物でありながら内部に金属結合を有している稀な酸化物である。この金属結合が駆動力となり、PdCoO₂の導電率は金属的な振る舞いを示す。Fig. 1-7¹⁷にPdCoO₂単結晶の抵抗率温度依存性を示す。c軸方向($\sigma_{\parallel c}$)及びab面方向($\sigma_{\perp c}$)の抵抗率は温度上昇に伴って増加(導電率は温度上昇に伴って減少する)し、金属的な挙動を示している。加えて、密度汎関数法によって計算されたPdCoO₂の状態密度をFig. 1-8¹⁸に示す。 E_F 近傍にband gapはなく、 E_F はband内部に位置していることから、金属的な酸化物であることがわかる。また E_F において $\partial N(E)/\partial E > 0$ であることは、PdCoO₂がn型酸化物であることを意味している。さらに、 E_F 近傍の状態密度はPdのdz²軌道によって形成されており、このPd_dz²軌道が導電パスであると理解できる。

本研究では、金属電極を代替可能な(できる限り高い導電率を示す)酸化物の開発を目標とする。この目標を達するには、酸化物のキャリア濃度を金属レベルまで増強する必要がある。言い換えれば、 E_F は価電子帯もしくは伝導体のband内部に位置している必要があり、金属的な酸化物を選択することは必然となる。

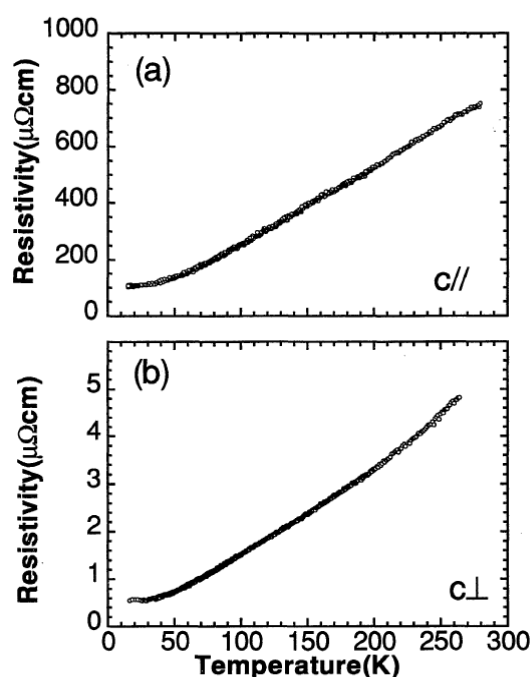


Fig. 1-7 PdCoO₂単結晶の抵抗率温度依存性. $\sigma_{\parallel c}$ は単結晶c軸方向,
 $\sigma_{\perp c}$ は単結晶c軸と垂直方向=ab面方向の導電率を表す.

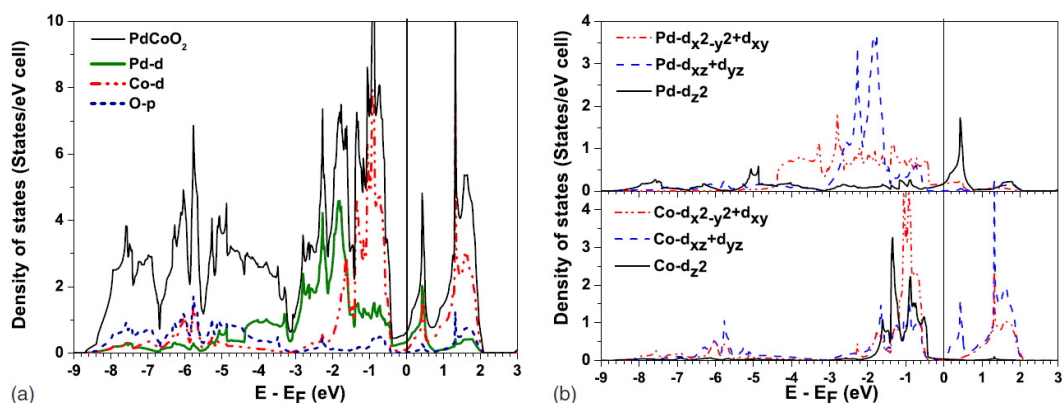


Fig. 1-8 FLAPW-GGA 法によって計算された PdCoO₂ の状態密度.

1.4.4 組成系の選択

Fig. 1-9¹⁹⁻³¹ に、抵抗率（導電率）の視点より分類、集約した電子伝導性酸化物の一覧を示す。高い導電率を示す酸化物として、RuO₂, SrRuO₃, IrO₂, LaNiO₃¹⁹⁻²² などがよく知られている。RuO₂, SrRuO₃, IrO₂ は厚膜抵抗体への応用も検討されているが、これらは酸化物でありながら貴金属である Ru, Ir を主成分として結晶構造中に含むため高コストである（原材料費が高い）。このため、金属電極を代替する意義が乏しい。一方、LaNiO₃ はペロブスカイト型酸化物の中ではもっとも高い導電性を示す物質の一つではあるが、大気中で合成することができず、合成後も 700°C 以上の高温大気中では安定に存在しえないため、用途が限定される。そこで本研究では、金属電極代替材料として幅広く工業的に応用することを念頭に置き、①高価な稀少金属を含まない、②環境負荷が低い、③大気中で安定である、④900°C までの高温で利用できる といった条件を考慮し、LaCoO₃ 系、LaMnO₃ 系ペロブスカイト型酸化物を候補組成として選定した。尚、Fig. 1-9 中には高い導電性を示す酸化物が、他にも数多く存在する。しかし、これらの物質は LaCoO₃, LaMnO₃ とは逆に、①高価な稀少元素を含む、②環境負荷が高い元素を含む、③非平衡状態でのみ安定(大気中では安定でない)、④融点が低い(高温大気中で利用できない) 物質であり、金属電極の代替材料としては相応しくない。

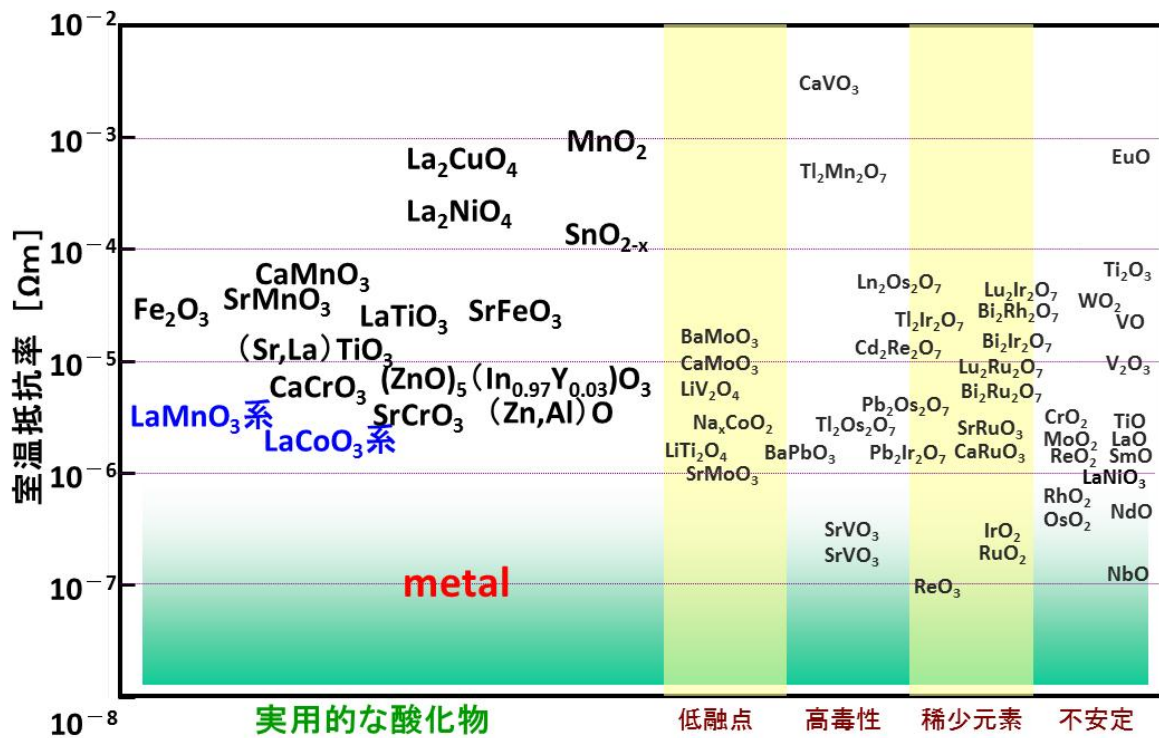


Fig. 1-9 電子伝導性酸化物一覧

1.5 本研究の目的

1.1 – 1.4 節の内容を踏まえ、本研究の目的、開発方針を以下のように設定した。

目的

- ・ 高温大気中で安定であり、金属電極を代替可能な、電子伝導性酸化物を開発する。
- ・ 酸化物材料の電子輸送特性を解析し、高導電率化に対する指針を提案する。

開発方針

- ・ 工業的な応用を念頭に置き、①高価な稀少金属を含まない、②環境負荷が低い、③大気中で安定である、④900℃までの高温で利用できる といった条件を満たす、LaCoO₃系, LaMnO₃系ペロブスカイト型酸化物を候補組成として選定する。
- ・ これらの物質の伝導メカニズムを解明し、結果を材料設計にフィードバックすることで、更なる高導電性物質を設計する。

1.6 参考文献

1. 村山宣光 セラミックス 45 (2010) 428.
2. 寺崎一郎 セラミックス 45 (2010) 448.
3. 日本特殊陶業株式会社, 「製品情報」 (<http://www.ngkntk.co.jp/product/index.html>, 2012.08.11)
4. RS オンライン, 「積層セラミックスコンデンサ編」 (http://jp.rs-online.com/web/generalDisplay.html?id=centre/eem_mrtech0907, 2012.08.11)
5. ピーアイ・ジャパン株式会社, 「ピエゾアクチュエーター&コンポーネント」 (http://www.pi-japan.jp/pzttr.html#pzttr_1, 2012.08.18)
6. 株式会社キーストンインターナショナル, 「ピエゾアクチュエーターとは」 (<http://www.keystone-intl.co.jp/products/piezo/piezojump.html>, 2012.08.18)
7. 日本ガイシ株式会社, 「製品情報」 (<http://www.ngk.co.jp/product/index.html>, 2018.08.18)
8. 京セラ株式会社, 「SAW フィルタ / SAW デュプレクサ」 (<http://www.kyocera.co.jp/prdct/electro/product/filter/saw.html>, 2012.08.18)
9. PACE Technologies, 「Multilayer BaTiO₃ Ceramic Capacitor」 (<http://www.metallographic.com/Procedures/MLC%20electronic.html>, 2012.08.21)
10. T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa, *J. Phys. C*, 1976, **9**, 1235.
11. S. Hull, D. A. Keen, D. S. Sivia and P. Berastegui, *J. Solid State Chem.*, 2002, **165**, 363.
12. P. A. COX, 魚崎浩平ほか訳, "固体の電子構造と化学", 技報堂出版 (1996), p.16.
13. K. Koumoto, H. Koduka and W.-S. Seo, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 251.
14. A. Buljan, P. Alemany and E. Ruiz, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 8060.
15. Y. Nishino, *Materia Japan*, 2005, 44, 648.
16. N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1936.
17. M. Tanaka, M. Hasegawa and H. Takei, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1996, **65**, 3973.

18. K. P. Ong, J. Zhang, J. S. Tse and P. Wu, *Phys. Rev B*, 2010, **81**, 115120.
19. C. B. Eom et al., *Ferroelectric Thin Films III*, MRS Symposia Proceedings No. 310, edited by E. R. Meyers, B. A. Tuttle, S. B. Desu, and P. K. Larsen (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1993), p. 145.
20. D. P. Vijat and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 2640.
21. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**, 5207.
22. X.D. Zhang, X.J. Meng, J.L. Sun, G.S. Wang, T. Lin, J.H. Chu, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2006, **A 24**, 914.
23. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, R12685.
24. H. Ohta, W. S. Seo, K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 2193.
25. T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 113104.
26. M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, *J. Electro. Mater.*, 2009, **38**, 1234.
27. D-P. Huang, Q. Xu, F. Zhang, W. Chen, H-X. Liu, J. Zhou. *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 1892.
28. A. M. George, I. K. Gopalakrishnan and M. D. Karkhanavala, *Mat. Res. Bull.* Vol. 9, pp. 721-726, 1974.
29. 鯉沼秀臣, "酸化物エレクトロニクス", 培風館 (2001), p.32.
30. 佐野博敏, 鯉沼秀臣, 徂徠道夫, 松本和子, 御園生誠, "珍しい原子価状態異常原子価から超伝導まで", 学会出版センター (1988), p.3.
31. 津田惟雄, "電気伝導性酸化物 改訂版", 裳華房 (1993), p.26.

第二章 実験方法

2.1 試料の合成

2.1.1 出発原料

本研究で用いる出発原料を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 出発原料一覧

組成	製造元, 商品名	純度
La(OH) ₃	信越化学工業, 水酸化ランタン	99.9%
SrCO ₃	堺化学, SW-K	99.8%
BaCO ₃	堺化学, BW-KL	99.8%
CaCO ₃	宇部マテリアルズ, CS-3N-C	99.9%
Co ₃ O ₄	高純度化学, 四酸化三コバルト	99.9%
Mn ₂ O ₃	高純度化学, 三酸化二マンガン	99.9%
NiO	高純度化学, 一酸化ニッケル	99.9%

2.1.2 合成手順

本研究において、LaCoO₃系及びLaMnO₃系ペロブスカイト型酸化物の焼結体は、以下に示すフローチャートに従い、固相法により合成した。

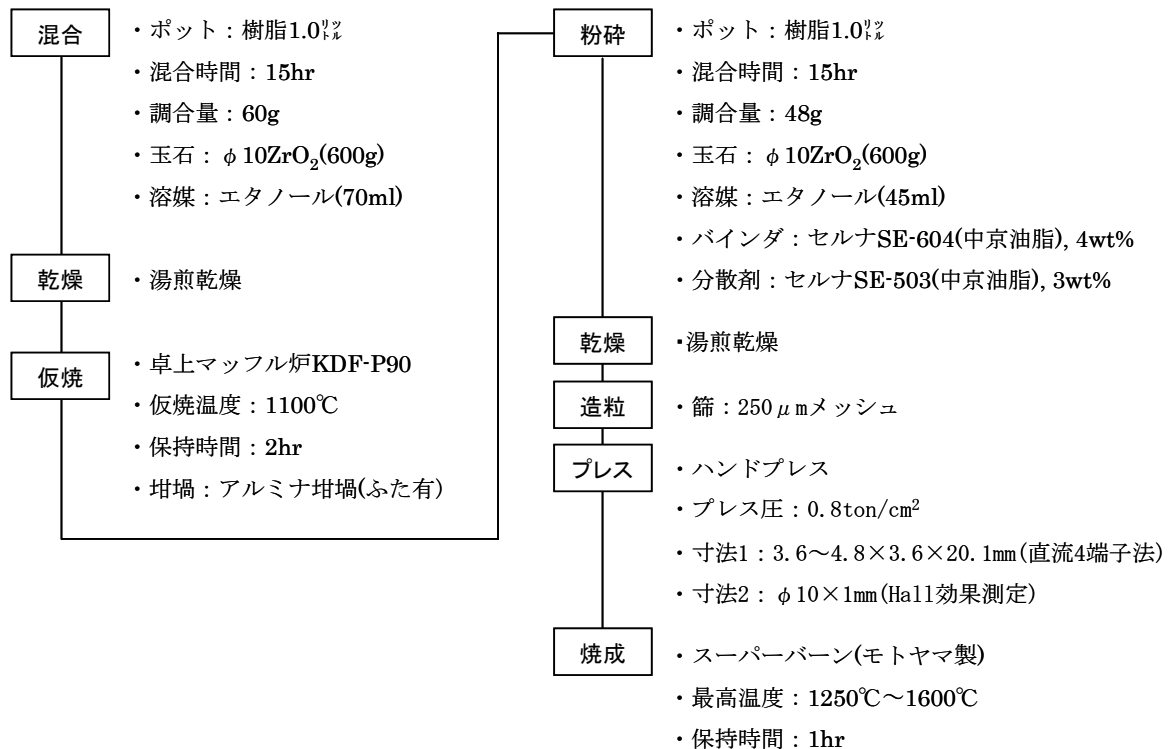


Fig. 2-1 サンプル合成に関するフローチャート

2.2 評価

合成したサンプルを、以下の手法により評価した。

2.2.1 粉末 X 線回折 (XRD) 測定

合成した試料の結晶相同定するため、CuK α 線による粉末 X 線回折測定を実施した。焼結体を瑪瑙乳鉢で粉砕し、粉砕粉末をガラスフォルダに充填し、下記の条件に基づき測定を行った。

- ・ 測定装置 : Rigaku 社製 RINT TTR-III (ゴニオ半径 285mm)
- ・ 試料形態 : 粉末
- ・ 光学系 : 集中型光学系 ブラッグ-ブレンターノ型
- ・ X 線出力 : 50kV-300mA
- ・ 発散 SLIT : 1/3°
- ・ 発散縦制限 SLIT : 10mm
- ・ 散乱 SLIT : 1/3°
- ・ 受光 SLIT : 0.3mm
- ・ 走査モード : FT
- ・ 計数時間 : 2.0sec
- ・ ステップ幅 : 0.0200°
- ・ 走査軸 : 2 θ / θ
- ・ 走査範囲 : 20.00° ~ 120.00°
- ・ 回転 : 有

2.2.2 結晶構造解析

上記の条件で測定した XRD パターンに対し、RIETAN2000 ¹ コードを用いることで Rietvelt 解析を実施し、原子座標、格子定数を算出した。RIETAN は、物質・材料研究機構 物質研究所の泉富士夫氏が作成した Rietveld (リートベルト) 解析を実効するためのプログラムである。XRD パターンの反射位置より格子定数、積分強度より結晶構造パラメーター(分率座標、占有率、原子変位パラメーター)、プロファイルの広がりから格子定数の歪と結晶子サ

イズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。

2.2.3 比重測定

焼結体の密度は水中アルキメデス法により測定した。水中アルキメデス法とはアルキメデスの原理を応用した測定法であり、測定試料の水中での質量と大気中での質量を測定し、次式より算出される。

$$density: \rho = \frac{m_{air} \times \rho_{water}}{m_{air} - m_{water}} \quad (2-1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{air} : \text{Sample weight in air.} \\ m_{water} : \text{Sample weight in water.} \\ \rho_{water} : \text{Density of water.} \end{array} \right.$$

また、相対密度は次式により計算した。

$$\text{相対密度(\%)} = \frac{\text{測定密度}(g/cm^3)}{\text{理論密度}(g/cm^3)} \times 100$$

2.2.4 導電率測定

2.2.4.1 直流4端子法

導電率は直流4端子法に基づいて取得した。試料は $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ の角柱に加工した。導電率の測定法は、直流4端子法と直流2端子法の2つに大別できる。Fig. 2-2にその概念図を示す。直流2端子法は測定試料の両端に電極端子を取り付け、その電極端子間に流れる電流と発生する電位差を測定する（電流と電圧を同一の電極より測定する）。この測定法は試料の抵抗と電極-試料間の接触抵抗が併せて測定されるため、注意が必要である。接触抵抗は被測定物質の抵抗が十分高い場合は無視できるが、被測定物質の抵抗が小さい場合は接触抵抗の影響が大きくなり、正確な測定が困難となる。一方、直流4端子法は、試料に4つの電極を設け、外側の2つの電極間に定電流を印加し、内側の2つの電極間で電位差を測定することで抵抗を求める（Fig. 2-2）。この方法により測定された値は接触抵抗を含まず、精度の高い測定が可能となる。本研究においては金属に匹敵するほどの高い導電率を示す酸化物を研究対象とするた

め、後者の直流4端子法にて測定を行った。尚、試料寸法を考慮した導電率 σ は、電極間の電圧 V と電流 I から次式に基づき算出した。室温測定には Type6242 (ADVANTEST) を用い、高温測定にはRZ2001k (オザワ科学)を使用した。

$$\sigma = \frac{l}{S} \times \frac{I}{V} \quad (2-2)$$

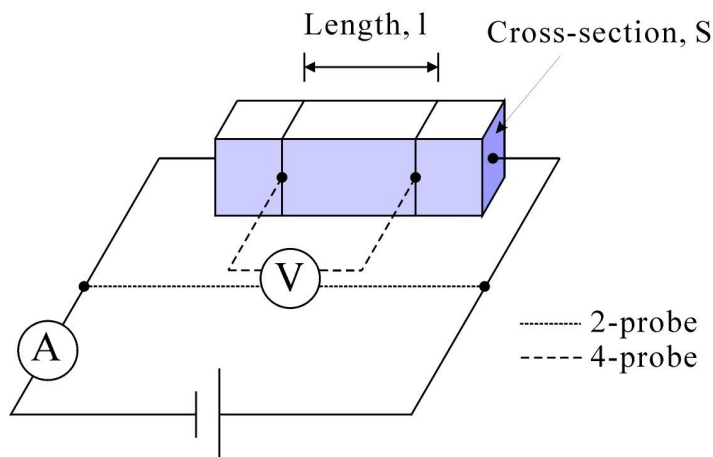


Fig. 2-2 直流4端子法及び2端子法の概念図

2.2.4.2 van der Pauw 法

直流4端子法が直方体形状で測定するのに対し、van der Pauw法は板状試料の測定に適した手法であり、Hall効果測定の際の導電率評価に用いられる。測定には $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}^t$ の板状に加工した試料を用いた。Fig. 2-3 (a)に示すような形状で測定することが理想的ではあるが、加工が困難であることから、Fig.

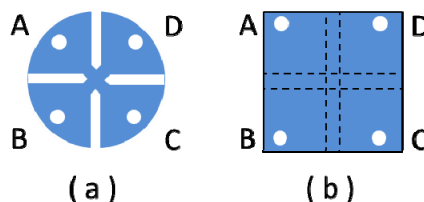


Fig. 2-3 van der Pauw法のサンプル形状

2-3 (b) の形状が実用的な観点から広く利用されている。また、ペルチェ熱による誤差は、Fig. 2-3 (b)中の破線に沿って溝を深く切り込むことによって低減できる。比抵抗は試料の厚さを t とすると、次式によって得られる。

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{t(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \quad (2-3)$$

$R_{AB,CD}$ は、AとB端子間への印加電流 I_{AB} と、CとD端子間の降下電圧 V_{CD} 、との比 V_{CD}/I_{AB} として定義される。同様に $R_{BC,DA}$ は V_{DA}/I_{BC} となる。

f は $R_{BC,DA}/R_{AB,CD}=R$ として定義される抵抗比 R によって決まる幾何学的因子である。 $R>1$ ならば、 f は(2-4)式で与えられる。また、4端子が鏡面对称ならば、 $R=1$ 及び $f=1$ となり、(2-3)式は(2-5)式に変形することができる。

$$\frac{R-1}{R+1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2-4)$$

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (2-5)$$

2.2.5 ゼーベック係数

ゼーベック係数は定常直流法により評価した。Fig. 2-4 にゼーベック係数、導電率同時測定装置の概略図を示す。角柱 ($3 \times 3 \times 15\text{mm}$) に加工した試料の内側2箇所 Pt線を巻きつけ、導電率の電位差測定用電極として利用する。またスパッタでAuを蒸着した端部をPt板、網で挟み込むことで、試料を固定するとともに外側電極として定電流印加に用いる。ゼーベック係数測定時には、試料を石英管で押し付けて挟み込み、片側の石英管にAirを送り込みむことで、外側電極間に温度差を発生させる。さらに、外側電極にR熱電対 (Pt-Pt13%Rh) を取り付けることで、温度差、電位差を読み取る。Air流量変化させることで温度差を段階的に生じさせ、電位差-温度差の関係 (Fig. 2-5) を求め、最小二乗法によりゼーベック係数を算出する。尚、測定にはオザワ科学社製RZ2001kを用いた。

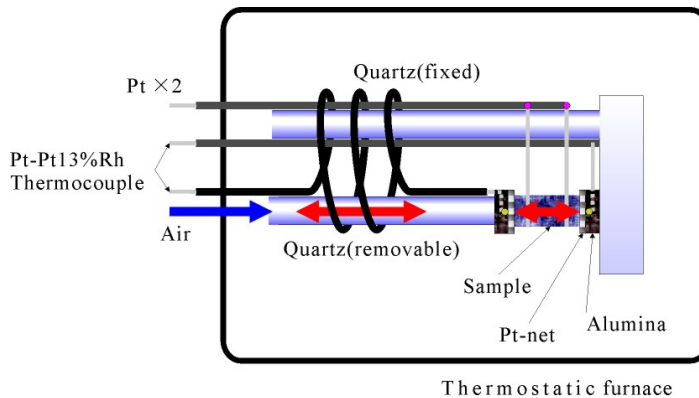


Fig. 2-4 ゼーベック係数測定の概略図

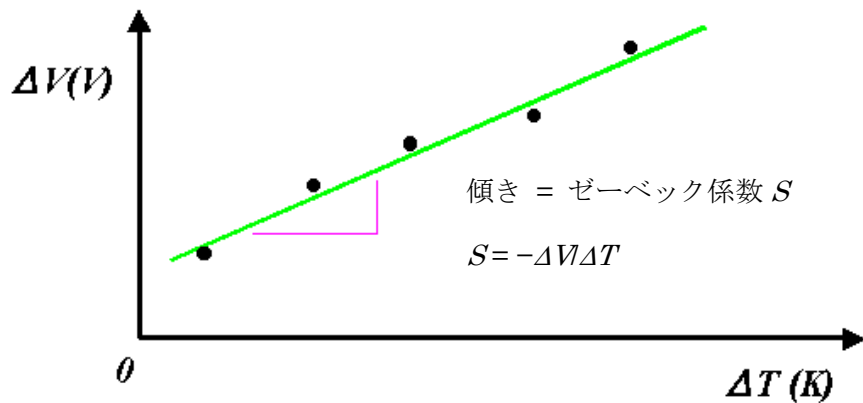


Fig. 2-5 ゼーベック係数の算出例

2.2.6 熱伝導率

熱伝導率はレーザーフラッシュ法により測定した。測定装置には ULVAC 社製 TC-7000 を用いた。個別に測定した熱拡散率 λ , 比熱 C_p , 比重 d を次式に当てはめ、熱伝導率 κ を算出した。

$$\kappa = d \times \lambda \times C_p \quad (2-6)$$

レーザーフラッシュ法とは、ルビーレーザーを試料表面に照射し、照射後の試料裏面における温度上昇の時間変化を InSb 検出器により測定し、熱拡散率 λ , 比熱 C_p を求める方法である。測定には $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}^t$ のペレット状に加工した試料を用いた。また、レーザーの波長に対して反射係数が小さい試料には、表面にカーボンブラックを塗布し、試料裏面における温度上昇を増加させる。 Q_L をレーザーフラッシュによって与えられた瞬間熱量とすると、試料裏面の温度上昇最大値 T_{max} は (2-7) 式で表される。

$$T_{max} = \frac{Q_L}{C_p d} \quad (2-7)$$

また、試料表面に瞬間レーザーが照射されてから、裏面の温度が最大値の 1/2 に達するまでに要した時間を $t_{1/2}$ とすると、熱拡散率 λ は (2-8) 式で表される。

$$\lambda = 1.37 \frac{d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2-8)$$

2.2.7 Hall 効果測定

Hall 効果とは金属や半導体に電流を流し、この流れと垂直方向に磁界を印加すると、電流と磁界のベクトルを含む面に対して垂直な方向に起電力が発生する効果である。

Fig. 2-6 に示すように、厚さ t の試料に対し、AC 方向に電流を流し、 z 軸方向に磁束密度 B_z を作用させると、フレミングの左手の法則によりローレンツ力の影響を受け、電子は DB 方向に曲げられ、点 B 付近に電子が蓄積し、DB 方向に電界が発

生ずる。この電界もまた電子に作用し、正に帯電した点 B 方向 (BD 方向) へ電子が引き寄せられる。結果的に、「ローレンツ力」と「電界」による力が釣り合い、BD 方向には不動な定常状態となる。この現象を Hall 効果、発生した電界を Hall 電界、発生した電圧を Hall 電圧: V_H と呼ぶ。この V_H は(2-9)式で表される。

$$V_H = \frac{R_H IB_z}{d} \quad (2-9)$$

ここで、 R_H は Hall 係数と呼ばれ、物質の種類、温度等により決定される。また、 R_H は (2-10) 式で表される。

$$R_H = \frac{V_H t}{IB_z} = \frac{1}{en} \quad (2-10)$$

$R_H < 0$ ならば n 型、 $R_H > 0$ ならば p 型となる。さらに、2.2.4.2 節で説明した van der Pauw 法から求めた導電率 σ (抵抗率 ρ) を用いて、(2-11) 式のようにキャリア移動度 μ を求めることができる。

$$\mu = R_H \sigma \quad (s.t. \sigma = 1/\rho) \quad (2-11)$$

尚、測定には $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}^t$ の板状に加工した試料を用い、Resitest8300 (東陽テクニカ) により測定を行った。

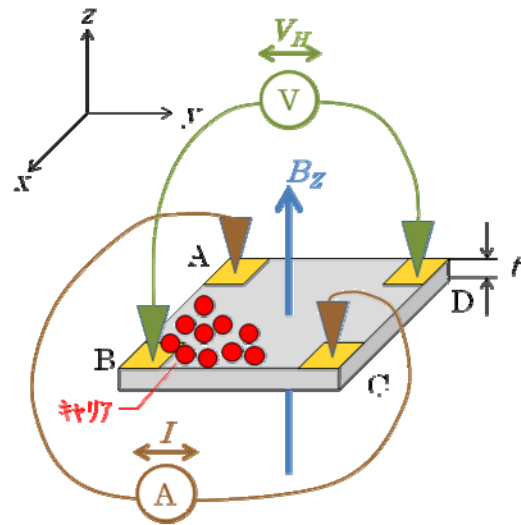


Fig. 2-6 Hall測定の原理

2.2.8 第一原理計算

第一原理計算には WIEN2k ²⁻⁴ コードを使用した。WIEN2k は、密度汎関数法 (DFT) に基づき全電子計算を行う電子構造計算プログラムである。ポテンシャル形状に球対称近似を使用せずフルポテンシャル化し、線形化された拡張平面波法に局在軌道を拡張した (L) APW + lo 法を採用しており、高精度なバンド構造計算が可能である。DFT 計算においては、局所密度近似 (LDA) やいわゆる LDA を超えた手法である密度勾配近似 (GGA) を選択することができる。さらに、算出した状態密度に対し、ボルツマン理論に基づく BoltzTraP ⁵ コードを実行することで、有効質量, ゼーベック係数を導出した。

2.3 参考文献

1. F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 2000, **321–324**, 198–203.
2. P. G. Radaelli, S. W. Cheong, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 094408.
3. G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.* 1986, **61**, 301.
4. T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, *Solid State Commun.*, 2008, **145**, 293.
5. G. K. H. Madsen, D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.*, 2006, **175**, 67.

第三章 アルカリ土類金属ドーピングにより増強された LaCoO_3 の電気伝導度の起源

3.1 緒言

本章では候補物質の1つである LaCoO_3 に焦点を当てる。1.4.5 節で述べたように、 LaCoO_3 は、①高価な稀少金属を含まない、②環境負荷が低い、③大気中で安定、④高温 ($\sim 900^\circ\text{C}$) で利用可能 といった条件を満たす酸化物の中で、最も高い導電率を示す物質の1つである^{1,2}。近年、不揮発性メモリ用の電極³、熱電変換材料^{1,4,5}、SOFC の cathode 用電極^{6,7}、酸素透過膜^{8,9} などへの応用が精力的に研究されている。また、 LaCoO_3 へ Sr ドーピングを施すことにより、導電率が金属的な振る舞いを示す。¹⁰ しかし、 LaCoO_3 がなぜ高い導電率を示すのかは、未だ明らかにされていない。そこで本研究では、イオン半径の異なる3種類のアルカリ土類元素 (Ca, Sr, Ba) を La (A) サイトに系統的にドーピングすることで、意図的に結晶構造の異なる試料を作り出し、伝導メカニズムの解明を試みた。

一般的に、ペロブスカイト型酸化物においては、M-O-M 結合角 (M は B サイトイオン) が 180° に近づくほど、キャリア移動度が増加すると考えられている¹¹。このため、結晶構造の中でも頂点共有で連なる酸素八面体 MO_6 の形状が、この現象の駆動力になると仮定し、イオン半径の異なる3種類のアルカリ土類元素 (AE = Ca, Sr, Ba) をドーピングすることで、意図的かつ系統的に結晶構造を変調させた $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) を作製し、「導電率と結晶構造の相関関係」を評価した。

3.2 実験方法

$\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$, AE = Ca, Sr, Ba) の焼結体は、2.1 節に示したフローチャートに従い、固相法により合成した。いずれの試料も、相対密度 $\geq 98\%$ 以上の緻密な焼結体が得られた。合成した焼結体を、 $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ の角柱、 $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}^t$ の板状に加工、または瑪瑙乳鉢で粉碎して調製した後、2.2 節で述べた手法に基づき、導電率測定 (直流4端子法)、Hall 効果測定、XRD 測定を行った。さらに、得られた XRD パターンをリートベルト解析することで、結晶構造を解析した。

3.3 結晶相の同定

XRD 測定により、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 及び $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ は菱面体晶 (空間群 R-3c) のペロブスカイト型酸化物が主成分であることを確認した。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ は主成分のペロブスカイト相に加えて、極僅かな LaBaCoO_4 相が二次相として共存する。XRD パターンはアルカリ土類金属 (AE) 元素のイオン半径やドーピング量に伴って、系統的にシフトする。例として、Ca, Sr, Ba を各 20 mol% ($x = 0.20$) 及び 25 mol% ($x = 0.25$) ドーピングを施した試料の XRD パターンを Fig. 3-1, 3-2 に示す。Fig. 3-1 に示すように、 $x \leq 0.2$ の組成範囲では、AE のイオン半径の増加に伴って、XRD パターンは、半値幅が小さくなりながら低角側にシフトする。この結果は、AE 元素のイオン半径に伴って、格子定数が系統的に変化することを示唆している。しかし、 $x \geq 0.25$ の組成域では、必ずしも AE イオン半径に依存して XRD パターンは変化しない。Fig. 3-2 に示すように、各 $x = 0.25$ 組成の中で、AE = Ca のパターンのみピークスプリットが消失しかけている。この現象は結晶系変化の兆候と捉えることができ、 $x \geq 0.25$ では $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の結晶系が菱面体晶から他の晶系へ転移し始めていると理解できる。結晶構造のモデル図を Fig. 3-3 に示す。

3.4 結晶構造解析

本節では 3.3 節で得られた XRD パターンに対して、Rietveld 解析を実施し、格子パラメーターを算出した結果について述べる。Rietveld 解析は空間群 R-3c を仮定して実行した。Fig. 3-4 (a), (b) に、格子定数 a 軸 及び α 角の AE 濃度依存性を示す。AE = Sr, Ba の a 軸, α 角は、AE 濃度及び AE イオン半径に伴って系統的に変化する。一方、AE = Ca では $x = 0.25$ 近傍で a 軸, α 角の挙動が変化する。この挙動の変化は、3.2 節で述べた結晶系の変化に対応すると考えられる。また、Fig. 3-4 (c) より A-site の平均イオン半径が増加するに伴い、Co-O-Co 結合角が 180° (直線) に近づく様子が読みとれる。言い換えると、A-site 平均イオン半径の増加に伴い、 CoO_6 酸素八面体のチルト角が 180° に近づいていく。これに対し、Co-O 結合距離は A-site の平均イオン半径に対して系統的变化を示していない (Fig. 3-4 (d))。特に、 $x \geq 0.25$ の組成域では、3 種の AE 元素の中で Sr のみ、AE 濃度の増加に伴って、Co-O 結合距離が減少する。尚、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Co-O 結合距離, Co-O-Co 結合角は過去に報告されている^{15,16}ものの、本研究の結果とは必ずしも一致してしない。これは試料の合成

方法,条件に依存して、酸素量(酸素不定比性)/CoO₆八面体が変化するためであると推察する。

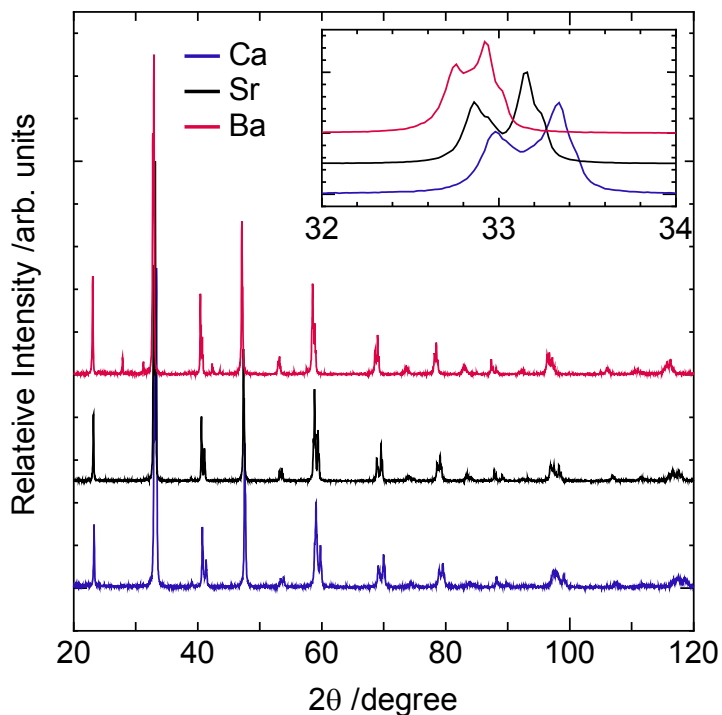


Fig. 3-1 La_{0.8}AE_{0.2}CoO₃ (AE = Ca, Sr, Ba) の XRD パターン.

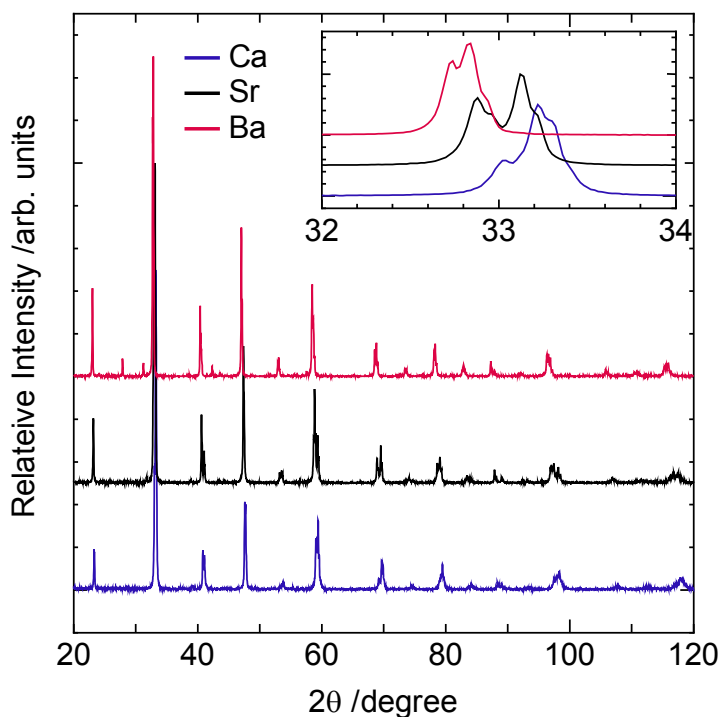


Fig. 3-2 La_{0.75}AE_{0.25}CoO₃ (AE = Ca, Sr, Ba) の XRD パターン.

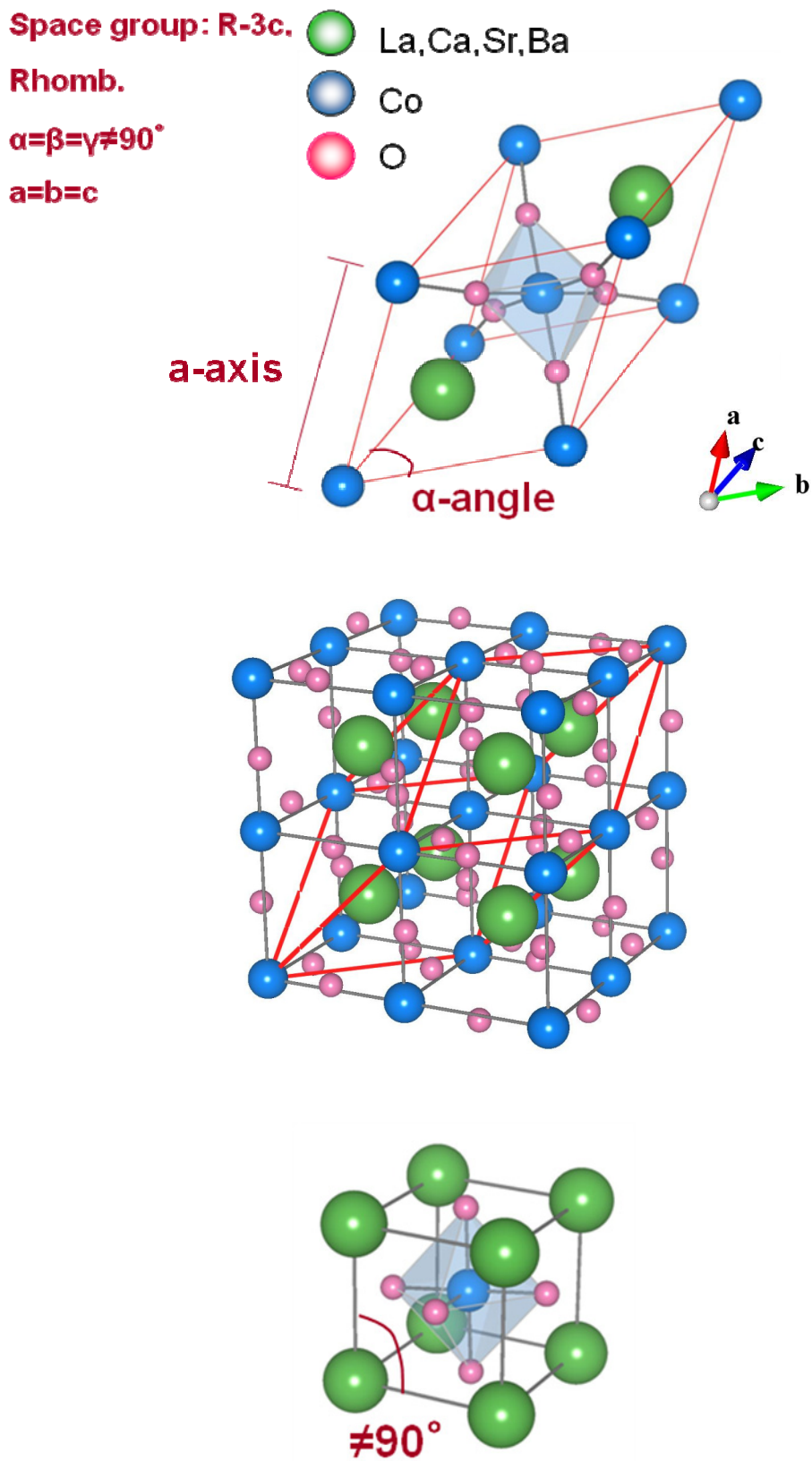


Fig. 3-3 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE = Ca, Sr, Ba) の結晶構造.

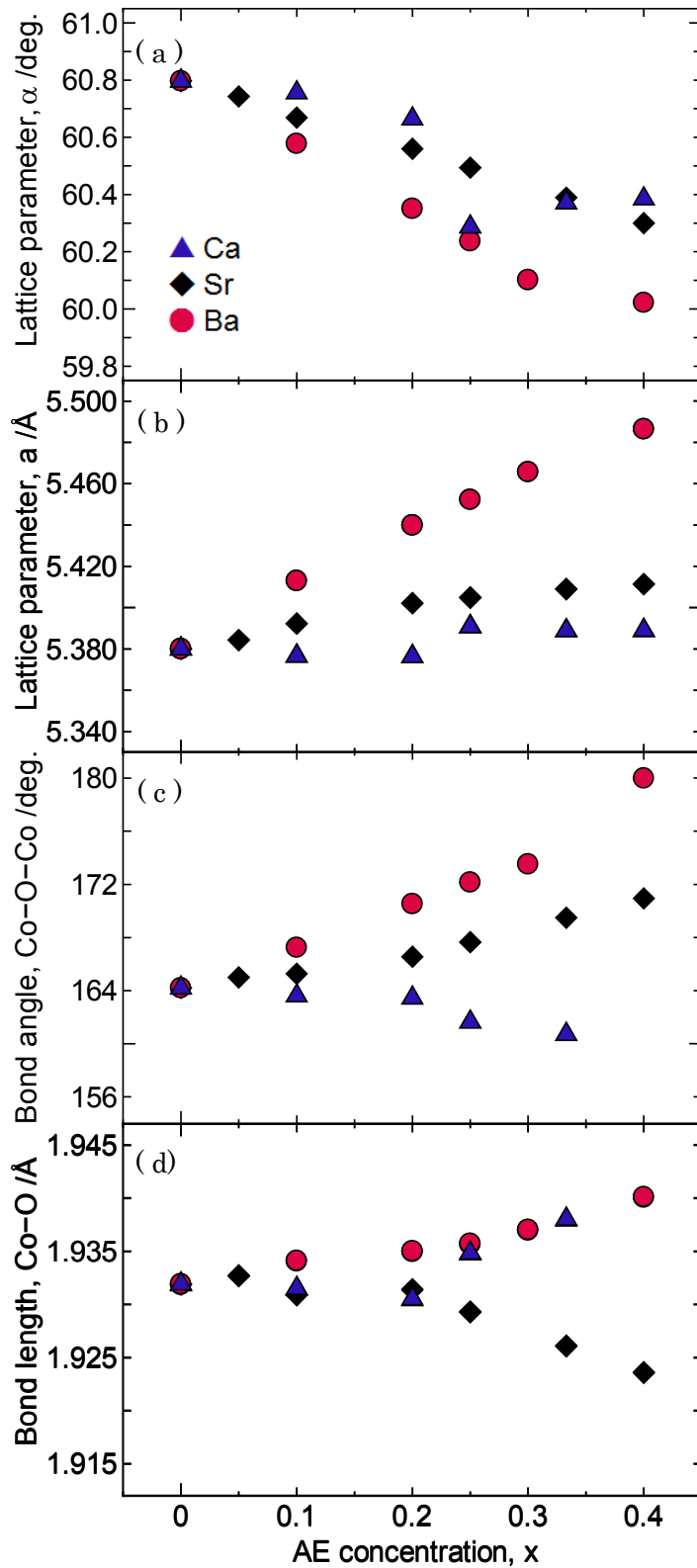


Fig. 3-4 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE = Ca, Sr, Ba) の菱面対称に基づく格子パラメーター。
 (a) α -angle; (b) a -axis; (c) Co-O-Co 結合角; (d) Co-O 結合距離.

3.5 電気特性評価

Fig. 3-5 に、室温で測定した導電率の AE 濃度依存性を示す。いずれの AE 元素種においても、 $0 \leq x \leq 0.2$ の組成域にて、約 4 桁の導電率の向上が認められた。 $0 \leq x \leq 0.2$ での、AE 濃度に対する導電率の挙動は、AE 元素の種類には依存せず、3 種の AE 元素でほぼ一致する。即ち、 $0 \leq x \leq 0.2$ において、導電率は AE 濃度にのみ依存し、AE 元素種には依存しない。一方、 $x \geq 0.25$ においては、AE = Sr が 3 種の AE 元素の中で最も高い導電率を示す。AE = Ca, Ba の導電率の最大値は $1.9 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ ($x = 0.25$), $2.7 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ ($x = 0.30$) であるのに対し、AE = Sr は $x = 0.40$ で最大値に到達し $4.4 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ という酸化物としては極めて高い値を示す。この値は、本組成系に関する先行文献 ^{2.9} の中でも最高レベルに位置する。故に、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ は金属電極の代替材料として魅力的な物質であると考えられる。

3.6 Hall 効果測定

AE 濃度に対する導電率の挙動をより深く考察するため、 $0 \leq x \leq 0.4$ の組成範囲において、キャリア濃度 n , キャリア移動度 μ を Hall 効果測定により評価した。この結果を、Fig.3-6 に示す。

3.6.1 キャリア濃度と AE 元素の関係

キャリア濃度は AE ドーピングにより、2 桁以上も増加する。 $0 \leq x \leq 0.2$ では急激に増加するのに対し、 $0.25 \leq x \leq 0.4$ では飽和したかのような挙動を示す。結果的に、AE = Ca, Sr, Ba をドーピングした試料のキャリア濃度の最大値は、それぞれ $7.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.2$), $8.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.36$), $6.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.30$) に到達する。これらは酸化物としては極めて高い値である。最大値を示すドーピング濃度は 3 種の AE 元素で異なるもののその差は小さく、AE 濃度に対するキャリア濃度の挙動に顕著な差は見られなかった (キャリア濃度は AE 元素の種類には依存しない)。整理すると、キャリア濃度は AE 濃度にのみ依存し、AE 元素のイオン半径には依存しない。従って、キャリア濃度と CoO_6 酸素八面体の形状 (Co-O 結合距離や Co-O-Co 結合角) には相関関係が存在しないと結論付けた。また、キャリア濃度の理論値と実験値の差が酸素不定比に一致すると仮定して見積もった $x = 0.4$ の酸素量 $3+\delta$ は、AE = Ca, Sr, Ba のそれぞれに対して 2.96, 2.96, 2.89 となる。この結果より、酸素欠損が電

気伝導の 1 因子である移動度を阻害している可能性が示唆される。

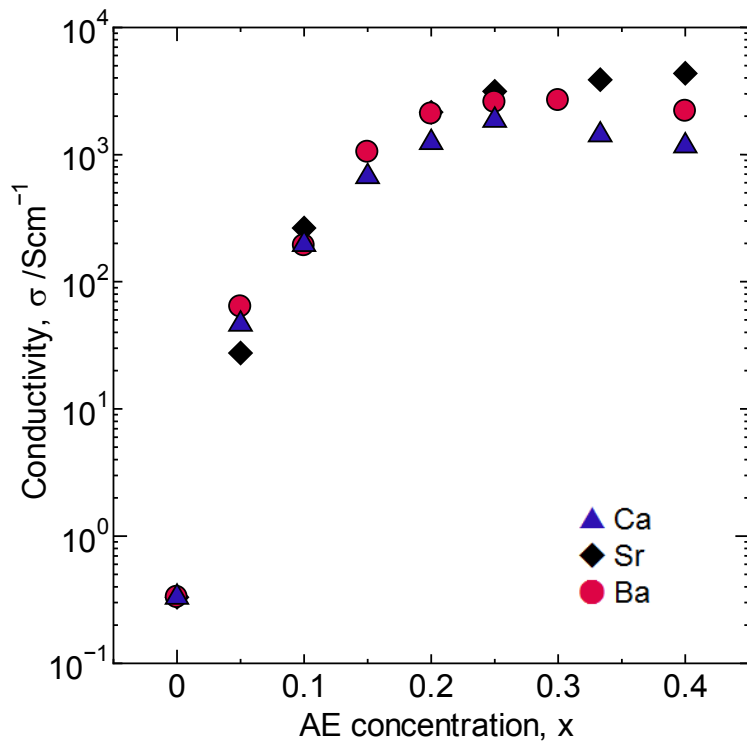


Fig. 3-5 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE = Ca, Sr, Ba) の導電率 (室温).

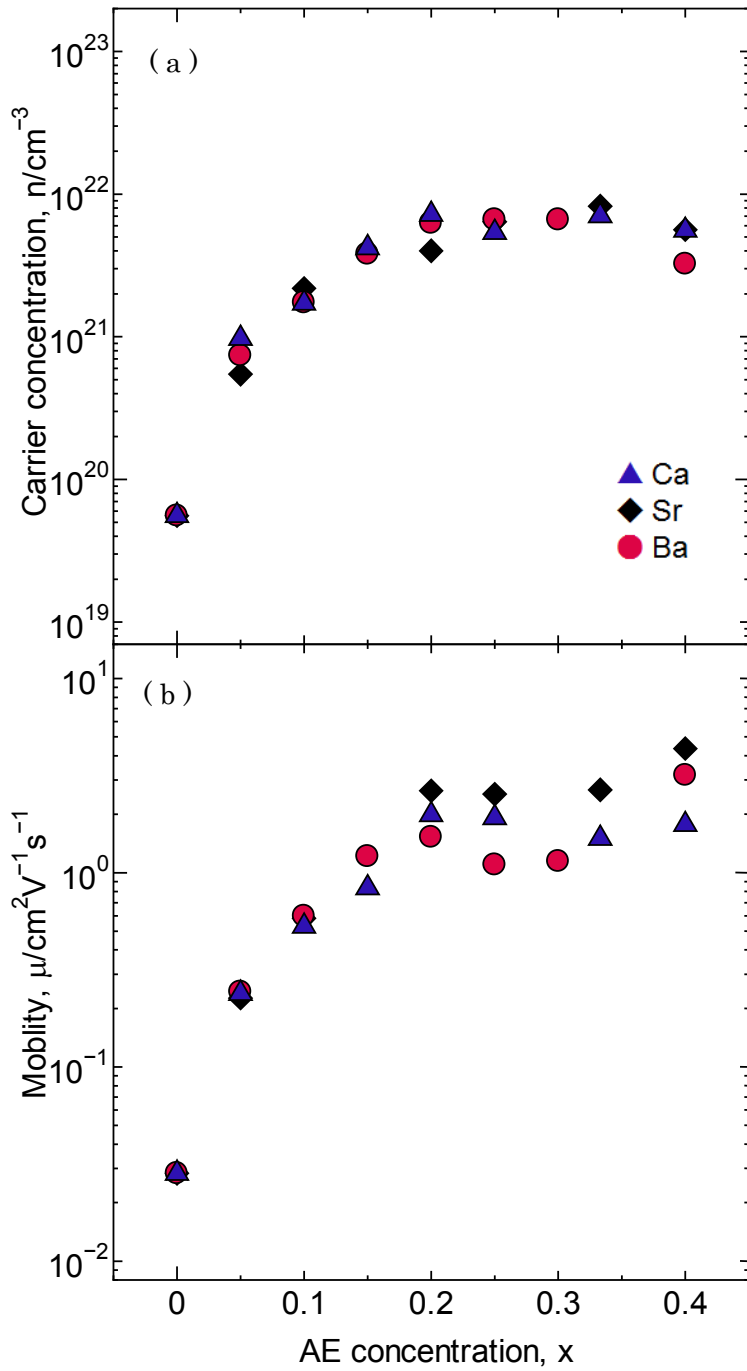


Fig. 3-6 室温における $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE = Ca, Sr, Ba) の
 (a) キャリア濃度 と (b) キャリア移動度

3.6.2 キャリア移動度と AE 元素の関係

キャリア移動度 μ もまた AE 濃度に対して興味深い挙動を示す。結晶構造に極端な変化がない場合、元素ドーピングや元素置換を施すと、移動度は低下することが多い。これは (3-1) 式に示すように、格子欠陥の増加により緩和時間が減少することに起因する。

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (3-1)$$

ここで、 μ , q , τ , m^* はそれぞれ、キャリア移動度, 電子の電荷, 緩和時間, 有効質量を示す。本組成系はこのような一般論には従わず、高濃度の AE 元素のドーピングを施しているにもかかわらず、移動度は $0 \leq x \leq 0.2$ の組成域において約 2 桁増加する。またこの領域では、移動度に AE 元素のイオン半径に基づく有意差は認められない。このため、 $0 \leq x \leq 0.2$ で生じた移動度の約 2 桁の増加は、AE 濃度にも依存し、A-site の平均イオン半径には依存しない。一方、 $0.25 \leq x \leq 0.4$ の組成域では、3 種の AE 元素の中で、AE = Sr の移動度が最も高い値を示す。この結果が反映され、 $0.25 \leq x \leq 0.4$ では AE = Sr の導電率が最も高くなる。

3.7 移動度と Co-O 結合距離, Co-O-Co 結合角の相関性に関する考察

一般的に、キャリア移動度は Co-O-Co 結合角が 180 度 (直線) に近づくにつれて増加すると考えられている。これは Co(3d)-O(2p)軌道間の重なりや相互作用が大きくなり、緩和時間の増加が促されることによる。Co-O-Co 結合角は、頂点共有で連なる CoO₆ 酸素八面体のチルト角に相当する。Fig. 3-4 (c) に示すように、今回のケースもまた、A-site の平均イオン半径が増加するに伴い、CoO₆ 八面体のチルト角が 180 度に近づいていく。このため当初は、A-site の平均イオン半径の増加により、緩和時間の増加が促進され、移動度が増加すると想定した。しかしながら、Fig. 3-6 (b) に示すように、 $x \leq 0.20$ の組成域においては、3 種の AE 元素間で移動度に有意差は認められなかった。従って、 $x \leq 0.20$ での移動度の約 2 桁の増加は、A-site の平均イオン半径に依存していないことになる。Co-O-Co 結合角 (CoO₆ 酸素八面体のチルト角) は A-site の平均イオン半径に依存する (Fig. 3-4 (c)) ことを考慮すると、 $x \leq 0.20$ における移動度の急激な増加は、Co-O-Co 結合角 (CoO₆ 酸素八面体のチルト角) の増加が要因ではないと示唆される。つまり本組成系においては、Co-O-Co 結合角 (CoO₆ 酸素八面体のチルト角) が 180 度に近づくことが、必ずしも導電率の向上に繋がらないと考え

られる。

Co–O–Co 結合角が 180 度に近づく (\rightleftharpoons A-site の平均イオン半径が増加する) ほど、緩和時間は増加すべきであるが、本組成系においてはこのような現象は認められない。裏を返せば、キャリア移動度向上の引き金となる、より効果的な別の要因が潜んでいると示唆される。(3-1) 式で示したように移動度は緩和時間のみではなく、有効質量にも影響を受ける。故に、 $x \leq 0.2$ で生じた移動度の急激な増加には、有効質量の寄与がより強く反映されていると予測される。つまり、結晶構造の変化よりも電子状態の変化が移動度増加には効果的であると推察される。

ここで、移動度と Co–O 結合距離, Co–O–Co 結合角の関係を改めて整理する。 $x \geq 0.25$ の組成域にて、Sr 濃度の増加と共に AE = Ca, Ba の Co–O 結合距離は増加するが、AE = Sr の Co–O 結合距離のみは逆に減少する (Fig. 3-4(d))。さらに同組成域では、3 種の AE 元素の中でも AE = Sr の移動度が最も高い値を示す (Fig. 3-6(b))。これらの結果を反映して、Co–O 結合距離と移動度の関係を示した Fig. 3-7(a) より、Co–O 結合距離が減少するに伴って移動度が増加する傾向が読み取れる。即ち、Co–O 結合距離と移動度 (導電率) には相関関係が存在する。尚、この相関関係は緩和時間よりもむしろ有効質量に強く寄与するものと推察される。Co–O 結合距離が減少するに伴って移動度が増加する傾向は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の MIT 転移について調査した Mineshige ら¹⁶の先行文献の結果と一致する。ただし、本研究と Mineshige らの先行文献とでは、Sr 濃度に伴う Co–O 結合距離の挙動は必ずしも一致してない。一方、Fig. 3-7(b) に示すように、Co–O–Co 結合角と移動度の間には相関関係は認めず、本節前半で述べた $x \leq 0.20$ の組成範囲における考察を裏付ける結果が得られた。従って、本組成系においては、ペロブスカイト型酸化物で提唱される一般論「キャリア移動度は Co–O–Co 結合角が 180 度 (直線) に近づくに伴い移動度が増加する」¹¹ は当てはまらない。

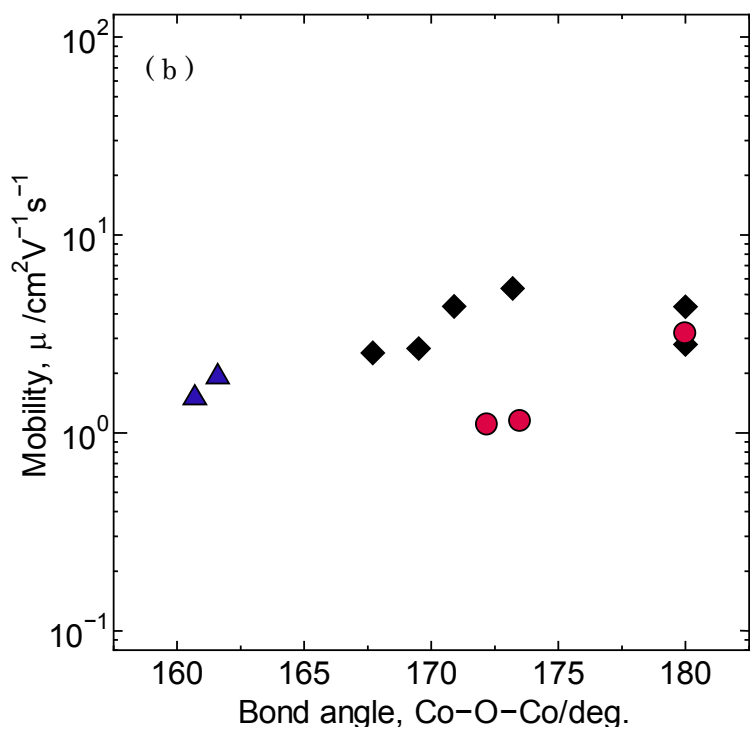
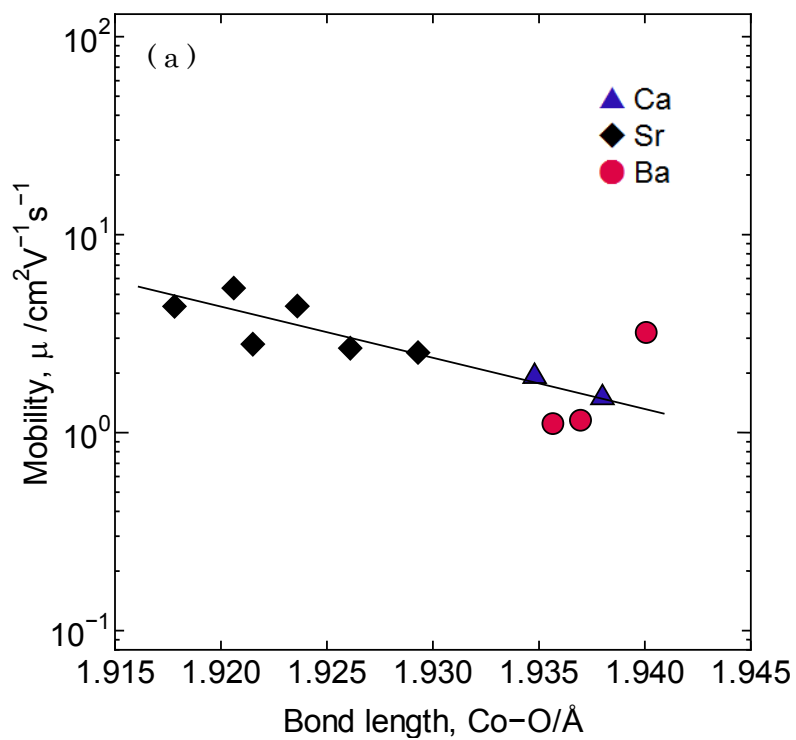


Fig. 3-7 移動度と (a) Co-O 結合距離 及び (b) Co-O-Co 結合角 の関係.

3.8 第三章まとめ

第三章では候補物質の 1 つである LaCoO_3 に焦点を当て、室温での導電率の上限を見極めると共に、「結晶構造と導電率の相関性」の視点より伝導メカニズムの解明を試みた。手法として、イオン半径の異なる 3 種類のアルカリ土類元素 ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を La (A) サイトに系統的にドーピングする ($\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$, $0 \leq x \leq 0.4$) ことで、意図的に結晶構造の異なる物質を作り出し、電気特性評価と結晶構造解析を実施し、結晶構造が導電性に与える影響を考察した。このようにして得られた結果を、以下に示す。

- $0 \leq x \leq 0.20$ の組成域で、AE 濃度の増加に連動して $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ の導電率は 4 桁もの増加を示す。
- この増加は、2 桁のキャリア濃度の増加と、2 桁のキャリア移動度の増加に切り分けられる。
- $0.25 \leq x \leq 0.40$ の組成域では、3 種の AE 元素の中で Sr のみ、Co–O 結合距離の減少に連動して移動度が増加する。即ち、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のみ $0.25 \leq x \leq 0.40$ においても導電率が増加し続ける。
- この結果、La-site に Sr を 40mol% ドーピングすること ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$) で、 $4.4 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ (室温) という酸化物としては極めて高い導電率に到達する。
- ペロブスカイト型酸化物において提唱される「Co–O–Co 結合角が 180 度に近づくほど移動度が向上する」との一般論は、本組成系に当てはまらない。

3.9 参考文献

- 1 K. Iwasaki, T. Ito, T. Nagasaki, Y. Arita, M. Yoshino and T. Matsui, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 3145.
- 2 M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth and T. Lorenz, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 094417.
- 3 F. Wang and S. Leppavuori, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 1293.
- 4 K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Muller, A. Freimuth and T. Lorenz, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 155116.
- 5 A. J. Zhou, T. J. Zhu and X. B. Zhao, *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**, 1520.
- 6 T. Inagaki, K. Miura, H. Yoshida, R. Maric, S. Ohara, X. Zhang, K. Mukai and T. Fukui, *J. Power Sources*, 2000, **86**, 347.
- 7 T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai and H. Yakogawa, *Solid State Ionics*, 1999, **121**, 271.
- 8 C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 1997, **98**, 7.
- 9 V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, V. N. Tikhonovich, E. N. Naumovich and A. P. Viskup, *Solid State Ionics*, 1998, **110**, 53.
- 10 M. Sogaard, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, F. W. Poulsen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 3285.
- 11 T. He, J. Chen, T. G. Calvarese and M. A. Subramanian, *Solid State Sci.*, 2006, **8**, 467.
- 12 V. G. Sathey, A. V. Pimpaley, V. Siruguriz and S. K. Paranjpe, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 3889.
- 13 P. G. Radaelli and S. W. Cheong, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 094408.
- 14 G. Thornton, B. C. Tofield and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**, 301.
- 15 P. M. Racciah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1967, **155**, 932.

- 16 A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao and K. Kikuchi, *J. Solid State Chem.*, 1999, **142**, 374.

第四章 Sr ドーピングを施した LaCoO_3 の電子輸送特性

4.1 緒言

第4章では第3章の結果を踏まえ、3種のアルカリ土類金属元素の中で最も高い導電率を示した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ に焦点を当てる。第3章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のキャリア濃度が $x = 0.36$ で酸化物として最高レベルの値に達することを示した。一方、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ でのキャリア濃度の変化は小さく、一見飽和したかのような挙動を示すが、その理由は解明できていない。また、 Co-O 結合距離が短くなることに連動して、移動度が増加するとの結果を得たが、その理由もまた解明には至っていない。そこで、第4章では第3章とは視点を変え、主に酸素不定比性や状態密度に着目することで、伝導メカニズムの解明を試みる。

第3章で示したように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は $x = 0.40$ において、室温導電率 $\sigma = 4.4 \times 10^3 \text{ S/cm}$ に達する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は、1.4.5 節で述べた条件（①高価な稀少金属を含まない、②環境負荷が低い、③大気中で安定、④高温（ $\sim 900^\circ\text{C}$ ）で利用可能）を満たす酸化物の中で、最も高い導電率を示す物質である^{1,2,44}。このため、本研究の目的である金属電極の代替酸化物として、相応しい物質であると考えられる。

LaCoO_3 系ペロブスカイト型酸化物は、SOFC 用空気極^{3,4}、熱電材料^{1,5-7}、メモリ用不揮発性電極⁸、酸素透過膜^{9,10} への応用が研究されている。また、磁気特性の異常性¹¹⁻¹⁶ や高い酸素イオン拡散能¹⁷⁻¹⁹ などは基礎研究の対象となっている。これらの大部分は、Sr を La サイトにドーピングすることで発現、向上した機能を活用している。故に、Sr ドープを施した LaCoO_3 の伝導メカニズムを解析することは、本研究のみならず多くの研究分野に対して、意義深いと考える。

また、 LaCoO_3 への Sr ドーピングが電子伝導性へもたらす代表的な効果として、金属-絶縁体 (MIT) 転移が挙げられる。岩崎ら¹ は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.50$) の導電率を 100-1000 K の温度域で評価することで、 $x \geq 0.30$ の組成域において金属的に振る舞うことを示した。また、MIT 転移は LaCoO_3 中の Co イオンがスピン転移によって生ずること^{20,21} が知られている。

このような多くの研究者による多彩な研究にも関わらず、 LaCoO_3 が示す高い電気伝導度に着眼した研究はほとんどなされておらず、伝導メカニズムも解明されていない。そこで本

章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の室温での導電率の上限を見極めることを目的に、結晶構造解析、電気特性評価、バンド計算を用いて、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の伝導メカニズムの解明を試みた。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ が有す興味深い物性はいずれも低 Sr 領域で生じるため、既存の研究事例は低 Sr 領域に着目したものがほとんどであり、高 Sr 領域に関する情報が不足している。そこで、我々は全 Sr 領域に焦点を当てることで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ について系統的に解析した。

4.2 実験方法

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の焼結体は、2.1 節に示したフローチャートに従い、固相法により合成した。いずれの試料も、相対密度 $\geq 98\%$ 以上の緻密な焼結体が得られた。合成した焼結体を、 $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ の角柱、 $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}$ の板状に加工、または瑪瑙乳鉢で粉砕することで粉末状に調製した後、2.2 節で述べた手法に基づき、導電率測定 (直流 4 端子法)、Hall 効果測定、XRD 測定した。得られた XRD パターンに対し、RIETAN2000²² を用いてリートベルト解析を行った。尚、リートベルト解析の初期値には、Thornton らが提案した LaCoO_3 の結晶モデル²³ を利用した。さらに、WIEN2k²⁴⁻²⁶ による第一原理バンド計算により、フェルミ準位近傍の状態密度を計算し、電気伝導性への影響を考察した。第一原理計算には、APW+lo^{*1} を適用した密度汎関数 (DFT) 法を用いた。交換相関ポテンシャルには、GGA(-PBE)+ U_{eff} ^{*2,27} を用いた。尚、内核の電子配置としては「Kr 4d¹⁰ (La), Ar 3d¹⁰ (Sr), Ne 3s² (Co), He (O)」を、マフィンティン半径として「2.50 au (La), 2.37 au (Sr), 1.85 au (Co), 1.64 au (O)」を用いた。加えて、 $k\text{-point} = 8000$, cutoff parameter $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$, Coulomb parameter $U_{\text{eff}} = 6.88 \text{ eV for Co}$ を適用した。

*1 APW+lo = the full-potential augmented plane-wave plus local orbital

*2 GGA-PBE+ U_{eff} = The generalized gradient approximation in the scheme of Perdue-Burke-Ernzerh with an effective Coulomb parameter

4.3 結晶相の同定

Fig. 4-1 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の XRD パターン ($0 \leq 2\theta \leq 70 \text{ deg.}$) を示す。 $0 \leq x \leq 0.8$ の組成範囲において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は菱面体晶のペロブスカイト型酸化物に同定される。この組成域では、Sr 濃度の増加に伴って、各ピークはシャープになりながら低角側にシフトし、split していたピークが一体化する。一方、 $x \geq 0.9$ では、極僅かな二次相の生成と共に、ピークの半値幅が広がっており（特に高角側で顕著に広がる）、結晶系変化の兆候が見られる。さらに、 $x = 1.0$ では結晶構造が転移し、ブラウンミレライト型酸化物となる。故に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は全率固溶体ではない。

4.4 結晶構造解析

Fig. 4-2 にリートベルト解析によって算出した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の格子パラメーターを示す。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ には $R-3c$ と $I2/a$ の 2 つの空間群が提案されているが、本解析では収束性の良い $R-3c$ を適用した^{20,29-31}。 $0 \leq x < 2/3$ の範囲では Sr 濃度の増加に連動して、 α 角と Co-O-Co 結合角はそれぞれ 60° と 180° に近づき、 $x \geq 2/3$ では共に飽和したかのような挙動を示す。このため、 $x = 2/3$ 付近で菱面晶から立方晶に相転移することが示唆された。また、 $x < 2/3$ の範囲では、Co-O 結合距離が Sr 濃度の増加に伴って減少する。これは Co-O-Co 角が 180° に近づくことにより、Co と O の間に働く静電引力が強まったことが要因であると推察される。同じく $x < 2/3$ の範囲において、Sr 濃度の増加に連動して a 軸が増加する。これらの結果は、Sr 濃度の増加に伴って、単位格子体積に占める CoO_6 八面体の体積が小さくなることを意味している。

さらに、 a 軸と Co-O 結合距離は共に、 $x = 0.2$ 近傍に変曲点を示す。Sr 濃度の増加に伴う a 軸の増加率は、 $x \geq 0.2$ よりも $x < 0.2$ の方がより大きい。これに対し、Sr 濃度の増加に伴う Co-O 距離の減少率は $x < 0.2$ よりも $x \geq 0.2$ の方がより大きい。尚、 $x = 0.2$ 近傍の変曲点は、後述する Sr 濃度に対する導電率の挙動においても確認されている。

また一般的に、Co-O-Co 角が 180° に近づくと Co3d 軌道と O2p 軌道の重なりが大きくなるので、移動度は増加すると考えられている。本組成系においても $0 \leq x < 2/3$ の範囲で、Sr 濃度の増加に連動して Co-O-Co 角が 180° に近づく傾向が得られている。故に、一般論的な視点からは Co-O-Co 結合角と移動度に相関関係が予測されるが、第三章で示したように

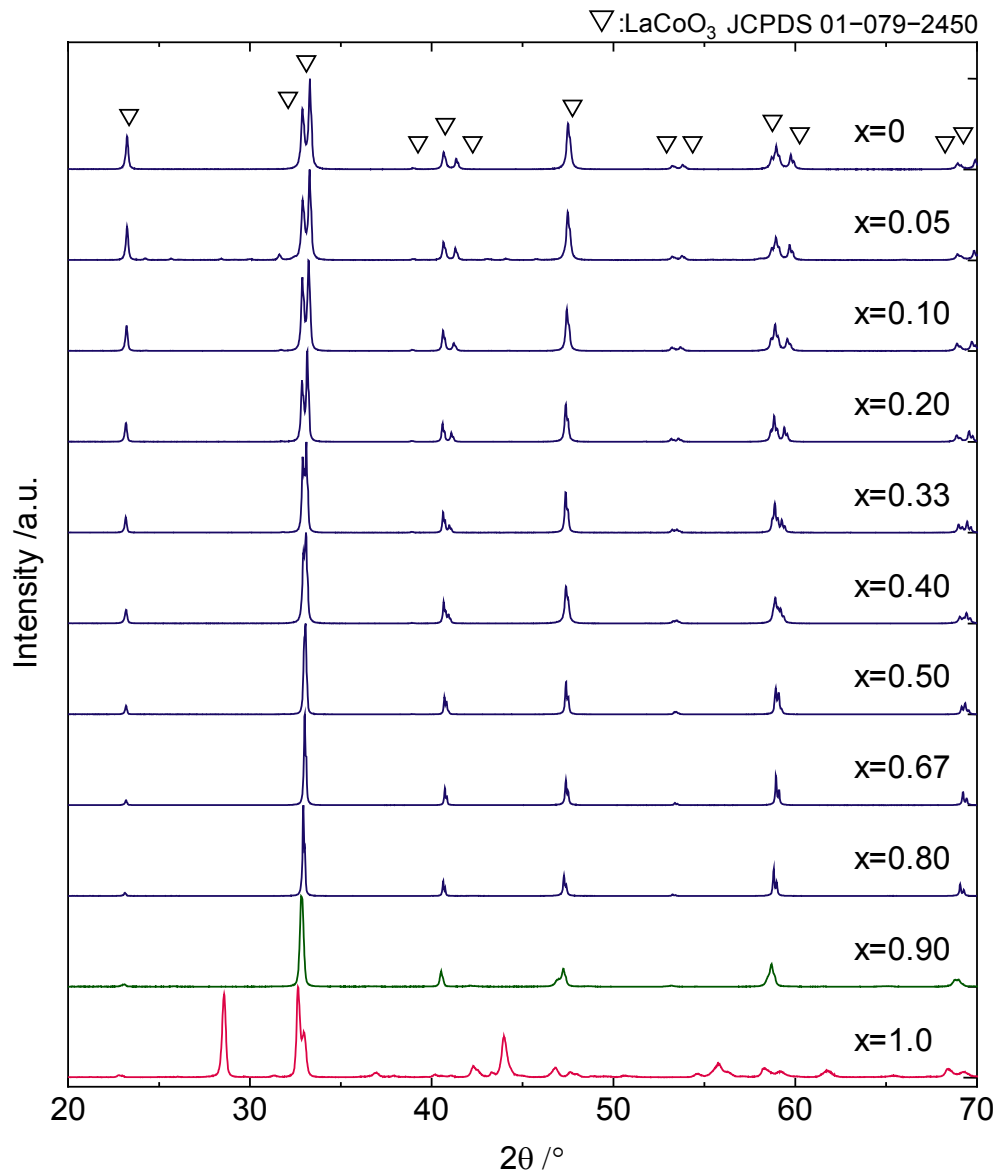


Fig. 4-1 La_{1-x}Sr_xCoO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0) の XRD パターン.

※0 ≤ x ≤ 0.8 はペロブスカイト型構造,

x = 0.9 … 結晶系転移の兆候が見られるペロブスカイト型構造,

x = 1.0 … ブラウンミレライト型構造.

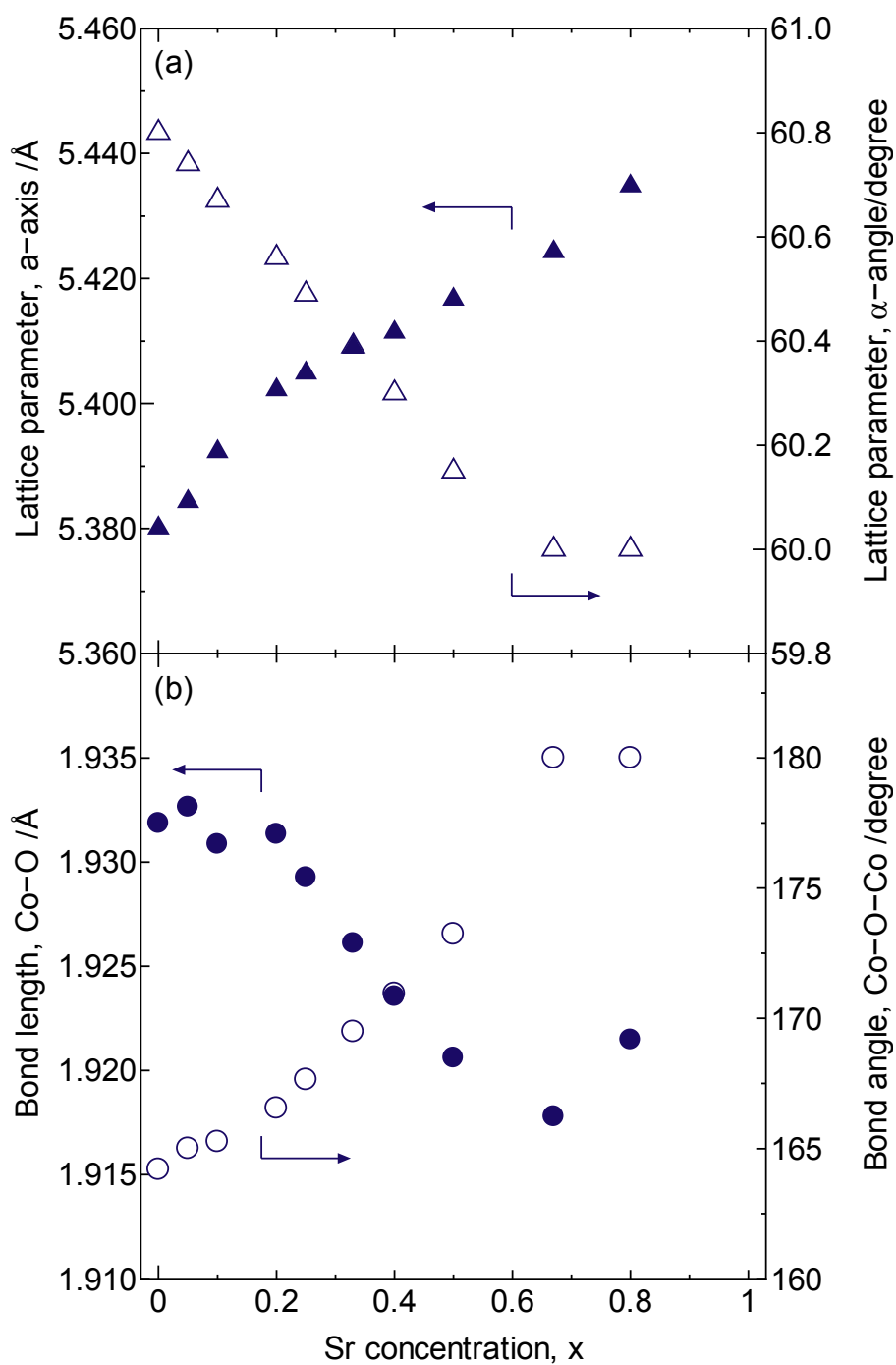


Fig. 4-2 Rietveld 解析により求めた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の格子パラメーター, (a) 格子定数 a 軸 及び 格子定数 α 角, (b) Co-O 結合距離 及び Co-O-Co 結合角.

本組成系においてはこの一般論は当てはまらない。

4.5 室温での導電率 及び ゼーベック係数評価

Fig. 4-3 に、室温で測定した導電率とゼーベック係数の Sr 濃度依存性を示す。導電率は、 $0 \leq x < 0.2$ で Sr 濃度の増加に伴い急激に増加した後、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ の範囲においても緩やかに増加し続け、 $x = 0.5$ で最大値 $\sigma = 4.4 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ に到達する。導電率は $0.5 < x < 0.8$ の範囲でも高い値を維持するが、 $x > 0.8$ になると導電率は急激に低下する。この急激な導電率低下は、二次相としてブラウンミレライト相が生成することに起因する。結果として、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ の範囲では、Sr (ドーピング) 濃度が大きく変化しているにも関わらず、導電率はほぼ一定の値を示した。この現象は単純な元素ドーピングのみでは説明することはできない。

一方、ゼーベック係数は $x = 0.05$ で最大値 $S = 233 \mu\text{V/K}$ に到達する。その後、Sr 濃度の増加に伴って減少し、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ ではほぼ $0 \mu\text{V/K}$ となる。また、ゼーベック係数は $x = 0$ で最小値を示し、 $0 < x < 0.05$ の間で符号がマイナスからプラスに反転する。従って、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.05 < x < 0.8$) は p 型、 LaCoO_3 は n 型に分類される。本研究で合成した LaCoO_3 は n 型であるが、 LaCoO_3 はドーパントの種類、作製条件に依存してキャリアタイプが変化することが知られており、未だ統一見解が得られていない。^{1,5,32}

4.6 Hall 効果測定

4.6.1 キャリア濃度

Sr 濃度に対する導電率の挙動を、より詳細に解析するため、ホール効果測定により、キャリア濃度 (n) と移動度 (μ) を室温にて測定した (Fig. 4-4)。 $0 < x < 0.05$ の間で、ホール係数は Sr 濃度増加に伴い、負から正に変化する。このため、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は $x = 0$ で n 型、 $x > 0.05$ では p 型と判断でき、上述したゼーベック係数の結果と一致する。 $0 \leq x < 0.36$ の範囲では、Sr 濃度の増加に伴ってキャリア濃度は増加し、 $x = 0.36$ で最大値 $n = 8.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に到達する。この値は酸化物として極めて高い値である。従って、Sr ドープによって引き起こされたキャリア濃度の増加が、導電率増加の一要因になっていると考えられる。

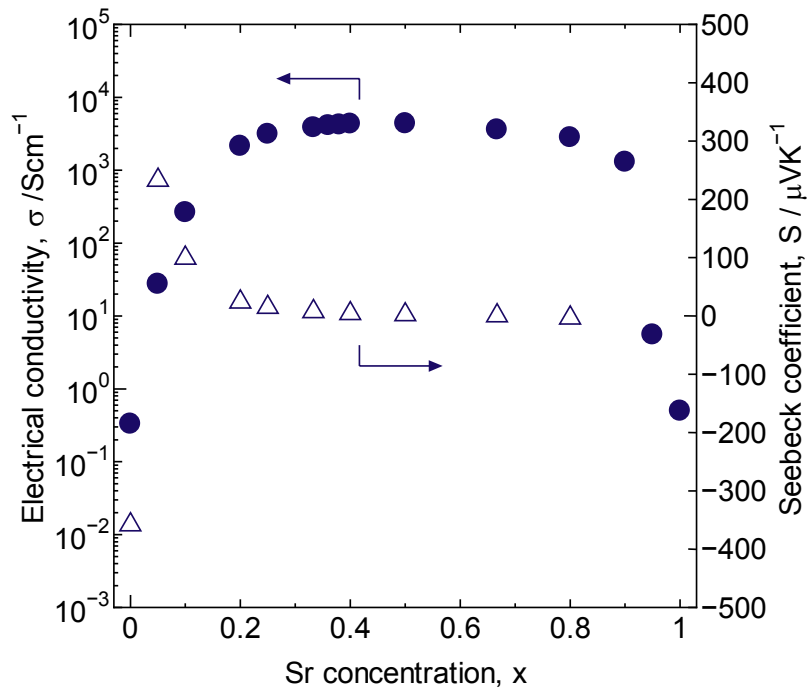


Fig. 4-3 導電率とゼーベック係数の Sr 濃度依存性 (室温).

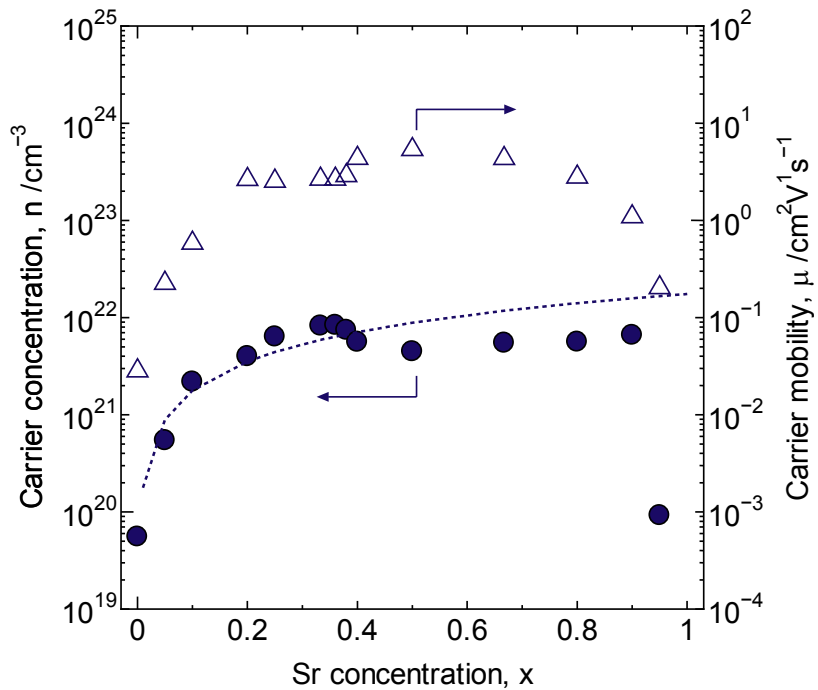
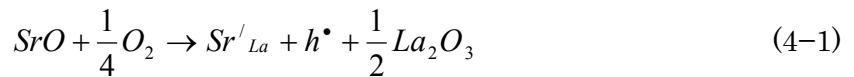


Fig. 4-4 Sr 濃度に伴うキャリア濃度, 移動度の挙動.

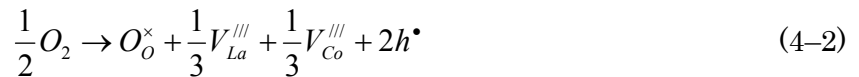
点線はキャリア濃度の理論値を示す.

4.6.2 酸素不定比性

キャリア濃度は $0.36 < x \leq 0.5$ で一旦減少した後、 $0.5 < x < 0.9$ で再び緩やかに増加する。もし Sr が La サイトに完全にドーピングされたとするならば、Kröger-Vink notation により記述した (4-1) 式に基づき、キャリア濃度は Sr 濃度の増加に連動して増加し続けるべきである。この様子を Fig. 4-4 にキャリア濃度の理論値として点線で示す。この理論値は(4-1) 式が成立すると仮定し、Sr 濃度(=ホール濃度)を格子体積で除することにより算出した。



$x \leq 0.4$ ではキャリア濃度の理論値と実験値がほぼ一致しており、この領域においては通常の元素ドーピングが施されていると考えられる。しかし、 $x \geq 0.4$ では実験値が理論値を下回り、実験値は $n = 8.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.36$) で頭打ちとなった。この結果は、単純な元素ドーピングのみで説明することはできず、キャリア濃度の増加を抑制する別の要因が潜んでいることを示唆している。もし実験値が理論値と一致するならば、酸素量は化学量論通り 3 となり、電気的中性は A-site と B-site の間の電荷バランスによってのみ保存される。しかし、 $x \geq 0.4$ では実験値は理論値と一致しておらず、この実験値と理論値の差を引き起こす要因は、酸素量が化学量論からずれていることによるものと考えられる。陽イオン欠損及び酸素欠損に基づく欠陥平衡式 (4-2), (4-3)を以下に示す。



故に、酸素不定比性は電子伝導の観点から興味深く、酸素量はキャリア濃度を左右する **Key factor** であると推定される。しかし、この酸素量はサンプルの合成条件や測定雰囲気依存して変化するため、先行文献で報告されている酸素量は必ずしも一致していない^{1,5,33,34}。このため、LaCoO₃ の酸素不定比性に関する更なる研究が望まれており、本研究で合成した試料に対しても酸素量を直接評価する必要がある。そこで、キャリア濃度の理論値と実験値の差が、酸素欠損によって生じる電子濃度と一致すると仮定し、酸素量 $3 \pm \delta$ を見積もった (Fig. 4-5)。尚、本見積もりでは、便宜上、陽イオン欠損型は酸素過剰型として取り扱った。また、

キャリア濃度の理論値は、(4-1)式に基づく Sr 濃度 と Fig. 4-2 の格子定数から求めた格子体積 を用いて導出した。この結果、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ は $x \leq 0.33$ で酸素過剰型（陽イオン欠損型）、 $x \geq 0.4$ で酸素欠損型であるとの結論を得た。（※キャリア濃度の理論値と実験値が一致する場合、酸素量は量論組成の”3”となる。）通常、p 型酸化物はホールを生成するために酸素過剰型であるとされる。このため、Hall 係数や Seebeck 係数より p 型と断定されている $x \geq 0.4$ の組成域が、酸素欠損型となっていることは、p 型酸化物としては異常な状態にあると理解できる。この現象は Sr ドープによるホール生成 [(4-1)式] と酸素欠損による電子生成（ホール減少）[(4-3)式] がトレードオフの関係にあることを示唆している。さらに、ヨードメトリにより評価した酸素欠損量は、2.99 ($x=0.2$), 2.98 ($x=0.4$), 2.78 ($x=0.8$) となり、キャリア濃度から導出した値とほぼ一致する。

4.6.3 Co の平均価数

キャリアであるホールは頂点共有で連なる CoO_6 酸素八面体に沿って移動することで電気伝導が発現する。即ち、いわゆる”遍歴”のホールは、 $\text{Co} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Co}$ と移動する。通常、Co は $3+$ 、O は $2-$ であるが、見かけ上、ホールが Co 上に位置する際には Co は $4+$ 、O に位置する際には $1-$ となる。そこで、全てのキャリアが Co 上に位置すると仮定し、その際の Co 平均価数を見積もった。キャリア濃度より見積もった Co 平均価数を Fig. 4-5 に示す。 $x < 1/3$ の範囲では Sr 濃度の増加に伴って Co 平均価数は増加し、 $x = 1/3$ で最大値に到達する。 $1/3 < x < 1/2$ での一時的な減少した後、Sr 濃度の増加に伴って再び緩やかに増加する。

4.6.4 キャリア移動度

Fig. 4-4 に示すように Sr 濃度に対するキャリア移動度の挙動もまた興味深い。一般的に、元素ドーピングや元素置換を行うと、格子欠陥が増加することで緩和時間の減少が促され、結果的に移動度が低下すべきである。しかしながら、本組成系の $x < 0.5$ では、途中で変化率が小さくなる領域を含むものの、Sr 濃度の増加に伴って移動度は増加し、 $x = 0.5$ で最大値 $\mu = 5.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に到達した。この結果は、移動度増加を引き起こす何かしらの効果の存在し、この効果は格子欠陥に起因する移動度低下を上回っているものと考えられる。ここで結晶構造に着目すると、移動度と同じように $0 \leq x \leq 2/3$ の範囲では、Co-O-Co 結合角が Sr 濃

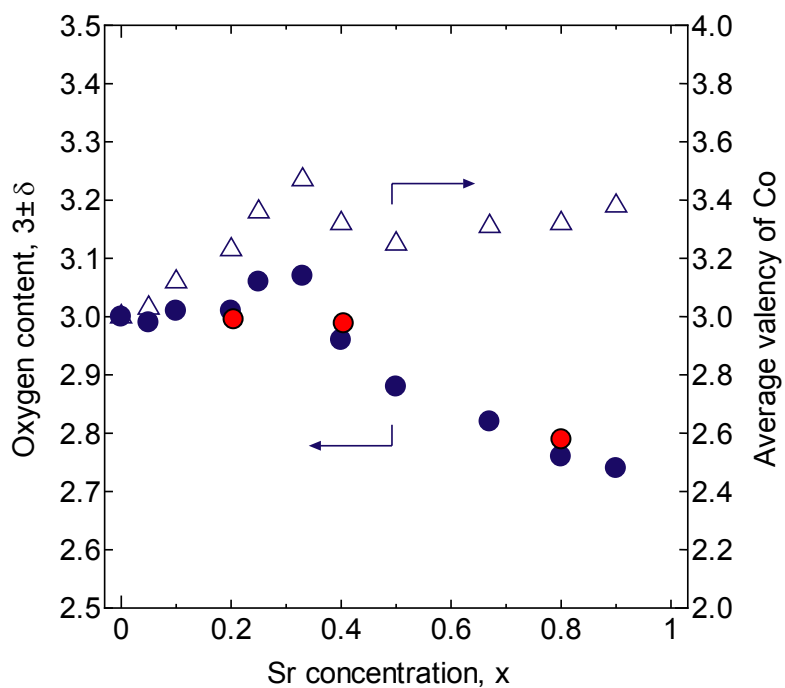


Fig. 4-5 酸素量, Co 平均価数と Sr 濃度の関係.

△:Co 平均価数,

●:キャリア濃度より求めた酸素量,

●:ヨードメトリーより求めた酸素量.

※キャリア濃度の実測値と理論値の差が、酸素不定比性により生ずるキャリア数に等しいと仮定することで、酸素量を導出した。

※Co 平均価数は、導出した酸素量を踏まえ、電気中性の原理に基づいて算出した。

度の増加に伴って 180 度に近づいていることがわかる。このため $0 \leq x \leq 2/3$ の範囲では、導電パスが 180 度に近づくことにより緩和時間が増加し、移動度向上に結びついた可能性が考えられる。しかし、この可能性はあくまでも移動度と Co–O–Co 結合角の挙動のみからの考察である。そこで、4.6.5 節、4.6.6 節では実際に緩和時間を算出し、この可能性を検証する。また、 $x > 0.5$ での移動度減少は酸素欠損によって Co–O–Co ネットワークが遮断されたことが一因と推定される。

4.6.5 移動度の温度依存性

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$ について、移動度の温度依存性を測定した結果を Fig. 4-6 に示す。 $\log \mu$ と $\log T$ には線形の関係があり、測定温度の上昇に伴い μ は $T^{-1.4}$ に比例して減少する。よって、キャリアは音響フォノンによって支配的に散乱されることが示唆される。故に、緩和時間の散乱パラメーターには $r = 0$ ³⁵ を適用した。

4.6.6 有効質量と緩和時間

移動度の挙動をより詳細に考察するため、状態密度有効質量 m^* と緩和時間 τ をゼーベック係数 S 、キャリア濃度 n 、移動度 μ より導出した。この結果を Fig. 4-7 に示す。尚、有効質量は次式に基づいて導出した³⁶。

$$m^* = \frac{h^2}{2k_B T} \left[\frac{n}{4\pi F_{1/2}(\xi)} \right]^{2/3} \quad (4-4)$$

$$F_r(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^r}{1+e^{x-\xi}} dx \quad (4-5)$$

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{(r+2)F_{r+1}(\xi)}{(r+2)F_r(\xi)} - \xi \right] \quad (4-6)$$

ここで、 h , k_B , T , F_r , ξ , r , q は、それぞれプランク定数、ボルツマン定数、絶対温度、フェルミ積分、化学ポテンシャル、散乱パラメーター、電荷である。本導出において、 $0.05 \leq x \leq 0.8$ の領域の組成には音響フォノン散乱 ($r = 0$) を、 $x = 0$ 組成にはイオン化不純物散乱 ($r = 2$) を適用した。室温における $x = 0$ のゼーベック係数の絶対値は非常に大きく、式 (4-4)–(4-6) が成立するのは、イオン化不純物散乱の場合のみであった。このため、 $x = 0$ ではイオン化不

純物散乱を仮定した。結果、 $0 \leq x < 0.2$ の組成域において、緩和時間 τ は Sr 濃度の増加に連動して、約 2 桁もの急峻な増加を示す。この組成域における、 τ の増加率は m^* の変化率に比べて十分に大きいため、 $0 \leq x < 0.2$ での移動度の急峻な増加は、緩和時間が支配因子であると考えられる。 τ は $x=0.2$ にて最大値に到達した後、 $0.2 < x \leq 0.67$ の範囲では Sr 濃度の増加に伴って減少する。 τ 及び a 軸, Co-O 結合距離 (Fig. 4-2) はいずれも、 $x=0.2$ 近傍に変曲点を示す。 $0.2 < x \leq 0.67$ で、Sr 濃度の増加に伴って、 τ は減少する。この挙動と連動するかのように、Sr 濃度の増加に伴って、 a 角と Co-O 結合距離は連続的に減少し、 a 軸と Co-O-Co 角は連続的に増加する。これらは、伝導パスの役割を担う CoO_6 酸素八面体の形状と τ の間に相関関係があることを示唆している。しかしながら、4.6.4 節で提示した予想に反し、この組成域では Co-O-Co 角が 180 度に近づくことは、 τ の向上には繋がらない。むしろ、Co-O-Co 角が 180 度に近づくほど τ は減少する。即ち、ペロブスカイト型酸化物に関する一般論「M-O-M 結合角 (M は B サイトイオン) が 180 度に近づくほど、M(3d)-O(2p)軌道の間を生じる相互作用や重なりが強まり、緩和時間/移動度の増加が促進される」は本組成系に当てはまらない。

一方、 $0.05 \leq x \leq 0.67$ の組成範囲において、Sr 濃度の増加に伴い m^* は約 2 桁も減少する。このため、最も導電率が高い $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ が有す高い移動度は、 τ ではなく m^* によって引き起こされていると判断した。しかし、結晶構造の変化のみでこの m^* の 2 桁もの減少 (向上) が引き起こされているとは考え難い。そこで次節では、電子状態解析の観点から m^* の挙動の要因解析を行った。

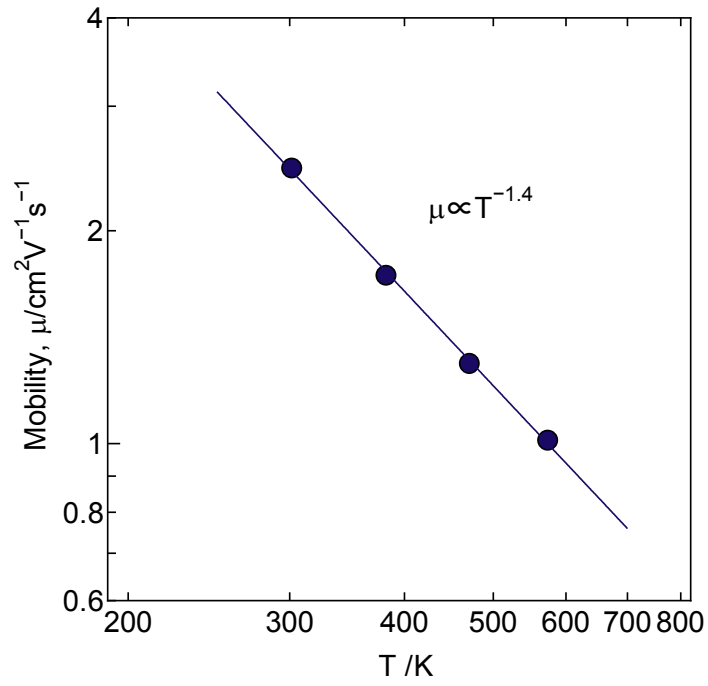


Fig. 4-6 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$ におけるキャリア移動度の温度依存性.

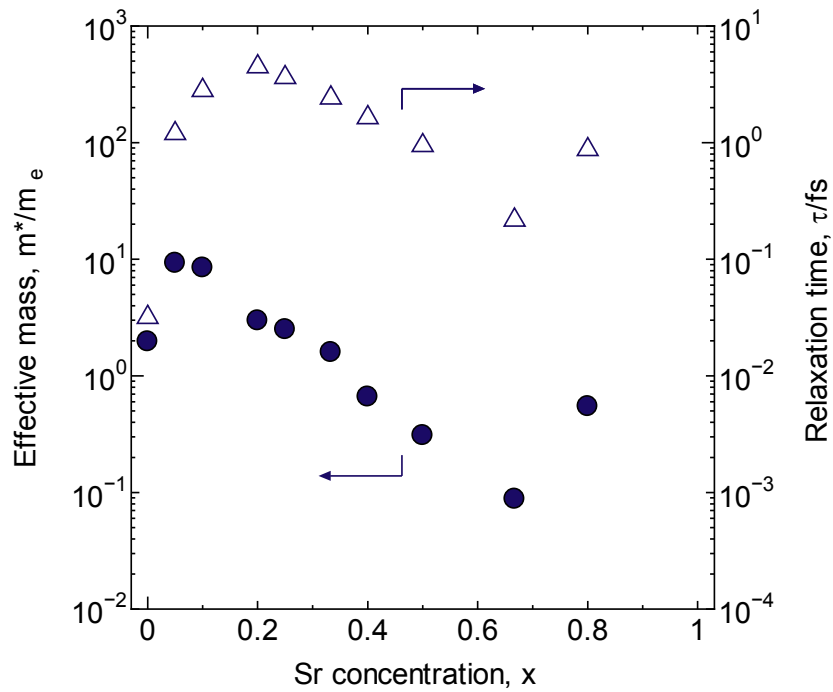


Fig. 4-7 室温における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ の有効質量と緩和時間.

4.7 第一原理バンド計算

4.7.1 DOS の算出

Sr 濃度に伴って有効質量 m^* が急激に変化する現象より、フェルミ準位 (E_F) 近傍の状態密度 (DOS) の変化が示唆される。一方、本組成系の DOS に影響を与える因子として、スピン転移が知られている³⁷。しかしながら、 m^* 、DOS、スピン転移の三者間にどのような相互関係が存在するのかは未だ解明されていない。そこで、その相互関係を解明することを目的に、第一原理バンド計算により、各スピン状態に対する DOS の算出を試みた。

LaCoO₃ のスピン転移は、温度上昇 及び Sr ドーピングによって引き起こされる。^{37,38} このスピン転移は、low-spin (LS, $S = 0$), intermediate-spin (IS, $S = 1$) 及び high-spin (HS, $S = 2$) の 3 状態によって解釈される。LaCoO₃ 中の Co の基底状態は非磁性の LS である。温度上昇によるスピン転移は、2 段階のステップを経ると考えられており、その転移点は 100K 近傍と 500K 近傍に存在する^{11,39-41}。同様に、Sr ドープによるホールの導入によってもスピン転移が生じ、非磁性から磁性状態に変化する^{38,42}。そこで、スピン転移が DOS に与える影響を解明することを目的に、材料組成を LaCoO₃ と La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (室温で最も導電率が高い組成) に固定して、3 つのスピン状態に対する DOS を計算した。その結果を、Fig. 4-8 (a), (b) に示す。尚、LaCoO₃ に対しては空間群 $R\bar{3}c$ を適用し、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ に対しては単位格子内で La と Sr を別々に取り扱うため空間群 $R\bar{3}2$ を用いた。また、HS のみは fixed spin moment (FSM) 法により DOS を算出した。

それぞれの組成において 3 つのスピン状態を比較すると、スピン状態が高次になるにつれて、価電子帯が低エネルギー側にシフトし、拡張していくことが理解できる。一方、それぞれのスピン状態において 2 つの組成を比較すると、状態密度に顕著な差は見られないが、ホールドーピングにより E_F が低エネルギー側にシフトすることが理解できる。各 LS の DOS には約 2eV の明確なバンドギャップが存在する。また、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ ではホールドーピングの結果として、価電子帯の中に E_F が入り込んでいる。対して、LaCoO₃ の E_F は価電子帯上端近傍のバンドギャップ内に位置する。後者は LaCoO₃ が p 型であることを意味するため、n 型であると示した Fig. 4-3 の実験結果と矛盾する。この矛盾は、合成した LaCoO₃ の酸素不定比性に起因すると考えられる。DOS はあくまでも化学量論組成に対する理論計算であり、酸素不定比性は考慮していない。即ち、純粋な LaCoO₃ のようにキャリア濃度が低い物質は、

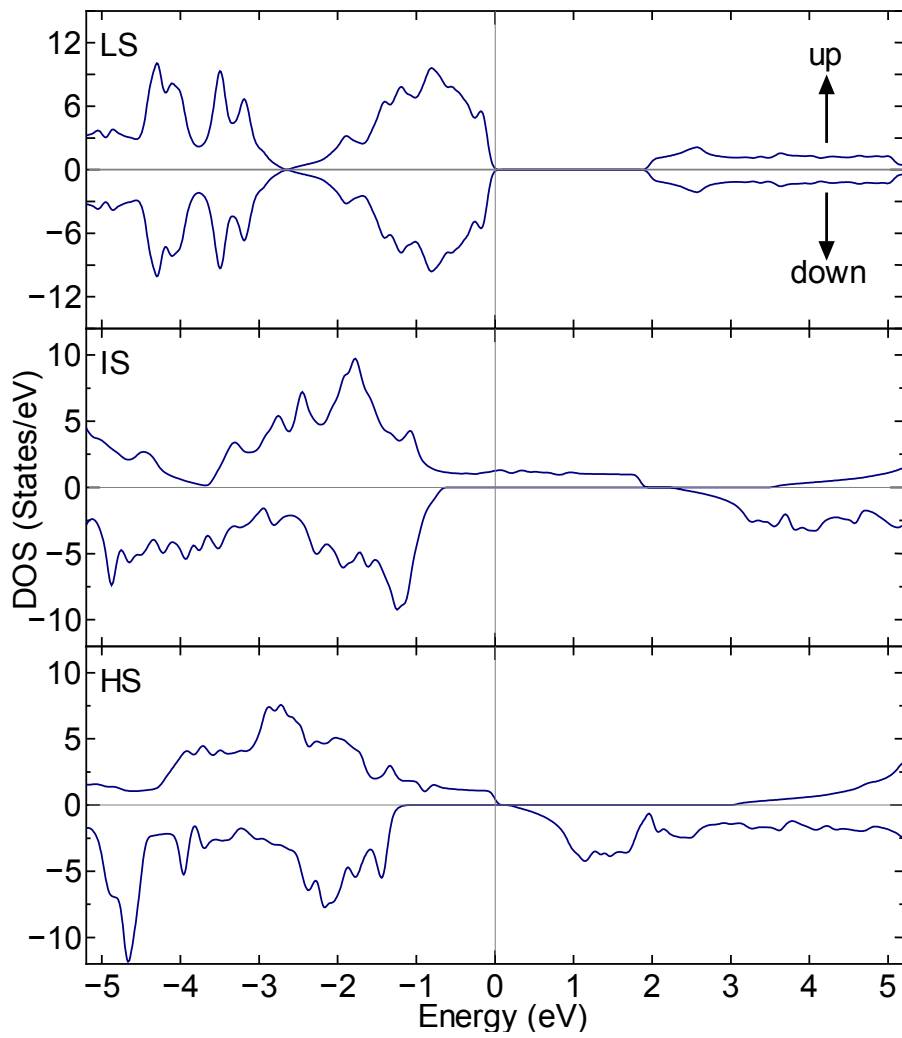


Fig. 4-8 (a) GGA + U 法によって算出した LaCoO₃ の DOS.

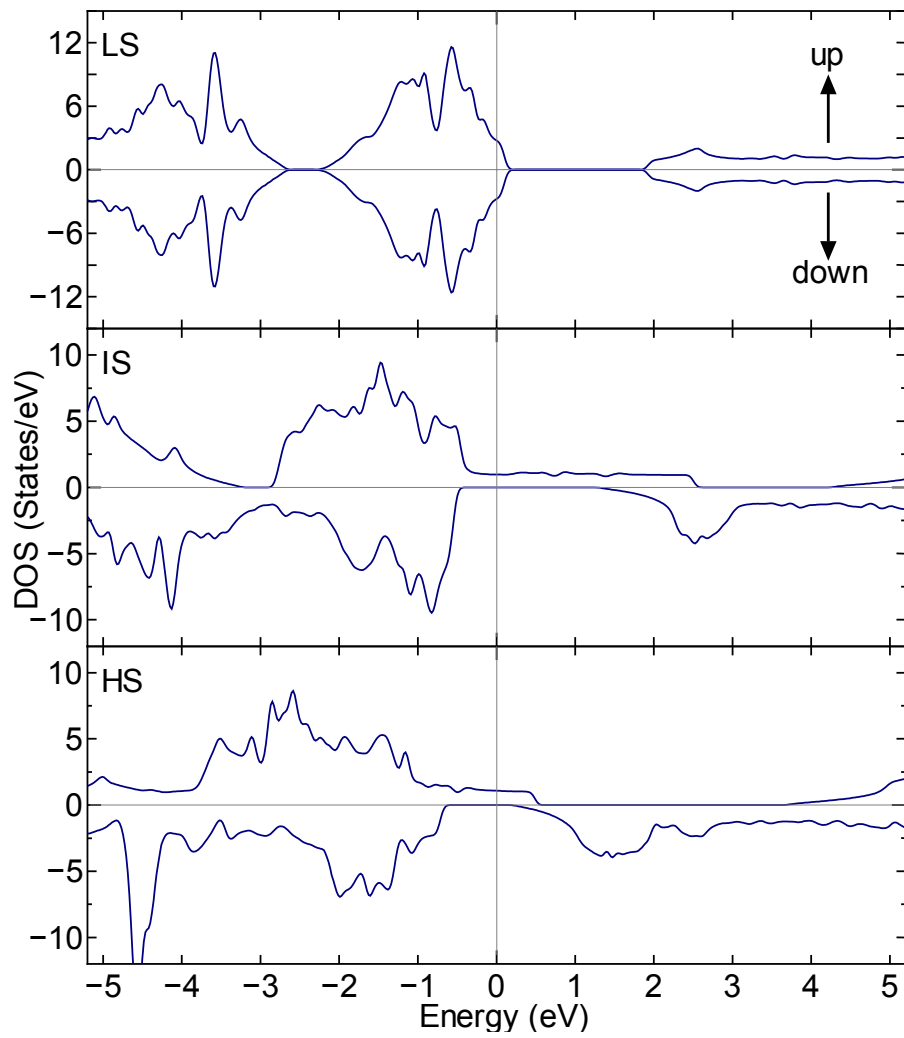


Fig. 4-8 (b) GGA + U 法によって算出した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の DOS.

酸素不定比性により生ずるキャリア数が純粋なキャリア数よりも高濃度となるため、キャリアタイプは酸素不定比性によって左右されることになる。一方、IS 及び HS の up-spin の DOS は、 E_F を超えて "tail" を形成するかのようになっている。このように、 E_F 近傍の DOS は、3 つのスピンの状態によって顕著に異なる。故に、スピン転移に伴って有効質量 m^* や移動度 μ が変化すると示唆される。

4.7.2 有効質量の見積もり

スピン転移が有効質量に与える影響を検証するため、キャリア濃度 n と有効質量 m^* の関係を 3 状態の DOS より見積もった。尚、本見積もりは、古典的なボルツマン理論に基づく、BoltzTraP code ⁴³ により実行した。Fig. 4-9 に、計算により得られたキャリア（ホール）濃度と有効質量の関係を示す。いずれのスピンの状態 及び 組成においても、キャリア濃度の増加に伴って有効質量は増加する。また、全領域にわたって、LS の有効質量は IS, HS よりも大きな値を示す。さらに、 LaCoO_3 の LS の有効質量は、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ に比べてより一層大きい。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の IS 及び HS に顕著な差は認められないが、 LaCoO_3 においては IS が最も小さな有効質量を示す。総じて、いずれの組成においても、LS から IS or HS にスピン転移することにより、有効質量 m^* が減少する。

実験的に良く知られているように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($x < 0.15$) は室温においてバンドギャップを有す半導体である ¹。本研究においては、実測のゼーベック係数 S は、Sr 濃度の増加に伴い $+233 \mu\text{V/K}$ から $0 \mu\text{V/K}$ へ減少する。これらの実験的な結果は、 E_F 付近の DOS が、低 Sr 濃度域では急峻な傾きを有し、高 Sr 領域においてはフラットになっていることを示している。実験結果とバンド計算の結果を融合して考察することにより、室温において、低 Sr 領域では少なくとも LS を含む状態にあり、Sr ドープを施すことにより、バンドギャップのない IS または HS 状態へ転移すると考えられる。従って、 LaCoO_3 のように低 Sr 濃度でバンドギャップを有す LS は、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ のようにバンドギャップのない IS or HS に比べて、大きな有効質量を示すと考えられる。故に、LS から IS or HS へのスピン転移が、実験的に観測された $0.05 \leq x \leq 0.67$ における有効質量の約 2 桁の減少の駆動力になっていると結論付けた。従って、La サイトへの Sr ドーピングによる有効質量の減少が、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ が示す極めて高い（酸化物としては最高レベル）導電率の一因であると理解できる。第三章で述

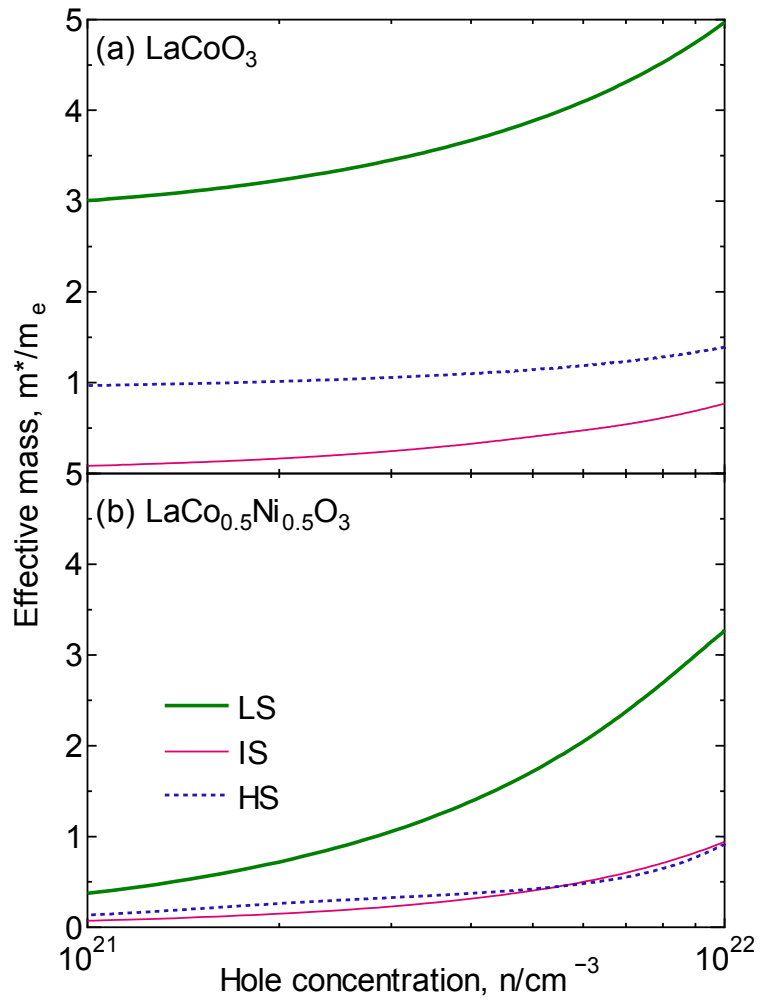


Fig. 4-9 DOS から算出した有効質量: (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$.

べた Co-O 結合距離と移動度の関係を考慮すると、スピン転移は Co-O 結合距離が短くなることによって生ずるものと推察される。さらに、実測のキャリア濃度 ($n = 4.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) において、実測の有効質量 ($m^* = 0.31$) と第一原理計算により求めた IS 状態と HS 状態の有効質量 ($m^*_{\text{IS}} = 0.37$, $m^*_{\text{HS}} = 0.40$) はほぼ一致する。よって、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ は室温において IS 状態または HS 状態にあると推察される。

4.8 導電率の温度依存性

前節までは主に室温での評価結果について論じてきた。本節では、室温から 900°C の範囲で導電率を評価した結果について述べる。Fig. 4-10 に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.40, 0.50, 0.67$) の導電率温度依存性を示す。 $x = 0$ は半導体的な挙動 (温度上昇に伴って導電率が増加) を示す。一方、その他の組成は金属的な挙動 (温度上昇に伴って導電率が減少) を示す。特に $x = 0.40-0.67$ は、全温度領域にて高い導電率 ($\sigma > 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) を示すので、電気特性の観点からは、高温用の金属代替材料として相応しい物質であると考えられる。

4.9 高温での酸素脱離挙動

4.9 節では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の課題について述べる。Fig. 4-11 に、昇温過程で測定した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の熱重量分析の結果を示す。この図より温度上昇に伴い重量が減少することが読み取れる。特に、 $200 < T < 400^\circ\text{C}$ では顕著な重量減少が見られる。この温度域にて La, Sr, Co が揮発、脱離するとは考え難い。このため、この重量減少は酸素放出 (欠損) によるものと考えられる。Fig. 4-5 に示したように、室温で $x = 0.5$ では酸素が欠損しており、化学式としては $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.88}$ と表すことができる。さらに熱重量分析の結果を考慮すると、900°C での化学式は $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.51}$ と表される。高温において酸素欠損量が増加することは、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ がイオン伝導性を活用した SOFC 空気極、酸素透過膜や酸化触媒へ応用としては利点となりえる。しかし、このような酸素の出入りは、本研究の目的である金属電極、配線の代替材料として好ましくなく、改善が望まれる。

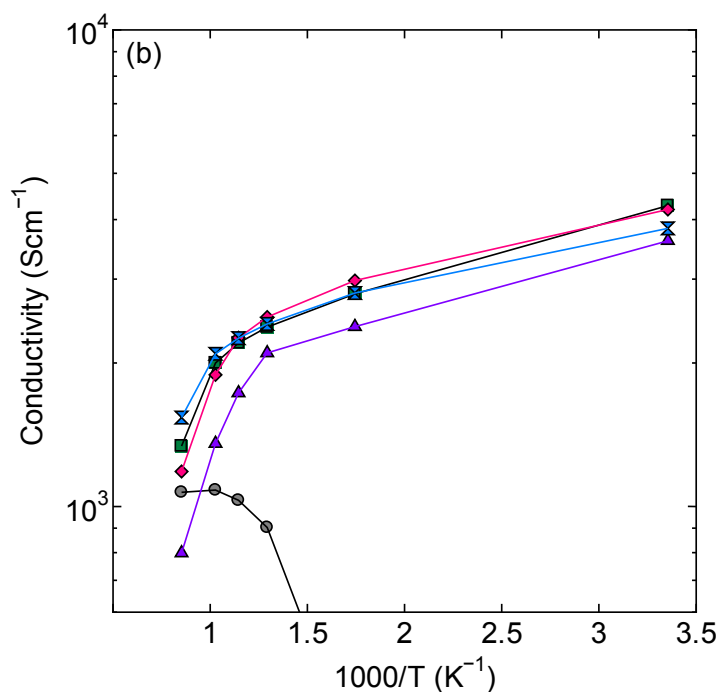
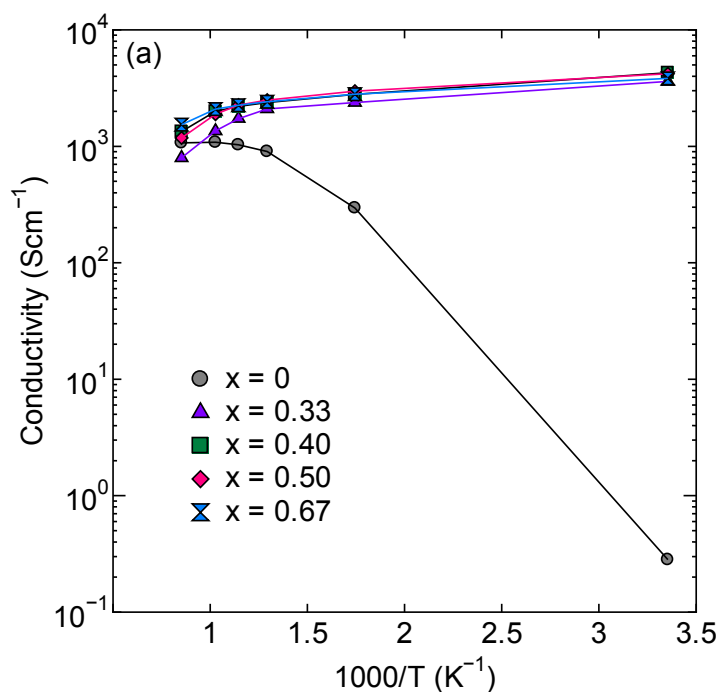


Fig. 4-10 (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.33, 0.40, 0.50, 0.67$) の導電率温度依存性,
 (b) $6 \times 10^2 \leq \sigma \leq 1 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ 領域の拡大図.

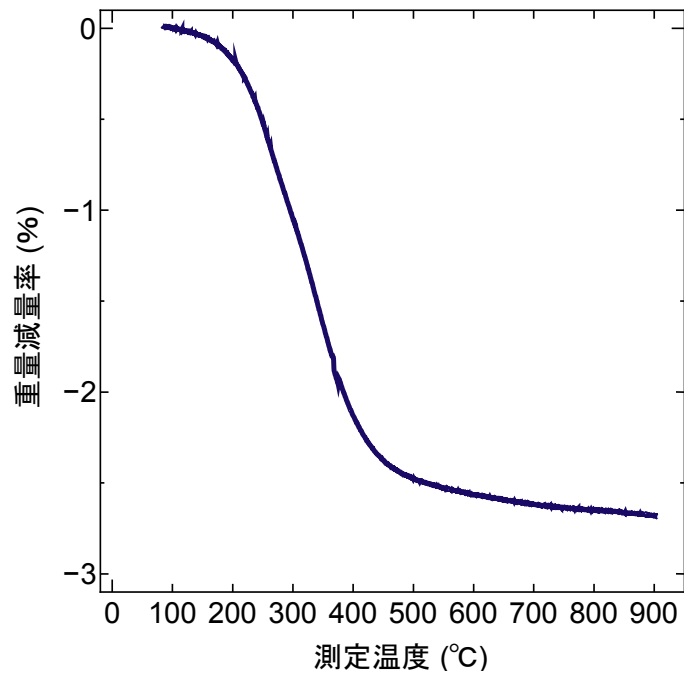


Fig. 4-11 $\text{La}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{CoO}_3$ の熱重量分析.

4.10 第四章まとめ

本章では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の室温での導電率の上限を見極めることを目的に、結晶構造解析、電気特性評価、バンド計算を用いて $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の伝導メカニズムの解明を試みた。得られた結果を以下に示す。

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の導電率（室温）は、40~50 mol% の Sr ドーピングにより、最大値 $\sigma = 4.4 \times 10^3 \text{ S/cm}$ に到達する。この値は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ に関する先行文献の中で、さらには酸化物の中でも、最高レベルに位置する。また、金属電極、配線を代替可能なレベルの大きな値であり、金属代替を目指した導電性酸化物として相応しいと考える。
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の導電率は Sr ドーピングにより約 4 桁も向上する。この導電率の向上は、Sr ドープによって誘起される 2 桁のキャリア濃度増加と 2 桁の移動度増加に切り分けられる。
- $0.25 \leq x \leq 0.90$ の範囲にて、キャリア濃度は飽和したかのような挙動を示し、高レベル ($n \doteq 5.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を広い組成範囲で維持する。この現象は、Sr ドープによるホール生成 と 酸素欠損による電子生成がトレードオフの関係にあることに起因する。逆に言えば、この現象により導電率が頭打ちになっているとも考えられる。
- 一方、 $0 \leq x < 0.2$ での移動度の急峻な増加は、緩和時間の増加によるものである。対して、 $0.2 \leq x \leq 0.67$ の範囲では Sr 濃度の増加に伴い、緩和時間が劣化（減少）して、有効質量が向上（増加）する。
- 本組成系においては、ペロブスカイト型酸化物において一般的に提唱される「Co-O-Co 結合角が 180 度に近づくほど移動度が向上する」との理論は、当てはまらなかった。
- むしろ、有効質量が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.50$) が有す高い導電率の支配因子となっている。有効質量の減少（向上）は、Sr ドーピングによって生ずる LS → IS or HS へのスピン転移によって引き起こされる。
- 結果的に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.50$) が有す、酸化物として最高レベル導電率は、高いキャリア濃度と小さな有効質量に起因することを明らかとした。
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.40-0.67$) は、導電率の温度係数が小さく、全温度領域にて高い導電率 ($\sigma > 10^3 \text{ Scm}^{-1}$) を示すので、電気特性の視点からは、高温での使用に耐えうる

金属代替材料として魅力的である。

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は高温で酸素を放出する。実用的な視点から、このような酸素の出入りは、金属電極,配線の代替材料としては好ましくなく、改善が望まれる。

4.11 参考文献

1. K. Iwasaki, T. Ito, T. Nagasaki, Y. Arita, M. Yoshino and T. Matsui, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 3145.
2. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara and A. Freimuth, T. Lorenz, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 094417.
3. T. Inagaki, K. Miura, H. Yoshida, R. Maric, S. Ohara, X. Zhang, K. Mukai and T. Fukui, *J. Power Sources*, 2000, **86**, 347.
4. T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai and H. Yakogawa, *Solid State Ionics*, 1999, **121**, 271.
5. K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Müller, A. Freimuth and T. Lorenz, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 155116.
6. A. J. Zhou, T. J. Zhu and X. B. Zhao, *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**, 1520.
7. J. W. Moon, W. S. Seo, H. Okabe, T. Okawa, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2007.
8. F. Wang and S. Leppavuori, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 1293.
9. C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 1997, **98**, 7.
10. V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, V.N. Tikhonovich, E.N. Naumovich and A.P. Viskup, *Solid State Ionics*, 1998, **110**, 53.
11. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane and K. Kohn *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1998, **67**, 290.
12. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1994, **63**, 1486.
13. Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 174421.
14. V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G.R. Rao and C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 1021.
15. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüniger, T. Lorenz, P. Reutler and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 020402.
16. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1994, **63**, 1486.
17. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*,

- 1987, **134**, 2656.
18. J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi and K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**, 2082.
19. J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi and K. Fueki, *J. Solid State Chem.* 1989, **80**, 102.
20. V.G. Sathey, A.V. Pimpaley, V. Siruguriz and S.K. Paranjpe, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 3889.
21. A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao and K. Kikuchi, *J. Solid State Chem.*, 1999, **142**, 374.
22. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 2000, **198**, 321.
23. G. Thornton, B. C. Tofield and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**, 301.
24. K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, 2002, **147**, 71.
25. E. Sjöstedt and L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.*, 2000, **114**, 15.
26. G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt and L. Nordström, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 195134.
27. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
28. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 5309.
29. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 094408.
30. G. Thornton, B. C. Tofield and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**, 301.
31. V. V. Sikolenko, E. V. Pomjakushina and S. Ya Istomin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **258**, 300.
32. A. Maignan, D. Flahaut and S. Hébert, *Eur. Phys. J. B*, 2004, **39**, 145.
33. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* 1953, **19**, 120.
34. S. Tsubouchi, T. Kyômen and M. Itoh, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 094437.
35. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta and K. Koumoto, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 034106.
36. C. B. Vining, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**, 331.
37. J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 1209.
38. Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura and H. Takagi, *Phys.*

Rev. B, 1998, **58**, R1699.

39. R. R. Heikes, R. C. Miller and R. Mazelsky, *Physica (Amsterdam)*, 1964, **30**, 1600.

40. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1967, **155**, 932.

41. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, R2926.

42. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough: *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 323.

43. G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.*, 2006, **175**, 67.

44. H. Kozuka, K. Yamagiwa, K. Ohbayashi, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11003.

第五章 高温大気中で安定に機能する n 型酸化物： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

5.1 緒言

本章ではもう一つの候補物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について議論する。前章までに研究対象としてきた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x > 0$) は p 型の物質であった。しかし、酸化物の魅力的な特徴である電子伝導性を余すことなく活用するためには、必然的に n 型の物質も必要となる。また、酸化物を用いる意義の一つとして、高温での機能性発現が挙げられる。高温において電子伝導性を活用するためには、電極、電気配線、p-n 接合、オーミック接触を高温で形成することが求められ、高温大気中で安定な p 型と n 型の 2 つの酸化物が必須となる。しかし、一般的に電子生成を促すため酸素が欠損している n 型酸化物は高温大気中で不安定（ホール生成のため過剰な酸素を有す = 陽イオンが欠損する p 型酸化物は高温大気中で安定）と考えられており、高温大気中で安定な n 型酸化物はほとんど知られていない。故に、もし高温大気中で安定な n 型酸化物を開発することができれば、セラミックス産業にイノベーションを引き起こし、新たなセラミックス製品の創出に繋がると期待される。

このような視点より、本章では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に焦点を当てる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $0.02 \leq x \leq 0.5$ の組成域 且つ $T \geq 400 \text{ K}$ の温度域で n 型であることが知られている。^{1,2} B-site を形成する Mn は 3 つの安定価数 (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) を有すため、化学組成の不定比や酸素分圧の変化に対しても安定であると予測されることが本組成系の選択理由である。

また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は数々の興味深い物性を示し、これらの物性に着目した研究が盛んに行われている。代表的な応用例として、混合伝導性、還元抵抗、実用的な熱膨張率を活用した固体酸化物燃料電池 (SOFC) の空気極が挙げられる^{3,4}。中でも、十倉らは FZ 法に作製した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 単結晶が巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示すことを明らかにし⁵、磁気転移の観点から電子相図を $x \leq 0.6$ の組成域で示した。彼らの研究がターニングポイントとなり、磁気特性に関する研究が精力的になされてきた^{6,7,8}。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に関する多くの研究にも関わらず、高温大気中にて電子伝導性を積極的に活用したアプリケーションはほとんど報告されていない。特に、 $\text{Sr} / \text{La} > 1$ 領域における高温大気中での物性情報は不足している。そこで、高温大気中で n 型の電子伝導性が必要となる

酸化物電極への適用可能性を見極めることを目的とし、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の全組成領域 ($0 \leq x \leq 1.0$) に対して電気特性, 耐久特性を評価し、高温大気中での安定性, 機能性に関して研究を行った。

5.2 実験方法

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の焼結体は、2.1 節に示したフローチャートに従い、固相法により合成した。いずれの試料も、相対密度 $\geq 90\%$ 以上の緻密な焼結体が得られた。合成した焼結体を、 $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ の角柱、 $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}$ の板状に加工、または瑪瑙乳鉢で粉碎することで粉末状に調製した後、2.2 節で述べた手法に基づき、導電率測定 (直流 4 端子法)、Hall 効果測定、XRD 測定を行った。得られた XRD パターン対し、RIETAN2000²² を用いてリートベルト解析を行った。さらに、WIEN2k²⁴⁻²⁶ による第一原理バンド計算により、フェルミ準位近傍の状態密度を計算し、電気伝導性への影響を考察した。第一原理計算は、APW+lo を適用した密度汎関数 (DFT) 法により実施した。交換相関ポテンシャルには、GGA(-PBE)+ U_{eff} ²⁷ を用いた。尚、内核の電子配置としては「Kr 4d¹⁰ (La), Ar 3d¹⁰ (Sr), Ne 3s² (Mn), He (O)」を、マフィンティン半径として「2.50 au (La), 2.37 au (Sr), 1.87 au (Mn), 1.66 au (O)」を用いた。加えて、 $k\text{-point} = 1000$, cutoff parameter $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$, Coulomb parameter $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 5.0 \text{ eV}$ を適用した。

5.3 粉末 X 線回折測定

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 焼結体の XRD パターンを Fig. 5-1 に示す。 $0 \leq x \leq 0.8$ の組成域は、ペロブスカイト型構造に同定され、ペロブスカイト以外のピークは検出されていない。この組成域では、Sr 濃度が増加するほど、各ピークは高角側にシフトし、近接ピークが一体化し、各ピークの半値幅が大きくなっていく。この挙動は、格子定数の減少に伴って、ペロブスカイト型構造を保ったまま、結晶系が変化することを意味している。一方、 $0.9 \leq x \leq 1.0$ の組成域は、ペロブスカイト型構造ではなく、 MnO_6 が面共有で連なる空間群 P63/mmc の六方晶系の結晶構造に当てはまり^{14,15,16}、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$, SrMnO_3 はそれぞれ 6H-, 4H-BaMnO₃ 構造に分類される¹⁷。

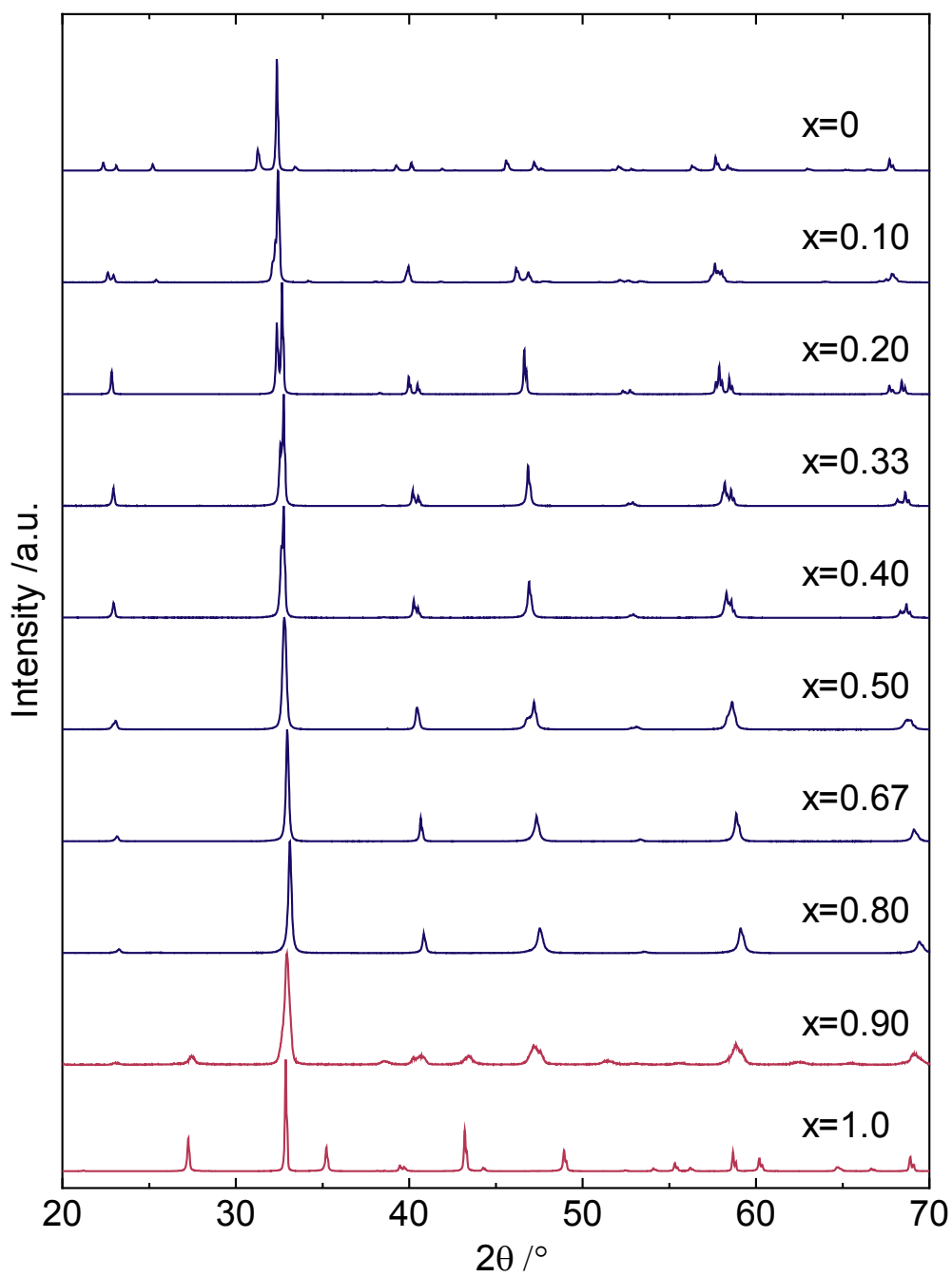


Fig. 5-1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 焼結体の XRD パターン.

$0 \leq x \leq 0.8$ --- ペロブスカイト型構造,

$x = 0.9$ --- 6H-BaMnO₃型構造,

$x = 1.0$ --- 4H-BaMnO₃型構造

5.4 リートベルト解析

$20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ の範囲で測定した XRD パターンを用いてリートベルト解析を実行し、格子定数, Mn–O 結合距離, Mn–O–Mn 結合角を算出した (Fig. 5–2 (a)~(c))。リートベルト解析を実行するにあたり、以下に示すように空間群を仮定した。

$$\bullet 0 \leq x \leq 0.10, 0.50 \leq x \leq 0.67 \quad \cdots \text{Pbnm (No.62)}$$

$$\bullet 0.20 \leq x \leq 0.40, x = 0.80 \quad \cdots \text{R-3c (No.167)}$$

多結晶に対するリートベルト解析で、空間群を決定することは困難である。このため広義に、斜方晶である Pbnm は正方晶を、六方晶 (菱面体晶)である R-3c は立方晶を含むとの意味合いのもと、上記のように空間群を選定した。

Fig. 5–2 (a) に Sr 濃度 x (La 濃度 $1-x$) に対する格子定数の変化を示す。異なる空間群の格子定数を比較するため、Pbnm の b 軸は $1/\sqrt{2}$ 、R-3c の c 軸は $1/\sqrt{6}$ と表記した。 $0 \leq x \leq 0.10$ の範囲では、 a , b , c 軸に大きな差が存在し、大きく歪んだ斜方晶であることが理解でき、ヤーンテラー歪みが生じていると考えられる。その後、Sr 濃度が増加 (La 濃度が減少) するに伴って、3 軸の差は徐々に小さくなり、 $x = 0.80$ では 3 軸の長さがほぼ一定値に収束する。故に、 $x = 0.8$ の結晶系は立方晶であると示唆される。また、 $0.50 \leq x \leq 0.67$ では a 軸 $\approx c$ 軸であるため、正方晶と判断するのが妥当である。

$0.20 \leq x \leq 0.80$ の組成範囲において、Mn–O 結合距離は Sr 濃度の増加 (La 濃度の減少) に伴って、徐々に減少していく。この様子を Fig. 5–2 (b)に示す。尚、 $0 \leq x \leq 0.10$ では 3 組の Mn–O 結合距離がそれぞれ異なっており、ヤーンテラー歪みを反映した現象であると推察する。

同じく、Mn–O–Mn 結合角と Sr 濃度 x (La 濃度 $1-x$) の関係を Fig.5–2 (c)に示す。Pbnm には 2 種類の Mn–O–Mn 結合角が、R-3c には 1 種類の Mn–O–Mn 結合角が存在する。Pbnm での 2 種類の Mn–O–Mn 結合角を平均して考察すると、Mn–O–Mn 結合角は Sr 濃度が増加 (La 濃度が減少) するに伴って、 180° に近づいていくことが理解できる。即ち、Sr 濃度が増加 (La 濃度が減少) するに伴い、結晶系の対称性が向上し立方晶に近づいていく。

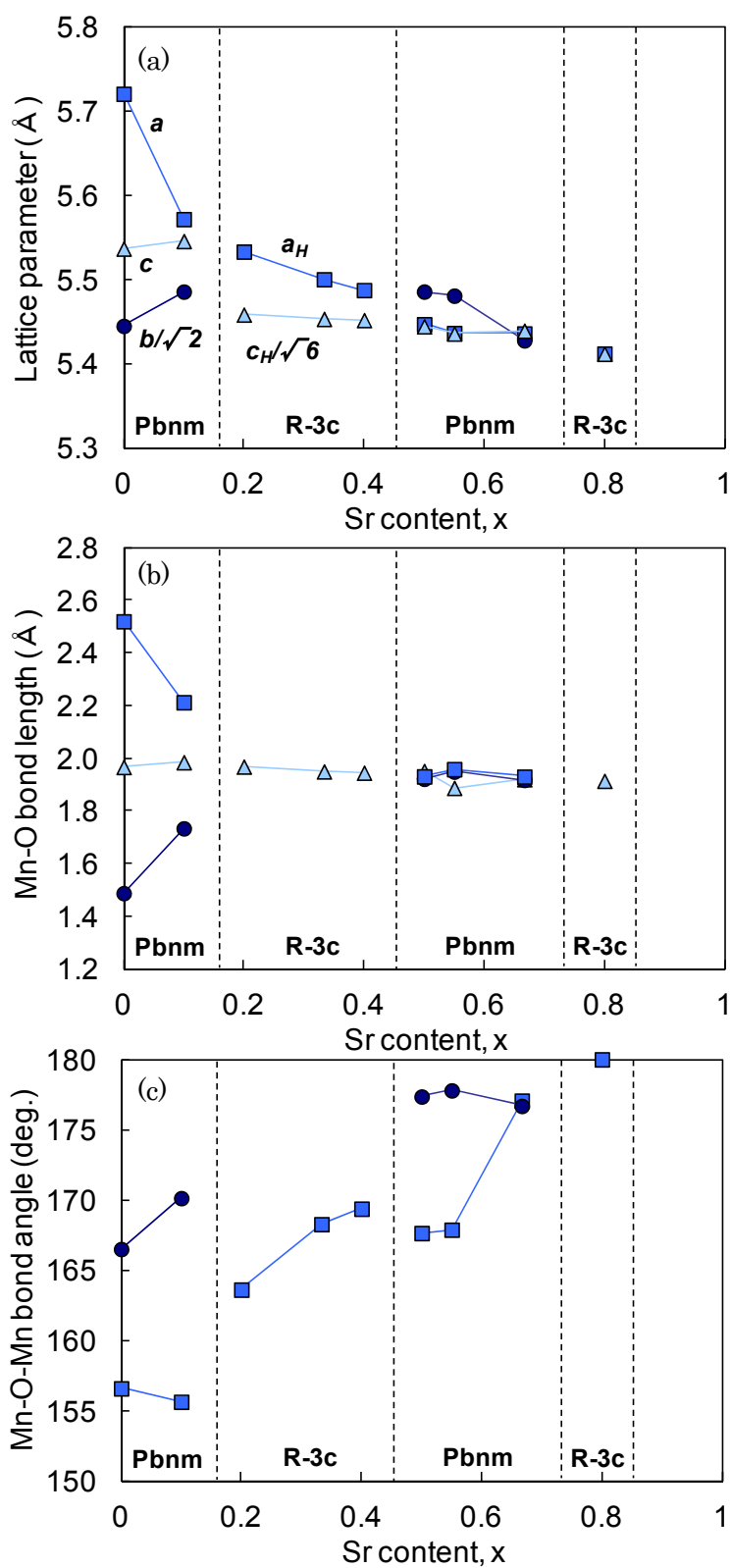


Fig. 5-2 リートベルト解析により導出した (a) 格子定数, (b) Mn-O 結合距離, (c) Mn-O-Mn 結合角.

5.5 第一原理バンド計算による電子状態の見積もり

WIEN2k コードを用いて第一原理バンド計算を実行し、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電子状態を見積もった。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ のフェルミレベル (E_F) 近傍の状態密度 (DOS) を Fig. 5-3 に示す。Total DOS は E_F 近傍で tail を形成するかのようになり、平坦な状態で広がっている。この形状は、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ が metallic (金属的) な電気伝導を示すと共に、電気伝導としては有利な (有効質量が小さい) 状態であることを物語っている。各構成元素の Partial DOS を比較すると、 E_F 近傍の DOS は Mn3d 軌道と O2p 軌道により形成されている。さらに、Mn3d 軌道を t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分解して表した結果を Fig. 5-4 に示す。結果、 E_F 近傍の DOS の形成に寄与しているのは、Mn3d 軌道の中でも特に e_g 軌道であることが読み取れる。従って、Mn3d e_g 軌道と O2p 軌道が $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電気伝導を主に担っていると推察する。

5.6 室温での電気特性評価

5.6.1 導電率,ゼーベック係数と Sr 濃度の関係

5.6.1.1 導電率

Fig. 5-5 に、導電率の Sr 濃度依存性を示す。導電率は $0 \leq x \leq 0.40$ の組成域で Sr 濃度の増加に依存して急激に増加し、 $x = 0.40$ で最大値 $\sigma = 1.5 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ に到達する。 $0.40 \leq x \leq 0.55$ では緩やかに減少した後、 $0.55 < x \leq 0.80$ では飽和したかのような挙動を示す。さらに $0.80 < x \leq 1.0$ の組成域では、導電率は Sr 濃度の増加に伴って急激に減少する。この急激な減少は、結晶構造がペロブスカイト型構造から 6H- or 4H- BaMnO_3 型構造へ転移したことを反映していると考えられる。

5.6.1.2 ゼーベック係数

ゼーベック係数と Sr 濃度の関係を Fig. 5-6 に示す。 LaMnO_3 のゼーベック係数 S は $+312 \mu\text{V/K}$ であり、p 型酸化物であると判断できる。Sr 濃度の増加に伴い、ゼーベック係数は徐々に減少し、 $x = 0.20$ で $S \approx 0$ となる。 $0.20 \leq x \leq 0.40$ では Sr 濃度に対する S 値の変化率が小さく、僅かながらにマイナス側へのシフトが認められるが、 $S \approx 0$ を維持する。その後、 $0.55 \leq x \leq 0.80$ の組成域では、Sr 濃度の増加に伴って S 値は減少し、 $S < 0$ の n 型酸化物となる。尚、 $0.20 \leq x \leq 0.40$ の領域で $S \approx 0$ となることは、p 型, n 型の境界にあることを意味し、

有効質量が小さい (E_F 近傍の DOS が平坦) であることが伺われる。

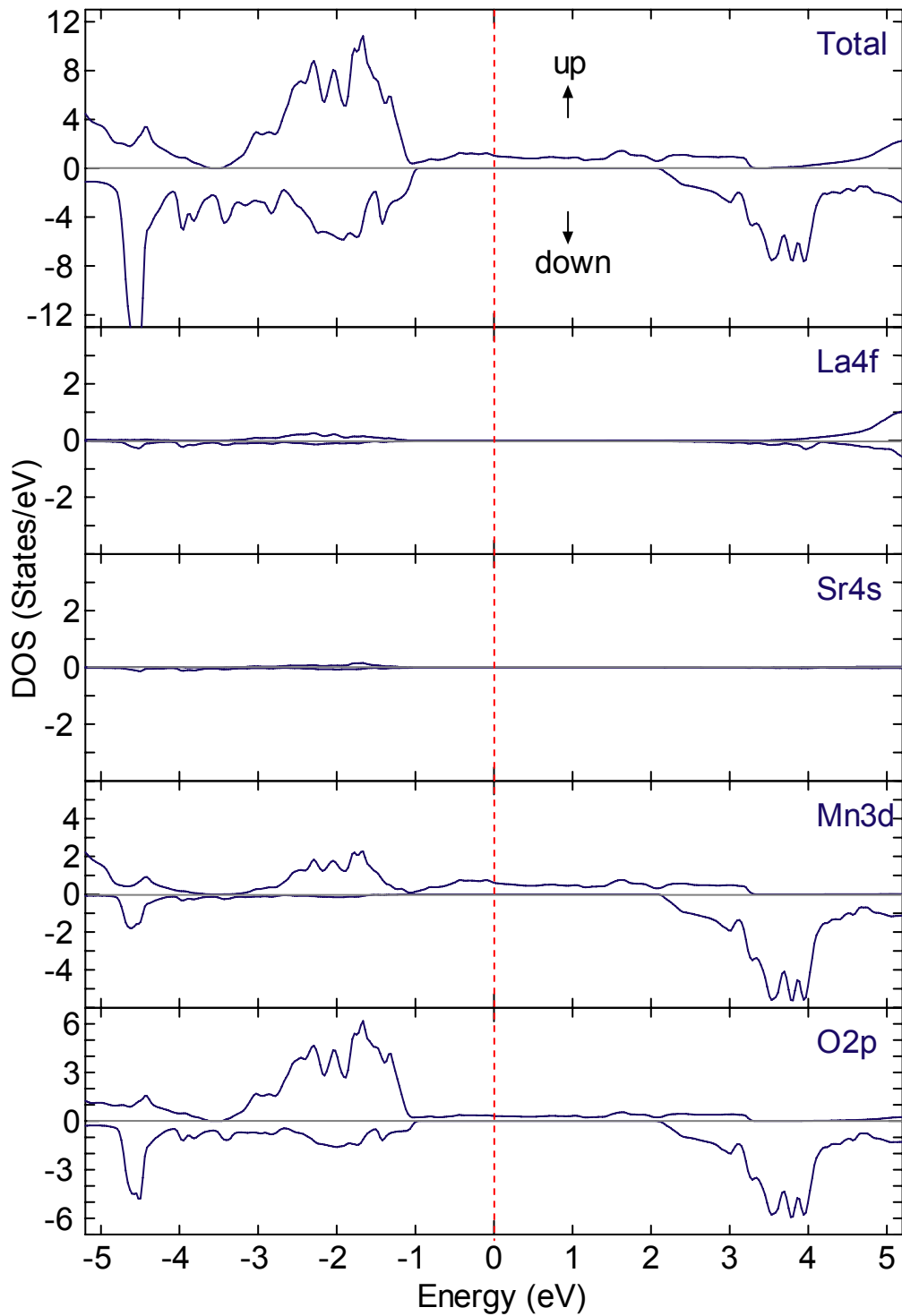


Fig. 5-3 第一原理バンド計算により算出した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の状態密度.

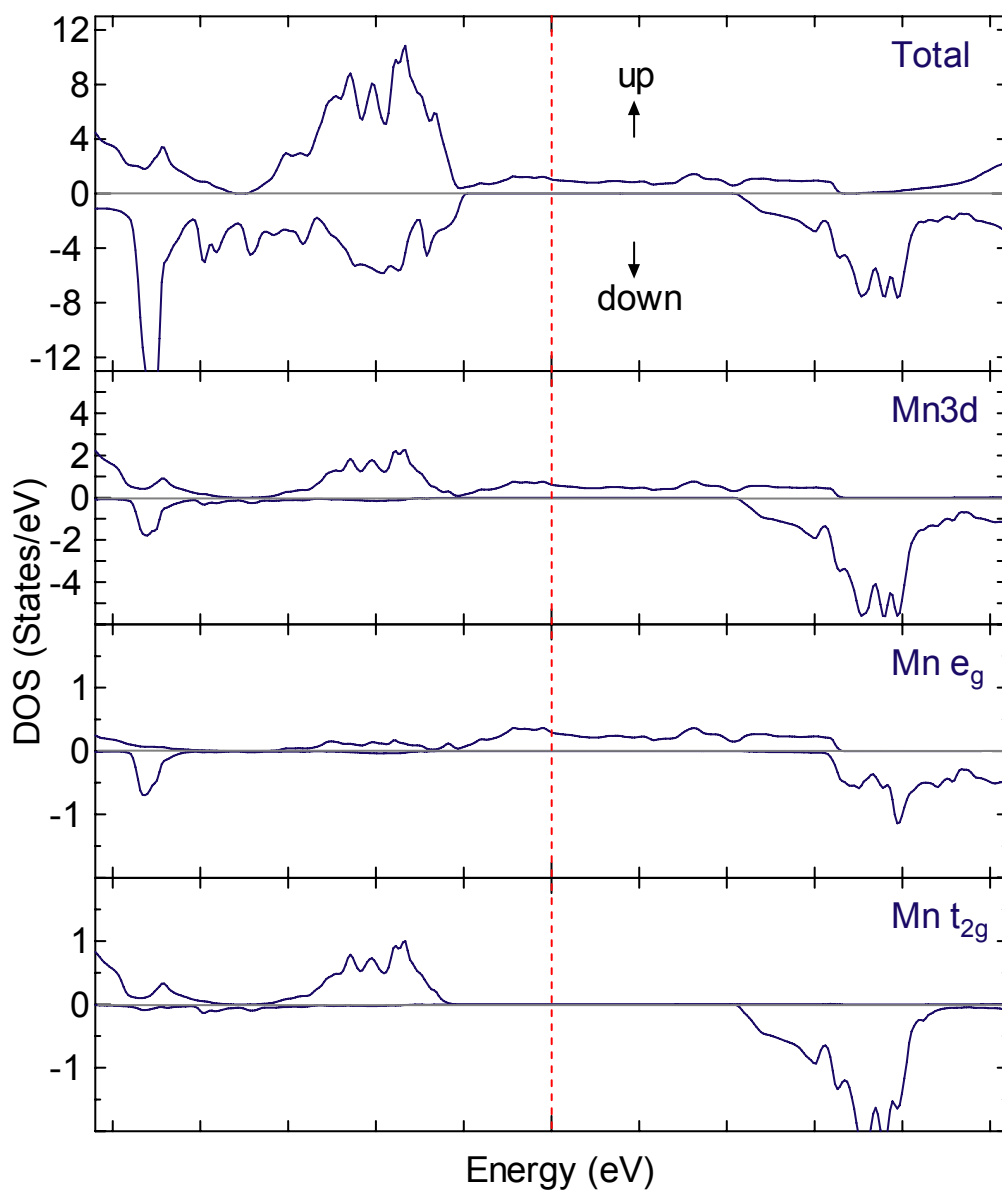


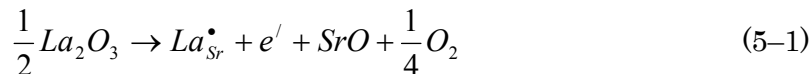
Fig. 5-4 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における Mn の部分状態密度.

5.6.2 Hall 効果測定

Fig. 5-7, 5-8 に Hall 効果測定により求めた、Sr 濃度に対するキャリア濃度、移動度の変化を示す。 $x = 0$ 及び $x \geq 0.90$ の組成域ではホール電圧が低過ぎるため正確に測定することができなかった。このため、Hall 測定の結果は $0.10 \leq x \leq 0.80$ の範囲で示す。

5.6.2.1 キャリア濃度

キャリア濃度は、 $0.10 \leq x \leq 0.40$ の範囲で Sr 濃度の増加に伴って増加する。 $x = 0.40$ で極大値を示した後、 $0.45 \leq x \leq 0.50$ では一旦減少するものの、 $0.50 < x \leq 0.55$ では再び増加し、 $x = 0.55$ で最大値 $n = 3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に達する。 $0.55 \leq x \leq 0.80$ では、Sr 濃度の増加に伴って緩やかに減少するが、 $n > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の高い値が維持される。La : Sr = 1 : 1 近傍である $0.45 \leq x \leq 0.50$ の範囲でキャリア濃度が一旦減少することより、電荷整列による一部のキャリア（電子，ホール）の消失が推察される。また、 $x = 0.55$ でキャリア濃度が最大値を示したことは、 $0.55 \leq x \leq 1.0$ の組成域では下記の式に基づき Sr 濃度が減少するほど電子濃度が向上し、 $x < 0.55$ では電子とホールの annihilation が生じていると示唆される。



5.6.2.2 移動度

一方、移動度もまた Sr 濃度に対して興味深い変化を示す (Fig. 5-8)。移動度は、 $0.10 \leq x \leq 0.33$ の組成域で Sr 濃度の増加に伴って増加し、 $0.33 < x \leq 0.50$ では変化が小さいものの増加し続け、 $x = 0.45$ で最大値 $\mu = 4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。その後、 $0.50 < x < 0.55$ で約 1 桁の急激な減少を示した後、 $0.55 \leq x \leq 0.80$ ではほぼ一定の値を示す。これに対して、 $0 \leq x \leq 0.80$ の組成域で、Mn-O-Mn 結合角は Sr 濃度が増加 (La 濃度が減少) するに伴って 180° に近づく (5.4 節)。従って、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同様に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においても、ペロブスカイト型酸化物で提唱される一般論「B-O-B 結合角が 180 度に近づくほど導電率/移動度が向上する」は当てはまらない。

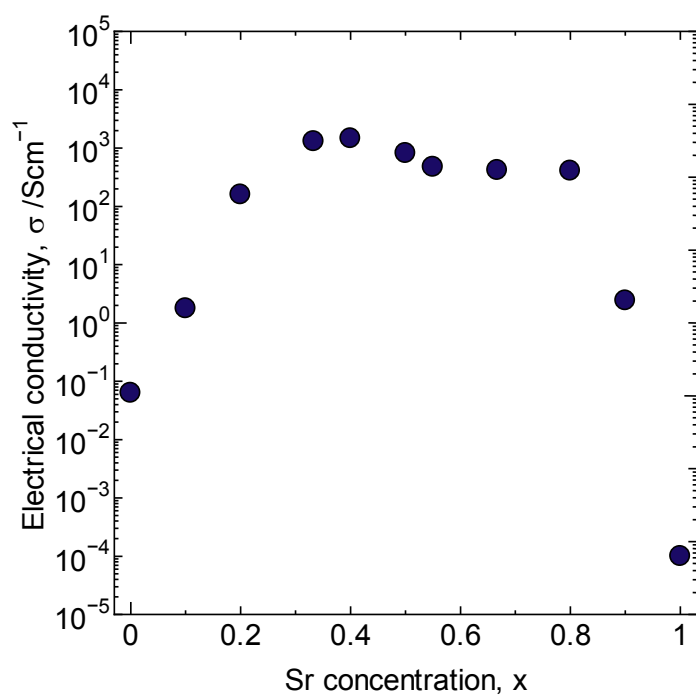


Fig. 5-5 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の室温導電率.

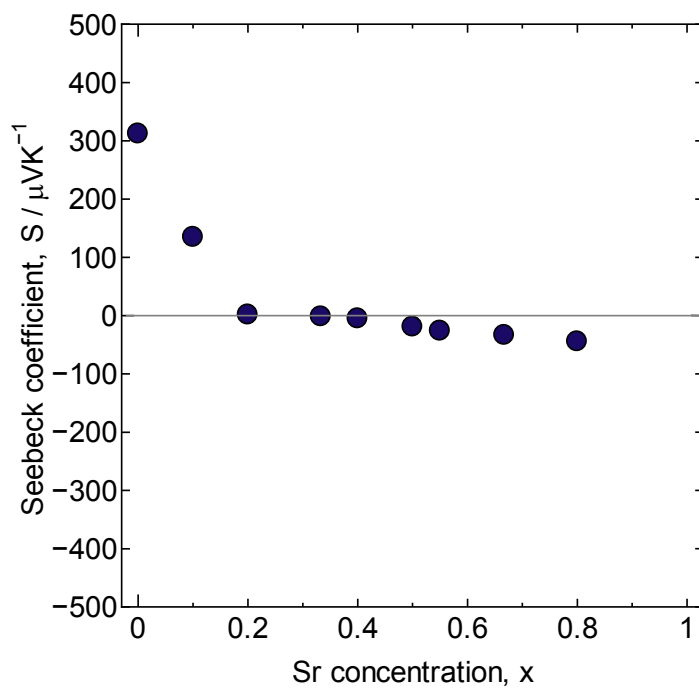


Fig. 5-6 室温における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のゼーベック係数.

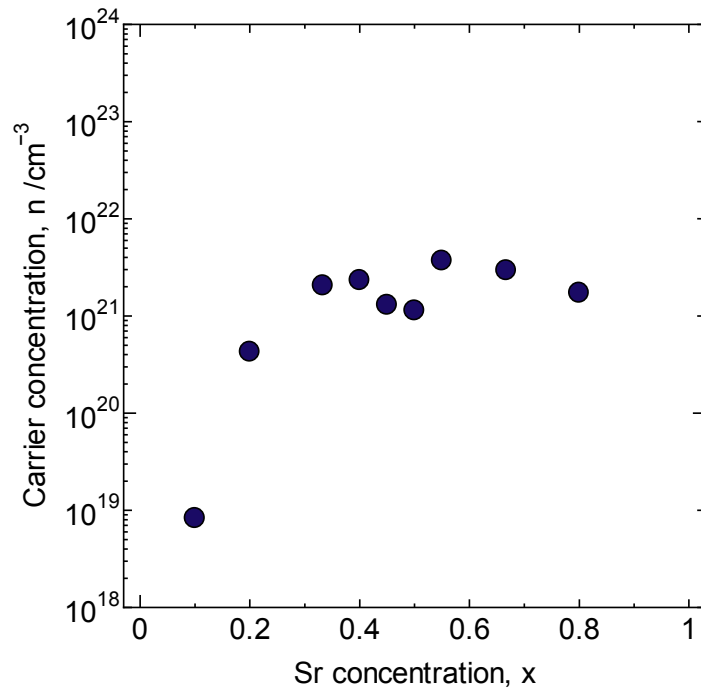


Fig. 5-7 キャリア濃度と Sr 濃度の関係.

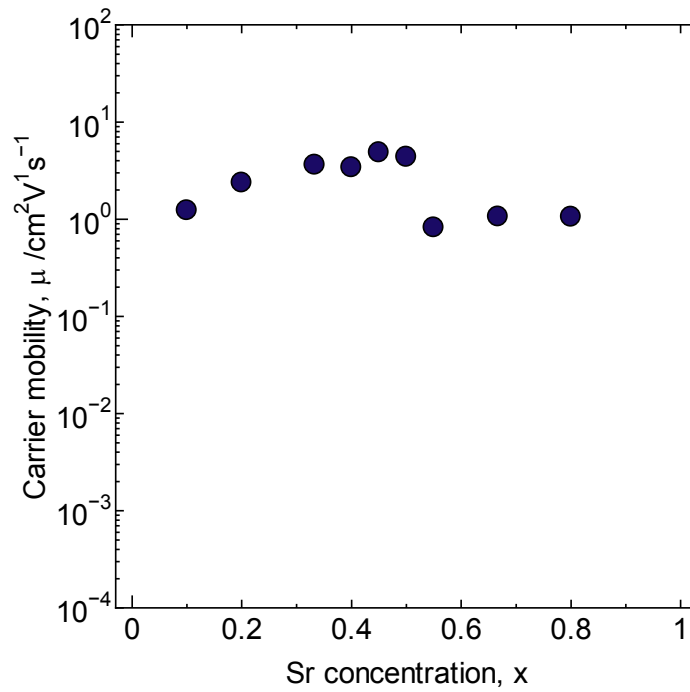


Fig. 5-8 キャリア移動度と Sr 濃度の関係.

5.6.2.3 移動度の温度依存性

$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$ における移動度 μ の温度依存性（室温近傍）を Fig. 5-9 に示す。 $\log \mu$ と $\log T$ には線形の関係があり、測定温度の上昇に伴い μ は $T^{1.2}$ に比例して増加する。よって、キャリアの散乱はイオン化不純物散乱が支配的になっていると考えられる。このため、緩和時間の散乱パラメーターには $r = 2.0$ を採用した。

5.6.2.4 有効質量と緩和時間

Fig. 5-10 に状態密度有効質量と La/Sr 比の関係を示す。 $0.10 \leq x < 0.20$ の組成域では、有効質量は Sr 濃度の増加に伴って減少する。 $x = 0.20$ で最小値を示した後に挙動が反転し、 $0.20 < x < 0.55$ にかけては Sr 濃度の増加に伴って増加する。その後、 $0.55 \leq x \leq 0.80$ ではほぼ一定の値を示す。 $x = 0.20$ で挙動が反転することは、ゼーベック係数の符号が正から負に（p型からn型に）反転することに対応しており、 E_F 付近の状態密度はフラットになっていると推察され、バンド計算の結果をよく反映している。 $0.50 < x < 0.55$ での挙動変化は後述する MIT 転移と関連し、室温近傍の伝導機構が $x < 0.55$ では金属的、 $x \geq 0.55$ では半導体的であることに起因すると考えられる。 $0.20 < x < 0.55$ では有効質量が増加傾向にあるものの、その絶対値は小さい。室温で最も導電率が高い $x = 0.40$ では $m^* = 0.13m_e$ と極めて小さい。故に、この小さな有効質量が高い導電率の一因になっていると判断した。

緩和時間の La/Sr 比に対する変化を Fig. 5-11 に示す。緩和時間の挙動は有効質量と類似しているものの、 $0.50 < x < 0.55$ の範囲に存在する不連続点が特徴的である。伝導機構が金属的から半導体的に変化し、band gap を介した伝導となることによってこの不連続点が生じたものと推測する。全般に、緩和時間の絶対値は短く、電気伝導に対しては望ましくない結果が得られた。このため、この短い緩和時間は高い導電率の駆動力ではなく、むしろ本組成系の弱点であるといえる。

結論として、 $0.50 < x < 0.55$ の組成域で観測された移動度の約 1 桁減少は、伝導機構が $x \leq 0.50$ では金属的、 $x \geq 0.55$ では半導体的になることに起因すると共に、高い電気伝導率の駆動力となるのは有効質量であるとの結論に至った。

5.6.3 室温での電気特性のまとめ

室温では、 $x=0.40$ が最も高い導電率 $\sigma = 1.5 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ を示す。この高い導電率は、高濃度のキャリア ($2.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) と小さな有効質量 ($m^* = 0.13m_e$) によって引き起こされている。この結果は、第三章、第四章で述べた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同様である。

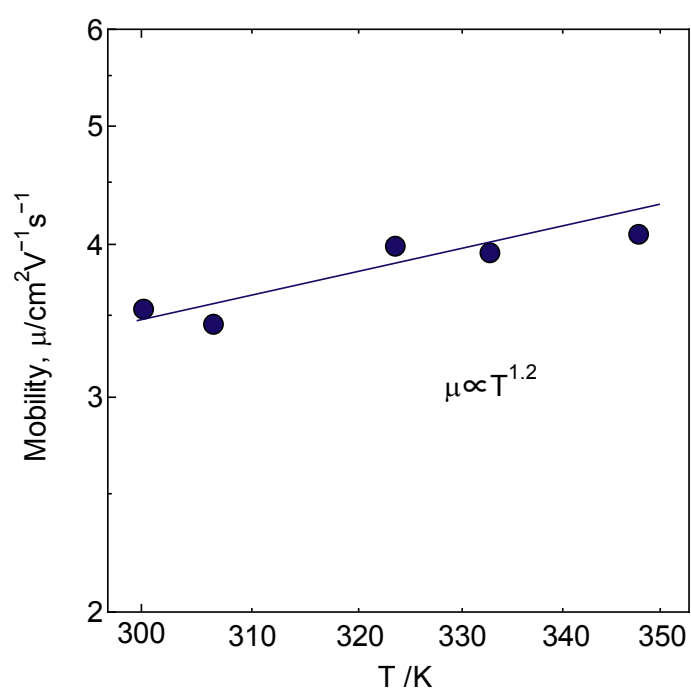


Fig. 5-9 移動度の温度依存性.

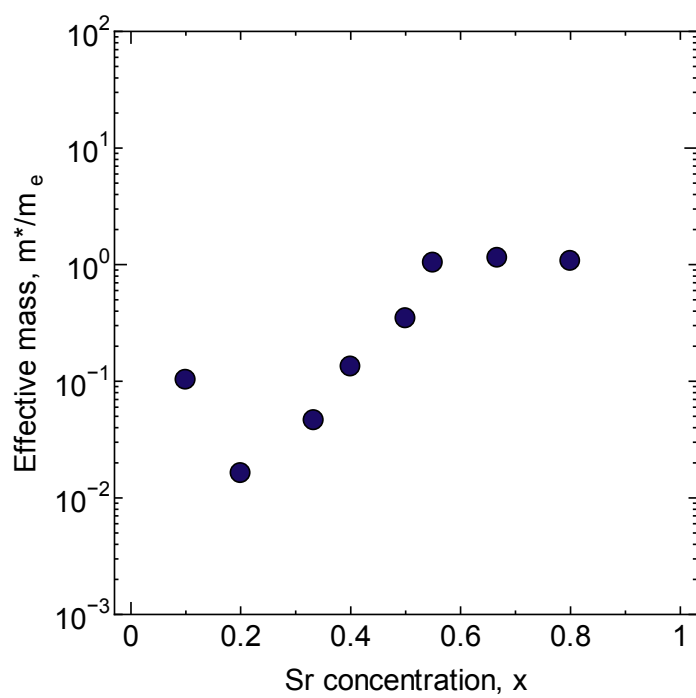


Fig. 5-10 有効質量と Sr 濃度の関係.

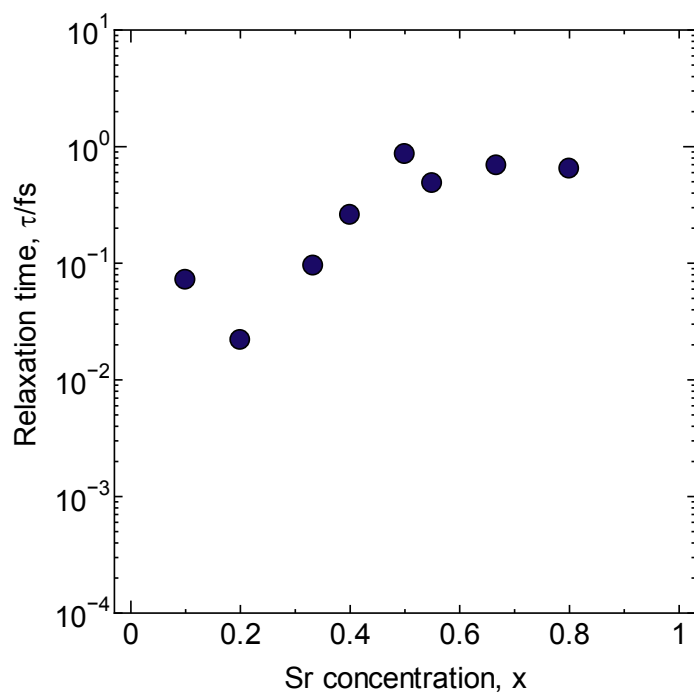


Fig. 5-11 緩和時間と Sr 濃度の関係.

5.7 高温での電気特性評価

5.7.1 導電率の温度依存性

導電率の温度依存性を Fig. 5-12 に示す。423–1073 K の高温域では、 $x = 0.33$ – 0.80 のいずれの組成も高い導電率を有すが、特に $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$ ($x = 0.67$) が最も高い導電率を示す。これに対して、R.T. –423 K の低温域では $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$ ($x = 0.40$) の導電率が最も高い。また、 $x = 0, 0.10, 0.90, 1.0$ は温度上昇に伴って導電率が増加する半導体的な挙動を示す。中でも、 BaMnO_3 型構造を有する $x = 0.90$ と 1.0 は、ペロブスカイト型酸化物である $x = 0, 0.10$ に比べて、温度に対する導電率の増加幅が小さく、高温においても導電率が低いことから、電極、電気配線等へのアプリケーションには適さない。一方、 $x = 0.33, 0.40, 0.50$ の3組成は、全温度領域において、温度上昇に伴い導電率が減少する金属的な挙動を示す。これらは単調な金属的挙動ではなく、373–473 K の間に強磁性から常磁性への転移により生ずる⁵ 変曲点を持つ。また、 $x = 0.55, 0.67, 0.80$ の3組成には 423 K 近傍で MIT 転移（金属–絶縁体転移）が生じる。この MIT 温度は Sr 濃度の増加に伴って高温側へシフトする。LSMO の導電率が、広い組成範囲 ($0.33 \leq x \leq 0.8$) 且つ 広い温度範囲 ($423 \leq T \leq 1073$ K) で、高い値が維持（温度係数が小さい）されることは興味深く、本組成系が高温用の n 型酸化物電極、電気配線として相応しいと考えられる。また、今回作製した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の導電率は総じて、本組成系に関する先行文献^{1, 18} の中でも最高レベルに相当する。これは合成条件の差によるものと推察する。本研究では、先行文献よりも高温で焼結している。

5.7.2 ゼーベック係数の温度依存性

導電率とは対照的に、ゼーベック係数は温度上昇 及び Sr 濃度に伴って系統的に変化する。ゼーベック係数の測定温度に対する変化を Fig. 5-13 に示す。Sr ドーピングを施していない pure な LaMnO_3 は p 型 ($S > 0$) であるが、Sr 濃度の増加 及び 温度上昇に伴ってゼーベック係数は減少して徐々にゼロに近づき、n 型 ($S < 0$) となる。Sr 濃度が $x \geq 0.33$ になると、全温度領域（室温–1173K）でゼーベック係数 $S < 0$ (n 型) となる。特に $x \geq 0.50$ の領域で、Sr 量増加に伴ってゼーベック係数のマイナス側へのシフトが大きくなり、 $0.8 < x \leq 1.0$ でより顕著となる。この結果、ゼーベック係数は SrMnO_3 ($x = 1.0$) の $T = 1073$ K で最小値 $S = -152$ μ V/K に到達する。しかしながら、 $x \geq 0.50$ でのゼーベック係数の減少、即ちゼーベック係

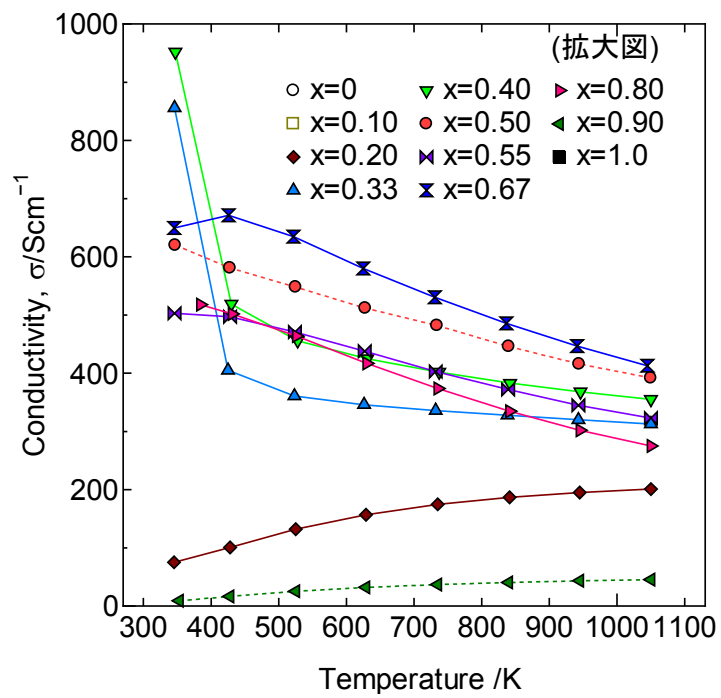
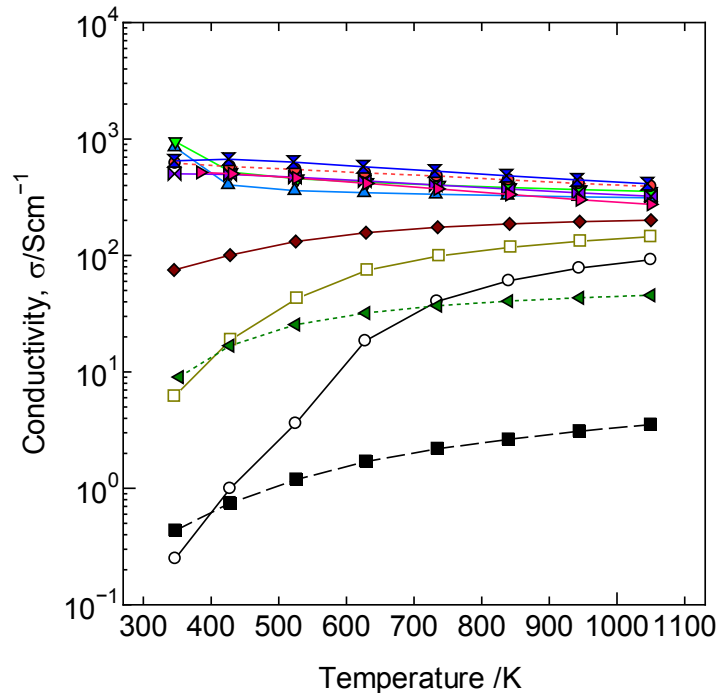


Fig. 5-12 導電率の温度依存性.

数の絶対値 $|S|$ の増加は、キャリア濃度のみでは説明がつかない。一般的に、半導体ならば、温度上昇によりキャリアが熱励起されるので、 $|S|$ は式(5-2)に基づいて減少すべきである^{19, 20}。また、金属及び縮退半導体ならば温度が上昇してもキャリア濃度はほぼ一定であるので、キャリア濃度に依存した $|S|$ の変化は小さいはずである。

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B T}{e} \left\{ \frac{1}{n} \cdot \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (5-2)$$

ここで、 k_B , e , n , μ はそれぞれボルツマン定数、電子の電荷、キャリア濃度、移動度に対応する。このため、LSMOで観測されるゼーベック係数の挙動は、キャリア濃度のみによるものではなく、移動度も寄与すると推察される。さらに、ゼーベック係数は状態密度のエネルギー微分に強く依存することから²⁰、移動度の中でも有効質量の寄与がより強いと予測される。 $x = 0.90, 1.0$ は明確な半導体であるにも関わらず、温度上昇に伴ってゼーベック係数の絶対値が大きくなっていく。上述したように、これら2組成は Mn^{4+} を基本骨格とする $BaMnO_3$ 型構造を形成する。一方、Hishidaら²¹は一連のLSMOの $Mn2p_{3/2}$ スペクトルに対するXPS測定により、 $x \geq 0.50$ の組成域ではSr濃度増加に伴って Mn^{4+} のピーク強度が高まり、さらに $0.8 < x \leq 1.0$ の組成域で Mn^{4+} ピーク強度の増加がより顕著となる。このように、 $x \geq 0.50$ において Mn^{4+} とゼーベック係数の挙動は一致している。 Mn の価数変化($3+ \rightarrow 4+$)は、有効質量とキャリア濃度の双方に影響を及ぼす。故に、 Mn^{4+} とゼーベック係数の挙動が一致することは、 Mn^{4+} 生成により有効質量の増加と電子濃度の減少が引き起こされ、結果的にゼーベック係数が減少したと理解できる。さらに、 $x = 0.90, 1.0$ での導電率の急激な減少は、 $BaMnO_3$ 型構造に構造転移することで Mn^{4+} がより増加したものと推察する。

5.7.3 ゼーベック係数の符号

Sr濃度増加,温度上昇に伴い、ゼーベック係数がプラスからマイナス反転することは先行文献^{1,2,22,23}の結果と一致するものの、符号が反転するSr濃度や温度については必ずしも一致していない。ゼーベック係数の符号については、これまでも種々の議論がなされてきた^{1,2,22,23,24,25}が、必ずしも統一見解は得られていない。特に、SOFC等の研究分野ではLSMO($x \leq 0.4$)は $S > 0$ (p型)である^{22,23,24,25}とされてきたが、我々が作製したLSMOは $x = 0$ でさえ、 $T \geq 800^\circ C$ でn型となる。つまり、本研究で合成したLSMOは、先行文献等で報告され

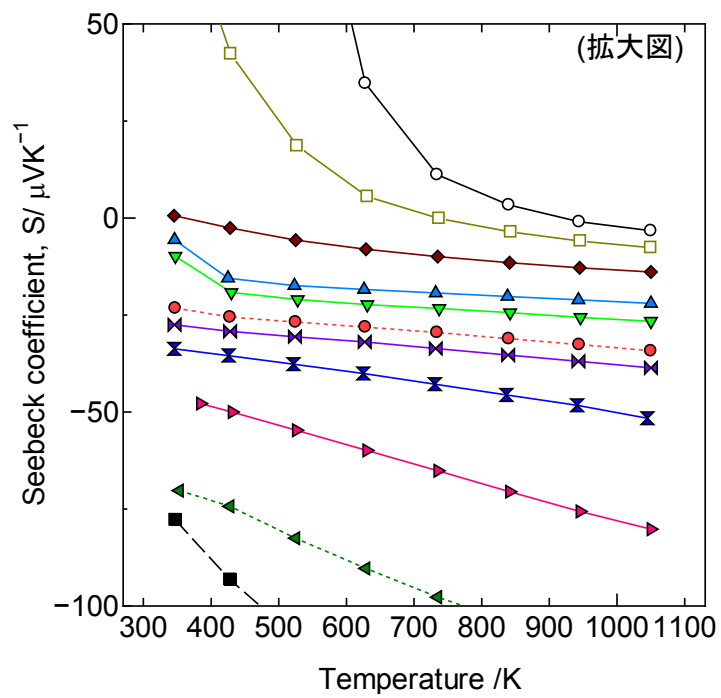
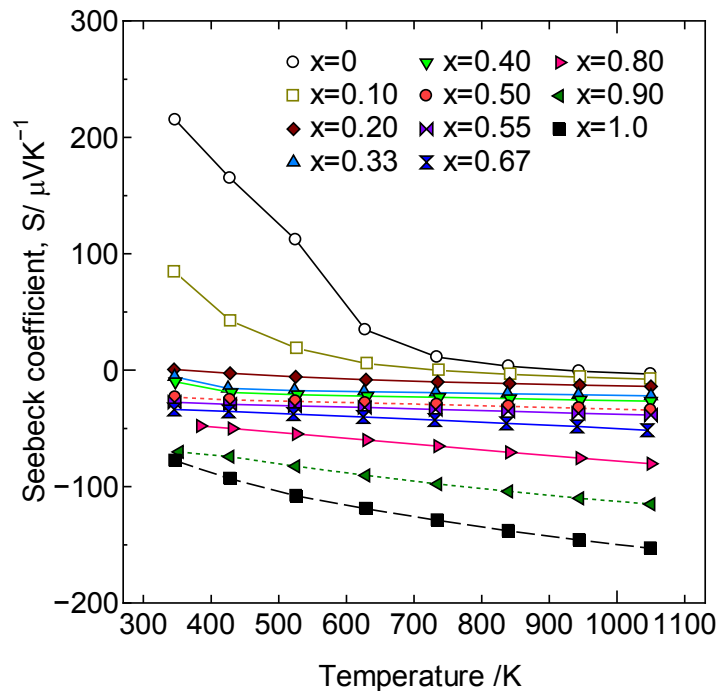


Fig. 5-13 ゼーベック係数の温度依存性.

ている LSMO と比べると、n 型を示す組成領域や温度領域が広いといえる。このような差は LSMO の物性がサンプルの合成方法や作製条件に強く依存することを意味している。前述したように、本研究では先行文献^{1,18}に比べて高温で LSMO を合成した。

5.7.4 CaMnO₃ との比較

CaMnO₃ は n 型の導電性酸化物として、よく知られた物質である。特に高温用の熱電変換材料として多くの研究がなされている。^{26,27,28} 一方、本研究で着目している SrMnO₃ は、これまで導電性材料としての研究対象にされてこなかった。なぜなら、MnO₆ 八面体が面共有で繋がる BaMnO₃ 構造を形成する pure な SrMnO₃ は、電気伝導性に乏しい物質であるためである。これに対し、斜方晶のペロブスカイト型酸化物である CaMnO₃ は良導体である。しかしながら、本研究では SrMnO₃ に 20mol% の La をドーピングすることにより、約 2 桁の導電率の増加が促されることを明らかにした。この結果、Sr_{0.8}La_{0.2}MnO₃ の導電率は、各種ドーピングを施された CaMnO₃ よりも高い値となる。ゼーベック係数はその逆で、CaMnO₃ 系酸化物が Sr_{0.8}La_{0.2}MnO₃ よりも高い値を示す。CaMnO₃ は 10% 以下のドーピングを施すことが通例となっており、Sr_{0.8}La_{0.2}MnO₃ と CaMnO₃ 系酸化物の差はドーピング濃度の差によるものと考えられる。

5.7.5 高温耐久性能

次に、導電率、ゼーベック係数の耐久特性について論じる。La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x = 0.40, 0.67, 0.80$) に対し、大気中、1273K / 100hr の条件下で耐久試験を実施した結果を Fig. 5-14 に示す。いずれの組成も、耐久前後で導電率、ゼーベック係数に変化は認められなかった。さらに、大気中、1273K の条件下で、 $x = 0.67$ に対して導電率の耐久時間依存性を評価した結果を Fig. 5-15 に示す。この図より、500hr 経過後も $x = 0.67$ の導電率はほとんど変化しないことが読み取れる。これらの結果は、La_{1-x}Sr_xMnO₃ が n 型であるにもかかわらず高温大気中で安定な物質であることを示している。一般的に、電気を運ぶ媒体が電子である n 型酸化物は高温大気中（酸化雰囲気）で不安定であることが多い。n 型酸化物は式 (5-3) で示すように酸素欠損により電子を発生する物質であるが故に、電子の生成が促される還元雰囲気において熱力学的に安定となる。

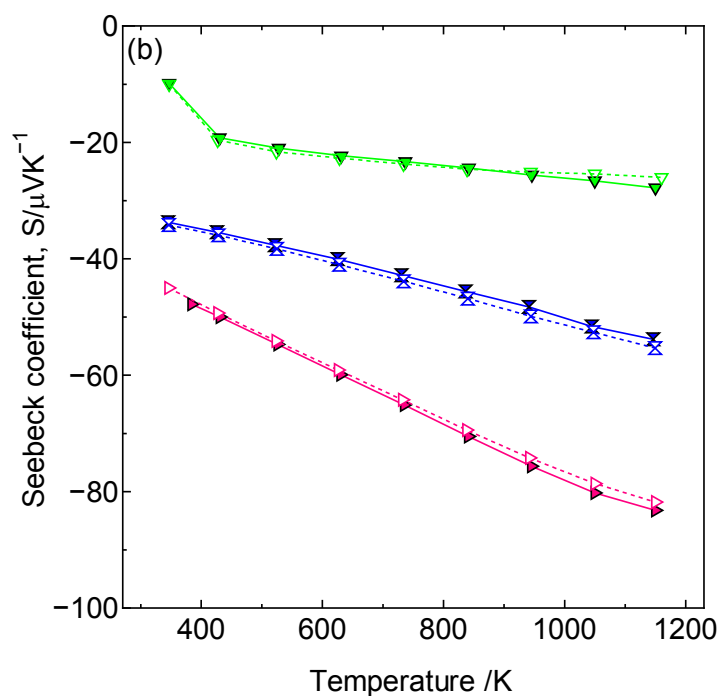
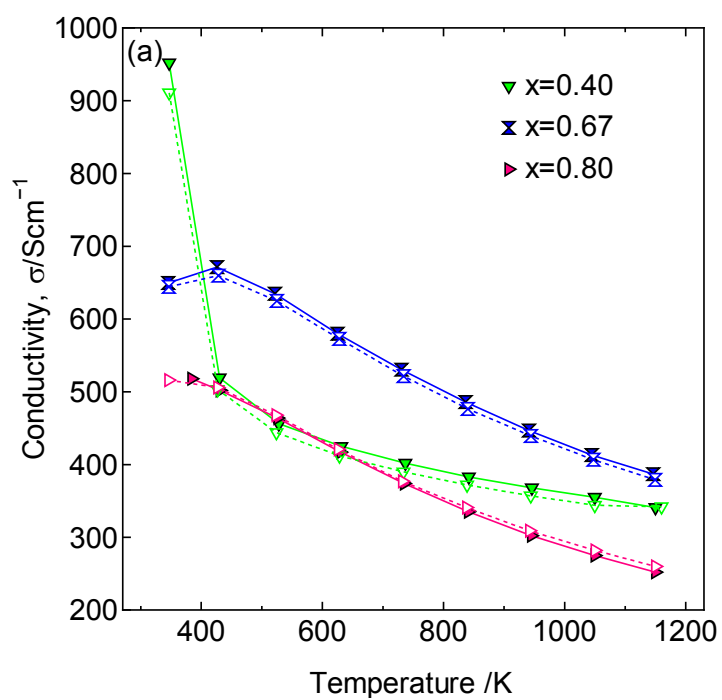


Fig. 5-14 耐久(1273K/100hr)前後の (a) 導電率 と (b) ゼーベック係数の変化.
実線は耐久前, 破線は耐久後.



つまり高温大気中では、遍歴の電子によって減じられていた陽イオンの価数が、酸素欠損（遍歴の電子）の消滅に基づいて、より高い原子価に変化することになる。しかしながら、本研究で合成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は、n 型にもかかわらず高温大気中で安定であった。即ち、本組成では遍歴の電子により本来の価数 (Mn^{4+}) から減じられていた Mn^{3+} が、高温大気中においても Mn^{4+} に変化しないと捉えることができる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結晶中に含まれる Mn^{3+} と Mn^{4+} は共に熱力学的に安定である²⁹ ので、酸化状態においても $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の酸素欠損や遍歴電子は消滅しないため、このような現象が生じたものと考えられる。このように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は n 型にもかかわらず高温大気中にて高い安定性を有するため、n 型電子伝導性酸化物として貴重な物質であり、高温用電極材料及び熱電材料の有力な候補であると結論付けた。

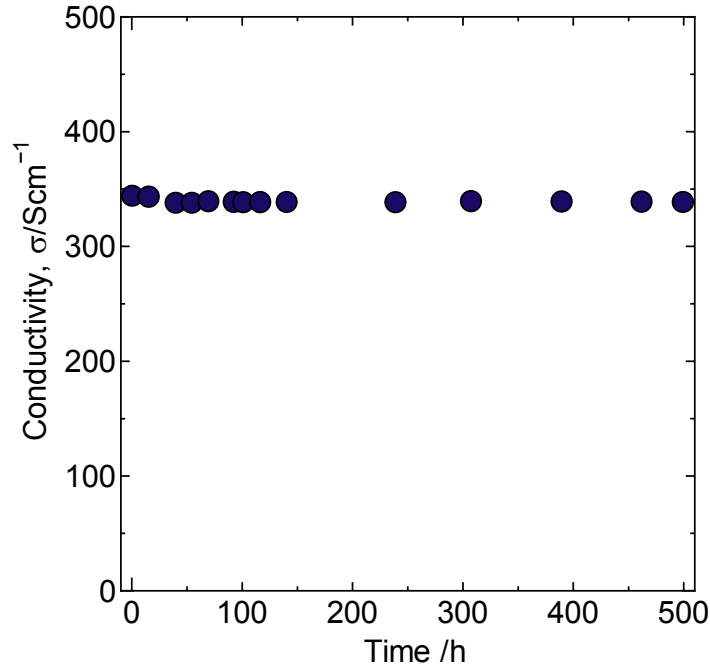


Fig. 5-15 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$ における導電率の耐久時間に伴う変化.

5.7.6 熱電変換材料として見た $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

高温大気中で高い導電率と高いゼーベック係数を両立する $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ ($x = 0.80$) は一連の LSMO の中でも非常に興味深い物質である。一般的に、温度上昇に伴って導電率が低下する金属的な酸化物では、温度に対するゼーベック係数の変化は小さい。しかし、この $x = 0.80$ は金属的な挙動である (温度上昇に伴って導電率は低下する) にも関わらず、ゼーベック係数は温度の上昇に伴って大きく増加するので、この一般則には当てはまらない。この現象は代表的な酸化物熱電材料である NaCo_2O_4 ^{23,31}, $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ³², Nb doped SrTiO_3 ^{33,34} にも見られる特徴的な挙動である。この結果、 $x = 0.80$ は 1273 K において $\sigma = 275 \text{ Scm}^{-1}$ and $S = -80 \mu\text{V/K}$ を示し、出力因子 $\sigma \cdot S^2$ が $1.8 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ に到達することは、本組成が n 型熱電材料として有望であることを示唆している。導電率とゼーベック係数の両立、即ち $\sigma \cdot S^2$ の観点から、本研究の $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ ($x = 0.80$) は、これまで報告されてきた LSMO の中でも^{1,2,22,23} 最も優れた性能を有している。

さらに、Fig. 5-16 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.40, 0.67, 0.80$) の全熱伝導率 (κ) 及び電子熱伝導率 (κ_{el}) の温度変化を示す。一般的に、固体の熱伝導率は電子の熱伝導率とフォノンの熱伝導率 (κ_{ph}) の和 ($\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$) によって表される。300-1073K の温度範囲において、これら 3 組成の全熱伝導率は軒並み $\kappa = 3-4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、温度に対する変化は小さい。特に、 $x = 0.80$ は全温度域を通して $4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とほぼ一定である。一方、 $x = 0.67$ は 300-1073K の温度域で、温度上昇に伴って熱伝導率は極僅かに増加する挙動を示し、 $x = 0.40$ は温度に対する熱伝導率の挙動が $T \approx 373 \text{ K}$ で変曲を示したのち、 $T > 373 \text{ K}$ では温度上昇に伴って熱伝導率は緩やかに増加する。 $x = 0.40$ の熱伝導率の挙動が $T \approx 373 \text{ K}$ で変化したことは、導電率と同様に、磁気転移が要因であると推察する⁵。加えて、Wiedemann-Franz 則に基づいて導出した電子熱伝導率 (κ_{el}) は、いずれの組成においても全熱伝導率 (κ) の 1/4 程度であり、LSMO における熱伝導は電子よりもむしろ格子振動が支配的になっていることが示唆された。結果として、本組成系の中で $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ が最も大きな無次元性能指数 $Z = 0.05$ ($T = 1073 \text{ K}$) に到達した (Fig. 5-17)。

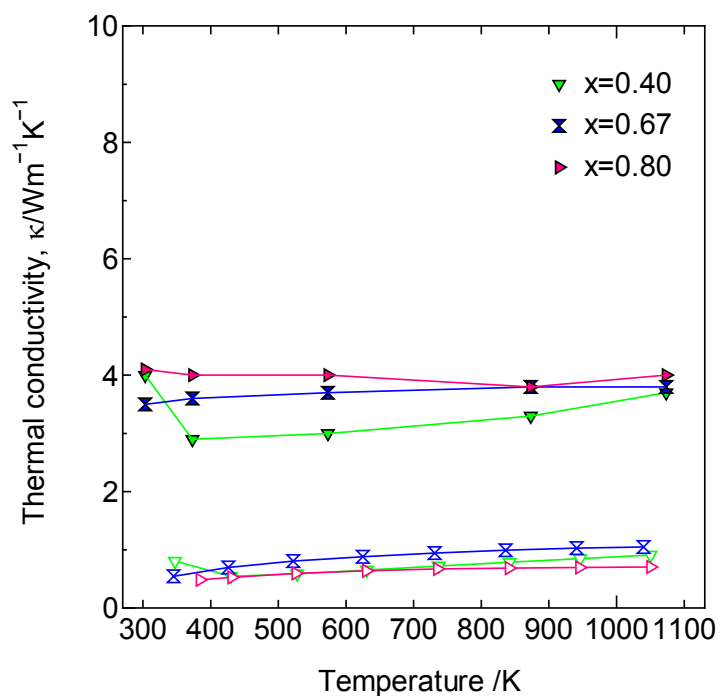


Fig. 5-16 熱伝導率の温度依存性.

塗潰し:全熱伝導率,

白抜き:電子熱伝導率.

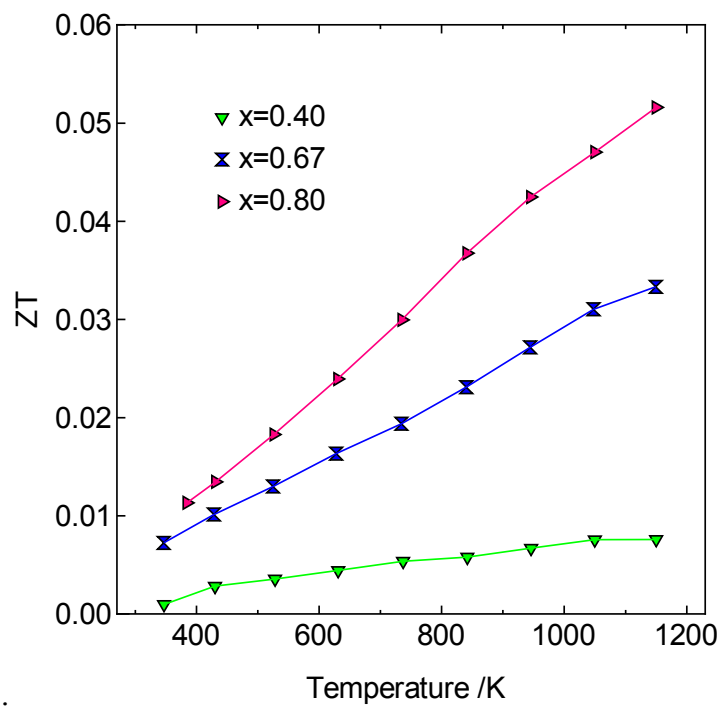


Fig. 5-17 無次元性能指数 ZT.

5.8 第五章まとめ

第五章では、金属電極を代替可能 且つ 高温大気中で安定な n 型酸化物の開発を目指し、3 つの安定価数 (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) を有す Mn を基本骨格に配した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に焦点を当て、導電率上限の見極め 及び 伝導メカニズムの解析を試みた。得られた結果を以下に示す。

- $0 \leq x \leq 0.80$ の組成域ではペロブスカイト型構造を、 $0.90 \leq x \leq 1.0$ では BaMnO_3 型構造を形成する。
- 室温において、導電率は $x = 0.40$ で最大値 $\sigma = 1.5 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ に達する。
- この導電率は、高いキャリア濃度 ($2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) と小さな有効質量 ($0.13m_e$) により成立している。
- 導電率は磁気転移の影響を受け、 $373\text{--}423 \text{ K}$ にて挙動が変化する。この結果、 $423\text{--}1173 \text{ K}$ の高温域では $x = 0.67$ の導電率が最も大きくなる。
- ゼーベック係数の温度依存性より、 $x \geq 0.33$ の組成域では全温度領域 (室温– 1173K) でゼーベック係数 $S < 0$ (n 型) となる。 $423\text{--}1173 \text{ K}$ で最も導電率が高い $x = 0.67$ は明確な n 型酸化物である。
- $x = 0.67$ に代表される $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.33$) は、 $1273\text{K}\text{--}100\text{hr}$ という耐久条件下においても、導電率及びゼーベック係数に変化は認められない。故に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.33$) は n 型であるにもかかわらず、高温大気中で安定な貴重な物質である。(※一般的に、n 型酸化物は酸素欠損により電子を発生する物質であり、電子の消滅が促される高温大気 or 酸化雰囲気においては、熱力学的に不安定とされている。)
- これらの結果より、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は高温大気中で安定な n 型酸化物電極として相応しい物質であると結論付けた。

5.9 参考文献

1. T. Ohtani, K. Kuroda, K. Matsugami, D. Katoh, *J. Eur. Cer. Soc.*, 2000, **20**, 2721.
2. P. Mandal, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 14675.
3. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**, 367.
4. H. -K. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **77**, 639.
5. A. Urushibara, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14103.
6. B. Raveau, Y. M. Zhao, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, *J. Solid State Chem.*, 2000, **149**, 203.
7. Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 3609.
8. T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 3203.
9. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 2000, **198**, 321.
10. K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, 2002, **147**, 71.
11. E. Sjöstedt and L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.*, 2000, **114**, 15.
12. G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt and L. Nordström, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 195134.
13. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
14. K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Solid State Chem.*, 1981, **38**, 297.
15. T. Mori, N. Kamegashira, *J. Alloys Compd.*, 2000, **313**, L1.
16. A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiazny, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 094438.
17. T. Negas, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, 1971, **3**, 323.
18. A. Hammouche, E. J. L. Schouler, M. Henault, *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, 1205.
19. M. Cutler, N. F. Mott, *Phys. Rev.*, 1969, **181**, 1336.
20. H. Ohta, T. Mizuno, S. Zheng, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Abe, H. Kumomi, K. Nomura, H. Hosono, *Advan. Mat.*, 2012, **24**, 740.

21. T. Hishida, K. Ohbayashi, T. Saitoh, *Phys. Rev. B* in press.
22. A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, R2952.
23. J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, 2000, **132**, 167.
24. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, 1990, **87**, 55.
25. H. Kamata, Y. Yonemura, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto, *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**, 943.
26. G. Xu, R. Funahashi, I. Matsubara, M. Shikano, Y. Zhou, *J. Mater. Res.*, 2002, **17**, 1093.
27. Y. Wang, Y. Sui, W. Su, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 093703.
28. D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 084911.
29. K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2010, **40**, 363.
30. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R12685.
31. K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. *J. Alloys Compd.* 315 (2001) 234.
32. G. Xu, R. Funahashi, I. Matsubara, M. Shikano, Y. Zhou, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1093.
33. Y. Wang, Y. Sui, W. Su, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 093703.
34. D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 08491.

第六章 高い導電率と小さな温度係数を併せ持つ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

6.1 緒言

第六章で焦点を当てる $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は前章までの結果を踏まえて設計した物質である。前章までに着目してきた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の共通点として、「高いキャリア濃度」と「小さな有効質量」が挙げられる。一方、より導電率の高い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の課題として「高温での酸素放出」が抽出された。これらの解析結果を考慮して、第一原理計算を行い、新たに見出した物質が $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ である。

第三章、第四章にて記述したが、 LaCoO_3 系ペロブスカイトは、酸化物の中で最も高い導電率を示す物質である^{1,2,3,4}。特に、Sr ドーピング ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) を施すことで導電率が最も高くなり、 $x = 0.40 \sim 0.50$ で最大値 ($\sigma = 4.4 \times 10^3 \text{ S/cm}$)^{3,4} に到達する。近年、 LaCoO_3 系ペロブスカイトは、電子伝導体としてよりもむしろ、イオン伝導体や磁性体として注目を集めてきた。熱膨張制御の目的で Fe をドーピングした (La,Sr) CoO_3 は高い酸素イオン拡散係数を有するため、SOFC カソードとして利用されている^{5,6}。加えて、(La,Sr) CoO_3 の磁性は非常に興味深く、温度上昇や Sr 濃度の増加により異常な磁気特性を示すことが知られている。十倉らは $0.17 \leq x \leq 0.30$ の範囲で、異常ホール効果が生じることを示し⁷、伊藤らは低温において spin-glass ($0 < x \leq 0.18$) 及び cluster-glass ($x > 0.18$) の状態にあると結論付けた。⁸

La サイトへのドーピングと比較すると報告例は少ないが、Co サイトへのドーピングもまた、導電率や磁気特性の向上に寄与することが知られている。F. Li らは 20mol% の Ni ドーピングでキャリア濃度を増加させ、導電率が 600K で 500S/cm に到達し、熱電特性が約 3.5 倍に向上することを示した⁹。導電パスである Co サイトへのドーピングであるにも関わらず、高い導電率を示すことは興味深い結果であるが、温度に対する導電率の変化は大きく、室温での導電率が 50 S/cm と小さいため、電気配線用材料としては相応しくない。また Asai らは Ni/Co 比が減少するに伴い磁化率は増加し、glassy ferromagnetism 状態になることを示し、金属絶縁体転移や巨大磁気抵抗効果が生じることを明らかにした^{10,11}。

このように $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は興味深い特徴を有しているが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と比べ報告例が少ない。特に $x > 0.20$ の領域に関しては注目度が低く、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の導電率の上限や伝

導メカニズムは、未だ明らかにされていない。そこで本研究では、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の導電率の限界値を見極め、高温大気中での金属配線に代替可能か否かを検証することを目的に、ホール効果測定、リートベルト解析、バンド計算を用いて $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の電子輸送特性解明を試みた。

6.2 実験方法

$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の焼結体は、2.1 節に示したフローチャートに従い、固相法により合成した。いずれの試料も、相対密度 $\geq 98\%$ 以上の緻密な焼結体が得られた。合成した焼結体を、 $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ の角柱、 $\phi 10\text{mm} \times 80\mu\text{m}$ の板状に加工、または瑪瑙乳鉢で粉砕することで粉末状に調製した後、2.2 節で述べた手法に基づき、導電率測定 (直流 4 端子法)、Hall 効果測定、XRD 測定を行った。得られた XRD パターンに対し、RIETAN2000²² を用いてリートベルト解析を行った。尚、リートベルト解析の初期値には、Thornton らが提案した LaCoO_3 の結晶モデル¹³ を利用した。さらに、WIEN2k¹⁴⁻¹⁶ による第一原理バンド計算により、フェルミ準位近傍の状態密度を計算し、電気伝導性への影響を考察した。第一原理計算は、APW+lo を適用した密度汎関数 (DFT) 法により実施した。交換相関ポテンシャルには、GGA(-PBE)+ U_{eff} ¹⁷ を用いた。尚、内核の電子配置としては「Kr 4d¹⁰ (La), Ne 3s² (Co), Ne 3s² (Ni), He (O)」を、マフィンティン半径として「2.35 au (La), 1.87 au (Co), 1.87 au (Ni), 1.66 au (O)」を用いた。加えて、 $k\text{-point} = 27000$, cutoff parameter $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$, Coulomb parameter $U_{\text{eff}} = 5.85 \text{ eV (Co), } 6.35 \text{ eV (Ni)}$ を適用した。

6.3 第一原理バンド計算によるドーパントの選定

前章までに研究対象としてきた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 及び $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はともに、「高いキャリア濃度」と「小さな有効質量」が「高い導電率」の駆動力となっていた。このため、高導電性物質の設計指針として以下の 2 つが挙げられる。

- 高濃度のキャリアドーピングが可能
- 状態密度有効質量が小さい物質

一方、より導電率の高い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の課題として、以下の項目が抽出された。

- 高温で酸素を放出する

酸素放出は、酸素欠損を始めとした酸素不定比性と捉えることができる。4.6.2節で述べたように、酸素不定比性は Sr ドーピング濃度に強く依存して変化する。そこで、Sr ドーピングを施すことなく、 LaCoO_3 or LaMnO_3 を変調させて高い導電率を発現させることができれば、上述した課題を解決し、実用性の高い導電性酸化物材料の開発に繋がると期待される。本章ではまず、第一原理計算を活用し、Sr と同様の効果をもたらすドーパントの探索を試みた。この結果、あくまでも計算上ではあるが、Co サイトへの Ni ドーピングが有効であるとの結論を得た。Fig. 6-1 に第一原理計算により算出した、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ と $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ のフェルミ準位 (E_F) 近傍の状態密度 (DOS) の比較を示す。4.7.1 節でも述べたが、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の DOS (Intermediate-Spin) は E_F において平坦な tail を形成しており、その DOS の形状から非常に小さな有効質量 $m^* = 0.37m_e$ が見積もられた。一方、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の DOS も $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ に負けず劣らず、電気伝導に対して魅力的な形状をしている。up-spin における E_F 近傍の DOS には若干の勾配があるものの、比較的平坦な tail 状態にある。これに対して、down-spin には明確な band-gap が存在している。従って、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は半金属的 (half-metallic) な物質であるといえる。さらに、この DOS よりキャリア濃度と有効質量の関係を検証したところ、 $1 \times 10^{21} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度の範囲で、有効質量 $m^* = 0.34 \sim 0.83 m_e$ を示すとの結果に至った。即ち、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に、「高いキャリア濃度」と「小さな有効質量」を併せ持つことで、「高い導電率」を示す物質であることが示唆された。そこで、第六章においては $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ に焦点を当て、重点的に調査することとした。

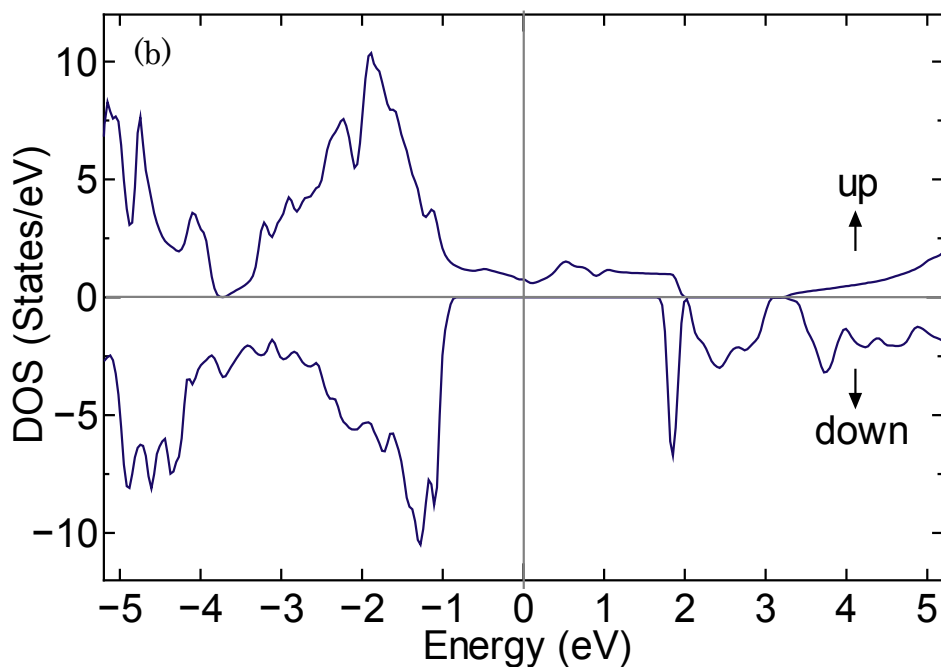
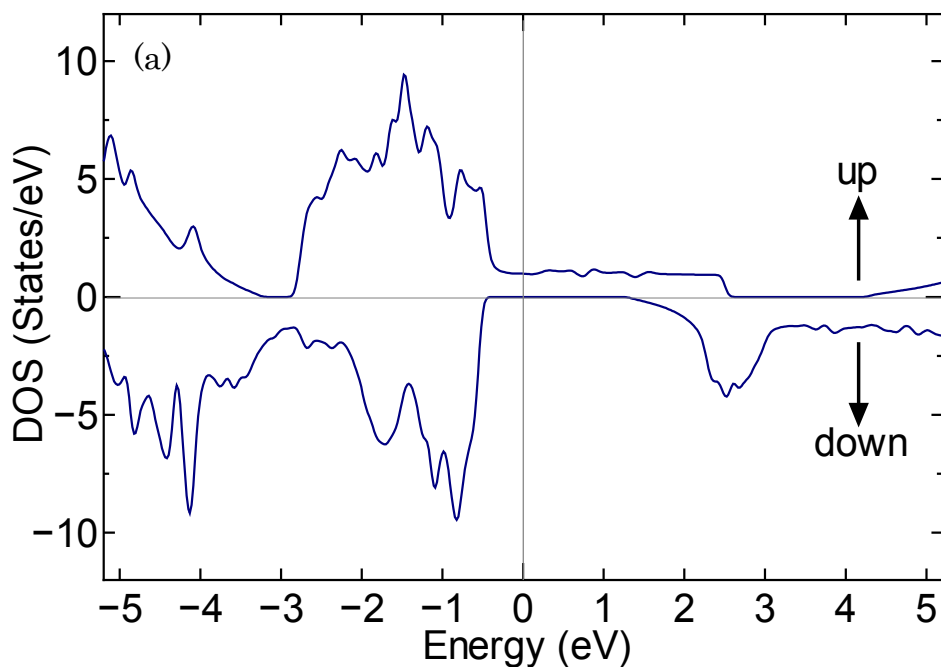


Fig. 6-1 第一原理計算により算出した、(a) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ と (b) $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の状態密度.

6.4 XRD パターン 及び 結晶構造

$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の XRD パターンを Fig. 6-2 (a) に示す。 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲では、ペロブスカイト型酸化物の単一相である。この組成域では固溶体が形成されており、ペロブスカイト相の結晶系は菱面体晶、空間群は R-3c に分類される。 $x \geq 0.30$ では二次相として $\text{La}_4(\text{Co,Ni})_3\text{O}_{12}$ の極小さなピークが 25.5 度付近に存在する (Fig. 6-2 (b)) もの、主成分は菱面晶ペロブスカイト型構造である。 $0 \leq x \leq 0.5$ の全範囲において、主成分となる菱面晶ペロブスカイト型構造の結晶構造モデルを Fig. 6-2 (c) に示す。

6.5 結晶構造解析

リートベルト解析には空間群 R-3c^{19,20} を適用し、二次相である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{12}$ は除外して最適化した。X 線を用いたリートベルト解析では酸素量を精密に定量することが困難であるので、本解析では酸素量を化学量論の“3”に固定して実施した。Table 6-1 にリートベルト解析により結晶構造を精密化した結果を示す。この表より、酸素の Wyckoff position の x 座標は $0.2 < x < 0.3$ に変曲点を有することが読み取れる。これに対し、六方晶系の格子定数である a_H, c_H は Ni 濃度の増加に伴って単調に増加する。この挙動をペロブスカイトブロックで検証するため、格子パラメーターを六方晶から菱面体晶に変換した結果を Fig.6-3 に示す。格子定数 a 軸は Ni 濃度の増加に伴って増加する。格子定数 α 角は、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲で Ni 濃度の増加に伴って増加するが、 $x \geq 0.3$ の範囲では飽和したかのような挙動を示す。 a 軸、 α 角はともに Ni 濃度に対して連続的に変化している。これに対して、B-O 結合距離、B-O-B 結合角は $0.2 < x < 0.3$ で挙動が変化し、Ni 濃度に対しては不連続である。B-O 結合距離は、 $0 \leq x \leq 0.2$ では Ni 濃度の増加に伴って増加、 $0.2 < x < 0.3$ で一旦減少した後、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ で再び増加する。また、B-O-B 結合角は $0.05 \leq x \leq 0.2$ では B-O-B 結合角 ≈ 164 度、 $x \geq 0.3$ では B-O-B 結合角 ≈ 166 度と Ni 濃度に対する変化は小さかったが、 $0.2 < x < 0.3$ では 164 度から 166 度に大きく増加した。本来ならば、Co サイトに対してイオン半径の大きな Ni をドーピングしているため、トーランスファクターは Ni 濃度の増加に伴って小さくなるので、B-O-B 結合角は Ni 濃度の増加に伴って減少すべきである。しかしながら、本組成の $0.2 < x < 0.3$ では Ni 濃度が増加しているにも関わらず B-O-B 結合角が増加する。故に、トーランスファクターでは、 $0.2 < x < 0.3$ での挙動変化を説明することができない。結果的に、格子定数

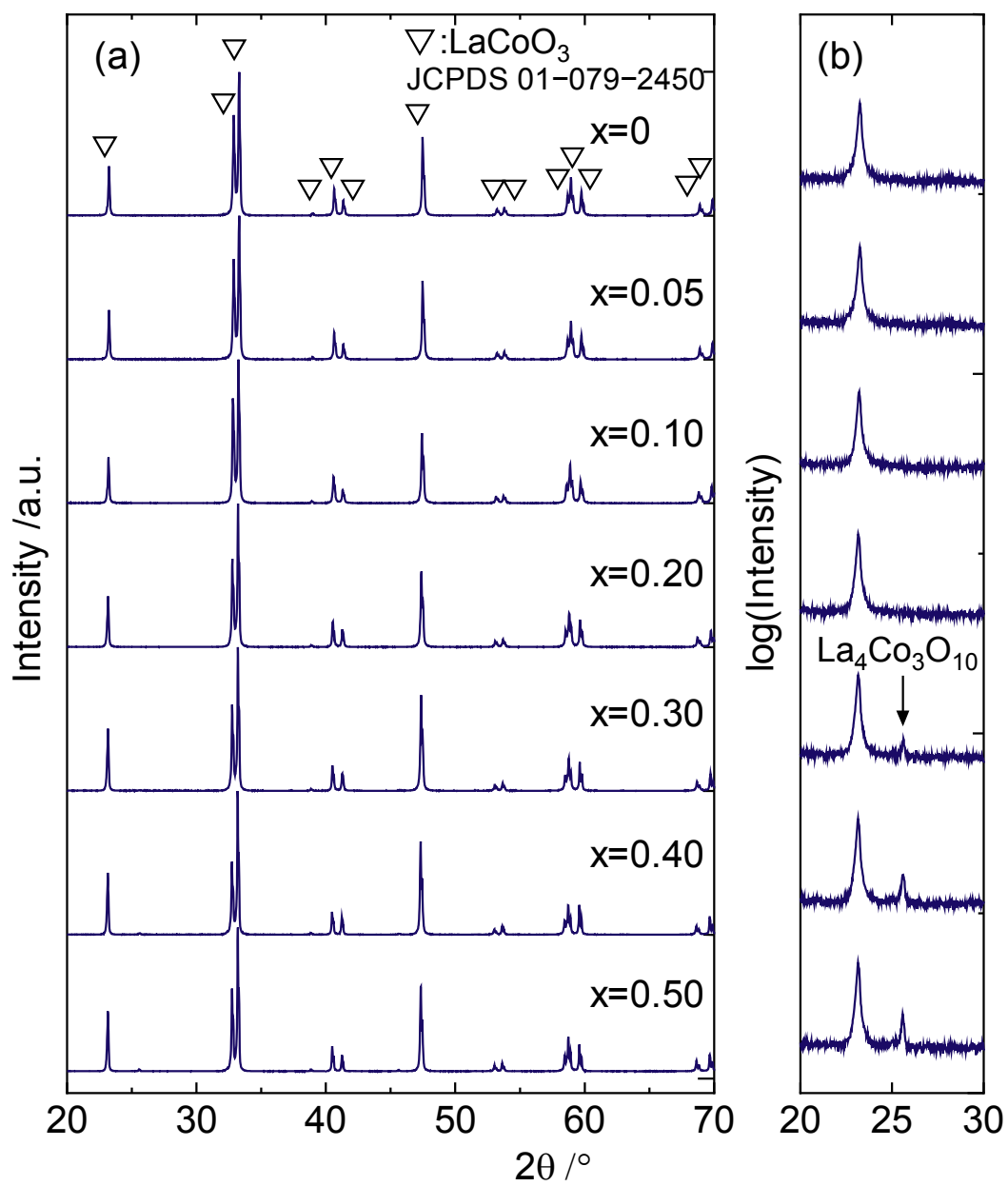


Fig. 6-2 (a), (b) $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)の X 線回折パターン.

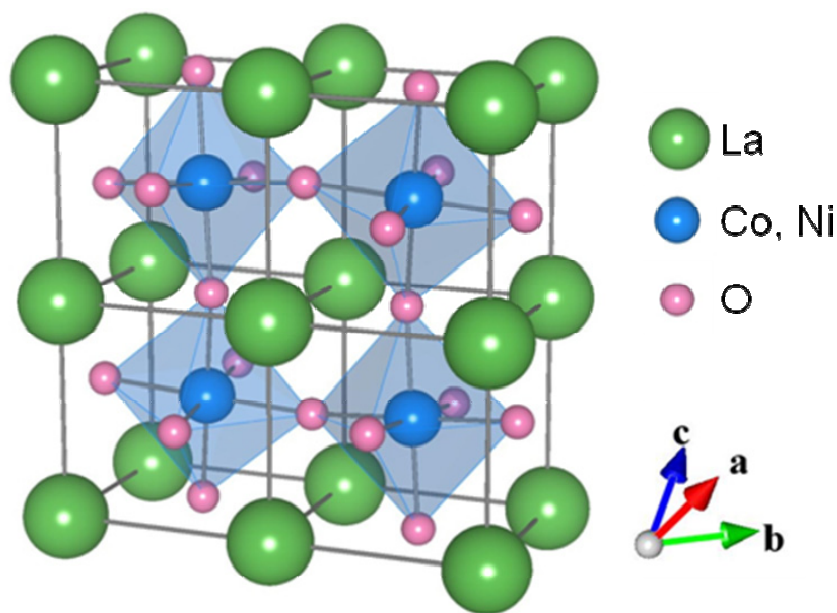


Fig. 6-2 (c) 空間群 $R\bar{3}c$, 菱面体晶の軸方位に対する $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の結晶構造.

Table 1 リートベルト解析によって精密化した $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の構造パラメーター.

Parameter		$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.20$	$x=0.30$	$x=0.40$	$x=0.50$	
Lattice parameter	a_H (Å)	5.4443(1)	5.4472(1)	5.4526(1)	5.4587(1)	5.4619(1)	5.4651(1)	5.4652(1)	
	c_H (Å)	13.0975(1)	13.0986(1)	13.1076(1)	13.1152(1)	13.1198(1)	13.1267(1)	13.1281(1)	
Unit Cell Volume	V (Å ³)	336.20(1)	336.59(1)	337.49(1)	338.43(1)	338.96(1)	339.53(1)	339.58(1)	
Wyckoff position / O 18e	x	0.5475(5)	0.5495(7)	0.5497(6)	0.5496(8)	0.5434(7)	0.5431(8)	0.5443(8)	
	R_p	(%)	7.77	8.24	7.38	10.76	9.73	10.18	9.64
	R_{wp}	(%)	10.93	11.69	10.12	13.69	13.37	14.27	13.94
	R_e	(%)	6.52	7.29	7.24	7.53	7.42	7.79	7.83

※リートベルト解析は六方晶に当てはめて実行した。

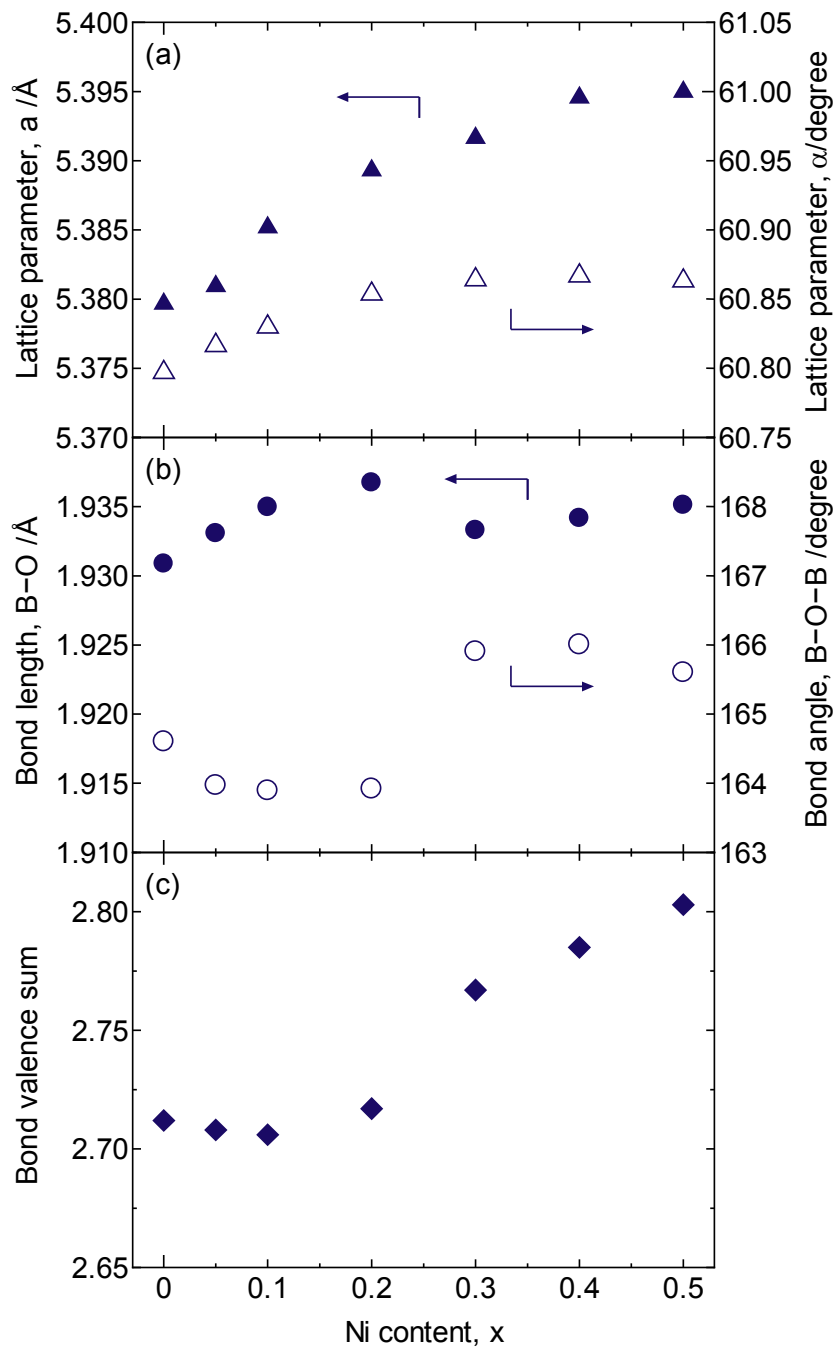


Fig. 6-3 菱面体晶に基づく $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の格子パラメーター.

(a) 格子定数 a 軸と α 角,

(b) B-O 結合距離と B-O-B 結合角,

(c) B サイトイオンの平均 Bond-valence-sum.

は Ni 濃度に対して連続的に増加するものの、単位格子内部に存在する BO_6 酸素八面体は $0.2 < x < 0.3$ に変曲点を持つ。即ち、Sr 濃度に伴う単位格子の変化（外枠）と BO_6 酸素八面体の変化（内部）は連動せず、 BO_6 酸素八面体のチルト角のみが $0.2 < x < 0.3$ で変化したと理解できる。加えて、Fig. 6-3 (c) に示すように、B サイトの bond-valence-sum (BVS) もまた $0.2 < x < 0.3$ に変曲点を示し、 $x \geq 0.3$ で急激に増加する。本来ならば、 Ni^{2+} 濃度の増加 (Co^{3+} 濃度の減少) に連動して BVS は減少すべきであるが、本研究の結果がこの傾向には従わない。 $0.2 < x < 0.3$ に観測される変曲点と Ni のイオン半径 ($\text{Ni}^{2+} > \text{Ni}^{3+}$) 考慮すると、 $x \leq 0.2$ では “ Ni^{2+} ” に、 $x \geq 0.3$ では “ Ni^{3+} ” の価数状態にあると推察される。尚、Ni 濃度に伴う価数変動については、部分的にはあるが XAFS によって確かめられており²¹、本研究の結果と矛盾無き挙動を示すことが知られている。

6.6 室温における導電率,ゼーベック係数

室温における導電率とゼーベック係数の Ni 濃度に伴う変化を Fig. 6-4 に示す。導電率は Ni 濃度の増加に伴って約 4 桁増加し、 $x = 0.5$ で最大値 $\sigma = 1.9 \times 10^3$ (S/cm) に到達する。これは $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ に関する先例の中で最も高い値である^{9,21}。加えて、酸化物の中でも最高レベルにあり、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は魅力的な導電性酸化物といえる。一方、ゼーベック係数は $x = 0.05$ で最大値 $S = 230$ ($\mu\text{V/K}$) を示す。その後、Ni 濃度の増加に伴って減少し、 $x = 0.5$ ではほぼゼロとなる。また、ゼーベック係数は $x = 0$ と 0.05 の間でマイナスからプラスに符号が反転する。本研究で合成した LaCoO_3 はゼーベック係数が負となりキャリアタイプは n 型であったが、 LaCoO_3 のキャリアタイプに関しては多くの議論がなされており、いまだ統一見解が得られていない^{1,22,23,26}。

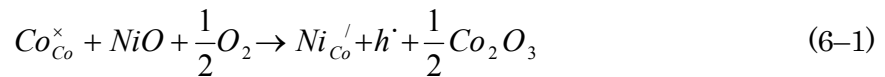
6.7 Hall 効果測定

キャリア輸送特性を解析するため、キャリア濃度 n , 移動度 μ を Hall 効果測定により評価した結果を Fig. 6-5 に示す。ホール係数は $x = 0$ と 0.05 の間で符号がマイナスからプラスに反転する。つまり、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は $0.05 \leq x \leq 0.5$ で p 型、 $x = 0$ のみ n 型である。 $x = 0$ のみ n 型となることは前述したゼーベック係数の測定結果と一致する。

6.7.1 キャリア濃度

キャリア濃度は Sr 濃度増加に伴って増加する。x = 0.2~0.3 で約一桁の増加を示した後、x = 0.5 まで Ni 濃度の増加に伴って増加し続け、最大値 $n = 2.2 \times 10^{22} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ に到達する。この値は酸化物の中では先例のないほどの高い値である。このため、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は高導電性酸化物として非常に高いポテンシャルを有す物質であると考えられる。比較のため、Au の結晶構造とその構造から導出したキャリア濃度を Fig. 6-6 に示す。 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ のキャリア濃度 $n = 2.2 \times 10^{22} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ に対し、代表的な金属である Au のキャリア濃度は $5.9 \times 10^{22} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ である²⁷。即ち、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は酸化物でありながら、金属に匹敵するほどの高いキャリア濃度を有す物質である。

また Fig. 6-5 の実線はキャリア濃度の理論値を意味する。理論値は、式(6-1)に基づく Ni 濃度 (= ホール濃度) と、Fig. 6-3 に示した格子パラメーターから求めた格子体積を除することで導出した。 $0 \leq x \leq 0.2$ の組成域では、キャリア濃度の実測値が理論値を下回っている。このキャリア濃度の差が、式(6-1)、(6-2)で示す酸素欠損によって生じる電子濃度 (酸素の不定比) と一致すると仮定して、酸素量 $3 \pm \delta$ を算出すると、x = 0.2 で $3 \pm \delta = 2.93$ となる。



尚、ヨウ素還元滴定により化学的に測定した x = 0.2 の酸素量は 2.90 となり、キャリア濃度から算出した値とヨウ素還元滴定の値はほぼ一致する。これらの結果より、 $0 \leq x \leq 0.2$ では Ni ドープによるホール生成と酸素欠損による電子生成 (ホール消滅) がトレードオフの関係にあることが示唆される。一般的に、p 型酸化物はホールを生成するため酸素過剰 (陽イオン欠損) 状態にあると考えられている。故に、p 型にもかかわらず酸素欠損となる $0 \leq x \leq 0.2$ は興味深い組成域である。また、酸素量 = 2.90 を考慮して、x = 0.2 をリートベルト解析により結晶構造を精密化すると、 a_{H} , c_{H} , O 原子の x 座標はそれぞれ 5.4585 Å, 13.1150 Å, 0.5494(8) となり、酸素量 = 3.0 を仮定して精密化した Table 6-1 の結果とほぼ一致する。故に、酸素量が結晶構造解析に与える影響は小さい。一方、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ の組成域では、実測値が理論値を上回った。B サイトイオンの bond-valence-sum (BVS) を考慮すると、本組成

域でのキャリア濃度の増強は B サイトの平均価数の増加に起因すると推察される。

6.7.2 移動度

$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の移動度は、 $0 \leq x \leq 0.2$ で約 1.5 桁の急激な増加を示し、 $x = 0.2$ で最大値 $\mu = 0.63 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ に到達する。その後、 $0.2 < x < 0.3$ で一旦減少し、さらに $0.3 \leq x \leq 0.5$ では再び緩やかに増加する。移動度の絶対値は、高導電性酸化物として高い（優れる）とは言えない。 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の移動度は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と比べると、一桁程度小さい^{1,3,4}。従って、この小さな移動度により $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の導電率の上限が決まる（導電率が頭打ちになる）と考えられる。また、Fig. 6-3 と Fig. 6-5 を比較すると、Ni 濃度に対するキャリア（濃度、移動度）と BO_6 八面体（B-O 結合距離、B-O-B 結合角、BVS）の挙動がよく似ていることが読み取れる。これらはいずれも $0.2 < x < 0.3$ で Ni 濃度に対する挙動が変化する。

結晶構造の視点から考察すると、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ における BO_6 八面体チルト角の挙動変化と 粒界への $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の析出の何れかが、 $0.2 < x < 0.3$ で観測された変曲点を誘起するものと予測される。一方、Hall 効果測定と BVS の結果を踏まえると、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x \geq 0.3$) では、B-site にキャリアが集中していると示唆される。故に、キャリアは主相である $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の BO_6 八面体ネットワークを流れ、このキャリアが B-site の価数=イオン半径を変化させ、 BO_6 八面体のチルト角変化を誘起した、即ち BO_6 八面体チルト角の挙動変化が変曲点の要因と結論付けた。さらに、6.5 節の結果を考慮すると、キャリアは B-site イオンの中でも、Ni 周辺に集中していると考えられる。このように Co 周辺よりも Ni 周辺においてキャリア濃度がより高くなることは、XANES 測定においても部分的に確かめられている²¹。

6.7.3 有効質量と緩和時間

Ni 濃度に対するキャリア移動度の挙動をより詳細に解析することを目指し、ゼーベック係数、キャリア濃度、移動度から有効質量 m^* と緩和時間 τ の導出を試みた。この結果を Fig. 6-7 に示す。有効質量は以下の式に基づいて導出した²⁴。

$$m^* = \frac{h^2}{2k_B T} \left[\frac{n}{4\pi F_{1/2}(\xi)} \right]^{2/3}, \quad (6-3)$$

$$F_r(\xi) = \int_0^{\infty} \frac{x^r}{1+e^{x-r}} dx, \quad (6-4)$$

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{(r+2)F_{r+1}(\xi)}{(r+2)F_r(\xi)} - \xi \right], \quad (6-5)$$

$$\mu = \frac{qT}{m^*}, \quad (6-6)$$

ここで、 h , k_B , T , F_r , ξ , r , and q はそれぞれプランク定数、ボルツマン定数、絶対温度、フェルミ積分、化学ポテンシャル、キャリア散乱係数、電荷である。尚、本導出はイオン化不純物散乱¹を用いて実施した。 m^* は主に電子状態の影響を表す因子、 τ は主に結晶構造や粒界の影響を表す因子である。 m^* は $0.2 < x < 0.3$ で挙動が変化しており、 m^* もまた B-O 結合距離, B-O-B 結合角, キャリア濃度, 移動度, 酸素量に連動すると考えられる。 $0.3 \leq x \leq 0.5$ では、 m^* は Ni 濃度に伴って減少し、最も導電率が高くなる $x = 0.5$ で $m^*/m_e = 0.10$ に達する。これは有効質量が自由電子の質量 (m_e) の約 1/10 であることを意味しており、高導電性酸化物として十分に小さく優れた値である。一方、 τ は $0.2 < x < 0.3$ にて僅かに変化するものの顕著な変化は見られない。 $0.1 \leq x \leq 0.5$ の組成域で、 τ は Ni 濃度の増加に伴って減少し、 $x = 0.5$ では $\tau = 1.7 \times 10^{-2}$ (fs) となる。この値は、高導電性酸化物としては相応しくない小さな値であり、小さな移動度の要因になっていると考えられる。尚、 $x = 0.5$ のようにゼーベック係数がほぼゼロとなる領域では、散乱メカニズム (キャリア散乱係数 r) は有効質量, 緩和時間の算出にほとんど影響を与えない。

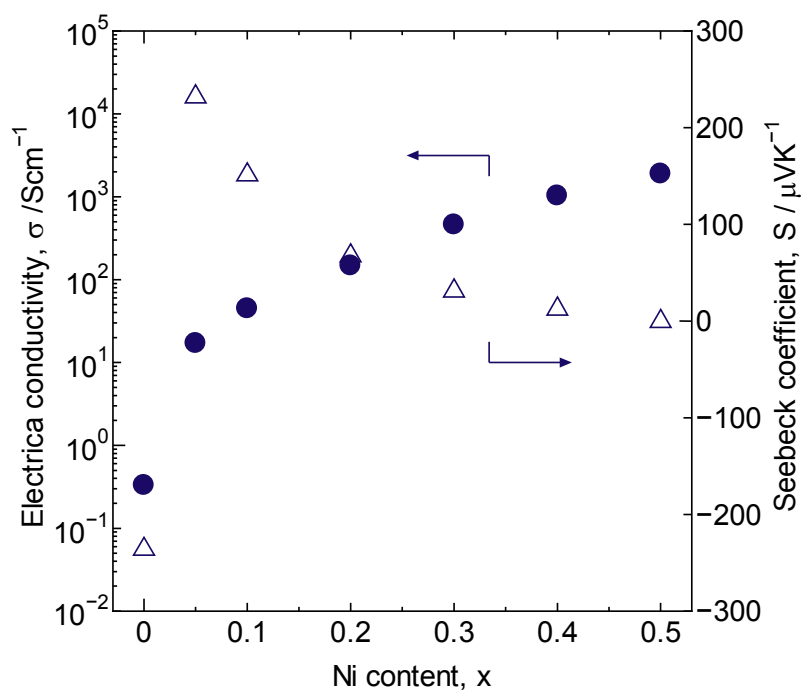


Fig. 6-4 導電率 及び ゼーベック係数 (室温).

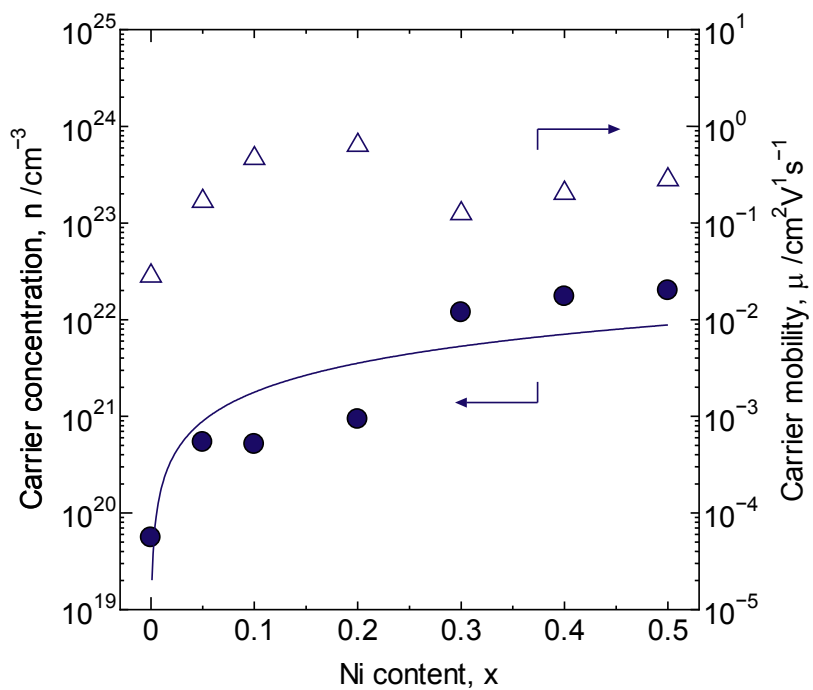


Fig. 6-5 Hall 効果測定により求めた、キャリア濃度と移動度.

※実線はキャリア濃度の理論値を示す (詳細は本文を参照).

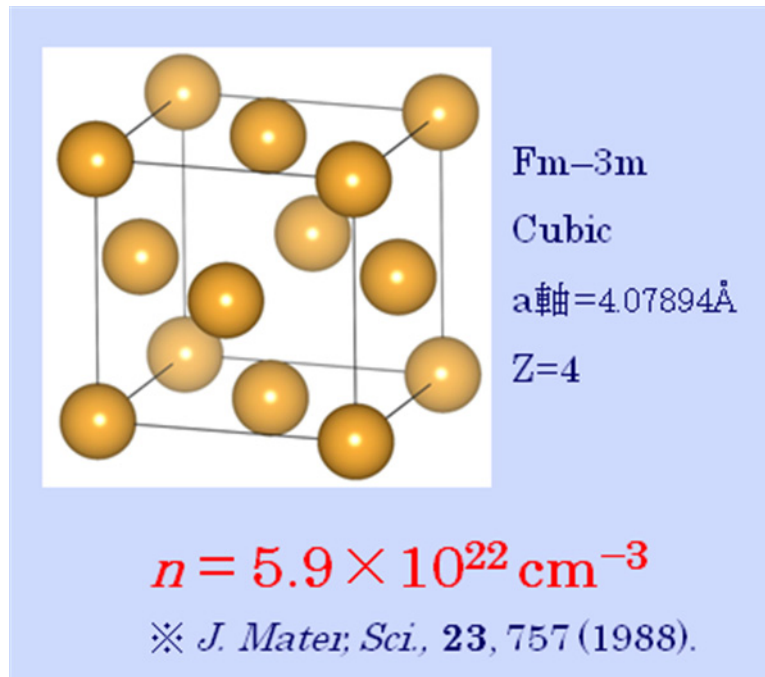


Fig. 6-6 Au-metal の結晶構造とその構造から見積もったキャリア濃度.

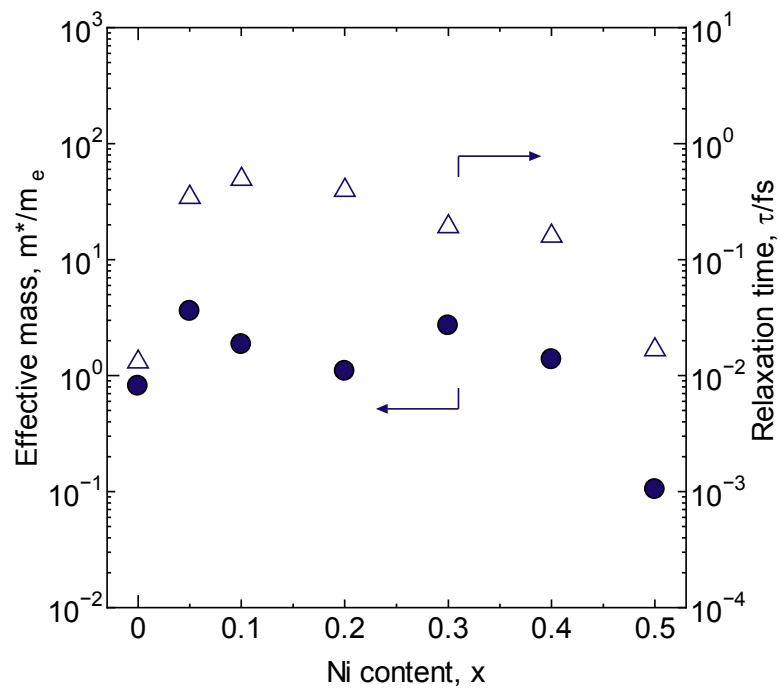


Fig. 6-7 イオン化不純物散乱を仮定して算出した有効質量と緩和時間.

6.8 高温での電気特性評価

6.8.1 導電率

Fig. 6-8 (a) に 373–1073K の範囲で測定した導電率の温度依存性を示す。 $x \leq 0.4$ の組成は、 $T \leq 800$ K で温度上昇に伴い導電率が増加する半導体的な挙動を示し、 $T > 800$ K では導電率が飽和して一定となる。一方、 $x = 0.5$ は全温度領域において、作製したサンプルの中で最も高い導電率を示し、測定温度の上昇に伴い導電率が低下する金属的挙動を示す。金属的挙動ではあるものの、温度変化に対する抵抗率の変化は金属よりも小さく、温度変化に対してはほぼフラットであるため、高温大気中における電気配線形成用酸化物として、適した物質であると考えられる。

6.8.2 ゼーベック係数

同様に、ゼーベック係数の温度依存性を Fig. 6-8 (b) に示す。 $x = 0$ を除き、測定温度が高くなり、Ni 濃度が高くなるほど、ゼーベック係数は小さくなり、最終的にプラスからマイナスに符号が反転する。 $0.4 \leq x \leq 0.5$ では、測定温度の上昇に対するゼーベック係数の変化は非常に小さく、室温~1173 K までゼーベック係数 $S \doteq 0$ である。この現象は室温~1173 K で電子構造 及び 有効質量が変化しないことを示し、本物質が高い安定性を有していることを示唆する。一方、 $x \leq 0.1$ では 423–523 K に変曲点が存在する。 $x \leq 0.1$ の導電率が Arrhenius 則に従わないことを踏まえると、温度に伴う電子構造 (有効質量) の変化が示唆される。また、 $x=0$ では 340~420 K の間でゼーベック係数の符号が負から正に変化する。 $x=0$ の符号 (キャリアタイプ) については未だ統一見解が得られていない [1,22,23,26](#)。

6.8.3 酸素脱離挙動

$\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 及び $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ に対して熱重量分析を行った結果を Fig. 6-9 に示す。4.9 節で記述したように、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ は室温~1173 K への加熱によって 2.7 wt% 程度の「酸素放出 = 重量減少」が生ずる。この現象は先行文献 [25](#) で報告された結果と概ね一致する。このような酸素の出入りは、電気配線材料として望ましくなく改善が望まれる。また、酸素放出は酸素欠損と捉えることができ、一方で伝導メカニズムの解析より酸素欠損と Sr 濃度に相関関係があることが明らかとなっている。このため、Sr を含有しない $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ では酸

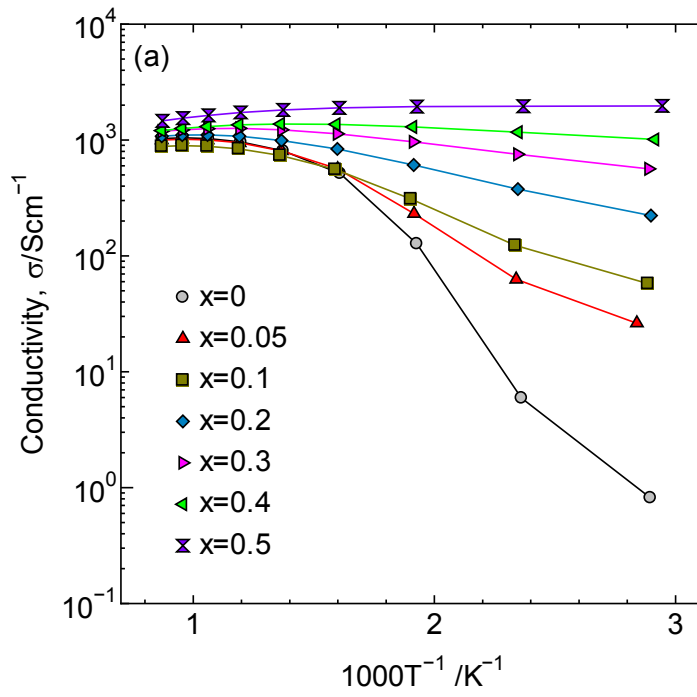


Fig. 6-8 (a) 導電率の温度依存性.

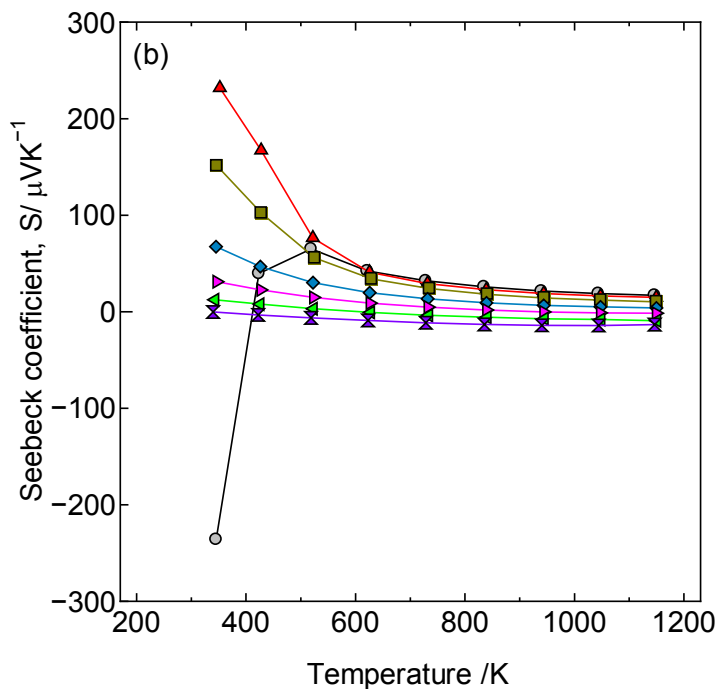


Fig. 6-8 (b) ゼーベック係数の温度依存性.

素放出が生じないと期待され、これがNiをドーパントとして選定した理由の1つである。Fig. 6-9 に $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ に対し熱重量分析を行った結果を示す。この結果、想定通り、化学組成中にSrを含まない $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は、室温~1173 K の温度範囲で重量減少はほとんど認められず、本物質は高温大気中において高い安定性を有すことを立証した。

従って、第六章で着目してきた $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は“電気特性”と“高温安定性”の両面から、本学位論文の目的である「高温大気中で安定 且つ 金属電極を代替可能な、電子伝導性酸化物」として相応しい物質であると結論付けた。

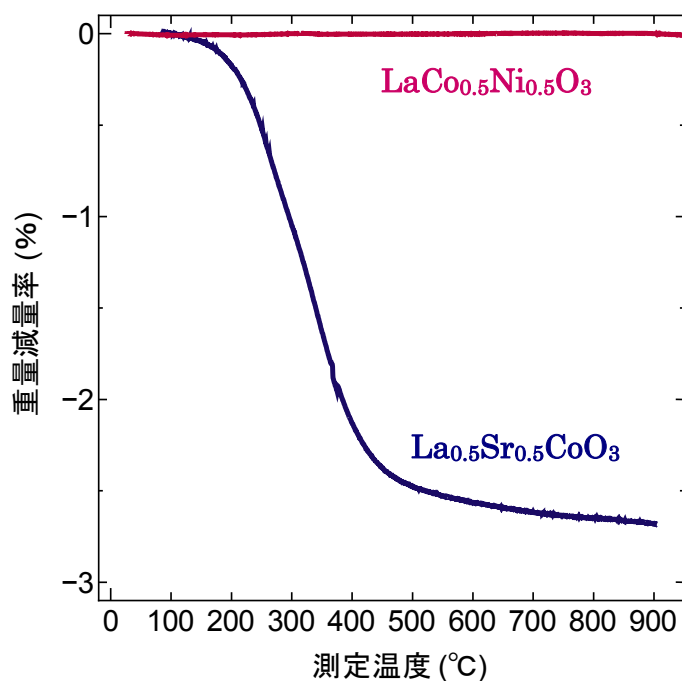


Fig. 6-9 温度上昇に伴う重量変化.

6.9 第一原理バンド計算

導電率やゼーベック係数の温度変化率が小さい理由 や ゼーベック係数が正から負へ反転した原因を考察するため、フルポテンシャル APW+lo を用いた密度汎関数法(DFT) ^{19,20,21} により $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の電子状態を見積もった。この結果を Fig.6-10 (a) に示す。計算には Wien2K コードを使用した。フェルミレベル (E_F) 近傍の状態密度 (DOS) には Ni3d 軌道が寄与しており、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の状態密度は LaCoO_3 に対して提案されている電子構造 ²⁶ や DOS^{28,29} と必ずしも一致しない。Ni3d 軌道の E_F 近傍の DOS への寄与は、Hammer らの提案 ¹¹ (LaCoO_3 の Ni ドーピングによってスピン転移が生じる) と一致する。この Ni 軌道の寄与が $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ と LaCoO_3 の電気特性の差に帰結すると考えられる。

また、down-spin には E_F を挟むようにバンドギャップが存在するため、down-spin は電気伝導への寄与は小さい。一方、up-spin の E_F における状態密度 DOS は小さくなっているもののゼロではなく、連続的に続いておりバンドギャップは開いていないので、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は half-metal であるといえる。up-spin では Ni3d 軌道が Co3d 軌道よりも強く価電子帯に寄与しており、遍歴のキャリアが Ni 周辺に集中し、 Ni^{3+} が形成されていると読み取れる。

本計算は理想状態 (酸素が欠損にも過剰にもなっていない状態) に対するシミュレーションであり、計算から求めた E_F は量論組成に対しての値である。しかし、ホール濃度の実測値は理論値を上回っているため、実際のサンプルでは E_F がよりマイナス側にシフトしていると予測される。そこで、up-spin の TDOS を、古典的なボルツマン理論に基づく BoltzTraP コードを用いて解析することで、キャリア濃度 n とゼーベック係数 S の関係を求めた結果を Fig. 6-10 (b) に示す。この結果、実測値を含む $2.0 \times 10^{21} < n < 2.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の領域で、 S は n の増加に伴って減少し、 S の符号は $n = 2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ で正から負へ転移する。従って、ゼーベック係数の符号が反転した理由は、Ni ドーピングによりキャリア濃度が増加し、 E_F が低エネルギー側にシフトしたことによるものと推察される。

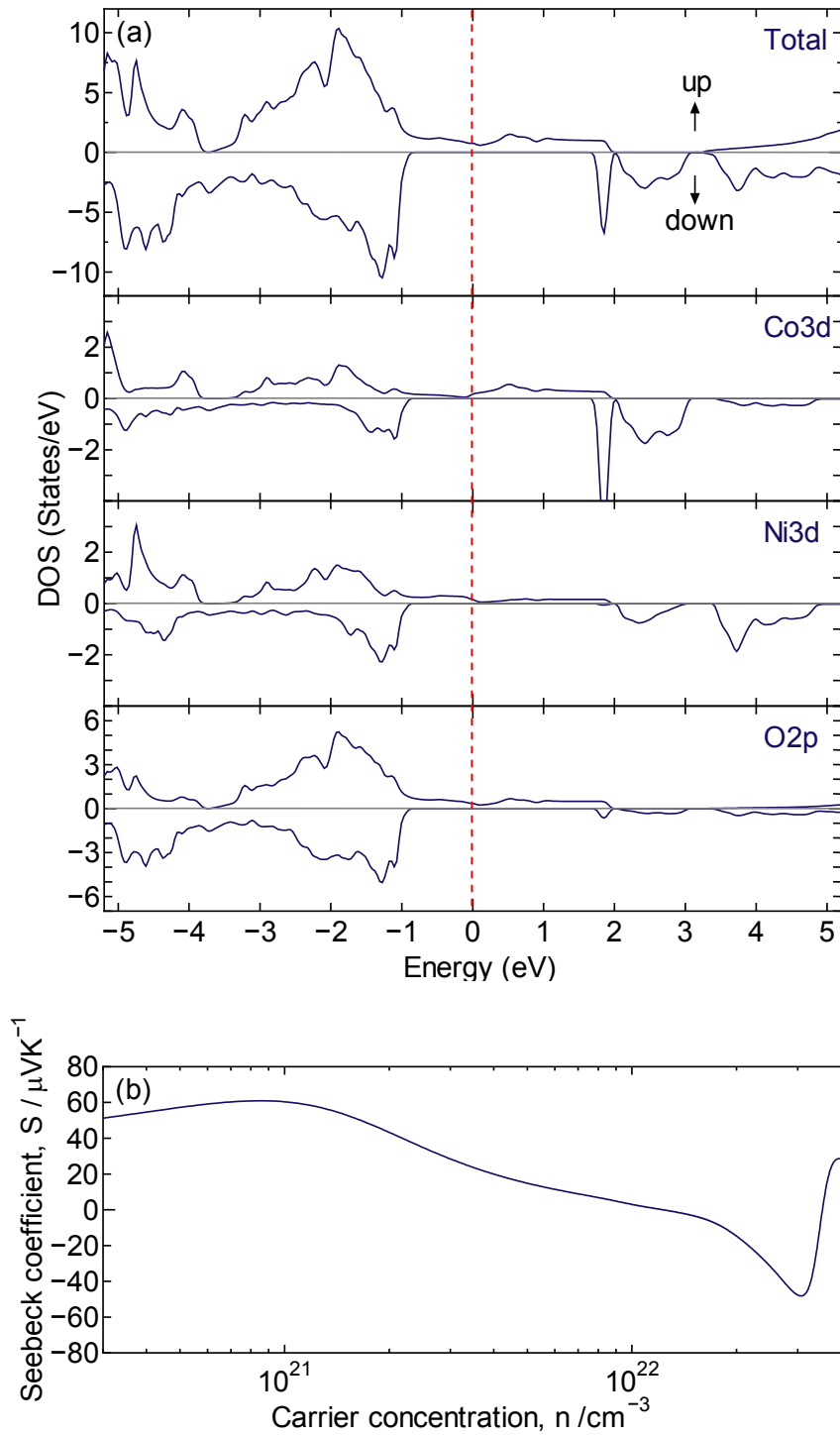


Fig. 6-10 (a) GGA + U 法により算出した $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の状態密度.

(b) 状態密度の up-spin より見積もった、キャリア濃度とゼーベック係数の関係.

6.10 第六章まとめ

本章では、前章までに解析した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の伝導機構と課題を踏まえ、第一原理計算による材料設計を行い、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ を見出した。さらに、室温~1273 K の温度範囲において、電気特性評価、伝導機構解析を実施することで、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の高温用金属代替物質としての適用可能性を検証した。これらの概要を以下に示す。

- 第一原理バンド計算により、 LaCoO_3 に対するドーパントとして、Ni が有効である ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) ことを明らかとした。本計算により $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は「高いキャリア濃度」と「小さな有効質量」を併せ持ち、「高い導電率」を有す物質であることを理論的に見積もった。
- Co/Ni 比を系統的に変化させた試料を作製、評価し、Co に対し Ni を 50mol% ドーピングすることで、室温導電率は最大値 $1.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ に到達することを明らかとした。
- この高い室温導電率は、高いキャリア濃度 ($2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) と小さな有効質量 ($0.10 m_e$) により成り立っていることを実験的に確認した。
- $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の高い導電率は、Ni の価数変化 ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$) による BO_6 八面体の形状、チルト角の変調によるものである。
- 室温~900°C の温度範囲で、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ の導電率の変化は小さく、温度特性はフラットである。
- 室温~900°C の温度範囲で、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ には重量変化（酸素放出）が見られないため、本物質は高温大気中において高い安定性を有す物質である。
- 以上の結果より、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は高温用電気配線材料として相応しい物質である。

6.11 参考文献

1. K. Iwasaki, T. Ito, T. Nagasaki, Y. Arita, M. Yoshino, T. Matsui, *J. Solid State Chem.* 2008, **181**, 3145.
2. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, T. Lorenz, *Phys. Rev. B* 2004, **69**, 094417.
3. H. Kozuka, K. Yamagiwa, K. Ohbayashi, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11003.
4. H. Kozuka, H. Yamada, T. Hishida, K. Yamagiwa, K. Ohbayashi, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20217.
5. W. G. Wang, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 2005, **176**, 457.
6. F. Tietz, V. A. C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stöver, *J. Power Sources* 2006, **156**, 20.
7. Y. Onose, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 174421.
8. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994, **63**, 1486.
9. F. Li, J. F. Li, *Ceram. Int.* 2011, **37**, 105.
10. K. Asai, H. Sekizawa, K. Mizushima, S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1977, **43**, 1093.
11. D. Hammer, J. Wu, C. Leighton, *Phys. Rev. B* 2004, **69**, 134407.
12. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 2000, **198**, 321.
13. G. Thornton, B. C. Tofield and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, 1986, **61**, 301.
14. K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 2002, **147**, 71.
15. E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, *J. Solid State Commun.* 2000, **114**, 15.
16. G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 2001, **64**, 195134.
17. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865.
18. Z. Yang, Z. Huang, L. Ye, X. Xie, *Phys. Rev. B* 1999, **60**, 15674.
19. P. G. Radaelli, S. W. Cheong, *Phys. Rev. B* 2002, **66**, 094408.
20. G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.* 1986, **61**, 301.
21. T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, *Solid State Commun.* 2008, **145**, 293.

22. K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Müller, A. Freimuth, T. Lorenz, *Phys. Rev. B* 2005, **72**, 155116.
23. A. Maignan, D. Flahaut, S. Hébert, *Eur. Phys. J. B* 2004, **39**, 145.
24. C. B. Vining, *J. Appl. Phys.* 1991, **69**, 331.
25. J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* 1989, **80**, 102.
26. M. A. Senaris-Rodriguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 1995, **116**, 224.
27. I. K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**, 757.
28. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 5309.
29. K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, P. Novák, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006, **18**, 3285.
30. G. K. H. Madsen, D. Singh, *J. Comput. Phys. Commun.* 2006, **175**, 67.

第七章 総括

新たなセラミックス製品の創出するため、高温大気中で使用可能 且つ 金属電極を代替可能な導電性酸化物材料の開発が望まれている。既出の導電性酸化物の中には、金属に迫る導電率を示す物質も存在するが、高毒性、稀少性（高価）、熱力学的不安定性等の問題により用途が限定されている。そこで本研究では、低毒性、安価、高温大気中での安定性を材料開発のポイントとして掲げ、 LaCoO_3 系及び LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物を候補物質として選定した。電気特性、結晶構造、電子状態の観点よりこれらの物質の伝導機構を解析し、その結果を踏まえて $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ を設計した。 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は室温で 1900 Scm^{-1} と酸化物の中では最高レベルの導電率を示し、この導電率は1173Kまでほとんど変化しない。さらに、高温（ $\sim 1173\text{K}$ ）においても酸素放出は認められず、高い安定性を有す物質であることを確認した。これらの結果より、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ は金属代替導電性酸化物として相応しい物質であるとの結論に至った。本章では、これらの内容について要約し、高導電性酸化物の開発指針及び今後の展望を述べる。

7.1 本研究の要約

7.1.1 第一章

研究の背景、セラミックス製品の現状、金属電極を用いる際の問題点、酸化物電極の必要性を、製品例を挙げることで概説し、本研究の位置付けを明確とすることに重点をおいた。さらに、これまでの研究事例を元に、電子伝導性酸化物を集約、分類することで、候補組成の選定を試みた。工業的な応用を念頭に置き、①高価な稀少金属を含まない、②環境負荷が低い、③高温大気中で安定であるといった条件を考慮し、 LaCoO_3 系、 LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物を候補物質として抽出した経緯を述べた。

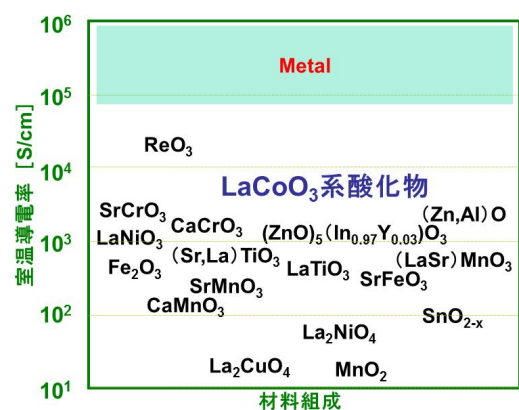


Fig.7-1 酸化物の導電率一覧.

7.1.2 第二章

セラミックス焼結体の作製条件、評価手法について述べた。本研究では、電気物性評価、結晶構造解析、電子状態解析を組み合わせることで、伝導機構の解明及び導電率上限の見極めを試みている。

7.1.3 第三章

LaCoO₃系ペロブスカイト型酸化物は、興味深い多彩な物性を示し、多様な応用研究がなされている。しかし、純粋な電子伝導性に着眼した研究は少なく、高い電気伝導性の起源や伝導機構は解明されていない。そこで本研究では、LaCoO₃系ペロブスカイト型酸化物の導電率の上限を見極めると共に、電子状態、結晶構造解析を駆使することで伝導機構の解明を試みた。

特に、第三章では結晶構造と電気伝導性の相関性に着目した。この相関性を評価するため、Laサイトにイオン半径の異なる3種のアリカリ土類元素 (AE = Ca < Sr < Ba) をドーピングすることで、意図的に結晶構造の異なる物質を作製した。一般的に、ペロブスカイト型酸化物においては、B-O-B結合角が180度に近づく (BO₆酸素八面体のtilt角が180度に近づく) ほど、移動度及び導電率が増加すると考えられている。しかし、本組成系 (B = Co) においては必ずしもCo-O-Co結合角を180度に近づくことが導電率の向上には繋がらず、一般論は当てはまらないことを立証した。むしろ、Co-O結合距離を短くする (CoO₆八面体の大きさを制御する) ことが導電率向上には有効であるとの結論に至った。また、室温導電率はSrを40mol%ドーピングした組成にて最も高くなり、 $4.4 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ に到達する。この導電率は本組成系に関する先行文献の中でも最高レベルの値である。故に、Srドーピングを施したLaCoO₃は金属電極代替酸化物として魅力的な物質であるといえる。

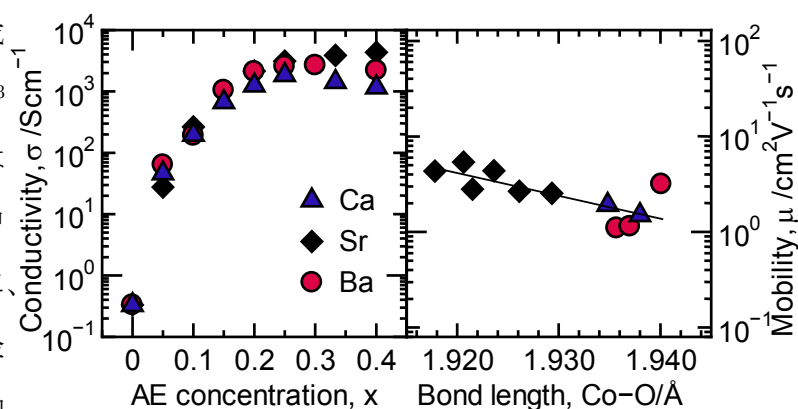


Fig. 7-2 La_{1-x}Ae_xCoO₃の電気特性.

7.1.4 第四章

本章では第三章の結果を踏まえ、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ に焦点を当てた。第 3 章とは視点を変え、主にキャリア濃度、電子状態の観点から、伝導機構に関する考察を述べた。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の導電率は Sr ドーピングにより約 4 桁も向上した。この導電率の向上は、Sr ドープによって引き起こされる約 2 桁のキャリア濃度増加と約 2 桁の移動度増加に切り分けられる。

また、キャリア濃度を解析することで、「Sr ドープによるホール生成」と「酸素欠損による電子生成」がトレードオフの関係にあることを見出した。この結果、 $0.25 \leq x \leq 0.90$ の範囲においてキャリア濃度は一見、飽和したかのような挙動を示し、広い組成範囲で高レベル ($n \doteq 5.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を維持する。逆に言えば、この現象により導電率が頭打ち ($x = 0.4 \sim 0.5$ で MAX) になると考えられる。

一方、 $0 \leq x < 0.2$ での移動度の急峻な増加は、緩和時間の増加に起因する。しかし、 $0.2 \leq x \leq 0.67$ の範囲では、Sr 濃度の増加に伴い緩和時間が増加 (劣化) して、有効質量が減少 (向上) する。即ち、最も高導電率となる $x = 0.4 \sim 0.5$ においては、有効質量の減少が移動度増加の主要因であると判断した。さらに、第一原理 band 計算により、この有効質量の減少は Sr ドープにより Co スピン状態が Low-spin から、より高次の Intermediate or High-spin への転移によるものと推察した。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の高い導電率は、Sr ドープと酸素欠損によって決定される高いキャリア濃度増加と、スピン転移によってもたらされる小さな有効質量により実現されていると結論付けた。

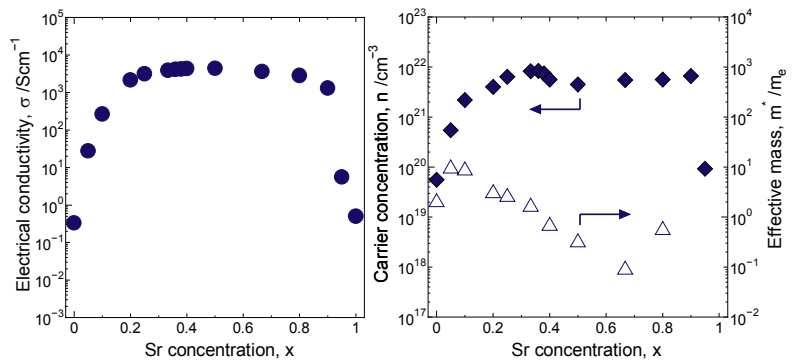


Fig. 7-3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の電気特性.

7.1.5 第五章

第五章ではもう 1 つの候補物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に着目し、高温大気中で金属電極の代替が可能か否かを見極めるため、電気特性 及び 耐久性能について評価した。

室温において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の導電率は Sr 濃度の増加に伴って増加し、先述した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ には及ばないものの、 $x = 0.4$ で最大値 $\sigma = 1.5 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ に達する。また、この高い導電率は、高いキャリア濃度 $n = 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と小さな有効質量 $m^* = 0.13m_e$ によりもたらされる。小さな有効質量は Sr ドープにより Mn のスピン状態が Low-spin \rightarrow High-spin に転移することにより生ずる。この結果は LaCoO_3 で得られた知見と矛盾しない結果であり、高導電性酸化物の設計指針として活用可能な事象である。

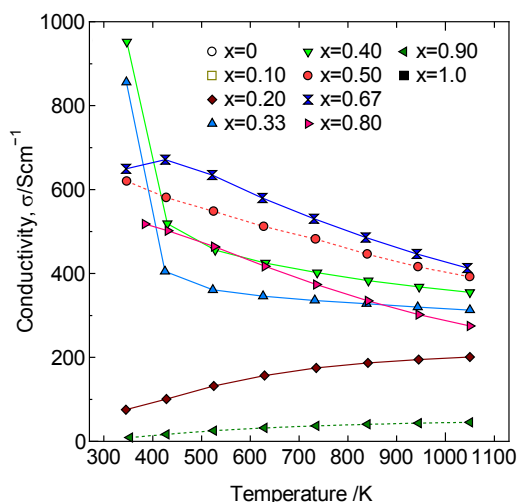


Fig. 7-4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の導電率温度依存

た知見と矛盾しない結果であり、高導電性酸化物の設計指針として活用可能な事象である。しかし、温度上昇に伴う導電率の挙動は LaCoO_3 系と大きく異なる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の導電率は 423K 近傍でドラスティックに変化する。 $T < 423\text{K}$ では $x = 0.4$ が最も高い導電率を示したのに対し、 $T > 423\text{K}$ では $x = 0.67$ の導電率が最も高くなる。また、特筆すべき点はその耐久特性にある。一般的に、電気を運ぶ媒体が電子である n 型酸化物は高温大気中(酸化雰囲気)で不安定となることが多い。n 型酸化物は酸素欠損により電子を発生する物質である。従って、電子の生成が促される還元雰囲気中熱力学的に安定となるのが通常である。本研究で合成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $x \geq 0.33$ の組成範囲で、ゼーベック係数が負を示し、n 型酸化物となった。さらに、n 型であるにも関わらず、本組成系は大気中、1000°C/500 hr というハードな耐久試験前後で、導電率の変化は認められないことから、高温大気中で高い安定性を有しているとの結果を得た。故に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は n 型電子伝導性酸化物として貴重な物質であり、高温用電極材料の有力な候補であると結論付けた。

7.1.6 第六章

$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は前章までの結果を踏まえて設計した物質である。前章までに得られた材料設計指針として、以下が挙げられる。

- ・高濃度のキャリアドーピングが可能。
- ・状態密度有効質量が小さい物質。

この情報を踏まえ、第一原理バンド計算により適切なドーパントの探索を行い、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ が上記の設計指針に合致することを理論的に見出した。実験的に合成した $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ は 50mol% の Ni をドーピングを施すことで、導電率は $1.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ と高い値に到達し、この導電率は極めて高いキャリア濃度 ($2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) と小さな有効質量 ($0.10 m_e$) により誘起されていることを立証した。さらに、室温から 1173K の範囲で導電率はほとんど変化せず、酸素の放出も認められないことから、高温における金属電極、配線の代替材料として適切な物質であると考えられる。

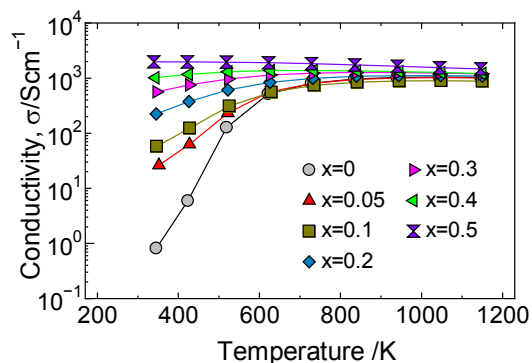


Fig. 7-5 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の導電率温度依存性。

7.1.7 第七章

第7章は総括であり、各章の結果をまとめた。また、研究対象とした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ データを横断的に比較、考察することで、電子伝導性酸化物に対する高導電率化への指針を提案すると共に、本研究のまとめ 及び 今後の展望 について記述した。

7.2 高導電率化への設計指針

本研究で研究対象としてきた、3つの物質： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (LCN)の導電率、キャリア濃度、有効質量を、Ni濃度に対して比較した結果を Fig.7-6, 7-7, 7-8 に示す。

いずれの物質も、キャリアドーピングにより導電率は4~5桁も増加し、ドーピング濃度 $x = 0.40 \sim 0.50$ で導電率は最大となる。この導電率向上の駆動力の1つにキャリア濃度の向上が挙げられる。3物質ともに、ドーピングを施すことでキャリア濃度は約2桁増加し、キャリア濃度 $n \geq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に達する。特にLCNのキャリア濃度が最も高く、ドーピング濃度 $x = 0.50$ で $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ に達することは特筆すべき結果である。ドーピングとは、価数の異なる元素を結晶格子中に置換する操作であり、ドーピング濃度が高くなるほど結晶格子は歪み不安定となる。従って、高濃度のキャリアドーピングを施した際においても、結晶格子を維持できる（高い安定性を有す）物質を選択することが、高導電性酸化物を設計する上での一条件といえる。

さらに、3物質はいずれも、導電率が最大となる組成域 ($x = 0.40 \sim 0.50$) において、有効質量 $m^* \leq m_e$ と非常に小さな値を示す。この結果は、キャリアが自由電子よりも軽い状態にあることを意味し、Srドーピングによる導電率向上のもう1つの要因であると考えられる。この小さな有効質量の起源は、状態密度の形状にあると推察される。第一原理バンド計算により見積もった3物質の状態密度を Fig.7-10 に示す。いずれの物質も、フェルミレベル (E_F) 近傍の状態密度は平坦な tail 状態にあり、小さな有効質量を反映している。尚、Bサイト元素 (Co, Ni, Mn) のスピン状態が転移することで、このような状態密度が実現されている。故に、 E_F 近傍の状態密度が平坦な物質を選定することが、高導電性酸化物を設計するための一条件となる。

以上の内容を踏まえて決定した高導電性酸化物の材料設計指針と、実用化を見据えた高温安定性を有し 且つ 上記の材料設計指針を満たす物質を以下に示す。

<金属代替導電性酸化物材料の設計指針>

- ・ 高濃度のキャリアドーピングが可能
- 化学組成の不定比が生じても結晶構造の維持が可能。(ex. 擬立方晶)
- ・ 状態密度有効質量が小さい物質 (p 型と n 型の境界にある物質)
- E_F 近傍の状態密度が平坦である。(ex. スピン転移可能な Co,Mn,Ni を含む)

<設計指針を満たす物質>

- ・ $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$
- 室温導電率 $\sigma = 1.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ ($\sim 900^\circ\text{C}$ まで維持)
- 有効質量 $m^* = 0.10 m_e$
- キャリア濃度 $n = 2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- 高温での酸素放出はなく、高温大気中で安定。

7.3 今後の展望

本研究では 7.2 節で示した指針に基づき材料設計により、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ を見出した。本物質の室温導電率は 1900 Scm^{-1} と酸化物の中では最高レベルの値を示すものの、 Au , Ag , Pt といった純粋な金属に対しては 1~2 桁小さい。本研究で解析した伝導メカニズムを踏まえると、この要因は“金属と比較して緩和時間が小さい”ことに起因すると考えられる (Fig.7-9)。金属は結晶全体で自由電子が伝播するのに対し、酸化物は特定の導電パス (ex. ペロブスカイトでは BO_6 酸素八面体) に限ってキャリアが伝播するため、緩和時間に差が生じると推察する。

本文でも繰り返し述べたが、導電率 σ は以下の式に基づき、3 つの因子 (キャリア濃度 n , 有効質量 m^* , 緩和時間 τ) によって表現することができる。

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (7-1)$$

ここで、 e は電荷, μ は移動度である。本研究により、この 3 つの因子の中で、キャリア濃度 n と有効質量 m^* については、導電率向上に対する設計指針の構築に至った。しかし、緩和時間のコントロール手法に関しては未だ構築できておらず今後の課題である。従って、意図的に緩和時間のコントロール手法を設計指針に盛り込むことができれば、“真の意味で”金属電極代替可能な導電性酸化物の開発に繋がると期待される。

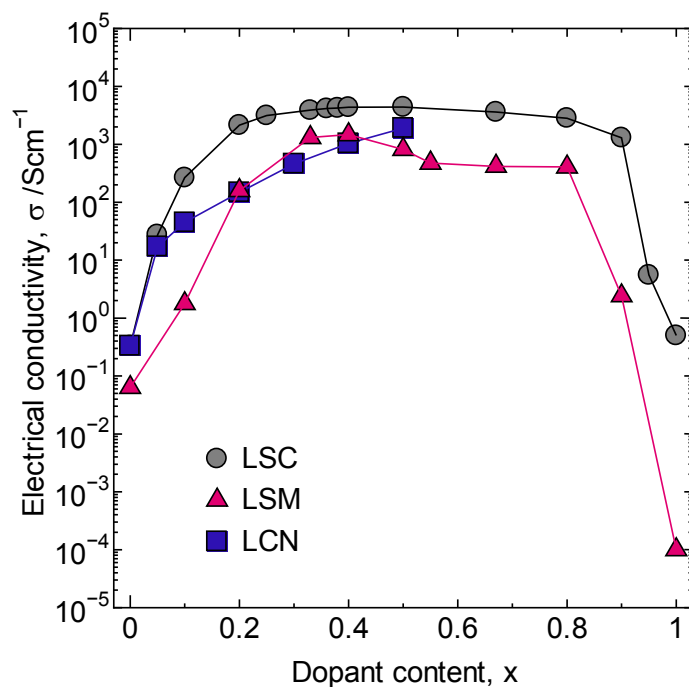


Fig.7-6 室温導電率の組成系に対する比較.

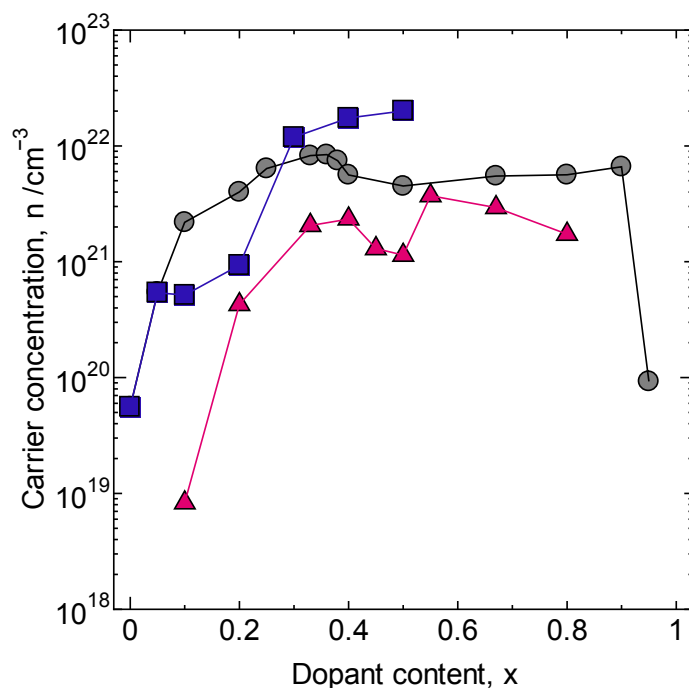


Fig.7-7 キャリア濃度の組成系に対する比較.

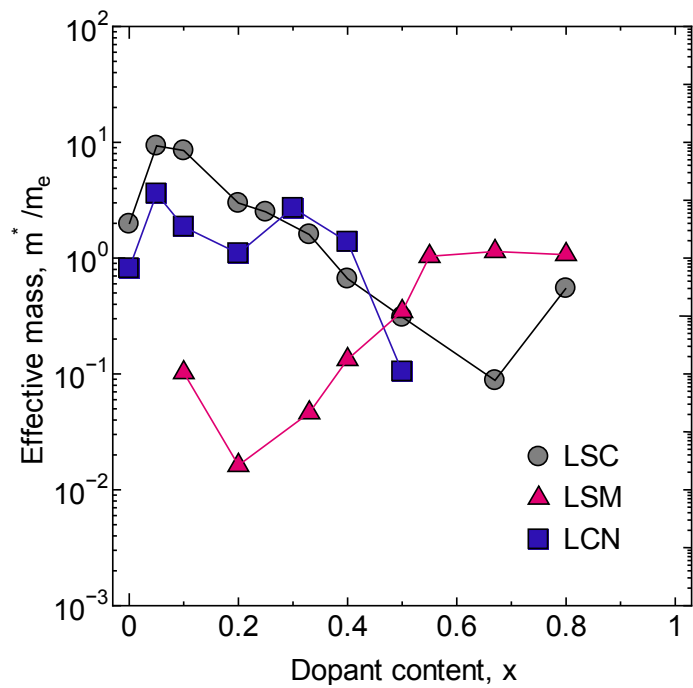


Fig.7-8 有効質量の組成系に対する比較.

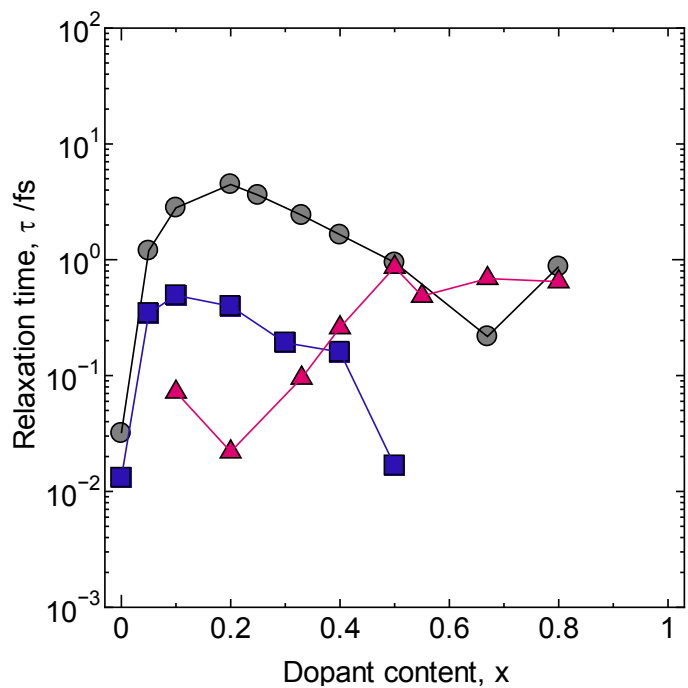


Fig.7-9 緩和時間の組成系に対する比較.

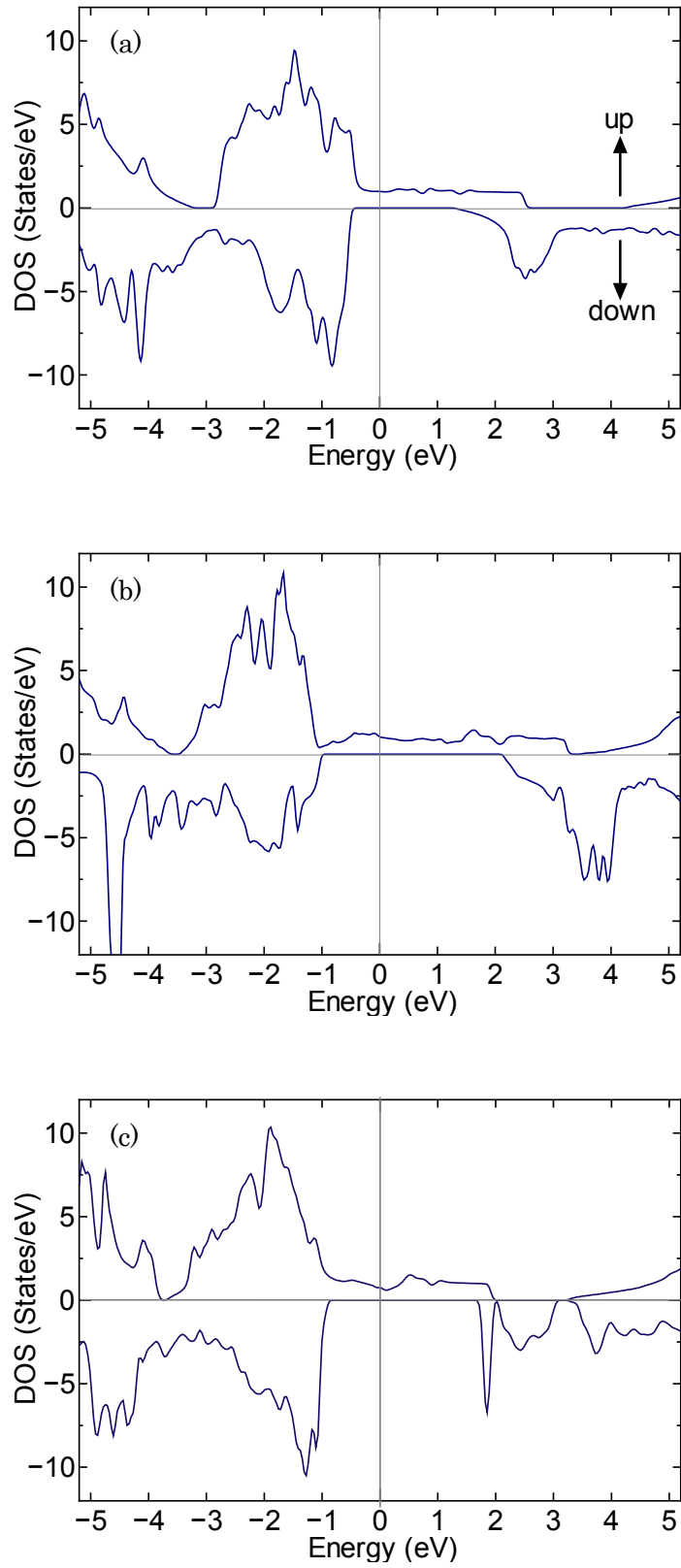


Fig.7-10 第一原理計算により算出した状態密度. (a) LSC, (b) LSM, (c)LCN.

研究発表目録

学術論文

1. “Origin of high electrical conductivity in alkaline-earth doped LaCoO_3 ”

Hisashi Kozuka, Katsuya Yamagiwa, Kazushige Ohbayashi, Kunihiro Koumoto,
J. Mater. Chem., **22**, 11003–11005 (2012).

DOI: 10.1039/c2jm31965a

–第三章–

2. “Electronic transport properties of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ”

Hisashi Kozuka, Hideto Yamada, Tomoko Hishida, Katsuya Yamagiwa, Kazushige
Ohbayashi, Kunihiro Koumoto,
J. Mater. Chem., **22**, 20217–20222 (2012).

DOI: 10.1039/c2jm34613c

–第四章–

3. “ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ with improved electrical conductivity”

Hisashi Kozuka, Kazushige Ohbayashi, Kunihiro Koumoto,
Inorg. Chem., **51**, 9259–9264 (2012).

DOI: 10.1021/ic301386s

–第五章–

4. “ $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$: n-type oxides with phase stability at high temperatures in air”

Hisashi Kozuka, Hideto Yamada, Tomoko Hishida, Katsuya Yamagiwa, Kazushige
Ohbayashi, Kunihiro Koumoto,
J. Mater. Chem. A, DOI:10.1039/C3TA00982C.

–第六章–

学会発表

1. “ $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_3$ (AE = Ca, Sr, Ba)の高い電気伝導性に結晶構造が及ぼす影響”

小塚久司, 菱田智子, 山田嗣人, 山際勝也, 大林和重, 河本邦仁,

日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム予稿集, 413 (2011).

2. “高濃度のキャリアを導入した $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の電気伝導度”

小塚久司, 大林和重, 河本邦仁,

日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム予稿集, 2A02 (2012).

3. “n型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の高温電気特性”

小塚久司, 菱田智子, 山田嗣人, 大林和重, 河本邦仁,

第51回セラミックス基礎科学討論会予稿集, 260 (2013).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、御指導と御鞭撻を賜りました 名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻の河本邦仁教授に、心より感謝致します。河本教授には研究の進行段階において適切な御指導を頂いたおかげで、筆者をして方向性を見失うこと無く研究を進め、本論文にまとめるに足る研究ができましたことに対して重ねて感謝致します。

本論文を審査頂き、かつ有益な御助言を頂いた名古屋大学 エコトピア科学研究所の余語利信教授、名古屋大学大学院 工学研究科結晶材料工学専攻の生田博志教授、同 大槻主税教授、同 菊田浩一准教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行う機会を与えて下さいました日本特殊陶業株式会社に感謝致します。また、本論文を作成するにあたり、深い御理解とともに多大なる御鞭撻を賜りました日本特殊陶業株式会社 加藤倫朗 代表取締役会長、川原一雄 代表取締役副会長、尾堂真一 代表取締役社長 社長執行役員、大島崇文 取締役専務執行役員 技術開発本部長、加川純一 元専務、山田哲正 元常務、奥山雅彦 理事 研究開発センター長、水野賢一 MR 研究部長に厚く御礼申し上げます。また、大林和重 主幹技師には、本研究職務を遂行するにあたり、多大な御配慮、御指導、御鞭撻を頂きました。ここに深く感謝致します。

研究を行うに際し、Hall 効果測定ならびに Seebeck 係数測定において御協力を頂きました、名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻 太田裕道准教授（現、北海道大学教授）、同 万 春磊助教、同 王 一峰特任助教（現、南京工業大学副教授）、第一原理計算に関して多大なる御協力を頂きました、同 張 叡智博士（現、西北大学）、また度重なる議論や、数多くの試料の分析にご協力頂きました、山際勝也 主査補、菱田智子氏、山田嗣人氏をはじめとした日本特殊陶業株式会社の皆様に、篤く御礼申し上げます。

最後に私事にわたることを御容赦願ひ、父 小塚清明、母 恒子、妻 佳良、娘 葵に今日までの諸々のことを感謝するとともに、家族の暖かい励ましにより本論文をまとめられたことを記す。

以上