

氏名	藤根 陽介
本籍(国籍)	岩手県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則 第 4 条第 1 項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科 物質工学専攻
学位論文題目	ペロブスカイト型 Co 系酸化物の熱電特性に関する研究
学位審査委員	主査 教授 藤代 博之 副査 教授 吉澤 正人 副査 教授 松川 倫明

論文内容の要旨

本論文の内容であるペロブスカイト型 Co 系酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は、多彩な物性的な面白さとともに、熱電変換材料としても高い性能を持ち、更なる特性の向上が期待できる材料系である。本研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系の熱電性能向上のために Co サイトの元素置換を行い、電気抵抗率 $\rho(T)$ 、熱起電力 $S(T)$ 、熱伝導率 $\kappa(T)$ 及び、磁化 $M(T)$ に対する元素置換の影響について詳細に検討した。また、母物質である LaCoO_3 の熱伝導率 $\kappa(T)$ の低温に存在する異常なピークの起源について実験的な知見を得るために、 LaCoO_3 の La サイト及び Co サイトを種々の元素で置換し、物性への影響を調べた。

本論文は、第一章 序論、第二章 実験方法、第三章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}_{1-z}\text{M}_z)\text{O}_3$ の諸物性、第四章 LaCoO_3 の熱伝導率、第五章 結論からなる。第一章では、遷移金属酸化物一般の物性、ペロブスカイト型 Co 酸化物の過去の研究の経緯や熱電変換材料の歴史について詳細に記述し、本研究の目的を明らかにしている。第二章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系酸化物試料の作製方法及び、評価方法について詳細に記述している。第三章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Co サイトに種々の元素を置換した場合の電気抵抗率 $\rho(T)$ 、熱起電力 $S(T)$ 、熱伝導率 $\kappa(T)$ 及び、磁化 $M(T)$ の測定結果を詳細に記述している。第四章では、 LaCoO_3 の熱伝導率のピークが La サイト及び Co サイトを種々の元素で置換した場合の振る舞いについて詳細に記述している。第五章では、以上の結果より得られた本研究の結論を記述している。

以下に本研究で得られた結果を述べる

- (1) 強磁性金属相状態にある $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.20$) の Co サイトに 5% の 3d 遷移金属を置換した結果、 $\rho(T)$ 、 $M(T)$ 、 $S(T)$ は置換する元素の種類によって規則的な振る舞いを示した。すなわち、非磁性元素である Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} や、磁性元素である Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{4+} で置換した結果、置換する元素の磁性の有無、イオン半径の違いでは $\rho(T)$ 、 $M(T)$ 、 $S(T)$ の振る舞いを明確には説明できなかった。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3(x=0.20)$ のCoと同じ平均価数 $\text{Co}^{3.20+}$ にするために1% Ti^{4+} -4% Ga^{3+} の置換を行い価数の観点から考察した結果、+2 価元素 (Mg^{2+} , Ni^{2+} など) の置換ではCoの平均価数が $\text{Co}^{3.26+}$ となるために強磁性金属的に、また、+4 価元素 (Sn^{4+} , Cr^{4+} など) の置換ではCoの平均価数が $\text{Co}^{3.16+}$ となるためにスピングラス-絶縁体的な振る舞いを示す事が明らかとなり、Co サイトを置換する元素の価数が $\rho(T)$, $M(T)$, $S(T)$ に対して主体的に影響を与える事がわかった。

- (2) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のCo サイト置換による熱電性能への影響をSr 濃度 x で整理した結果、Sr 濃度や置換元素、置換量によって熱電性能はそれぞれ違った変化を示し、定性的に熱電性能への影響を説明できなかったが、Co の平均価数で整理した結果、Co サイト置換による熱電性能への影響を定性的に説明できる事を示した。
- (3) LaCoO_3 のLa サイトまたはCo サイトを+2 価元素で置換した結果、熱伝導率の低温でのピークは急激に減少した。この結果から、+2 価元素の置換で生じた Co^{4+} の導入は熱伝導率を大きく抑制し、その原因は低スピン状態にある Co^{4+} のヤーン・テラー効果によるフォノン散乱であることを示した。
- (4) LaCoO_3 のCo サイトを+4 価元素で2%置換した場合でも熱伝導率のピークは低下したが、+2 価元素の置換と比べてピークの低下は顕著ではなかった。+4 価元素の置換は Co^{2+} を生成し、 $\text{Co}^{2+}(\text{LS})$ はヤーン・テラー活性型イオンであるのでフォノンを散乱していると考えられる。またはHS 状態の Co^{2+} もフォノンを散乱していると考えられ、 Co^{2+} のフォノン散乱に対する知見が初めて明らかになった。

論文審査結果の要旨

本研究は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系の熱電性能向上のためにCo サイトの元素置換を行い、電気抵抗率 $\rho(T)$ 、熱起電力 $S(T)$ 、熱伝導率 $\kappa(T)$ 及び、磁化 $M(T)$ に対する元素置換の影響について詳細に検討した。

第一章では、遷移金属酸化物一般の物性、ペロブスカイト型Co 酸化物のこれまでの研究の経緯や熱電変換材料の歴史について詳細に記述し、本研究の目的を明らかにしている。これまでの研究の経緯を、出版されている論文等を調査して十分に把握している。第二章では、試料の作製方法及び、評価方法について詳細に記述している。作製した試料の信頼性や、測定技術の高い水準を評価することが出来る。第三章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のCo サイトに種々の元素を置換した場合の電気抵抗率 $\rho(T)$ 、熱起電力 $S(T)$ 、熱伝導率 $\kappa(T)$ 及び、磁化 $M(T)$ の結果を詳細に記述している。系統的な実験結果が得られており、信頼性は高い。第四章では、 LaCoO_3 の熱伝導率のピークがLa サイト及びCo サイトを種々の元素で置換した場合の振る舞いについて詳細に記述している。 LaCoO_3 の熱伝導率のピークがCo イオンの価数やスピン状態で変化することを系統的に導いている。第五章では、以上の結果より得られた本研究

の結論を記述している。

置換効果を実験的に検討し解析した研究は他に例がなく、研究内容が2編の学術論文として出版されていることから、本研究の内容は物理学的にも工学的にも価値があると判断できる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

原著論文名 (2編)

1. Y. Fujine, H. Fujishiro, K. Suzuki, Y. Kashiwada and M. Ikebe : Magnetism and thermoelectricity in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_3$ (M: 3d transition metal), J. Mag. Mag. Mat., Vol. 272-276, pp. 104-105, 2004
2. Y. Fujine, H. Fujishiro, Y. Kashiwada, J. Hejtmanek and M. Ikebe : Anomalous phonon scattering by Jahn-Teller active Co intermediate spins in LaCoO_3 and doped LaCoO_3 , Physica B, Vol. 359-361, pp. 1360-1362, 2005