

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760545

研究課題名 (和文) ミスフィット層状熱電変換化合物の構造非整合性と伝導イオンの価数揺動イメージング

研究課題名 (英文) Structural incommensuration and imaging for valence fluctuation of conductive ions for misfit-layered thermoelectric compounds

研究代表者

湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00302208

研究成果の概要 (和文)：巨大熱電能や超伝導などエキゾチックな電子・磁気物性が発現する構造非整合周期性をもつミスフィット系層状酸化物を中心に、電子回折パターンおよび高分解能電子顕微鏡観察から局所構造 (特に非整合周期性構造) を直接観察し、その結晶構造と伝導層中の金属イオンの価数フラストレーションが輸送特性および磁気特性に及ぼす影響を検証した。加えて、低温での多重磁気相転移を示すホウ化物層状化合物 $TmAlB_4$ の直接観察から「tiling defect」の特徴を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：On the basis of electron diffraction and HREM observations, relationships between crystal structures with incommensuration and valence fluctuation of metal ions for misfit-layered thermoelectric compounds are investigated. In addition, structural features of “tiling defect” in layered boride $TmAlB_4$ are studied by direct observations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：ミスフィット化合物, 層状構造, 電子顕微鏡, 熱電変換材料, 実空間イメージング

1. 研究開始当初の背景

層状熱電変換化合物中の伝導イオンの価数フラストレーションが、熱電能に直接影響を及ぼすことが理論研究 (W. Koshibae et al. Phys. Rev. B 62(1997) 6869-6872) および物性測定から指摘されている。伝導層中のコバルトイオンが3価と4価の価数混合状態をもつことが、大きな熱電能の要因となっている。

本研究でターゲットである層状化合物 (酸化物: $Bi-(Ca,Sr,Ba)-(Co,Rh)-O$, $Ca-Co-O$ など、硫化物: (希土類, Bi)- $Nb-S$, $(Sn,Sb)-Ti-S$ など、ホウ化物: (希土類)- $Al-B$ など) は、その安定

性から特に中高温度域での実用熱電変換材料 (K. Koumoto et al. “Thermoelectrics Handbook Macro to Nano”, CRC press 他) として期待されている化合物である。そのため、これら層状化合物のもつ熱電変換特性解明に対する期待は非常に大きい。

得られた結果から、構造変調・化学規則化と熱電変換特性との相関が明らかになり、新規熱電変換材料開発の指針が得られることにつながり、クリーンエネルギー開発の立場からも非常に重要な研究である。さらに他の系 (バナジウム、マンガン系など) を含めた

強電子相関系化合物への大きな波及効果とそれに伴う応用開発も期待されてきた。

2. 研究の目的

構造非整合性をもつミスフィット系化合物に存在する構造的なフラストレーションは、酸素欠損や元素置換など化学的な秩序複雑化を引き起こしていると考えられる。伝導層を構成しているイオンの価数フラストレーションが、熱電能に直接影響を及ぼすことが理論研究・物性測定からも指摘されている。よって、価数を含めた電子状態に関する知見は、非常に重要である。化合物の化学組成および格子定数などから、化学構造式を導出し、 CdI_2 型伝導層を構成するイオン (Co, Rh, S など) の平均価数の決定は出来るが、価数揺動状態の把握には至っていない。そこで本研究では、局所領域-究極的には各原子に対して-を対象とした価数揺動現象を直視的に捉えることを目的とした。

3. 研究の方法

高分解能電子顕微鏡観察および HAADF-STEM 観察より、局所原子配列と電子状態 (価数状態) の情報を同時に取得することで、原子レベルでの価数揺動のマッピングを完成させる。観察された“局所”結晶構造 (構造変調や欠陥) とミスフィット層状化合物の輸送特性の相関関係について考察を進める。ミスフィット層状化合物の電子状態の解明のために、バンド計算によるアプローチも行った。

4. 研究成果

(1) Bi-(Sr,Ba,Ca)-(Co,Rh)-O

化学組成とミスフィット比からの構造式の導出にあたって、岩塩型層の金属イオンサイトにおける intermixing を導入した。(i) Bi-O層へのアルカリ土類金属置換。(ii) (Co,Rh)-O層へのBiイオン置換。その結果、化合物中の電荷中性を保つために、岩塩型層中への過剰酸素が導入されると結果となった。Bi, アルカリ土類金属, 酸素の平均価数を、それぞれ+3, +2, -2価と仮定すると、電気伝導を担うCo, Rhの価数は、+3.3価に近い値をとることが明らかになった。これらの値は、 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ や $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ が示すCo:+3.3価と非常に近いことから、ミスフィット層状化合物 Bi-(Sr,Ba,Ca)-(Co,Rh)-Oでも、+3と+4価の混合価数状態に起因する大きなゼーベック係数を示すことが期待されることを示した。また、高分解能像で示した変位型変調構造を要因が、岩塩型層中の過剰酸素であることを明らかにした (Fig. 1)。

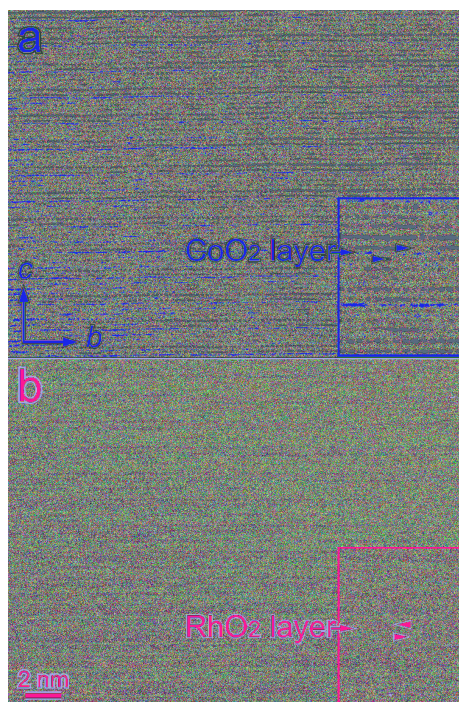


Fig. 1 高分解能像 (a) Co系および (b) Rh系層状酸化物.

(2) K_xRhO_2

フラックス合成された K_xRhO_2 単結晶の輸送特性と非整合構造の相関について考察にした。高分解能電顕観察から、非整合周期構造は、ドメイン構造に起因していることを明らかにした (Fig. 2)。

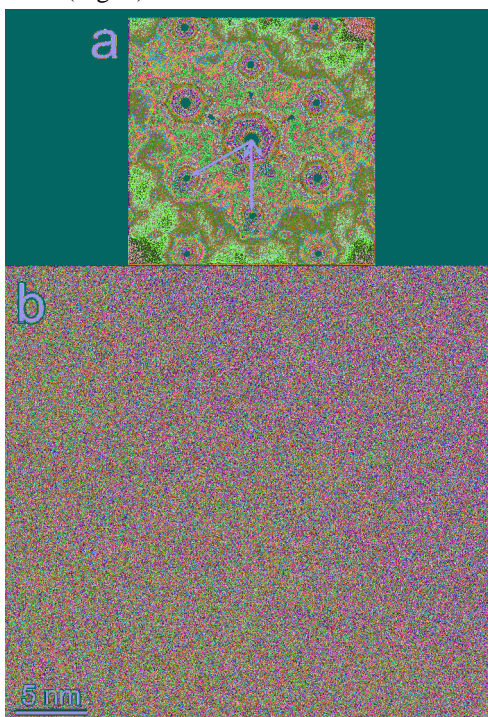


Fig. 2 層状 K_xRhO_2 単結晶の (a) 電子回折パターンおよび (b) 高分解能像.

(3) Na_xCoO_2 化合物

熱電変換層状化合物として代表的な Na_xCoO_2 化合物の基礎物性を探索した。イオン交換法を用いて精密なNa組成のコントロールが可能な合成法の確立に成功した。合成した種々のNa組成の試料に対して、磁気帯磁率測定、比熱測定およびDSC測定から詳細な相図を決定した (Fig. 3)。この相図は、今後のこの系の研究の進展に非常に重要な情報になる。

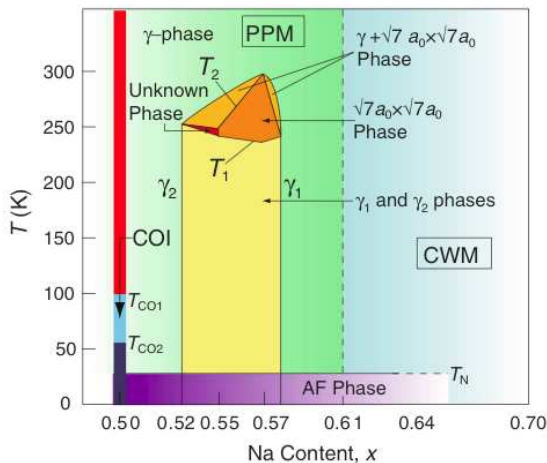


Fig. 3 Na_xCoO_2 化合物の相図.

(4) MnSi_7 化合物

化学的な安定性から中温域から高温域での熱電変換材料として期待される非整合周期構造を有するチムニー・ラダー構造を持つ MnSi_7 系について、輸送特性へのMnサイトの置換効果を調べた。価電子数概念 (VEC) に基づいてp型からn型に変移する組成を予想し、実験的に確認した。この結果から MnSi_7 系が、電子化合物であることが明らかになり、この系の材料設計指針を得た。加えて、フラックス合成法で作製した単結晶を用いた精密結晶構造解析から電子密度分布を決定し、Siサイトの変位を明らかにした。

(5) REAlB_4 化合物

熱電変換材料として注目され、低温での多重磁気相転移を示すホウ化物層状化合物 TmAlB_4 に着目し、高分解能電顕およびHAADF-STEM観察で直接観察された「tiling defect」(Fig. 4)と磁気特性の相関について詳細な検討を行なった。電子回折パターン中の比較的強い強度を持つ反射は β 相に由来し、白い小さな矢印が示す逆格子位置は α 相に対応する。さらに、特徴的なストリークが現れている。高分解能電顕観察により、 β 相中に α 相がインターグロース成長しているナノ構造の直接観察に成功した。 α 相は、 b 軸方向に5周期以下の幅をもつラメラ構造になっている

る。両相の結晶学的関係は、 $(1\bar{1}0)_\beta \parallel (010)_\alpha$ and $[001]_\beta \parallel [001]_\alpha$ である。

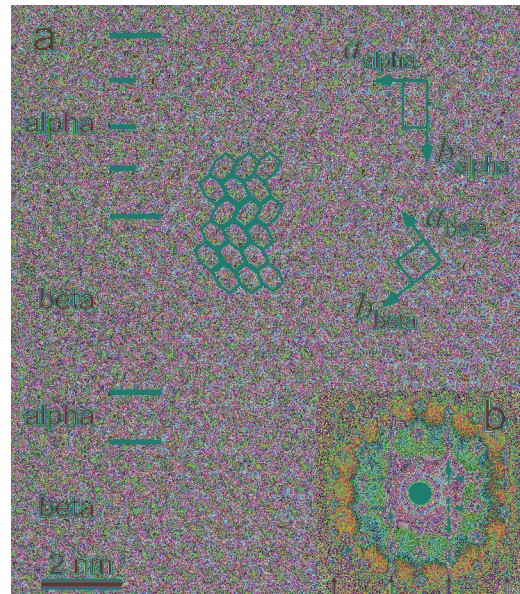


Fig. 4 TmAlB_4 化合物の(a) 高分解能像および(b) 電子回折パターン.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

1. T. Kajitani, Y. Miyazaki, K. Hayashi, K. Yubuta, X.Y. Huang and W. Koshibae, Thermoelectric Energy Conversion and Ceramic Thermoelectrics, Mater. Sci. Forum, 査読有、Vol.671、2011、pp.1-20
2. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani, Preparation and Thermoelectric Properties of a Chimney-Ladder $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_g$ ($g \sim 1.7$) Solid Solution, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol.50、2011、pp.035804-1-5
3. K. Yubuta, H. Kato and K. Hiraga, Symmetry and Periodicity in $\text{Al}_{75}(\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x)_{25}$ Decagonal Quasicrystal Phase, J. Flux Growth, 査読有、Vol.5、2010、pp.63-65
4. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani, Effect of Cobalt-Substitution on the Structure and Thermoelectric Properties of Chimney-Ladder Solid Solution $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Si}_g$ ($g \sim 1.7$), Adv. Sci. Tech., 査読有、Vol.74、2010、pp.22-25
5. T. Kajitani, K. Yubuta, T. Shishido and S. Okada, Electron Density Distribution in Mn_4Si_7 , J. Electron. Mater., 査読有、Vol.39、

- 2010, pp.1482-1487
6. D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani, Precise Control of Na Content in the Layered Cobaltate $g\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, J. Electron. Mater., 査読有、Vol.39、2010、pp.1669-1673
 7. A. Kosuga, Y. Wang, K. Yubuta, K. Koumoto and R. Funahashi, Thermoelectric Properties of Polycrystalline $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ Prepared from Nanopowder Obtained by Gas-Phase Reaction and Its Application to Thermoelectric Power Devices, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol.49、2010、pp. 071001-1-7
 8. T. Mori, T. Shishido, K. Yubuta, K. Kakajima, A. Leithe-Jasper and Y. Grin, Physical properties of $\beta\text{-TmAlB}_4$; an AlB_2 -type Analogous “Tiling” Compound, J. Appl. Phys., 査読有、Vol.107、2010、pp.09E112-1-3
 9. S. Shibusaki, T. Nakano, I. Terasaki, K. Yubuta and T. Kajitani, Transport Properties of the Layered Rh Oxide $\text{K}_{0.49}\text{RhO}_2$, J. Phys.-Condes. Matter, 査読有、Vol.22、2009、pp.115603-1-5
 10. T. Kajitani, K. Yubuta, Xiangyang Huang and Y. Miyazaki, Discommensuration of Doped $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$, J. Electron. Mater., 査読有、Vol.38、2009、pp.1462-1467
 11. A. Kosuga, K. Kurosaki, K. Yubuta, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka and R. Funahashi, Solid State Self-Assembly of Nanostructured-Oxide as a Candidate for High Performance Thermoelectric Materials, J. Electron. Mater., 査読有、Vol.38、2009、pp.1303-1308
 12. K. Yubuta, T. Mori, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, S. Okada and T. Shishido, Direct observation of the intergrown α -phase in $\beta\text{-TmAlB}_4$ via high-resolution electron microscopy, Mater. Res. Bull., 査読有、Vol.44、2009、pp.1743-1746
 13. K. Yubuta, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, On the excess oxygen in four-layered rock-salt-type units of modulated thermoelectric Bi-Sr-(Co,Rh)-O compounds, J. Electron. Mater., 査読有、Vol.38、2009、pp.1116-1120
 14. K. Yubuta, S. Shibusaki, I. Terasaki and T. Kajitani, High-Resolution Electron Microscopy for Incommensurate Structure of K_xRhO_2 Crystal, Philos. Mag., 査読有、Vol.89、2009、pp.2813-2822
- [学会発表] (計 20 件)
1. K. Yubuta, T. Yamamura and D.X. Li, Direct mapping of short-range order in RE_2CuSi_3 (RE = Ce and Nd) cluster-glass compounds from HRTEM image、International Conference on Frustration in Condensed Matter、2011年1月14日、Sendai, Japan
 2. D.X. Li, T. Yamamura, K. Yubuta, S. Nimori, Y. Haga and T. Shikama, Evidence for spin glass state in nonmagnetic atom disorder compound Pr_2AgIn_3 , International Conference on Frustration in Condensed Matter、2011年1月14日、Sendai, Japan
 3. 岡田繁、桧山勇太、工藤邦男、森孝雄、宍戸統悦、湯蓋邦夫、Al セルフフラックス法による $\alpha\text{-REAlB}_4$ タイプ化合物の単結晶育成、第5回日本フラックス成長研究会発表会、2010年12月3日、信州大学
 4. Y. Miyazaki, Y. Saito, Y. Kikuchi, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani、Valence Electron Control in Higher Manganese Silicide MnSi_γ 、3rd International Congress on Ceramics、2010年9月11日、Osaka, Japan
 5. Y. Kikuchi, Y. Saito, K. Hayashi, Y. Miyazaki, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani、Preparation an Thermoelectric Properties of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_\gamma$ ($\gamma \sim 1.7$) Solid Solution、3rd International Congress on Ceramics、2010年9月11日、Osaka, Japan
 6. A. Kosuga, K. Yubuta, Y. Wang, K. Kurosaki, S. Yamanaka, K. Koumoto and R. Funahashi, Microstructure Control of Nano Phase-Separated Co-Mn-O System and its Effects on Thermoelectric Properties, 3rd International Congress on Ceramics、2010年9月11日、Osaka, Japan
 7. K. Yubuta, T. Shishido, T. Mori, A. Leithe-Jasper, Y. Grin and S. Okada、Intergrowth structure of alpha-type phase in beta-type TmAlB_4 studied by high-resolution electron microscopy、17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements、2010年9月5日、Annecy, France
 8. 齊藤祥二、宮崎讓、林慶、湯蓋邦夫、梶谷剛、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Si}_\gamma$ ($\gamma \sim 1.7$) 固溶相の合成と熱電特性、第7回日本熱電学会学術講演会、2010年8月19日、東京大学
 9. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani、Effect of Co-Substitution on the Structure and Thermoelectric Properties of Chimney-Ladder Solid Solution $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Si}_\gamma$ ($\gamma \sim 1.7$)、12th International Conference on Modern Materials and Technologies、2010年6月13日、Montecatini Terme, Italy
 10. 五十嵐大、宮崎讓、湯蓋邦夫、井川直樹、

梶谷剛、層状コバルト酸化物 $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Na, Ca, Sr, Ba}$) における 層間イオンの規則配列と熱電特性、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、東海大学

11. 湯蓋邦夫、宍戸統悦、森孝雄、岡田繁、Andreas Leithe-Jasper、Yuri Grin、 $\beta\text{-TmAlB}_4$ 化合物中のインターグロス α 相の直接観察、第 4 回日本フラックス成長研究会発表会、2009 年 12 月 11 日、株) INAX 榎戸工場
12. 宮崎讓、井川直樹、湯蓋邦夫、梶谷剛、 $\alpha\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の変調構造、秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日、富山大学
13. 五十嵐大、宮崎讓、湯蓋邦夫、井川直樹、梶谷剛、イオン交換法によって合成された Ba_xCoO_2 の結晶構造と熱電特性、秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日、富山大学
14. 小菅厚子、Yifeng Wang、湯蓋邦夫、河本邦仁、舟橋良次、ナノ粒子 $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 焼結体の熱電特性とデバイス特性、第六回 日本熱電学会学術講演会、2009 年 8 月 10 日、東北大学
15. T. Kajitani, K. Yubuta, T. Shishido and S. Okada, Electron density distribution in Mn_4Si_7 , 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 30 日、Freiburg, Germany
16. Y. Saito, Y. Miyazaki, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani, Preparation and thermoelectric properties of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_7$ ($\gamma \sim 1.7$) solid solution, 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 29 日、Freiburg, Germany
17. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani, Valence Electron Control in Fe-Substituted Chimney-Ladder Solid Solution $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_7$ ($\gamma \sim 1.7$), 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 28 日、Freiburg, Germany
18. K. Yubuta, X.Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani, Local structure of $[(\text{Ca,Bi})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ by HREM observation, 8th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 28 日、Freiburg, Germany
19. D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani, Precise control of Na concentration in the layered cobaltate $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, 8th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 28 日、Freiburg, Germany
20. A. Kosuga, Y. Wang, K. Yubuta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, K. Koumoto, and R.

Funahashi、Thermoelectric Properties of Phase-Separated Co-Mn-O system、EUROMAT 2009、2009 年 7 月 8 日、Glasgow, UK

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00302208

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし