

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26420666

研究課題名（和文）微細構造制御ミスフィット型層状酸化物の熱電特性改善とSTEM構造解析

研究課題名（英文）Thermoelectric properties and microstructures of misfit-layered cobalt oxides

研究代表者

森村 隆夫（MORIMURA, Takao）

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30230147

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,900,000円

研究成果の概要（和文）：熱電材料であるCa₃Co₄O₉にSrとTiを同時添加すると無次元性能指数ZTが向上した。EDX STEM観察によりSr、Tiはそれぞれ、岩塩層中のCa、Coに置換した。Co組成を調整したCa₃Co_{4+x}O₉では、xの増加とともに面欠陥が導入されZTが向上した。Sr添加によりさらにZTは向上した。Ca₂Bi₂Co₂₀yにSrを添加するとCaに置換し、ZTは増加した。半分以上の置換でCa₃Co₄O₉より大きなZTを実現できた。

Bloch波法によるHAADF STEM像シミュレーションをCa₃Co₄O₉に適用した。実験像との比較により、CaサイトにおけるSr分布状態を詳細に決定できた。

研究成果の概要（英文）：Doping of Sr and Ti in thermoelectric material Ca₃Co₄O₉ enhanced dimensionless figure of merit ZT. EDX STEM experiments revealed that Sr and Ti substituted for Ca and Co in the rock salt layer, respectively. In Ca₃Co_{4+x}O₉, ZT increased with x by the occurrence of stacking fault. The doping of Sr in Ca₂Bi₂Co₂₀y enhanced ZT by the substitution of Sr for Ca. By the substitution for more than half, ZT exceeded that of Ca₃Co₄O₉. HAADF STEM image simulations by Bloch wave method were applied to Ca₃Co₄O₉. By comparing with the experimental images, Sr occupancies in Ca sites were quantitatively revealed.

研究分野：金属物性

キーワード：熱電変換材料 走査透過型電子顕微鏡 無次元性能指数 ゼーベック係数 HAADF-STEM像

1. 研究開始当初の背景

(1) ミスフィット型層状酸化物の熱電特性

熱電エネルギー変換効率は、無次元性能指数 $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ で評価される。 ZT の向上のため、高いゼーベック係数 α と電気伝導度 σ 、低い熱伝導度 κ という相矛盾する物性を兼ね備えた材料の開発が必要となる。ミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は、c軸方向に交互に積層した CoO_2 層と岩塩層から成り、両層はb軸方向に非整合な構造をもつ。 CoO_2 層が電気的性質に、岩塩層が熱的性質に寄与し、非整合構造のため両層の物性を独立に制御でき、高い熱電特性を実現できる。また、高温での化学的安定性という非常に有利な特性をもち、 ZT がさらに向上すれば、高温熱電材料としてその応用範囲は莫大に広がる。

CoO_2 層には Co^{3+} と Co^{4+} が共存し、電子配列のエントロピーの高い Co^{4+} が高温端で励起、拡散することにより熱起電力を生じる。このため Co^{3+} と Co^{4+} の割合が、ゼーベック係数に強く影響する。様々な価数のドーパントを岩塩層に置換させると、試料全体の電荷の保存のため、 CoO_2 層中の Co^{3+} と Co^{4+} の割合を調整でき、ゼーベック係数を制御することができる。また、岩塩層への添加効果により熱伝導度も低下させることができる。

本研究代表者は、Srを添加した $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ に着目し、熱電特性測定とSTEM構造解析の両面から研究を行ってきた。Sr添加量 x が増加しても、 α 、 σ はあまり変化しないが、 κ の低下により ZT が著しく向上するという結果を得ている。

(2) STEMによる結晶構造解析

STEMでは、球面収差補正レンズの改良により、原子サイズ以下の微細なプローブの実現が可能である。また、HAADF、EDX、EELS測定との併用により、特定のサイトの占有元素、電子状態の解明が可能となる。本研究代表者は、 $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ に対するHAADF、EDX、EELS-STEM観察により、Srが岩塩層中のCaに置換し、EELS-STEM観察により CoO_2 層及び岩塩層におけるCoの価数をそれぞれ+3.48、+3.02と決定した。これらは $x=0$ における価数と一致し、SrのCaサイトへの同価数元素置換は CoO_2 層のCo価数を変えないことを解明した。これらは、Sr添加によって α 、 σ が変化せず κ の低下により ZT が増加するという上述の実験結果を、結晶構造、電子構造の面から説明した。

(3) STEM像シミュレーション法の開発

Bloch波法によるHAADF、EDX、EELSによるSTEM像の計算手法がAllen等により完成された。Bloch波法は完全な結晶に有効で、計算時間を極端に短縮できる。しかし、欠陥構造をもつ周期性の乱れた試料に対しては計算が困難となる。本研究代表者は、彼らの理論とLayer-by-layer法を結び付け、欠陥構造をもつ構造に対する計算を可能にし、EDX-STEM法のシミュレーションプログラムの開発に成功した。

2. 研究の目的

(1) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ミスフィット型層状酸化物 ($n=3$ 構造)の熱電特性の改善

上述のように $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相にSrを添加すると、 ZT が向上する。Srに加え、さらに価数の異なるドーパントを添加すると、電気的性質にも影響を与え、さらに ZT の向上が期待できる。本研究では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相に価数や原子量の異なる複数種のドーパントを添加し、電気的、熱的性質を同時に制御することにより、高い ZT の達成を目指す。

また、本材料中には多数の面欠陥が観察され、その近傍の CoO_2 層中でCoイオンのd電子スピン状態が変化し、ゼーベック係数が向上すると報告されている。本研究では、試料作製方法を工夫し、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相に多くの面欠陥を導入することにより、熱電特性の向上を目指す。

(2) $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ミスフィット型層状酸化物 ($n=4$ 構造)の熱電特性の改善

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相の岩塩層は、CaO面、CoO面、CaO面がc軸方向に積み重なった $n=3$ 構造をとるのに対し、 $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ あるいは $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 相では、岩塩層はCaO(SrO)面、BiO面、BiO面、CaO(SrO)面が重なった $n=4$ 構造をとる。構造の変化に伴い物性も変化し、 $n=4$ 構造では $n=3$ 構造よりも高い α が報告されている。しかし σ が低く ZT の飛躍的な向上の妨げとなっている。本研究では、 $n=4$ の岩塩構造をもつミスフィット型層状酸化物にドーパントを添加し作製条件を変えて、熱電特性に対する最適化を行う。

(3) HAADF-STEM第一原理計算のプログラム作成

本研究代表者の開発した、Allen等によるBloch波理論とLayer-by-layer法を結び付けた手法により、HAADF-STEM像のシミュレーションを行う。ドーパントを添加した(周期性の乱れた)ミスフィット型層状酸化物へ適用し、計算結果を実験結果にフィッティングすることによりドーパントのサイト占有率を定量的に明らかにする。

(4) STEMによる結晶構造解析

(1)、(2)で作製した $n=3$ および $n=4$ 構造をもつミスフィット型層状酸化物のSTEM観察を行い、岩塩層の構造変化、ドーパント添加、面欠陥の導入による高熱電特性発現のメカニズムについて考察を行う。

3. 研究の方法

(1) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ への複数ドーパント添加と面欠陥導入による高特性熱電変換材料の開発

$n=3$ 構造をもつ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相に、価数や原子量の異なる複数種のドーパントを添加し、高い ZT をもつ材料を作製する。X線回折、TEM実験により生成相の同定、ミクロ組織の観察を行う。

$n=3$ 構造をもつ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相を、Co組成を調整して作製し、面欠陥の結晶中を試みる。面欠

陥近傍の結晶場のひずみによりCoイオンのd電子スピン状態を変化させ、ゼーベック係数を向上させる。

(2)熱電特性の測定

研究代表者の所属する機関において熱電材料の熱起電力(ゼーベック係数)、電気伝導度、無次元性能指数等の物性の測定が可能である。(1)で作製した試料の熱電特性を測定し、添加元素の種類、組成、面欠陥導入の熱電特性への影響を調べる。

(3)STEM像計算のプログラム作成

研究代表者は、Bloch波によるAllen等の理論とLayer-by-layer法を組み合わせて、欠陥を含む構造に対するEDX-STEM像の第一原理計算に成功した。本研究では、この手法をHAADF-STEM法に拡張し、ドーパントを添加したミスフィット型層状酸化物へ適用するためプログラムの作成を行う。

(4)STEM測定

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相に対してTEM、STEMの測定を行う。Bloch波Layer-by-layer法に基づくシミュレーションと組み合わせ、ドーパントの占有サイトと占有率を定量的に決定する。

(5) $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 相の作製とドーパント添加

$n=4$ 構造をもつ $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ を作製し、ドーパントの添加、組成の調整、作製条件の調整により、ZTの改善を行う。X線回折、TEM、STEM実験により生成相の同定、微細組織観察を行う。

(6)熱電特性の測定

$n=3$ 構造の試料と同様に、研究代表者の所属する機関において、 $n=4$ 構造の試料に対して、熱電材料の作製および熱電特性の測定を行い、添加元素の種類、組成の熱電特性への影響を調べる。

4. 研究成果

(1) Sr と Ti を添加元素として、ミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_{4-y}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_9$ 組成の試料を作製した。X線回折実験の結果、どの試料もミスフィット型層状酸化物相が支配的であり、 $x+y>0.3$ で不純物相が生成した。 $x+y<0.3$ では、Sr 添加による熱伝導度の低下と、Ti 添加によるゼーベック係数の向上の2つの効果により、2元素同時添加で熱電特性は向上した。EDX STEM 観察により、添加した Sr、Ti はそれぞれ、岩塩層中の Ca、Co サイトに置換することが明らかとなった。

(2) Co 組成を調整したミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4+x}\text{O}_9$ 試料を作製した。X線回折実験の結果、どの試料もミスフィット型層状酸化物相が支配的であり、 $x>0.1$ ではわずかに不純物相が生成した。透過型電子顕微鏡観察の結果、 x が増加するとミスフィット型層状酸化物相には多くの面欠陥が観察された。熱電特性は x の増加とともに増加したが、 $x>0.1$ で不純物相が生成すると低下した。

(3) Co 組成を調整し、同時に Sr を添加したミ

スフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4+y}\text{O}_9$ 試料を作製した。CoO₂層の二重構造導入と同時に Sr の Ca 置換による熱電特性の向上を狙った。 x 、 y の増加により、熱電特性は大きく向上した。

(4) $n=4$ 構造をもつミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 試料を作製した。X線回折実験の結果、試料はミスフィット型層状酸化物相が支配的であることがわかった。粉末を短軸加圧成形後、焼結した試料に対するX線回折実験により、加圧方向と結晶c軸がそろった配向を示した。熱電特性の測定の結果、 $n=3$ 構造に比べ、ゼーベック係数はかなり増加したが、電気伝導度が減少し、性能指数は低下した。

(5) $n=4$ 構造をもつ $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ に Sr を添加し、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 組成の試料を作製した。 x の増加とともにゼーベック係数は減少したが、電気伝導度が増加し、 $x>0.5$ のとき $n=3$ 構造の無次元性能指数より大きな値を実現できた。

(6) $n=4$ 構造をもつ $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ の STEM 観察を行い、岩塩層の4面構造の存在を確認できた。

(7) $n=4$ 構造をもつミスフィット型層状酸化物の組成は一般に CaBiCoO_y で表現されるが、ミスフィット率を考慮すると $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{Co}_{1.69}\text{O}_y$ 、さらに原子欠損を考慮すると $\text{Ca}_2\text{Bi}_{1.74}\text{Co}_{1.82}\text{O}_y$ と報告されている。それぞれの熱電特性を測定した結果、欠損を考慮した組成が最も良好であった。Ca を Sr に置換した組成の試料も、原子欠損を考慮した組成で最も良好であった。

(8) $n=4$ 構造をもつミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ において、 $x=0$ のとき融点が比較的低く、 $x=1$ のとき、融点は高くなるため、 x によって最適焼結温度が異なる。各組成の最適焼結温度を明らかにし、その温度での焼結により熱電特性の改善が可能となった。

(9) Bloch 波法による STEM 像シミュレーションのプログラムを完成させ、ミスフィット型層状酸化物に対する HAADF STEM 像を計算した。計算に必要な試料厚さは EELS ゼロロスピークの強度から決定した。また、観察条件である対物レンズのデフォーカスと電子線起点サイズは、岩塩層の Co サイトの実験像とシミュレーション像を2次元的にフィッティングし最小二乗法から決定できた。それらの条件を用いて、岩塩層中の Ca サイトを占有する Sr 量と Ca サイトの像強度の関係を計算し、それらがほぼ直線関係を示すことがわかった。HAADF STEM 実験像の岩塩層中の各 Ca サイトの像強度とその直線関係から各 Ca サイトにおける Sr の占有量を定量的に決定することができた。

(10) 岩塩層中の各 Ca サイトの Sr の占有量を平均すると秤量組成とほぼ一致し、シミュレーションが信頼できるものと確認できた。HAADF-STEM 実験像における各サイトの Sr 占

有量は様々な値をとり、Sr が Ca サイト中を無秩序に占有していることが示唆される。また、この無秩序分布が熱伝導低下の原因と示唆される。

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 9 件)

S. Kondo, T. Morimura, H. Nakashima, Pod-like precipitates formed in vapor-deposited Fe-Si film, JJAP Conf. Proc., 査読有, Vol. 5, 2017, pp. 011402-1-6

<https://doi.org/10.7567/JJAPCP.5.011402>

S. Flege, R. Hatada, A. Hanauer, W. Ensinger, T. Morimura, K. Baba, Preparation of Metal-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Sputtering and Plasma Source Ion Implantation and Their Properties, Advances in Materials Science and Engineering, 査読有, Vol. 2017, 2017, pp.9082164-1-8

DOI: 10.1155/2017/9082164

T. Yanai, K. Shiraishi, T. Akiyoshi, K. Azuma, Y. Watanabe, T. Ohgai, T. Morimura, M. Nakano, and H. Fukunaga, Electroplated Fe-Co-Ni films prepared from deep-eutectic-solvent based plating baths, AIP ADVANCES, 査読有, Vol. 6, 2016, pp.055917-1-6

DOI: 10.1063/1.4943533

S. Kondo, K. Ogawa, T. Morimura, H. Nakashima, S. Kobayashi, C. Michioka, K. Yoshimura, Magnetic analysis of a melt-spun Fe-dilute $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{35}\text{Fe}_5$ alloy, J. Alloy compd., 査読有, Vol. 640, 2015, pp.193-200

DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.004

近藤慎一郎、柘崎昭憲、小川兼人、森村隆夫、中島弘道、溶体化処理および液体急冷した Cu-15Ni-8Sn 合金のスピンodal分解に及ぼす初期組織の影響、日本金属学会誌、査読有、79 巻、2015、pp. 664-671

DOI: 10.2320/jinstmet.J2015012

S. Kondo, K. Kaneko, T. Morimura, H. Nakashima, S. Kobayashi, C. Michioka, K. Yoshimura, Magnetic analysis of a melt-spun Fe-dilute $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{35}\text{Fe}_5$ alloy, Physica, 査読有, Vol. B463, 2015, pp.108-113

DOI: 10.1016/j.physb.2015.02.001

S. Kondo, A. Masusaki, K. Ogawa, T. Morimura, H. Nakashima, Effect of Initial States on the Spinodal Decomposition of Quenched and Melt-Spun Cu-15Ni-8Sn Alloy, Mater. Trans., 査読有, Vol. 56(1), 2015,

pp. 23-29

DOI: 10.2320/matertrans.M2014234

T. Morimura, T. Yamaguchi, T. Kojima, N. Matsuya, S. Kondo, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered Misfit-Layered Cobalt Oxide, J. Electron. Mater., 査読有, Vol. 43(6), 2014, pp. 1603-1607

DOI: 10.1007/s11664-013-2805-7

A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, Y. Yamai, H. Fukunaga, Magnetic properties and microstructure of Sm-Co/ -Fe nanocomposite thick film-magnets composed of multi-layers over 700 layers, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 115(17), 2014, pp. 17A748-1-3

DOI: 10.1063/1.4871335

[学会発表](計 7 件)

堤孝瑛、近藤慎一郎、森村隆夫、中島弘道、液体急冷した Ni-Cu-Sn のスピノーダル分解、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2016 年 6 月 11 日、九州大学(福岡県、福岡市)

本村直弥、小島隆聡、森仁史、森村隆夫、近藤慎一郎、中島弘道、Ca-Co-O 系ミスフィット型層状酸化物の結晶構造と熱電特性、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2016 年 6 月 11 日、九州大学(福岡県、福岡市)

阿南朋宏、森村隆夫、近藤慎一郎、中島弘道、Ca-Co-O 系ミスフィット型層状酸化物の熱電特性の改善、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2015 年 6 月 6 日、国際会議場(福岡県、北九州市)

堤孝瑛、近藤慎一郎、森村隆夫、中島弘道、液体急冷した CuNiSn 合金に於けるスピノーダル分解の遅れ、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2015 年 6 月 6 日、九州大学(福岡県、福岡市)

小島隆聡、森村隆夫、佐藤幸生、幾原雄一、近藤慎一郎、Zn 添加ミスフィット型層状酸化物の STEM 観察と熱電特性、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2014 年 6 月 7 日、九州大学(福岡県、福岡市)

小川兼人、近藤慎一郎、森村隆夫、中島弘道、液体急冷した Cu-Ti 合金のスピンodal分解、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部共催合同学術講演大会、2014 年 6 月 7 日、九州大学(福岡県、福岡市)

烏山悟史、山口隆大、森村隆夫、佐藤幸生、幾原雄一、ミスフィット型層状酸化物の STEM 観察と熱電特性、日本顕微鏡学会学術講演会、2014 年 5 月 11 日、幕張メッセ国際会議場(千

葉県、千葉市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

森村 隆夫 (MORIMURA, Takao)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：3 0 2 3 0 1 4 7