

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

河本 邦仁

(名古屋大学大学院 教授)

「ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製」

1. 研究実施の概要

我々の推進している「ナノブロックインテグレーション (NB I)」とは、量子効果が期待できるナノメートルオーダーの厚さからなる複数の機能ブロック (NB) を積層することにより、各NB機能の良いところ取りをして、熱電変換材料の高性能化の妨げとなっているトレードオフ (導電率 - Seebeck係数 - 熱伝導率) を解消し、高性能酸化物熱電変換材料を設計・創製することである。NB I の手段として、下記に示す2通りのアプローチを行っている。一つは、既に酸化物熱電変換材料として知られるコバルト系層状酸化物を、結晶自身がNB I された “自然超格子” とみなし、これら材料の高性能化に向けた材料設計指針を得ため、結晶精密構造解析に基づいたNB への変調ドーピングを実施してきた。もう一つは、NB を人工的に積層する人工超格子を用いるアプローチである。まず、NB I を行うための素材であるNB 候補としてTi系酸化物半導体を選択し、その性能を明らかにすることに注力した。具体的には、SrTiO₃やTiO₂バルク単結晶及びエピタキシャル薄膜を用いた熱電特性の評価を行い、高機能NB の設計指針を明らかにした。特に①NbドーピングSrTiO₃でn型酸化物最高のZT (= 0.37 @1000K) を示す薄膜が作製できること、②薄膜/基板界面のキャリア濃度変調を施すことにより高いZTが出せることを既に見出しており、人工NB I の基盤がようやく整ったと考えている。今後は、人工超格子を用いたNB I コンセプトの検証とバルク材料へのフィードバックを図る。また、上記NB I による材料設計・創製と平行して、酸化物熱電変換デバイスの試作と評価を行ってきた。材料創製とは異なり、デバイス化は電極焼付け条件などのプロセス開発が課題だったが、試行錯誤の結果、携帯電話の充電さえも可能な7~270対の発電モジュールの試作に成功した。NB I による高性能熱電変換材料創製後、速やかにデバイス化に移行する見通しがついた。

2. 研究実施内容

2.1. バルク単結晶及びエピタキシャル薄膜を用いたTi含有酸化物の熱電変換特性解明

Ti含有酸化物結晶の電子状態、具体的には「Ti 3d t_{2g}軌道からなる伝導帯状態密度が大きいため、キャリア電子を金属並みの10²¹cm⁻³以上に高めても大きなSeebeck係数が得られる」という材料設計指針に基づき、SrTiO₃バルク単結晶 (J. Appl. Phys. 2005) 及び

エピタキシャル薄膜を用いて高温熱電変換特性を調査した結果、Nbを約20%ドーブしたSrTiO₃:Nbが1000Kにおいてn型酸化物では最高の性能指数 $ZT = 0.37$ を示すことを明らかにした（論文投稿中）。また、TiO₂バルク単結晶を用いた結晶構造と高温熱電特性の相関も明らかになってきた（論文準備中）。さらに、ナノ量子井戸に閉じ込めた二次元電子ガスが熱電特性向上に極めて有効であることを見出した（論文投稿中）。次年度以降は、量子井戸や量子ドットなどの低次元構造を作製し、高性能化を図る。

2.2. 反応性固相エピタキシャル成長法によるNa_{0.8}CoO₂エピタキシャル薄膜の作製

酸化物薄膜熱電変換デバイスの創製をゴールとし、p型酸化物として高い熱電変換性能を示すことが知られているNa_{0.8}CoO₂の高品質エピタキシャル薄膜を作製した。Na_xCoO₂は、主要コンポーネントであるNaの高い蒸気圧のため、通常知られている薄膜成長法ではエピタキシャル薄膜化がほぼ不可能だが、独自の反応性固相エピタキシャル成長法を開発することによりこれに成功した（Cryst. Growth Des. 2005）。作製したNa_{0.8}CoO₂エピタキシャル薄膜は従来バルク単結晶で報告されているものと同等の熱電変換特性を示した。同時に問題点として浮上したのが、従来から示唆されてきた「材料の熱的・化学的不安定さ」である。次年度以降は、薄膜中のNaを安定なイオン・分子で置換することにより、高温でも安定に使用できる材料創製を目指す。

2.3. 新規酸化物熱電半導体とそれらに関連した化合物熱電半導体の創製

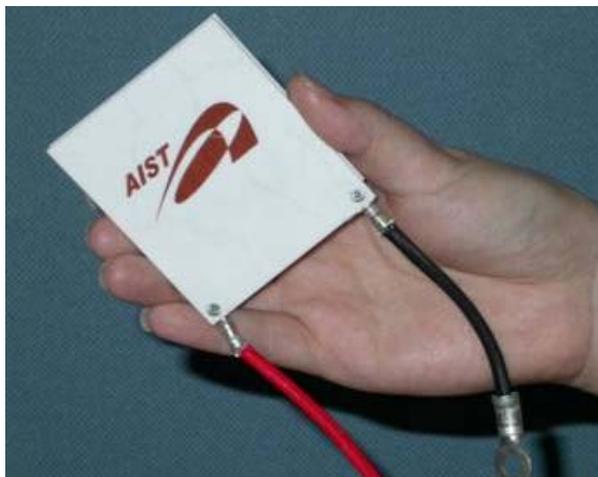
ミスフィット構造を持ったコバルト酸化物熱電半導体（ $[\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x]_2\text{CuO}_3]_\gamma[\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$ 、 $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$ ）及び硫化物熱電半導体 $[\text{Yb}_{1.90}\text{S}_2]_{0.62}\text{NbS}_2$ の結晶構造・化学組成及び熱電特性を詳細に調査した。特に、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ にBiを置換固溶させた試料の中性子回折データの解析の結果、Biが岩塩型 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ ブロックのCa及びCoサイトの両方に置換固溶することが明らかになった。また、Caサイトに置換されたBiが3価に近い状態で存在し、CoO₂伝導層への電子ドーブの役割をしており、Seebeck係数及び出力因子の増加につながることを示唆された。さらに、Bi置換により、岩塩型 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ ブロック内の原子の変位変調が緩和され、逆にCoO₂伝導層の変位変調が増加することが明らかになった。これらの結果をもとに自然超格子ミスフィット型層状コバルト酸化物をモディファイし、熱電特性の更なる向上を目指す。

2.4. 熱電酸化物バルク焼結体のナノ構造による熱電性能向上へのアプローチ

数%のCO₂を共存させた純酸素雰囲気NaCo₂O₄の固相合成反応を行うことにより、Naの揮散を抑制しつつ単相試料を合成することに成功し、通常の空気中での焼結に比べて出力因子が約2倍向上した。また、緻密なZnOマトリックス中へナノボイド構造を導入することにより、フォノン散乱を選択的に増強して熱伝導率を全温度領域で30%以上低減できた。さらに、界面活性剤の分子集合体を鋳型とする自己組織合成により、厚さ約1nmの酸化物骨格が約4nm周期で積層した二次元量子構造酸化コバルトの合成に成功した。基板上製膜による熱電物性測定に展開する予定。

2.5. 酸化物熱電発電モジュールの試作と性能評価

Co-349ホットプレス焼結体とLaNiO₃ホットプレス焼結体を用い一对の熱電素子を銀と酸化物を混合した接合ペーストを用いアルミナ基板上の銀電極と接合した。ここで複合した酸化物としてp及びn型材料と同組成の粉末を用いた。銀ペーストに複合した酸化物粉末の量は1.5～10wt.%であった。得られた熱電素子の内部抵抗を直流四端子法で測定した結果、酸化物粉末を6wt.%複合した銀ペーストを用いた熱電素子で最も内部抵抗が低くなった。この原因として、酸化物と銀界面の接触抵抗を低減できたことが考えられる。また、室温～800℃間での5回の加熱・冷却サイクル後の素子の内部抵抗の増加も酸化物複合ペーストを用いた方が小さくなった。素子の接合部の電子顕微鏡による微細組織観察の結果、銀ペーストのみで接合した素子では銀と酸化物間の剥離や銀の焼結が観測されたが、酸化物複合ペーストを用いた素子においては、酸化物と銀電極は緊密に接合されており、剥離や銀の焼結は見られなかった。つまり、銀ペーストへの酸化物複合により熱耐久性に優れ、界面抵抗も低い酸化物／銀接合を形成できることが分かった。この技術を用いて7～270対の発電モジュールを作製（右図）し、携帯電話の充電に成功した。



3. 研究実施体制

名大グループ

- ① 研究分担グループ長：河本 邦仁（名古屋大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：ナノブロックインテグレーションの指針構築と結晶構造設計

東北大グループ

- ① 研究分担グループ長：梶谷 剛（東北大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：新規酸化物熱電半導体とそれらと関連した化合物熱電半導体の創製

九大グループ

- ① 研究分担グループ長：大瀧 倫卓（九州大学大学院総合理工学研究院、助教授）
- ② 研究項目：層状構造を構成するナノブロック層の機能抽出と非化学量論を精密制御した酸化物熱電材料の合成

産総研グループ

- ① 研究分担グループ長：舟橋 良次（産業技術総合研究所、主任研究員）
- ② 研究項目：酸化物熱電モジュールの開発

早大グループ

① 研究分担グループ長：寺崎 一郎（早稲田大学理工学部、教授）

② 研究項目：*非コバルト酸化物におけるナノブロックインテグレーション

*3種類の層状コバルト酸化物単結晶の熱伝導率を定量的に測定し解析した

*層状ロジウム酸化物Bi-M-Rh-Oの設計と合成に成功し、その熱電特性の考察から層状酸化物のナノブロックインテグレーションの物理的意義を検討した

*層状パラジウム酸化物Nd_{2-x}Ce_xPdO₄の設計と合成に成功した。大きな有効質量を持ったN型伝導体の合成に成功したが、移動度の向上が課題である。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

国際論文

- A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa T. Fujii and I. Terasaki “Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method” Journal of Appl. Phys. 2004年7月
- Yoshihiro NOJIRI and Michitaka OHTAKI “Synthesis and Thermoelectric Properties of NaCo₂O₄ Doped with Transition Metal Cations” Transactions of the Materials Research Society of Japan 2004年9月
- Yoshihiro NOJIRI and Michitaka OHTAKI “Enhanced Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Materials” Transactions of the Materials Research Society of Japan 2004年9月
- Y. Ono, S. Inayama, S. Yotsuhashi, H. Adachi, Y. Miyazaki and T. Kajitani:” Transport Properties of Undoped and Sb-doped Half Heusler Compound NbCoSn” Trans. MRS-J 29(2004)2785-2788.
- Y. Ono, N. Kato, Y. Miyazaki and T. Kajitani、 “Transport Properties of Ca-doped γ -Na_{0.7}CoO₂ ” J. Ceram. Soc. Jpn. Supple. 112-1(2004) S626-S628
- 寺崎一郎, 藤井武則 “Magneto-thermoelectric effects of the layered cobalt oxides” International Conference on Thermoelectrics 2003
- Oleg Malochkin, Won-Seon Seo, Kunihiro Koumoto “ZnO-In₂O₃ single crystal and their thermoelectric properties” Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003), (August 17-21, 2003, Herault, France), IEEE, 2004 2004年2月
- Yasuhiro Ono, Nobuhiko Kato, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani “Transport Properties of Ca-doped γ -Na_xCoO₂” J. Ceramic Society of Japan k

2004年9月以前

- Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda, Won-Seon Seo, Hiromichi Ohta, Kunihito Koumoto “TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution” *Ceramics International*, 30, 1365–1368 (2004)
- Yuzuru MIYAZAKI, Yousuke SUZUKI, Mitsuko ONODA, Yoshinobu ISHII, Yukio MORII and Tsuyoshi KAJITANI “Modulated Structure of Misfit Layered Cobalt Oxide [(Ca_{0.90}Bi_{0.10})₂(Co_{0.95}Bi_{0.05})O₃]_pCoO₂” *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (2004), 6252–6258.
- Yuzuru MIYAZAKI, Hidenori OGAWA and Tsuyoshi KAJITANI “Preparation and Thermoelectric Properties of Misfit-Layered Sulfide [Yb_{1.90}S₂]_{0.62}NbS₂” *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (2004), L1202–L1204
- R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi, M. Mikami “Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co₄O₉/La_{0.9}Bi_{0.1}NiO₃ thermoelectric devices with high output power density” *Applied Physics Letter*, 1036–1038 掲載日：2004年8月9日
- E. Guilmeau, R. Funahashi, M. Mikami, K. Chong, D. Chateigner “Thermoelectric properties-texture relationship in highly oriented Ca₃Co₄O₉ composites” *Applied Physics Letter*, 1490–1492 掲載日：2004年8月30日
- Y. Morita, J. Poulsen, T. Motohashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Yamauchi and M. Karppinen, “Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence of the misfit-layered cobalt oxide”, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3149–3155.
- W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada and Y. Ando, “A novel heavy-fermion state in CaCu₃Ru₄O₁₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 2373–2376.
- I. Terasaki, “The physics of the hexagonal CoO₂ block in NaCo₂O₄”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29 (2004) 2757–2761. (2004年11月)
- W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami and R. Funahashi, “Negative thermopower induced by entropy backflow”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29 (2004) 2817–2819. (2004年11月)
- T. Fujii and I. Terasaki, “Magnetic-field effects on thermoelectric properties of [(Bi,Pb)₂Sr₂O₄]_yCoO₂ single crystals”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29 (2004) 2741–2744. (2004年11月)
- Y. Morita, J. Poulsen, T. Motohashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Yamauchi and M. Karppinen, “Thermoelectric misfit-layered cobalt oxides (I): Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29 (2004) 2749–2752. (2004年11月)
- Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, and Kunihito Koumoto, “High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO₃ single crystals”, *J. Phys.*

- R. Funahashi, S. Urata, T. Kouuchi, and M. Mikami “Thermoelectric Properties of Ln-Ni-O (Ln: lanthanoid) system” Proceedings of the Twenty-second International Conference on Thermoelectrics (2004).
- M. Mikami and R. Funahashi “High Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Single Crystals” Proceedings of the Twenty-second International Conference on Thermoelectrics (2004).
- M. Mikami and R. Funahashi “High Temperature Thermoelectric Properties of the One-Dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Compound” Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 29 (2004).
- R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, T. Kouuchi, K. Mizuno, and K. Chong “Thermoelectric Properties of Ni-based oxides” Transactions of Materials Research of Japan, Vol. 29 (2004).
- M. Mikami, K. Chong, and R. Funahashi “Thermoelectric Properties of Bi-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Single Crystal” Materials Research Society, MRS Proceedings Vol. 793 (2004).
- R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, T. Kouuchi, K. Mizuno, and K. Chong “Thermoelectric properties of Ni-based Oxides” Material Research Society Symposium Proceedings Vol.793 (2004).
- G. Xu, R. Funahashi, Q. Pu, B. Liu, R. Tao, G. Wang, and Z. Ding ” High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO_3 system” Solid State Ionics Vol. 171 pp. 147-151 (2004).
- H. Ohta, S.W.Kim, S. Ohta, K. Koumoto, M. Hirano and H. Hosono, “Reactive Solid-Phase Epitaxial Growth of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.83$) via Lateral Diffusion of Na into a Cobalt Oxide Epitaxial Layer” Cryst. Growth& Design,5,215-28(2005)
- S.Ohta, T. Nomura, H. Ohta and K. Koumoto, “High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily-electron doped SrTiO_3 single crystals” , J. Appl. Phys. 97, 034106 (2005).
- K.Tanaka, T. Yoshida, A. Fujimori, D.H. Lu, Z.-X. Shen, X.-J. Zhou, H. Eisaki, Z. Hussain, S. Uchida, Y. Aiura, K. Ono, T. Sugaya, T. Mizuno, I. Terasaki, “Effects of next-nearest-neighbor hopping t' on the electronic structure of cuprate superconductors” , Phys. Rev. B 70 (2004) 092503 (4 pages) (2004年12月)
- I. Terasaki, H. Tanaka, A. Satake, S. Okada and T. Fujii, “Out-of-plane thermal conductivity of the layered thermoelectric oxide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ” , Phys. Rev. B 70 (2004) 214106 (5 pages) (2004年12月)
- R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, M. Kitawaki, T. Kouuchi and K.

Mizuno “High-throughput screening of thermoelectric oxides and power generation modules consisting of oxide unicouples” Measurement Science and Technology, 2005年1月

- E. Guilmeau, D. Chateigner, J. Noudem, R. Funahashi, S. Horii, and B. Ouladdiaf “Rietvelt texture analysis of complex oxides: examples of polyphased Bi2223 superconducting and Co349 thermoelectric textured ceramics characterization using neutron and X-ray diffraction” Journal of Applied Crystallography, 2005年2月
- M. Ohtaki, S. Shige, S. Maehara, “Enhanced Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Materials”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29 (9), 2727-2730 (2004).
- Y. Nojiri, M. Ohtaki, “Effect of Preparation Process on the Thermoelectric Performance of NaCo_2O_4 ”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29 (9), 2829-2832 (2004).
- K. Shouji, M. Ohtaki, “Atmospheric Control and Na Nonstoichiometry on Solid State Synthesis of Layered Thermoelectric Oxide NaCo_2O_4 ”, Proc. 6th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci., 47-48 (2004).
- M. Kaida, M. Ohtaki, “Synthesis and Thermoelectric Properties of Oxides with Low-dimensional Conduction Path”, Proc. 6th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci., 99-100 (2004).
- G. Khaliullin, W. Koshibae and Maekawa:” Low Energy Electronic States and Triplet airing in Layered Cobaltites” Phys. Rev. Lett. 93(2004) 176401(14).
- Y. Ono, N. Kato, Y. Miyazaki and T. Kajitani:” Thermoelectric Properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ” Trans. MRS-J 29(2004) 2821-2824.
- S. Tayama, Y. Miyazaki and T. Kajitani:” Thermoelectric property of ladder-type oxide $[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_3]_\gamma[\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$ ” Trans. MRS-J 29(2004) 2767-2772.
- Y. Miyazaki, “Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides” Solid State Ionics, 172/1-4(2004) 463-467
- J. Sugiyama, J.H. Brewer, E.J. Analdo, J.A. Chakhlian, H. Nozawa, R. Asahi, T. Tani, Y. Ono, and T. Kajitani “Spin state transition in Ca-doped $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$: muon spin relaxation in the layered cobaltite with the nominal Co valence below 3.16
- Y. Masuda, W.S. Seo and K. Koumoto, “Deposition Mechanism of Anatase TiO_2 from an Aqueous Solution and its Site-selective Deposition”, Solid State Ion., 172, 283-288 (2004)
- O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, “ Thermoelectric Properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Single Crystal Grown by a Flux Method”, Jpn. J. Appl. Phys.,

43(2A), L194-L196(2004)

- Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, “Micro patterning of TiO₂ Thin Film in an Aquous Peroxotitanate Solution” ,Chem. Master.,16, 1062-1067(2004)
- W. S. Seo, S. J. Lee, Y. H. Lee, Y. Masuda and K. Koumoto, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Ca₃Co₄O₉” J. Electron Microscopy, 53, 397-401(2004)
- N. Saito, H. Hneda, T. Sekiguchi, T. Ishigaki and K. Koumoto, “Effect of Post-Deposition Annealing on Luminescence from Zinc Oxide Patterns Prepared by Electroless Deposition Process” ,J. Electrochem. Soc., 151(8), H169-H173 (2004)
- J. H. Jiang, Y. Masuda and K. Koumoto, “ Fabrication of Super-Site-Selective TiO₂ Micropattern on a Flexible Polymer Substrate Using a Barrier-Effect Self-Assembly Process” ,Adv. Mater.,16(16), 1461-1464(2004)

国内論文

- 小野泰弘, 加藤信彦, 石井慶信, 宮崎讓, 梶谷剛 “ γ -Na_xCoO₂(x=0.67-0.75)の結晶構造と輸送特性” 粉体及び粉末冶金、2003年6月
- 寺崎一郎、三上祐史、舟橋良次、“高温熱電発電材料としての層状酸化物熱電変換材料・素子の開発”、金属、Vol.74, No.8, pp.773-778 (2004)
- 舟橋良次、前田勇輝、三上祐史、三原敏行、E. Guilmeau、“層間に原子挿入したBi₂(Sr,Ca)₂Co₂O₉単結晶の熱電特性”、第一回日本熱電学会学術講演会論文集、pp. 2-3 (2004)
- 三上祐史、E. Guilmeau、浦田さおり、舟橋良次、“原料粉末の粒径制御による配向性Ca₃Co₄O₉焼結体の作製と評価”、第一回日本熱電学会学術講演会論文集、pp. 4-5 (2004)
- E. Guilmeau, M. Mikami, R. Funahashi, “Thermoelectric properties of Bi/Ca/Co/O layered cobaltites” , 第一回日本熱電学会学術講演会論文集、pp. 6-7 (2004)
- 広部秀哲, 大瀧倫卓, “酸化物熱電材料における秩序-無秩序転移とフォノン散乱”, 第一回日本熱電学会学術講演会論文集、pp. 60-61 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：6件 (CREST研究期間累積件数：8件)