

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 7日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（c）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560687

研究課題名（和文）TEM-ALCHEMI, STEMによる構造解析手法の開発と熱電変換材料への応用

研究課題名（英文）Structure analysis of thermoelectric materials by TEM-ALCHEMI and STEM

研究代表者

森村 隆夫（MORIMURA TAKAO）

長崎大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30230147

研究成果の概要（和文）：TEM-ALCHEMI、STEMによる構造解析手法を開発し、熱電変換材料であるミスフィット型層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に適用するとともに、熱電特性の測定を行った。試料に添加元素を加えると、ゼーベック係数、電気伝導度には大きな変化は見られなかったが、熱伝導度が減少し、その結果無次元性能指数 ZT が増加した。Srを添加した試料に対しSTEM HAADF像を測定した結果、Srのほとんどが岩塩層中に置換し、熱伝導の低下に寄与した。さらにSTEM EELSにより CoO_2 層及び岩塩層におけるCoの価数を測定した結果、それぞれ $+3.48 \pm 0.10$ 価、 $+3.02 \pm 0.08$ 価となり、Srを添加しない試料とほぼ等しくなった。本研究により、Srの岩塩層への固溶がCo価数を変えずゼーベック係数を低下させることなく、熱伝導率を減少させ ZT を向上させることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：It is well known that $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is a good thermoelectric material and addition of dopants is an effective way to improve its properties. To gain insight on the role of Sr-doping, we used scanning transmission electron microscopy (STEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and electron energy loss spectroscopy (EELS). STEM images and EDX analyses indicated that Sr substitutes in the rocksalt layer. It is estimated from the EELS results that the Co valence values are $(3.48 \pm 0.10)^+$ in the rocksalt layer and $(3.02 \pm 0.08)^+$ in the CoO_2 layer, respectively, which are similar to the non-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ case. It is inferred from these results that Sr-doping effectively enhances the figure of merit by decreasing the thermal conductivity in the rocksalt layer, whereas it does not significantly alter the electrical properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
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・金属物性

キーワード：原子・電子構造、透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) TEM-ALCHEMI 法の発展

TEM 内で試料に電子線を照射し特定の反射に Bragg 条件を合わせると、Bloch 波を生じ、入射電子を結晶中の特定のサイトに集中させることができる。その時 EDX スペクトルや EELS スペクトルを測定すると、そのサイトを占有する原子からの特性 X 線、エネルギー損失電子の強度が増大する。この現象を利用し、サイトを占有する元素、その化学結合や価電子数、原子座標を定量的に決定する方法を TEM-ALCHEMI 法と呼ばれ、近年発達してきた。

(2) STEM 法の発展

STEM では、最近の対物レンズ球面収差の飛躍的な改良により、オングストロームレベルの微細な電子プローブを試料に照射させることができ、電子線を特定のサイトに集中させることができる。その時の EDX スペクトル、EELS スペクトルの測定から、そのサイト上の占有元素、その化学結合状態や価電子数を決定できる。また、プローブを走査することにより、オングストロームオーダーの分解能でマッピングが可能となる。

(3) TEM-ALCHEMI 法、STEM 法の第一原理計算の発展

近年、電子線非弾性散乱の理論が発展し、電子線回折理論と組み合わせることにより、EDX スペクトル強度、EELS スペクトル強度の第一原理的計算が可能となってきた。これを TEM-ALCHEMI 法、STEM 法に取り入れ、実験結果とのフィッティングにより、原子配列や化学結合に関する情報を定量的に得るといふ研究が現在行われつつある。

(4) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の熱電変換材料としての発展

ミスフィット層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は、実用可能な熱電変換材料として期待されている。この酸化物は、岩塩型構造の Ca_2CoO_3 層と、 CdI_2 型構造の CoO_2 層が積層することによって構成されている。 CoO_2 層には Co^{3+} と Co^{4+} の両価数が存在し、電子配列のエントロピーの高い Co^{4+} が高温端で励起され、低温端に拡散することにより起電力を生じる。 Co^{3+} と Co^{4+} の割合は、ドーパントの種類と量によって変化し、その占有位置はドーパントの占有位置に大きく影響され、熱電性能に大きな影響を与える。ドーパントの占有位置や各サイトでの Co の価数を明らかにすることが切望されている。

2. 研究の目的

(1) TEM-ALCHEMI 法の開発

電子線回折条件の変化に伴う EDX スペクトル変化を第一原理的に計算し、測定結果にフィッティングさせる TEM-ALCHEMI 法の開発を行う。これにより、結晶内の各サイトの原子

占有確率と原子座標を定量的に決定することを試みる。

(2) STEM 第一原理計算のプログラム作成

TEM-ALCHEMI 法に関する理論はメルボルン大学のグループにより完成され、プログラムも彼らにより開発された。研究代表者も独自にプログラムを開発し、TEM-ALCHEMI 法に関する実績を出し発表してきた。STEM 第一原理的計算のプログラムに関しては、現在、開発中であり、様々な研究者により発表されつつある。研究代表者は、ALCHEMI プログラムを改良した、Bloch 波 Layer-by-layer 法に基づく STEM プログラムを新たに作成し、厚さ方向に不均質な構造をもつ試料に適用可能な計算手法を開発する。

(3) STEM 法の開発

球面収差補正レンズを装備した STEM を用いて、EDX、EELS スペクトルあるいは HAADF により広角度熱散乱電子を測定し、各サイトへの原子占有、原子の価電子数あるいは化学結合状態を実験的に明らかにする。

(4) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ への適用

CoO_2 層中の Co^{3+} と Co^{4+} の割合は、ドーパントの種類と占有位置によって変化し、ミスフィット酸化物の熱電性能に大きな影響を与える。EDX、EELS あるいは HAADF を用いた TEM-ALCHEMI 法、STEM 法を適用し、ドーパントの占有サイト、 Co^{3+} と Co^{4+} の占有サイトを定量的に求め、巨大熱電変換率発生メカニズムの解明への重要な情報を得ることを目的とする。この手法をその他の熱電材料にも適用する。

3. 研究の方法

(1) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 熱電変換材料の作製

添加元素の種類、組成を様々に変化させて $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 試料を作製する。X 線回折実験・電子顕微鏡実験により生成相の同定、マイクロ組織の観察を行う。添加元素の種類、組成の変化に伴う、生成相・マイクロ組織の変化を明らかにする。

(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）、電気抵抗、ホール係数、無次元性能指数（熱電気変換効率に対応）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、組成の熱電特性への影響を調べる。

(3) TEM-ALCHEMI 法の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ への応用

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は c 軸方向に積層構造を有し、TEM-ALCHEMI 法の応用に適した構造を有する。ドーパントを添加したとき、その占有サイトが熱電性能に大きな影響を与える。TEM-ALCHEMI 法の適用によりドーパントの占有サイトの決定を試みる。

(4) STEM 第一原理計算のプログラム作成

研究代表者は、Bloch 波表示による Allen 等の理論に基づいて、TEM-ALCHEMI 法の第一原理計算に関するプログラムを独自に開発した。STEM 第一原理計算の理論に関しては、様々な研究者により発表され現在でも発展段階である。研究代表者は、Bloch 波 Layer-by-layer 法に基づく STEM プログラムを作成し、厚さ方向に不均質な試料に適用可能なプログラムの開発を試みる。

(5) STEM 法の確立

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ を試料に対し、球面収差補正レンズを用いた STEM を用いた HAADF、EDX、EELS 測定を行う。ドーパントの各サイトへの占有状態、Co 原子の価数あるいは化学結合状態を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ 試料に M として Fe、Na、Mg、Zn、Ti、Y、Cr を添加し、 $x=0-0.5$ の組成で作製した。X線回折実験の結果、どの試料もミスフィット酸化物相が支配的であり、 x が大きくなるとわずかに不純物相が生成した。X線リートベルト解析により、ミスフィット酸化物相の格子定数は $x=0.1$ 付近まで x の増加とともに単調に減少するが、そこを超えると複雑な変化をした。このことから添加物の固溶限が $x=0.1$ 付近であることが予測される。

(2) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Fe、Na、Mg、Zn、Ti、Y、Cr) 試料に対して、ゼーベック係数、電気伝導度、無次元性能指数 ZT 、熱伝導度の測定を行った。M = Na、Zn、Cr において、固溶限 $x=0.1$ 付近まで x の増加とともにゼーベック係数、電気伝導度には大きな変化は見られなかったが、熱伝導度が減少し、その結果無次元性能指数 ZT が増加した。添加元素の置換効果が現れたものと考えられる。

(3) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{M}_x\text{O}_9$ に M として Sr、La、Ag を添加し試料を作製した。X線回折実験の結果、Sr、La 添加においてはミスフィット酸化物相が支配的であり、 x が大きくなるとわずかに不純物相が生成した。Ag 添加ではほとんど固溶せず、析出物として生成した。Sr、La に関しては熱伝導の低下により、Ag に関しては電気伝導度の向上により ZT が向上した。

(4) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{O}_9$ に M、M' として Ti、Zn を添加し試料を作製した。また $\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{M}_x\text{M}'_y\text{O}_9$ に M、M' として La、Ag を添加し試料を作製した。X線回折実験の結果、両試料ともミスフィット酸化物相が支配的であり、 x, y が大きくなるとわずかに不純物相が生成した。1 元素添加で熱電性能は向上したが、熱電性能向上への寄与は 2 元素を同時に添加した方が大きかった。

(5) TEM 像の観察により、ミスフィット酸化物相は数 μm の結晶粒から成っており、結晶粒内には多くの双晶構造が存在することがわかった。高分解能像とそのシミュレーションから、双晶界面は岩塩型 CaCo_2O_3 層と CoO_2 層との境界にあり、 c 軸を軸として 60° あるいは 180° 回転した構造であることがわかった。

(6) ミスフィット酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ に対する TEM-ALCHEMI プログラムを作成し、添加元素が置換した場合の特性 X 線の回折条件依存性について計算を行った。001 系統列反射励起に対してシミュレーションを行った結果、添加元素の占有するサイトを変えても、特性 X 線の回折条件依存性に大きな差が見られなかった。Zn 添加の試料に対して 001 系統反射列励起の条件で TEM-ALCHEMI 実験を行ったが、計算で予測された通り、占有位置を決定することは難しかった。

(7) 310 系統列反射励起に対して TEM-ALCHEMI シミュレーションを行った結果、添加元素の占有するサイトを変えると、特性 X 線の回折条件依存性に大きな差が見られた。TEM-ALCHEMI 解析では 310 系統列反射励起が最適条件であることが、計算から明らかとなった。しかし、この条件では、(5) で述べた双晶構造の存在により、電子線照射領域内に双晶界面が存在すると回折条件が変わり、ALCHEMI 実験は不可能となる。今回の実験では、双晶界面が多く存在し、310 系統列反射励起の条件での ALCHEMI 実験は難しかった。今後、熱処理時間を長くし結晶粒を成長させる等の工夫が必要となる。

(8) 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、様々な欠陥構造をもつ結晶に適用した。球面収差補正レンズを使用した場合の計算を行い、対物レンズのフォーカスを変えながら STEM 像を撮影することにより、3 次元の構造が得られることを計算レベルで示し、計算結果を学会、論文等で発表した。

(9) STEM HAADF 観察により、ミスフィット酸化物の結晶粒内に多くの双晶構造を確認した。TEM 観察の場合と同様に、双晶界面は岩塩型 CaCo_2O_3 層と CoO_2 層との境界にあり、 c 軸を軸として 60° 、 180° 回転した構造を確認した。

(10) 熱電特性の高い $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ に対して STEM HAADF 観察、STEM EDX 測定を行った。その結果、Sr のほとんどが岩塩層中の Ca 位置、一部が Co 位置を占有し、 CoO_2 層には置換しないことがわかった。

(11) STEM EELS により CoO_2 層及び岩塩層における Co-L2、Co-L3 ピークを測定し、それらの強度比より各層中の Co の価数をそれぞれ $+3.48 \pm 0.10$ 価、 $+3.02 \pm 0.08$ 価と決定できた。これらは Sr を添加しない $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の Co の価数と一致し、Sr の岩塩層への固溶が Co 価数

を変えずゼーベック係数を減少させることなく、熱伝導率を減少させZTを向上させることがわかった。

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 10 件)

- ① T. Morimura, M. Hasaka, S. Kondo, H. Nakashima, H. Maeda, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Based Oxide, Journal of Electronic Materials, 査読有, in press
- ② M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima, Thermoelectric properties of melt-spun Zn_xSb_3 ribbons, Journal of Electron Microscopy, 査読有, in press
- ③ 森村隆夫, 行列表示によるSTEM像シミュレーション法の開発、長崎大学工学部研究報告、査読無、Vol. 42、2011、pp. 16-22
- ④ S. Kondo, M. Hasaka, T. Morimura, On the role of induced impurity potential of $\beta\text{-FeSi}_2$, Physics Procedia, 査読有, Vol. 11, 2011, pp. 142-145
- ⑤ T. Morimura, STEM image simulation by Bloch-wave method with layer-by-layer Representation, Journal of Electron Microscopy, 査読有, Vol. 59, 2010, pp. S23-S28
- ⑥ T. Morimura, M. Hasaka, K. Shimoda, H. Nakashima, Microstructures of Annealed TiNiSn-Based Alloy Ribbons, Journal of Electronic Materials, 査読有, Vol. 39, 2010, pp. 2149-2153
- ⑦ 森村隆夫, Bloch波法によるSTEM像シミュレーションの積層試料への応用、まてりあ (日本金属学会報)、査読無、Vol. 48、2009、p. 606
- ⑧ T. Morimura, M. Hasaka, S. Yoshida, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of an Annealed $\text{Ti}_{0.5}(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$ Ribbon, Journal of Electronic Materials, 査読有, Vol. 38, 2009, pp. 1154-1158
- ⑨ M. Hasaka, T. Morimura, H. Sato, H. Nakashima, Thermoelectric Properties of $\text{Ti}_x(\text{Hf}_y\text{Zr}_{1-y})_{1-x}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$ Half-Heusler Ribbons, Journal of Electronic Materials, 査読有, Vol. 38, 2009, pp. 1320-1325
- ⑩ T. Morimura, M. Hasaka, Bloch-wave-based STEM image simulation with layer-by-layer representation, Ultramicroscopy, 査読有, Vol. 109, 2009, pp. 1203-1209

[学会発表] (計 10 件)

- ① M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima, Thermoelectric Properties of Melt-spun Zn_xSb_3 ribbons, International Conference on Thermoelectrics 2011, 2011年7月18日, Traverse City (Michigan)
 - ② T. Morimura, M. Hasaka, S. Kondo, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Based Oxide, International Conference on Thermoelectrics 2011, 2011年7月18日, Traverse City (Michigan)
 - ③ 森村隆夫, 羽坂雅之, Bloch波法によるSTEM像シミュレーションの欠陥構造への応用、日本顕微鏡学会第66回学術講演会、2010年5月24日、名古屋国際会議場 (名古屋)
 - ④ 里華江, 森村隆夫, 羽坂雅之, 中島弘道, ハーフホイスラー型TiNiSn系合金の熱電的性質に及ぼすSb添加効果、日本金属学科九州支部・日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会、2010年6月5日、熊本大学 (熊本)
 - ⑤ 陣内圭, 羽坂雅之, 森村隆夫, 近藤慎一郎, 高効率エネルギー変換PbTe系半導体の開発、日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2009年12月5日、九州工業大学 (北九州)
 - ⑥ 七山優, 羽坂雅之, 森村隆夫, 近藤慎一郎, クラスレート系化合物の構造と熱電的性質、日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2009年12月5日、九州工業大学 (北九州)
 - ⑦ T. Morimura, M. Hasaka, STEM image simulation by Bloch wave method in layer-by-layer representation, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, 2009年9月28日、ハウステンボス (佐世保)
 - ⑧ T. Morimura, M. Hasaka, S. Yoshida, H. Nakashima, Microstructures of annealed TiNiSn-based alloy ribbons, International Conference on Thermoelectrics & European Conference on Thermoelectrics 2009, 2009年7月27日, Freiburg (Germany)
 - ⑨ M. Hasaka, T. Morimura, Y. Yatsuki, T. Suetsugu, H. Nakashima, Thermoelectric properties of melt-spun ribbons with TiNiSn-based half-Heusler phases, International Conference on Thermoelectrics & European Conference on Thermoelectrics 2009, 2009年7月27日, Freiburg (Germany)
 - ⑩ 末続哲也, 八木勇一, 森村隆夫, 中島弘道, 羽坂雅之, ハーフホイスラー型TiNiSn系合金の熱電的性質に及ぼすドーピング効果、日本金属学科九州支部・日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会、2009年6月6日、九州工業大学 (北九州)
6. 研究組織

(1) 研究代表者

森村 隆夫 (MORIMURA TAKAO)
長崎大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30230147

(2) 研究分担者

羽坂 雅之 (HASAKA MASAYUKI)
長崎大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30039698