

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14108

研究課題名(和文) 多元的電子顕微鏡分光と非弾性散乱計算による熱電材料結晶の局所原子・電子構造解析

研究課題名(英文) Local atomic and electronic structure analysis by STEM-EELS/EDX for thermoelectric materials

研究代表者

巽 一蔵 (TATSUMI, KAZUYOSHI)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：00372532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡(TEM)の入射ビーム方位を変えて得た電子線エネルギー損失分光(EELS)/特性X線分光(EDX)データの電子チャネリング効果により結晶サイトごとに分けて結晶中の原子・電子構造を本研究において調べた。フェライトの鉄サイトに存在するCoのサイト占有率を定量した。第一原理計算での形成エネルギーの序列とこれは概ね対応した。また、Li電池負極材の遷移金属の結晶サイト分布および価数状態を分析した。さらに、格子振動の理論的取扱いとして、第一原理計算での力定数を用いたフォノン状態の計算を進めた。派生研究として、窒化珪素多形の格子熱伝導度の微視的調査を行った。

研究成果の概要(英文)：We investigated site-by-site local atomic and electronic structures by utilizing the electron channeling effects on TEM-EELS/EDX with the incident beam direction scanned systematically. The occupancies of Co at the Fe sites in a ferrite were quantified. The preferable sites were consistent with the first-principles estimation according to the formation energies of Co among the Fe sites. Also, the transition metal occupations and the valence states in a Li-ion battery anode material were analyzed. Moreover in order to improve the theoretical treatment of the phonon effects on the quantitative analyses, we initiated to calculate the phonon states using the force constants obtained by first principles calculations. As its by-product, we investigated microscopic mechanisms of lattice thermal conductivities among silicon nitride polymorphs.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：電子チャネリング EELS EDX 透過電子顕微鏡 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

(1)本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

走査透過電子顕微鏡(STEM)とこれに付随する電子分光においては、デジタル制御技術及び非弾性散乱の精密計算に立脚し、原子・電子状態をより定量的に扱う流れがある。電子回折面(逆空間平面)上には原子サイト選択、磁気シグナル、熱散漫散乱等、多くの興味ある物性に直結した分光信号が散りばめられていることが理論的に明かされつつある。しかしながら、この逆空間位置依存性を理論的かつ実験的に扱える研究グループは世界的に見て希少で、Zalzac(米国)及び寺内(東北大)での試行的実験の報告がみられるのみである。

(2)応募者のこれまでの研究

これまで申請者は、1 方向にビーム傾斜して得た EELS データのヴァリエーションに多変量スペクトル分解法(MCR)を採用し、互いに重なり合ったスペクトル情報を分離し、純粋に原子サイトが表す化学状態を抽出した。分離スペクトルの形状・量については物理的条件で定まる範囲の自由度があり、別途先験的情報に基づいてその妥当性を検証する必要があった。

EELSの吸収端とEDXのピークカウントは内殻励起という同一の物理的過程による性格の異なる情報である。両者を組み合わせ、さらに二次元ビームロッキングを付与することで、上記 MCR の自由度を大幅に減少できる。すなわち、逆空間の二次元平面上の EDX 及び EELS のスペクトルヴァリエーション = ロッキングパターンを図 1 のように系統的に測定する。大規模多次元データから、スペクトル変調を支配する化学状態のキャラクターがより堅牢に捕獲され、統計的に抽出した物性を反映するスペクトル成分・強度の定量性が格段に向上すると期待される。

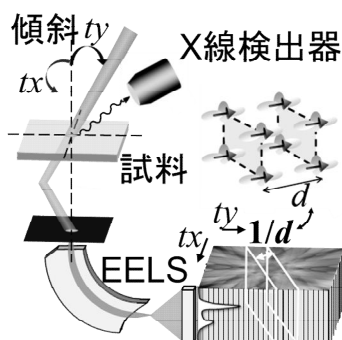


図 1.ビームロッキング非弾性電子散乱分光

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、透過電子顕微鏡(TEM)において、2 次元入射ビームロッキングして計測した電子線エネルギー損失分光

(EELS) / 特性 X 線分光(EDX)データを用い、電子チャネリング効果による結晶サイトごとの元素分布・電子構造 原子位置の統計ゆらぎ の 2 点について堅牢な定量解析法を開発することである。

(2) カゴ状構造をもつ熱電材料候補結晶は、特異な振動状態を部分的に持つことで、熱伝導を阻害し良好な熱電性能指数を示すものと考えられている。結晶サイトごとにその原子位置の統計ゆらぎ・付随する化学結合状態を上記の結晶サイト選択的顕微電子分光から究明することが最終的な目的となる。このためにフォノン状態を第一原理に基づいて計算する要素技術の導入を行う。

3. 研究の方法

(1) 結晶原子位置・局在電子構造を定量する上で、EELS/EDX の理論計算の精度が本研究では極めて重要である。EDX 理論計算においては、Oxley らの手法と同一のものを構築した名古屋大学 大塚真弘博士(研究分担者)の協力を得た。EELS 理論計算において 6 年来、共同研究を続けているウプサラ大 Ján Rusz 博士が開発した断面積計算コードを用いた。EDX・EELS いずれにおいても高速電子の結晶中の伝搬はプロッホ波法により記述されている。

(2) TEM-EDX・EELS のビームロッキング計測は、主として日本電子 JEM-2100+EDX EX-24200M1G2T および ガタン EELS Enfina を用いた。ビームロッキングは上記 TEM の照明系制御機構で高速に制御でき、これに EDX 制御・計測ソフトウェアと連携して 2 次元ビームロッキング EDX を計測した。各元素の EDX カウント数の逆空間平面上の分布を実験的に得た。実験でのビームロッキングパターンに対し、理論計算での結晶サイトごとのパターンでの線形回帰フィッティングを各元素について行い、サイト占有率を求めた。

(3) 実験的に分析された元素ごとのサイト占有率のサポートとして、第一原理バンド計算により微量添加元素の置換点欠陥の相対エネルギー差を求め、実験での占有サイトの優先序列と比較した。

4. 研究成果

(1) 硬磁性 M 型 Sr フェライト( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )に添加した La と Co は、それぞれ、Sr と Fe サイトを置換し、磁気結晶異方性向上に寄与すると報告されている。その結晶構造には 5 つの Fe サイト(Wyckoff 記号で 2a, 2b, 4f1, 4f2, 12k)があり、Fe を置換すると考えられる Co の占有サイトは議論が分かれてきた。図 2 に M 型 Sr フェライトの結晶単位胞をフェリ磁性的磁気構造と併せて示す。

まず、サイトごとの理論パターンで Fe の実験 EDX パターンを線形回帰フィッティングし、その係数を用いて実験パターンを Fe サイトごとに分解した。この実験的な Fe サイトの EDX パターンを用いて Co の実験 EDX

パターンを線形回帰フィッティングした。さらに、Fe と Co の  $k$  因子とフィッティング係数を用いて Co のサイトごとの占有率を算出した。その占有率を表 1 に示す。

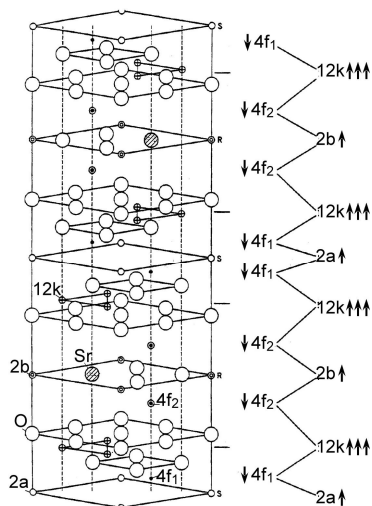


図 2. M 型 Sr フェライト単位胞

表 1. Co の各サイトの占有率

2a	2b	4f <sub>1</sub>	4f <sub>2</sub>	12k
0.23(1)	0.03(1)	0.57(2)	0.06(1)	0.11(2)

いっぽう、第一原理バンド計算において、Co の占有サイトのエネルギープリファレンスを調べた。Sr<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>38</sub> の単位胞に Co と La を 1 個ずつ導入し、Co の占有する Fe サイトごとに、計算での電子系の全エネルギーが最低となる原子配列を求めた。Co および Fe の 3d 電子についてハバード U を考慮した。サイトごとの相対エネルギーを表 2 に示す。

表 2. 計算での Co の各サイトの全エネルギーの相対値(eV/Co atom)

	U=5.0eV		U=3.7eV	
	2a	2b	4f <sub>1</sub>	4f <sub>2</sub>
2a	0	0	-0.94	-0.58
2b	0.10	0.54	0.58	0.93
4f <sub>1</sub>			-0.94	-0.70
4f <sub>2</sub>				
12k				

4f<sub>2</sub> および 2b サイトがエネルギー的に高く、占有しにくいと計算で予想される。これは実験の占有率と矛盾しない。

(2) スピネル型結晶構造をもつ Li 電池負極材料 LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(x=0,0.2, 0.5)及び Ni 過剰ドーブ Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.7</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4.8</sub>(x=0.7)の遷移金属元素の占有率と価数を分析した。この分析では、FEI 製 TEM TITAN80-300 に EDAX 製 r-TEM/SuperUTW EDX および Gatan 製 Tridiem EELS を用いた。EDX・EELS いずれも 1 次元のビームロッキングで行った。EDX パターンは Oxley らによるソフトウェアを用いてサイトごとの計算パターンを得て、これにフィットするように占有率を求めた。Mn-L<sub>2,3</sub> EELS においては実験のスペクトル群を非負値行列因子分解して、サイトごとのス

ペクトルを得た。価数の異なる既知の参照スペクトルでこれをフィッティングして価数割合を調べた。得られた占有率と価数割合を表 3 に示す。

Ni は 6-13% が Li サイト(4 配位サイト)を占有しており、すべて +2 価であった。X=0 においては、Mn は 6 配位サイトにすべて入り、+4 価と +3 価の割合が約 2:1 であった。Ni ドープした試料では、Mn は 4 配位と 6 配位の両方のサイトを占有し、6 配位サイトは +4 価であった。4 配位サイトに関しては、x=0.2 と 0.7 では +4 及び +3 価の両方が存在し、0.5 ではもっぱら +4 価であった。X=0.7 以外の試料では、電気的中性を分析精度の範囲で保っていた。X=0.7 では、酸素欠損量が未知であり、電気的中性が不明であった。

表 3. 分析結果のまとめ

x	化学組成	サイト分布割合(%)	イオン組成
0	Li 0.89	Tet. 0	Mn <sup>3+</sup> 0.63
	Mn 1.98	Oct. 100	Mn <sup>4+</sup> 1.35
0.2	Li 1.20	Tet. 8	Mn <sup>2+</sup> 0.05
	Mn 1.72	Oct. 92	Mn <sup>3+</sup> 0.09
0.5	Ni 0.23	Tet. 13	Ni <sup>2+</sup> 0.23
	Li 1.02	Oct. 87	NA
0.7	Mn 1.52	Tet. 2	Mn <sup>4+</sup> 1.49
	Ni 0.48	Oct. 89	Ni <sup>2+</sup> 0.48
0.7	Li 0.21	Tet. 30	Mn <sup>2+</sup> 0.30
	Mn 1.64	Oct. 70	Mn <sup>3+</sup> 0.19
0.7	Ni 0.70	Tet. 6	Ni <sup>2+</sup> 0.70
		Oct. 94	Mn <sup>4+</sup> 1.15

## 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 2 件)

Yamamoto Y, Kataoka K, Akimoto J, Tatsumi K, Kousaka T, Ohnishi J, Takahashi T, Muto S, Quantitative analysis of cation mixing and local valence states in LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> using concurrent HAREXCS and HARECES measurements, Microscopy, 65 (2016) 253-262.

Ohtsuka M, Muto S, Tatsumi K, Kobayashi Y, Kawata T, Quantitative determination of occupation sites of trace Co substituted for multiple Fe sites in M-type hexagonal ferrite

using statistical beam-rocking TEM-EDXS analysis, Microscopy, 65 (2016) 127-137.

〔学会発表〕(計 3 件)

山本 悠, 幸坂 崇, 秋本 順二, 片岡 邦光, 巽 一蔵, 武藤 俊介, 高角度分解能電子チャンネルリング法による  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  の占有サイト・価数定量解析, 日本顕微鏡学会 第 71 回学術講演会, 2015 年 05 月 13 日 ~ 15 日, 国立京都国際会館

大塚 真弘, 武藤 俊介, 巽 一蔵, 統計的 ALCHEMI 法/動力学計算を用いた磁性材料中の添加元素占有サイト評価, 日本顕微鏡学会 第 71 回学術講演会, 2015 年 05 月 13 日 ~ 15 日, 国立京都国際会館

巽 一蔵, 東後 篤史, 田中 功, ワイドギャップ窒化物の熱伝導度の第一原理計算, 日本セラミックス協会, 2016 年 09 月 09 日, 広島大学

〔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〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

巽 一蔵 (TATSUMI, Kazuyoshi)

名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

研究者番号: 00372532

### (2) 研究分担者

大塚 真弘 (OHTSUKA, Masahiro)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60646529

### (3) 連携研究者

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)

名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

研究者番号: 20209985