



# 先端エネルギー材料理工共創研究センター

Collaborative Research Center on Energy Materials

## NEWS LETTER

Vol3, No1. Apr. 2017



東北大学金属材料研究所

## 《目次》

### 研究者紹介

水口 将輝 准教授: スピンエネルギー材料研究部

### 着任研究者紹介

1. 木口 賢紀 准教授: 光エネルギー材料研究部
2. Kim Sangryun 助教: イオンエネルギー材料研究部

### 非常勤研究者紹介

Ravil Zhdanov 非常勤研究者: 材料プロセス・社会実装研究

### 最近の動向

1. E-IMR第2回ワークショップを開催

### 今後の予定

河野龍興 特任教授: 材料プロセス社会実装研究部 MaSC棟に研究スペースを開設

水口 将輝 准教授：スピネネルギー材料研究部



学位: 平成15年3月 東京大学 博士(工学)

現職: 東北大学 金属材料研究所 准教授

東北大学 スピントロニクス学術連携研究教育センター 兼任

スピネネルギー研究部では、新概念の変換機能を持つエネルギー材料の実現を目指して、スピン流を介したエネルギー変換に関する学理を追求すると同時に、変換効率が高く経済性・耐久性にも優れたエネルギー材料の創成にも取り組み、将来の創エネ・省エネ社会の構築への貢献を目指しています。特に、熱とスピンの相互作用に関する物理を探究する、スピンカロリトロニクスの理論的・実験的研究や、熱流からスピン流を生成して、電力を得るための材料とデバイス開発などに精力的に取り組んでいます。本稿では、その中で我々のグループが中心となって進めている、ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製に関する研究の一端を紹介致します。

エネルギーを創出するための全く新しいエネルギー変換技術に注目が集まっている背景から、我々は、古くから知られる「異常ネルンスト効果(図1に概念図)」と呼ばれる熱磁気効果をナノスケールの磁性体超空間構造に適用することにより、飛躍的に高い熱電変換効率を有する材料の創製を目指しています。具体的には、磁性ナノドットが連続的に配置された構造や、ナノポーラス構造などの磁性体/非磁性体連続構造を作製し、熱勾配を印加することにより電圧信号を取り出します。この際、いくつかの付随する物理現象を上手に重畳させることにより、熱電変換性能を向上させ、実際の素子応用までを視野に入れた材料創製を行う予定です。これにより、現行のゼーベック素子を凌駕する性能や低コスト化を実現することができれば、非常にインパクトのある研究成果になると予想されます。

これまでに、熱勾配により生じるスピン波スピン流とよばれる角運動量の流れが、異常ネルンスト効果を向上させる働きがあることを見いだしました。また、強磁性酸化物薄膜において、異常ネルンスト効果を電界で制御することができることを実証しました。今後は、材料に強く依存する熱電変換効率を正確に見積もることにより、応用化への道筋をつけていきたいと考えております。本研究の一部は、戦略的創造研究推進事業CREST「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」および科学研究費補助金 基盤 (S) (25220910) の助成を受けて行われています。

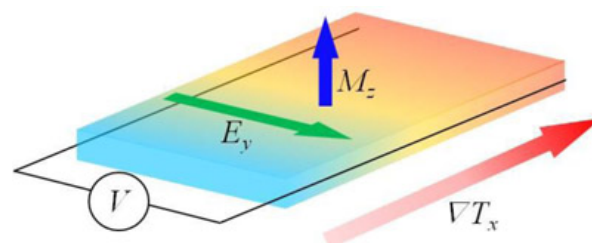


Figure 1. 異常ネルンスト効果の概念図。磁性体に熱勾配を印加すると、熱勾配と磁化に直交する方向に電圧が生じる。

## 連絡先

E-mail: mizuguchi\_at\_imr.tohoku.ac.jp

Tel: 022-215-2377, FAX: 022-215-2378

木口 賢紀 准教授：光エネルギー材料研究部



学位: 平成9年12月 東京工業大学 博士 (工学)

職歴: 平成10年 東京工業大学工学部 助手

平成19年 東北大学 金属材料研究所 不定比化合物材料学研究部門 准教授

平成28年 東北大学金属材料研究所 附属産学官広域連携センター 兼任

光エネルギー材料研究部では、太陽光エネルギーの有効利用による創エネ社会発展への貢献を目指し、低コスト・高効率太陽電池を実現すべく多結晶シリコンの融液成長や薄膜成長に関する新しい学理と結晶成長技術の確立に理工共創で取り組んでいます。私は、これまで酸化物薄膜、半導体、合金などの無機固体材料における界面、析出相、格子欠陥といった局所構造の乱れを最先端の電子顕微鏡法を駆使して解析し、その局所構造や形成メカニズムを原子分解能で調べて参りました。本研究部では、これまでの実績を多結晶シリコンに展開し、融液からの結晶成長過程において発生する界面形成や転位形成に関するメカニズムの解明に従事いたします。特に、局所構造に付随する弾性場や電子状態など電子顕微鏡に関係する複合的な解析手法を駆使して、多結晶シリコンの結晶成長メカニズムに関する学理の構築に貢献できるよう努めて参ります。本稿では、これまでに解析した酸化物薄膜を一例として取り上げ、これまでの研究成果、将来の応用展開を紹介します。

結晶材料中に存在する双晶境界、積層界面、格子欠陥、残留する弾性場などナノスケールでの構造の乱れが機能の発現を抑制するなど問題を引き起こすことから、それらの構造や形成メカニズムを明らかにすることによって、優れた構造や物性を発現するための指導原理の開拓が必要となります。このようなナノ空間における原子配列、組成、結合状態の変化を複合的に解析できる有力な解析手法が電子顕微鏡です。電子顕微鏡の性能を律速する最大の要因は対物レンズの球面収差です。その球面収差を補正する技術がこの10年間で飛躍的に発展し、さらに新たな結像法が考案され、従来の顕微鏡法では分からなかった様々な情報を解析できるようになって来ました。Figure 1に最新の収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)像撮影のイメージを示します。1 Å程度に収束した電子線を薄片結晶上でスキャンします。電子プローブが原子カラム上に位置するとき、入射電子は原子カラムに沿ってチャネリングします。チャネリングした電子は、原子核のポテンシャルにより弾性散乱を受けたり、原子の熱振動によって熱散漫散乱を受けたり様々なメカニズムで結晶により散乱されます。このとき散乱角に応じて散乱波を選択的に結像することにより様々な物理的情報を持ったイメージングが可能です。比較的低角度30-50 mradで散乱された散乱波は干渉性を示し弾性散乱による回折コントラストが支配的、さらに高角散乱された散乱波では干渉性の低下した弾性散乱と熱散漫散乱の寄与が強くなることから原子番号Zのおおよそ2乗に比例したいわゆるZコントラストが支配的になると考えられています。その結果、低角度の散乱波を使って結像した暗視野像(LAADF像と呼びます)では、主に格子欠陥や界面に局在化した弾性場に対応したコントラストが強調されます。一方、高角度の散乱波を選択的に使って結像した暗視野像(HAADF像と呼びます)では、主に原子番号や密度を反映したコントラストが強調されます。従って、異なる角度範囲の散乱波を同時に取り込みすることによって、同一視野から原子番号・密度と弾性場の情報を同時に結像できることになり、像コントラストの正確な解釈が可能になります。さらに、透過波だけを使って結像すればTEMの明視野像に対応する像が得られますが、近年透過波のうち光軸近傍10 mrad程度をカットすることで、エネルギー分野で重要となる水素、リチウム、窒素、酸素など従来の結像法では直視が困難であった軽元素の規則配列を明瞭にイメージできるようになりました(ABF像と呼びます)。

ここで、強誘電体薄膜を例にして解析事例を示します。Figure 2(a)は、代表的な強誘電体ではある $\text{PbTiO}_3$ を $\text{SrTiO}_3$ 単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜断面のLAADF-STEM像と制限視野電子回折図形です。薄膜内部や界面に白い線上のコントラストが見られます。上で述べましたように、これらは局在化した格子歪みに起因した回折コントラストと解釈できます。電子回折図形より、膜中のストライプ状の領域は正方晶 $\text{PbTiO}_3$ の分極軸が $90^\circ$ 回転した分域の境界( $90^\circ$ ドメイン境界)であることが分かり、材料中の歪み状態を簡便に評価することができます。Figure 3は、ABF-STEM法で撮影した薄膜基板界面近傍の $90^\circ$ ドメイン境界の断面構造です。正方晶系の $\text{PbTiO}_3$ ではPb-O間の共有結合性に起因して軸比 $c/a$ が1.06と大きいため、ドメイン境界で原子サイトの整合をとるために相対的に $3.6^\circ$ 格子回転を起こす必要があります。そのため、境界を境にして原子配列が湾曲しています。特に、ドメイン境界が基板界面に近接した領域では $b=1/2[101]$ のバーガースベクトルを持つ2本の部分転位が形成され、ドメイン境界に伴う格子回転と基板界面における格子ミスマッチを緩和していることが分かります。特に、従来のHRTEMでは困難であった転位芯の構造を原子分解能で明確に捉えられており、転位芯の弾性エネルギーの実験的な評価も可能になります。Figure 4は、この様な界面・ $90^\circ$ ドメイン近傍の歪みマップで、順に $[101]$ 方向を基準方向とした場合の垂直歪み( $[101]$ )、垂直歪み( $[101^-]$ )、格子回転、剪断歪みの分布を示しています。歪みマップから、ドメイン端部に存在する2つの部分転位の弾性場はドメインの垂直歪み成分との弾性相互作用を示さず、せん断歪み成分と相互作用することを示していると共に、1対の転位芯の格子回転がくさび形回位双極子として格子整合を補償していることが分かります。以上は、欠陥構造に関する研究紹介になりますが、STEMと電子エネルギー損失分光(EELS)法を組み合わせることでnmスケールの局所電子分光が可能になります。一例として、 $\text{SrTiO}_3$ におけるEELSの解析例を示します。Figure 5(a)は $\text{SrTiO}_3$ 単結晶のEELSを示します。特に50eV未満のLow loss領域はプラズモンピークやバンド間遷移に起因したピークが現れます。(b)は(a)から抽出したエネルギー損失関数でバンド間遷移により励起された価電子の集団励起によるバルクプラズモンピークが3本現れています。(c)はエネルギー損失関数のKramers-Kronig変換により算出した複素誘電関数の虚部 $\epsilon_2$ であり、光学的吸収スペクトルに対応します。この吸収端の位置からバンドギャップがおおよそ3.2eVであることや各種のバンド間遷移エネルギーを求めることができます。また、(a)の高エネルギー損失領域にはチタンや酸素の吸収スペクトルが現れており、その微細構造の解析から結晶場、歪み状態、価数、共有結合性(軌道の混成状態)の変化など局所的な結合状態の変化を明らかにできます。

以上ご紹介しましたように、最新の分析電子顕微鏡ではナノスケールの極微小領域から界面や格子欠陥界面や格子欠陥が電気・光学物性に及ぼす物理的・化学的な情報を実際に明らかにすることが可能になってきました。これらの解析を行うためには、高度な試料薄片化技術が要求されます。私たちは、試料の前処理から観察、解析に至るまでの様々な実績があります。これらを多結晶シリコンの結晶成長や欠陥構造の解析に展開することによって、多結晶シリコン太陽電池の高効率化へ貢献できるよう努めてまいります。本稿で紹介しました分析内容や測定法にご興味ございましたら是非ご相談下さいましたら幸いです。

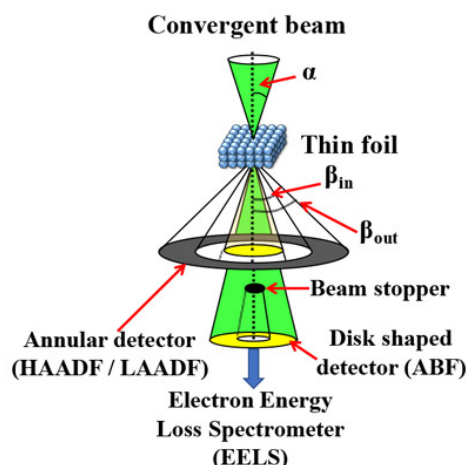


Figure 1. HAADF/LAADF/ABF-STEM法の概略図

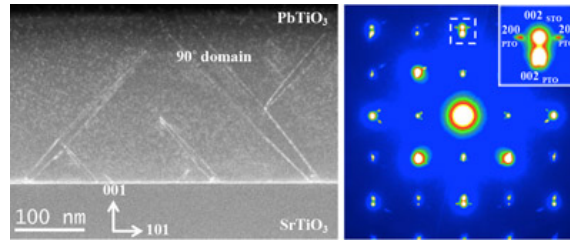


Figure 2. PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>薄膜断面のLAADF-STEM像と制限視野電子回折図形

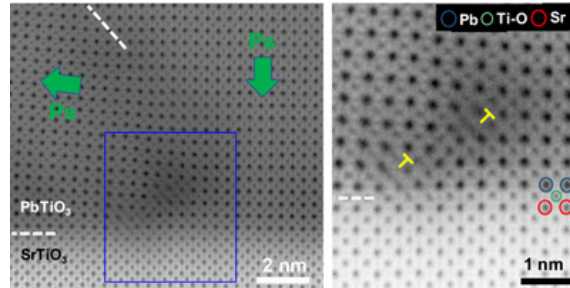


Figure 3. PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>薄膜界面近傍のABF-STEM像

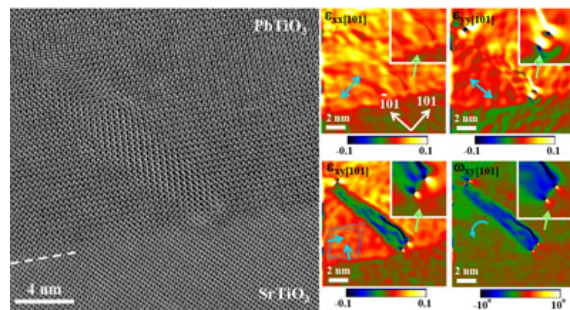


Figure 4. PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>薄膜断面の収差補正TEM像と歪みマップ： $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_{xy}$ ,  $\omega_{xy}$ はそれぞれ[101][101-]方向の垂直歪み成分、剪断歪み成分、剛体回転成分に対応

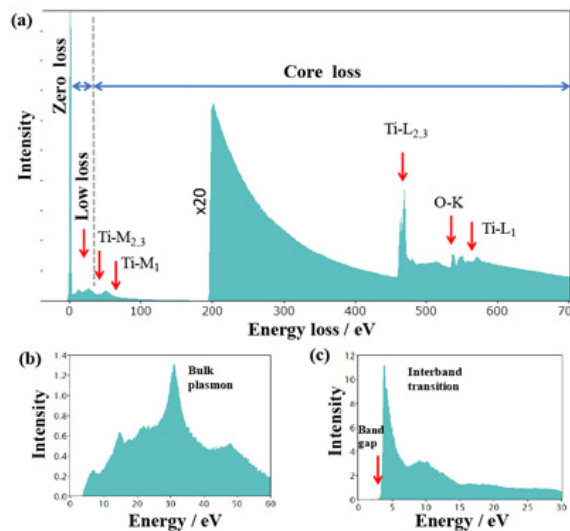


Figure 5.(a) SrTiO<sub>3</sub>の電子エネルギー損失分光スペクトルおよび(a)から抽出した(b)エネルギー損失関数,(c)誘電関数（虚部）

Kim Sangryun 助教：イオンエネルギー材料研究部



1. E-IMRでの研究目的：イオンエネルギー研究部門における研究では、水素化合物を中心とした新規イオン伝導性固体電解質材料の開発を基本として、作製した固体電解質材料と電極材料間の界面制御による革新的エネルギーデバイスの創成を目標としています。

2. 研究内容：携帯電話やノートパソコンの電源として身近な存在となったりリチウム二次電池が、ハイブリット自動車や電気自動車などの移動体の電源として、さらには電力の系統連系に使用される電力貯蔵用の大型電池などへ応用されようとしています。同時に、蓄電池の容量に対する問題は多く、一層の高エネルギー密度化が望まれます。しかし、蓄電池がさらなる高エネルギー密度化を達成すると、安全性や信頼性への課題が今まで以上に重要となり、現在のリチウム電池に用いられている可燃性有機物溶媒の電解液とは異なる材料系の電池が必要になります。このような蓄電池の将来像の実現のために、電池そのものを完全に固体化する全固体型電池の開発がターゲットとなってきました。中でも、高エネルギー密度化を達成し得るのは、最も高い起電力が得られるリチウム電池であり、その全固体化を実現するための課題は、高速イオン伝導性固体電解質と、高安全・高拡散性界面を創成することです。

固体電解質に関する研究では、錯体水素化物イオン伝導体の新しい構造・物性の創出に取り組んでいます。錯体水素化物は、金属と水素が籠状に結合した錯アニオンとリチウムなどのカチオン間のイオン結合によって形成されます。特にホウ素と水素が籠状に結合した錯アニオンを持つクラスター型錯体水素化物は、錯アニオンの高速回転による伝導パスの形成という独特な伝導機構を示すため、新規伝導物性に基づくイオン伝導性材料を生み出すポテンシャルを備えています。クラスター型錯体水素化物のイオン伝導特性を調べた結果、温度上昇に従い構造相転移が進行すると共にリチウムイオン伝導率が急増し50 °C以上では $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 級(実用化されている液体電解質と同等以上の値)の超イオン伝導率を示すことが明らかになりました。今後、クラスター型錯体水素化物の更なる特性向上を目指して、構造相転移・伝導率上昇機構を解明することで高速イオン伝導相を室温で達成する研究に展開していきます。また、特殊なイオン伝導機構を基に、錯体水素化物イオン伝導体の設計指針を確立していく予定です。

電極と固体電解質間の界面に関する研究では、界面現象の理解と新規界面物性の創出に並行して取り組んでいます。これまでの研究から、電極と固体電解質のポテンシャルの差により界面の欠陥構造が変化することが明らかとなり、欠陥構造を制御することで界面の安定性と拡散性が飛躍的に向上することを見出しました。今後は空間電荷層を人工的に制御し理想的な固固界面を構築する研究へと展開していく予定であり、これにより既存の固固界面の特性改善だけでなく、新しい動作原理に基づく全固体電池の実現が可能になると期待されます。

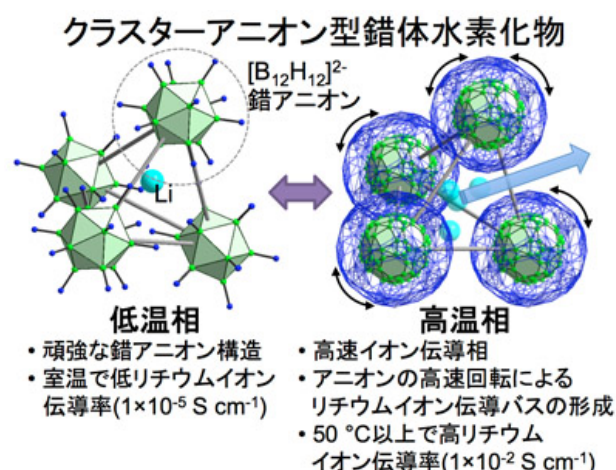


Figure 1. クラスターアニオン型錯体水素化物の構造相転移とイオン伝導率変化

**連絡先**

E-mail: sangryun@imr.tohoku.ac.jp  
Tel: 022-215-2094, FAX: 022-215-2091

Ravil Zhdanov非常勤研究者：材料プロセス・社会実装研究部  
(2017年1月16日-2017年3月17日)



Education: 2014 Ph.D., Phys. Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

Experience: 2010 Research Associate, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

2015 Junior Researcher, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

Energy conversion based on the thermoelectric Seebeck effect is very promising power generation method that can convert directly the residual heat resulting from industrial processes into electrical power. This method can be applied in many processes. E.g. more than half of the produced energy now is lost as a waste of heat and harvesting this heat can significantly increase efficiency of the power generation systems; additionally thermoelectric materials can be used in radioisotope thermoelectric power generation, or in the solid-state Peltier refrigerators. The main aim of my stay in E-IMR was calculations of the thermoelectric properties and propose the effective way to increase the thermoelectric performance based on the calculated data. We applied first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) with using the projector augmented wave (PAW) method with Perdue–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional. The CaMgSi based materials have been chosen. CaMgSi is intermetallic compound (see Fig. 1) that consist of nontoxic, inexpensive and lightweight elements, and is a novel silicate thermoelectric material. Recently, it has been shown experimentally that CaMgSi can be considered as candidate with potentially high thermoelectric performance (figure of merit). Therefore it should possess high Seebeck coefficient, high electrical, and low thermal conductivity. It is possible to change electronic properties by doping the crystal structure and due to dependence of thermoelectric parameters on electronic properties increase thermoelectric performance of the CaMgSi compound. The one way is adding one additional electron or hole on Mg or Ca positions by replacing corresponding atoms by neighbors in the periodic table. Such replacement changed electron distribution and affected on Seebeck coefficient. We found that for both positions (Mg and Ca) the introduction of hole increases Seebeck coefficient and therefore increase the figure of merit. In contrast with holes introduction, additional electron in the crystal reduces the thermoelectric performance. This is research work just started recently and we are planning to continue this project and try more complex doping scheme and utilize layered structure of CaMgSi compounds.

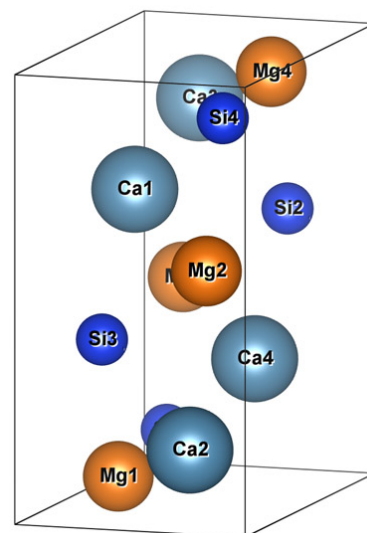


Figure1.CaMgSi unit cell

## Contact information

E-mail: rav@niic.nsc.ru

Tel: +7(383)316-5346



### E-IMR第2回ワークショップを開催いたしました

平成28年12月8日（木）東北大学金属材料研究所講堂（2号館1階）において、低炭素社会基盤材料融合研究センターならびに先端エネルギー材料理工共創研究センターワークショップをそれぞれ開催いたしました。E-IMR第2回ワークショップでは「基調講演」として文部科学省研究開発局環境エネルギー課長 藤吉尚之様ならびに新日鐵住金株式会社 鉄鋼研究所 上席主幹研究員 大村朋彦様からご講演をいただきました。E-IMRの各エネルギー研究部からは、平成28年度の取組について報告を行いました。質疑応答も活発に行われ、大変有意義な意見交換の場となりました。



## 今後の予定

**河野龍興 特任教授：材料プロセス社会実装研究部 MaSC棟に研究スペースをオープンします。**

平成29年5月8日（月）河野龍興 特任教授がMaSC棟に研究スペースをオープンします。ニュースレター次回発行10月号にてMaSC棟での研究内容、実験装置等について紹介します。

E-IMR News Letter, vol.3, no.1

発行：平成29年 4月

東北大学金属材料研究所

先端エネルギー材料理工共創研究センター事務局

E-Mail：[e-imr@imr.tohoku.ac.jp](mailto:e-imr@imr.tohoku.ac.jp)

TEL: 022-215-2072