

テクニカルレポート

フラックス合成された $(Ca,Sr)_3Co_4O_9$ 薄板状層状単結晶の断面 TEM 試料の作製と観察

湯蓋邦夫*, 伊藤 俊

東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Preparation and Observation for Cross-Section TEM Specimen of Thin Plate Layered Single Crystals Synthesized by the Flux Growth Method

Kunio YUBUTA*, Shun ITO

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received June 13, 2008; E-mail: yubuta@imr.tohoku.ac.jp

In order to elucidate the crystallographic features of partly Sr-substituted $Ca_3Co_4O_9$ (Co121) single crystal, the electron diffraction measurements and high-resolution transmission electron microscopy were employed. In this article, we describe how to prepare cross-section TEM specimen and the observation. It is expected that the preparation technique in this report will be applied to other layered crystals.

Key Words: $(Ca,Sr)_3Co_4O_9$ Single Crystal, Cross-Section Observation, Transmission Electron Microscopy

1. はじめに

1997年のTerasakiらによる Na_xCoO_2 の高い熱電変換特性の発見[1]を端にして、高温領域(1000 K程度)での熱電変換材料の有望な候補として酸化物材料の研究・開発が精力的に行われている。その中で、「 $Ca_3Co_4O_9$ (Co121)相」と呼ばれていたCo系層状酸化物が注目されるようになってきた[2-4]。Co121相は、高温・空気中でも非常に高いp型の熱電特性を示す化合物である。現在、さらなる熱電特性の向上を目指して、CaサイトへのNa, Sr, Biの置換[5-9]、単結晶化[10,11]が試みられている。

Miyazakiらによる粉末X線・中性子回折構造解析[12,13]から、Co121相がミスフィット系層状複合結晶であることが明らかになった。結晶構造のモデル図をFig.1に示す。この結晶は、 a, c 軸、 β 角を共通とし、 b 軸方向の周期に非整合関係にある2つの単斜晶系構造ユニット(CdI₂型 CoO_2 層と岩塩(rock-salt: RS)型 Ca_2CoO_3 層)から構成される所謂「複合結晶」であることから、結晶学的には「4次元結晶」として記述出来る。(その詳細については、Miyazakiによる解説[14]を参照されたい。本稿では結晶方位を表記する際は、「3次元結晶」として取り扱う。)

最近、Huangらは、フラックス合成法によって、10 mmを越えるCo121系化合物の単結晶合成に成功した[15]。その一連の研究の中で、Caイオン(Ca^{2+} (VI) = 0.100 nm)位置をイオン半径の大きなSrイオン(Sr^{2+} (VI) = 0.116 nm)で10 at.%置換したCo121型単結晶(以下、Sr-Co121と称す)が得られた(Fig.2)。このSr-Co121単結晶の特徴として、薄板状で非常にアスペクト比が大きいという点が挙げられる。Fig.2に見えている面は c 面である。この結晶外形は、 c 軸入射からの観察は容易であるが、積層構造を明らかにするため c 軸と平行な結晶面の試料作製には困難が伴うことを意味する。

ミスフィット層状酸化物熱電変換材料の輸送特性を論じる場合、 c 面内の原子配列はもちろんのこと、 c 軸方向の積層構造が非常に重要なキー・ファクターとなる。特に、最近の酸化物熱電変換材料の開発指針となっている「ナノ・ブロック・インテグレーション」概念[16]では、ナノスケールの複数の構造ユニットからなる化合物において、各構造ユニットがそれぞれ役割を果たす(「機能性ブロック」を構成する)ことで、高い熱電変換特性を実現することを目指している。そのため、構造ユニット同士の積層関係に関する知見を得ることは、今後の材料探索に対しても非常に重要である。つまり、非整合ミスフィット関係が現れる $b-c$ 面が観察出来る a 軸入射から

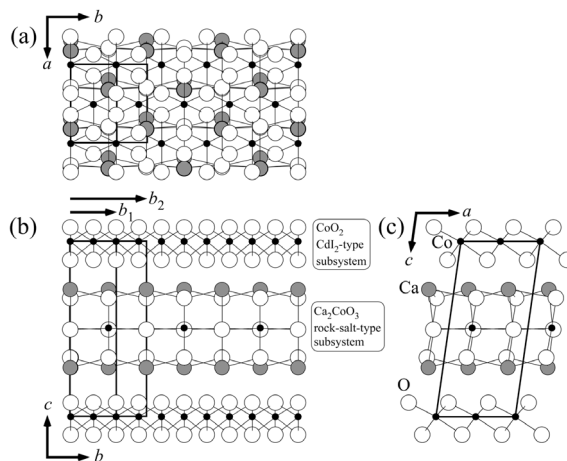


Fig.1 Crystal structure of $[Ca_2CoO_3]_{0.620}CoO_2$, viewed from the (a) c -, (b) a - and (c) b -axes.

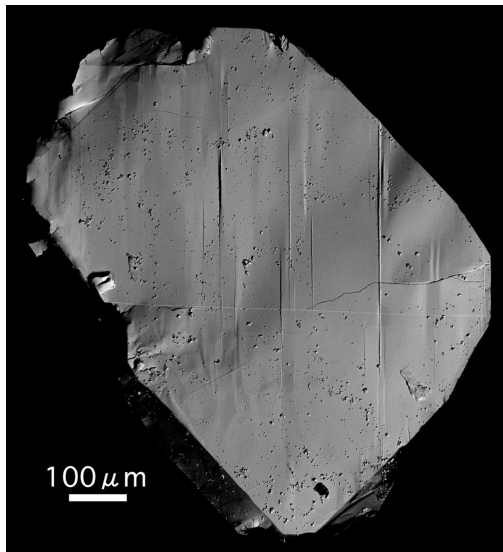


Fig.2 A scanning electron micrograph of Sr-Co121 single crystal, taken with backscattered electrons.

の電子回折パターンと高分解能電顕像の観察が不可欠となった訳であるが、外形の著しい異方性のため、粉碎法や単純なイオンミリング法だけでは、合成された単結晶では目的の結晶方位を得ることが出来ない(a - b 面の観察のみが可能)。その結果、厚さ数 μm の薄板状層状単結晶から、目的の結晶方位から観察出来るように断面 TEM 試料を作製しなければならなかった。本稿では、その断面 TEM 観察用試料作製を中心に、その観察結果についても報告する。

2. 断面 TEM 試料作製方法

単結晶基板上に PLD(pulsed laser deposition)法などで成長させた膜厚が均一で平坦な表面をもつ単結晶試料であれば、膜面内の結晶方位の決定や断面 TEM 観察試料のための薄片化も比較的に行い易いが、今回観察したような薄板状の不定形で厚さもそれほど均一でない試料の場合、研磨・薄片化時の試料の脱落が大きな問題となる。また、3次元的に十分なサイズの単結晶も得られにくいことが、この化合物の試料作製・観察を困難にさせている。

ここで断面 TEM 試料作製について簡単に触れる。一般的な試料作製の手順を Fig.3 に示す。この試料作製法で問題となる点として、1) 観察したい箇所の薄片化が難しいこと、2) 異種材料界面での研磨速度の違いにより観察試料が欠落すること、3) 試料作製が容易な方向と観察したい方向が異なること、などが挙げられる。先程述べたように本研究の Sr-Co121 の試料作製では、特に 3) の点が大きな障壁となっている。

以上のような点をクリアするため、最近 FIB(Focused Ion Beam)法による TEM 試料作製方法が盛んになってきている。FIB 法では、イオンビームを試料表面上に収束させてスパッタリングを行なうため、特定領域を薄片化させることが可能である一方イオンビーム照射によるダメージが Ar イオンミリング法と比べると大きい。本稿の試料のような場合、結晶方位さえ決定出来れば、FIB 法を使えば非常に迅速に断面 TEM 試料の作製が可能であるが、Ga イオンによる試料ダメージが少なからず問題となる。特に、Sr-Co121 は酸化物ということもあり、本研究ではイオンミリング中の照射ダメージ

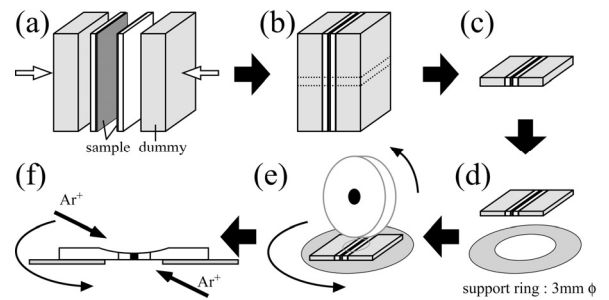


Fig.3 Schematic diagram of a procedure for preparing cross-section TEM specimen by the conventional ion milling method. (a) two of small samples were glued together with both layer side face to face epoxy resin with Si plates as dummies, (b) then cut into 100 μm in thickness. (c) the glued piece was lapped to 20 μm in thickness and (d) glued to the support ring. Subsequently, the piece was (e) dimpled and (f) ion-milled by Ar^+ .

のより少ない Ar イオンによるイオンミリングでの薄片化を選択した。

2つの構造ユニット同士の非整合ミスフィット関係が見えている方位からの観察が必要不可欠であったため、決まった結晶方位を維持しながらの試料作製が必要であった。透過電子顕微鏡観察での c 軸入射の電子回折パターンと明視野像の比較 (Fig.4) から、Sr-Co121 試料では、“外形”と表面に走っている“筋”を手がかりに、結晶方位が特定出来ることが明らかになった。結晶構造を強く反映した外形をもつ結晶はもろいこと、はっきりした外形を持たない結晶でも X 線回折などから結晶方位を決定し、樹脂に埋め込み TEM 観察試料を作製することが可能である。

TEM 観察用試料に用いたフックス法で合成された単結

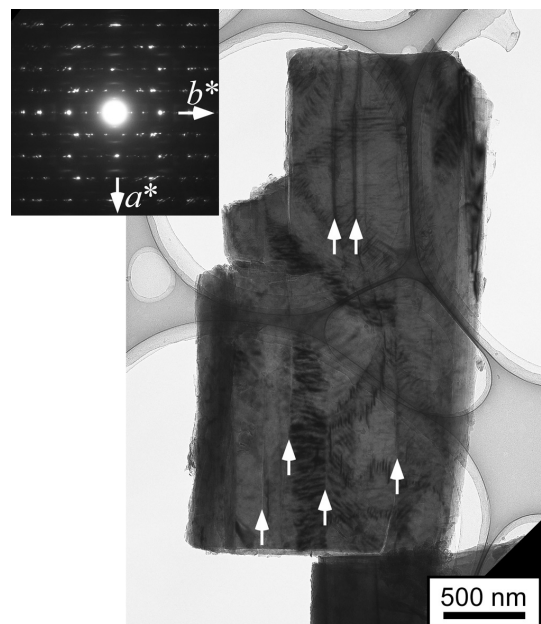


Fig.4 A bright-field image and the corresponding electron diffraction pattern, taken with the incident electron beam parallel to the c -axis. Arrows indicate diffuse line, which are running parallel to the a -axis.

晶試料(合成の詳細については、参考文献[17]を参照のこと。)のサイズは、およそ $80 \times 200 \mu\text{m}$ 、厚さ $2 \mu\text{m}$ であった。今回の断面 TEM 試料作製では、通常行われているシリコン基板をダミーとする両側からの張り合わせを行っていない。単結晶試料は、シリコン基板上(ダミーとして使用)に置き、その上から樹脂(Gatan 社製 G2)でカバーガラスを接着させた(Fig.5(a))。このカバーガラスは、試料上部から照射される Ar イオンからの照射ダメージを低減させる目的で接着した。両側をシリコン基板で挟み込まず、一方の面にはカバーガラスを貼り付けた利点としては、樹脂固化中にたとえ結晶が回転したとしても、カバーガラス越しに結晶の向きを確認出来るので、その後の機械研磨の際に、角度の修正が十分可能なことと機械研磨中の単結晶試料の厚さなどの状態を目視出来ることが挙げられる。

イオンミリングで最終研磨を行う前に、機械研磨で長さ約 2.5 mm 、高さ約 1 mm 、厚さ $100 \mu\text{m}$ の短冊状の形状(Fig.5(b))に仕上げる。Ar イオンミリングは、日本電子社製「イオンスライサ EM-09100IS(装置についての詳細な説明は、次の web site を参照されたい。http://www.jeol.co.jp/products/product/em-09100is/index.htm)」を用いて行った。この装置では、高倍率 CCD カメラで試料の研磨状況が観察出来るので、今回の試料のように比較的サイズの小さな試料の研磨において、どの段階で研磨を終了するかを判断を容易に行うことが可能である(Fig.6) [18]。研磨条件は、研磨初期段階では、加速電圧 5 kV 、ビーム振り角 0.3° 、研磨中期段階では、加速電圧 4 kV 、ビーム振り角 4° 、最終仕上げは、加速電圧 2 kV 、ビーム振り角 4.5° に設定した。Fig.7 に、本研究で最重要ターゲットとした a 軸入射の断面 TEM 試料の明視野像を示す。仕上げ研磨終了後は、観察試料のシリコン基板や樹脂からの剥離もほとんどなく、良好な試料状態となっている。 b 軸と $a+b$ 軸入射の断面 TEM 試料については、Fig.3 に示した従来の手順で作製した。

3. 断面 TEM 観察

c 軸を含む 3 方向からの電子回折パターンを Fig.8((a) a 軸, (b) b 軸, (c) $a+b$ 軸入射)に示す。 a 軸入射の回折パターンには、白い四角で囲んでいるようにサテライト反射が出ている。

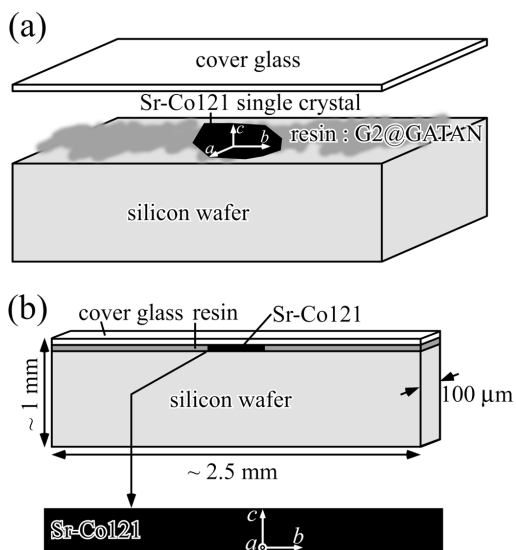


Fig.5 Procedures of the specimen preparation before "ion-slicer" ion-milling method.

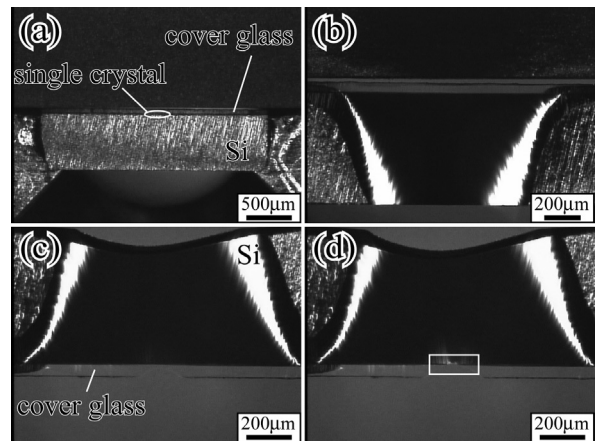


Fig.6 CCD images from ion-milling apparatus. (a) start, (b,c) in process and (d) finish. A rectangle in (d) indicates the area of TEM observation.

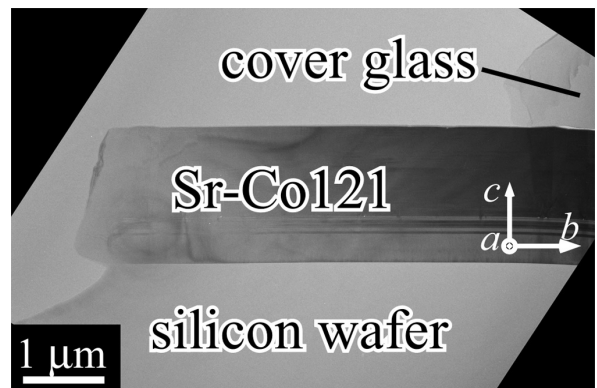


Fig.7 A TEM image of as-prepared TEM specimen by "ion-slicer" ion-milling method.

これは、 c 軸入射[18]の特徴と一致している。このサテライト反射は、2 種類の構造ユニットの b 軸方向への非整合性に起因しており、実空間でおおよそ 0.7 nm 周期に相当する。

c 軸を含む主要な 3 方向からの高分解能電子顕微鏡像を Fig.9((a) a 軸, (b) b 軸, (c) $a+b$ 軸入射)に示す。いずれの高分解能像も、 c 軸方向に積層した層状構造の特徴を示している。 a 軸入射の高分解能像(Fig.9(a))にも、電子回折パターンで見られた b 軸方向に 0.7 nm 周期に相当するコントラストが見える。Fig.9(c)の挿入図を見ると、岩塩型層内の原子配列が乱れている。これは、イオン半径の小さな Ca イオンを大きな Sr イオンが置換することによって、原子配列の揺らぎが起こっているためだと考えられる。

電子回折と高分解能像の詳細な解析から、 0.7 nm 周期コントラストは、 b 軸方向に岩塩型 $(\text{Ca,Sr})_2\text{CoO}_3$ 層 3 周期分と CdI_2 型 CoO_2 層 5 周期分からなる「3/5-type 構造ユニット」の半周期分に相当することが明らかになった。(3/5-type 構造ユニットは、実際には b 軸方向に約 1.4 nm 周期をもつ。 a 軸方向から投影された原子配列は消滅則を持つことから、 a 軸入射の電子回折・高分解能像には、 1.4 nm の半分 0.7 nm 周期が現れている。 c 軸入射には、 1.4 nm 周期が確認出来る [17].) さらに、 c 軸方向に平行にコントラストの不連続な箇

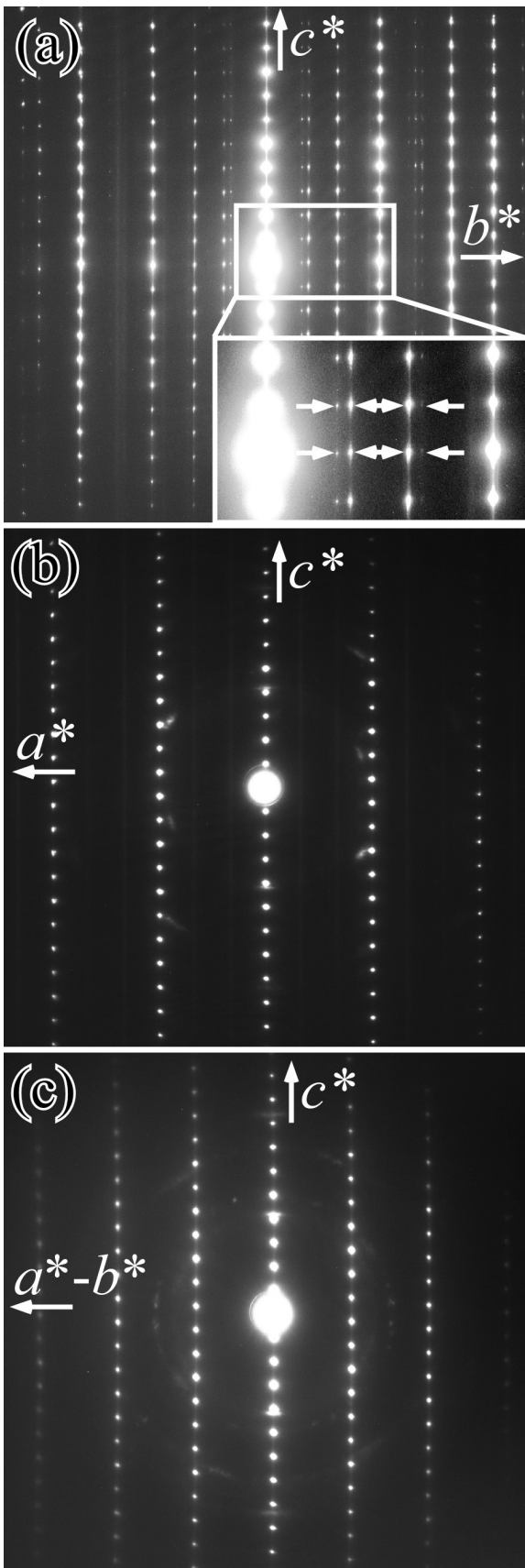


Fig.8 Electron diffraction patterns of Sr-Co121 single crystal, taken with the incident electron beam parallel to the (a) a -, (b) b - and (c) $a+b$ -axes, respectively. Arrows in a white rectangle indicate satellite reflections.

所も見いだされた。不連続なコントラストのある位置では、一種の位相シフトが起こっていると考えられる。この位相シフトは、 c 軸入射高分解能像でも観察されている。つまり、不連続コントラストは、3/5-type 構造ユニット間に導入された discommensurate 境界だと結論付けられる。

以上の結果から、Sr-Co121 相は「3/5-type 構造ユニット」を構造単位とする discommensurate 結晶であることが明らかに

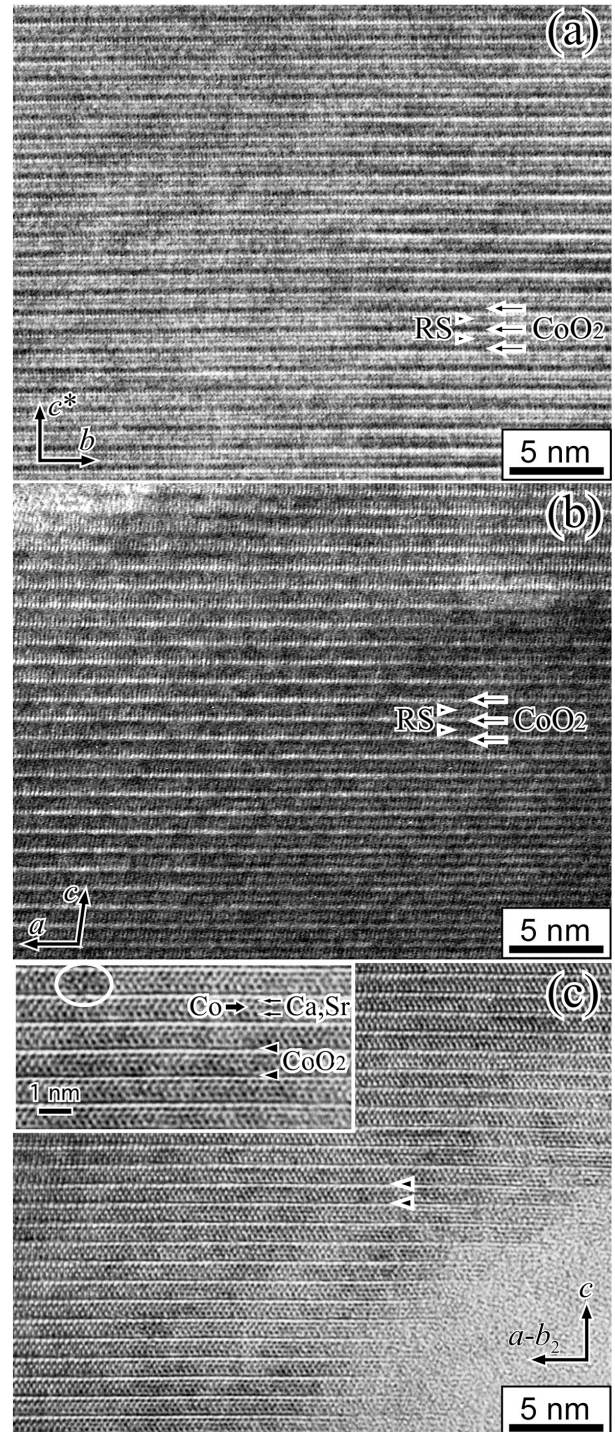


Fig.9 Electron diffraction patterns of Sr-Co121 single crystal, taken with the incident electron beam parallel to the (a) a -, (b) b - and (c) $a+b$ -axes, respectively. Arrows in a white rectangle indicate satellite reflections.

なった。Caイオン位置をSrイオンで10 at.%置換することで、顕著な構造変化を起こしたことが分かった。

4. 最後に

本稿では、不定形な外形をもつSr置換Co121単結晶の断面TEM試料作製と観察結果を述べた。本レポートで報告したTEM観察試料作製技術は、他の層状結晶にも十分適用可能だと考えられる。断面TEM観察からは、酸化物薄膜のみならず金属系材料のマトリックスと表面層の構造解析など、非常に重要な知見が得られる。TEM観察でキャラクターゼーションする場合、一方向からの観察だけではなく多方向からの観察結果から解析することが非常に重要である。平面TEM観察に比べて、断面TEM観察は、TEM試料作製において数段の困難はあるが、その困難に応える豊富な情報が得られるはずである。

謝辞

JST-CREST 黄向陽博士および東北大工学研究科 梶谷剛教授には、Sr置換Co121単結晶試料を提供して頂き、さらに非常に有意義なディスカッションをして頂いた。記して謝意を表す。

References

- 1) I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, R12685.
- 2) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1659.
- 3) A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 166.
- 4) Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, Y. Ono, Y. Koike, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, L531.
- 5) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, H. Yamada, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2424.
- 6) G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara, Y. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3760.
- 7) Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. S. Seo, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1094.
- 8) L. B. Wang, A. Maignan, D. Pelloquin, S. Hébert, B. Raveau, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 124.
- 9) Y. Miyazaki, T. Miura, Y. Ono, T. Kajitani, *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **2003**, 50, 475.
- 10) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, L1127.
- 11) M. Shikano, R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1851.
- 12) Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii, T. Kajitani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 491.
- 13) Y. Miyazaki, Y. Suzuki, M. Onoda, Y. Ishii, Y. Morii, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 6252.
- 14) Y. Miyazaki, *J. Cryst. Soc. Jpn. (Nihon-kessyuu-gakkai-shi)*, **2004**, 46, 21 [in Japanese].
- 15) X. Y. Huang, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, To be submitted.
- 16) K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani, M. Ohtani, R. Funahashi, "Thermoelectrics Handbook Macro to Nano", ed. by D. M. Rowe, CRC press, Taylor and Francis, N. Y. **2006**, 35-1.
- 17) K. Yubuta, X. Y. Huang, Y. Miyazaki, T. Kajitani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, 77, 064604.
- 18) K. Ogura, *Preprints of 21st Meeting on Analytical Electron-Microscopy*, **2005**, 73 [in Japanese].