

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288115

研究課題名(和文) 強誘電体/固体電解質界面の局所イオン伝導率の計測

研究課題名(英文) Measurements of local ionic conductivities around ferroelectric/solid electrolyte interface

研究代表者

入山 恭寿 (IRIYAMA, Yasutoshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30335195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体電解質のイオン伝導率が誘電率と相関する点に着目し、振幅変調型AFM (AM-AFM)を用いて、ガラス電解質の局所比誘電率を計測する手法を確立した。ガラス電解質の一つであるリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) を導電性基板上に成膜し、AM-AFM測定を用いてその比誘電率を計測した結果、およそ20の値が得られた。これは文献値(16-20)とほぼ一致する値である。この知見を用いて、BaTiO₃-LiPONの界面近傍の比誘電率の分布を調べた結果、界面近傍にバルクとは異なる比誘電率をもつ領域が存在する可能性を見いだした。

研究成果の概要(英文)：Complex dielectric constant of ionic conductive materials have concerned with the ionic conductivities. We developed a measurement system to estimate local dielectric constant of glass electrolyte by using amplitude modulation type atomic force microscopy (AM-AFM). Thin films of lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte (LiPON) were prepared on highly oriented pyro graphite substrate and measure the dielectric constant. The measured value, ca. 20, was in good agreement with the reported value (16-20), indicating that our measurement system works well. Then, we evaluated the voltage dependency of dielectric constant around the BaTiO₃-LiPON interface. The AM-AFM observations suggested a formation of a region around the interface, where higher dielectric constant was observed against the value measured in the bulk.

研究分野：電気化学

キーワード：二次電池 界面 原子間力顕微鏡 全固体電池

1. 研究開始当初の背景

高エネルギー密度を有する次世代二次電池の候補として、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。この電池の課題の一つは、電極/固体電解質界面の抵抗を低減することである。申請者らは5V級正極活物質であるLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄とガラス電解質(リン酸リチウムオキシナイトライド:LiPON)の界面に強誘電体であるBaTiO₃粒子を分散すると、界面抵抗が数桁低減する現象を始めて見いだした。しかし、この要因を実験的に明らかにできていなかった。

2. 研究の目的

BaTiO₃を分散することで界面抵抗が低減することから、強誘電体/固体電解質界面ではバルクとは異なる特異なLi⁺伝導が発現している可能性がある。本研究はこの現象の解明に着目し、特に強誘電体/固体電解質界面近傍での局所イオン伝導率を原子間力顕微鏡を用いて計測することを目的とした。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡(AFM:日立ハイテクノロジーズ社製)を窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内部に接地した。探針には、Au被覆したSi製のAFM探針を用いた。探針表面に成膜したAuの膜厚は約100nmに制御し、高周波マグネトロンスパッタリング(RFスパッタ)法を用いて成膜した。

Au被覆された導電性AFM探針と試料間に所定の電位差(0.0-3.0V)を設け、探針を振幅変調(AM)モードで振動させながら試料表面に接近させ、振幅と位相の変化を測定した。このとき、探針は約130kHzの周波数(共振周波数)で振動させた。測定結果を解析プログラム(Fortran)に入力し、下記の式より相互作用力を計算した[A. J. Katan et al., Nanotechnology, 20, 165703 (2009).]。

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \cdot \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_d \omega_0^2 \cos(\omega_d t) + \frac{F(z)}{m^*}$$

(ω_0, ω_d : 共振, 駆動角周波数, Q : 共振のQ値, A_d : 駆動振幅, m^* : 有効質量, $F(z)$: 探針先端に働く外力)

本研究では上式の $F(z)$ にファンデルワールス(vdW)力と静電引力を考慮した。また、探針・試料間の静電引力は次式を用いて評価した。

(U, C, ϵ, S : 探針・試料間の静電ポテンシャル, 静電容量, 比誘電率, 有効断面積, e : 電気素量, $\Delta\phi$: 試料と探針の仕事関数の差, ϵ_0 : 真空の誘電率)

探針と試料間の電位差を正確に測定できているか確認するための標準試料にはAuを

RFスパッタ法で成膜した石英基板または高配向熱分解黒鉛(HOPG)基板を用いた。また、Pt被覆された石英基板上に静電噴霧法を

$$F_E = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(\frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{2z^2} \left(\frac{\Delta\phi}{e} \right)^2$$

用いて50-500nm径のBaTiO₃粒子を分散させ、その上からLiPONを成膜した試料をLi⁺伝導率におよぼす強誘電性の効果を調べるための試料とした。LiPONの成膜にはRFスパッタ法を用い、膜厚は30nmに制御した。

4. 研究成果

1) 局所誘電率の検出原理

AFM探針は直径が数十nm程度であり、これを固体電解質に直接接触させてインピーダンスを測ろうとすると全抵抗値が10⁹Ωまで大きくなる。この場合、一般的な交流インピーダンス測定でイオン伝導率を計測できる周波数域が極めて制限される[R. O'Hayre et al., J. Appl. Phys., 95, 8382 (2004).]。そこで、誘電率の情報を用いて局所イオン伝導率を見積もる手法を検討した。

一般にガラス材料の導電率(σ)と誘電率(ϵ)の間には、次式で表される相関がある。

$$\epsilon_c = \epsilon - j\sigma/\omega$$

ここで、 ϵ_c は複素誘電率、 ϵ は複素誘電率の実数成分、 j は虚数単位、 σ は導電率、 ω は角周波数を表す。上式より、複素誘電率は導電率が上昇すると増加することがわかる。複素誘電率は、導電性の探針を用いて試料表面をトレースしてその信号を解析するAMモードを用いることで計測できると考えられる。AM-AFMでは共振周波数で探針を強制的に振動させながら、探針の振幅と位相の変化を検出する。探針先端に作用する外力が変化すれば振幅と位相に変化が生じ、その解析から複素誘電率を計測することが可能となる。即ち、探針は10²kHz程度の周波数で試料表面の直上を上下に振動する。そのため、AM-AFMの測定で出力される振幅と位相は、探針先端が振動中に往復する範囲で感知する全ての相互作用力の積分平均値となる。そのため探針の運動方程式(質点の強制振動)から測定値を微分要素に分解して解析すれば、相互作用力プロファイルを求めることができ、表面電位及び試料の誘電率の定量化が可能となる(図1)。

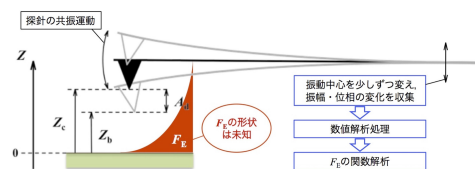


図1. 試料表面近傍で振動するAFM探針の模式図。

2)基礎物性評価

まず, Au と HOPG の二種類の導電性基板を使用し, 探針・試料間の電位差を制御しながらフォース・カーブ [探針を試料に接近させながら測定される振幅と位相のそれぞれの曲線 (図 2, 3)] を測定した. 測定したフォース・カーブの値を自作した計算プログラムに入力し, 各 z 点における探針試料間の相互作用力 ($F(z)$) を求めた (図 4).

探針と試料間に電圧が印加された状態であれば, 得られる相互作用力プロファイルは, 近距離力である vdW 力と遠距離力である静電引力の和になる. 静電引力を距離で積分すると静電ポテンシャル($U(z)$)となる(図 5). 静電ポテンシャルは探針・試料間の電位差 ΔE に比例し, 探針・試料間距離の逆数に比例する. したがって, 静電ポテンシャルプロファイルを距離の逆数に対しプロットすることで直線状に現れる領域を静電引力が反映された領域としてみなすことができる (図 6, 7, 8). 静電引力の寄与を示す直線領域の傾き ($\partial U(z)/\partial(1/z)$) は, 理論的に ΔE の二乗に比例すると予想され, 実験的にもそのことを確認することができた. この実験的に得られた $\partial U(z)/\partial(1/z)$ vs. ΔE^2 のグラフを探針・試料間

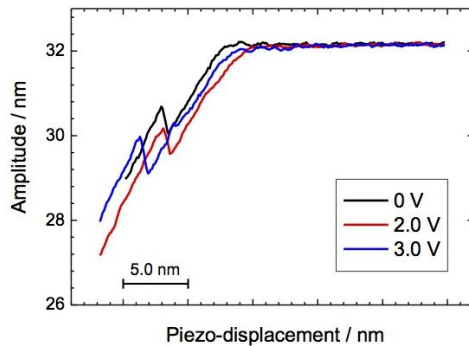


図 2 . 試料表面近傍で振動する探針の振動中心の位置変化にともなう振幅の変化 .

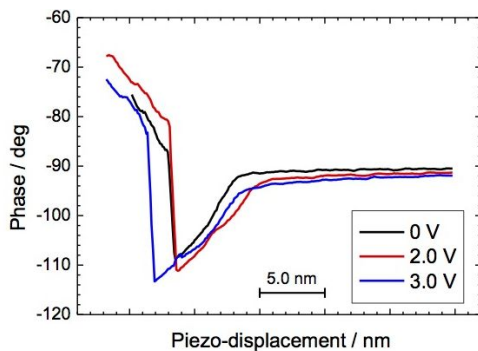


図 3 . 試料表面近傍で振動する探針の振動中心の位置変化にともなう位相の変化 .

電位差を見積もるための検量線として用いた .

薄膜試料に対し, 探針・試料間に 0 V から 5.0 V の範囲で電圧を印加しながら LiPON の表面電位を測定した. その結果, 計算上理想的な表面電位を計測できていることがわかった. 薄膜試料の LiPON の誘電率としておよそ 20 が見積もられ, LiPON の誘電率の文献値である 16-20 に近い値を示した. 即ち本研

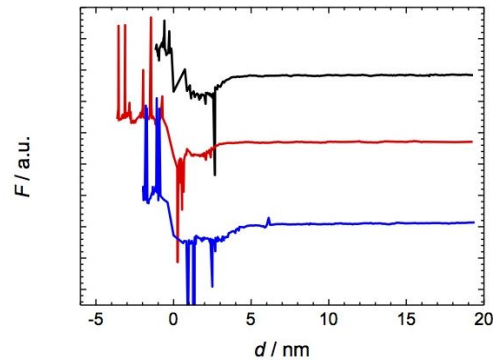


図 4 . 図 2, 3 をもとに解析した探針・試料間距離 (d) の変化にともなう相互作用力 (F) 変化. $d < 0$ の領域では試料との接触による物理的反発力が働く .

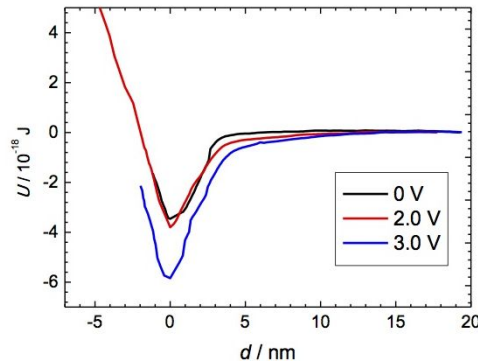


図 5 . 探針・試料間距離 (d) の変化にともなうポテンシャルエネルギー (U) 変化. $d < 0$ の領域では試料との接触による物理的反発力が働く .

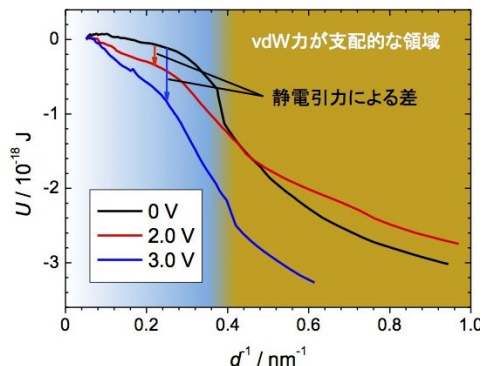


図 6 . 探針・試料間距離の逆数 (d^{-1}) の変化にともなうポテンシャルエネルギー (U) 変化 .

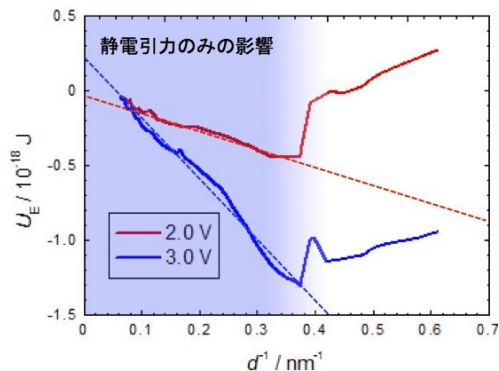


図7. 図6中において探針・試料間電位差が2.0 V, 3.0 Vの場合の曲線から0 Vの曲線を差し引いて求めた静電ポテンシャルエネルギー (U_E) 変化.

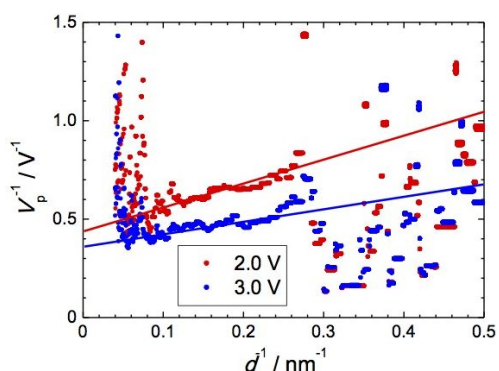


図8. 探針・試料間距離の逆数 (d^{-1}) に対する探針・試料間電位差の逆数 (V^{-1}) の変化. 理想的には近似直線の切片は探針・試料間に設定した電位差を通る.

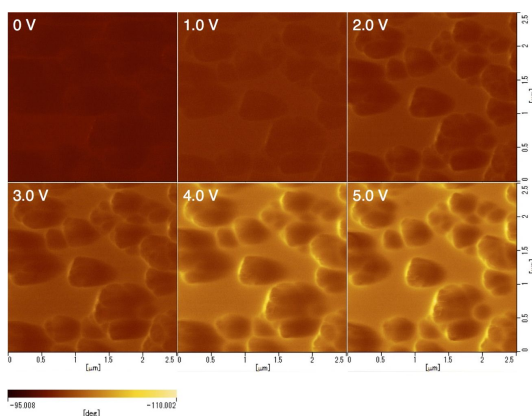


図9. 30 nmの厚みのLiPON層で被覆したBaTiO₃粒子の位相分布像. 左上の電圧値を探針・試料間に印加しながら測定. 左下のカラーバーは位相値を示す.

究で構築したシステムにより、材料の局所誘電率を計測することが可能であると考えられる。

3) BaTiO₃-LiPON 界面の局所誘電率の計測

LiPON で被覆された単一 BaTiO₃ 粒子 (粒

径: 450 nm) に対し誘電率測定を行った. その結果, LiPON と BaTiO₃ 粒子を含めて 470 の値が得られた. 同じ手法を用いて LiPON で被覆していない同程度の粒径を持つ BaTiO₃ 粒子の誘電率を測定したところ, 300-400 の値を示した. したがって, LiPON と BaTiO₃ の誘電率が接触していても互いに変化していないと仮定すると, LiPON/BaTiO₃ 構造の誘電率はおよそ 180 になる. この値は実測値である 470 に比べ小さい. BaTiO₃ 粒子を LiPON 層で被覆することによって, BaTiO₃ もしくは LiPON の誘電率が大きく増加していることを示唆している.

30 nm の厚みの LiPON 層で被覆された BaTiO₃ 粒子試料表面の位相分布を測定した. この位相変化が負の値であれば探針・試料間に大きな引力が働いていることを意味している. 測定結果 (図9) より, 印加電圧が大きくなるにつれ BaTiO₃ 粒子の周囲で位相が負に変位していることがわかった. BaTiO₃ 粒子の周囲で位相が負に変位していることから, 界面近傍で導電率が增大している可能性を見いだした.

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔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〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

入山 恭寿 (IRIYAMA, Yasutoshi)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号: 30335195

(2)研究分担者

本山 宗主 (MOTOYAMA, Munekazu)
名古屋大学・工学研究科・講師
研究者番号: 30705752