

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750197

研究課題名(和文)高性能固体電解質の設計指針確立を目指した高速イオン伝導性水素化物単結晶薄膜作成

研究課題名(英文) Epitaxial thin film growth of ion conductive hydrides for development of solid electrolytes

研究代表者

大口 裕之(OGUCHI, Hiroyuki)

東北大学・マイクロシステム融合研究開発センター・准教授

研究者番号：40570908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、未来の電池として期待される薄膜Liイオン電池開発において、電解質として注目を集める水素化物をエピタキシャル成長することにより高品質薄膜化する技術を確立するために、最も単純な水素化物であるLiHのエピタキシャル薄膜成長に取り組んだ。その結果、融点(180°C)以上に加熱して得られる液体Liを、水素ガス雰囲気下で長時間保持することにより、MgO(100)基板の上にLiHエピタキシャル薄膜が成長することが明らかになった。またシミュレーションによる成長過程の解明により、様々な水素化物に対するエピタキシャル薄膜成長の指針を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we challenged to grow epitaxial thin films of simplest hydride LiH to establish techniques essential to high quality thin film growth of hydrides, which are class of materials attracting attention as electrolytes of the future technology, thin film lithium ion batteries. The LiH epitaxial thin films were successfully obtained by hydrogenating liquid-Li on a MgO(100) substrate at temperature higher than the melting point of Li. In addition, simulation study revealed growth mechanism of the LiH epitaxial thin film that gives direction for epitaxial thin film growth of various hydrides.

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：水素化物 エピタキシャル薄膜 第一原理分子動力学法 Vapor liquid solid法

1. 研究開始当初の背景

従来型リチウム (Li) イオン 2 次電池の負極には、重さあたりの電池容量が金属 Li の約 1 割しかないカーボン系材料が使用されている。なぜなら金属 Li の場合、充放電に伴って負極表面から電界液中を成長する樹枝状 Li が、容量低下や短絡による加熱・発火を引き起こすからである。この問題を解決する切り札となるのが、従来使われている電界液の代わりに、固体電解質というイオンが移動できる固体材料を用いる全固体型 Li イオン 2 次電池 (以下 LIB) である。固体電解質中では Li 樹枝状成長が抑制されるため、金属 Li 負極を使用しても、安全で容量低下のほとんどない超高容量電池の実現が期待される。しかし固体電解質を電池へ応用するには固体電解質中でのイオン伝導に対する抵抗の減少が必要であり、そのため電極間距離短縮を可能とする薄膜化と、Li イオン伝導率 (以下伝導率) の向上が求められている。

ところで我々は、長年水素化物の機能性に関する研究を行っており、近年になって LiBH_4 などの多くの水素化物が、優れたイオン伝導率を示すことを明らかにしてきた。したがってこれらの水素化物を高品質な薄膜にすることができれば、全固体 LIB の開発促進が期待させるのであるが、残念ながらこれまで水素化物の薄膜に関する研究は少なく、そのため高品質な水素化物薄膜を作製する成長条件への理解が欠落していた。

2. 研究の目的

本申請では、高品質な水素化物薄膜を成長するために必要な基礎技術の確立および知見の蓄積に取り組んだのち、高品質な LiBH_4 エピタキシャル薄膜を作製し、薄膜化による電極間距離短縮と、結晶構造・方位制御に基づくイオン伝導率の向上により、世界で最高レベルの性能をもつ固体電解質の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 薄膜作製手法の選定

一般に、固体電解質の伝導率は不純物や組成変化の影響を非常に受けやすい。そこで本研究では、不純物の混入が少なく、なおかつ無機材料の組成制御で実績のあるパルスレーザーデポジション (PLD) 法や、光学デバイスへの応用が可能ほど高品質な薄膜が得られる Vapor-liquid-solid (VLS) 法の水素化物薄膜成長への適性を判定する。

PLD 法を用いた直接的 LiBH_4 エピタキシャル薄膜成長

PLD 法ではターゲットに含まれる全ての元素をレーザーにより瞬時に蒸発されるため、原理的にはターゲットと同じ組成の薄膜を基板上に堆積することができる。そこで初めに、 LiBH_4 の粉末を固めて成型したターゲットを利用して、PLD 法を用いた LiBH_4 エピタキシャル薄膜の成長に挑戦した。図 1 に示すように、基板面に垂直に c 軸配向した六方晶 LiBH_4 相のエピタキシャル成長を期待して、六回対称な表面原子配列を持つ $\text{Si}(111)$ などの単結晶を基板として用いた。

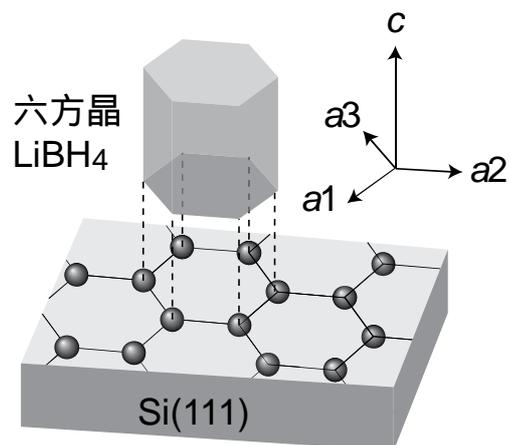


図 1 $\text{Si}(111)$ 基板上における六方晶 LiBH_4 薄膜固相エピタキシャル成長の模式図。

VLS 法を用いた間接的 LiBH₄ エピタキシャル薄膜成長

で PLD 法を用いた直接的 LiBH₄ エピタキシャル薄膜成長に成功しない場合を考慮して、Li 薄膜の水素化による LiH エピタキシャル薄膜の成長 → 固相気相反応 $2\text{LiH}(\text{薄膜}) + \text{B}_2\text{H}_6(\text{ガス}) \rightarrow 2\text{LiBH}_4(\text{薄膜})$ を利用した LiBH₄ エピタキシャル薄膜の成長にも挑戦した。基板には、Li と接しても合金化しない、化学的に安定な Mo 多結晶や MgO(100)単結晶を使用した。

上記 および で作製した薄膜に対しては、光学顕微鏡を用いて表面形状観察を、顕微ラマン分光法を用いて成長相の同定を、X線回折(XRD)法を用いてエピタキシャル薄膜成長の評価を行った。また第一原理分子動力学法を用いた成長過程のシミュレーションにより、成長機構の解明を行った。

4. 研究成果

(1) 薄膜成長手法の選定

PLD 法を用いた直接的 LiBH₄ エピタキシャル薄膜成長

成膜時の水素ガス圧力を 0.1 から 1.0 Torr まで変化させながら、PLD 法を用いて、室温で Si 基板上に成膜を行った。ターゲットには粉末 LiBH₄ の圧粉体ペレットを使用した。得られた薄膜の表面を光学顕微鏡で観察したところ、いずれの水素ガス圧力においても、図 2 に示すような不均一な膜の成長が認められた。そこで顕微鏡像において異なる色を示す箇所について顕微ラマン分光測定を行ったところ、黒い島状の部分においてのみ LiBH₄ 相の成長が確認された。

この結果から、PLD 法では均一な LiBH₄ 薄膜が得られないことが分かった。また PLD 法によりエピタキシャル薄膜を成長するため

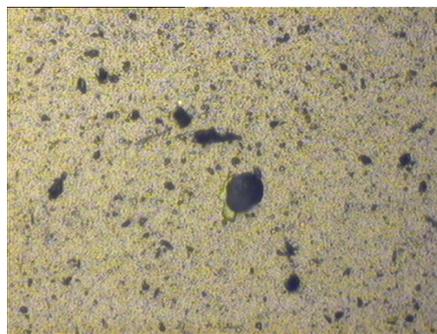


図 2 PLD 法により Si(100)基板上に堆積した薄膜の光学顕微鏡像。

には、ターゲットにレーザーを照射することで得られる蒸気が、原子・分子レベルに分解していることが重要であるが、顕微鏡像が示す島状の様子は、マクロサイズの塊が飛来していることを示している。以上の結果より、PLD 法による LiBH₄ 薄膜の直接体積は困難であるとの結論に至った。

VLS 法を用いた間接的 LiBH₄ エピタキシャル薄膜成長

はじめに、間接的手法において出発原料となる LiH エピタキシャル薄膜を、液体 Li を水素化して LiH 相を合成する、いわゆる VLS 法を用いて成長する条件を探索した。Li と基板とが反応しやすい高温過程が含まれるため、化学的に安定なモリブデン多結晶を基板として使用した。この基板上に室温にて Li 薄膜を堆積した後、基板を最大で 550°C に加熱しながら、試料を水素ガス雰囲気中に長時間保持した。その結果、図 3 に示すように、Li の融解する温度 (180°C) 以上で作製したいずれの試料においても、LiH 由来のラマン分光ピークが明確に表れており、液体 Li の水素化が LiH 薄膜の成長に適した手法であることが明らかになった。

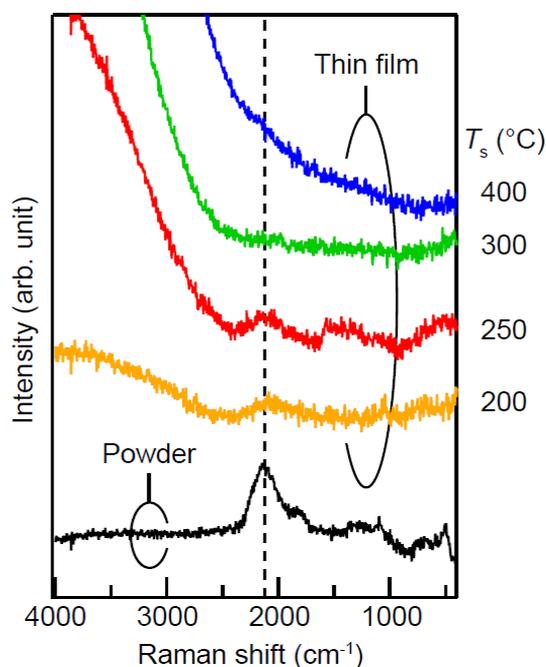


図3 水素ガス雰囲気中でLiを加熱処理して得られた、Mo基板上に成長した薄膜試料のラマン分光スペクトル。

一方で、これらの試料をXRD測定により評価したところ明確なピークが観察されなかった。したがって、ラマン分光法で観察されたLiHは、XRDで検出できる高い結晶性を与えるエピタキシャル成長により得られたものではないことが示唆された。

そこで次に、VLS法を用いたLiHエピタキシャル薄膜の成長を目指して、前述の薄膜成長条件はそのままに、基板のみをMo多結晶から、LiHと格子整合性が高く、なおかつ同じ結晶構想(岩塩型)を持つMgO(100)単結晶に変更して実験を行った。

図4にXRD測定により得られた対称反射 2θ 回折パターンを示す。基板であるMgOおよび表面保護膜であるPdに由来するピーク以外にはLiHに由来する2本のピークのみが観察されており、LiHの単相成長が確認された。また、これらのピークが(200)および(400)面からの回折であることから、基板面と垂直に[100]配向を持つ薄膜が成長したことが明らかとなった。この試料の面内 φ スキャンパターン(挿入図)を見ると、MgO(100)

基板と同じ回折角度に、4回対称な(200)面の回折ピークが観察されることから、LiH[100]/MgO[100]の配向関係を持つLiH薄膜のエピタキシャル成長に成功したことが明らかになった。以上の結果から、格子整合性の高い単結晶基板を用いれば、VLS法により水素化物のエピタキシャル薄膜を成長できることが確かめられた。

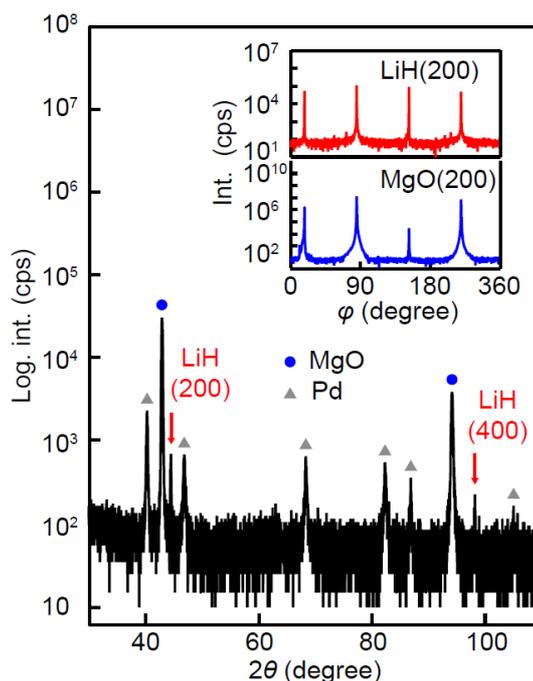


図4 水素ガス雰囲気中でLiを加熱処理して得られた、MgO(100)基板上に成長した薄膜試料のXRD回折パターン。

LiH以外の水素化物をエピタキシャル成長するための指針を得るために、第一原理分子動力学法を用いて結晶化過程のシミュレーションを行い、LiHエピタキシャル薄膜の成長機構を調査した。その結果、液体Li/MgO界面において、O原子の上にLi原子が配列し、

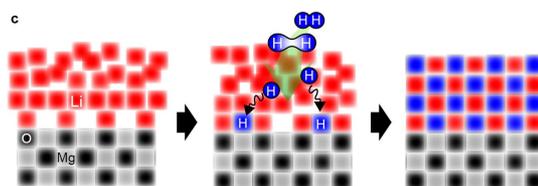


図5 第一原理分子動力学シミュレーションにより得られたLiHエピタキシャル薄膜成長機構の模式図。

一方で Mg 原子の上は空隙となる原子レベルの周期構造が、LiH のエピタキシャル成長を開始するうえで重要な役割を果たすことが明らかになった(図5)。

以上本研究では、LiBH₄ のエピタキシャル薄膜成長を実現するために、水素化物薄膜のエピタキシャル成長に必要な基礎技術の確立と知見の蓄積に取り組んだ。その結果、VLS 法を用いることにより、高品質は水素化物エピタキシャル薄膜が成長できることを、LiH 薄膜の MgO(100)基板上におけるエピタキシャル成長により明らかにした。一方で PLD 法の適応は困難であることが示唆された。また、第一原理分子動力学法を用いた LiH エピタキシャル成長過程のシミュレーションにより、LiBH₄ のような融点の低いアルカリ金属を含む水素化物一般のエピタキシャル薄膜への成長指針を得ることに成功した。なお当初の計画では、LiH エピタキシャル薄膜を出発原料として LiBH₄ エピタキシャル薄膜を合成する予定であったが、研究期間内に実施することが出来なかったため、今後取り組む予定である。

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)

[学会発表](計4件)

1.

大口裕之、池庄司民夫、桑野博喜、折茂慎一、白木将、一杉太郎
LiH エピタキシャル薄膜成長
2014 年日本金属学会春季講演会
2014 年 3 月 21 日～2014 年 3 月 23 日
東京工業大学大岡山キャンパス、東京都目黒区

2.

大口裕之、池庄司民夫、桑野博喜、折茂慎一、白木将、一杉太郎
LiH エピタキシャル薄膜の成長機構
第 61 回応用物理学会春季学術講演会
2014 年 3 月 17 日～2014 年 3 月 20 日
青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市

3.

大口裕之、桑野博喜、折茂慎一、白木将、一杉太郎

MgO(100)基板上における LiH 薄膜合成
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013 年 9 月 16 日～2013 年 9 月 20 日
同志社大学京田辺キャンパス、京都府田辺市

4.

大口裕之、桑野博喜、折茂慎一、大澤 健男、白木将、一杉太郎

水素化リチウム薄膜合成条件の最適化
第 60 回応用物理学会春季学術講演会
2013 年 3 月 27 日～2013 年 3 月 30 日
神奈川工業大学、神奈川県厚木市

6. 研究組織

研究代表者

大口 裕之 (OGUCHI, Hiroyuki)

東北大学・マイクロシステム融合研究開発センター・准教授

研究者番号：40570908