

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420727

研究課題名(和文) リチウムイオン電池負極材料を指向した新規ナノポーラス型Geの創製

研究課題名(英文) Fabrication of nanoporous germanium for the use of anode material in lithium-ion batteries

研究代表者

仲村 龍介 (Nakamura, Ryusuke)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70396513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスゲルマニウムに含有される多量の点欠陥の集積化を利用して、ナノポーラス構造の作製と制御を試みた。スパッタリングにより作製したa-GeをTEM中で一定速度で加熱すると500℃で結晶化した。粒径100nm程度の粗大粒子が生成し粒子間にはボイドネットワークが生成する。粒子の結晶構造は六方晶である。一方、350℃で数時間保持してから温度を上げると結晶化温度は600℃に上がり立方晶ダイヤモンド相が生成する。結晶粒径とナノ孔のサイズは数nmと微細である。アモルファスの初期構造が結晶化挙動を左右し、それによりナノ孔の形成挙動が変化する。ナノ孔の制御にはアモルファス構造の制御が鍵を握る。

研究成果の概要(英文)：An attempt to manipulate nanoporous (NP) structure of crystalline germanium films was made by using accumulation of amounts of point defects, which are intrinsically contained in amorphous Ge (a-Ge) films. When a-Ge films prepared by sputtering were annealed at a constant rate in TEM, they crystallized at 500℃. The microstructure is composed of coarse particles with the diameter of 100 nm and void network. The crystal structure is hexagonal. On the other hand, when a-Ge films were pre-annealed at 350℃ for a couple of hours and subsequently annealed at higher temperature, they crystallized at 600℃ to be the diamond cubic structure. The microstructure is composed of fine particles and isolated spherical voids, both with the diameter around 5 nm. NP structure is governed by the crystallization behavior of a-Ge, which varies from state to state of amorphous structure. The control of atomic-level structure of a-Ge is crucial to that of NP structure of crystalline germanium.

研究分野：材料組織学

キーワード：アモルファスゲルマニウム 結晶化 ナノポーラス構造

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の負極材料にはグラファイト(C)が用いられているが、その性能の上を行く代替材料のひとつにGeが挙げられる。高い電気容量(1623 mAh/g, Cの4倍強)かつ高いLiの拡散性ゆえに待望される材料でありながら、充放電サイクルでのLiの吸収・放出に伴う大きな体積変化が部材の破壊や界面剥離の引き金となるためネックとなっている。この難点の克服、すなわち、体積変化に伴って発生する応力を緩和するための方策は、材料の「ナノスケール化」と「多孔質化」である。比表面積を増大させる多孔質化は、電荷輸送を助長するため電極特性を一層向上させる上でも有利に働く。以上のような背景から、ナノポーラスGe薄膜の創製は重要な研究トピックでありながらも、報告例は限定的であり、新しい作製手法の開発は遅れている。

2. 研究の目的

本研究では、a-Ge薄膜の結晶化によるナノポーラス化機構の解明、および、ナノポーラス構造制御手法の確立をゴールに据えた基礎研究を実施する。加熱および電子励起という2つのルートでの結晶化とそれに付随するナノポーラス化を主に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細に調べ、ナノ孔構造制御の原理を構築する。

3. 研究の方法

(1) アモルファス薄膜の作製

高周波スパッタリング装置(現有設備)を用いてNaCl清浄へき開面上にアモルファス膜(Ge, Si)を成膜する。基板温度(液体窒素~室温)および成膜速度をパラメータとする。NaClを蒸留水に溶かし、分離した薄膜(膜厚: 20~40nm)をTEM用のMoメッシュですくい、これを平面観察試料とする。

(2) TEM内でのその場加熱およびその場照射実験

Hitachi H-7000型TEM(阪大超高压電顕センター)を用いて、等時昇温実験を行う。高性能CCDカメラによる動画撮影も併用して詳細なデータを取得する。

H-7000型およびJEOL 3000-F型TEM(阪大産研)を使用する。前者を低電子エネルギー領域(25-125 keV)、後者を高電子エネルギー領域(125-300 keV)の実験用とする。a-Geは低電子エネルギーでの電子励起により結晶化すると予想される。そのことを立証するために、広範な電子エネルギー範囲での実験を行う。

(3) アモルファス構造の電子線動径分布解析

H-7000および3000-F型TEMを用いて結晶化までの電子回折像をImaging Plateに撮影して定量解析し、動径分布関数を求める。

4. 研究成果

(1) ナノポーラス構造の形成

スパッタリング法で作製したa-Ge薄膜に125 keVの電子線を照射すると結晶化する。その結晶化組織は、作製後の経過時間、すなわち、室温時効によって変遷することが見出された。図1は、室温時効の期間ごとに、アモルファスから形成した結晶化組織のTEM像である。時効3日の試料では100 nmほどの粒径をもつ粗大粒子(暗い領域)が急速に生成し、時効3ヶ月では粗大粒子と10 nmほどのナノ結晶組織が共存する。時効7ヶ月では均一で微細なナノ結晶組織となり、時効期間に応じて系統的に変化する。粗大粒子が形成するときは、粗大なナノ孔のネットワーク(明るい領域)が形成される。一方、微細なナノ結晶が形成する場合は、孤立した微細なナノ孔が分散する。

ナノ孔の形成挙動は結晶化挙動に支配される。結晶化組織の変遷は、アモルファス構造の変化を反映したものであるとの想定でアモルファスの構造解析を行った。その成果を(2)に記す。

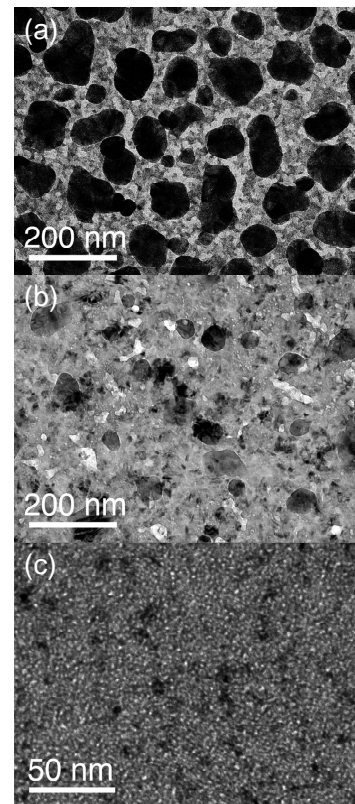


図1. アモルファスゲルマニウム薄膜を透過型電子顕微鏡の中で電子線を照射して結晶化させたときのミクロ組織。成膜後の経過時間(a)3日、(b)3ヶ月、(c)7ヶ月。

(2) アモルファス構造の解析

上記の三つの時効試料に対して、二体分布解析を行った結果を図2に示す。時効3日の二体分布関数におけるメインピークは最大強度となり、時効時間の経過に伴い強度は低

下していく。さらに、時効7ヶ月の関数には、0.32 nm 付近に新たなピーク成分が出現している。これらの結果は、作製直後のアモルファス構造は規則性が高いこと、および、時効により構造がよりランダムな方向へ変化すること、を示す。分子動力学シミュレーションによる解析を交えた結果、作製直後の薄膜には4配位構造を基本とするMRO (medium-range ordered, 中範囲規則性) クラスタが存在し、室温時効によってMRO クラスタが崩壊して高密度で配位数の高い液体的領域に遷移するという解釈が可能である。

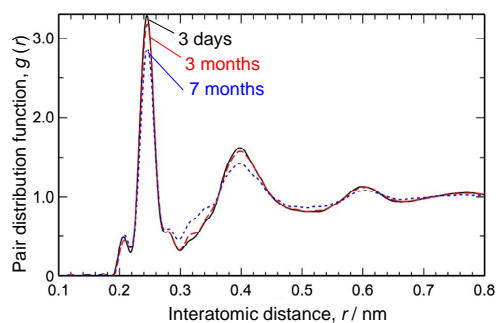


図2. 図1の試料に対応するアモルファス薄膜の二体分布関数。

(3) 未知の結晶構造の出現

作製直後の試料から出現する粗大粒子の結晶構造は立方晶ダイヤモンド型ではなく六方晶構造であることが明らかになった。一方、10nm程度の微細なナノ結晶組織となり結晶構造は安定相のダイヤモンド構造であった。作製直後の薄膜に含まれる中距離規則構造(1-2 nm級のクラスター)が六方晶構造の結晶が生成することから、このクラスターはその結晶核の役割を担っている。その新しい知見を強く示唆する成果が3年間の研究から得られた。本研究課題から派生して、クラスターの構造(原子配列)と六方晶結晶の詳細な構造との関連性を調べる研究に着手している。

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)

[雑誌論文](計3件)

M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Watanabe, H. Yasuda, H. Numakura, Structural transition in sputter-deposited amorphous germanium films by aging at ambient temperature, Journal of Applied Physics, 119, 214309.1-7, (2016) 査読有
DOI: 10.1063/1.4953234

M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, H. Numakura, Crystallization of sputter-deposited amorphous Ge films by electron

irradiation: Effect of low-flux pre-irradiation, Journal of Applied Physics, 120, 134308.1-7 (2016) 査読有

DOI: 10.1063/1.4964332

M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, H. Numakura, Thermal crystallization of sputter-deposited amorphous Ge films: Competition of diamond cubic and hexagonal phases, AIP Advances, 6, 125035.1-9 (2016) 査読有

DOI: 10.1063/1.4972282

[学会発表](計9件)

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 石丸学, 保田英洋, アモルファスゲルマニウムの電子照射誘起結晶化とナノ孔形成, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014 年 9 月 25 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)。

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 渡邊和輝, 石丸学, 保田英洋, アモルファスゲルマニウムの電子照射誘起結晶化に伴う特異な組織形成, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 2015 年 3 月 19 日, 東京大学(東京都)。

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 石丸学, 保田英洋, アモルファスゲルマニウムに潜む構造不均一性と加熱結晶化挙動の関係, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 2015 年 9 月 17 日, 九州大学(福岡県福岡市)。

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 渡邊和輝, 石丸学, 保田英洋, アモルファスゲルマニウムの構造不均一性と結晶化挙動, 日本鉄鋼協会・公益社団法人 日本金属学会 関西支部 材料物性工学談話会, 2016 年 1 月 27 日, 京都大学(京都府京都市)。

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 石丸学, 保田英洋, 単成分アモルファス物質における構造不均一性とそれまつわる二、三の現象, 日本材料学会金属ガラス部門委員会, 2016 年 5 月 12 日, 大阪府立大学(大阪府堺市)。

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 石丸学, 保田英洋, Structural transition in sputter-deposited amorphous germanium films by aging at ambient temperature: TEM analysis and MD simulation, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMAM 2016), 2016 年 7 月 4 日, 奈良春日野国際フォーラム(奈良県奈良市)。

仲村龍介,石丸学, 電子線二体分布解析
によるアモルファス - 結晶遷移過程の解
析と鉄鋼研究への適用, 日本鉄鋼協会第
172 回秋季講演大会, 2016 年 9 月 22 日,
大阪大学 (大阪府豊中市)

奥川将行, 仲村龍介, 沼倉宏, 石丸学,
保田英洋, アモルファスゲルマニウムの
結晶化による準安定結晶相の形成, 日本
金属学会 2016 年秋期講演大会, 2016 年 9
月 22 日, 大阪大学 (大阪府豊中市).

仲村龍介,奥川将行, 沼倉宏, 石丸学, 保
田英洋, アモルファスゲルマニウム薄膜
の不均一な結晶化, 第 64 回応用物理学会
春季学術講演会, 2017 年 3 月 17 日, パ
シフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/engm/members/nakamura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲村 龍介 (NAKAMURA, Ryusuke)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70396513

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

石丸 学 (ISHIMARU, Manabu)

九州工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00264086