陽電子寿命測定による機能性酸化物セラミックス中の点欠陥測定

Measurement of point defects in functional oxide ceramics by positron annihilation lifetime spectroscopy

龍	穰1)	岩崎	誉志紀 ¹⁾	鈴木	利昌1)

Yoshiki IWAZAKI

Minoru RYU

Toshimasa SUZUKI

1)太陽誘電株式会社

(概要)

電子セラミクスや Li 電池系材料において、陽イオン空孔は電子状態・元素拡散に影響を与える と考えられる。しかし、測定手段が限られていることもあり、その性質の詳細は不明な点が多い。 今回、数少ない測定手段の一つである陽イオン消滅寿命測定による解析を試みた。Liイオン電池材 料である Li_{4+x}Ti₅O₁₂の Li 挿入反応前後、固体電解質材料 Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の Al 置換量を変化させ た試料および BaTiO₃を主体とした誘電体材料を測定した結果、それぞれ 3 つの寿命成分が検出さ れた。Li_{4+x}Ti₅O₁₂と Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の 3 つの寿命成分について、第一成分はバルク寿命と単一の 陽イオン空孔の平均寿命、第二成分は複合欠陥、第三成分は空隙(ボイド)に由来すると考えられ る。誘電体材料について、第一成分は Ti 空孔に由来する寿命、第二成分は Ba 空孔に由来する寿命、 第三成分は空隙に由来すると考えられる。

<u>キーワード</u> :

電子セラミクス材料、セラミックコンデンサ、リチウムイオン二次電池材料、陽電子消滅寿命測定

1. 目的

各種電子部品・デバイスに対する高機能化、および超小型化に対する要求は年々高まっており、 それら用途向け酸化物セラミックスについてもナノメーターレベルでの高度な微細構造制御が行 われている。酸化物セラミックスの微細構造がその特性に与える影響について、大学、公的機関・ 企業を問わず鋭意研究されているが、酸化物セラミックスの電子物性発現の根幹に関わる点欠陥で ある陽イオン・陰イオンの空孔の挙動については直接的な測定が出来ず、間接的な測定が主であっ た。特に、陽イオン空孔の解析は困難であり、自ずと制御が不十分であった。この陽イオン空孔の 存在形態を解析することで、従来の性能を超える機能性セラミックスの開発に寄与すると考えてい る。本検討では、電子部品用途の機能性セラミックスの結晶中に内在する点欠陥の解析を目的とし、 リチウムイオン二次電池負電極材料、固体電解質材料の陽イオン空孔、セラミックコンデンサ用誘 電体材料について陽電子消滅寿命測定の適用を試みた。

リチウムイオン電池関連の材料としては、Li_{4+x}Ti₅O₁₂および Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の陽イオン空孔の評価を試みた。リチウムイオンの拡散経路となり得る陽イオン欠陥の解析は、これら欠陥挙動を把握する上で、極めて重要である。Li 空孔が解析可能になれば、高速充放電やサイクル特性といったデバイスの高性能化に関する新しい視点の提供されることになる。Li_{4+x}Ti₅O₁₂はLiの挿入反応により、結晶構造を維持したまま全Li の固溶サイトが変化することが知られている¹⁾。Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃について、Al の Ti サイトへの固溶によりLi 量が増え、同時にLi の一部が準安定なサイトへ移動することにより、安定なLi サイトへ空孔が生じることが報告されている²⁾。上記2系統の種類を用いて、陽電子消滅測定によるLi 空孔の測定を試みた。

セラミックコンデンサ用誘電体材料として、ペロブスカイト系酸化物である BaTiO₃ を主として 構成される誘電体材料中の陽イオン空孔の評価を行った。BaTiO₃、SrTiO₃などのペロブスカイト化 合物誘電体材料は、熱処理時の雰囲気により原子空孔濃度が変化することが知られている^{3,4)}。酸 化物セラミックスの電気的な破壊と密接に結び付いている原子空孔を測定・制御可能となることで、 大電流・高電圧に対応した高信頼性の材料・デバイスの開発につながることが期待できる。

2. 方法

- 2. 1. 試料作製方法
- 2. 1. 1. Li_{4+x}Ti₅O₁₂の作製方法

二次電池負極材料である Li_{4+x}Ti₅O₁₂について、x = 0 (未充電に相当)、x = 1.5、x = 3 (満充電に 相当)のペレットを下記の方法で作製した。Li₄Ti₅O₁₂粉末を造粒・成型後、900°C まで 300°C/時間 で昇温した後、2時間保持した。その後、 300°C/時間で室温まで冷却した。更に Li を化学的に挿 入する為、グローブボックス中で x = 1.5、x = 3となる量の金属 Li 箔と貼り合わせ、電解液と共に アルミラミネートに封入し、60°Cの恒温槽中にて2日間静置した。電解液には、LiPF₆-1mol%EC/DEC 溶液を用いた。その後、グローブボックス中で開封し、電解液を除去した後、DEC 溶液により残留 した電解質を洗浄した。

2. 1. 2. Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の作製方法

LiTi₂(PO₄)₃粉末に Al を x = 0.0、 x = 0.3、 x = 0.6 となる分量で混合し、仮焼した。次に、一度粉 砕した後、造粒・成型した。900 ℃ まで 300 ℃ / 時間で昇温した後、2 時間保持した。その後、 300 ℃ /時間で室温まで冷却した。

2.1.3.誘電体材料の作製方法

セラミックコンデンサ用途として用いられている BaTiO₃を主原料とした誘電体材料のペレット を以下の方法で作製した。組成が、BaTiO₃:HoO_{3/2}:MgO:BaSiO₃:MnO_{4/3}=100:1.5:0.5:1.5:0.1 となるよ うに秤量・混合した後、バインダーを混ぜ、PETフィルム上に塗布してグリーンシートを作製した。 グリーンシートを積層・圧着した後、窒素と水素、水蒸気の混合ガス雰囲気で、1280 ℃で焼成し た。この時の酸素分圧は 10⁻¹³ Pa となるようガスを調整した。更に、欠陥濃度を変えるため、雰囲 気を変えて熱処理した。試料名と対応する熱処理条件を表 1 に示す。

2. 測定方法

2.2.1.通常の普及型陽電子消滅測定装置を用いた実験

陽電子寿命スペクトルは、TIARA 施設内の普及型陽電子消滅寿命測定装置を用いた。Ti フォイ ルで挟んだ²²Naを陽電子源とし、それを同一試料で挟み込んで測定した。全ての試料で1×10⁶カウ ントまで積算した。Li_{4+x}Ti₅O₁₂ 試料について、大気と反応し状態が変化するため、以下の手順によ り不活性雰囲気下で測定した。不活性雰囲気下でアルミラミネートに封入して装置まで搬送した後、 測定直前に厚さ20 µm 程度のポリエチレンの袋に2重に包み、測定の間、内部に Ar ガスを流し続 け、陽圧に保ったまま測定した。

データ解析用ソフトウェアとして、POSITRONFIT を用いた。フィッティングの精度を示す指標 である variance of fit は全て 1.7 以下だった。

Li₄Ti₅O₁₂およびLi₇Ti₅O₁₂の陽電子消滅寿命について、「AT-SUP法⁵」で計算した。ユニットセル サイズは $2 \times 2 \times 2$ とした。原子空孔を導入したサイトについて、多重度とwyckoffの記号により以 下に記載する。Li₄Ti₅O₁₂について、Li8a サイト、Li16d サイト、Ti16d サイト、O32e サイトに空孔 を導入して計算した。Li₇Ti₅O₁₂について、Li16c サイト、Li16d サイト、Ti16d サイト、O32e サイト に空孔を導入して計算した。誘電率は 6)の論文の値を用いた。

<u>3. 結果及び考察</u>

3. 1. Li_{4+x}Ti₅O₁₂について

図1に陽電子消滅寿命測定の結果を示す。得られたスペクトルは、3つの寿命成分でフィッティングする ことが出来た。xの増加により、第二成分の強度が増加し、第一成分の強度が低下した。また、第三成分の 強度は1%以下であった。第一成分寿命は0.21 ns から0.19 nsの間にあり、xの増加により低下しているが、 第二成分寿命は xの値に関わらず0.32 ns でほぼ一定だった。第三成分寿命は、他の寿命より一桁大きく、 2.2 ns から 2.8 nsの間にあり、xの増加により減少する傾向を示した。

図1に同様な系に対する計算結果を示す。x = 0 (Li₄Ti₅O₁₂)について、Li8a 空孔の寿命が最も長く 0.218 ns、 次に Ti16d 空孔の 0.182 ns と Li16d 空孔の 0.181 ns、O 空孔とバルク寿命がほぼ等しく 0.176 ns だった。x = 3 (Li₇Ti₅O₁₂)について、全体的に Li₇Ti₅O₁₂はより短い寿命となった。Li16c 空孔の寿命 0.201 ns が最も長く、次 に Ti16d 空孔 0.167 ns と Li16d 空孔 0.166 ns、もっとも短いのは O 空孔とバルク寿命でほぼ等しく 0.152 ns だった。

Li 空孔の陽電子の寿命の計算結果は、Li のイオン半径が小さいにも関わらず、Ti 空孔よりも大きい値となった。Li イオンのイオン半径は Porling によれば 60 pm と小さいが、Li₄Ti₅O₁₂ 中の Li-O 間の原子間距離は

0.20626 nm であり、Ti-O 間の原子間距離 0.19723 nm よりも大きい。また、Li サイトの周囲の酸素は四配位 であるのに対し、Ti サイトの周囲は六配位であり、Li サイト周辺の方が、電子密度が疎であると予想され る。陽電子の寿命は、空孔周囲の電子密度と関係すると考えられるため、イオン半径よりも TiO 骨格中の 空隙のサイズと相関して大きい寿命が得られたと考えられる。同じ Li 空孔であっても Ti サイトに固溶して いる Li16d サイトの空孔の寿命は、Ti16d サイトの空孔の寿命とほぼ変わらない値となり、上記の考察を裏 付けている。

各寿命に着目すると、第一成分寿命は、計算で得られたバルク寿命とLi空孔寿命の中間に位置している。 バルク中の陽電子の消滅とLi空孔での消滅が両方生じており、かつ、捕獲モデルが成立すると仮定すると、 Li空孔の寿命成分にトラップされる分、バルク寿命成分は本来の寿命より短い値として検出されるはずで ある。今回検出された第一成分は、バルク寿命の計算値より長く、純粋にバルク中での消滅に由来するとは 考えにくく、バルクの寿命176 psとLi空孔の寿命218 psの平均値と解釈できる。このような平均値の計測 についてはSrTiO₃でも報告されている⁷⁾。この場合、単純な2成分系での捕獲モデルは成立せず、バルク寿 命の計算値との直接的な比較は出来ない。バルク寿命とLi空孔での寿命の分離には、より時間分解能の高 い測定や、高度な数値解析手法が必要と考えられる。今回の計算では格子緩和の変化は考慮していないが、 これが実験と計算の差異に与える影響は少ないと考えている。既報では空孔周辺の格子緩和の影響として PbTiO₃のAサイト空孔近辺の格子緩和を考慮することで0.292 nsから0.290 nsと寿命が減少すると計算さ れており⁸⁾、SrTiO₃のAサイト空孔については、格子緩和を影響しても0.001 ns以下の変化である⁹⁾。Li₄Ti₅O₁₂ で格子緩和を考慮した陽電子寿命の計算結果はないが、他の酸化物の結果を見る限り変化方向は本実験と逆 であり、かつ変化量も小さく、今回得られた実験値と計算値の差の原因である可能性は低い。また、計算精 度に与える誘電率の影響については、10)の文献で指摘されており、これらが実測との誤差の要因になって いる可能性はあると考えている。

x が増加した時の第一成分寿命の減少は、Li 挿入による価電子密度の増加に起因すると考えられる。 Li_{4+x}Ti₅O₁₂の x = 0 および x = 3 の格子定数はそれぞれ 8.3590 Å から 8.3538 Å であり、x の増加に対し体積は ほとんど変化せず、挿入されたLiの分だけ密度が増加する^{11,12)}。x = 3 の時の寿命の実験値と計算値の差は、 x = 0 の時の差より小さい。Li₇Ti₅O₁₂の誘電率は不明なため、Li₄Ti₅O₁₂の誘電率で代用しており、計算結果 の正確さを悪化させていると考えられる。

第二成分寿命は寿命一定であり、xの増加に伴って欠陥種は変わっていないことを示唆している。実験で 得られた寿命の値は、計算により得られた単一の陽イオン空孔の寿命の値より長く、複合欠陥中での消滅を 想定しないと説明できない。例えば、Mackie らは PbTiO₃の陽イオン空孔と陰イオン空孔の様々な組み合わ せについて寿命を計算し、単一の空孔よりも寿命が長くなることを報告している⁸。第二成分強度の上昇に ついて、第一成分寿命の低下により、相対的に第二成分寿命での消滅が増加したと考えられる。しかしなが ら複合欠陥の詳細な状態解明本測定のみでは不十分であり、他の手法を併用して調べる必要がある。

第三成分寿命の値は、第一成分と第二成分の寿命の値より一桁大きく、多結晶の空隙と考えられる。xの 増加に伴って寿命の値は減少しているが、その原因は現状不明である。一般的な二次電池電極材料では、 Li 挿入による結晶格子の体積膨張や Li 金属の析出が空隙減少の理由として想定されているが、Li_{4+x}Ti₅O₁₂ では体積変化を伴わない事、また Li/Li+の標準電極電位に対する作動電位は 1.5 V 程度であり、炭素を用い た電極のように、Li 金属の析出も起きない事から、この説明は当てはまらないと考えられる。空隙に関す る減少としては、電解液中の電解質の残差や、最表面の Li と Ar ガス中に微量に存在する残留ガスとの反応 による炭酸 Li の生成が考えられるが、詳細は不明である。

3. 2. Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の結果

図 2 に Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃から得られた陽電子寿命消滅測定の結果を示す。第一成分寿命について、0.17 ns から 0.19 ns 近辺にあり、x の増加で寿命が増加した。第二成分寿命について、0.34 ns 程度で、x に依らず寿命はほぼ一定だった。第三成分寿命について、2.2 ns から 2.8 ns の間にあり、x の変化と相関していなかった。強度について、第一成分および第二成分の強度は、x に関わらず、それぞれ約 25%と約 70%でほぼ全て一定だった。第三成分の強度は x = 0 で 5%、x = 0.3 と x = 0.6 では 0.4% だった。

Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃の陽イオン空孔の寿命の計算は、Al 固溶時の詳細な結晶構造が分からなかった為、未 実施である。Li₄Ti₅O₁₂との比較で考えると、Li₄Ti₅O₁₂の第一成分の寿命 0.205 nsec と比べ、LiTi₂(PO₄)₃の第 一成分の寿命 0.17 nsec は小さい。また、Li₄Ti₅O₁₂と比較すると、LiTi₂(PO₄)₃の密度 (2.948 g/cm³) は、Li₄Ti₅O₁₂ の密度 (3.475 g/cm³) より小さい。陽電子寿命は、密度が小さいと長くなる傾向にあるため、Li₄Ti₅O₁₂の第 一寿命成分はバルク寿命と Li 空孔寿命の平均値とすると、LiTi₂(PO₄)₃の第一成分寿命は、よりバルク寿命 に近づいていると考えられる。x の増加に対する第一成分寿命の増加の原因として第一に考えられるのは Ti サイトの Al 置換による密度減少である。参考文献¹⁾と同様に、Al 固溶により Li の占有サイトが変化し、 Li 空孔が生成していると考えると、今回得られた実験結果はその構造変化を反映している可能性もある。 第二成分寿命は、多くの酸化物で検出される陽イオン空孔の寿命(0.2 ns から 0.3 ns)より長く、複合欠陥 であると予想される。第三成分寿命は多結晶の空隙と考えられる。xの増加に対して強度変化は検出されな かったが、密度から予想されるバルク寿命に対して第一成分の寿命の値が大きいことから、欠陥での陽電子 消滅の飽和に起因する可能性が高い。また、x=0のみ第三成分寿命の強度が大きかったが、これは、x=0 のみ焼結体の密度が低く、空隙の量が多かったためと考えられる。

3. 3. 誘電体材料について

寿命について、第一成分、第二成分、第三成分の全てで、熱処理時の雰囲気に対応した変化を示さず、ほぼ一定だった。第一成分寿命は約0.18 nsec、第二成分は約0.28 nsec、第三成分は約2.4 nsec だった。強度も変化がなく、それぞれ約76%、約24%、約0.4%だった。

第一成分寿命は、AT-SUP 法により計算された BaTiO₃のバルク寿命の計算値 0.152 ns よりも Ti 空孔での 寿命の計算値 0.204 ns に近い¹³。また、第二成分寿命は Ba 空孔の寿命の計算値 0.293 ns と一致が良い。バ ルク寿命が測定されなかったことから、本測定では、陽電子は Ti 空孔および Ba 空孔に全て捕獲され、飽和 していると考えられる。SrTiO₃について、同様の結果が Mackie らにより報告されているが、彼らは、SrTiO₃ の多結晶体で測定された第一成分寿命 176.3 ps と第二成分寿命 276.3 ps について、計算から得られた Ti 空 孔の寿命 160~195 ps および Sr 空孔もしくは Sr 空孔と最近接酸素原子位置の空孔の複合欠陥の値 227~279 ps と対応し、飽和していると解釈している⁹。飽和している場合、欠陥濃度の議論は出来ないが、相当量の 陽イオン空孔が存在すると考えられる。参考になる値として、半導体中の負に帯電した空孔の検出の上限は、 10⁴ 程度だと見積もられている¹⁴。また、第一成分と第二成分の強度比の変化がないことから、Ti 空孔と Ba 空孔の濃度比率は、熱処理条件が変わっても大きく変化しないと考えられる。

純粋な BaTiO₃は雰囲気中の酸素分圧に応じて、陽イオン空孔と陰イオン空孔が生成する。本材料系では、 遷移金属として、Mn を添加しており、その価数変化が酸素空孔により生じた電荷を補償していると考えら れている。本検討で使用したものと同様の組成系において、熱処理雰囲気による Mn の価数変化が ESR と XRD 精密測定により測定され、Mn の価数が 2+から 3+や 4+に変化することが報告されている^{15,16}。Mn の みを添加した BaTiO₃の電気滴定による実験では、酸素分圧に対する酸素空孔量と Mn の価数変化のみが考 慮されており、陽イオン空孔の寄与は考慮されていない^{17,18)}。しかしながら、本組成系では、Mn の価数変 化だけでなく、陽イオン空孔も、酸素空孔の電荷を補償していると考えられる。非化学量論組成の BaTi_{1-n}O₃₋₆ での実験では、Ba 空孔や Ti 空孔が Mn と同様に深い準位を持ち、アクセプターとして振る舞うと指摘され ており¹⁸⁾、本組成系の電子構造を理解する際には、陽イオン空孔も考慮する必要があると考えられる。

3. 4. まとめ

陽イオン空孔解析を目的とし、Li イオン二次電池負極材料、同固体電解質材料、誘電体材料の陽電子消滅寿命測定を実施した。全ての試料で3成分の寿命が検出された。Li イオン二次電池負極材料 Li_{4+x}Ti₅O₁₂では、Li 空孔および複合欠陥、結晶子間の空隙であると考えられる。Li イオン固体電解質材料 Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃では、Al の固溶量の増加により第一成分の寿命が増加し、残りの成分の寿命は変化しなかった。検出された3成分の起因は Li_{4+x}Ti₅O₁₂ と同様と考えられるが、計算や条件を変えた測定などによる検証が必要である。MLCC 用誘電体材料について、雰囲気を変えて熱処理をしたが、寿命の値と強度はほぼ一定だった。また、Ti 空孔と Ba 空孔由来と考えられる寿命が検出され、バルク寿命は検出されなかった。ここから熱処理時の環境が還元雰囲気から大気までの間でも一定量の陽イオン空孔が存在すると考えられる。セラミックコンデンサ用の BaTiO₃を主とした誘電体材料について、その電子構造・電気特性を理解する際には、陽イオン空孔も考慮する必要があると考えられる。

<u>4. 引用(参照)文献等</u>

1) S. Scharner, W. Weppner, and P. Scmid-Beurmann, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 857

2) K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García-Alvarado, and J. Sanz, Inorg. Chem. 52 (2013) 9290

3) N.-H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 556

4) N. G. Eror and U. Balachandran, J. Solid State Chem. 42 (1982) 227

5) M. Puska and R. Nieminen, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 333

6) M. Ganesan, M. V. T. Dhananjeyan, K. B. Sarangapani and N. G. Renganathan, J. Electroceram. 18 (2007) 329

7) D. J. Keeble, S. McGuire, S. Singh, B.Su, T. W. Button and J. Petzelt, J. Phys. IV France 128 (2005) 111

8) R. A. Mackie, A. Peláiz-Barranco and D. J. Keeble, Phys. Rev. B 82 (2010) 024113

9) R. A. Mackie, S. Singh, J. Laverock, S. B. Dugdale and D. J. Keeble, Pys. Rev. B 79 (2009) 014102

- 10) M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys., 66 (1994) 841 など
- 11) S.Scharnar, W.Weppner and P.Schmid-Beurmann, J.Electrochem.Soc. 146 (1999) 857
- 12) M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai, Materials Transactions 45 (2004) 1964
- 13) V. J. Ghosh, B. Nielsen and T. Friessnegg, Phys. Rev. B 61 (2000) 207
- 14) R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, "Positron Annihilation in Semiconductors" Splinger, (1999) p112
- 15) H. Kishi, N. Kohzu, Y. Iguchi, J. Sugino, M. Kato, H. Ohsato and T. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 5533
- 16) A. KIRIANOV, N. OZAKI, H. OHSATO, N. KOHZU and H. KISHI, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5619
- 17) D.-K. Lee, H.-I. Yoo and K.D. Becker, Solid State Ionics 154-155 (2002) 189
- 18) H.-S. Kwon, H.-I. Yoo, C.-H. Kim and K.-H. Hur, J. Appl. Phys. 107 (2010) 083702

本発表内容の検討について、「独立行政法人日本原子力研究開発機構 施設供用制度」を利用しました。 測定および計算にあたり、独立行政法人日本原子力研究開発機構 河裾厚男様から多大なご協力をいただき ました。ここに謝意を表明します。

試料番号			
1	焼成後、1000 °C, P _{O2} = 10 ⁻²⁰ Pa		
2	焼成のみ		
3	焼成後、1000 °C, P _{O2} = 10 ⁻¹⁰ Pa		
4	焼成後、1000 °C, P _{O2} = 3 Pa		
5	焼成後、1000 °C, Air		

表1 誘電体材料の熱処理条件。以下の温度、雰囲気で2時間熱処理を行った。

