

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600038

研究課題名(和文) リチウムイオン電池の充放電その場評価にむけた透過電子顕微鏡内近接場ラマン分光法

研究課題名(英文) Development of an apparatus for near-field Raman spectroscopy under transmission electron microscopy toward the degradation analyses of lithium ion battery

研究代表者

大野 裕 (OHNO, YUTAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡(TEM)観察下で観察領域にレーザー光を直径10 $\mu$ m以下に集光する装置を開発した。その結果、励起光強度の増加により、実用的な測定条件(エネルギー分解能6meV、10秒励起)での、空間分解能が $\mu$ mオーダーのTEM観察下その場ラマン分光測定が初めて可能となった。上記のレーザー光照射下で直径60nmの銀微粒子を接触させて散乱型近接場光を形成したが、近接場光強度が期待より小さく、空間分解能がnmオーダーのラマン分光測定はできなかった。近接場光励起によるラマン信号を抽出するには、近接場光と近接場励起用レーザー光のプロープ面積比をあと一桁下げるか、近接場光の強度をあと一桁上げる必要がある。

研究成果の概要(英文)：An intense laser probe about 10 micrometer in diameter was formed on a specimen under transmission electron microscopy (TEM). With the light probe, micro-Raman spectroscopy under TEM, with a spatial resolution of the order of 10 micrometer simultaneously with an energy resolution of 6 meV, was demonstrated.

A metal tip covered with silver nanoparticles (60 nanometer in diameter) was placed on an arbitrary position in the above-mentioned laser probe, and a near-field light was induced at the apex by a tip-enhanced effect. However, the intensity of the near-field light was too low to demonstrate near-field Raman spectroscopy under TEM with a spatial resolution of 60 nanometer.

研究分野：ナノ構造物性

キーワード：透過電子顕微鏡内その場分光 ラマン分光 散乱型近接場光 リチウムイオン電池

### 1. 研究開始当初の背景

電力需要などエネルギー問題や環境・資源問題の解決に向けて、エネルギー変換・貯蔵デバイス開発が急務である。中でも、急速に普及しつつある（蓄電池総生産額の約 50%）リチウムイオン電池の高性能化・安全化は、エネルギーの効率的な運用に向け、社会的・産業的に極めて重要である。

電池の性能はリチウムイオンを貯蔵・放出する電極材料が左右する。正極材料は主に  $\text{LiCoO}_2$  だが、より低原料費で高容量の  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{-LiFeO}_2$  酸化物などが期待されている。一方、難燃性に優れ充放電による体積変化が小さい  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  などが次世代負極材料に期待されている。これらの材料は単相構造でなく、また表面・界面状態により容量の劣化度合いが変化する。実用化には表面・界面の構造・形成および充放電時のイオン移動過程など充放電機構の理解が必須である。

充放電機構の理解には、局所的な原子構造の変化に加えて、付随する電子状態の変化の直接的評価が必須である。後者は原子レベルの構造変化に敏感なため、化学的 3 次元構造との相関を微視的に定量評価・理解する必要がある。研究代表者は、透過電子顕微鏡 (TEM) 内での光励起分光法を世界に先駆け開発し [Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 4866]、ナノ構造の電子状態を共鳴光吸収 [Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 181909, Phys. Stat. Sol. A **206** (2009) 1904] およびフォトルミネセンス (PL) 分光 [Phys. Rev. **B59** (1999) 2694, Thin Solid Films **464** (2004) 204] で調べた。さらにその応用で、TEM 内での散乱型近接場光による光励起法を提案し [Appl. Phys. Express **5** (2012) 125204]、原子・電子レベルでの光学特性をその場評価しつつある。現状ではバックグラウンド信号（近接場光を誘起するためのレーザー光による信号）強度が強く、また近接場光の強度が弱いため近接場光励起のラマン信号が分離できないが、2つの問題を解決できれば、正負電極の構造や充放電（リチウムイオンの移動）による電極の構造変化（劣化）に起因する振動モードの変化が同時観測が実現し、イオン移動過程の直接的評価が可能となる。充放電・劣化機構の理解を進めて原子・電子レベルの高機能リチウムイオン電池の構造設計へと繋げれば、エネルギー・環境問題の解決に寄与できる、との考えから本研究構想に至った。

### 2. 研究の目的

充放電機構の理解に向けて、構造データと同時に、充放電（リチウムイオンの移動）による電極の構造変化に起因する振動モードの変化を高い空間分解能で観測することを目指す。そのため、TEM 内に設置された電極材料の TEM 観察領域に、プローブ径が約 60nm の輝度の高い局在近接場光を TEM 観察と同時かつ独立に形成して、ラマン分光測定できる装置を開発する。

### 3. 研究の方法

リチウムイオン蓄電池電極の充放電機構を理解するため、正負電極の構造特性および充放電（リチウムイオン移動）による電極の構造変化に起因する原子振動モードの変化を同一ナノ領域で同時に観測・評価することを目指す。そのために、TEM 観察下における観察領域での散乱型近接場光ラマン分光法（空間分解能：約 60nm）を確立する。

### 4. 研究成果

ナノ領域の内部構造と光学応答性を同時評価するため、TEM 内の顕微鏡観察領域に、高輝度の局在近接場光を顕微鏡観察と同時に形成した（図 1）。概略は、

- (1) ポールピース間に設置した回転放物面鏡で TEM 内に設置した試料上の数  $\mu\text{m}$  以下の領域に任意波長の励起光を集光した。（顕微分光法の応用）
- (2) TEM 観察位置からカソードルミネセンス (CL) 光が放射される。この CL 光の放射位置と励起光の集光位置を長距離顕微鏡でその場観察しながら、放物面鏡の位置調整で発光位置に励起光集光位置を合致させた。（CL 法の応用）
- (3) 金属微粒子が担持された探針を (2) の光集光位置に接触させ、微粒子表面に局在近接場光を作った。（散乱型近接場分光法の応用）
- (4) 励起光の光子エネルギーを適切に選び、微粒子の表面に高輝度の局在近接場光が生じるようにした（共鳴分光法の応用）

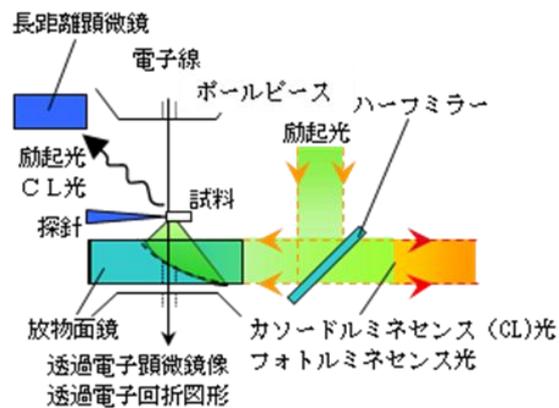


図 1 TEM 内近接場分光システム概念図

具体的には、TEM 用操作トンネル顕微鏡 (STM) 用ホルダー (Nano Factory ST-1000)、TEM 用顕微分光機構 (西進商事との共同開発、図 2)、超長作動マイクロスコープ (ユニオン光学 UWZ300FP) を利用し、TEM 内の任意位置で先端に銀粒子（直径約 60nm）を担持させた金属探針と TEM 試料を数 nm オーダーの任意距離に固定し、その領域に TEM 外部から任意波長のレーザー光を TEM 観察下で照射できるようにした。

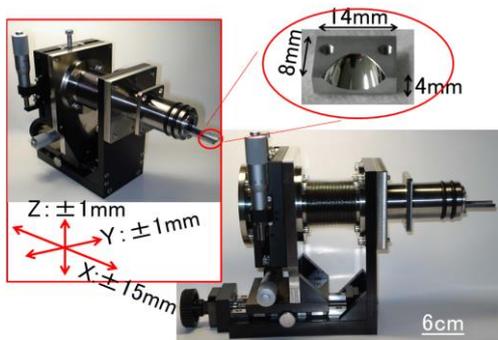


図2 TEM用顕微分光機構。マイクロメータにより、TEM内でxyz方向に精度 $1\mu\text{m}$ 以下で放物面鏡を移動可能。この機構に放物面鏡の回転軸と平行な光を導入し、放物面鏡の焦点位置にその光を集光する。また集光位置から光が放射されると、その光は同じ光路でTEM外に放出される。

分光機構に設置された放物面鏡と光学窓により、強度をほとんど減少させず(装置の透過率が約90%)、放物面鏡の焦点位置へと入射光を集光できる。TEM観察(電子照射)下で、電子照射により観察領域でCL光が放射される。放射位置とレーザー光の集光位置は、2つの輝点としてズームマイクروسコープで直接観察される。集光位置は放物面鏡の移動により $1\mu\text{m}$ 以下の精度で調整できる(図3)。集光位置を調整して2つの輝点の位置を一致させることで、TEM観察領域にレーザー光を集光できるようにした。

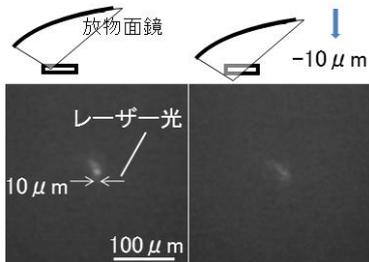


図3 TEM内でのその場光照射例。楕円型鏡の焦点が(a)試料表面と(b)表面より $10\mu\text{m}$ 下。

光照射で誘起される転位すべり運動をTEMその場観察し、TEM観察領域にレーザー光を集光されていることを確認した(図4)。

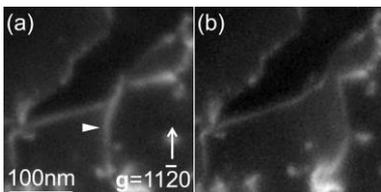


図4 酸化亜鉛のらせん転位(図中の三角)の光誘起転位すべり運動のTEMその場観察。(a)光照射前および(b)照射後。

TEM観察領域に集光したレーザー光が分光測定に十分な輝度が確認するため、レーザープローブによる分光測定を行った。標準試料として、従来のTEM内その場分光測定装置で測定された、NVセンターを含むダイヤモンド

微粒子[Rev. Sci. Instrum. **66**(1995)4866]を用いた。光子エネルギー $2.4\text{eV}$ のレーザー光を用いたエネルギー分解能が $6\text{meV}$ 、5秒励起(100回積算)のPL分光測定で、低温(130K)のみならず室温でもNVセンターのフォノン構造が観測できた(図5)。従来に比べ $10^3$ 倍以上高いレーザー光の強度(単位面積当りの光子数)との評価から、直径 $10\mu\text{m}$ 以下の微小領域にレーザー光が集光と確認できた。

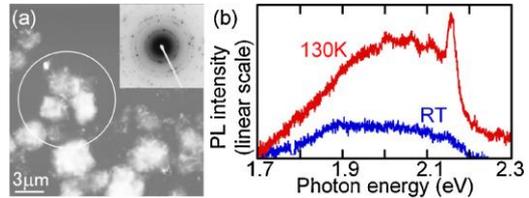


図5 (a)中の円で囲んだ領域にレーザー光を集光して得られた(b)フォトルミネッセンススペクトル。

従来のその場分光装置は試料からの信号光を楕円型鏡で集光し光ファイバを通して分光測定しており、集光効率は約10%だった。レーザー光集光用の放物面鏡を用い信号光を直接分光器へ導入することで、集光効率は約2倍高くなった(図6)。

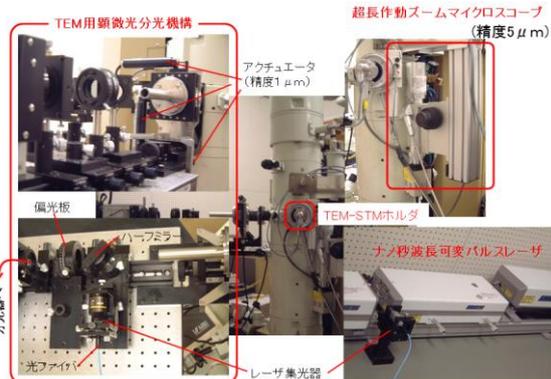


図6 装置の全体図。TEM内の試料から放射された光はハーフミラー、偏光板、分光器を透過してCCD検出器へ導入される。

新たに開発したTEM用顕微分光機構により、近接場光励起用レーザーを用い、エネルギー分解能が $6\text{meV}$ 、10秒励起の簡便な測定条件で、空間分解能マイクロメートルオーダーのTEM観察下その場ラマン分光測定が実現した(図7)。これは初めての、実用レベルのTEM内その場ラマン分光装置と思われる。

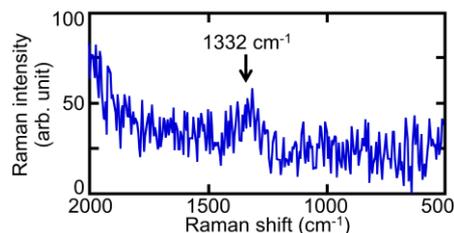


図7 図5と同一のTEM試料のTEM内その場ラマン分光スペクトル。

さらに空間分解能を上げるため、直径 60nm の銀微粒子を担持した金属探針を作成し、銀微粒子の表面プラズモンが共鳴励起される光子エネルギー約 2.9eV のレーザー光を照射することで、探針先端に局在した近接場光を形成できるようにした(図8)。共鳴条件で、局在近接場光の強度は励起光の数 10 倍以上と期待される[Opt. Commun. **183**(2000)333]。結果として、TEM 観察下で TEM 観察領域に高輝度の近接場光が形成されることとなる[Appl. Phys. Express**5**(2012)125204]。



図8 TEM 用試料表面に近接させた銀微粒子を担持した金属探針。

図5のレーザー光照射状態で銀微粒子をTEM観察領域に接触させ局在近接場光を励起したが、ラマン強度に変化は見られなかった。励起光の光子エネルギーを調整してみたが、強度の変化は確認できなかった。試料表面における近接場光と近接場励起レーザー光の面積比(数百分の1)を考えると、近接場光の強度が励起用レーザー光の強度の $10^2$ 倍程度であればラマン信号に変化が生じるはずである。近接場光の強度が10倍程度増加するのは確認したが[Appl. Phys. Express**5**(2012)125204]、今回の励起法ではそれ以上の劇的増加は得られなかった、と結論される。

まとめ：

試料上における近接場光と近接場励起用レーザー光の面積比を従来法よりも2桁以上小さくできた。その結果、励起光強度の増加により、実用的な測定条件での、空間分解能マイクロメートルオーダーのTEM観察その場ラマン分光測定が初めて可能となった。

共鳴効果による局在近接場光強度の増加が期待より小さく、空間分解能ナノメートルオーダーのラマン分光測定はできなかった。近接場光励起によるラマン信号を抽出するには、近接場光と近接場励起用レーザー光の面積比をあと一桁下げるか、近接場光の強度をあと一桁上げる必要がある。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ①Y. Ohno, K. Inoue, K. Kutsukake, M. Deura, T. Ohsawa, I. Yonenaga, H. Yoshida, S. Takeda, R. Taniguchi, H. Otsubo, S.R. Nishitani, N. Ebisawa, Y. Shimizu, H. Takamizawa, K. Inoue, and Y. Nagai, Nanoscopic mechanism of Cu precipitation at small-angle tilt boundaries in Si,

Physical Review B **91** (2015) 235315/1-5, DOI:10.1103/PhysRevB.91.235315 (査読有)。

- ②Y. Ohno and I. Yonenaga, In-situ micro and near-field photo-excitation under transmission electron microscopy, Applied Surface Science **302** (2014) 29-31, DOI:10.1016/j.apsusc.2013.11.061 (査読有)。

[学会発表] (計9件)

- ①Y. Ohno, 3D evaluation of segregation ability at grain boundaries in Si by atom probe tomography combined with transmission electron microscopy, European Materials Research Society 2016 Spring Meeting, 5/2-6 2016, Lille, France (invited).
- ②Y. Ohno, Impurity segregation at small angle tilt boundaries in silicon: nanoscopic mechanisms & applications, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Photovoltaics Meeting 2016, 1/18-21 2016, Hong Kong, China (invited).
- ③Y. Ohno and I. Yonenaga, Near-field light probe towards in-situ Raman spectroscopy under transmission electron microscopy, The 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS2015), 7/27-31 2015, Espoo, Finland.
- ④大野 裕, 透過電子顕微鏡による半導体欠陥の電子的・動的特性のナノスケール直視評価, 独立行政法人日本学術振興会結晶成長の科学と技術第161委員会 第89回研究会 「結晶加工と評価」, 1/8-9 2015, 橿原ロイヤルホテル, 奈良 (invited).
- ⑤Y. Ohno and I. Yonenaga, Development of a small light probe towards in-situ near-field Raman spectroscopy under transmission electron microscopy, Extended Defects in Semiconductors 2014, 9/14-19 2014, Göttingen, Germany.
- ⑥大野 裕, 電池材料の局所境界構造と機能, 日本物理学会 2014 年秋季大会 領域 10・領域 9 合同シンポジウム, 9/7-10 2014, 中部大学, 愛知。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 裕 (OHNO YUTAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129