

電子線ホログラフィーによる固体電解質内電位変化の *in situ* 観察

In situ Electron Holography Observation of Electric-Potential Changes Inside a Solid-State Electrolyte

平山 司^a, 相澤 由花^{a, b}, 佐藤 岳志^{a, b}, Craig. A. J. Fisher^a, 吉田 竜視^a, 山本 和生^a, 村田 英一^c
Tsukasa Hirayama, Yuka Aizawa, Takeshi Sato, Craig. A. J. Fisher, Ryuji Yoshida, Kazuo Yamamoto and Hidekazu Murata

^a一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

^b現在, 株式会社日立ハイテクノロジーズ

^c名城大学理工学部

要 旨 アモルファス固体電解質であるリン酸リチウムオキシナイトライドガラス (LiPON) 薄膜を銅電極ではさんだ構造の実験サンプルを作製し, 集束イオンビーム法とアルゴンイオンミリング法で透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料に加工した. ホログラフィー電子顕微鏡内でこの試料に電圧を印加し, LiPON 試料を透過した電子波の位相がどのように変化するかを計測した. 次に, 実験に用いた試料と同様の形状及びサイズの計算用モデルを想定し, そのなかに種々の電位分布モデルを仮定した. 試料内に仮定した電位分布と試料から周辺空間に漏れ出た電場の両方を透過した電子波がどのような位相分布を示すかをシミュレートした. 実験結果と最もよく合う位相分布を与えた電位分布モデルを固体電解質内の正しい電位分布変化であると決定した. この電位分布変化から, 電圧印加時のイオン及びイオン空孔の動きを推測した.

キーワード: 電子線ホログラフィー, 漏れ電場の影響, 3D 境界電荷法, 固体電解質, 電位分布変化

1. はじめに

電子線ホログラフィーは, 電子波の干渉を用いて透過電子顕微鏡法における試料直下の複素波動場を求め, その位相分布や振幅分布を高い精度で定量的に可視化する手法である. 位相分布像は観察対象の持つ静電ポテンシャルや磁力線の情報をもつため, マイクロメートル~ナノメートル領域の電位分布像や磁化状態像と解釈することができる¹⁻⁴⁾. 特に, 最近では電磁氣的機能を持つ材料・デバイスに電圧や磁場を印加してそれらが実際に動作している状態で観察する「*in situ* 観察」によって非常に有用な情報を得ることができるようになってきた. このため, 動作状態での機能を解析する手法として益々期待が高まっている⁵⁻⁷⁾.

近年, 我々は充放電時における全固体型電池の電極/固体電解質界面付近の電位分布変化を観察することに成功した⁸⁻¹⁰⁾. このような実験は, 固体電解質物性のより深い理解や, より優れた全固体電池の開発に役立つ貴重な情報を提供するものと考えられる¹¹⁾. しかし, この実験で得られる電位分布変化の中には, イオン分布やイオン移動抵抗による電圧降下など複数の情報が重畳して含まれており, 正しく解釈することは容易でない. その上, 固体電解質の多くは多結晶体

であるため, 様々な方位の結晶粒が引き起こす電子線回折が複雑な位相ノイズを生み出す. そこで, 我々はアモルファス固体電解質であるリン酸リチウムオキシナイトライドガラス (以下 LiPON と記述) を銅 (Cu) で挟んだ単純なキャパシターサンプルを作製し, ホログラフィー電子顕微鏡内で電圧印加して, 電位分布変化の計測を試みた.

電気化学の分野では, 液体電解質中に金属電極を入れて電圧を印加した場合, 金属表面近傍に数 nm 以下の幅の電気二重層と呼ばれる急峻な電位勾配を持つ層が形成され, その他の部分の電位は平坦であると考えられている. そして, このモデルを用いて様々な電気化学現象が説明されている¹²⁾. これに対し, 固体電解質内ではどのような電位分布が形成されるのかほとんどわかっていない. 我々は *in situ* 電子線ホログラフィーによる電位変化観察がこのような新しい分野の基礎的現象解明に貢献する可能性が高いと考えた.

2. 実験とシミュレーション

2-1 実験とシミュレーションを比較する必要性

試料の電位 V による電子波の位相変化 $\Delta\phi$ は次式で表される¹³⁾.

$$\Delta\phi(x, y) = \frac{\pi}{\lambda E} \int_z V(x, y, z) dz \quad (1)$$

^a 〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

2016年12月15日受付, 2017年3月10日受理

ここに、 λ は電子の波長、 E は加速電圧で決まる定数である。この式は、位相変化が電子線経路に沿った電位の積分に比例することを示している。つまり、試料の内部だけに電位分布が形成されるときには、位相分布と電位分布は同じ形を示すが、試料外部にも電場が漏れ出ている場合には電子線ホログラフィーで得られる位相分布は正しく試料内の電位分布を示すわけではない。

そこで、次のような手法によって試料内の正しい電位分布を求めた。まず、試料に電圧印加したとき試料およびその周辺の電場を通り抜けた電子波（物体波）の位相分布の変化を *in situ* 電子線ホログラフィーで測定した。次に、実際に用いた試料と同様のサイズ及び形状の計算用モデルを想定し、そのなかに種々の電位分布モデルを仮定した。試料内に仮定した電位分布モデルと試料から周辺空間に漏れ出た電場の両方を考慮して電圧印加時に物体波がどのような位相分布を示すかをシミュレートした。実験結果とシミュレーション結果を比較検討し、実験結果と最もよく合う位相分布を与える電位分布モデルを固体電解質内の正しい電位分布変化であると決定した。

2-2 *In situ* 電子線ホログラフィーによる物体波位相計測の実験手法

「グラッシーカーボン（以下 GC と記述）電極上に、Cu 膜をスパッタリング法、LiPON をパルスレーザー蒸着法（PLD）で連続成膜した試料」を作製した。次に集束イオンビーム（FIB）法およびアルゴン（Ar）イオンミリング法を用いてその一部を薄片化し、図 1 に示すような電子線ホログラフィー位相計測実験用試料とした。FIB で形成されたダメージ層は Ar イオンビームを照射して除去した。このとき、通常の装置で Ar イオンを試料の広い領域に照射してしまうと、Ar イオンでスパッタされた物質が観察部分に汚染物質として再堆積してしまうため、Ar イオンガンと試料の間に直径 0.3 ~ 0.4 mm の小さな穴を開けたタングステン板を挿入して Ar ビームの大きさを必要最小限に調整した^{14,15}。

作製した試料の GC 側の Cu 電極を常に接地し、タングステン（W）側の Cu 電極に -2 ~ +2 V の電圧印加をした。この時の位相変化を電子線ホログラフィー電子顕微鏡（Hitachi HF-3300EH, 300 kV）により *in situ* 観察した。ホログラムは 2 本の電子線バイプリズムを用いて、バイプリズムのフレネル縞が弱くなるような結像条件で撮影した¹⁶。位相分布はホログラムをフーリエ変換法で解析して求めた。ここでは、電圧印加した時の位相分布から両側の Cu 電極を接地したときの位相分布を差し引くことによって、各印加電圧によって引き起こされた位相分布変化のみを表示した。

2-3 位相分布のコンピューターシミュレーション

実験に用いた試料と同じ大きさと同様の形状の計算用モデルを想定し、試料に電圧印加したとき周辺の三次元空間に形成される電位を 3 次元境界電荷法によって計算した¹⁷。次に、試料内部および試料周辺空間の電位を電子線経路に沿って積分し、位相分布を求めた。このとき、電子線の加速電圧、干渉

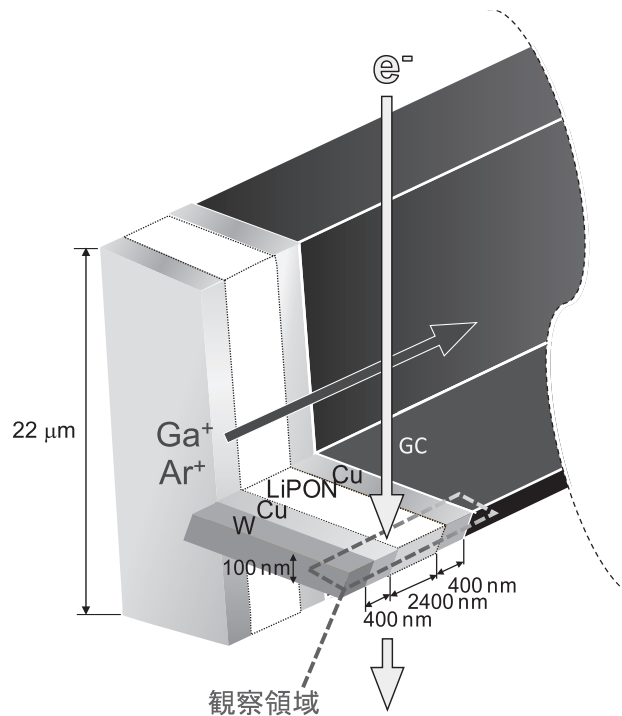


図1 *In situ* 電子線ホログラフィーによる位相計測実験用試料。破線部分をホログラフィー観察。

領域、Cu 電極の電位をはじめとする各種パラメータは、実際のホログラフィー実験の条件と一致させた。予備的なシミュレーションによって、試料面の上下 -100 ~ +100 μm の範囲の積分は、 $-\infty \sim +\infty$ の積分に十分近いことがわかっていたので、積分範囲は -100 ~ +100 μm とした。参照波に含まれる電場の影響も考慮した。

3. 実験・シミュレーションの結果と考察

図 2 に実験で得られた結果の例を示す。図 2 (a) は透過電子顕微鏡像、図 2 (b) はホログラムである¹⁴。

図 3 に実験とシミュレーションで得られた位相分布の比較を示す。図 3 (a) は最初のシミュレーションで仮定した LiPON 内の電位分布を示す^{14,15}。ここでは、まず電気二重層以外の LiPON 内の中央部電位 V_{LiPON} を高電位側 Cu 電極の電位 V_{Cu-Cu} のちょうど 1/2 の一定値に設定した。また、Cu/LiPON 界面の電気二重層幅 t は、便宜的に 25 nm と仮定した。つまり、電気二重層幅が LiPON 幅 (2.4 μm) に比べて大変薄いという仮定をした。本来は電気二重層内の電位は Cu 電極に与えた電位から電解質中央部分の電位に漸近する曲線を描くが、ここではシミュレーションを簡単にするために電極から直線的に変化するものとした。

実験結果（細線）とシミュレーション（太線）結果を重ねて図 3 (b) に示す。図 3 (a) で電気二重層以外の部分に平坦な電位分布を仮定したにもかかわらず、傾いた位相がシミュレーション結果として描かれていることから、先述のように位相分布が試料内部の電位分布を正しく表してはいない

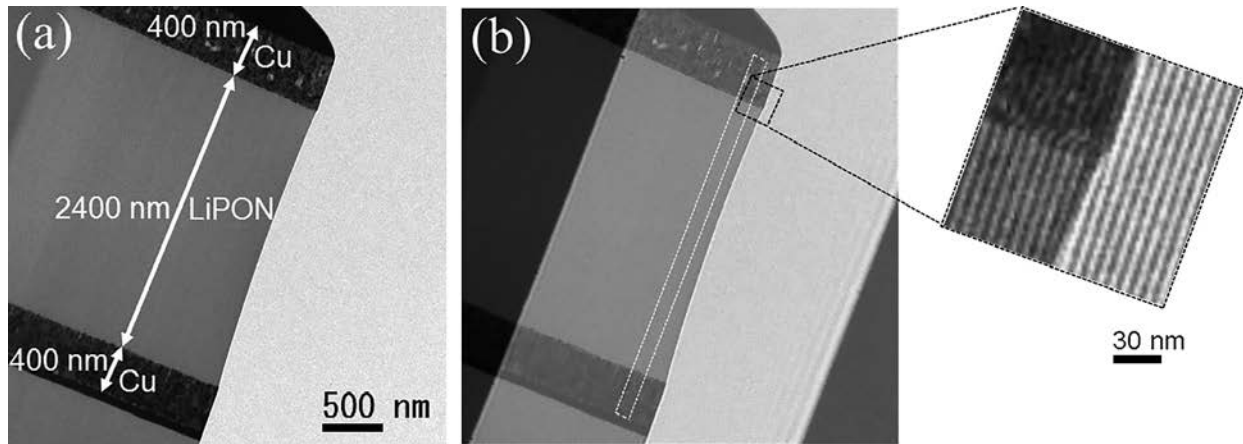


図2 実験試料 (Cu/LiPON/Cu) の観察結果. (a) 透過電子顕微鏡像. (b) ホログラム.

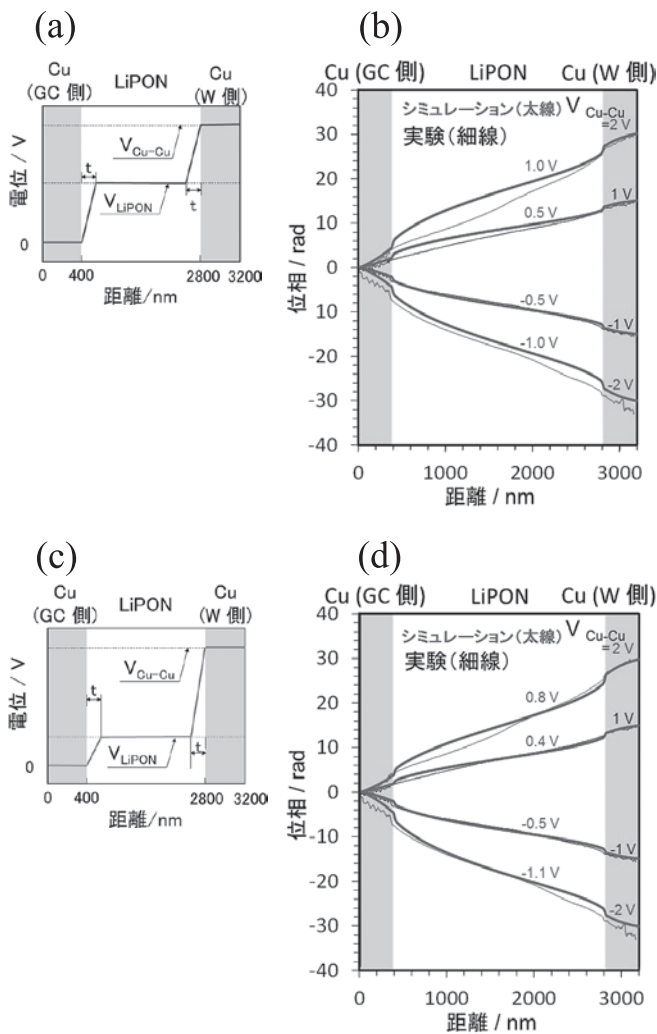


図3 実験とシミュレーションの比較. (a) 最初に仮定したLiPON内電位分布モデル. (b) 実験で得られた位相分布(細線)と(a)で示した電位分布を仮定してシミュレートした位相分布(太線). (c) 平坦な部分の電位を(a)より0~0.2V低く仮定したLiPON内電位分布. (d) 実験で得られた位相分布と(c)の電位分布を仮定してシミュレートした位相分布.

ことがわかる.

さらに注意してみると、実験結果とシミュレーション結果にわずかな違いが見られる。それはLiPON内の位相値に関して、シミュレーション値より実験値のほうが低い傾向があることである。これは、LiPON内の実際の電位がシミュレーションで仮定した「高電位側Cu電極の1/2」より低い傾向にあることを意味している。そこで、図3(c)に示すようにLiPON内部の電位を0~0.2V下げて再度位相シミュレーションを行うと、図3(d)に示すように実験結果とシミュレーション結果の整合性がよくなった(実験とシミュレーションのわずかな違いはリーク電流によるものであると考えられる)^{14,15}。よって、図3(c)が実際の試料に電圧印加したときの電位変化を表していると考えられる。これは、LiPONのような固体電解質中でも液体電解質中と似た電位分布モデルが成立しているが、LiPON内部の電位は先述の通り高電位側Cu電極の電位差の1/2より若干小さい値をとることを意味している。

上記の電位分布変化がすべてイオン移動の結果であるとすれば、液体電解質と固体電解質の中のイオン移動と電位分布形成の関係は図4のように推測することができる。すなわち、自由に動ける陽イオンと陰イオンを含む液体電解質の中では、図4(a)に模式的に示すように電圧印加時に陽イオンは負極へ陰イオンは正極へと対称性よく移動するのに対し、Li⁺イオンだけしか動くことのできない固体電解質中においては、図4(b)に示すように高電位側のLi⁺イオン脱離による電気二重層形成(Li⁺イオン空孔の形成)に比べ、低電位側のLi⁺の充填による二重層形成は起こりにくいことを示唆していると考えられる。このような電位分布変化とイオン分布の関係に関する議論は定性的推測の域を出ないと最初は考えていたが、近年同様の結果を示す理論計算の報告が複数あり^{18,19}、今後はさらに精密な実験と理論計算の比較検討によって基礎的現象の解明と優れた固体電解質の材料設計が進むものと期待している。電圧印加時にも電場が外部に漏れ出ない試料の

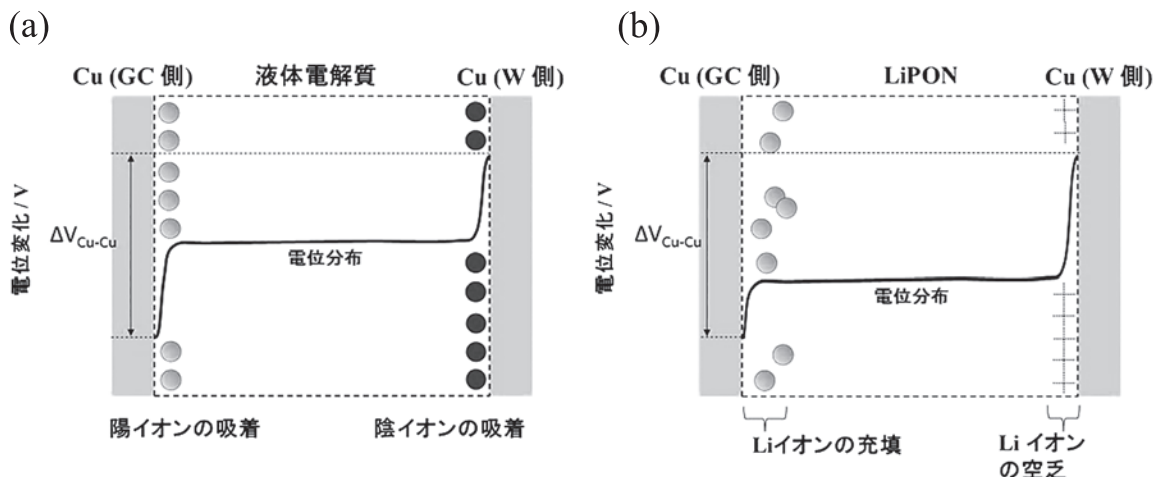


図4 電圧印加したときの液体電解質内と固体電解質内の電位分布変化とイオン分布形成。(a)液体電解質内の電位分布変化と電気二重層付近のイオン分布形成。(b)固体電解質内の電位分布変化と電気二重層付近のイオン及びビイオン空孔の分布形成。

作製及びより精密な電位分布モデルを用いた位相シミュレーションにより、近い将来電気二重層幅の決定や二重層内の精密な電位分布の議論ができるようになって考えている。

電子線ホログラフィーには、本解説論文で記述した技術以外に、位相シフトを用いた高感度位相計測、高速画像再生による動的観察、トモグラフィーを用いた3次元電場磁場観察などの手法がある。これらの手法と *in situ* 観察技術を併用することにより、今後は今までは予想もできなかった高度で有用な計測・観察が可能になると考えられる。

4. まとめ

ホログラフィー電子顕微鏡を用いた *in situ* 位相計測と試料周辺空間に漏れ出した電場も考慮した位相シミュレーションの比較によって、電圧印加したときの LiPON 内部の電位分布変化を求めた。この電位分布変化は、液体の電解質に電圧を印加したときに形成されるモデルと似た形状の電位分布変化であったが、電気二重層以外の平坦な部分の電位が印加電圧の 1/2 よりやや低いという結果が出た。このことは、高電位側のイオン空孔が形成されやすいのに対し、低電位側のイオンの充填がされにくいことを示唆している。このような研究は今後固体電解質の物性解明や優れた固体電解質材料の設計に役立つと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) が実施した「革新型蓄電池先端科学基礎研究開発」として行いました。討論に加わってデータの解釈に貢献してくれましたファインセラミックスセンターの桑原彰秀博士、森分博紀博士に感謝します。名古屋大学の入山恭寿教授と加藤健久博士 (現在, TDK) には LiPON 試料作製と有意義な討論をしていただきました。京都大学の安部武志教授、内本喜晴教授、小久見善八教授には本研究全体にわたり、貴重なご指導を受けました。心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) Tonomura, A.: *Electron Holography*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg (1998)
- 2) Lichte, H.: *Ultramicroscopy*, 20, 293–304 (1986)
- 3) Hirayama, T., Ru, Q., Tanji, T. and Tonomura, A.: *Appl. Phys. Lett.*, 63, 418–420 (1993)
- 4) Rau, W.D., Schwander, P., Baumann, F.H., Hoppner, W. and Ourmazd, A.: *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2614–2617 (1999)
- 5) Frabboni, S., Matteucci, G. and Pozzi, G.: *Phys. Rev. Lett.*, 11, 2196–2199 (1985)
- 6) Twitchett, A.C., Dunin-Borkowski, R.E. and Midgley, P.A.: *Phys. Rev. Lett.*, 88, 238302 (2002)
- 7) Yamamoto, K., Hirayama, T., Kusunoki, M., Yang, S. and Motojima, S.: *Ultramicroscopy*, 106, 314–319 (2006)
- 8) Yamamoto, K., Iriyama, Y., Asaka, T., Hirayama, T., Fujita, H., Fisher, C.A.J., Nonaka, K., Sugita, Y. and Ogumi, Z.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 4414–4417 (2010)
- 9) Yamamoto, K., Iriyama, Y., Asaka, T., Hirayama, T., Fujita, H., Nonaka, K., Miyahara, K., Sugita, Y. and Ogumi, Z.: *Electrochem. Commun.*, 20, 113–116 (2012)
- 10) Yamamoto, K., Hirayama, T. and Tanji, T.: *Microscopy*, 62, S29–S41 (2013)
- 11) Armand, M. and Tarascon, J.-M.: *Nature*, 451, 652–657 (2008)
- 12) Bockris, J. O'M. and Reddy, A.K.N.: *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Plenum, New York (1970)
- 13) Vanzi, M.: *Optik*, 68, 319–333 (1984)
- 14) Aizawa, Y., Yamamoto, K., Sato, T., Murata, H., Yoshida, R., Fisher, C.A.J., Kato, T., Iriyama, Y. and Hirayama, T.: *Ultramicroscopy*, in press
- 15) Hirayama, T., Aizawa, Y., Yamamoto, K., Sato, T., Murata, H., Yoshida, R., Fisher, C.A.J., Kato, T. and Iriyama, Y.: *Ultramicroscopy*, 173, 64–70 (2017)
- 16) Harada, K., Tonomura, A., Matsuda, T., Akashi, T. and Togawa, Y.: *J. Appl. Phys.*, 96, 6097–6102 (2004)
- 17) Murata, H., Ohye, T. and Shimoyama, H.: *Proc. SPIE*, 4510, 107–118 (2001)
- 18) Landstorfer, M., Funken, S. and Jacob, T.: *Ohys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 12817–12825 (2011)
- 19) Braun, S., Yada, C. and Latz, A.: *J. Phys. Chem. C.*, 119, 22281–22288 (2015)