



La_{(1-x)/3}Li_xNbO₃ 単結晶の角度分解光電子分光

山本凌¹, 仲武昌史², 高倉将一^{2,3}, 藤原靖幸⁴, 入山恭寿¹, 伊藤孝寛^{3,1}

¹名大院工, ²あいち SR, ³名大 SR セ, ⁴信州大,

キーワード：電子状態, 固体電解質, リチウム電池

1. 背景と研究目的

近年リチウムイオン二次電池の利用拡大に伴い、さらなる安全性、高エネルギー密度化、高出力化を実現するリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が進んでいる。しかし、無機固体電解質中におけるリチウムイオンの伝導性能を理解する上で必要不可欠な電子状態の情報については理論計算が先行しており、実験観測の結果がほとんど報告されていない現状にある。そのため本研究では、La_{(1-x)/3}Li_xNbO₃ (LLNO; x = 0.07 ~ 0.08) バルク単結晶 [1,2] に対して、放射光光電子分光による電子状態の直接観測を通じて、固体電解質の電子状態、特に電子バンド構造を明らかにすることを目的とする。目的を達成するために、2020L1001 期は第 1 段階として試料セットアップ条件の最適化を目的とした内殻測定を行った。

2. 実験内容

測定は励起エネルギー $h\nu = 675$ eV を用いて行った。測定温度は $T = 50 \sim 300$ K、エネルギー分解能は $\Delta E \sim 100$ meV に設定した。清浄試料表面は LLNO 単結晶を超高真空中で(001)面について劈開することにより得た。

3. 結果および考察

図 1 に得られた内殻/価電子帯光電子スペクトルの温度、光電子放出角度依存性を示す。低温 $T = 50$ K (図 1 (a)) のスペクトルは 530 eV および 283 eV における O 1s および C 1s 状態の状態しか観測されていないことがわかる。一方、 $T = 110$ K (図 1 (b,c)) においては比較的弱い Nb 3d 状態が 210 eV 近傍に現れ、 $\theta = 45^\circ$ の表面敏感条件で C/O 1s に対する相対強度が増大する様子が観測された。さらに、 $T = 300$ K に達すると、試料に含まれない C 1s 状態は消失し、Nb 3d および 3p 状態に加えて、100 eV 近傍における La 4d 内殻も観測されることが確認された。低温において試料由来の Nb, La 状態が観測されない原因について現状では明らかではないが、可能性の一つとして、試料側面に伝導性の保持を目的として塗布した導電性グラファイトが試料内部への拡散などの要因により試料由来の Nb および La 状態が観測できなくなるような影響を与えるものと考えている。

4. 参考文献

- [1] Y. Fujiwara, K. Hoshikawaa and K. Kohama: J. Cryst. Growth 433 (2016) 48–53.
 [2] Y. Fujiwara, T. Taishi, K. Hoshikawa, K. Kohama and H. Iba: Jpn. J. Appl. Phys. 55(2016)090306.

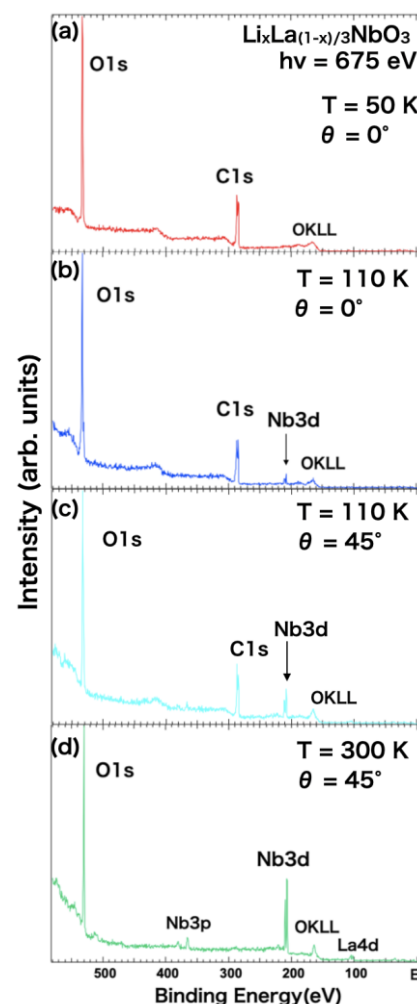


Fig.1 $T = 50$ K (a), 110 K (b, c) および 300 K (d) で得られた La_{(1-x)/3}Li_xNbO₃ の内殻/価電子帯光電子スペクトル。光電子検出角度は $\theta = 0^\circ$ (a,b) および 45° (c,d) に設定した。