



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。2020L1001 期に室温でグラファイト塗布なしのセットアップ条件が適切であることを見出したことを受け、2020L2001 期は劈開表面の均一性を評価するために、劈開試料表面における位置依存性測定を行った。

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。測定温度は室温、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 単結晶を超高真空下で(001)面について劈開することで得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 (a)に試料上の異なる測定位置 (A および B: Fig. 1 (d)参考) において得られた内殻/価電子帯光電子スペクトルを示す。位置 A においては O1s および Nb3d 内殻スペクトルがそれぞれ 1 ピークおよび 2 ピークとして観測されているのに対して、位置 B においてはそれぞれ 5.5 eV ほど高結合エネルギー側にシフトした構造を伴っていることがわかる。この結果は位置 B 近傍において部分的にチャージアップの影響が現れていることによると考えられる。Fig.1 (b)および(c)に試料の Z 軸を走査することにより得られた Nb 3d 内殻における E-z 光電子強度イメージプロットおよび内殻光電子スペクトルをそれぞれ示す。直接比較のため、それぞれのスペクトルを光電子強度で規格化したものを Fig.1 (e)に合わせて示してある。チャージアップの影響は Z = 0.1 ~ 0.2 mm の 200 μ m の範囲でのみ観測されており、他の領域ではスペクトルがほぼ一致することを見出した。以上の結果は、この系の劈開面において部分的に Li の欠乏などにより伝導度が低いドメイン構造が形成されることを示唆していると考えている。

4. 参考文献

- [1] Y. Fujiwara, K. Hoshikawa 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.

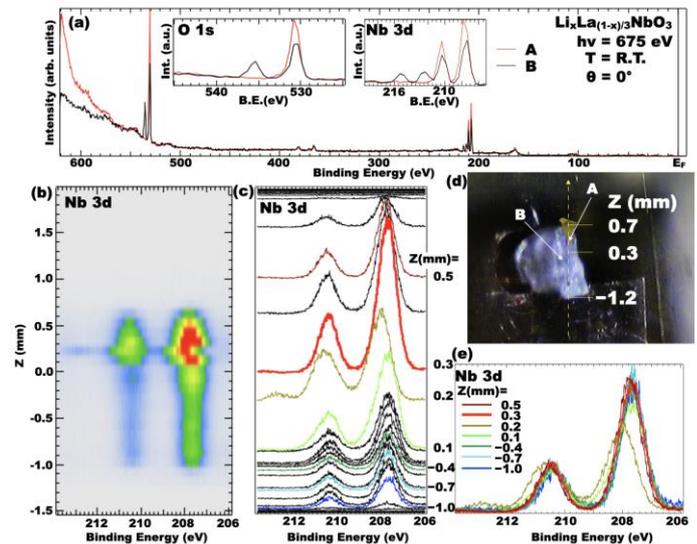


Fig.1 (a) 試料上の位置 A (赤線) および B (黒線)において得られた La_{(1-x)/3}Li_xNbO₃の内殻/価電子帯光電子スペクトル。挿入図は O1s および Nb3d 内殻における拡大図。(b,c,e)試料を Z 軸方向に走査することで得られた Nb3d 内殻の位置依存 E-z 光電子強度イメージプロット(b)、光電子スペクトル (c) および強度規格化したスペクトルの比較図(e)。(d)測定位置における試料モニタ画像。劈開面の大きさはおおよそ 0.7 x 2.0 mm²程度。図 1 (a)の測定位置を白矢印、Z 軸走査ラインを黄色点線でそれぞれ示してある。