



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。2020L1001-2001 期に行った試料セットアップ条件および劈開表面における不均一性の評価を参考に、2020L3001 期は価電子帯における電子状態の測定および光照射損傷の影響の評価を行った。

2. 実験内容

測定は励起エネルギー $h\nu = 55$ eV を用いて行った。測定温度は室温、エネルギー分解能は $\Delta E \sim 30$ meV に設定した。清浄試料表面は LLNO 単結晶を超高真空下で La/Li が存在する A1 層と共に欠乏した A2 層が交互に存在する(001)面について劈開することで得た (図 1 挿入図参考)。

3. 結果および考察

図 1 に垂直放出角度 ($\theta = 0^\circ$) において得られた LLNO の光電子スペクトルの光照射時間依存性 ($\sim 1E12$ photons/s) を示す。ここで用いたこの系の電子状態は、2 eV 近傍にピークを形成する微細な構造と 4 ~ 10 eV において価電子帯頂上を形成する構造により特徴づけられることがわかる。ここで、前者は Li K 吸収端において強度が増加することから Li 電子状態に、後者は半導体的な電子状態を形成する NbO₃ 分子軌道に帰結されると考えられる。また、後者の構造は光照射に伴い次第にブロードになり、高結合エネルギー側にシフトすることが明らかになった。このような変化は、有機系化合物などにおいて特徴的に観測される光照射損傷に伴う変化に類似することから、この系における NbO₃ 結合の紫外線照射に対する不安定性に起因するものと考えている。観測された光照射損傷に伴うエネルギーシフトは $h\nu = 650$ eV を用いた測定では観測されないことから、 $h\nu = 650$ eV における光フラックスと同程度まで抑制して価電子帯における測定を行った。その結果、 $2E10$ photons/s 程度まで光フラックスを抑制することにより、光照射損傷の影響を受けない状態で価電子帯スペクトルの測定が可能であることを見出した。

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.

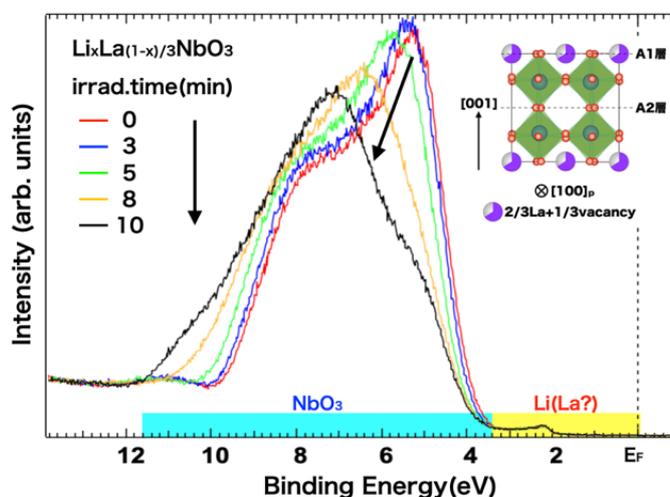


Fig.1 Li_xLa_{(1-x)/3}NbO₃ の光電子スペクトルの光照射時間依存性。(挿入図)ペロブスカイト構造 A サイトに La 含有層(A1 層)と La 欠乏層(A2 層)が交互に分布する LLNO の結晶構造