



$\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 単結晶の角度分解光電子分光

小山正太郎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。そのような背景の中、我々研究グループは、固体電解質の電子状態を明らかにすることを目的とした研究を行ってきた。本研究では、リチウム固体電解質における電子状態とイオン伝導特性の関係を系統的に明らかにすることを目的として、A サイト欠損型ペロブスカイト構造を有する $\text{La}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLNO; $x = 0.07 \sim 0.08$) バルク単結晶 [1,2] および LLNO に対してイオン伝導特性が高く、A サイト欠損がない $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO; $x \sim 0.08$) に着目して系統的な電子状態研究を行った。

2. 実験内容

測定は励起エネルギー $h\nu = 675, 61.5$ および 55 eV を用いて行った。低励起エネルギーにおける測定は照射に伴い生じるスペクトル変調の効果を抑えるために光フラックスを抑制した条件下 ($\sim 3\text{E}+10$ Photons/s) で行った。測定温度は $T = 300 \text{ K}$ に設定した。清浄試料表面は LLNO および LLTO 単結晶を超高真空中で(100)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 (a)に $h\nu = 61.5 \text{ eV}$ (55 eV) (上図) および $h\nu = 675 \text{ eV}$ (下図) を用いて得られた LLTO (LLNO) 単結晶の価電子帯、La 5p および Ti 3p (Nb 4p)内殻における光電子スペクトルをそれぞれ示す。La 5p および Ti 3p(Nb 4p)内殻については、真空紫外領域においては価電子帯 (VB) に対して強度がかなり抑制される傾向にあることが分かる。また、価電子帯の光電子スペクトルの比較から、LLTO と LLNO のバンドギャップは 3 eV 程度ではほぼ同様であるのに対して、価電子帯スペクトルのエネルギー分布幅から見積もられるバンド幅については、LLTO が LLNO に比べて 1 eV 程度狭くなる様子が観測されることが明らかになった。DFT 計算による部分状態密度 (図 1 (b)-(d))と得られた結果の比較から、観測された電子状態の違いは計算により定性的に再現されることを見出した。

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.
- [3] K. Dai, Q. Wang, Y. Xie, M. Shui and J. Shu: J. Mater. Sci. **57** (2022) 2825.

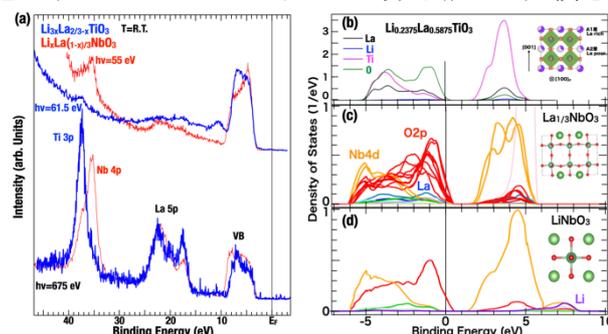


Fig.1 (a) $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$) (青線 (赤線)) の価電子帯、La 5p および Ti 3p (Nb 4p) 内殻における光電子スペクトル (上図: $h\nu = 61.5 \text{ eV}$ (55 eV)、下図: $h\nu = 675 \text{ eV}$)。 (b-d) DFT 計算により得られた $\text{Li}_{0.2375}\text{La}_{0.5875}\text{TiO}_3$ (b)、 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ (c) および LiNbO_3 (d) の状態密度の元素/軌道成分。価電子帯上端を B.E. = 0 eV と示してある。