



固体電解質 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ バルク単結晶の分光研究

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

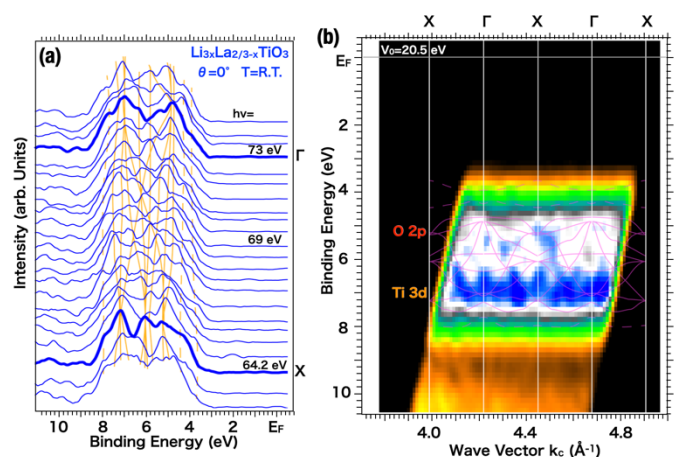
近年リチウムイオン二次電池の利用拡大に伴い、さらなる安全性、高エネルギー密度化、高出力化を実現するリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が進んでいる。しかし、無機固体電解質中におけるリチウムイオンの伝導性能を理解する上で必要不可欠な電子状態の情報については理論計算が先行しており、実験観測の結果がほとんど報告されていない現状にある。そのような背景の中、我々研究グループは、固体電解質の電子状態を明らかにすることを目的とした研究を行ってきた。本研究では、リチウム固体電解質における電子状態とイオン伝導特性の関係を明らかにすることを目的として、比較的高いイオン伝導特性 ($\sigma_{\text{Li}} \sim 1\text{E-3 S/cm}^3$) を示す $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO; $x \sim 0.08$) [1] に着目して角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた電子状態の直接観測を行った。

2. 実験内容

面間 ARPES 測定は、 $h\nu = 53 \sim 78 \text{ eV}$ を用いて、光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 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)および(b)に LLTO 単結晶の劈開表面垂直放出角度($\theta = 0^\circ$)における励起エネルギー依存性から得られた面間 ARPES スペクトルおよび面間バンド構造イメージをそれぞれ示す。LLTO におけるバンドギャップは 3eV 程度であり、価電子帯の電子状態は $4 \sim 8 \text{ eV}$ の領域において複数のピーク構造を形成する複雑なバンドにより形成されることを見出した。観測されたピーク構造は面間波数 k_c に対応する励起エネルギーの変化に伴い、明確なエネルギー分散を示していることが分かる。さらに、得られたバンド構造から X 点結合エネルギー 5 eV 近傍においては 2eV 程度の比較的大きな分散を示すバンドが存在することを見出した。さらに、観測されたバンド分散は、インナーポテンシャル $V_0 = 20.5 \text{ eV}$ を用いて得られる面間ブリルアンゾーンの周期性と良い一致を示すことから、バルク単結晶の電子状態を反映する分散を観測したものであると考えている。



4. 参考文献

[1] S. Stramare *et al.*, Chem. Mater. **15**, 3974–3990 (2003).

Fig.1 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$) の試料表面垂直放出角度 ($\theta = 0^\circ$) における面間 ARPES スペクトル(a)および面間バンド構造イメージ (b)。実線及び点線は ARPES から見積もられるバンド分散のガイドライン。