



AichiSR

単結晶固体電解質 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ の 電場印加型角度分解光電子分光

波多江勇太¹, 増田圭亮¹, 仲武昌史², 高倉将一³, 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

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、我々はこれまでに、無機固体電解質における伝導を担う電子状態、特にバンド構造を明らかにすることを目的として、良質な単結晶が得られ、比較的高いイオン伝導度を示す A サイト欠損 (および欠乏) 型ペロブスカイト構造を有する $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLNbO) および $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLTO) に着目して研究を行ってきた。その結果、この系のイオン伝導軸方向において明確なバンド分散を観測することに成功している。観測したバンド分散は、4 eV 程度にギャップ端をもち、比較的幅の狭い複数のピークのブロードな分散により形成されており、LLTO におけるバンド幅が LLNbO に対して若干狭くなることを見出した。さらに興味深い性質として、フラックスを十分に抑制 (< 3E+10 光子/s) しない状態では、ARPES スペクトルが光照射に伴い「ブロードになりながら高結合エネルギー側にシフト」し、光照射をとめることにより「緩和」する特異なスペクトル変調が生じることを見出している。このようなスペクトル変調は Li 置換系においてのみ観測されることから、「光照射による Li イオンの生成および拡散」に対する情報を内包するものと考えている。そこで本研究では、Li イオン拡散に伴う電子状態の変化に対する知見を得ることを目的として、面間方向と面内方向でイオン伝導度に異方性が観測されている LLNbO に着目し、電場印加環境下における光電子分光測定を行った。

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 $T=300$ K に設定した。清浄試料表面は面間方向を良イオン伝導方向 [010] 面に設定し LLNbO 単結晶試料をスパッタアニール処理することにより得た。電場は下部電極をアースとし、試料を固定する表面電極に ± 0.5 V の範囲で印加した。

3. 結果および考察

図 1 に Nb 3d 内殻スペクトルの印加電場依存性およびそのイメージプロットを示す。Nd 3d 内殻スペクトルが劈開表面において得られるスペクトルと同等であることから表面処理により十分な清浄化がされているものと考えている。 ± 0.5 V の範囲で -0.5 V \rightarrow 0 V \rightarrow +0.5 V \rightarrow 0 V \rightarrow -0.5 V \rightarrow 0 V のサイクルで電場を印加することにより、Nb 3d ピークが形状の変化を伴わずに印加電圧と同等のエネルギーシフトを示すことを見出した。この結果は、試料保持用の表面電極に電場を印加することにより、試料表面に印加電場と同等の電場が与えられていることを示唆している。また、スペクトル形状の変化が観測されないことから ± 0.5 V の範囲内で電場印加による表面変質は生じていないものと考えている。

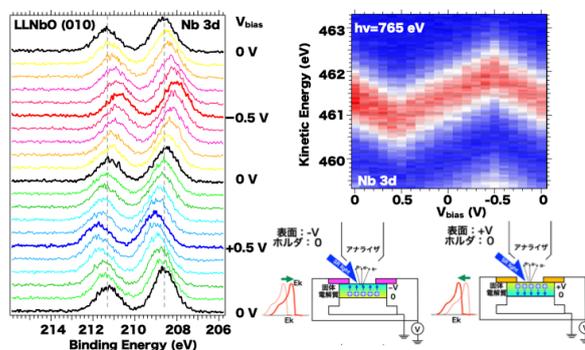


Fig.1 表面清浄化した LLNbO 単結晶の Nb 3d 内殻スペクトルの印加電場依存性 (左図) およびイメージプロット (右上図)。 (右下図) 電場印加測定配置の模式図