



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。さらに興味深い性質として、フラックスを十分に抑制（ $< 3\text{E}+10$ 光子/s）しない状態において「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ことが期待されるスペクトル変調が観測されることを見出している。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 LLaNbO 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 $h\nu=55\text{ eV}$ を用いて行った。測定温度は $T=300\text{ K}$ に設定した。清浄試料表面は面間方向をイオン伝導度が高い [010] 方向に設定し LLaNbO 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印加した (図 1 (f) 参考)。

3. 結果および考察

図 1 (a)-(e) に電場を $V_s = \pm 0.2\text{ V}$ の範囲で印加した際に高強度光フラックス照射条件下（ $\sim 1\text{E}+12$ 光子/s）において得られた LLaNbO の価電子帯光電子スペクトルの照射時間依存性をそれぞれ示す。観測されるスペクトル変調は価電子帯上端の Li 結合状態が切れて Li イオンが生成される第 1 段階と、生成された Li イオンが飽和して拡散にすることに伴う局在状態のリジッドなエネルギーシフトが観測される第 2 段階に分けられると考えている。ここで Li イオン生成が飽和するまでに要する照射時間（黒太線）を比較すると、表面に負電場を印加した条件に比べて、正電場の方が長くなる傾向が観測されることを見出した。この結果は、生成された Li イオンが内部に拡散することに伴い、光照射で生成される Li イオンの飽和が抑制されることを示唆する結果であると考えている。

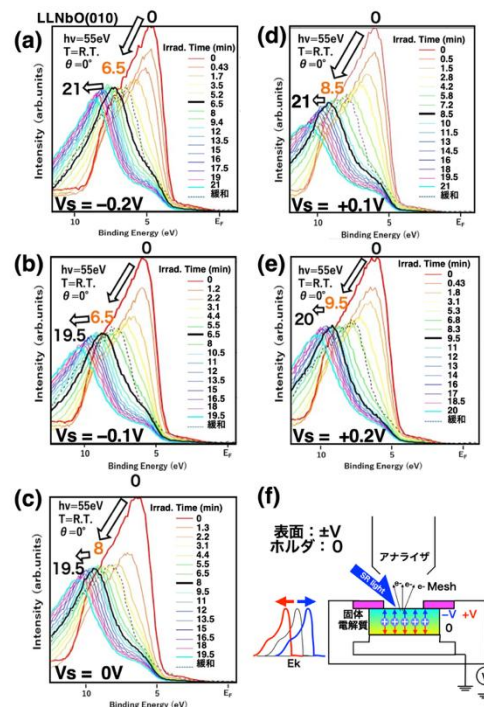


Fig.1 (a-e) 表面電極に $V_s = -0.2\text{ V}$ (a), -0.1 V (b), 0 V (c), $+0.1\text{ V}$ (d), および $+0.2\text{ V}$ (e) 印加した際に得られた LLaNbO の価電子帯光電子スペクトルの照射時間依存性。黒色太線スペクトルの照射時間において、スペクトル変調が第 2 段階へと変化すると考えている。(f) 電場印加測定配置の模式図。