



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

大木潤¹, 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

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 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO) に着目して研究を行ってきた。その結果、フラックスを十分に抑制（ $< 3\text{E}+10$ 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。本研究では、電場印加環境における Li イオン拡散に伴う電子状態の変化を観測する際に、表面電極間隔が与える影響を調べることを目的として、試料表面に TEM グリッドを設置した状態における測定条件の探索を行った。

2. 実験内容

測定は励起エネルギー $h\nu = 675\text{ eV}$ を用いて行った。光フラックスはスペクトル変調が生じない $< 3\text{E}+10$ 光子/s に設定した。また、M3 後置鏡直下に設置された横方向カット板で放射光を切ることによりスポットサイズを $70 \times 25\text{ }\mu\text{m}^2$ までフォーカスした条件とした。測定温度は $T = 300\text{ K}$ に設定した。清浄試料表面は、面間方向を良イオン伝導方向[010]面に設定し 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。TEM グリッドは、図 1 (b) に示すようなホール幅 $H = 100\text{ }\mu\text{m}$ 、バー幅 $B = 20\text{ }\mu\text{m}$ の六角形状メッシュ（アライアンスバイオシステムズ：Slim-bar Hexagonal mesh Au TEM Grids 2220G）を用いた。試料表面への TEM グリッドの設置は $\phi = 2\text{ mm}$ の穴を有する Ta 板で TEM グリッドのリムを表面電極で抑えることにより行った。

3. 結果および考察

図 1(d) にメッシュ模式図（図 1(c)）中の縦向き矢印に沿って、Z 軸方向に試料を走査して得られた Nb 3d および Au 4f 内殻光電子強度プロットの結果を示す。およそ $120\text{ }\mu\text{m}$ 周期で Au 4f 強度が振動する様子が観測されていることがわかる。観測された振動周期は縦方向のメッシュ周期（図 1(b)）と一致することから、メッシュに由来する位置依存性の分離が可能であることが示唆される。さらに、X 軸走査（図 1(e)）においては、スポットサイズが大きく、メッシュバーをなぞるような走査となるため、Au 4f 強度が極大となる領域が $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度の幅で広く観測されることが明らかになった。一方で、 $X = 0.38$ および 0.84 mm 近傍においては、Au 4f 強度が極少となり、Nb 3d の強度が強くなる様子が観測されることを見出した。この結果は、メッシュ空隙の中心の絶対位置を XZ 軸走査によって、精度良く定義することが可能であることを示している。

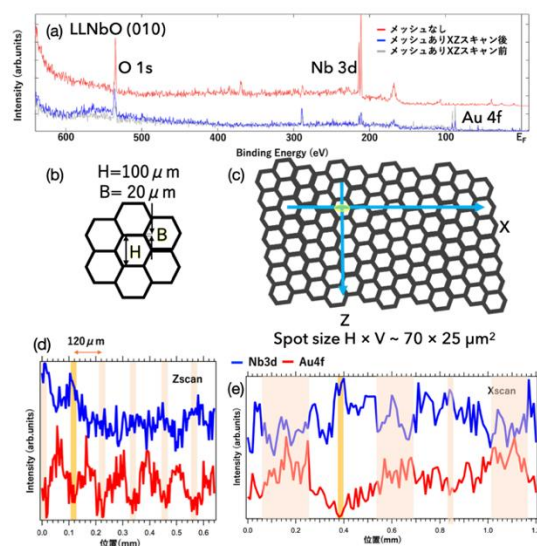


Fig.1 (a) LLaNbO のワイドスキャンスペクトルのメッシュ有無依存性。(b,c) メッシュおよび Z, X 走査ラインの模式図。(d,e) Nb 3d (青) および Au 4f (赤) 内殻光電子強度の Z (X) 軸 (d (e)) 走査依存性。