

蛍光 X 線ホログラフィーによる固体電解質 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{(1-0.2)/3}\text{NbO}_3$ の局所構造解析

Local Structure Analysis of $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{(1-0.2)/3}\text{NbO}_3$ Solid Electrolyte by X-ray Fluorescence Holography

山崎隼也¹, 木村耕治^{1,*}, 北村尚斗², 武田博明³, 八方直久⁴, 林好一¹

¹名古屋工業大学大学院理工学部, 〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

²東京理科大学大学院先端化学科, 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

³埼玉大学大学院応用化学科, 〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

⁴広島市立大学大学院情報科学研究科, 〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

Shunya YAMAZAKI¹, Koji KIMURA^{1,*}, Naoto KITAMURA², Hiroaki TAKEDA³,
Naohisa HAPPO⁴, and Koichi HAYASHI¹

¹Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555

² Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan

³ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimoohkubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570, Japan

⁴Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1 Ozukahigashi, Asaminami, Hiroshima, Hiroshima 731-3194

1 はじめに

ペロブスカイト型化合物は、A、B 及び陰イオンサイトに様々な元素を許容できることから、多様な機能性材料の創成が期待できる。特に A サイトを Li および Li とは価数が異なる元素が占有した複合ペロブスカイト構造を有する物質は、しばしば Li イオン伝導体となる。このような物質において、A サイトイオンの配列が Li イオン伝導性や Li の拡散経路と密接な関係をもつため、性能向上や新規材料の創成に向けて、A サイト元素に注目した構造解析が重要である。

A サイトを Li^+ と La^{3+} が占有する $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{(1-0.2)/3}\text{NbO}_3$ (LLNO) は、室温で 10^{-3} Scm^{-1} 程度の高い Li イオン伝導性を示す物質である。LLNO の有する高いイオン伝導度とその要因となる Li イオン伝導経路を詳細に理解するには、Li と同じ A サイトを占有する La の配列解明が重要である。現状、LLNO は c 軸方向に A サイト欠損層と一部占有層が規則配列することが知られているが[1]、A サイト一部占有層での面内 La 位置に関しては特定できていない。そこで、本研究では蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を LLNO に適用した。

蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、特定元素まわりの 3 次元原子配列を可視化できる手法である。他の構造解析手法と比較して、モデルフリーで 3 次元構造が得られることや XAFS よりも遠方の構造情報が得られるなどの利点が挙げられる。

2 実験

測定試料として、チョクラルスキー法で育成した LLNO 単結晶を用いた。この試料は室温(306K)にて $\sigma_{[100]} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $\sigma_{[001]} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ [1]程度の高いイオン伝導度を示すことが確認されている。これらの値は、ブリッジマン法で育成した試料[2]と比較しても高く、イオン伝導度が育成方法によって、敏感に変化することが分かる。

XFH 測定は BL6C にて実施した。XFH はノーマルモードとインバースモードの 2 種類あるが、本測定ではインバースモードを用いた。インバースモードの測定は入射 X 線に対して試料の角度を 2 次元的に走査させ、目的元素による蛍光 X 線の強度を測定することによりホログラムを記録する。専用のゴニオメータに試料を取り付け、X 線照射によって発生する La の L_{β} 線を円筒状グラファイト分光結晶によって分光・集光し、アバランシェフォトダイオード検出器によってホログラムを記録した。その際にエネルギーのしきい値を設定することで、弾性散乱の寄与を取り除き、蛍光 X 線由来のシグナルのみのデータを得られるように工夫した。また分光結晶と検出器には、空気散乱などによる散乱 X 線が混ざらないようにするため、蛍光 X 線の進路以外は鉛カバーを覆っている。今回は室温にて、入射 X 線のエネルギーを 6.5 keV ~ 12.5 keV の範囲で 0.25keV ステップ変化させ、合計で 25 枚のホログラムを記録した。ホログラムは 1 枚あたり、3 時間の測定時間を要した。

3 結果および考察

温度 300 K、入射 X 線エネルギー 8.0 keV における LLNO の La のホログラムの計算結果と実験結果をそれぞれ図 1(a)、図 1(b)に示す。明瞭な定在波線が観測されることから、質の良いデータが得られたことが確認出来る。他の入射エネルギーにおいても同様に質のよいホログラムを得ることが出来た。これらのホログラムから Barton 法によって、原子像再生を行った。

図 2(a)(b)に La 周りの B サイト面および A サイト面(エミッターの La を含む面)の原子像を示す。左側が計算、右側が実験結果である。計算では La が A サイト部分占有層にランダムに配列したモデルを用いた。また、LLNO の結晶構造から予測される Nb およ

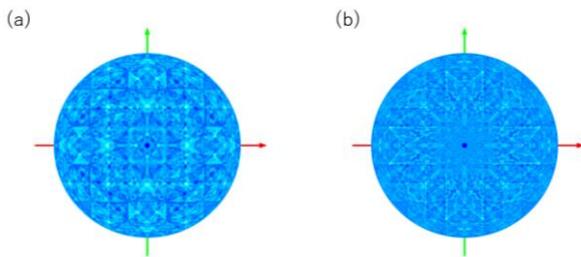


図 1 300K、8.0 keV における LLNO の La のホログラム。(a) 計算結果、(b) 実験結果。

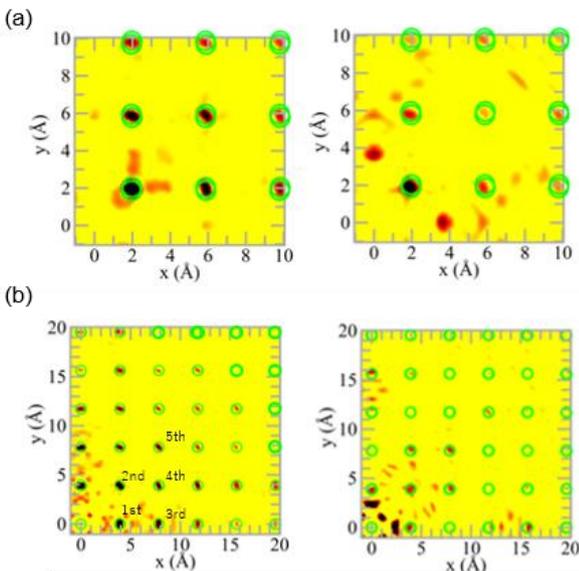


図 2 LLNO における La 周りの(a) B サイト面および(b) A サイト面の原子像。それぞれ左：計算結果、右：実験結果。計算では、La を A サイト部分占有層にランダムに配置した。

び La 原子の理想位置を緑の円で示した。

図 2(a)に示すように B サイト面に関しては円の位置に原子像が確認された。しかし、計算結果と比較して第 2 近接以降の原子像が明瞭でないことから La と Nb の相関が弱いことが確認できる。これは異種イオン間で相対的な位置のゆらぎが大きいに基づくと考えられる。今後は Nb 周りでの測定も行い、議論を進めていく予定である。

一方で A サイト部分占有層(図 2(b))に関しては第 1 近接及び第 2 近接に対応する位置に原子像が明瞭に確認出来るが、第 3 近接では原子像が確認できない。さらに、第 4、第 5 近接では原子像が観測できるのに対し、それより遠方では像強度が急激に弱くなっている。一般的に中心元素から遠ざかるほど強度は低下していくが、計算では第 5 近接より離れた位置でも理想位置に像が確認できていることから第 3 近接や第 6 近接以降の位置の La 占有率が低い可能性がある。このことから、A サイト面において La イオンが不均一に分布していることが示唆される。分子動力学シミュレーション[3]によると、類縁化合物の(Li, La)TiO₃の Li イオン伝導経路は La の配列によって大きく変化することが示されている。それ故、本研究で示唆された LLNO における La イオンの不均一な分布が、本系の Li イオン伝導経路に影響を与えている可能性がある。

4 まとめ

本研究では、ペロブスカイト型 Li イオン伝導性化合物 LLNO の XFH 測定を実施し、A サイト面内の La 分布状態について議論した。原子像再生結果からは A サイト一部占有層で La がランダムに配置されているのではなく、不均一に配列していることが示唆された。この配列により Li イオンの拡散が促進され、LLNO が高いイオン伝導度を示すことにつながる可能性がある。本実験では La 周辺の構造をモデルフリーで得ることが出来た。この結果は回折実験などに基づいて行われる、モデル構造を用いた議論よりも直接的な観測結果である。今後は Li などの軽元素を観測できる中性子全散乱実験なども併用し、より詳細な構造評価を行っていく予定である。また、合成法によって La の配列が変化することから、ブリッジマン法で育成した単結晶に XFH を適用し、本研究で用いたチョクラルスキー法で育成した試料の結果と比較することも重要である。

参考文献

- [1] S. Minegishi et al., J. Ceram. Soc. Jpn. **128**, 481 (2020).
- [2] Y. Fujiwara et al., J. Cryst. Growth **433**, 48 (2016).
- [3] 稲熊宜久、日本結晶学会誌 **58**, 62 (2016)

kimura.koji@nitech.ac.jp