

# 高エネルギーX線を用いたコンプトン散乱による 蓄電池及び蓄電池材料等の分析評価

SPring-8利用推進協議会 ガラス・セラミックス研究会第4回  
—放射光を用いてエネルギーに係る機能材料の分析・評価—

(2013年3月14日、大阪科学技術センター)

高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門  
櫻井 吉晴

# コンプトン散乱X線を用いた分析評価

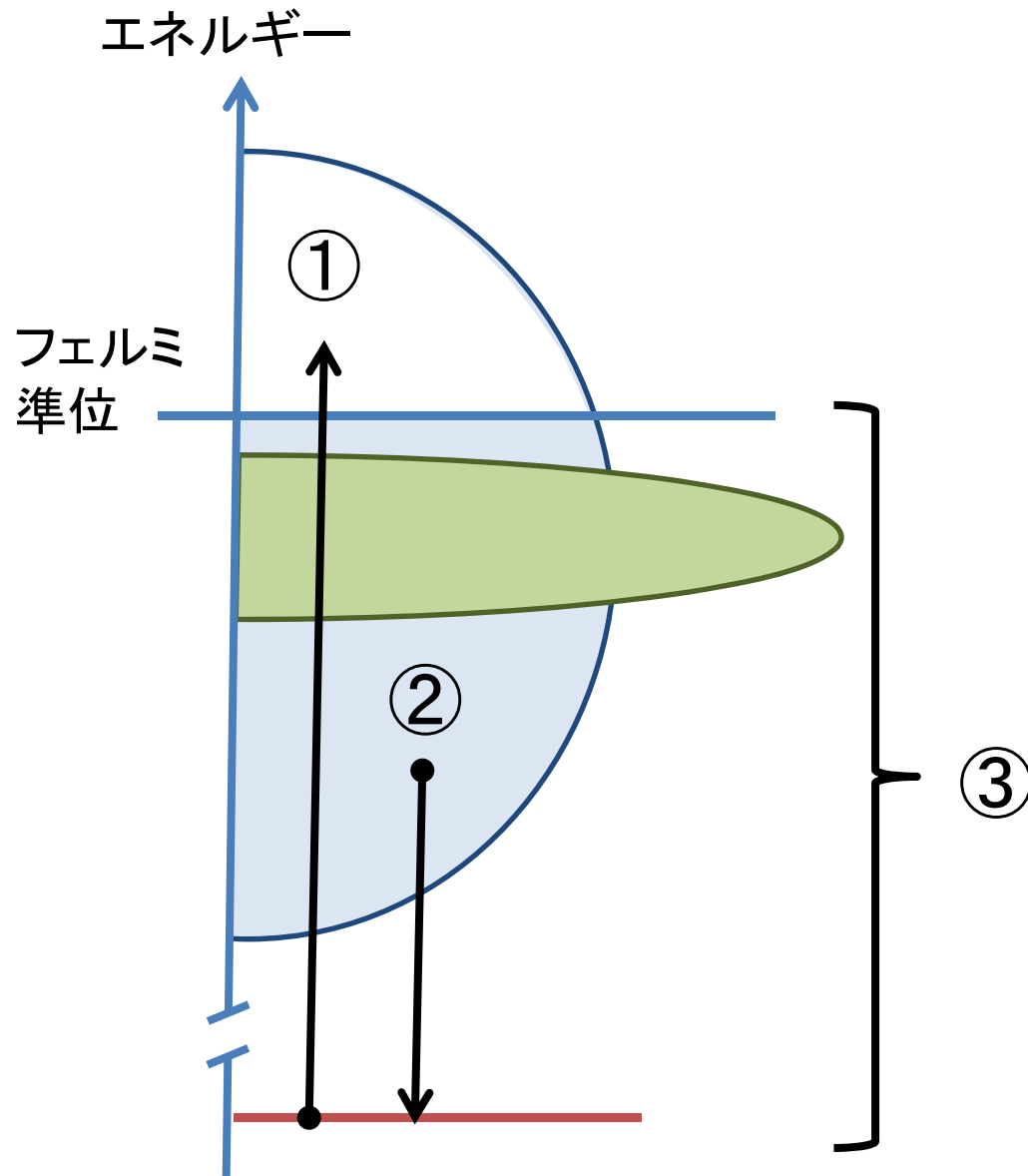
化学状態変化を電子配置の変化、すなわち、電子軌道の種類と軌道の占有率の変化としてとらえる。

コンプトン散乱X線強度は電子密度に比例することを利用し、状態変化分布をin-situ観察る。

# 内容

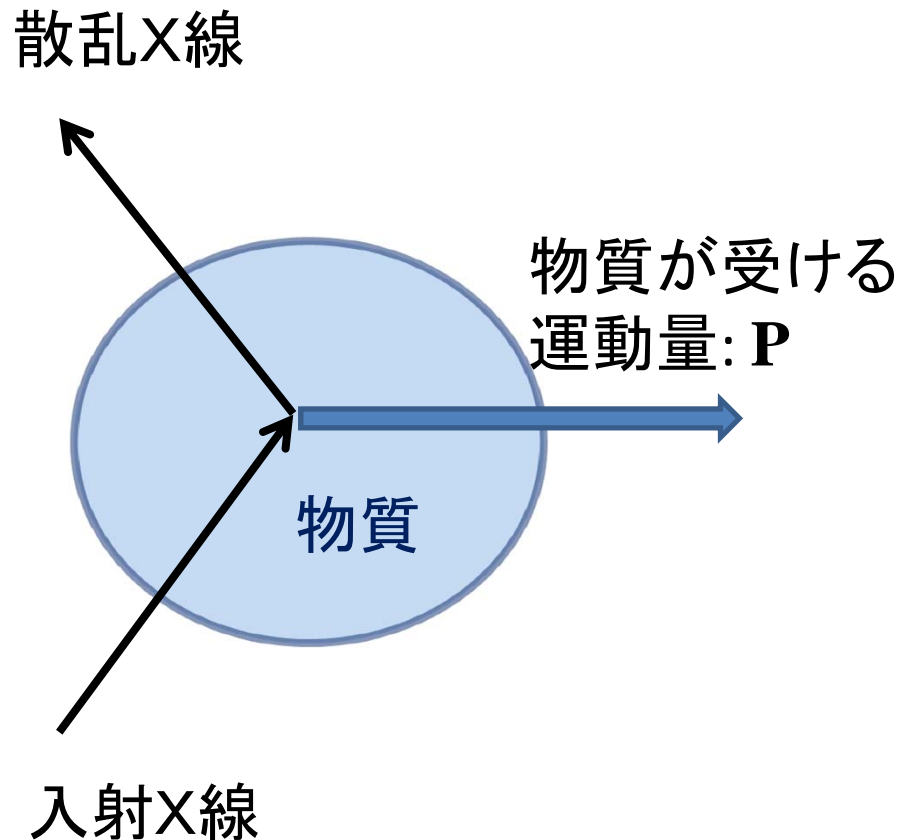
1. コンプトン散乱は何を測定しているか？
  - ・電子の速度分布(電子運動量分布)
  - ・ ⇒ 軌道の種類と占有率
2.  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道
3.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のspin別軌道状態変化
4. 蓄電池固体内反応局所領域の  
非破壊分析への応用
5. まとめ

# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか



- ① X線吸収:
  - ・非占有状態
  - ・選択則有
- ② X線発光:
  - ・占有状態
  - ・選択則有
- ③ X線散乱
  - ・全占有状態
  - ・選択則無

# 1. コンプトン散乱の視点：電子軌道



運動エネルギー $E$ と運動量 $P$ の関係:

$$E = \frac{P^2}{2M} \quad M: \text{質量}$$

(1) 結晶全体に運動量が移行する場合:

$M$ : 結晶の質量

$E \sim 0$

(2) 原子に運動量が移行する場合:

$M$ : 原子の質量

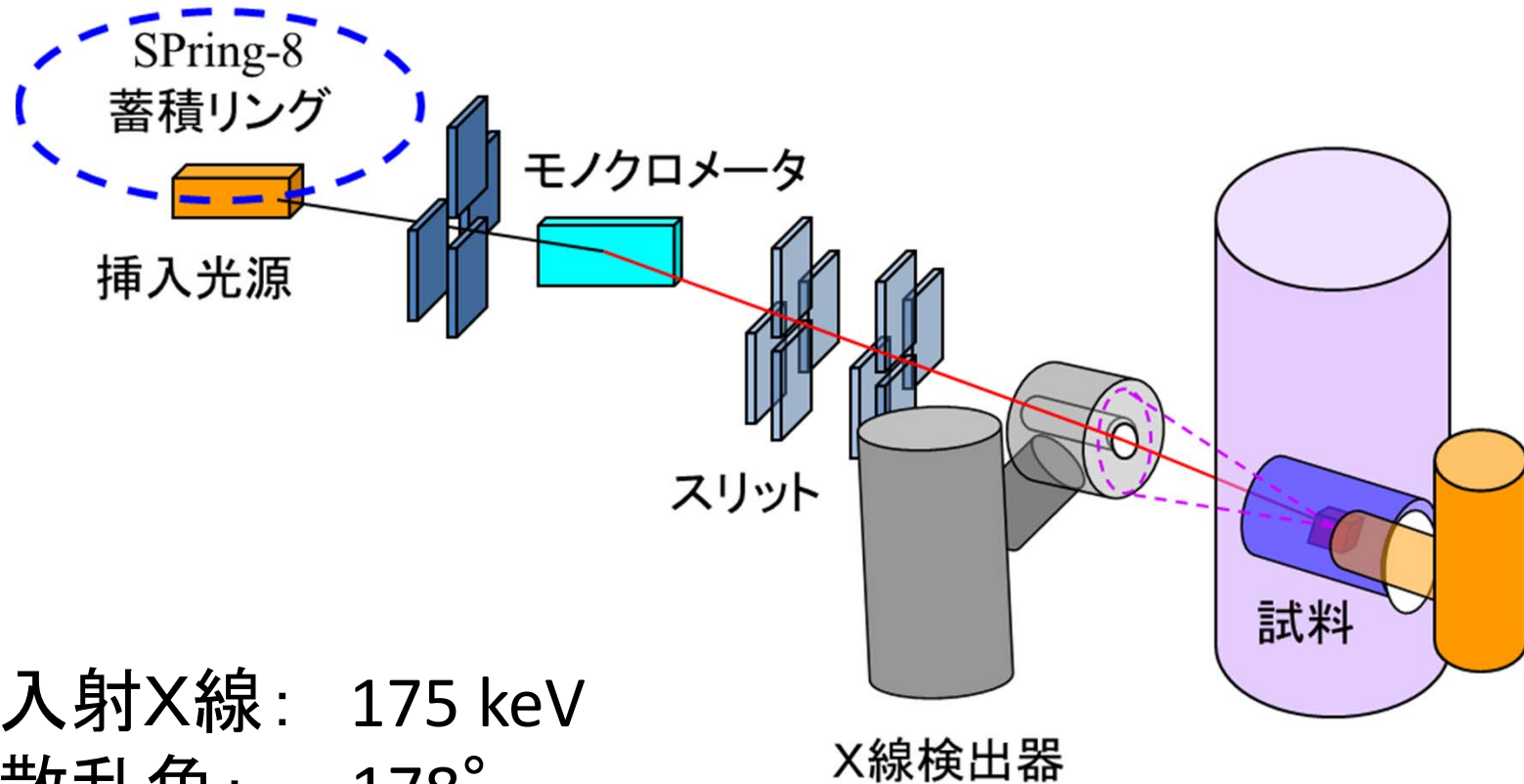
$E \sim 10 - 100 \text{ meV}$

(3) 電子に運動量が移行する場合:

$M$ : 電子の質量

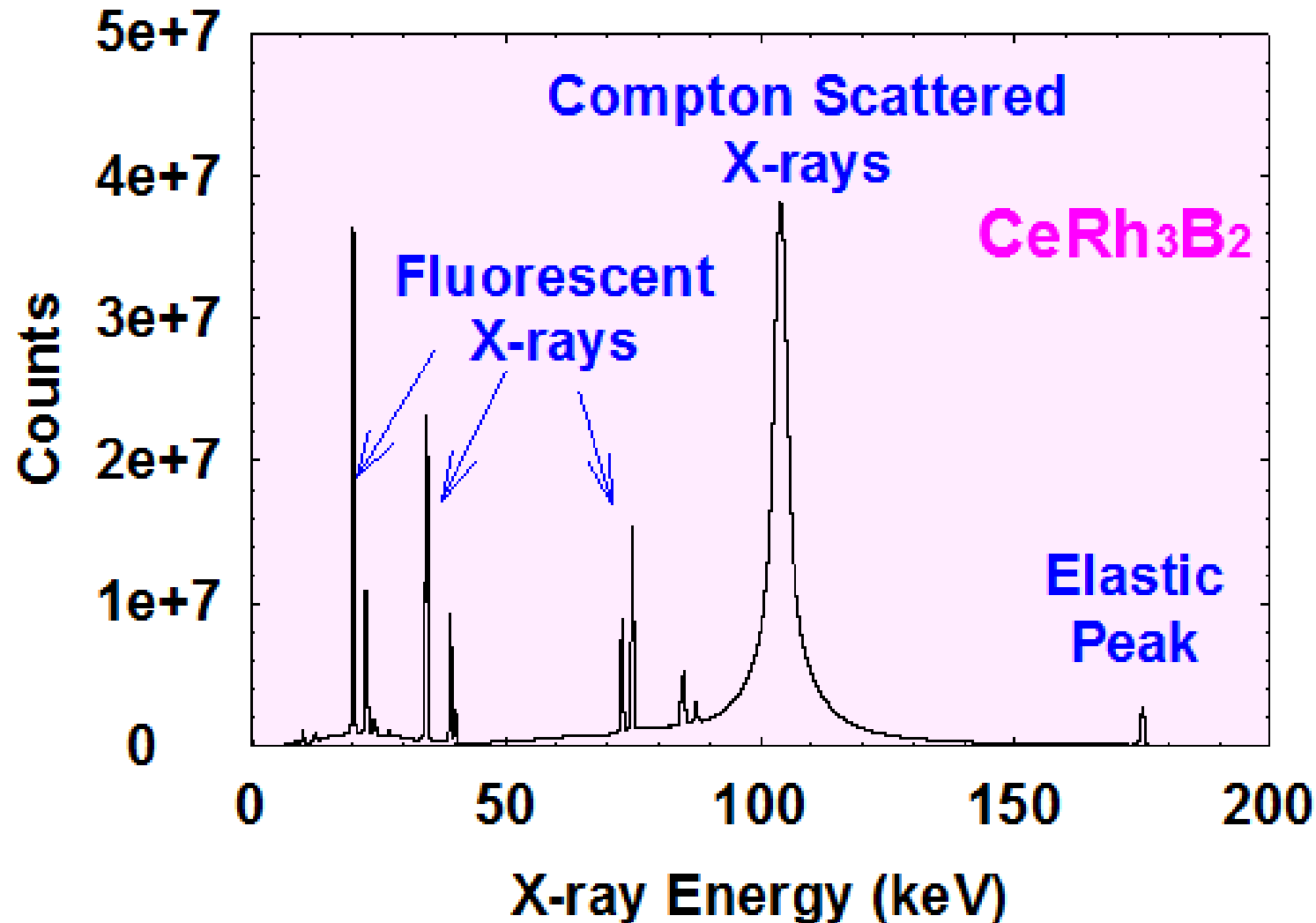
$E \sim 1 - \text{数}10 \text{ keV}$

# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

入射X線: 175 keV; 散乱角: 178°



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

コンプトン散乱X線ラインシェイプ

⇒ 全電子の速度分布(電子運動量分布)

コンプトン散乱X線ラインシェイプ

= コンプトン・プロファイル

コンプトン散乱X線ラインシェイプ解析から

何がわかるか？

- (1) 電子配置
- (2) フェルミ面
- (3) 電子系の運動エネルギー
- (4) 局所分子配置、など



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

コンプトン散乱X線ラインシェイプの特徴:

(1) バルク情報

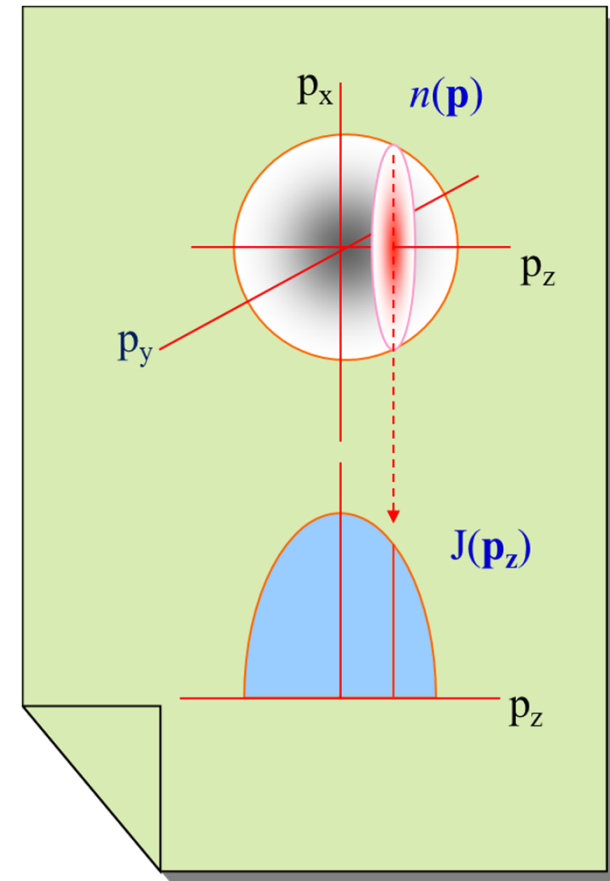
(2) 電子状態 (波動関数、占有数)  
に直結

$$I(E) \propto J(p_z) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y$$

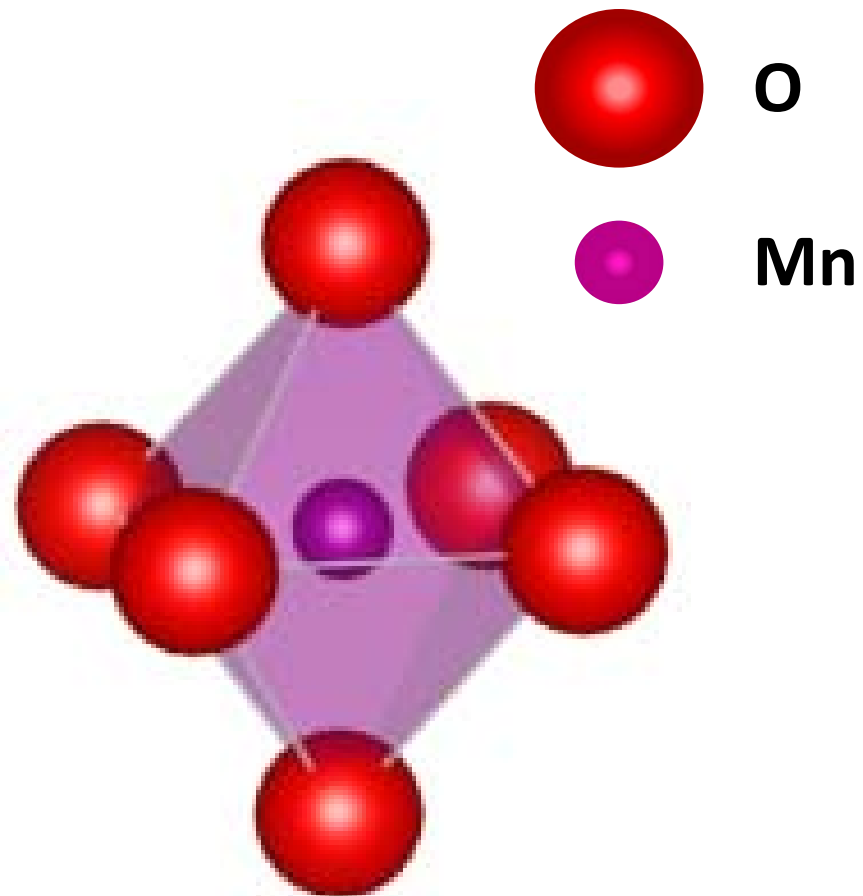
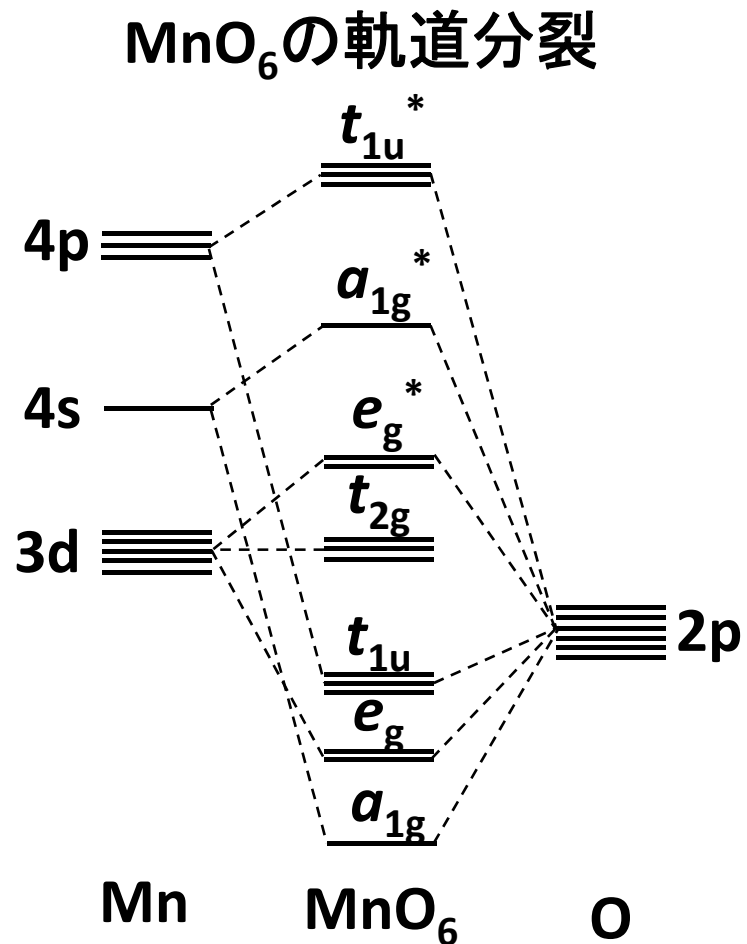
$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_i n_i \left| \int \psi_i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

$n_i$ :  $i$ -状態の占有率 (数)

$\psi_i(\mathbf{r})$ :  $i$ -状態の波動関数



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

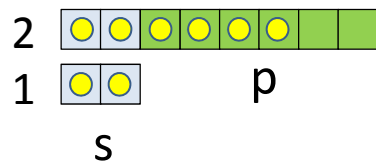


# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

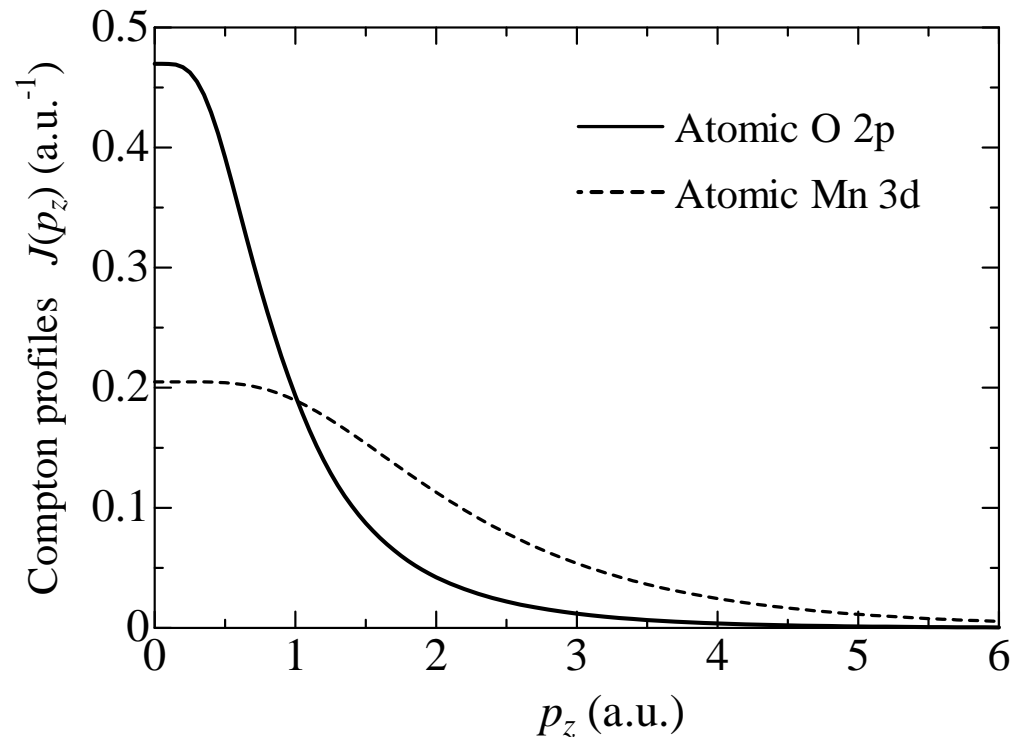
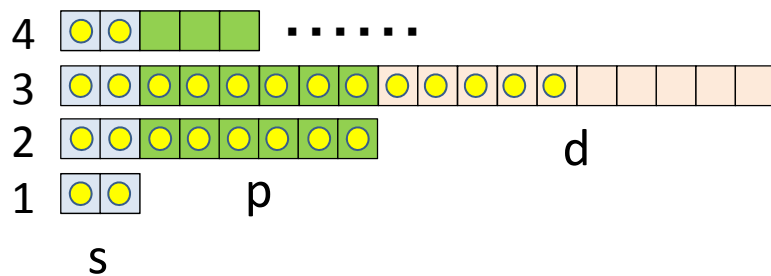
化学反応は電子をやりとりすること ⇒ 電子配置の変化

\* 3d遷移金属の価数: 3d軌道の電子占有状態

酸素原子の電子配置

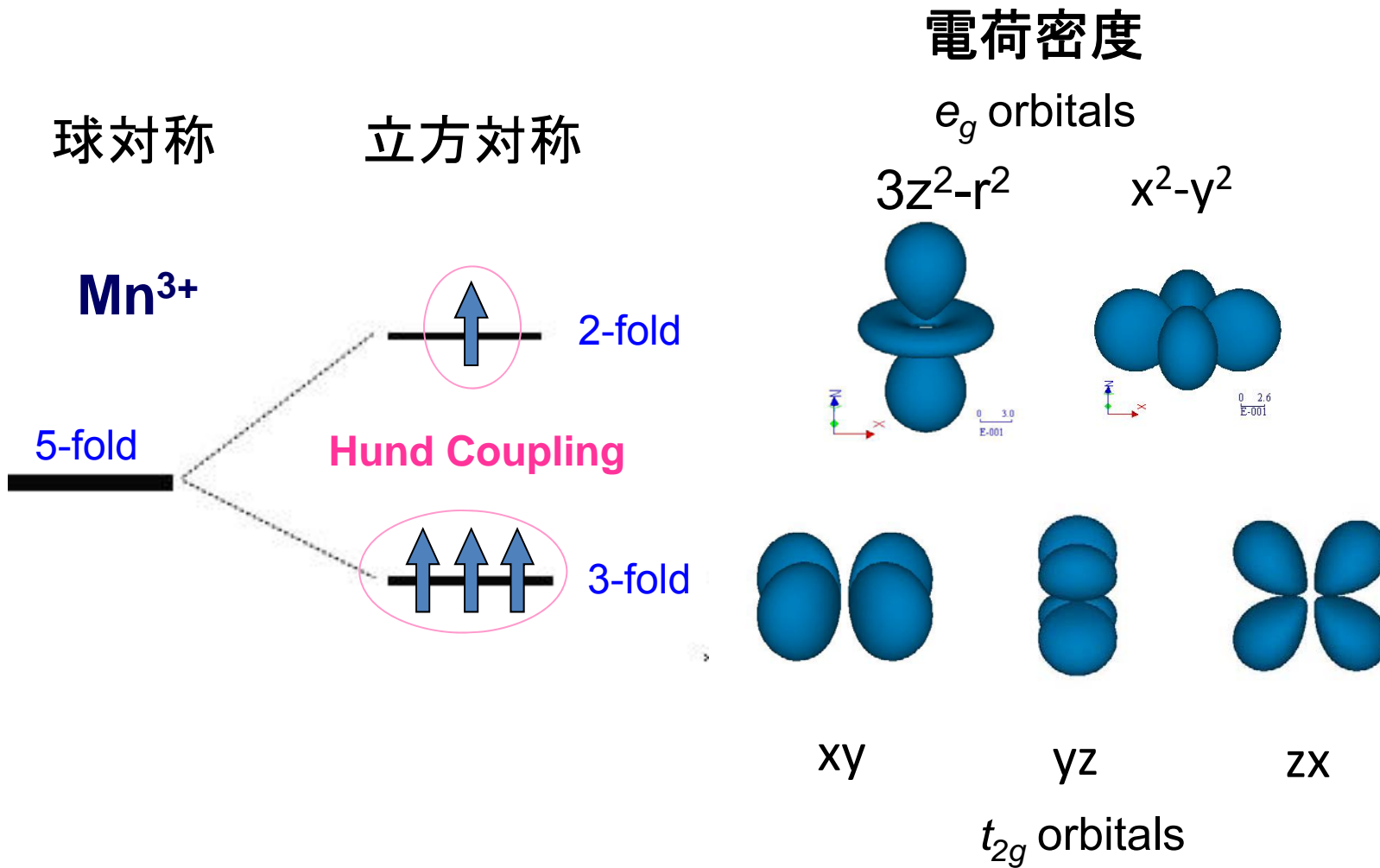


マンガン原子の電子配置



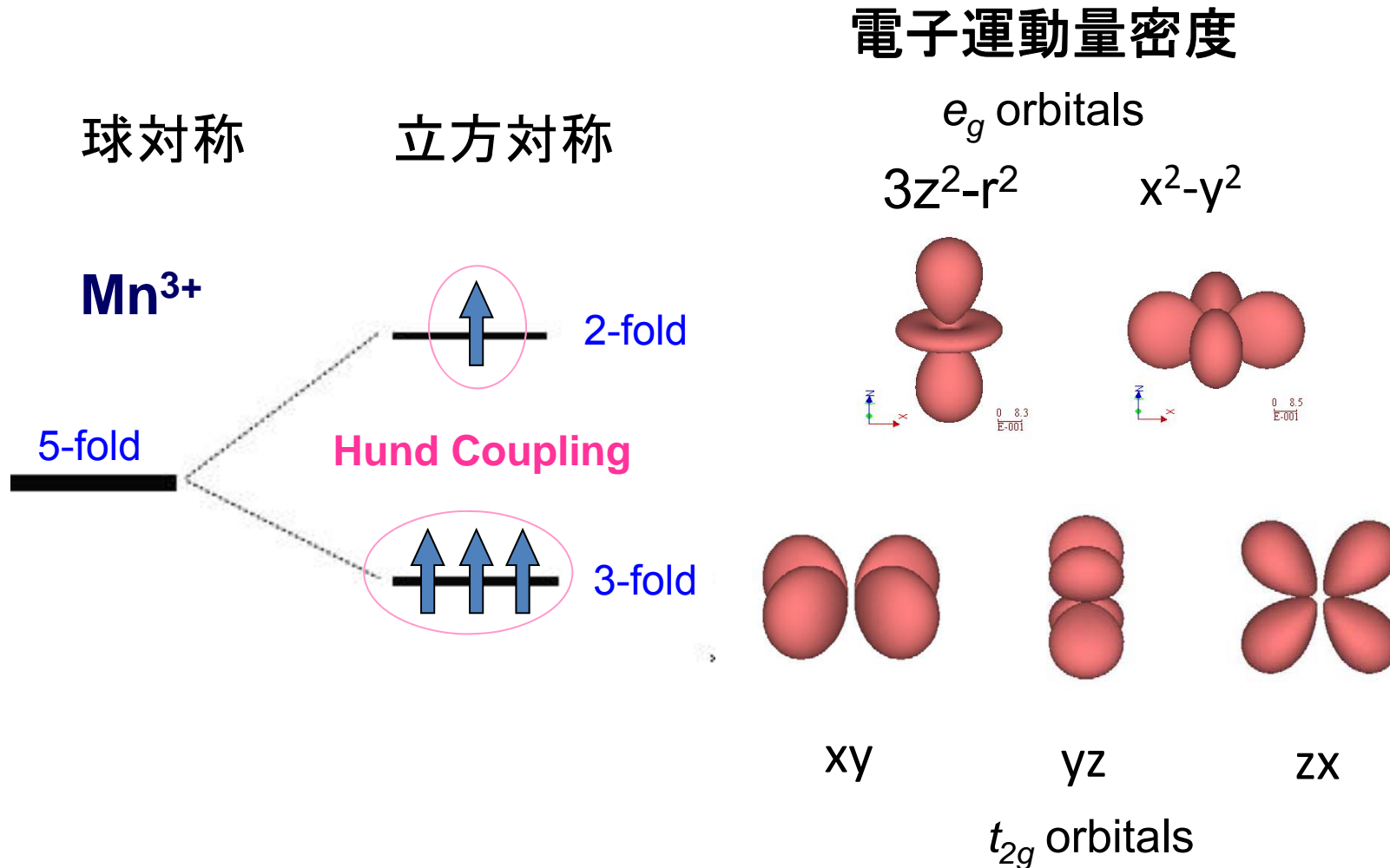
# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

## 電荷密度分布



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

## 電子運動量密度分布



# 1. コンプトン散乱は何を測定しているか

## まとめ

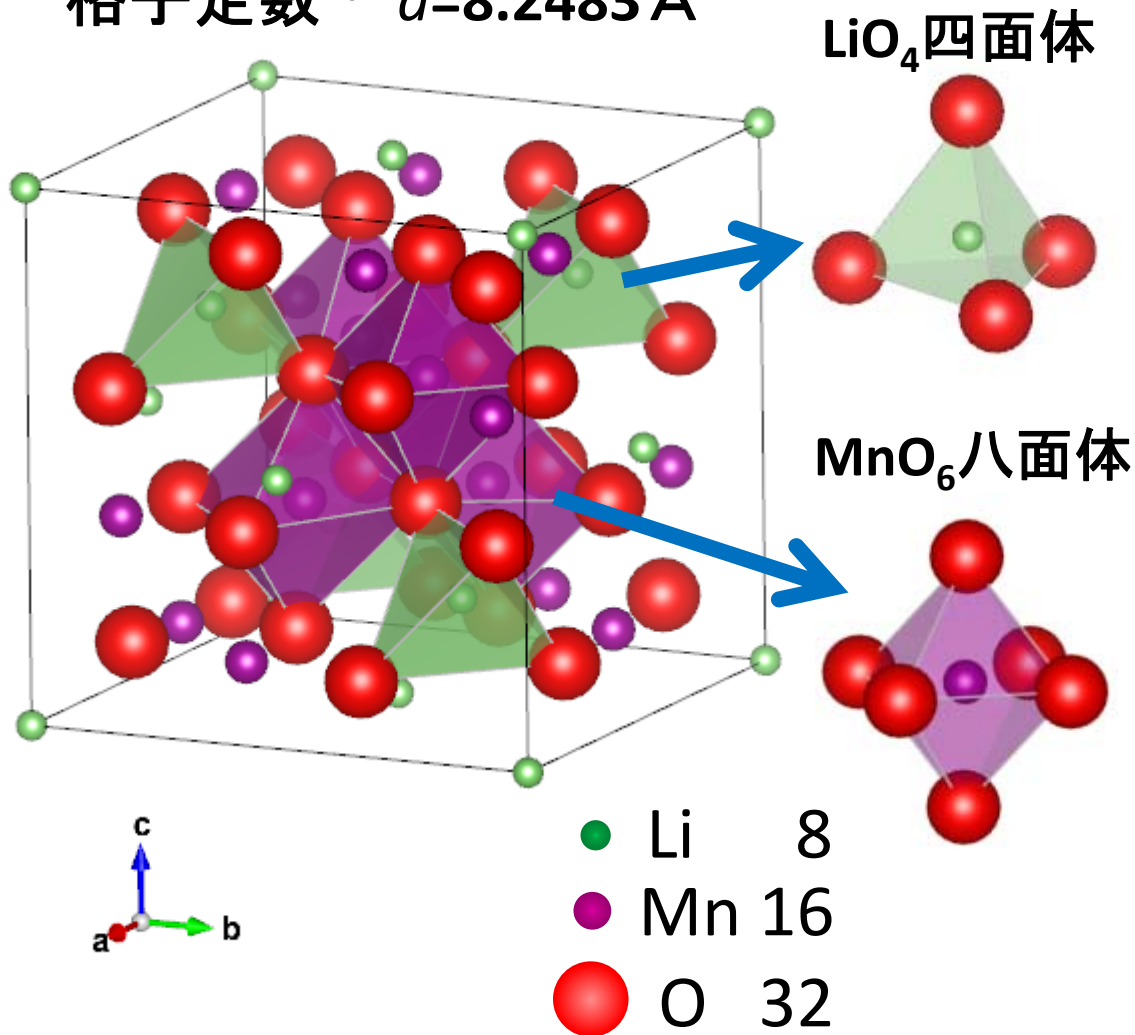
コンプトン散乱X線のラインシェイプ変化を解析することにより、電子軌道の種類と軌道占有率の変化を測定できる。

コンプトン散乱X線の強度をモニターすることにより、電子密度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) の変化を測定できる。

## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

スピネル型構造 (空間群 Fd-3m)

格子定数 \*  $a=8.2483 \text{ \AA}$

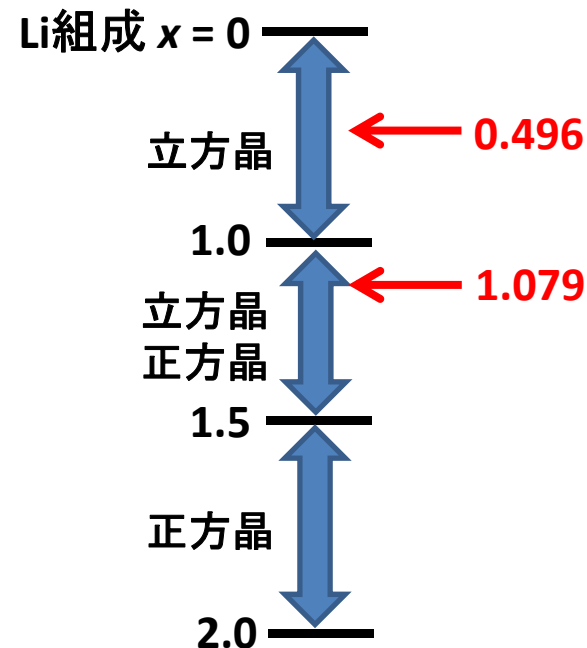


◆ 電気的性質

半導体 ( $10^{-5} \text{ [S/m]}$ )

◆ 磁氣的性質

◆ 構造



\*J. Akimoto et. al.: Chem. Mater. 12 (2000) 3246

芳尾真幸, 小沢昭弥 著「リチウムイオン二次電池 材料と応用」日刊工業新聞社

## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

### 電子構造

#### 実験

- ◆ Resonant photoemission spectra (RPES) J. Li et. al.: Appl. Phys. A 100 (2010) 541  
Mn-Oの共有結合の重要性を指摘

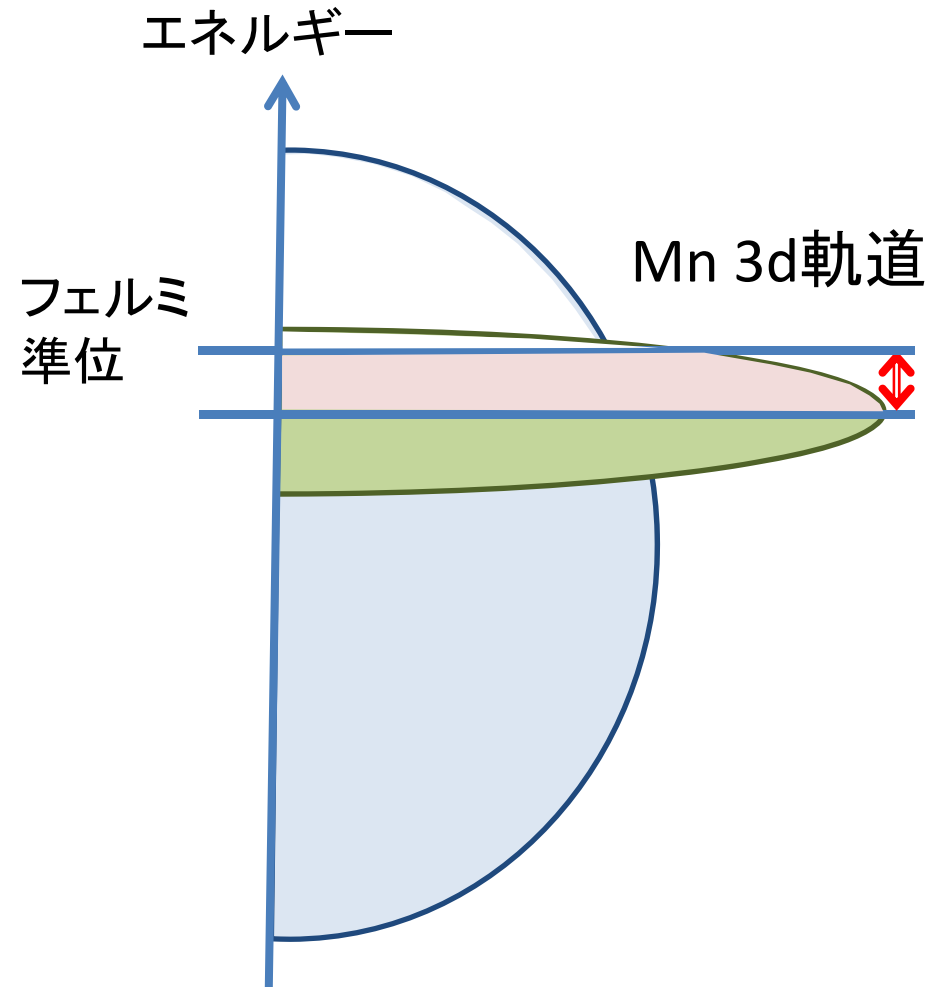
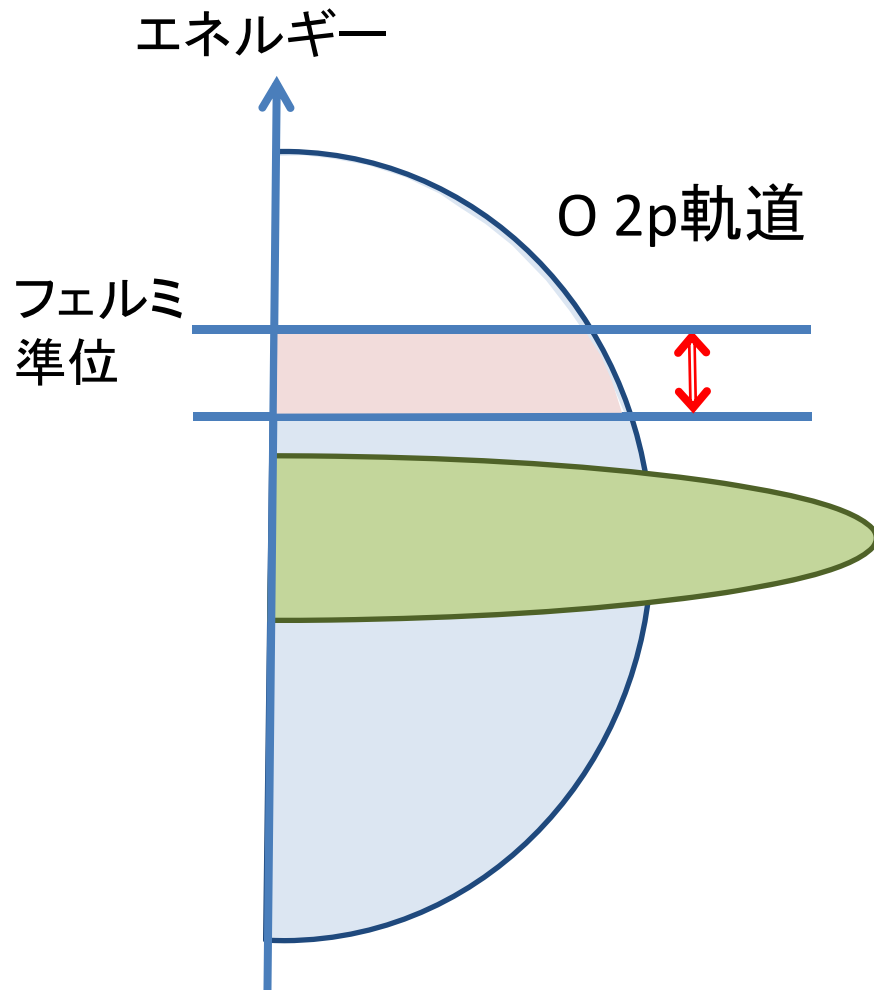
#### 理論

- ◆ LMTO-ASA (H. Berg et. al.: J. Mater. Chem. 9 (1999) 2813)  
Liイオンから脱離した電子 → **Mnサイト**
- ◆ DV- $X\alpha$  (Y. Liu et. al.: Solid State Ionics 126 (1999) 209)  
Liイオンから脱離した電子 → **Oサイト**
- ◆ FP-LMTO (G. E. Grechnev et. al.: Phys. Rev. B65 (2002) 174408)  
Liイオンから脱離した電子 → **Mn  $t_{2g}$  ダウンスピンバンド**



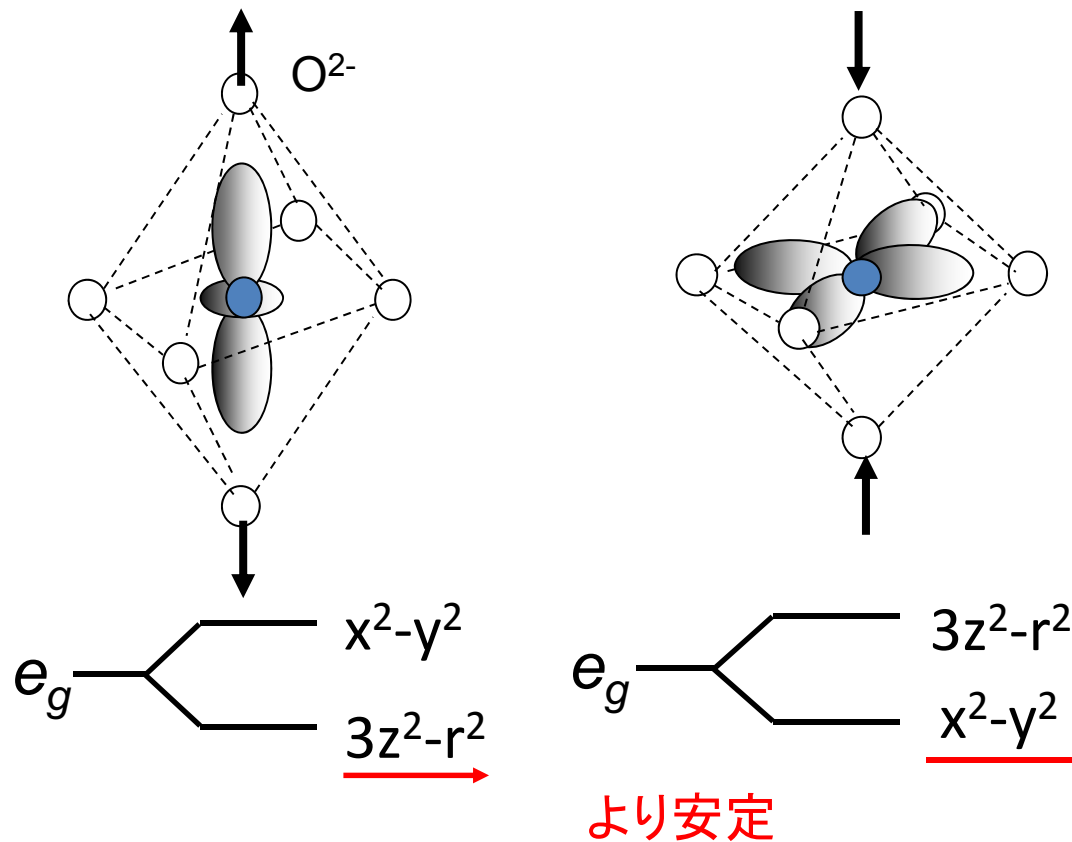
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.0 \rightleftharpoons 1.0$  (Li挿入・離脱)



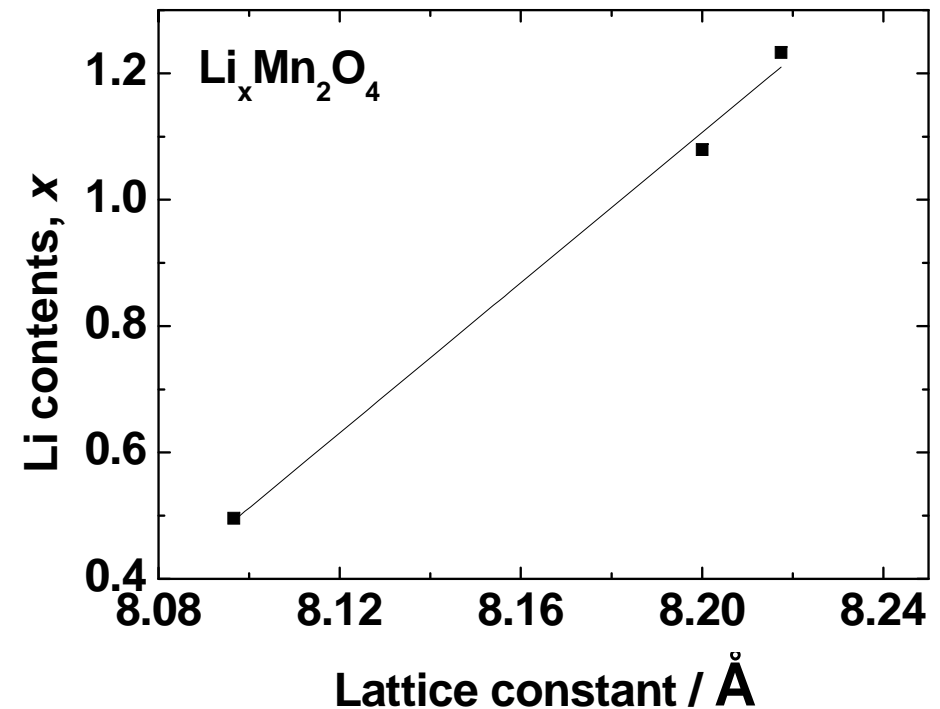
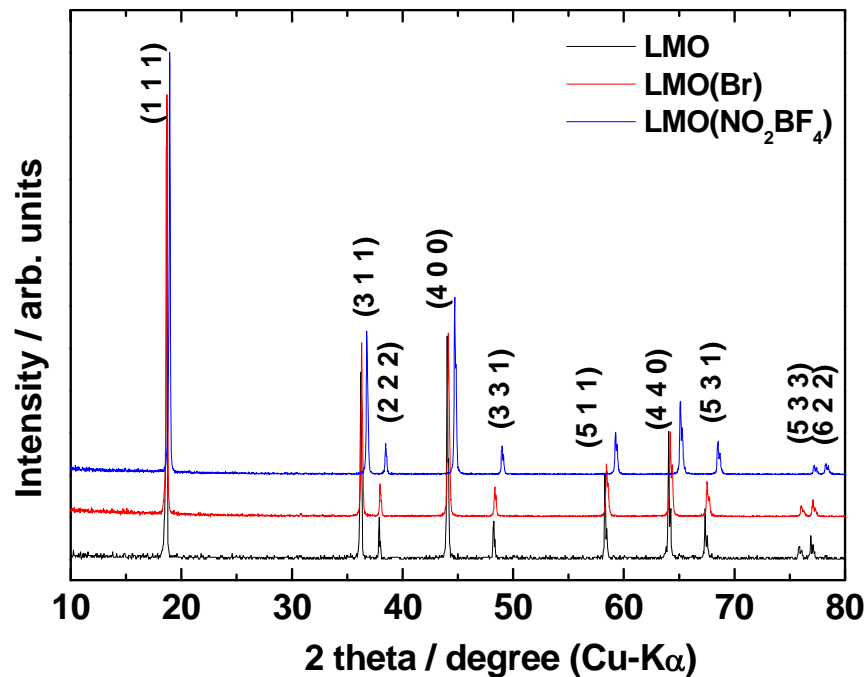
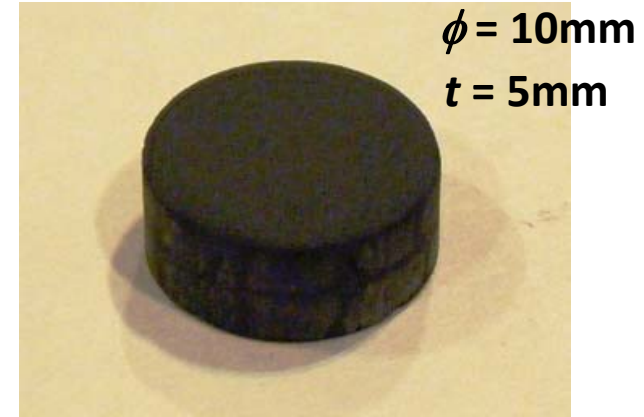
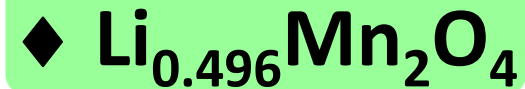
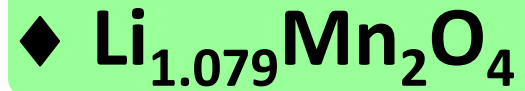
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

ヤンテラー歪  $\longleftrightarrow$  材料の安定性



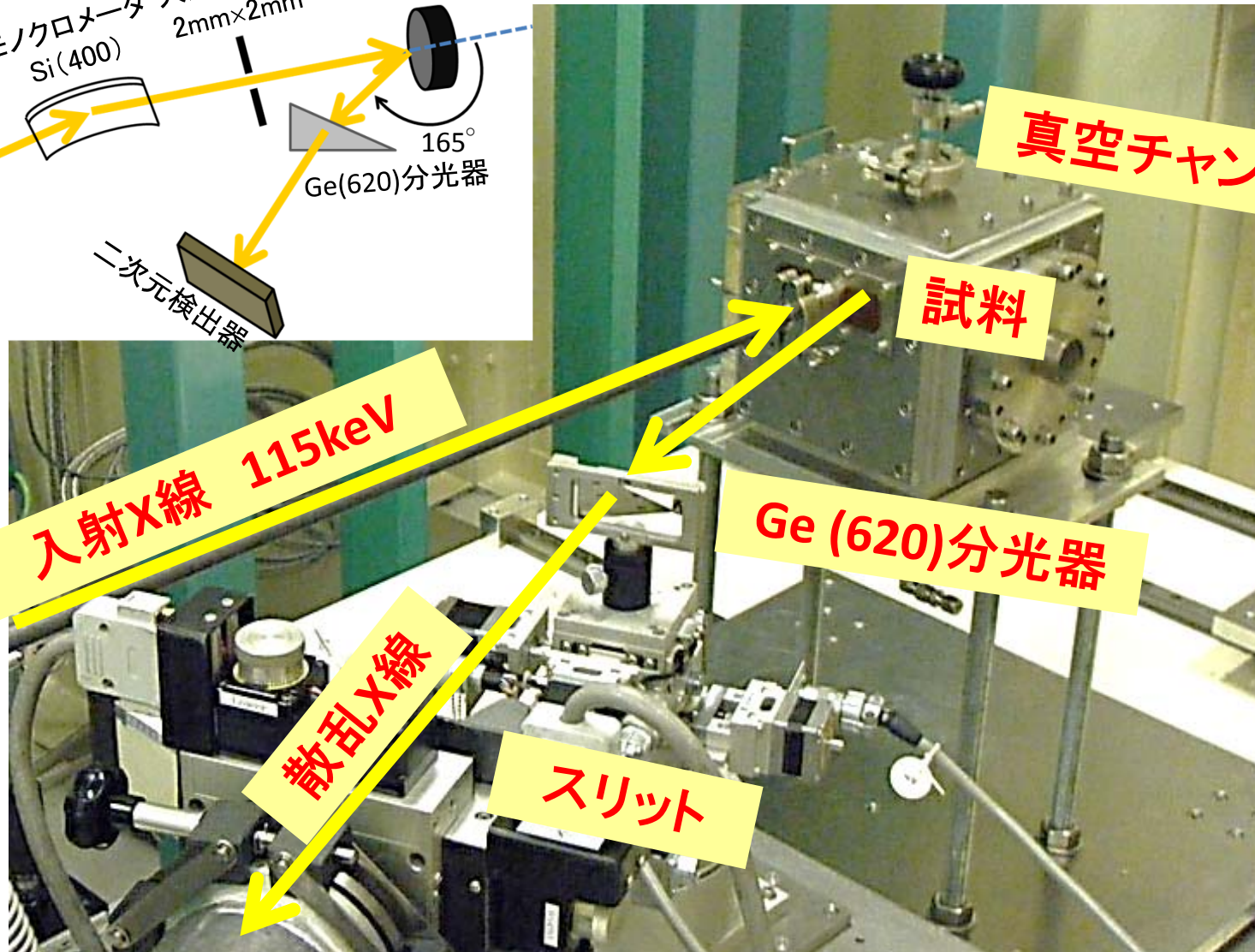
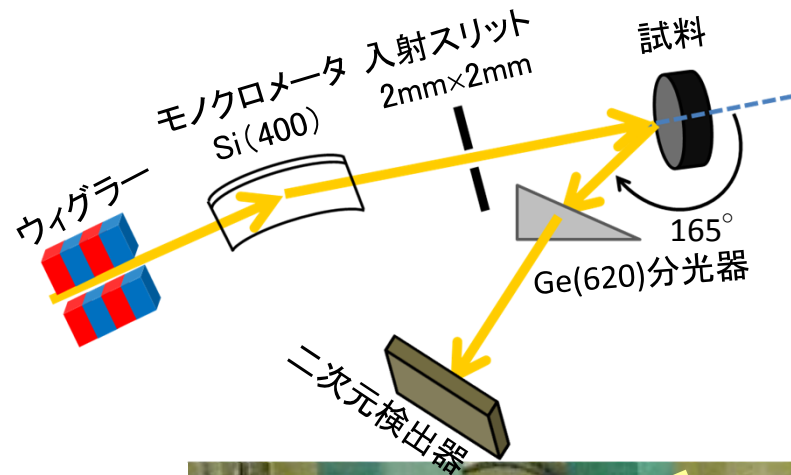
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

### 試料作製



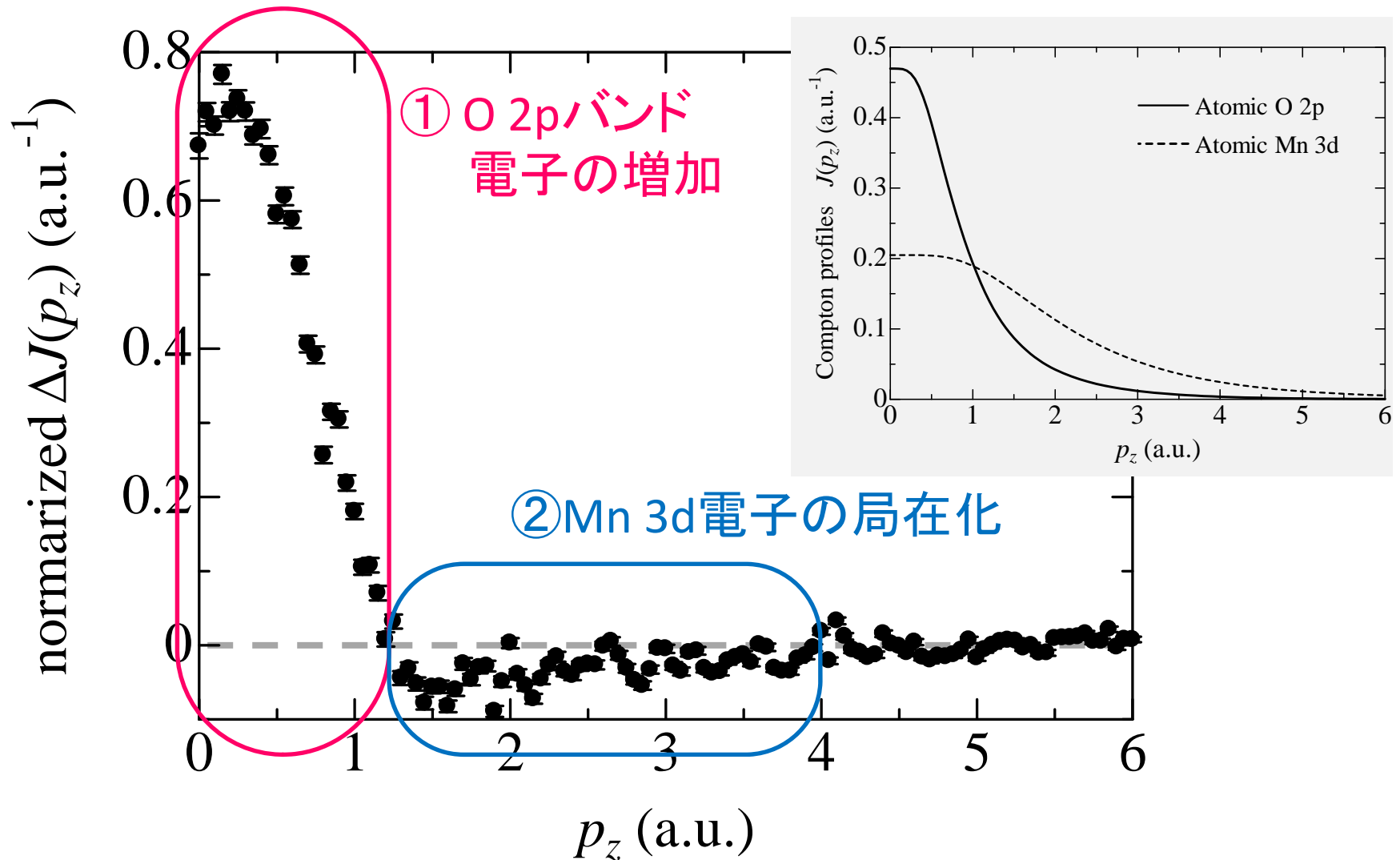
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

運動量分解能 0.1 a.u.



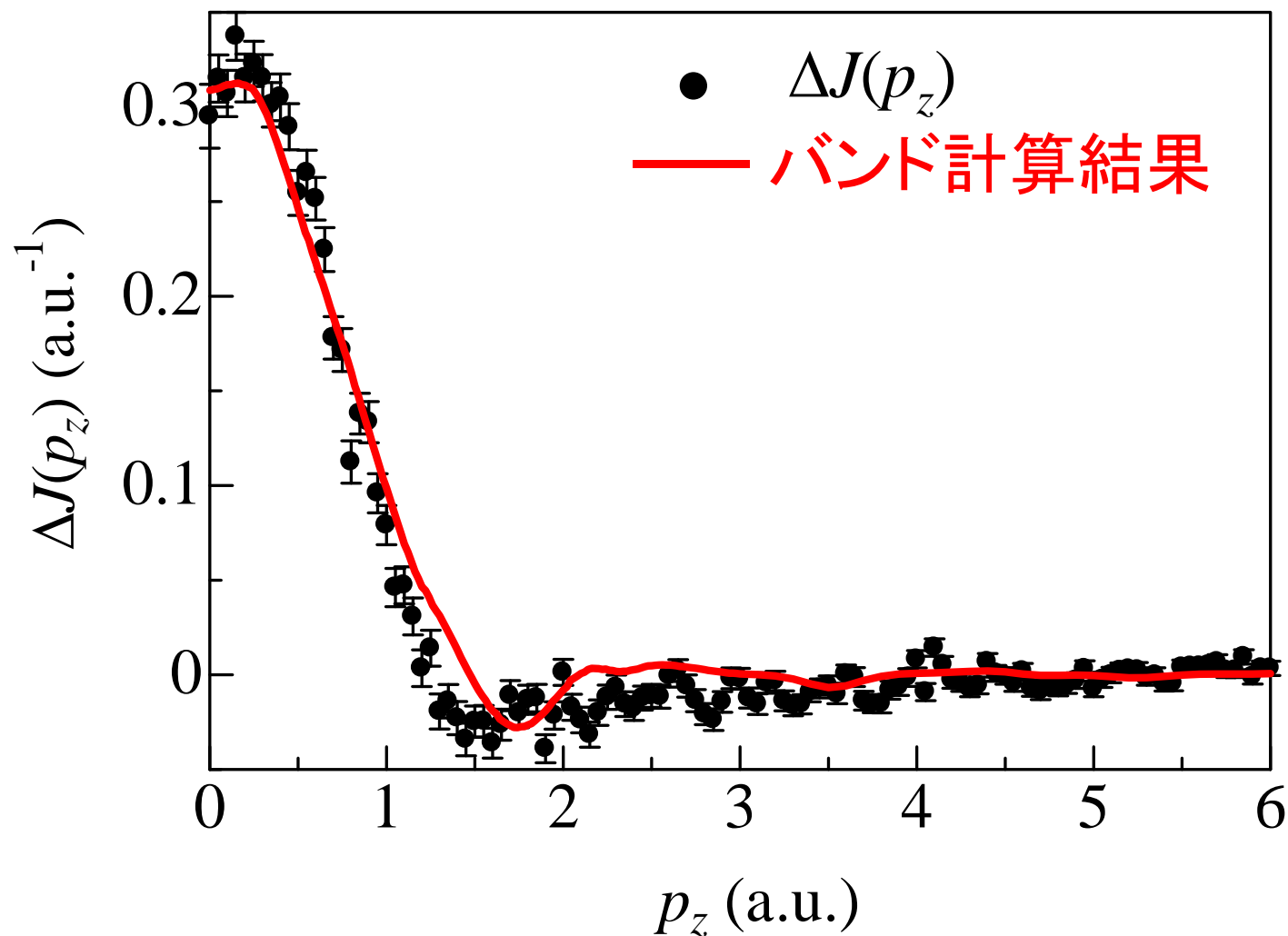
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

差分:  $\Delta J(p_z) = J(p_z)^{1.079} - J(p_z)^{0.496}$



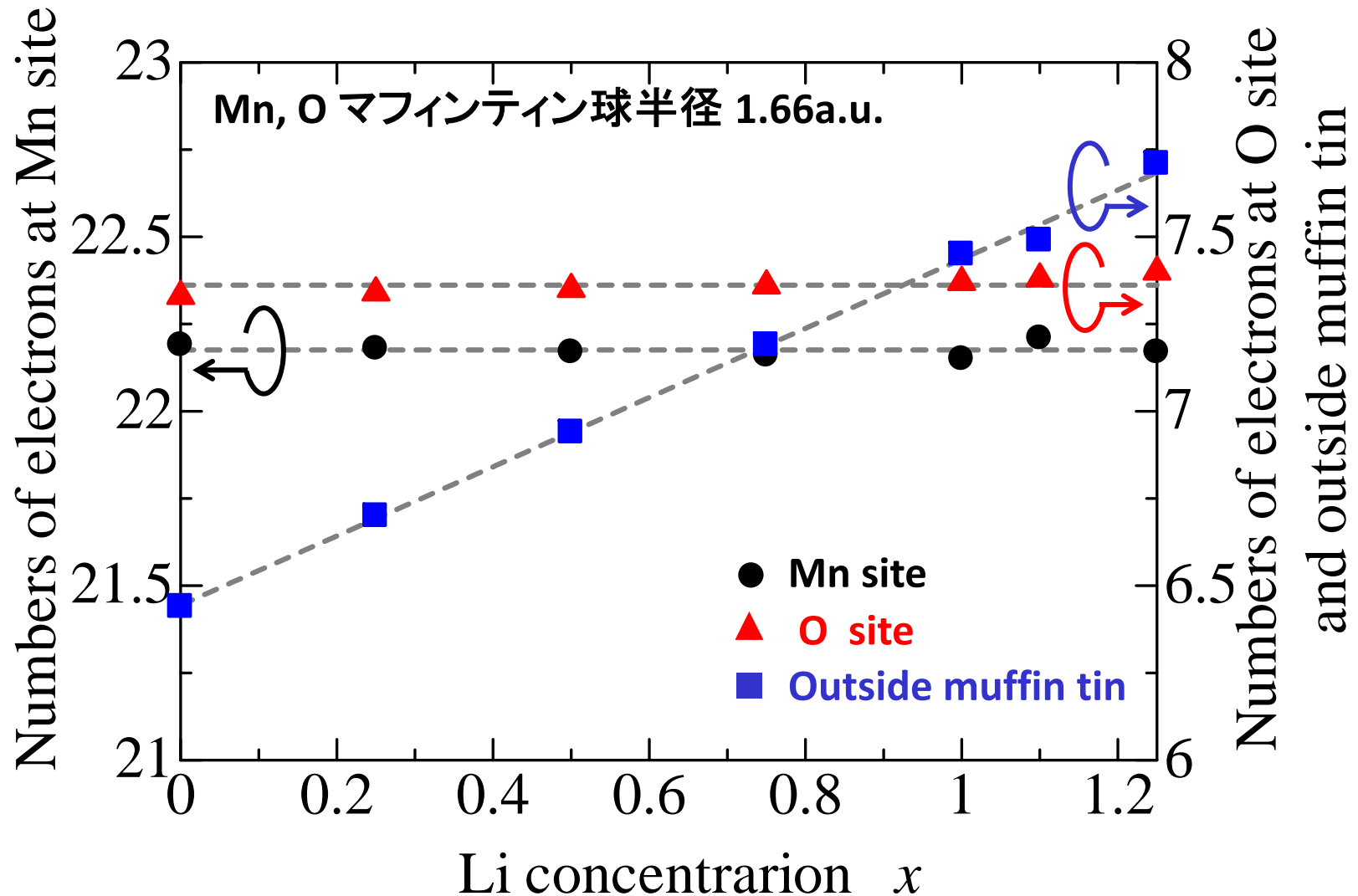
## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

### KKR-CPAバンド計算との比較



## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

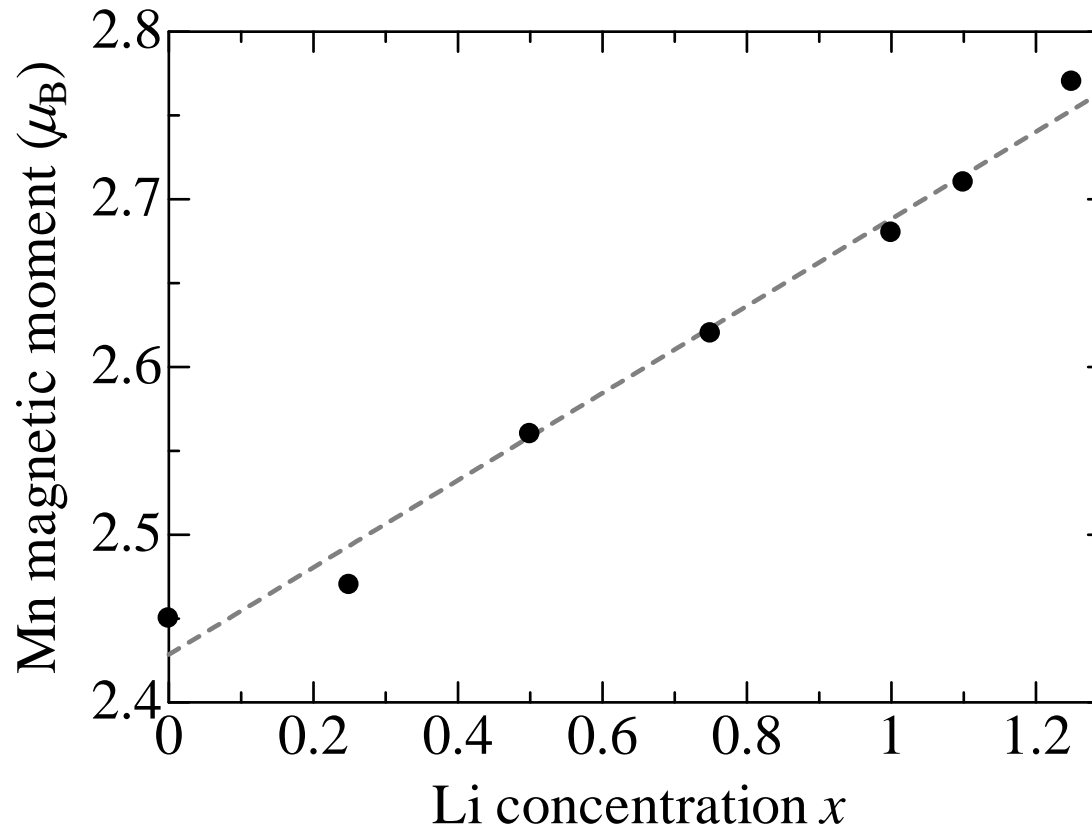
### Mnサイト、Oサイト電子数



## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

### Mn 磁気モーメント (バンド計算)

- ⇒ Mn 3d電子の低スピン-高スピン・クロスオーバー
- ⇒ Mn 3d電子の局在化

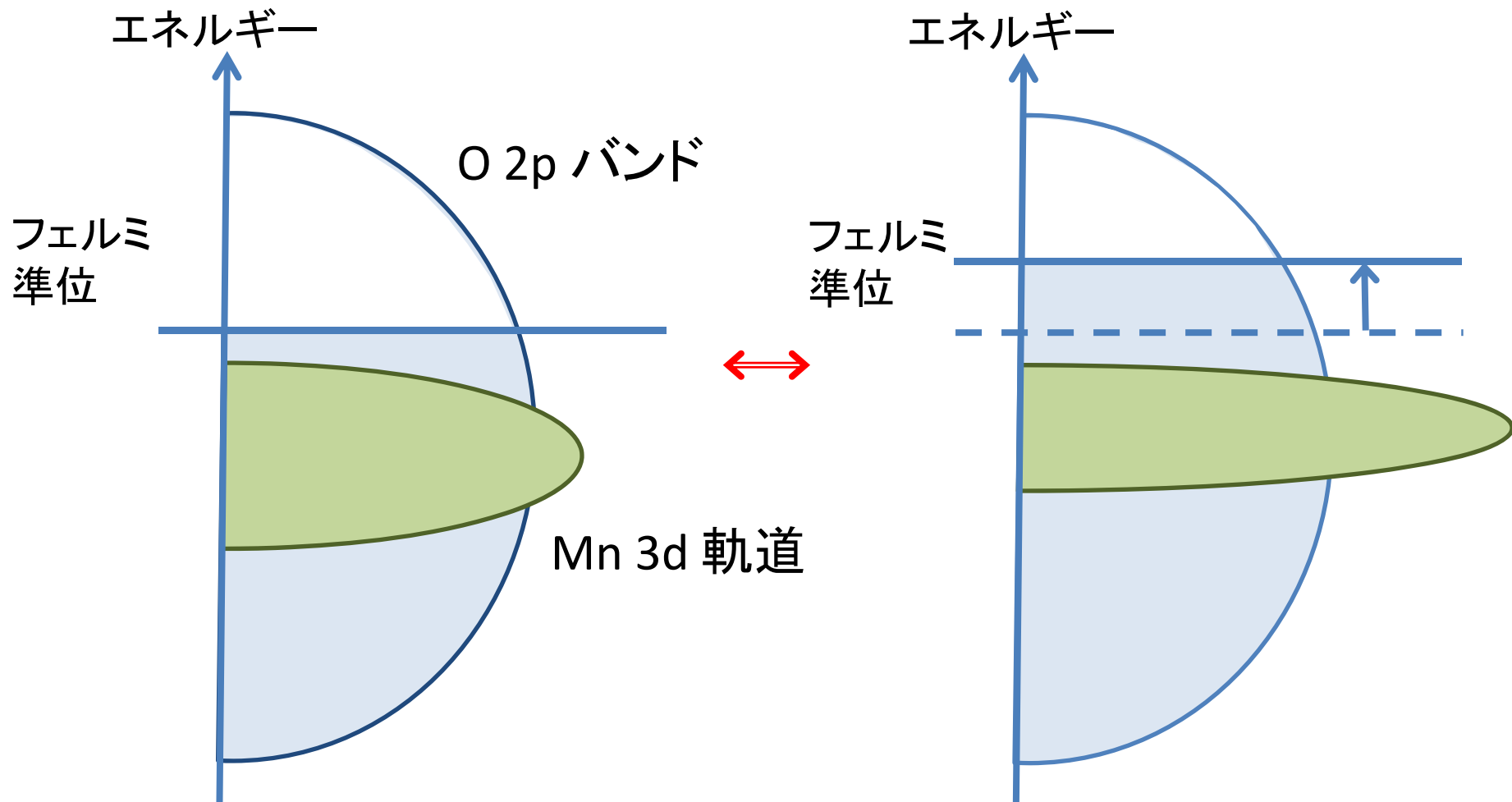




## 2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道

### まとめ

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $x=0.5 \leftrightarrow 1.0$  (Li挿入・離脱)



# 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

ペロブスカイト型Mn酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)

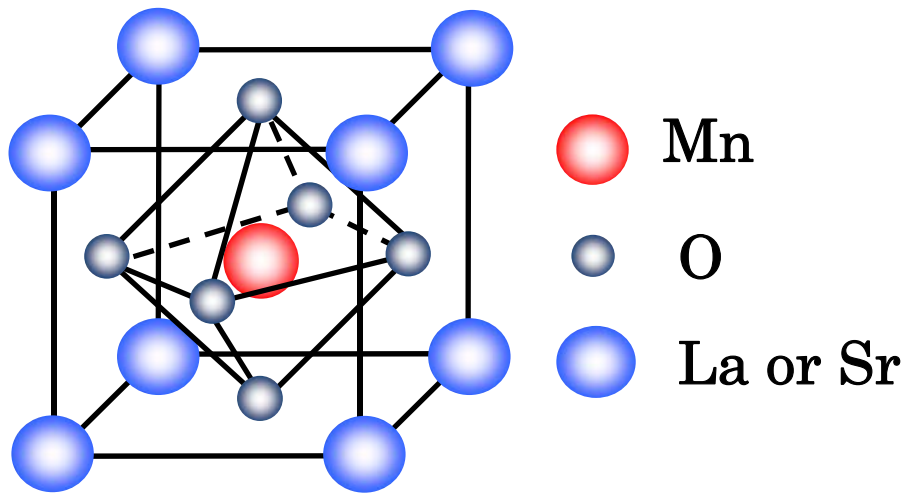
## 物性

- ・超巨大磁気抵抗効果
- ・電界誘起抵抗効果
- ・ハーフメタル特性



- ・スピントロニクス分野で注目
- ・電子の**スピン**や**軌道**に関する理論的、実験的研究はとても重要

## 結晶構造



ペロブスカイト型構造

La: +3価, Sr: +2価



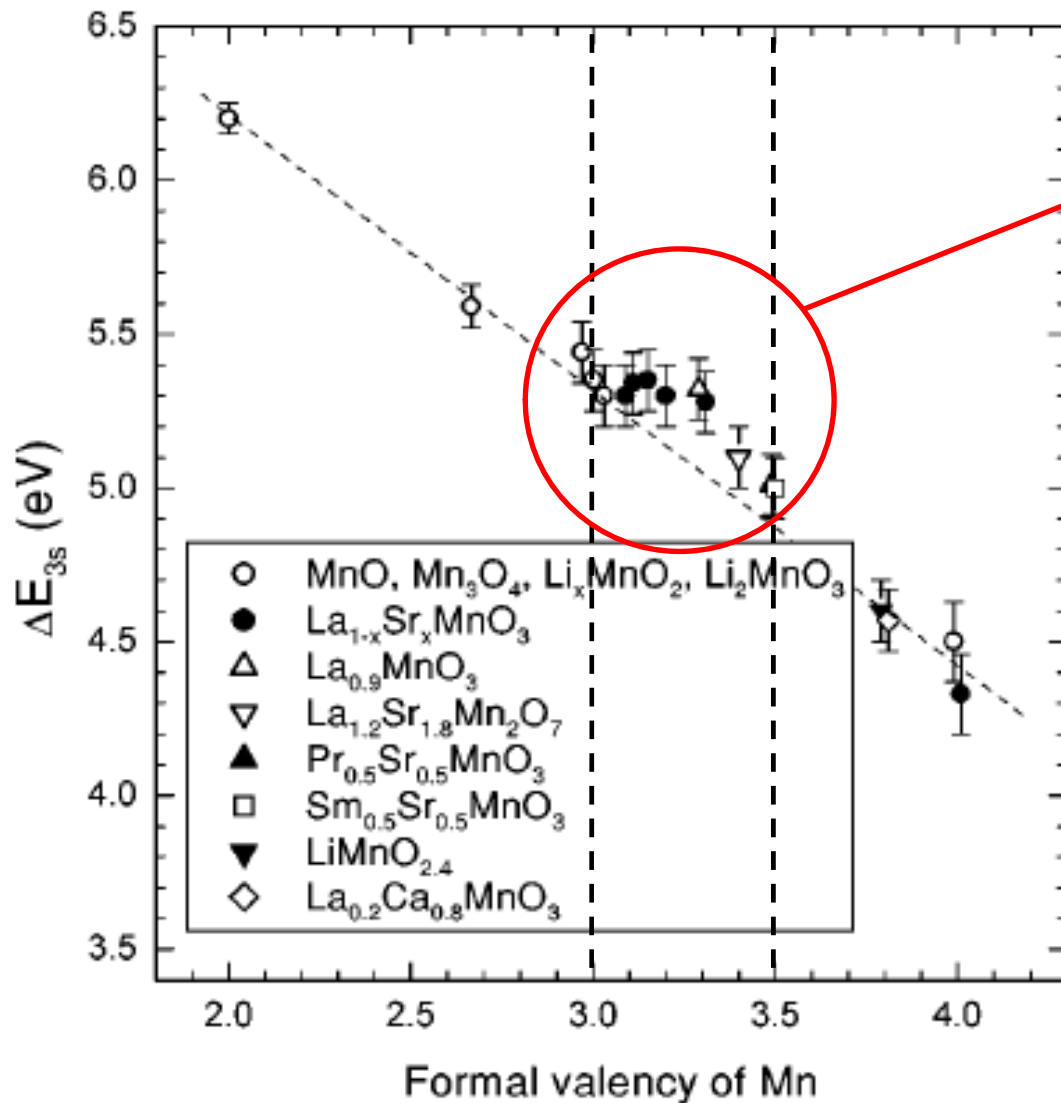
Srをドーブ→ホールがドーブ



ホールはMn 3d軌道?

# 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンド軌道状態変化

## Mn 3s 光電子スペクトルによるMn 3d電子数の評価



○ 2p軌道にホールがドーピングされている？

LSMO(x=0.2~0.5)は  
ハーフメタル



ドーピングされるホールの  
スピンや軌道は重要

※形式価数3.0~3.5は  
LSMOのx=0.0~0.5に対応

### 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

#### 実験条件

測定場所: SPring-8, BL08W

試料:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) の多結晶焼結体  
( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )

入射X線のエネルギー: 楕円偏光 183keV

磁場: 2.5テスラ

測定温度: 9 K

運動量分解能:  $\lesssim 0.52$  a.u.

### 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

(電荷)コンプトン・プロファイル:

$$J(p_z) = \iint [n_{up}(\mathbf{p}) + n_{down}(\mathbf{p})] dp_x dp_y$$

磁気コンプトン・プロファイル:

$$J_{mag}(p_z) = \iint [n_{up}(\mathbf{p}) - n_{down}(\mathbf{p})] dp_x dp_y$$



アップスピン電子のコンプトン・プロファイル:

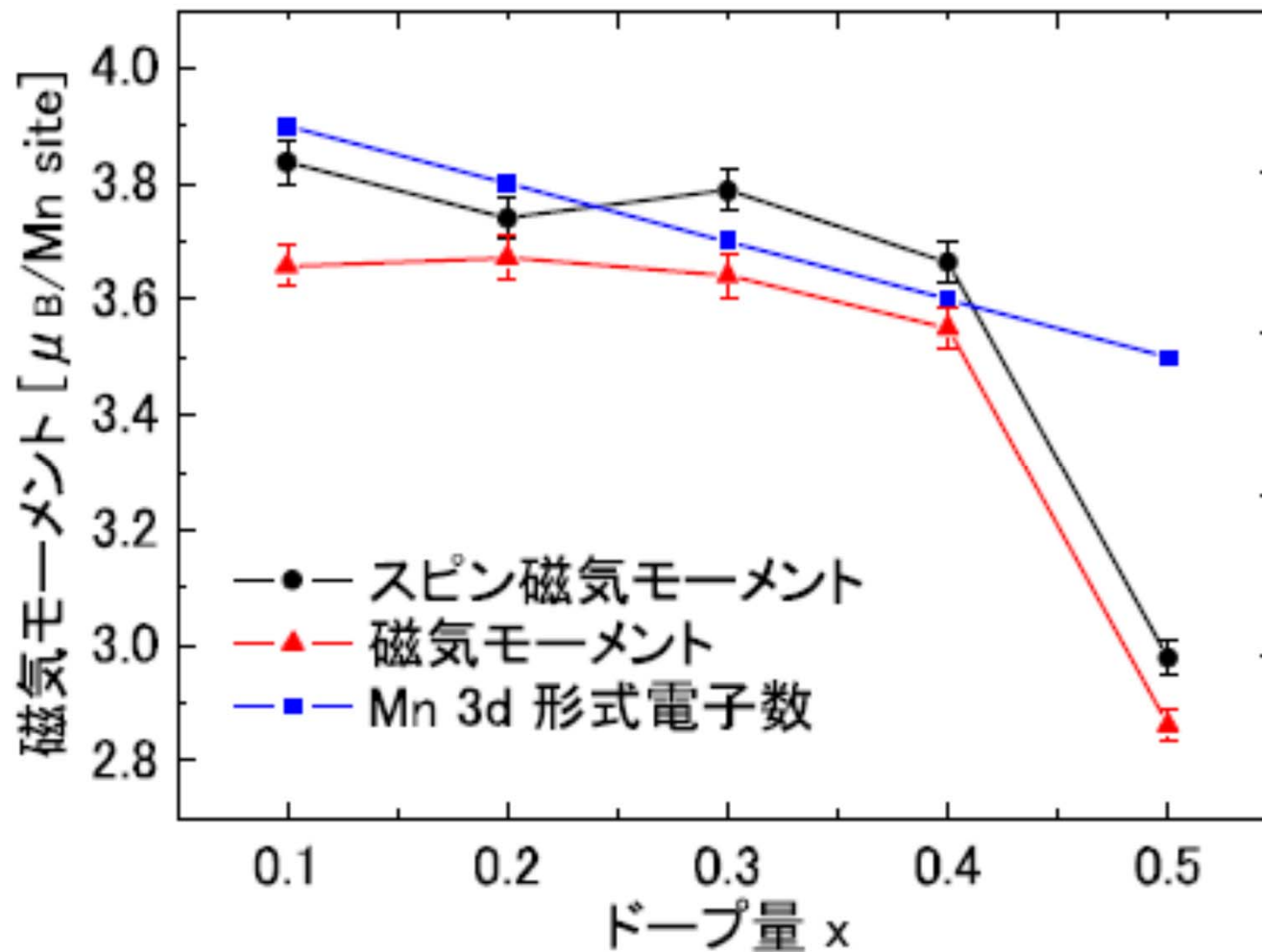
$$J_{up}(p_x) = \iint [n_{up}(\mathbf{p})] dp_x dp_y = \{J(p_z) + J_{mag}(p_z)\}/2$$

ダウンスピン電子のコンプトン・プロファイル:

$$J_{down}(p_x) = \iint [n_{down}(\mathbf{p})] dp_x dp_y = \{J(p_z) - J_{mag}(p_z)\}/2$$

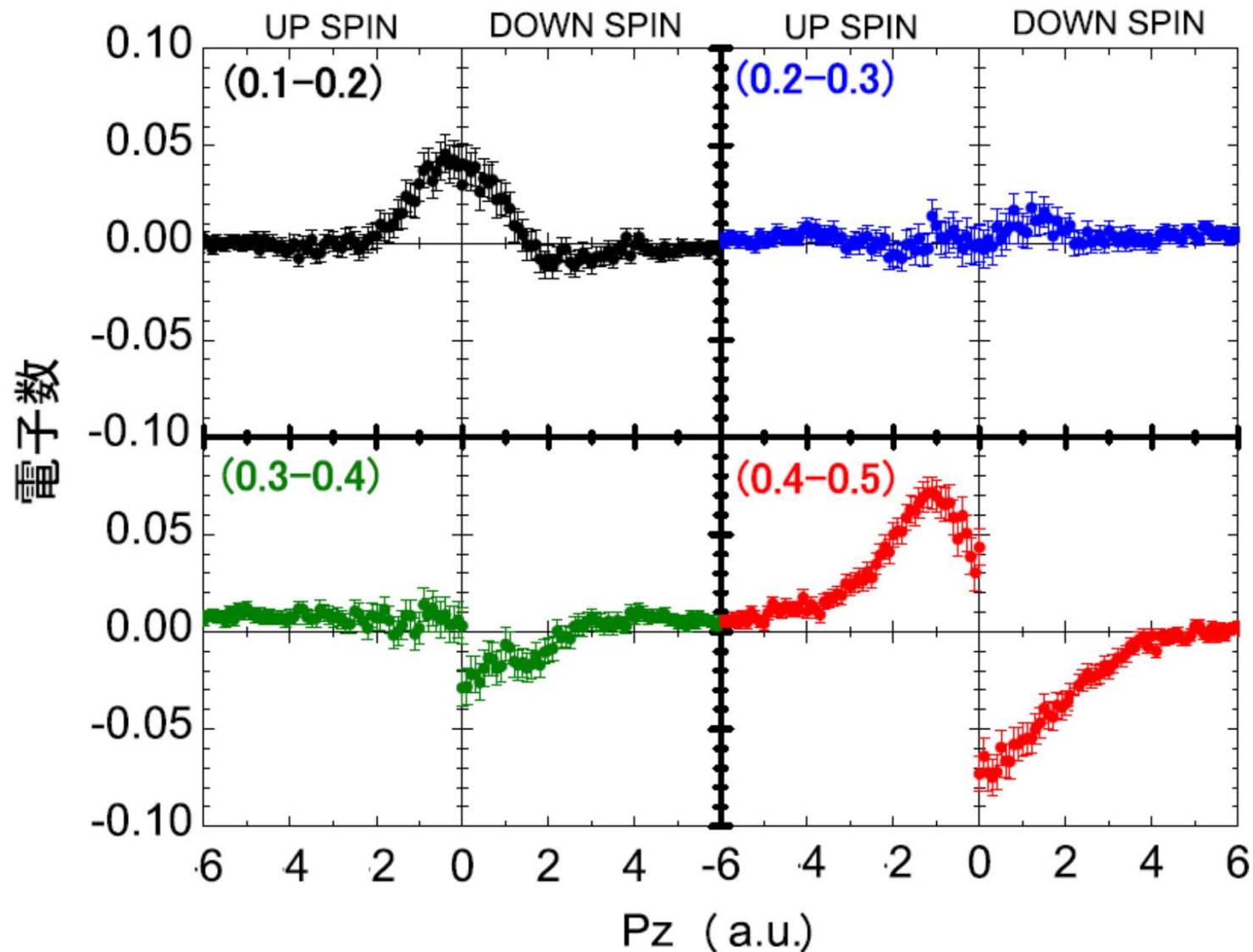
### 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

#### スピン磁気モーメントのドーピング量依存性

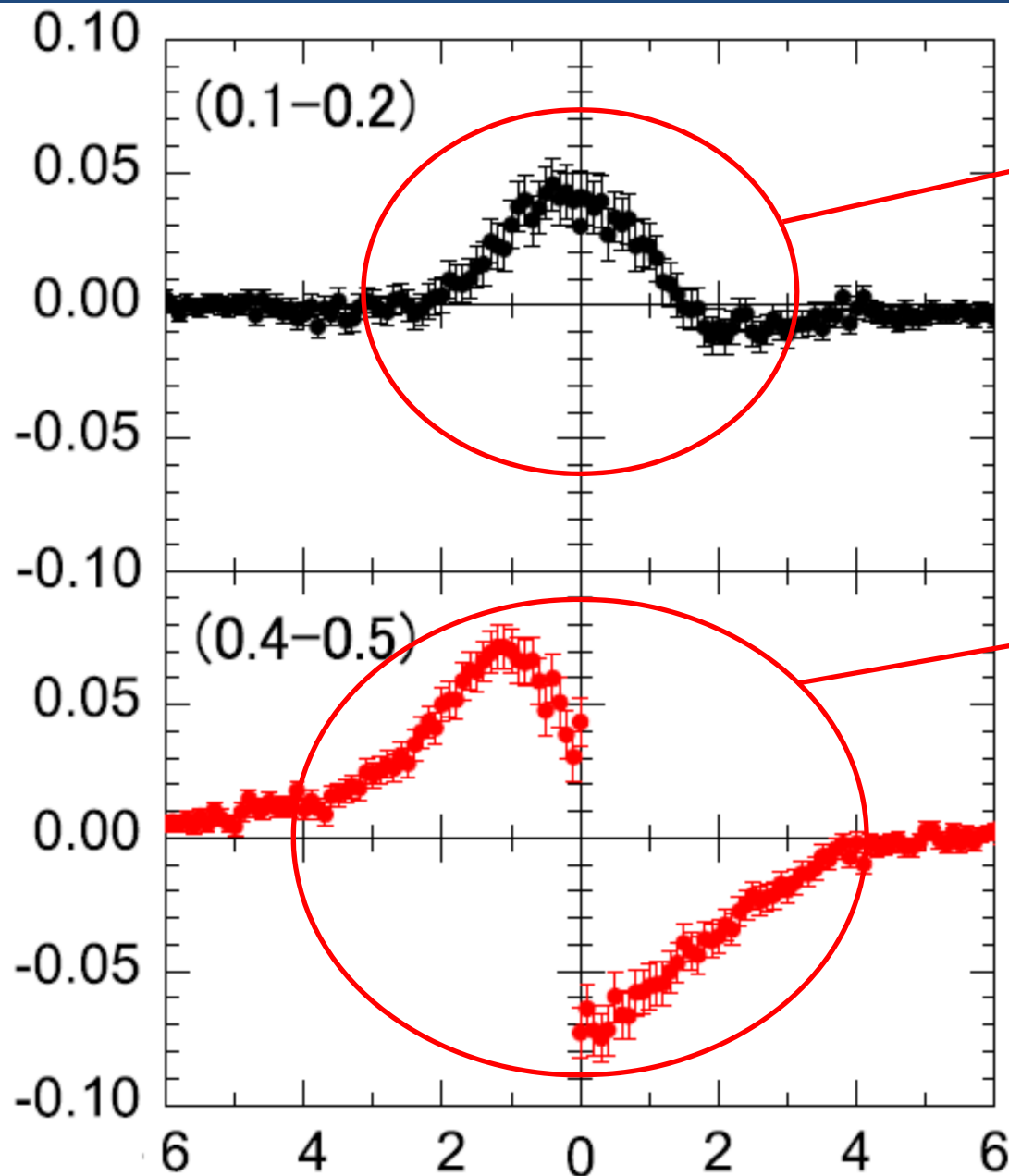


### 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

#### スピン分解した電子状態のドーピング量依存性



### 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化



Lightly doped region

幅が狭い

→ O 2p軌道

Heavily doped region

幅が広い

→ Mn 3d軌道

up spinはプラス

down spinはマイナス

→ up spinからdown spin  
へ電荷移動

$P_z=0$  付近のくぼみ

→ O 2pホールの消失



# 3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピンの別軌道状態変化

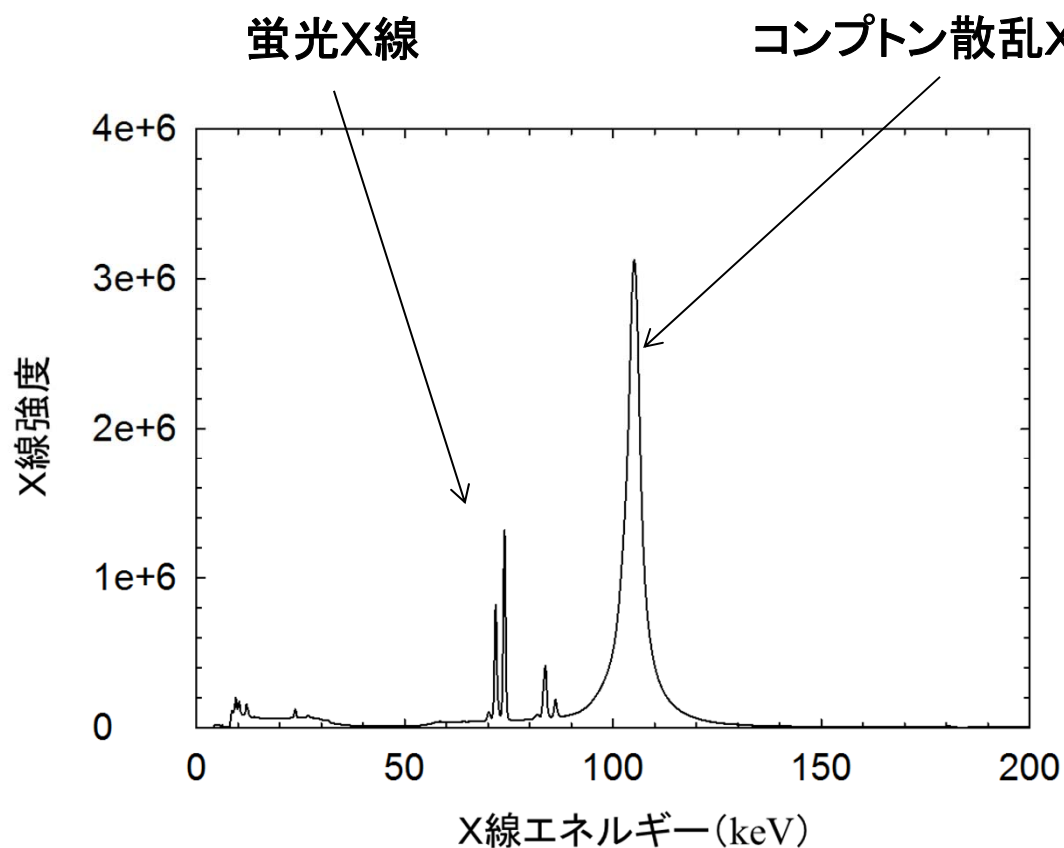
## まとめ

磁気コンプトン散乱を用いて、スピン別の分析評価が可能。  
ただし、強磁性体、フェリ磁性体に限る

LSMOのLightly doped regionでは、up-spin, down-spinのO 2p軌道にホールが入り、Heavily doped regionではup-spin Mn 3dからdown-spin Mn 3d軌道へ電荷移動が起こる。

## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

コンプトン散乱X線の強度： 電子密度に比例  
⇒ 電極内局所領域のリチウム挿入離脱をモニター

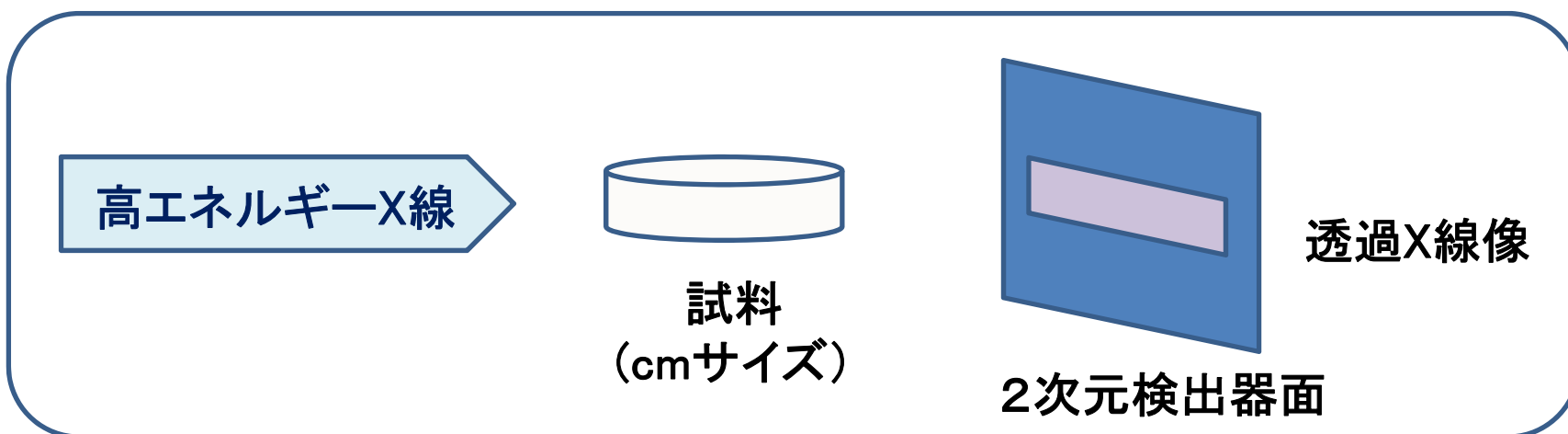
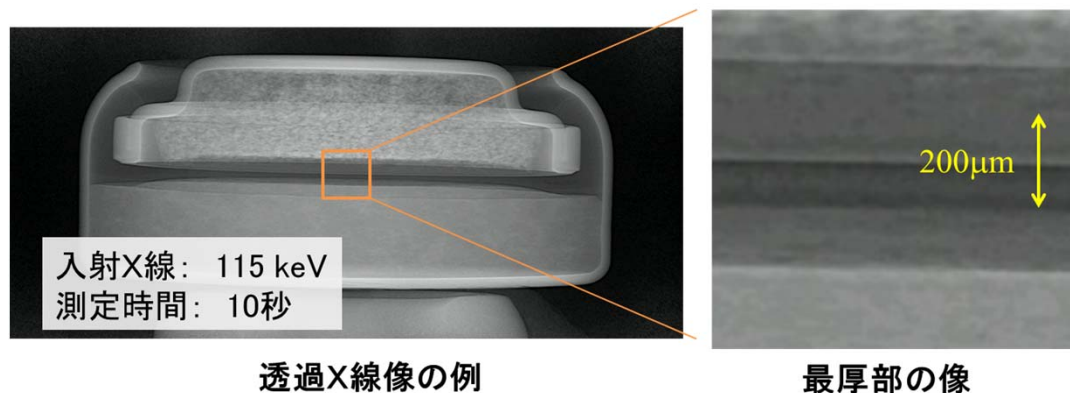


コンプトン散乱X線  
エネルギー・スペクトルの例

入射X線： 175 keV  
測定角： 178°

## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

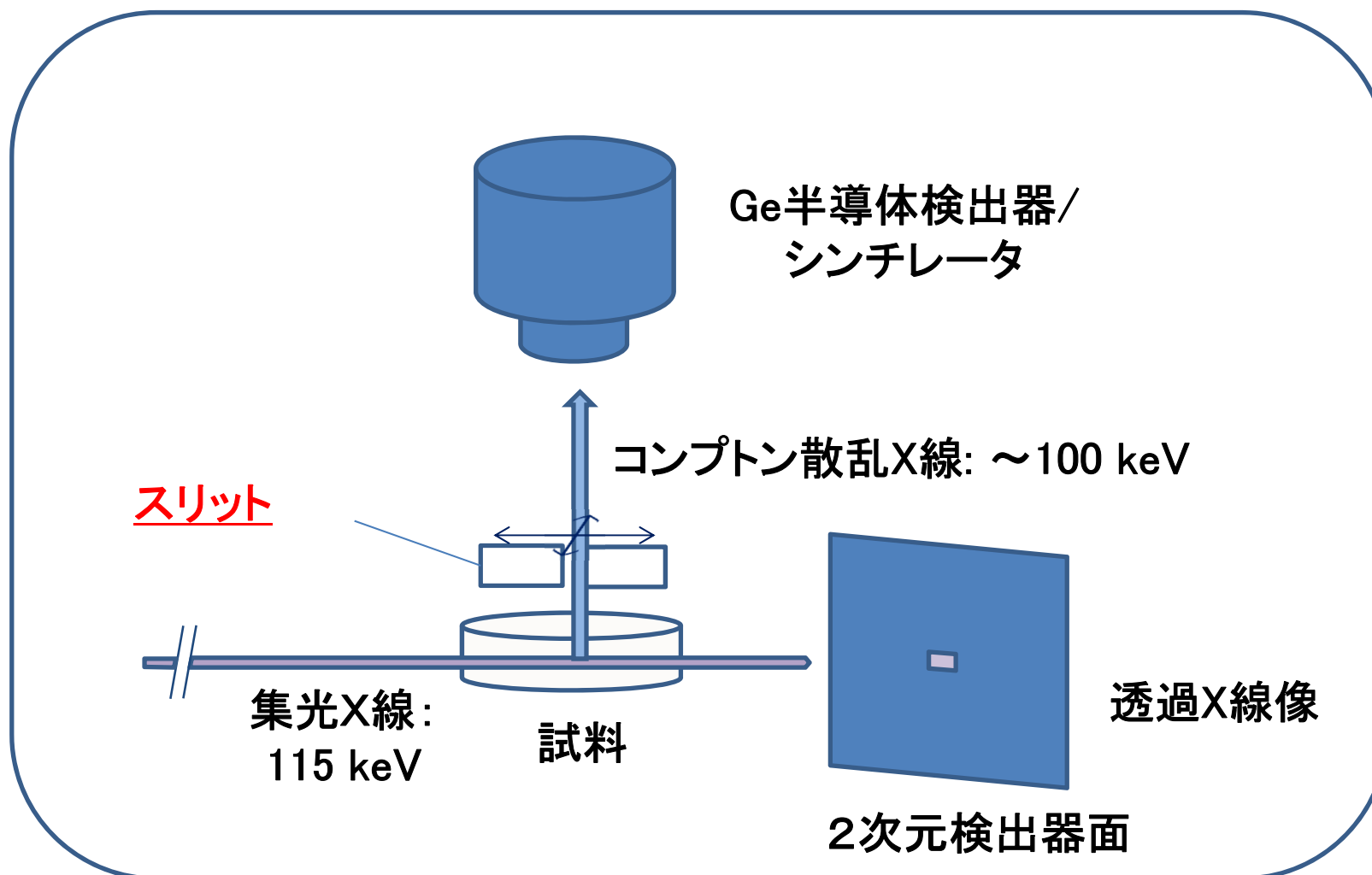
- (1) 高エネルギーX線を用いた透過X線イメージング/X線トモグラフィー:  
- 蓄電池内部を観察する。



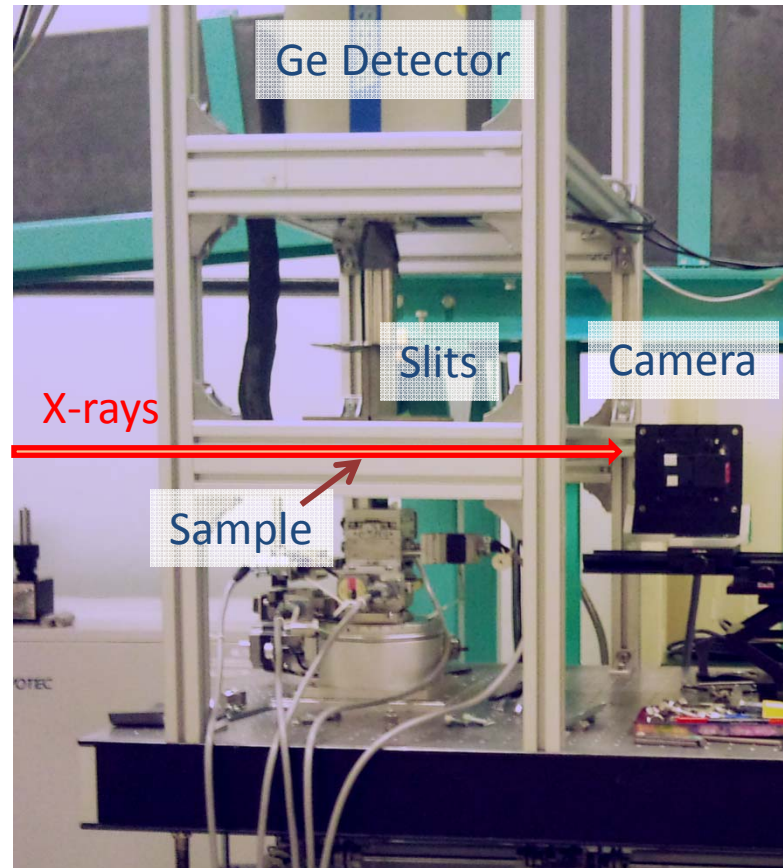
## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

(2) コンプトン散乱X線分析:

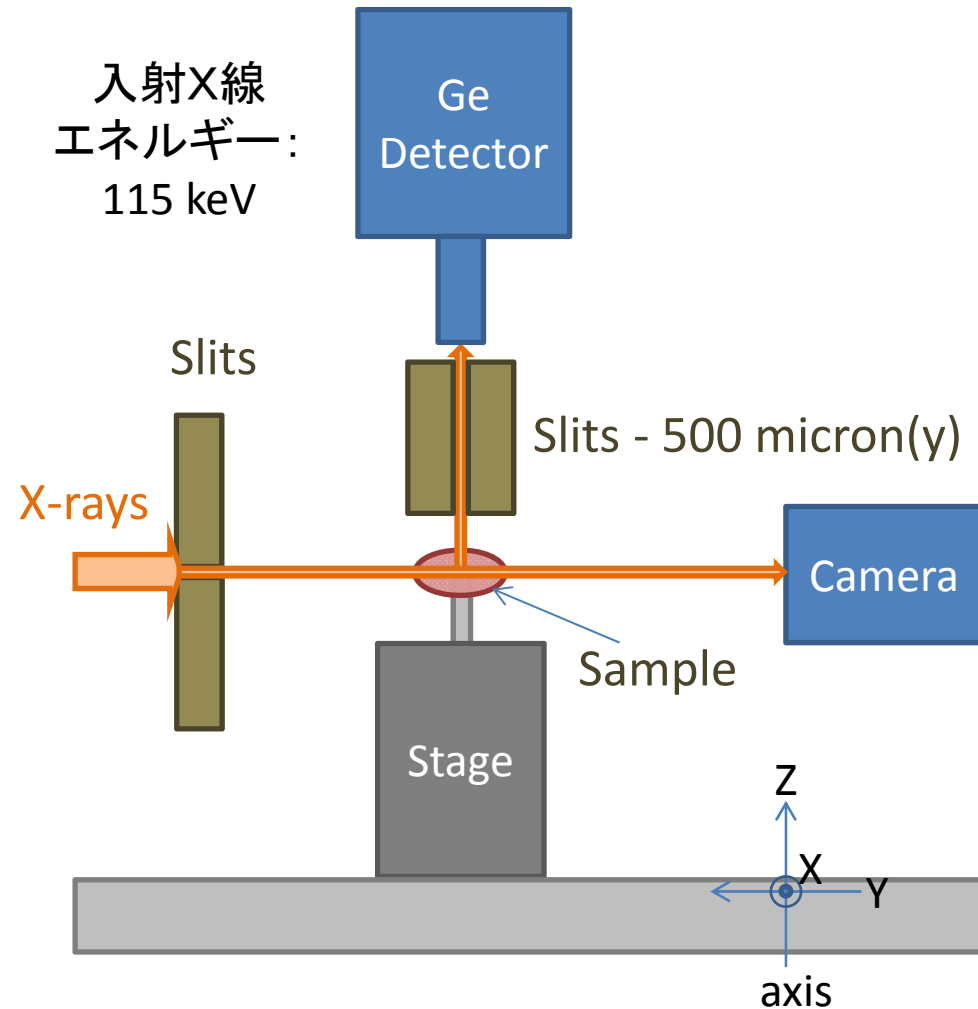
- 局所領域のリチウム濃度を計測する。



## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

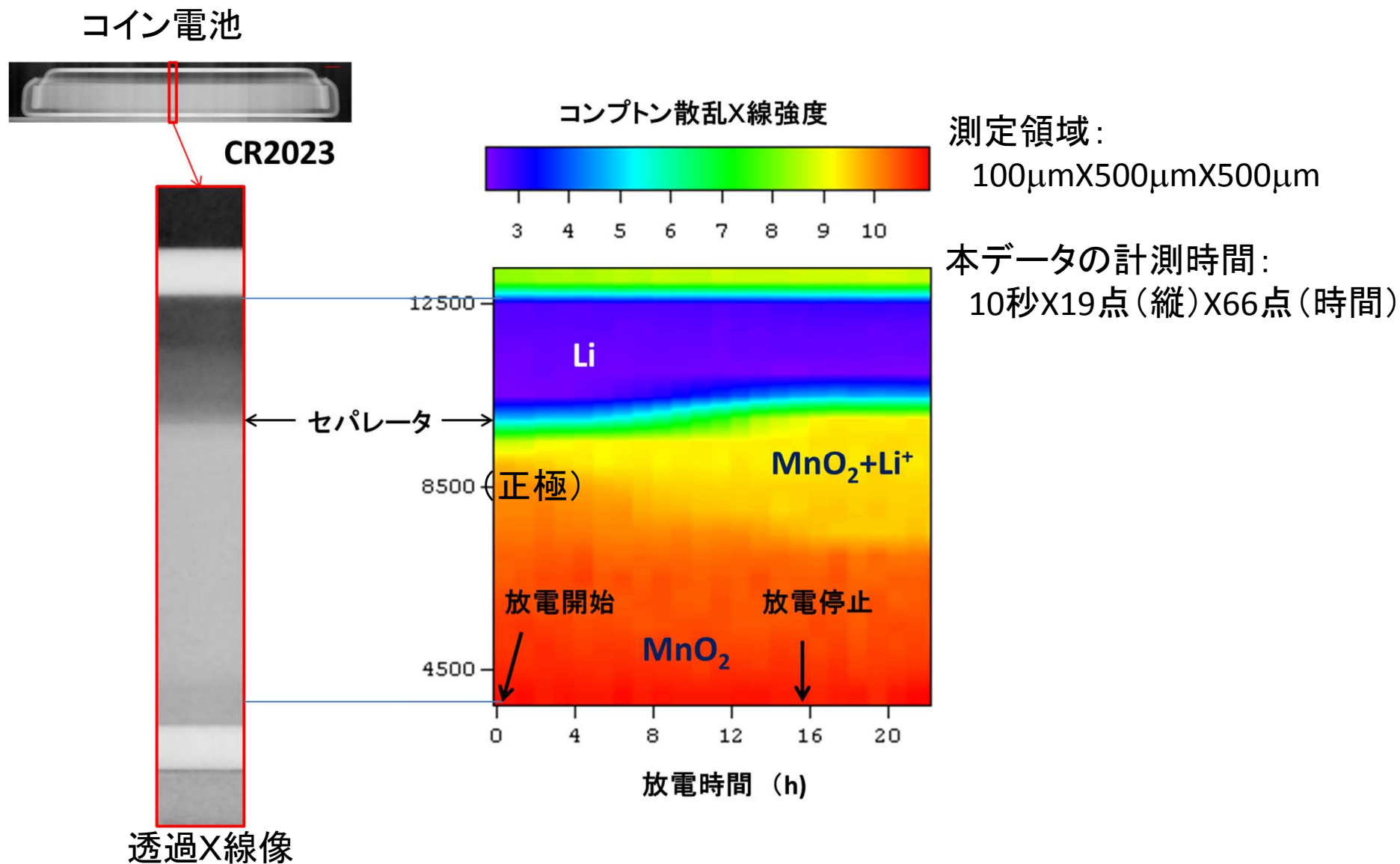


BL08W@SPring-8



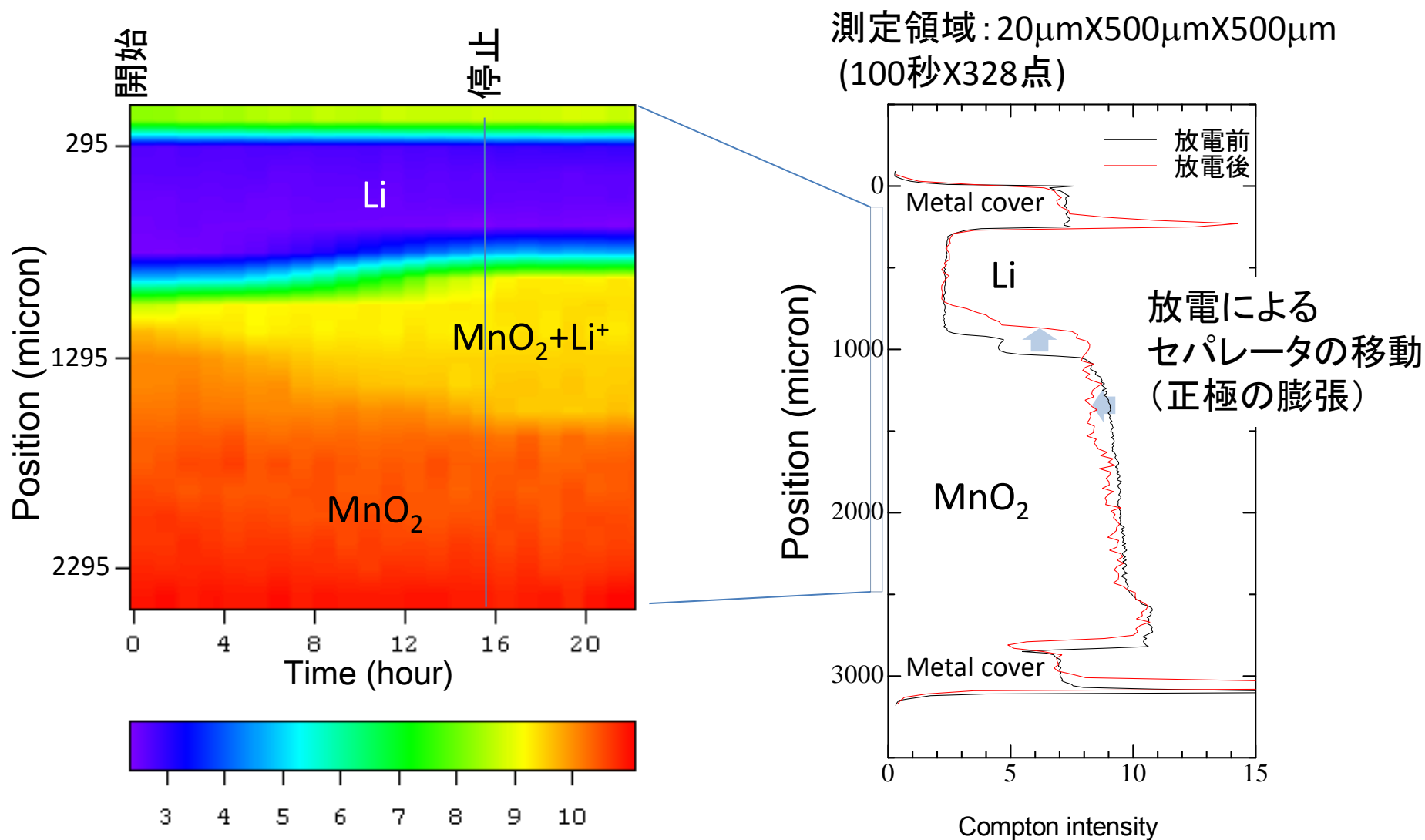
平成23年度JST調査研究で実施。

# 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用



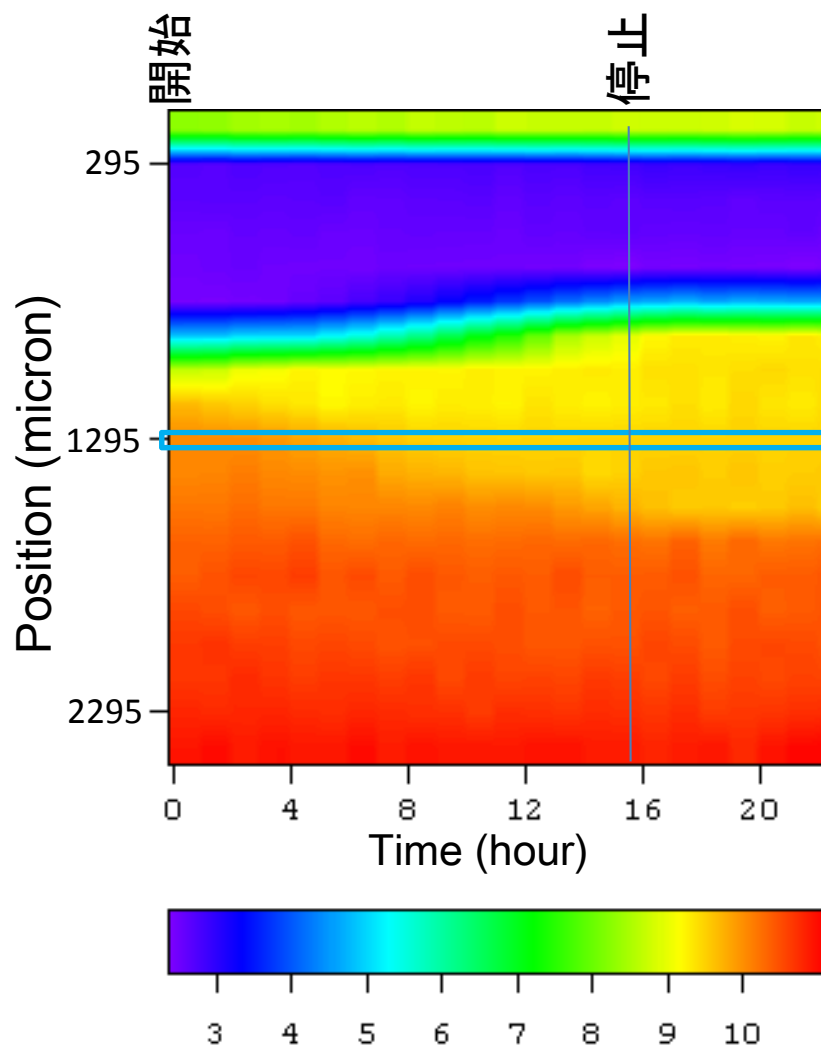
# 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

## 電池内部の構造変化

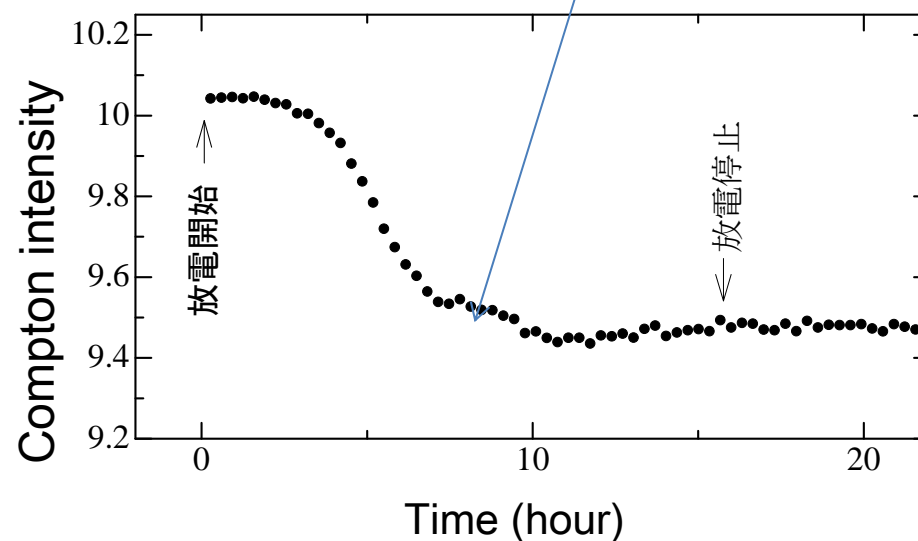


## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

### 定位置でのコンプトン散乱X線強度 (Li濃度) の時間変化



セパレータの移動の影響？



測定領域: 100 $\mu$ mX500 $\mu$ mX500 $\mu$ m  
測定時間: 900秒/1点  
統計精度: 変化量の1%



## 4. 蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析への応用

### 「蓄電池固体内反応局所領域の 非破壊分析装置と手法の開発」

A Compton Scattering Project for

**CRE@TE**

(Chemical Reaction At-work for Transformative Engineering)

JST先端計測(グリーンイノベーション領域)

平成24年度10月～

高輝度光科学研究センター、長峰製作所、京都大学、  
群馬大学、トヨタ自動車

## 5. まとめ

コンプトン散乱X線は、化学状態変化を電子配置の変化（電子軌道の種類と占有率の変化）としてとらえる。

高エネルギー非弾性散乱（BL08W）は共同利用ビームラインのひとつ。

BL08Wで、データ解析プログラム、第1原理バンド計算プログラム、原子・分子軌道計算プログラムが利用可。

# 共同研究者

JASRI/SPrig-8:

伊藤真義

コンプトン散乱:

群馬大学: 櫻井 浩  
鈴木宏輔  
郷 直人

蓄電池:

京都大学: 内本喜晴  
折笠有基  
山本健太郎  
五行由磨

マンガナイトLSMO:

大阪府大: 岩住俊明  
溝呂木輝彦  
田口幸広  
石橋広記

バンド計算:

Northeastern Univ.:  
A. Bansil  
B. Barbiellini  
S. Karpzik  
Yung Jui Wang