T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウム含有遷移金属酸化物の薄膜合成と強相関電子物性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	矢島達也
Author(English)	Tatsuya Yajima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12422号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大友 明,平山 雅章,川路 均,清水 亮太,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12422号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

博士論文

リチウム含有遷移金属酸化物の薄膜合成と強相関電子物性に関する研究

矢島 達也

東京工業大学　物質理工学院　応用化学系

論文要約

本論文は、「リチウム含有遷移金属酸化物の薄膜合成と強相関電子物性に関する研究」と題し、７章で構成されている。本研究では、リチウム（Li）組成と構造の変化による強相関電子物性の制御を目的とし、Li 含有遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜の初合成、構造・物性評価および電気化学反応に関する知見がまとめられている。

第１章「序論」では、強相関電子系の理論や物質科学に基づき、遷移金属酸化物への Li イオン脱挿入が電子相関を大きく変調する可能性が指摘されている。また、スピネル型および層状岩塩型構造をとる一連の Li 含有化合物の結晶成長や物性に関する先行研究が整理されている。それらの化合物群のエピタキシャル薄膜を電極とする電気化学セルを用いて、Li イオン脱挿入に伴うキャリアドープが強相関電子のふるまいに与える影響を明らかにすること、そのための汎用的な薄膜合成法を開発することが重要なことから、本研究の目的と意義が明らかにされている。

第２章「実験手法」では、本研究で使用された薄膜合成装置や分析評価技術について述べられている。

第３章「化学組成・原子価・格子整合の高次制御に基づく Li 含有 V 酸化物薄膜合成法の開拓」では、パルスレーザ堆積法と Li 過剰の原料を用い、合成雰囲気を適切に調整することによって、スピネル型構造の LiV_2O_4 薄膜の合成に初めて成功している。また、生成の可能性のあるすべての相に対する基板との格子整合を適切に調整し，原料中のバナジウム（V）イオンの原子価を低くすることで，層状岩塩型構造の $LiVO_2$ 薄膜の合成も達成している。これらの知見に基づき、原料から薄膜への物質移動における組成と原子価の調整法を図解し、Li 含有薄膜の合成戦略を立案するためのモデルを提案している。

第４章「Li 含有 V 酸化物薄膜における強相関電子物性の制御」では、LiV_2O_4 薄膜の金属的な重い電子挙動と $LiVO_2$ 薄膜の二次元的な絶縁挙動の検証から、それらが定比組成のバルク的な電子状態を有することを明らかにしている。また、Li イオン挿入後の輸送特性や結晶構造を電気化学セル中でその場解析することによって、LiV_2O_4 単結晶における電子ドープの効果を検出することに初めて成功している。すなわち、電子ドープに伴う電子相関の増大が金属絶縁体転移を引き起こすことが実験的に示されている。さらに、挿入された Li イオンの空間均一性が挿入量や薄膜の厚さに依存することや、Li の占有位置のみが異なるアタカマイト型構造との相分離挙動を見出すなど、結晶化学的に興味深いだけでなく、リチウムイオン二次電池の性能向上に有用な知見が述べられている。

第５章「高次制御薄膜合成法の Li 含有 Ni 酸化物への適用」では、第３章で提案されているモデルを適用することで、層状岩塩型構造をとる $LiNiO_2$ エピタキシャル薄膜を合成することに初めて成功している。また、二次元的な電子状態に伴う絶縁挙動が Li とニッケル（Ni）との交互積層の秩序度に依存することが明らかにされている。

第６章「高次制御薄膜合成法の Li 含有 Cr 酸化物への適用」では、バルク試料でさえ報告例がなく、合成が困難なスピネル型構造の $LiCr_2O_4$ 薄膜の合成に対して、第３章のモデルに加えて、新たにイオン交換法を適用した実験結果が述べられている。異常原子価をとるクロム（Cr）イオンを原料から安全に供給する方法がないことから、直接合成には高酸化剤のガスが必要であると結論している。一方で、スピネル型構造の $ZnCr_2O_4$ 薄膜を前駆体に用い、電気化学的なイオン交換によって亜鉛（Zn）を Li で置換する場合、$LiCr_2O_4$ に帰属することができる薄膜が得られている。また、層状岩塩型構造の $LiCrO_2$ 薄膜の合成に初めて成功している。

第７章「総括」では、本論文の内容について総括している。

以上を要するに、本論文は報告例がなく合成が困難な、複数の Li 含有遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を合成する方法、ならびに合成した薄膜における強相関電子物性が化学組成や結晶構造の変化によって変調されることを明らかにしたものであり、電気化学反応による物質変換に関する多くの知見を通じて、リチウムイオン二次電池の性能向上に資する知見を提供しており、工学上および工業上貢献するところが大きい。

Thesis Summary

Li-ion (de)intercalation into epitaxial thin films has a potential to drastically modulate properties of strongly correlated electron systems. In order to systematize this approach as a material science, it is important to develop a general synthesis method of Li-containing thin films. In this dissertation, epitaxial growth and characterizations of Li-containing transition-metal oxides are described with particular focus on pulsed-laser deposition (PLD) method and the electrochemical Li-ion (de)intercalation.

In Chapter 1, the purpose and significance of this study is clarified based on historical evolution of strongly correlated electron systems research. Chapter 2 then describes the experimental techniques used in this study.

Chapter 3 describes the selective thin-film growth of spinel-type structure LiV_2O_4 and layered-rock-salt-type structure $LiVO_2$ by using PLD method. Control of three factors was found to be important: (a) Li-excess composition of raw material target, (b) valence of transition metals in the target, (c) lattice mismatching with the substrate for all phases of possible formation. Furthermore, diagram representation of thin-film growth is proposed to plan synthesis strategies.

Chapter 4 describes the characterization of Li-V-O films. Metallic heavy-fermion behavior in LiV_2O_4 films and two-dimensional insulating behavior in $LiVO_2$ films were observed. *In-situ* structural measurement of Li-ion intercalation into LiV_2O_4 films suggested that the occupation of Li-site depends on the composition and thickness. Robust heavy-fermion behavior and a Mott transition ware revealed in Li-ion intercalated LiV_2O_4 films.

Chapter 5 describes the film growth of layered-rock-salt-type structure $LiNiO_2$. The synthesis method developed in Chapter 3 was applied to $LiNiO_2$, which is difficult to synthesize. The film growth was realized for the first time and the degree of ordering affected the two-dimensional insulating behavior.

Chapter 6 describes the film growth of spinel-type structure $LiCr_2O_4$ and layered-rock-salt-type structure $LiCrO_2$. The latter succeeded while the former failed, because it is unstable even bulk. An alternative method of ion exchange was also investigated.

It is concluded that Li-containing films can be obtained by the method developed in this dissertation and that electronic properties can be modulated by Li-ion (de)intercalation. This present study provides fundamental methods for systematic research of strongly correlated electron materials.