

論文審査の結果の要旨

氏名 章 嶸

Li イオン伝導体は高い Li イオン伝導率を示し、全固体リチウムイオン電池の固体電解質として応用の観点からも関心が持たれている。中でも、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLT) は A サイト欠損を含むペロブスカイト型の結晶構造をもち、室温で最も高い Li イオン伝導率を示す材料の一つとして知られている。本論文では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による LLT のエピタキシャル薄膜成長、ならびに同薄膜における歪み制御とイオン伝導性との関係、エピタキシャル LLT 薄膜を利用したヘテロ構造作製について報告している。

本論文は以下の 5 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。まず、リチウムイオン電池とその電解質材料の一般的な性質についてまとめ、固体電解質のメリットと必要性を強調している。次に、既往の研究から典型的な材料を列挙し、LLT の優れたイオン伝導性について述べている。続いて、LLT に関する先行研究を概観し、LLT 多結晶の界面伝導率の低さが課題となっていることを指摘している。その解決策として、パルスレーザー体積 (PLD) 法を利用した LLT 単結晶薄膜の合成が提唱されているものの、薄膜伝導率が低いという新たな問題が生じていると述べている。また、その原因として、薄膜中の Li 組成の減少を指摘している。

第 2 章は実験手法とその原理の説明である。薄膜合成手法である PLD 法の原理と実際の実験装置について述べ、続いて試料の評価手法である X 線回折 (XRD)、反射高速電子線回折 (RHEED)、光電子分光法 (XPS)、X 線反射率測定 (XRR)、交流インピーダンス測定 (EIS) などについて、それぞれの原理と得られる情報について解説している。

第 3 章は、PLD 法による LLT 薄膜の結晶成長と、格子歪みとイオン伝導性との関係について述べている。薄膜中の Li 組成に影響を及ぼすパラメータとして、レーザーフルエンスに着目し、高いレーザーフルエンスが Li 組成低下の原因であることを明らかにしている。その上で、過剰の Li を含むターゲットを用い、レーザーフルエンスの調整を行うことで、化学量論組成の LLT 薄膜が得られることを示している。続いて、格子定数の異なる基板を用いた実験に基づき、基板—LLT 薄膜間の格子整合がイオン伝導性に及ぼす影響について考察している。 NdGaO_3 基板上の薄膜試料で $6.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}$ (300 K) というバルク体と同等のイオン伝導率を実現し、かつ低い界面イオン伝導が存在しないことを示している。さらに、面内の格子定数が非対称の NdGaO_3 基板上で、異方的なイオン伝導を観測している。ボトルネック伝導モデルに基づき、基板による圧縮歪みがボトルネック幅を減少させ、Li イオン伝導性を低下させていると結論している。以上により、格子歪によって Li イオン伝導性が制御できることを実証している。一方で、 SrTiO_3 および $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) を基板として用いた場合には、正確なイオン伝導率の測定が困難であると述べている。

第 4 章は、エピタキシャル LLT 薄膜と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) 電極層を用いたヘテロ構造の作製と、同ヘテロ構造のインピーダンス特性および界面特性について述べている。ヘテロ構造のインピ

ーダンス解析からは、複数の電荷移動機構が共存することを示し、金属的な界面の存在を示唆している。また、XRR 測定により界面構造を評価し、LSMO と LLT の間に乱れた界面が存在することを示している。さらに、SrTiO₃ 基板あるいは LSAT 基板と LLT との間にも同様の乱れた界面を見出している。以上の観測結果より、乱れた界面の原因として基板・電極層の Sr と LLT 層の La との相互混合を提唱している。また、乱れた界面の存在がイオン伝導率の評価に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

第 5 章は結論と展望を述べている。

以上のように本論文では、PLD 法を用いて Li イオン伝導体である LLT のエピタキシャル薄膜を合成し、基板からの格子歪みによりイオン伝導性を制御できることを明らかにしている。また、LSMO 電極層を用いたヘテロ構造を作製し、乱れた界面の存在を明らかにし、Sr-La 相互混合の可能性を提唱している。これらの研究は理学の展開に寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。