

反応性固相エピタキシャル成長法による Na_xMnO_2 薄膜の作製

Reactive Solid-Phase Epitaxial Growth of Na_xMnO_2 thin films

○片山 翔太、片瀬 貴義、太田 裕道 (北大電子研)

°Shota Katayama, Takasyoshi Katase, Hiromichi Ohta (RIES-Hokkaido Univ.)

E-mail: s.katayama.2487@es.hokudai.ac.jp

アルカリ層状遷移金属酸化物 $A_x\text{MO}_2$ (A : Na, Li など, M : 遷移金属) は, A イオン電池用正極活物質^[1]や熱電材料^[2]としての特性に優れていることから, 次世代エネルギー材料として精力的に研究されている。 $A_x\text{MO}_2$ のイオン・電子輸送特性を明らかにするためには単結晶エピタキシャル薄膜が有用だが, 蒸気圧の高いアルカリ金属を含む $A_x\text{MO}_2$ を真空中で高温に加熱した基板上に直接エピタキシャル薄膜成長させるのは極めて困難である。我々は, 鋳型となる単純酸化物のエピタキシャル薄膜を作製しておき, 蒸気圧の高い成分はアモルファス薄膜や粉体との化学反応を利用して後から供給する「反応性固相エピタキシャル成長 (R-SPE) 法」^[3]を用いることで, Na_xCoO_2 などのエピタキシャル薄膜作製を行ってきた^[4]。本研究では, 最近 Na イオン電池用の正極活物質^[5]として注目されている Na_xMnO_2 をターゲットとし, R-SPE 法によるエピタキシャル薄膜成長を試みたので報告する。

まず, Mn_2O_3 焼結体をターゲットとしたパルスレーザー堆積法 ($\sim 2 \text{ J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$, 700°C , $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$) により, (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶上に MnO_x 薄膜をヘテロエピタキシャル成長させた。次いで, MnO_x 薄膜表面を別の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板でカバーし, 全体を Na_2CO_3 粉末で覆った後, 大気中 700°C , 0.5 h 加熱した。炉冷後, カバーした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板を取り除くことで Na_xMnO_2 薄膜を得た。XRD 測定の結果, アウトオブプレーン XRD パターン(上図)には, 基板の 0006 回折ピークと共に Na_xMnO_2 の 000 l 回折ピークのみが見られ, そのロックングカーブの半値幅は $\sim 0.8^\circ$ であった。また, インプレーン XRD パターンには, 基板の $11\bar{2}0$ 回折ピークと共に Na_xMnO_2 の $1\bar{1}00$ 回折ピークが見られ(下図), そのロックングカーブには, 六回対称性を示す 60° 毎のピークが観測された。以上の結果から, MnO_x エピタキシャル薄膜と Na_2CO_3 粉末を反応させる R-SPE 法により Na_xMnO_2 エピタキシャル薄膜が作製でき, そのエピタキシャル方位関係は, (0001)[$1\bar{1}00$] $\text{Na}_x\text{MnO}_2 \parallel$ (0001)[$11\bar{2}0$] $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが分かった。

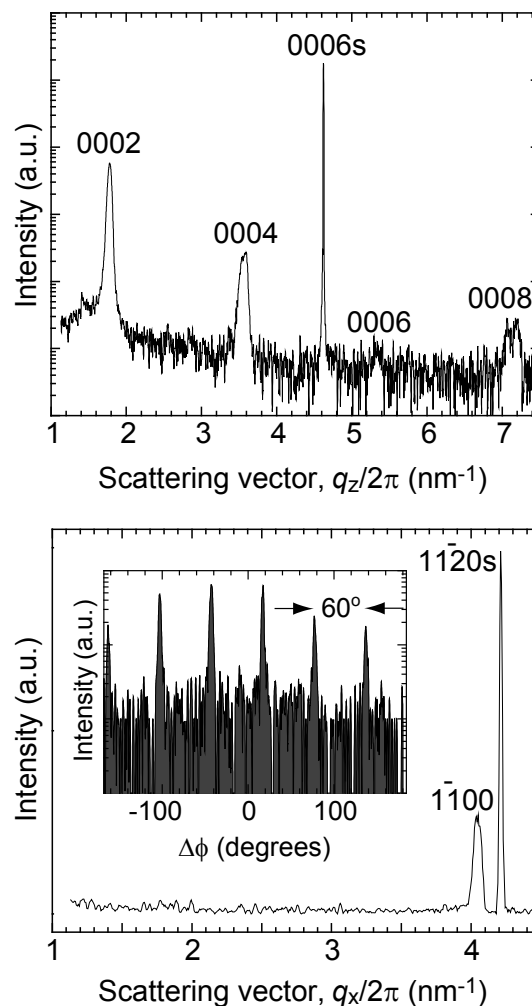


Fig. Out-of-plane (upper) and in-plane (lower) XRD patterns of Na_xMnO_2 thin film grown by R-SPE method. The inset figure (lower) shows in-plane rocking curve for $1\bar{1}00$ Na_xMnO_2 .

文献 [1] K. Mizushima, J.B. Goodenough *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980). [2] I. Terasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997). [3] H. Ohta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 139 (2003). [4] H. Ohta *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **5**, 25 (2005). [5] X. Ma *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1307 (2011).