

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CoO}$ 焼結反応を用いた LiCoO_2 薄膜の PLD 合成

PLD synthesis of LiCoO_2 thin films by $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CoO}$ sintering reaction

○丸山 伸伍¹、久保川 治²、藤本 憲次郎³、松本 祐司^{1,2}

(1. 東北大院工、2. 東工大応セラ研、3. 東京理科大理工)

○Shingo Maruyama¹, Osamu Kubokawa², Kenjiro Fujimoto³, Yuji Matsumoto^{1,2}

(1.Tohoku Univ., 2.Tokyo Tech, 3. Tokyo Univ. of Science)

E-mail: maruyama@atomol.che.tohoku.ac.jp

【緒言】 LiCoO_2 薄膜は、リチウムイオン二次電池の主要な正極材料の一つである。しかし、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いてこの材料を製膜した場合、コバルト酸化物と比較して選択的にリチウム種が蒸発することから、単一ターゲットからの化学量論的な高品質 LiCoO_2 薄膜を作製することは容易ではないことが知られている[1]。そこで今回、 Li_2CO_3 および CoO を原料とした粉末セラミックス合成の焼結工程と同様の反応過程($2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{LiCoO}_2 + 2\text{CO}_2$)が基板上で進行することを期待し、PLD 法を用いて Li_2CO_3 と CoO の交互堆積によって LiCoO_2 薄膜の合成を試みた。

【実験】まず、 Li_2CO_3 および CoO の供給量の比を最適化するために、組成傾斜法を使ってそれぞれのターゲットを交互に単位格子レベル(~ 1 nm)で堆積し、Fig.(a)に示すような $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}$ 堆積比が連続的に変化した組成傾斜薄膜(膜厚 200nm)を 0.5wt%Nb ドープ $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に酸素分圧 200mTorr、基板温度 550°C で作製した。作製した組成傾斜膜は、蛍光 X 線分析(XRF)、X 線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)によって評価した。

【結果と考察】 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CoO}$ 組成傾斜膜における $\text{CoK}\alpha$ 強度の変化(Fig.(b))は、ほぼ CoO の設計膜厚に対応しており、組成傾斜膜が設計通りに作製できていることが確認できた。また、XRD パターン(Fig.(c))より、 CoO リッチ領域では Co_3O_4 の 400 回折ピークが検出され、 Li_2CO_3 リッチ領域では(104)配向した LiCoO_2 薄膜が成長していることが分かった。また、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoO}$ 堆積比が約 3:1 の位置において、 LiCoO_2 単相で、最も 104 回折ピーク強度が強く、AFM 自乗平均表面粗さが 0.83 nm と最も平坦な薄膜が得られた。この結果は、 Li_2CO_3 と CoO の交互堆積によって、高品質な化学量論比をもった LiCoO_2 薄膜を成長させることが可能であることを示唆している。講演では、交互堆積によって作製した均一膜の電気化学的な特性等についても議論する。

【参考文献】 [1] Ohnishi et al., *Appl. Phys. Exp.* **5**, 055502 (2012).

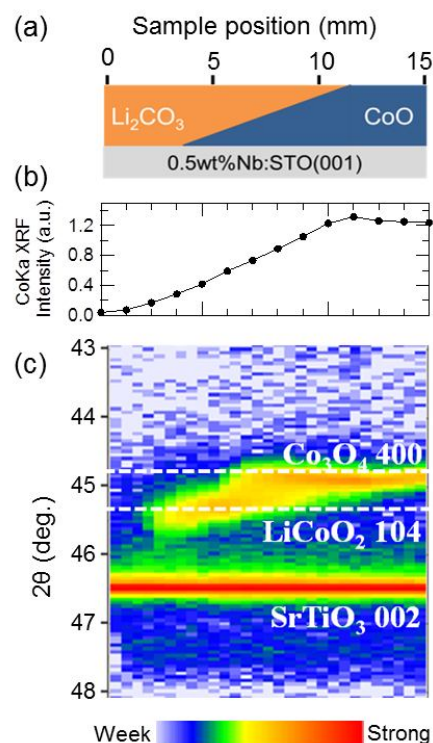


Fig. $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CoO}$ 組成傾斜膜の (a)堆積比模式図、(b) $\text{CoK}\alpha$ の XRF 強度、(c)XRD 強度のラインマッピング