

一軸加圧下熱処理による層状 Li-Ni 系エピタキシャル薄膜の構造制御

Structure modification of layered Li-Ni-O epitaxial thin films

by thermal treatment under uniaxial compression

東工大物質理工¹, (株)豊島製作所², 神奈川県産技総研³

○伊藤 翔陽¹, 堀松 芳樹¹, 土嶺 信男², 金子 智^{3,1}, 松田 晃史¹, 吉本 護¹

Tokyo Tech. Materials¹, TOSHIMA Manu. Co., Ltd.², KISTECH³

○S. Ito¹, Y. Horimatsu¹, N. Tsuchimine², S. Kaneko^{3,1}, A. Matsuda¹, M. Yoshimoto¹

E-mail: ito.s.bp@m.titech.ac.jp

【はじめに】層状 Li-Ni 系複合酸化物である LiNiO_2 は、Li 二次電池の正極材料や幾何学的スピンフラストレーションを内包した興味深い系として磁性の観点からも注目されている^[1]。しかしながら、 LiNiO_2 は組成制御が難しく合成時にリチウムの揮発や Ni^{3+} の還元が容易に起き、 Li^+ とイオン半径の近い Ni^{2+} が Li^+ 層に侵入した非化学量論組成の $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ になる^[2]。また、 LiNiO_2 は Li の脱離に伴い構造が変化することが知られ、構造変化の仕方は合成時の化学量論組成量によって異なる^[3]。そのため、 LiNiO_2 のエピタキシャル薄膜の合成とその作製プロセスおよび Ni イオンの価数制御による構造制御に関する知見は正極材料の劣化機構および電気・磁気特性を解明するうえで有益な情報として期待される。一方、本研究室では PLD 法を用いて、高濃度の Li をドーブした NiO エピタキシャル薄膜の室温成長^[4]、および一軸加圧下熱処理による VO_x 薄膜の相選択的固相エピタキシー^[5]を報告している。同様のプロセスにより、Li をドーブした NiO エピタキシャル薄膜を前駆体として一軸圧力下熱処理することで結晶相制御が期待できる。本研究では、層状岩塩型構造である LiNiO_2 エピタキシャル薄膜の作製と結晶相制御を目的とし、 $(\text{Li},\text{Ni})\text{O}$ エピタキシャル薄膜の一軸加圧下熱処理が結晶相に及ぼす影響を検討した。

【実験・結果】まず、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm、パルス幅 20 ns）と $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ (99.9 %) 焼結体ターゲットを用いた PLD 法により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に前駆体となる岩塩型構造のエピタキシャル $(\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}(111)$ 薄膜を作製した。作製条件は酸素圧を 10^{-3} Pa、基板温度を室温、レーザー強度を $\sim 1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ とした。続いて、得られたエピタキシャル $(\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}(111)$ 薄膜に面直に一軸加圧下で熱処理を行った。熱処理条件は、30 hPa の真空中、印加圧力 0–30 MPa、加熱温度 600°C 、保持時間 1 h とした。一軸加圧下熱処理後の X 線回折(XRD)結果(Fig.1)から、 $2\theta=18^\circ$ 付近に $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2(003)$ に帰属するピークがみられ、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 相が生成したことが明らかになった。本講演では、一軸加圧熱処理の印加圧力に応じた結晶相および結晶性に及ぼす影響についても報告する。

【参考文献】

- [1] S.Chanchal et al., *J. Phys. Condens. Matter* **25** (2013) 496001.
- [2] K.Yamaura et al., *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 109-118.
- [3] A.Hirano et al., *Solid State Ionic* **86** (1996) 791.
- [4] N.Shiraish et al., *J.Appl. Phys.*, **49** (2010) 108001-1–108001-2.
- [5] 野沢靖久 他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 4p-PA10-2(2015).

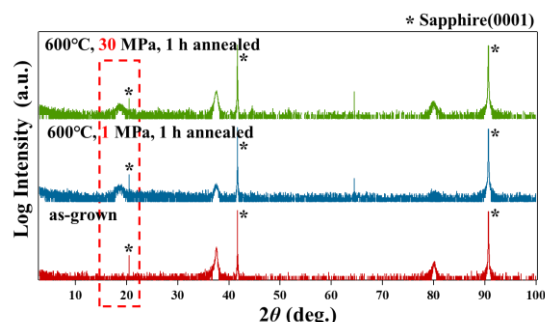


Fig.1 XRD ($2\theta/\omega$) patterns for the as-deposited thin film and the thin films after uniaxial compression at 600°C , 1 and 30 MPa for 1 hour in vacuum.