

傾斜組成 Ce ドープ LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の作製

Fabrication of compositionally-graded Ce doped LiCoO₂ epitaxial thin films

○鈴木 貴太¹、神永 健一¹、丸山 伸伍¹、松本 祐司¹ (1. 東北大院工)

○Kanta Suzuki¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹

(1. Tohoku Univ.)

E-mail: kanta.suzuki.p8@dc.tohoku.ac.jp

【研究背景】リチウムイオン電池の正極材である LiCoO₂ (LCO) は、Co³⁺の一部を重金属(Sn, La etc.)で置換すると電池特性が向上することが報告されている^[1]。また、近年、リチウムイオン電池の分野でも材料内部から最表面にかけて組成を連続的に変化させた傾斜組成材料へ展開することで性能向上を図る動きがさかんになっている^[2]。だが、双方の既報はいずれも結晶粒界や多形の影響を含んだバルク多結晶体を研究対象としており、電池特性との真の相関を解明する上ではエピタキシャル薄膜の方が理想的である。そこで本研究では Ce を例に、重金属ドープ LCO (Ce:LCO) の均一組成・傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製を試みたので報告する。

【実験】Ce:LCO 薄膜の作製には、ガルバノ走査型パルスレーザ堆積法を用いた^[3]。ターゲットには Ce (0, 7 %): Li_{1.4}CoO₂ 焼結体を用いた。均一組成 Ce (0, 7 %): LCO については、SrTiO₃(STO)(111)基板上に製膜温度 550 °C、設計膜厚 100 nm で作製した。傾斜組成 Ce:LCO 薄膜については、均一組成と同条件下で Ce 0 % と Ce 7 % ターゲットを打ち分け、Fig.2 中の模式図に示したように基板から最表面にかけて Ce が高濃度になるように濃度勾配をつけた up-graded (UP) と、逆向きの濃度勾配をつけた down-graded (DOWN) 薄膜を作製した。薄膜の評価には、XRD および XPS 深さ方向分析を用いた。

【結果と考察】Fig1.(a),(b)の結果から、作製した均一組成、傾斜組成膜はいずれも STO(111)基板上に(001)配向でエピタキシャル成長していることがわかる。XRD のピーク位置より格子定数を算出すると、Fig.1 (c)に示すように組成に依らず *a* 軸長は 2.819 Å でほぼ変わらなかった。STO 基板から LCO 結晶格子がロックされているためと考えられる。一方、*c* 軸長に関しては、均一組成の Ce 0 % と 7 % を比較すると、既報のバルク時^[4]と同様に Ce ドープすることで伸びていた。一方、傾斜組成の UP と DOWN は、いずれも均一組成よりも *c* 軸長が縮んでいることがわかる。さらに Fig. 2 (a), (b)の傾斜組成膜の XPS 深さ方向分析から、UP と DOWN に関して設計通りの Ce 組成傾斜がかかっていることが確認された。また、Ce のピーク強度の増大に応じて Co の強度が減少することから、LCO の Co³⁺サイトに対して Ce 置換が起こっていることが示唆された。当日の発表では、詳細な電池特性についても議論する。

[1] *J. Mater. Chem. A*, **8**, 12424-12435 (2020). [2] *Adv. Energy Mater.* **6**, 1601417 (2016).

[3] *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 093901 (2019). [4] *AIP Advances* **8**, 115111 (2018).

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 19K15440, 20H02610 の助成を受けたものです。

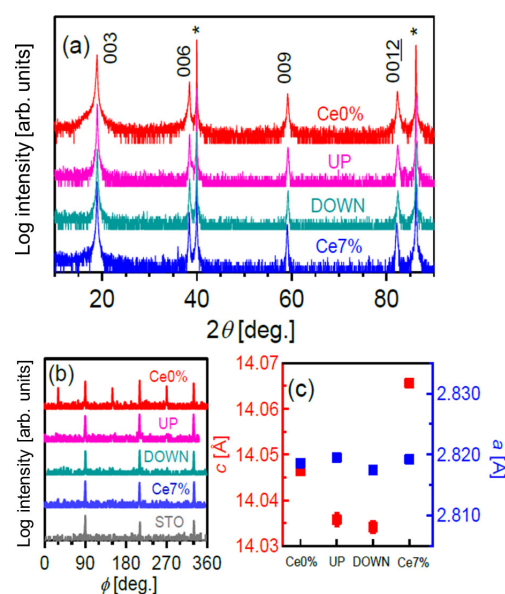


Fig.1 (a) Out-of-plane XRD patterns, (b) phi scans, and (c) lattice parameters (*a*, *c*) for each sample.

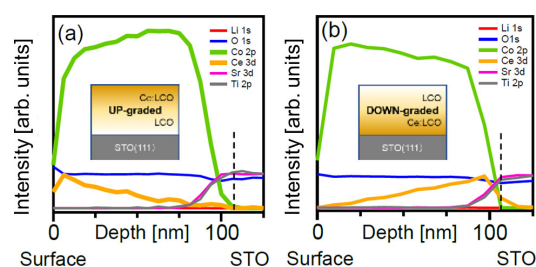


Fig.2 XPS depth profiles of (a) up-graded and (b) down-graded samples