

# 層状岩塩型 $\text{LiNiO}_2$ 薄膜のエピタキシャル成長

## Epitaxial growth of layered-rock-salt type $\text{LiNiO}_2$ films

東工大物質理工学院<sup>1</sup>, 元素戦略<sup>2</sup> ○矢島 達也<sup>1</sup>, 相馬 拓人<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1,2</sup>

Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.<sup>1</sup>, MCES.<sup>2</sup>, °Tatsuya Yajima<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>2</sup>

E-mail: yajima.t.ac@m.titech.ac.jp

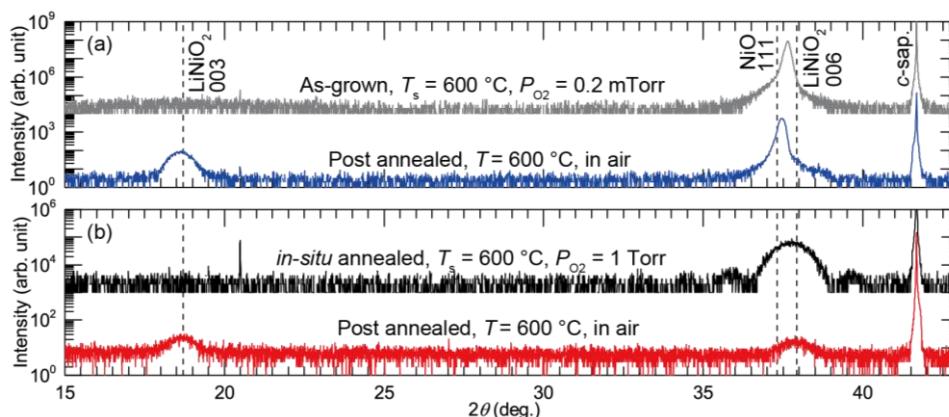
【緒言】層状岩塩型構造を有する  $\text{LiNiO}_2$  は、リチウムイオン二次電池の安価な正極材料や  $s = 1/2$  の二次元三角格子フラストレーション系として古くから研究されてきたが [1], エピタキシャル薄膜の報告例がない. この物質は、カチオン配列が無秩序な岩塩型構造をとる固溶体  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ( $-1/3 \leq x \leq 1$ ) の  $x = 0$  に相当し、Li が欠損したり Ni の高酸化状態が不安定になったりすると容易に岩塩型構造に変態しうることが薄膜成長を困難にしている要因と考えられる [2]. 本研究では、パルスレーザ堆積 (PLD) 法を用いて  $\text{LiNiO}_2$  エピタキシャル薄膜の合成に取り組んだ.

【実験】 $\text{LiNiO}_2$  組成のターゲットを用いて PLD 法により  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) 基板上に薄膜を合成した. (a) 基板温度  $600^\circ\text{C}$  における直接合成, および (b) 室温成膜後にチャンバー内で昇温する二段階合成を行った. さらに大気下で昇温して酸化度を上げた. 得られた薄膜の X 線回折測定を行った.

【結果】いずれの条件においても、合成直後は層状岩塩型構造に起因する回折ピークは見られなかった. 大気下で昇温することで  $\text{LiNiO}_2$  003 回折ピークが現れたが、条件(a)では Li 欠損を示唆するピークシフトが観察された. 軽く蒸気圧の高い Li が製膜時に散乱されたり、昇温時に揮発したりしたためと考えられる. 条件(b)では大気下で昇温後に層状岩塩型構造を示唆する単相の薄膜が得られた. 以上の結果は、この物質の薄膜合成には Li 欠損の抑制と Ni の酸化が重要であることを示している. 発表では, Li 過剰ターゲットを用いた直接合成を含む結果についても議論する.

[1] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **6**, 689 (2005).

[2] N. Shiraishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 108001 (2010).



**Fig. 1** (a) XRD profiles of the as-grown and air-annealed films (synthesized at  $600^\circ\text{C}$ ). (b) XRD profiles of the chamber-annealed and extended air-annealed films (deposited at RT and crystallized at  $600^\circ\text{C}$ ). The dashed lines indicate peak positions of stoichiometric  $\text{LiNiO}_2$  and NiO.