

CoO_x膜のXAFSにおける 分析深さの推定

三洋電機(株) アドバンストエナジー研究所
高川悌二、黒岡和巳

三洋電機(株) モバイルエナジーカンパニー
三上 朗、加藤善雄

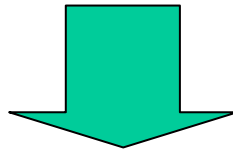
目的



Lithium ion

リチウムイオン電池

- ・正極材料 (LiCoO_2) 表面では、電解液、電解質との反応により、構造劣化した層の形成が予想される。
- ・特性向上には電極の表面制御が重要な因子となる。



XAFS転換電子収量法(CEY) により、 CoO_x 膜の分析深さを求め、 LiCoO_2 の分析深さの参考とする。

実験概要

[試料] Si基板上CoO_x膜

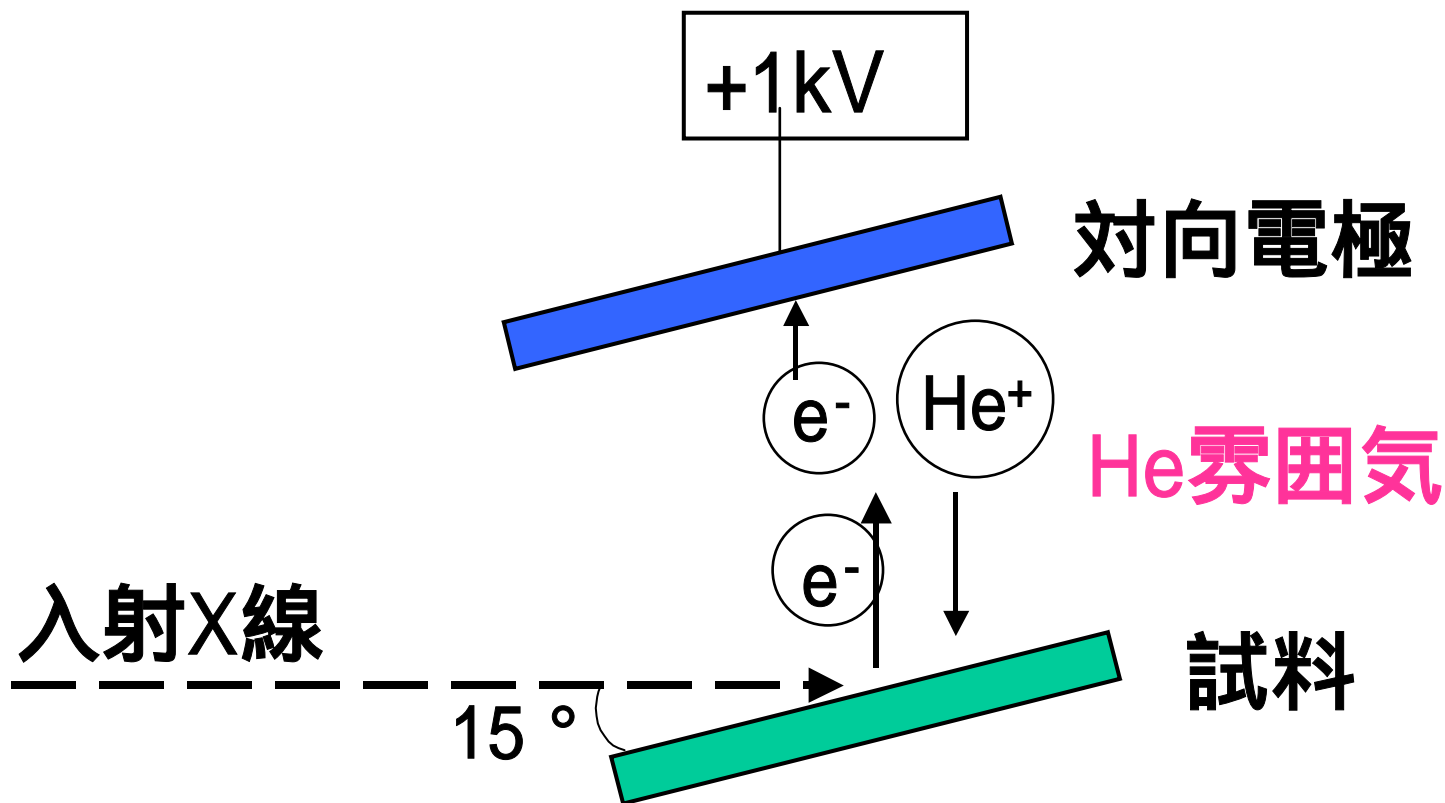
- ・15、30、50、72及び100nmの5種類の膜厚のスパッタ膜
- ・XPS測定により、CoO_xの $X = 0.8$

[実験] Co-K吸収端におけるエッジジャンプを測定し膜厚とジャンプ量の関係から分析深さを導出

- ・Si(111)により単色化し、Rhコートミラーにより高次光を除去した入射X線を照射

[使用BL] SPring-8 BL16B2

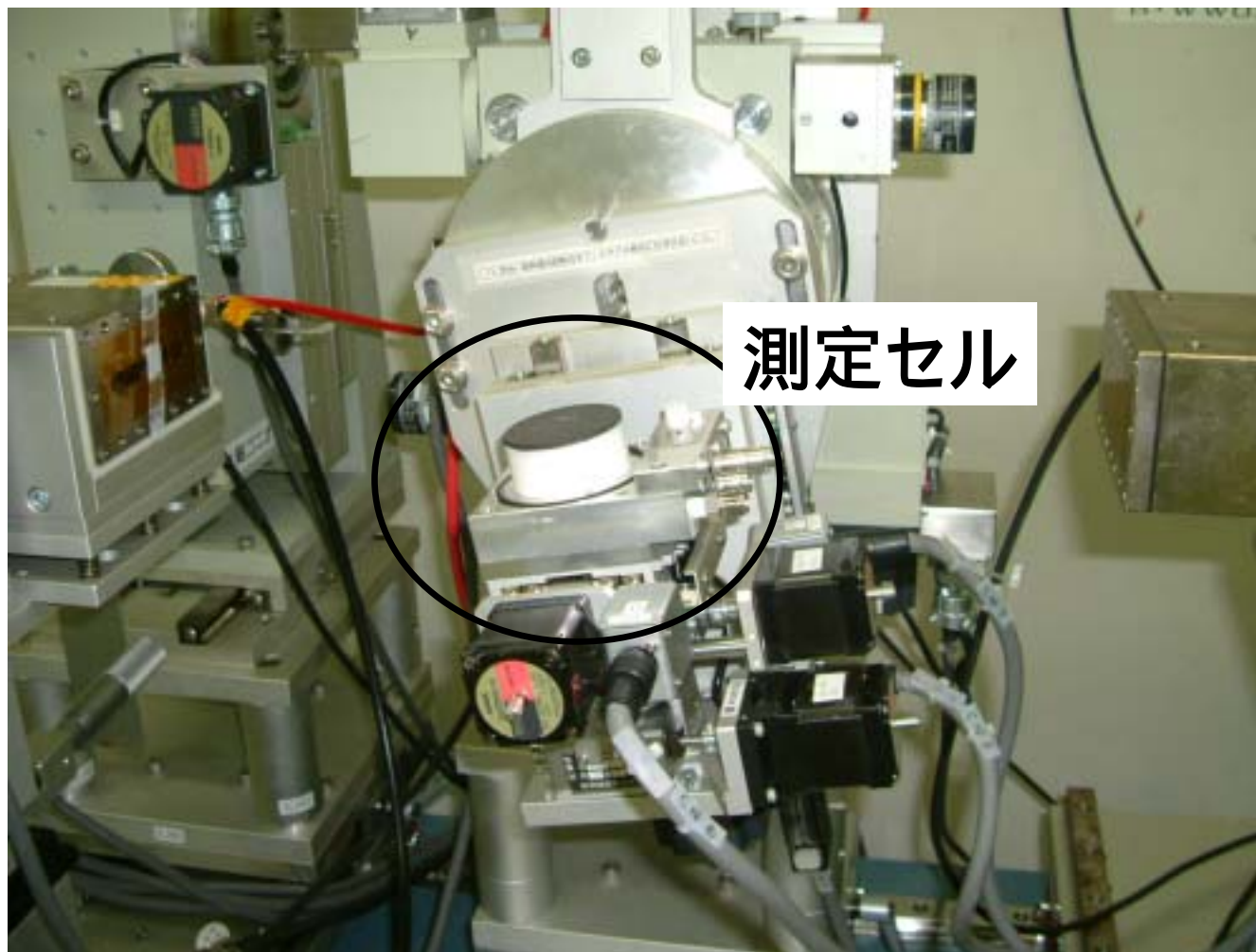
轉換電子収量法(CEY)測定系



試料にX線が照射することにより、試料表面から発生する電子(主としてオージェ電子)と、その電子によってイオン化されたヘリウムイオンを電極で捕集する。

XAFS(CEY)のセッティング

入射光
→



[使用BL] SPring-8 BL16B2

分析深さの算出方法(1)

(1) 放射光の照射により検出される電子強度 I は、式(1)で示される。 (z) は電子の発生深さ分布関数とする。X線の減衰は無視した。

$$I = \int_0^D (z) dz \quad \dots \text{式(1)}$$

(2) 従って電子の脱出深さ D は、式(2)で示される。

$$D = \int_0^D z (z) dz / \int_0^D (z) dz \quad \dots \text{式(2)}$$

(3) 一方、電子の発生深さ分布関数は、式(3)で示される。

$$(z) = c \exp(-z/D) \quad \dots \text{式(3)}$$

分析深さの算出方法(2)

(4) 膜厚が無限大の時の電子強度 I と、膜厚 x の時の電子強度 I_x との比は、式(4)で示される。

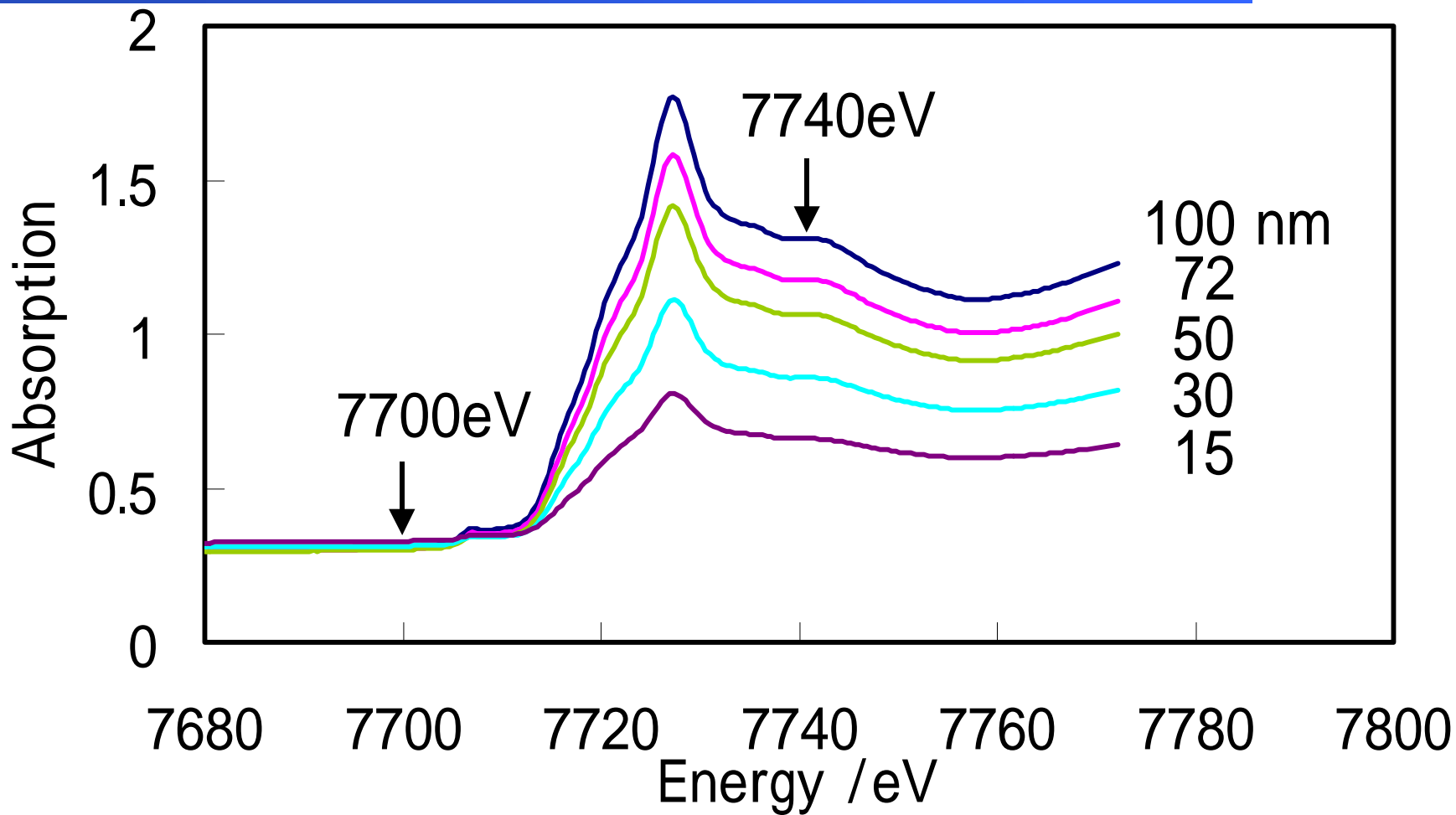
$$\frac{I_x}{I} = \frac{\int_0^x (z) dz}{\int_0^{\infty} (z) dz} = 1 - \exp(-x/D) \dots \text{式(4)}$$

(5) 式(4)を変形することにより、式(5)が得られる。

$$\ln(1 - I_x/I) = -x/D \dots \text{式(5)}$$

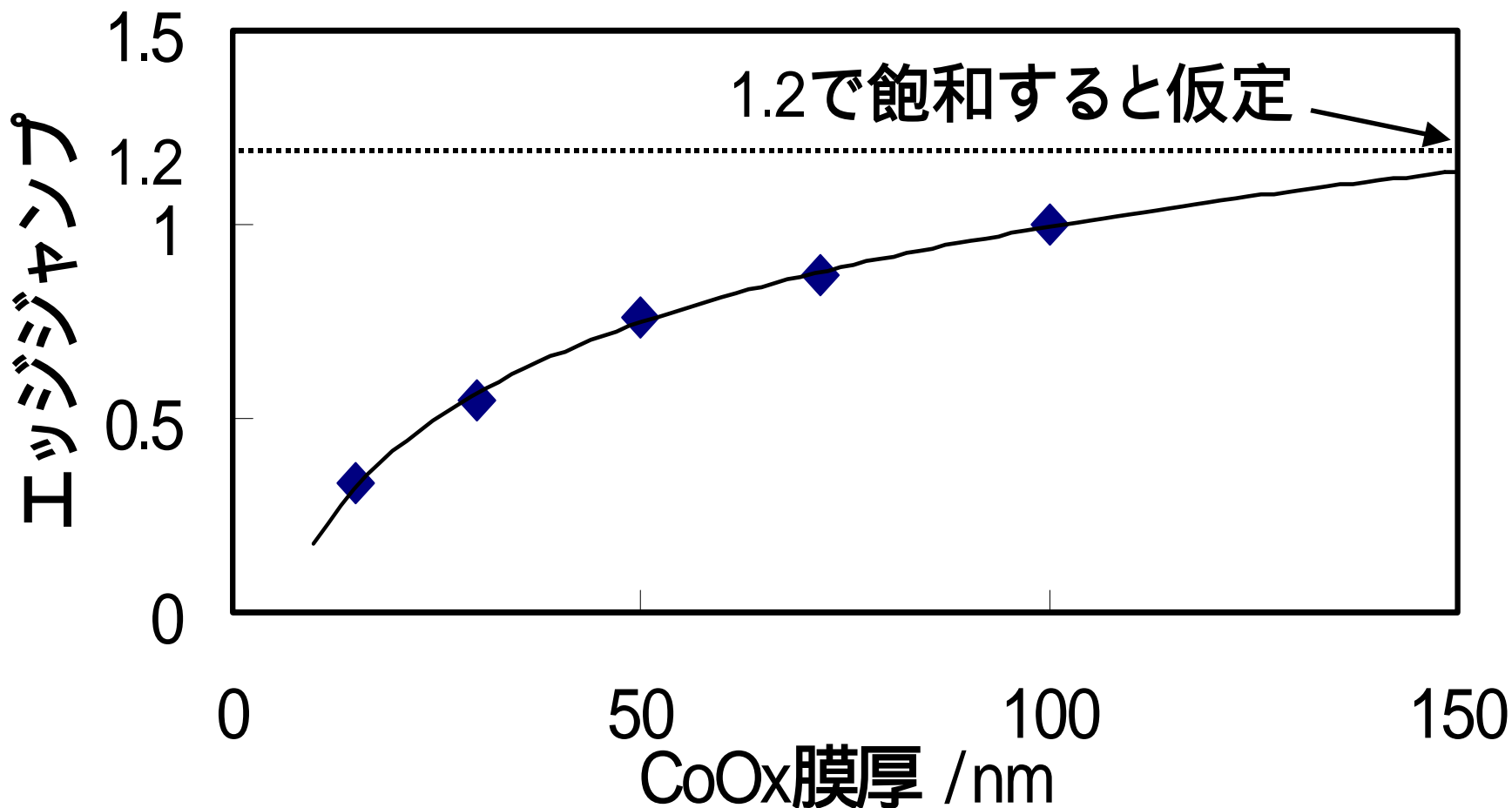
式(5)の左辺を膜厚 x に対してプロットした傾きから、分析深さを求めることができる。

CEYによるCoO_x膜のXANESスペクトル



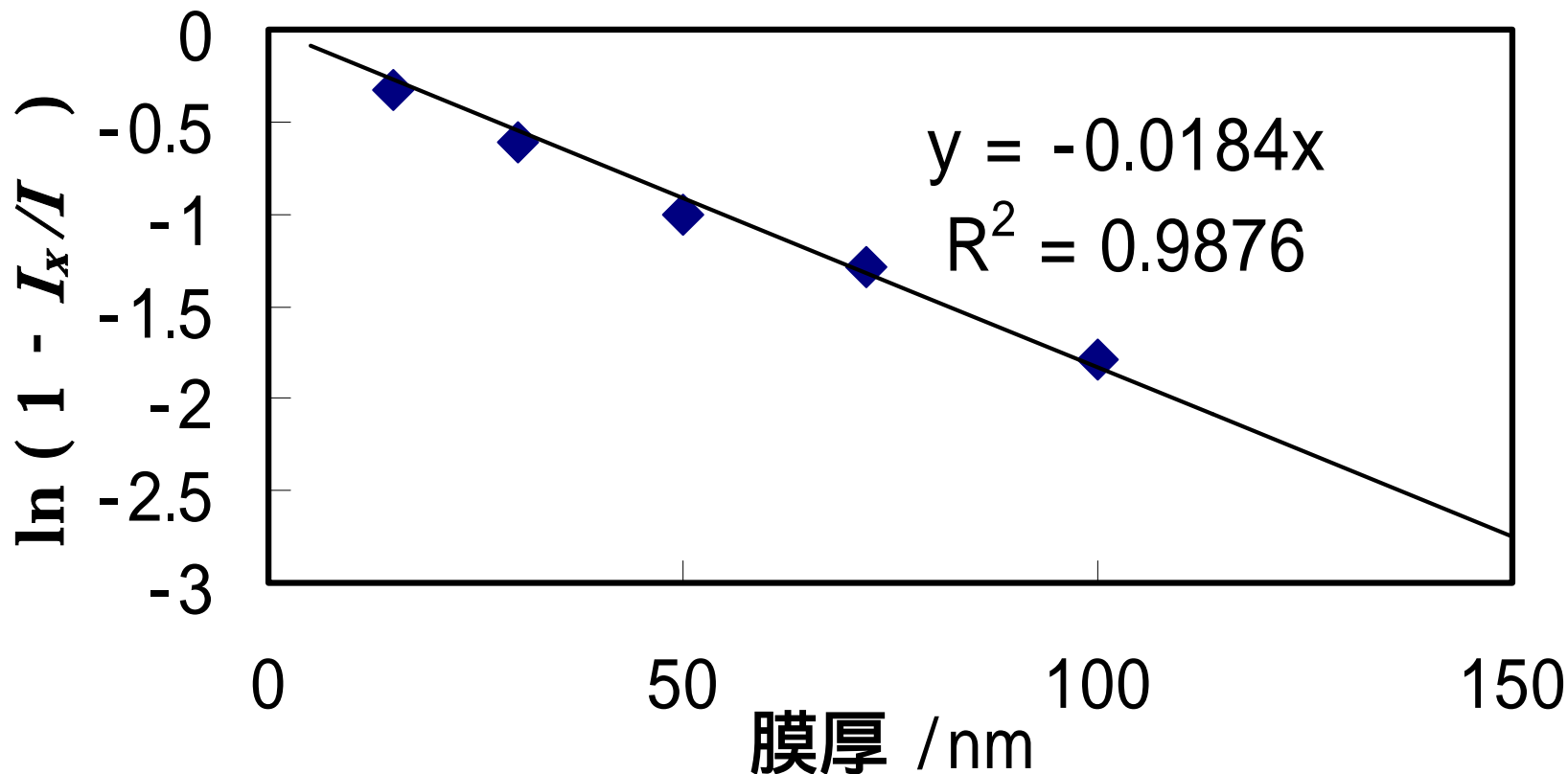
7700から7740eVのエッジジャンプを各膜厚における電子強度 I_x とした。

無限大厚みの電子強度



CoOx膜厚とエッジジャンプとの関係から、無限大厚みの電子強度 I は1.2と仮定する。

分析深さの見積もり



式(5)により、傾きは $-1/D$ となり、
脱出深さ D は 54 nm である。

X線の減衰による影響

(1) X線の減衰を考慮した場合の電子の発生深さ分布関数は式(6)で示される。ここで μ は入射X線に対する吸収係数である。

$$z) = c \exp(-z/D) \exp(-\mu z) \dots \text{式(6)}$$

(2) 入射X線と試料法線のなす角度を θ とすると、膜厚無限大の時の電子強度 I と、膜厚 x の時の電子強度 I_x との比は、式(7)で示される。

$$\frac{I_x}{I} = 1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\cos \theta} x - 1/D\right) \dots \text{式(7)} \quad D = 56\text{nm}$$

X線の減衰を考慮した場合の電子の発生深さ D は56nmであり、考慮しない場合(54nm)とほぼ同じであった。X線の減衰による影響はほとんどないことが分かった。

密度による影響

材料	密度 (g/cc)
CoO	6.62
Co ₃ O ₄	6.07
LiCoO ₂	5.05
LiNiO ₂	4.80
LiMn ₂ O ₄	4.20
LiFePO ₄	3.70

- ・各材料の密度を表に示す。
- ・今回用いたCoO_x膜 (x=0.8)の密度は6 ~ 7と考えられる。
- ・代表的な正極材料の1つであるLiCoO₂は、CoO_x膜より低密度であるため、分析深さは本結果(54nm)より深いと推定する。

まとめ

- (1) XAFS転換電子収量法(CEY)により、 CoO_x 膜の分析深さを求めた結果、54nmであった。
- (2) X線の減衰による分析深さへの影響はほとんどない。
- (3) LiCoO_2 は、 CoO_x 膜より低密度であるため、分析深さは本結果より深いと推定する。
- (4) 今後、正極材料(LiCoO_2)表面の評価に適用し、構造劣化等の解析を進める予定である。