

XPS 深度分析—LiPON 固态电解质

XPS-023

摘要：柔性全固态薄膜锂电池可以有效解决当前商用锂离子电池的安全性问题，并具有较长的使用寿命，在可穿戴、柔性显示等领域具有非常广阔的应用前景。锂磷氮氧（LiPON）作为固态电解质，具有离子电导率高、热稳定性好和电化学窗口宽等优点，在全固态薄膜电池中有重要的应用价值。本文采用 X 射线光电子能谱技术（XPS）对 LiPON 电解质进行深度分析，以研究不同氩离子刻蚀模式对锂离子定量的影响。

关键词：XPS 氩团簇刻蚀 锂电池 固态电解质

随着智能化社会的来临，各种电子器件越来越偏向于微型化，为满足在微型器件领域的供电需求，全固态薄膜锂电池作为一种安全、可靠的微能源器件越来越受到学术界和产业界的重视，被认为是解决微电子机械系统电源供应的最有发展潜力的微电池之一。LiPON 由于其强循环耐久性和易于制备等特点而被广泛用作固态电解质薄膜材料。

XPS 技术作为一种表面分析手段，在锂电池领域得到了广泛的应用。XPS 结合氩离子枪深度剖析技术

可以实现电极、SEI 膜（固体电解质界面膜）等材料纵向分布的信息探测。

采用参考制备薄膜电池的方法，本实验将 ~50 nm LiPON 沉积于 Si 基质（为了便于结果对比，此处将常规负极 Li 替换为 Si）上，分别采用岛津 Axis Supra⁺ 仪器配备的 VI 型多模式离子枪的 5 kV Ar⁺ 与 20 kV Ar₁₀₀₀⁺ 两种模式进行刻蚀深度剖析，通过 XPS 测试得到的不同元素相对含量变化来说明不同氩离子模式刻蚀的效果。

■ 实验部分

1.1 分析条件

激发源：单色 Al 靶（Al K α ，1486.6 eV）

X 射线高压：15 kV

停留时间（Dwell time）：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式

扫描速度：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

刻蚀模式：5 kV Ar⁺ 与 20 kV Ar₁₀₀₀⁺



图 1 岛津 Axis Supra⁺ 仪器

■ 结果与讨论

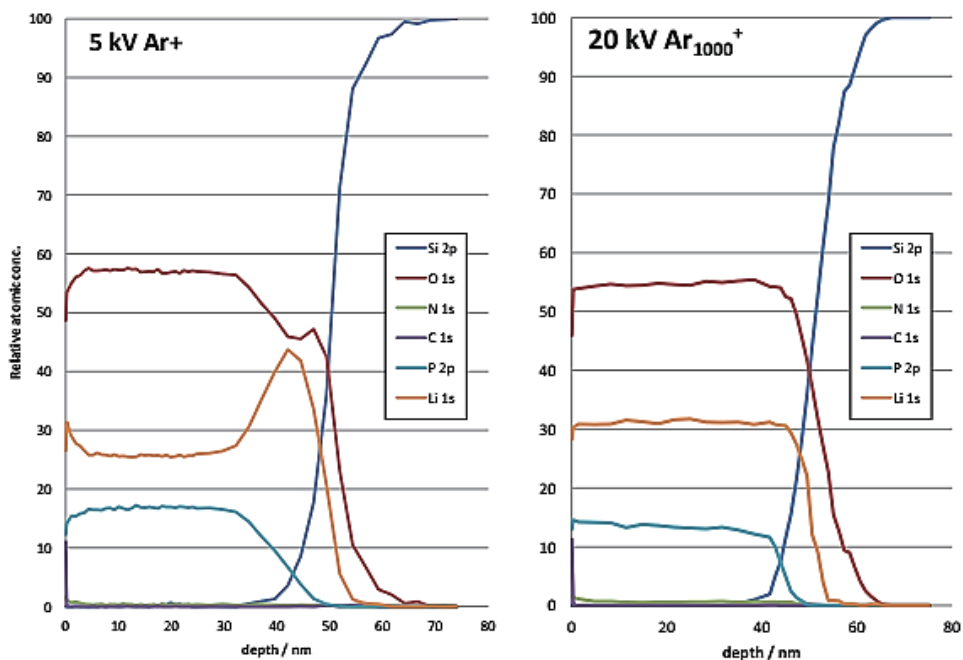


图2 分别采用 5 kV Ar⁺ 与 20 kV Ar₁₀₀₀⁺ 刻蚀模式时的深度剖析结果

由图 2 结果可知，在两种对比刻蚀模式下，除了 Li 元素之外，其余元素相对含量变化趋势基本相同。当采用单氩 Ar⁺ 模式时，5-30 nm 范围内，Li 元素相对占比基本维持在 ~25%，刻蚀至接近 Si 基质层时，Li 元素相对占比达到最大值 ~44% 后迅速降低，说明 Si 基质表面存在 Li 元素的堆积现象；而当采用团簇 20kV Ar₁₀₀₀⁺ 模式时，5-45 nm 范围内，Li 元素占比基本维持在 ~31%，高于单氩模式刻蚀结果，到达 Si 基质层后迅速降低，未发现 Li 元素的堆积现象。Li 元素对比结果如下图 3 所示。

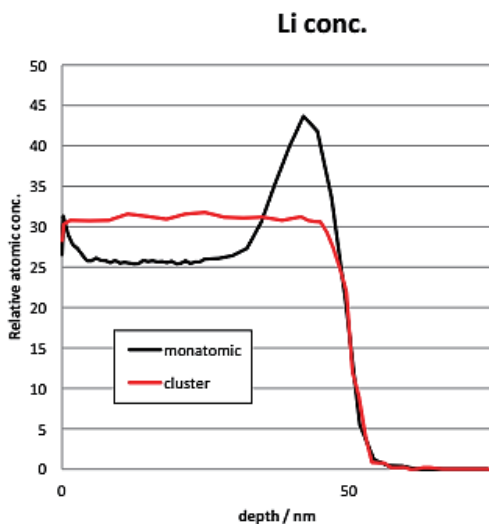


图 3 5 kV Ar⁺ (黑线) 与 20 kV Ar₁₀₀₀⁺ (红线) 刻蚀模式时 Li 元素含量结果对比

针对上述不同现象的原因，经过分析可知，单氩模式进行刻蚀时易在材料表面发生氩离子注入，导致样品表面正电荷累积，同电荷相斥会导致带正电荷的 Li^+ 向体相迁移（如下图4），但由于 Li^+ 无法迁移进入 Si 基质层，因此出现了 Li 元素相对含量在表层偏低，接近 Si 基质层时突然升高后又继续降低的假象，而采用团簇刻蚀模式便可以很好的避免此问题。

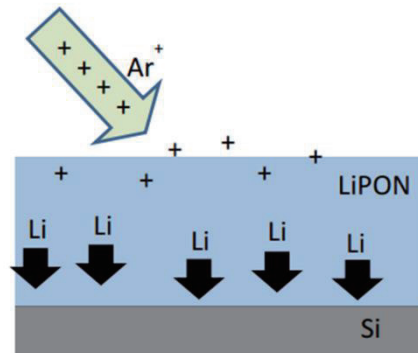


图4 单氩离子刻蚀导致锂离子迁移

■ 结论

岛津 Axis Supra⁺ 具备全自动传样系统，样品预抽时便可进行目标测试位置选择与方法提交。可选配 VI 型多模式离子枪，提交自动程序方法包便可实现不同模式下的深度剖析。低能团簇模式适用于常规有机物的刻蚀分析，20 kV 最大团簇能量可以保证无机材料的有效分析，可消除单氩刻蚀条件下“移动”的锂离子带给您的困扰。

岛津应用云

