エキシマレーザーアブレーション法による 半導性有機薄膜作製ならびにそのエネルギー変換および 貯蔵材料への応用

西尾 悟

東北大学大学院 理学研究科化学専攻 (〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻)

Preparation of Organic Semiconductive Thin Films by Excimer Laser Ablation and Their Application to Energy Conversion and Storage

Satoru NISHIO

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578

(Received September 2, 2002)

Excimer laser ablation (ELA) of 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) targets enables us to obtain organic thin films with various electronic/electric properties with minute control by changing the ablation conditions. In particular, polyperinaphthalenic organic semiconductor (PPNOS) thin films are prepared by ELA of PTCDA with XeCl excimer laser beams. Enhancement of elimination reaction of side groups of PTCDA is observed by ELA of mixed targets of PTCDA with Co powder. Heterojunctions between the PPNOS films and n-Si wafers are formed and show obvious rectifier properties. I-V curves of the junction in the dark and under illumination show the possibility for the junction to be used as a photovoltaic cell. Furthermore, doping of PPNOS films with Li ions is carried out. The 950 mAh/g maximum capacitance at the first cycle, which is much higher than that of conventional graphite anodes indicates that the films are useful for anode electrodes for ultra thin rechargeable Li ion batteries.

Key Words: Excimer laser ablation, Polyperinaphthalene, Heterojunction, Photovoltaic cell, Anode electrodes for ultra thin rechargeable Li ion batteries

1. はじめに

近年、レーザーアブレーション(LA)法が高温超伝導体薄膜¹⁾をはじめ、ドライプロセスにおける薄膜作製法として無機エレクトロニクスの分野で盛んに研究されている²⁾。一方、LA法を用いた有機薄膜作製に関する研究例は極めて少なく、ダイヤモンド状炭素(DLC)あるいは無定形炭素(a-C)³⁾といった構造の特定できないものに限られている。しかしここ数年、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)など、形成・加工困難な高分子のアブレーションによる薄膜化⁴⁾、銅フタロシアニンなどの有機薄膜の作製⁵⁾、さらにシルクフィブロインをはじめとする生体材料の薄膜化⁶⁾に関する研究が成され、LAの有機薄膜作製への応用に対する関心が高まりつつある。

この様な状況の中で、我々は反応制御に長けた紫外光を放射するエキシマレーザーを用いたアブレーション(ELA)法に着目し、ELA波長、あるいは出力を選択することにより構造制御された有機薄膜を構築することを目的とした研究を行っている⁷⁾。

本研究ではScheme 1に示した様に3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)をターゲットとし

て、波長、フルエンス、あるいは基板温度といったELA条件を詳細にコントロールすることにより作製した薄膜の構造制御および電気・電子物性制御の可能性について検討した⁸⁻¹⁰⁾。特にポリペリナフタレン(PPN)と呼ばれる低次元性導電性高分子^{11,12)}を基本骨格とするポリペリナフタレン系有機半導体(PPNOS)薄膜を作製するための最適条件の探索を行なった。さらに作製したPPNOS薄膜に対して太陽電池、あるいは次世代超薄リチウムイオン二次電池用電極といったエネルギー変換、貯蔵材料に応用すべくSi基板とのヘテロ接合特性およびLi⁺ドーピング特性について調べた^{13,14)}。

2. 実験

実験装置図をFig. 1(a)に示す。10⁻³ Torr程度に排気されたチャンパー内でPTCDA粉末またはPTCDA粉末にモル比

Scheme 1

Fig. 1 (a) Schematic representation of the experimental set up for ELA and (b) the cell assembly for lithium ion doping.

1:1, 1:2, および1:4でCoをはじめとする数種の金属微粒子を個別に混ぜたもの(PTCDA/M: M=Co, Fe, Ni, Cu, Al, Ag, W)をプレス機で圧縮しペレット状に加工したものをターゲットとして波長193, 248, 308および351 nmのエクシマレーザー光を様々なフルエンスでアブレーションさせた。アブレーションによる飛散物質を基板温度(T_s) 20-400 °Cの石英, KBrなどの基板上に堆積させることにより薄膜を作製した。得られた薄膜に対して構造, および室温における電気伝導度および熱起電力測定など, 電気・電子物性について調べた。

またnおよびp型Si基板上にELA法により様々な条件でPPNOSおよびa-C薄膜を堆積させ, ヘテロ接合を作製し, Xeランプ照射および無照射時の整流特性を調べた。

さらにFig. 1 (b)に示すPPNOS薄膜を負極とした Li^+ 二次電池用セルを組み立て, 第一サイクルにおける充・放電測定を行い, 様々なドーピングレベルにおけるin-situ Raman測定を行った。尚, セル構成として対極および参照極には金属Liを, また電解液には1M LiClO_4/PC を用いた。

3. 結果および考察

3.1 ELA条件選択による薄膜の構造制御

様々な波長(フルエンス $0.2 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$)のレーザー光でアブレーションさせることにより, $T_s = 20^\circ\text{C}$ の基板上に作製した薄膜のRamanスペクトルをFig. 2(a)に示す。308および351 nmで作製した薄膜では 1600 および 1380 cm^{-1} 付近に縮合芳香環の $\text{C}=\text{C}$ に関するピークが, また 1290 cm^{-1} にFig. 2 (b)に示したペリレン骨格内のC-H面内変角振動に関する鋭いピークが観測された。一方, 波長248および193 nmで作製した薄膜のスペクトルは 1600 および 1380 cm^{-1} にブロードなピークを有するa-Cに特徴的なものであった。これらの薄膜に対してFT-IRスペクトルを測定したところ, 308および351 nmで作製したものは 1780 , 1730 , 1300 および 1050 cm^{-1} 付近にPTCDA側鎖の酸無水物の振動に起因するピークが, また 1600 cm^{-1} 付近にペリレン骨格の $\text{C}=\text{C}$ に関するピークが, さらに 1400 および 1100 cm^{-1} 付近にC-H面内変角, および 800 cm^{-1} 付近にC-H面外変角振動に帰属されるピーク¹¹⁾が存在するなど, PTCDA蒸着膜のものとはほぼ一致することから, 基本的にPTCDA骨格構造を保持していると結論できた。

Fig. 2 (a) Raman spectra of the films prepared on KBr substrates at 20°C with 193, 248, 308, and 351 nm beams. (Fluence $0.2 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$) and (b) schematic representation of C-H in plane bending mode at 1290 cm^{-1} .

3.2 ELA条件選択による電気物性制御

Table 1に様々な条件で作製した薄膜の室温における電導度および熱起電力を示す。各波長(フルエンス $0.5 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$)で作製した薄膜の電導度は, PTCDA蒸着膜のもの($1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ 以下)に比べて高く, 何れの場合も 10^{-6} から 10^{-3} Scm^{-1} のオーダーの半導性を示した。

$T_s = 20^\circ\text{C}$ の基板上に波長308 nmの様々なフルエンスで作製した薄膜に関して $0.2 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ で作製した薄膜の電導度は 10^{-5} - 10^{-4} Scm^{-1} 程度であるがフルエンスを上げるにつれ徐々に上昇し, $4.0 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ で 10^{-3} Scm^{-1} のオーダーに達した。また熱起電力測定の結果, $0.2 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ で作製した薄膜のゼーベック係数は $-90 \mu\text{VK}^{-1}$ と負の値を示し, 導電キャリア種はPTCDA蒸着膜と同様に電子¹⁵⁾であるのに対して, $4.0 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ では $360 \mu\text{VK}^{-1}$ と正の値となり導電キャリア種が電子からホールへと変化していることがわかった。次に $T_s = 20, 300$ および 400°C の基板に波長308 nm(フルエンス $0.5 \text{ Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$)で作製した薄膜の室温における電導度を測定したところ, 基板温度を上げることにより急激な電導度上昇が認められ, 300°C では 10^{-2} - 10^{-1} Scm^{-1} , 更に 400°C では 10^0 - 10^1 Scm^{-1} のオーダーに達した。以上の結果からTable 1に示すようにELA条件を選択することにより電導度を 10^{-6} から 10^1 Scm^{-1} の範囲で自由に制御でき, さらにキャリア種をPTCDA本来の電子からホー

Table 1 Control of electric/electronic properties by selecting ablation conditions.

Wave-length (nm)	Fluence ($\text{Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	Electric cond. (Scm^{-1})	Thermo electric power (μVK^{-1})	Carrier
351	0.2	20	$10^{-6} - 10^{-5}$		electron
308	0.2	20	$10^{-5} - 10^{-4}$	-90	electron
248	0.2	20	$10^{-5} - 10^{-4}$		hole
193	0.2	20	$10^{-5} - 10^{-4}$		hole
308	0.5	20	$10^{-4} - 10^{-3}$	40	hole
308	4.0	20	10^{-3}	360	hole
308	2.8	300	$10^{-3} - 10^{-2}$		hole
308	0.2	300	$10^{-2} - 10^{-1}$		hole
308	0.2	300	$10^0 - 10^1$		hole

Fig. 3 (a) FT-IR spectra of the films prepared by ELA at 308nm on KBr substrates at 20, 100, 200, and 300 °C (Fluence 0.2 Jcm⁻²pulse⁻¹) and (b) Raman spectra of the films prepared on KBr substrates at 300 °C with 308 nm beams at 0.2, 0.5, 1.0, and 2.8 Jcm⁻²pulse⁻¹.

ルに変化させられることが分かった。

3.3 ELA法によるPPNOS薄膜作製

3.3.1 基板温度およびフルエンス制御

PTCDAをターゲットとして波長308 nmフルエンス0.2 Jcm⁻²pulse⁻¹で $T_s = 20, 100, 200$, および300 °Cの基板上に薄膜を作製した。Fig. 3(a)に各 T_s で作製した薄膜のFT-IRスペクトルを示す。 $T_s = 200$ °C以下で作製したものはPTCDA蒸着膜のもの¹⁰⁾とほぼ一致することから、基本的にPTCDA骨格構造を保持していると結論できる。一方, $T_s = 300$ °Cでは蒸着膜スペクトルとは異なり、全体的にブロードなスペクトルとなっているが、側鎖基に起因する1750-1780および1700 cm⁻¹付近のピークがかなり減少しており側鎖基の脱離が認められる。

PTCDAをターゲットとして、様々なフルエンスで $T_s = 300$ °Cの基板上に作製した薄膜のRamanスペクトルをFig. 3(b)に示す。0.5 Jcm⁻²pulse⁻¹以下の場合、1600, 1380および1290 cm⁻¹に鋭いピークが見られるのに対して、1.0 Jcm⁻²pulse⁻¹以上では1290 cm⁻¹のピークが消失しペリレン構造を保持していないことがわかる。FT-IR測定の結果から, $T_s = 300$ °Cでは何れのフルエンスでも側鎖基に起因するピークはほぼ完全に消失しており、側鎖基の脱離が確認された。以上の結果から $T_s = 300$ °Cに対して1.0 Jcm⁻²pulse⁻¹以上では、いわゆるa-C化しているのに対して、0.5 Jcm⁻²pulse⁻¹以下ではPPN構造が形成されていると考えられる。実際、これらのRamanスペクトルは何れも村上らによる気相重合法により得られたPPNのもの¹¹⁾と同様なものであった。

PTCDAをターゲットとして波長308 nm(フルエンス0.2 Jcm⁻²pulse⁻¹)で $T_s = 300$ °Cの基板上に作製した薄膜のSEM像および電子線回折像をFig. 4(a)および(b)に示す。薄膜は粒径100 nm以下の微粒子から成っており、全体として非晶質であることが分かる。

$T_s = 20$ および300 °Cで作製した薄膜に対してESRおよびXPS測定を行ったところ、Table 2に示すように、g-値は何れも2.003程度で典型的なカーボンラジカルであった。 $T_s = 20$ °Cで作製した薄膜のスピン密度は 3.7×10^{19} spins cm⁻³とPTCDAモノマー(9.5×10^{14} spins cm⁻³)に比べて4桁程度増加しているが T_s を20から300 °Cに上げるに伴い 1.9×10^{18} spins cm⁻³と減少していることがわかった。またそれとともにXPSのC_{1s}ピーク位置が284.6から284.3 eVへと低エネルギー

Fig. 4 (a) SEM image of a film prepared on a substrate at T_s of 300 °C with a 308 nm beam at a fluence of 0.2 Jcm⁻²pulse⁻¹ and (b) the electron diffraction pattern.

Table 2 Spin densities, g-values, C_{1s} peak positions and [O]/[C] of the films prepared by ELA at 308 nm on substrates at $T_s = 20$ and 300 °C together with those of a PTCDA film prepared by vacuum evaporation (evap.).

T_s (°C)	Spin density (spins cm ⁻³)	g-value	C _{1s} peak position (eV)	[O]/[C]
20 (evap.)	9.5×10^{14}	2.0033	284.7	0.27
20	3.7×10^{19}	2.0025	284.6	0.16
300	1.9×10^{18}	2.0027	284.3	0.08

側へシフトし、[O]/[C]も0.16から0.08へと減少した。

Fig. 5にフルエンス0.5 Jcm⁻²pulse⁻¹で様々な T_s で作製した薄膜の側鎖残存率 $I(1780 \text{ cm}^{-1})/I(1600 \text{ cm}^{-1})$ および室温における電導度を示す。 $T_s = 200$ °C以下では 10^{-5} - 10^{-4} Scm⁻¹程度であったのに対して、200 °C以上では側鎖残存率が急激に減少するとともに電導度上昇が認められ300 °Cにおいて 10^{-1} Scm⁻¹のオーダーに達した。

以上の結果から総合的に判断してPPNOSの生成機構についてはFig. 5(b)の模式図に示すように $T_s = 200$ °C以下では主な飛散物質であるPTCDAモノマーをはじめ大部分の飛散物質種が基板上に堆積するのに対して、300 °Cではモノマーあるいは小さいフラグメントはつかず、主にペリレン骨格を保持しつつ側鎖基の脱離したものが選択的に堆積し、それらが基板上で重合することにより部分的にPPN構造が形成されるものと思われる。その結果 π -共役系が発達し、電導度が上昇するものと考えられる。我々は、この薄膜をポリペリナフタレン系有機半導体

Fig. 5 (a) Substrate temperature dependence of the electric conductivity of the films by ELA at 308 nm together with that of IR-peak intensity related to side groups of PTCDA and (b) schematic representation of PPNOS formation mechanism.

(PPNOS)と命名した。

3.3.2 PTCDA/CoターゲットのELAによる側鎖基の選択的脱離促進

以上、PTCDAを条件制御のもとELAによりPPNOS薄膜が生成できることが分かったが、飛散物質の大部分はPTCDAモノマーであり効率が悪い。そこで、PTCDA/CoのELAにより、効率的にPTCDAの側鎖基を脱離させPPNOS薄膜を作製することを試みた。Fig. 6 (a)にモル比1:4のPTCDA/Coターゲットを用いて0.5, 1.0, および1.5 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ で $T_s = 20^\circ\text{C}$ の基板上に作製した薄膜のFT-IRスペクトルをPTCDA蒸着膜のものとともに示す。0.5 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ で作製した薄膜では酸無水基に帰属される1750-1780 cm^{-1} のピークが認められるのに対して1.0 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ 以上では殆ど消失しており、側鎖基が効果的に脱離したフラグメント種が生成することが分かった。一方、モル比1:1および1:2で作製したPTCDA/Coターゲットを用いたものはこのような側鎖基の脱離促進効果は見られなかった。1:4のPTCDA/Coターゲットを用いて作製した薄膜に対してラマン測定を行ったところ、Fig. 6 (b)に示す様に1.0 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ においてもPPNに特徴的な3本のピークが明瞭に観測された。以上のことからCoを1:4で混合させることにより、側鎖基を効率的に脱離させると同時にペリレン骨格が保護されることが分かった。またこれら薄膜に対してEPMA測定を行なったところ、薄膜中にCoは

Fig. 6 (a) FT-IR spectra of the films prepared by ELA of PTCDA/Co on substrates at 20°C with 308 nm beams at 0.5, 1.0, and 1.5 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ together with that of a PTCDA evaporated film and (b) Raman spectra of the films prepared at 0.5, 1.0, and 1.5 $\text{J cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$.

ほとんど検出されなかった。Co以外にもFe, Ni, Cu, Al, Ag, Wなどについて同様の実験を行なったが、鉄族(FeおよびNi)についてのみ脱離促進の効果が見られた。このような報告例は著者の知る限り無いと思われるが単に熱的な効果だけでなく触媒効果による可能性も否定できないことを示すもので興味深い結果と言える。

3.4 PPNOS-Siヘテロ接合のI-V特性評価

nおよびp型Si基板上にELA法により様々な条件下でPPNOSおよびa-C薄膜を堆積させ、整流特性を調べた。PPNOSとp-Siとの接合では、成膜時の T_s により抵抗値の変化は認められたものの、何れの場合もI-V曲線は対称的なものとなり整流性は確認できなかった。これに対して、n-Siとの接合においてはFig. 7 (a)に示す様に明瞭な整流特性が確認できn-Siとの間でpn接合が形成されていることが分かった。これは上述の熱起電力測定よりPPNOSがp型半導体であることと矛盾しない。さらにその特性はPPNOS成膜時の T_s に大きく依存しており、 T_s を200, 300, 400 °Cと上げるにつれて整流特性の向上が確認された。一方、193 nmで作製したa-CとSiとの接合ではp型、n型に関わらず完全なオーミックであった。

以上の結果から整流性の発現はPPNOSに特徴的な周期的一次元グラファイト骨格に由来するバンド構造が形成されているためと考えられる。 $T_s = 400^\circ\text{C}$ で作製したPPNOSとn-Siとの接合において、Xeランプ照射したところ、変換効率は1%以下と低いものの、Fig. 7(b)のような光電変換特性(開放端電圧(V_{oc})0.2 V, 短絡電流(I_{sc})140 $\mu\text{A/cm}^2$)が得られ、PPNOSが太陽電池として応用できる可能性が示された。

Fig. 7 (a) Dark current-voltage characteristics of a n-Si/PPNOS heterojunction prepared at T_s of 200, 300 and 400 °C and (b) current versus voltage curves in the dark and under illumination for the heterojunction prepared at T_s of 400 °C.

Fig. 8 (a) Charge-discharge curve at the first cycle for the PPNOS electrode prepared by ELA at T_s of 300 °C and (b) in-situ Raman spectra of the PPNOS film in the lithium doping (charge) process at various levels.

3.5 PPNOS薄膜のLi⁺ドーピング特性

Fig. 8 (a)に $T_s = 300$ °Cで作製したPPNOS薄膜を負極としたセルの1stサイクルにおける充・放電特性曲線を示す。Li⁺ドーピング(charge)の結果、最終的にグラファイトの容量372 mAh/g¹⁶⁾の2.5倍以上の950 mAh/gまでLi⁺がドーピングされた。ドーピング完了後脱ドーピング(discharge)を試みた結果、脱ドーピング量は550 mAh/g程度で可逆容量は約60 %であり、改善の余地はあるがPPNOS薄膜が次世代超薄膜Li⁺二次電池負極材料としての潜在能力を有することが分かった。

1stサイクルにおける様々なドーピングレベルでのPPNOS負極のin-situ Raman測定を行った。Fig. 8 (b)に無ドーピング状態(2.9 V vs. Li/Li⁺)からミドルドーピング状態(0.5 V)までドーピングした際のin-situ Ramanスペクトルを示す。0.7 V以下において1600 cm⁻¹のピークの高波数側にショルダーが見られるとともに1290 cm⁻¹付近のピーク強度の減少が見られ、0.5 Vにおいてはほぼ消失した。この結果は、縮合芳香環上以外にPPNOSエッジ部分におけるLi⁺吸着を示唆し、Zhengら¹⁷⁾あるいはPapanekら¹⁸⁾の理論予測を支持する結果として興味深い。現在、密度汎関数法による振動解析を行っている。

4. 終わりに

PTCDAをターゲットとして波長、出力および基板温度を制御したELA法により、PTCDAモノマーを主成分とするものから、a-C、さらにはPPN構造を有するものまで、様々な形態の有機半導体薄膜が得られ、電導度あるいはp型、n型といった電気・電子物性の制御が可能であることが示された。特に波長308 nmを用いたPTCDAのELAにより $T_s = 300$ °Cの基板上に作製したPPNOS薄膜に対して、太陽電池および次世代超薄Li⁺二次電池用負極薄膜材料としての応用が十分に期待できることがわかった。

以上、本研究により波長、出力あるいは基板温度選択のもと、さらにはPTCDA/Coの様な混合ターゲットを用いるなど最適条件でのELA法により、特定部位を保持しつつ、別の特定部位のみ脱離した飛散化学種を選択的かつ効率的に取り出し、それらを重合させることにより高い秩序構造を有する有機薄膜が作製できる可能性を示すことができた。今回の結果は、PPNOS薄膜作製にとどまらず新しい機能性有機薄膜作製法としての本法の今後の展

開を期待させるものとして意義あるものと考えている。

謝 辞

本研究を行なうにあたり協力いただいたカネボウ(株)の安東 信雄、羽藤 之則両氏ならびに佐藤 博保三重大学名誉教授はじめ三重大学工学部分子素材工学科レーザー光化学講座の皆さんに厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は科学研究費若手研究(B) (13740394)および稲盛財団研究助成によるものであります。

参考文献

- 1) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.
- 2) レーザーアブレーションとその応用(電気学会・レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編, コロナ社, 1999).
- 3) T. Sato, S. Furuno, S. Iguchi, and M. Hanabusa: *Appl. Phys. A* **45** (1988) 355.
- 4) G. B. Blanchet, C. R. Fincher Jr., C. L. Jackson, S. I. Shah, and K. H. Gardner: *Science* **262** (1993) 719.
- 5) 松本 尚能, 伊奈永 吾郎, 藤井 健雄, 神成 文彦: レーザー研究 **24** (1996) 978.
- 6) Y. Tsuboi, M. Goto, and A. Itaya: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4189.
- 7) S. Nishio, T. Chiba, A. Matsuzaki, and H. Sato: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7198.
- 8) S. Nishio, R. Mase, T. Oba, A. Matsuzaki, and H. Sato: *Appl. Surf. Sci.* **127-129** (1998) 589.
- 9) S. Nishio, H. Sato, and T. Yamabe: *Appl. Phys. A* **69** (1999) S711.
- 10) S. Nishio, M. Tamura, Y. Tsujine, T. Fukao, M. Nakano, A. Matsuzaki, H. Sato, and T. Yamabe: *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.* **145** (2001) 165.
- 11) M. Murakami, S. Iijima and S. Yoshimura: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 3856.
- 12) J. L. Bredas and R. H. Baughman: *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 1322.
- 13) S. Nishio, H. Sato, N. Ando, and Y. Hato: *J. Photopolym. Sci. Tech.* **15** (2002) 71.
- 14) S. Nishio, S. Kuriki, A. Matsuzaki, H. Sato, N. Ando, Y. Hato, and K. Tanaka: *Proc. SPIE* **3933** (2000) 487.
- 15) S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, W. L. Feldmann, and E. Yanowski: *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 90.
- 16) *Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance* (ed. M. Wakihara, and O. Yamamoto, Kodansha, Tokyo, 1998).
- 17) T. Zheng, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2137.
- 18) P. Papanek, M. Radosavljevic, and J. E. Fischer: *Chem. Mater.* **8** (1996) 1519.