

リチウム窒化物のXPS分析

XPS Analysis of Lithium Nitride

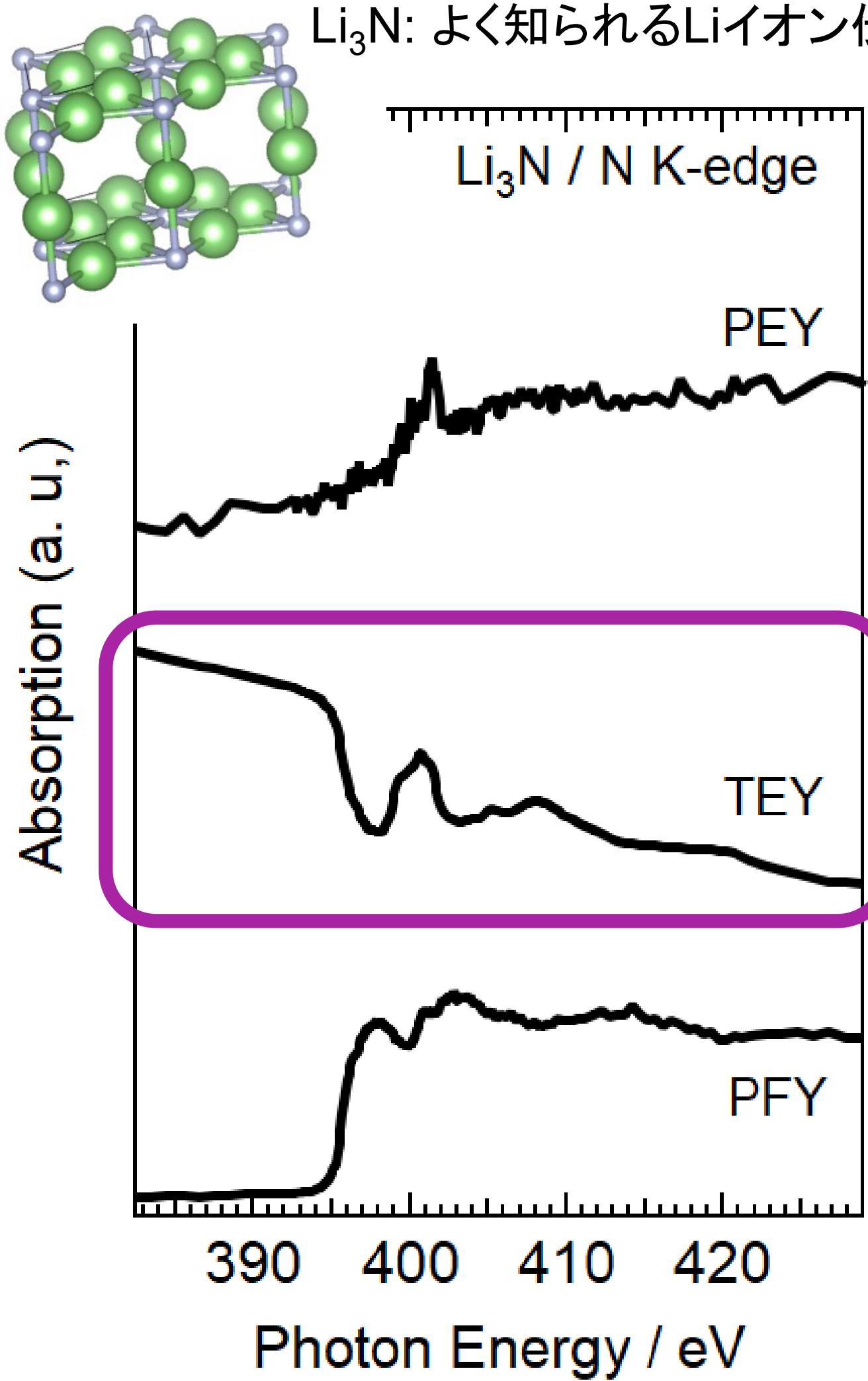
伊藤 仁彦^a, 今田 真^b, 朝倉 清高^b
Kimihiro Ito^a, Shin Imada^b, Kiyotaka Asakura^b
^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学SRセンター

^aNational Institute for Materials Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

本研究の背景と目的

窒化リチウム (Li₃N) で顕著な全電子収量法 (TEY) でのスペクトル異常

Li₃N: よく知られるLiイオン伝導体。最近蓄電池用途の報告散見。



- N K端およびLi端XANESの特徴
- PFYは吸収端で信号増(ノーマル)。
 - PEYは全体的に信号小。
 - TEYはPFYと相補的な増減。特に**吸収端で電流減(=抵抗増)**。
 - PFY、TEYの吸収端は他の窒化物にくらべかなり低エネルギー。
 - SunらのグループがTEYで左図のPFYと同等のスペクトルを報告¹⁾。
→XRDには多くのLiOHが検知されており、H₂Oと大幅に反応してしまった後と考えられ、矛盾点が多い。
 - WhiteらはSXAS(透過法)で左図のPFYと同等のスペクトルを得ている²⁾。原理的に透過法と蛍光検出(PFY)が一致する事には矛盾はない。

本報告での主題は**“TEY”の異常性**。

TEY

重要性

- 軽元素のXASで主要な検出法。
- 光電子(真空中に放出される電子)分、試料に流れ込む電流を検知。→ 真空放出可能な電子の深さ限定されるので表面敏感な方法(～1 nm)
- 急峻で強いホワイトラインでPFYで顕著な自己吸収の影響がほとんどない。(基準スペクトルとなりうる)

注意点・デメリット

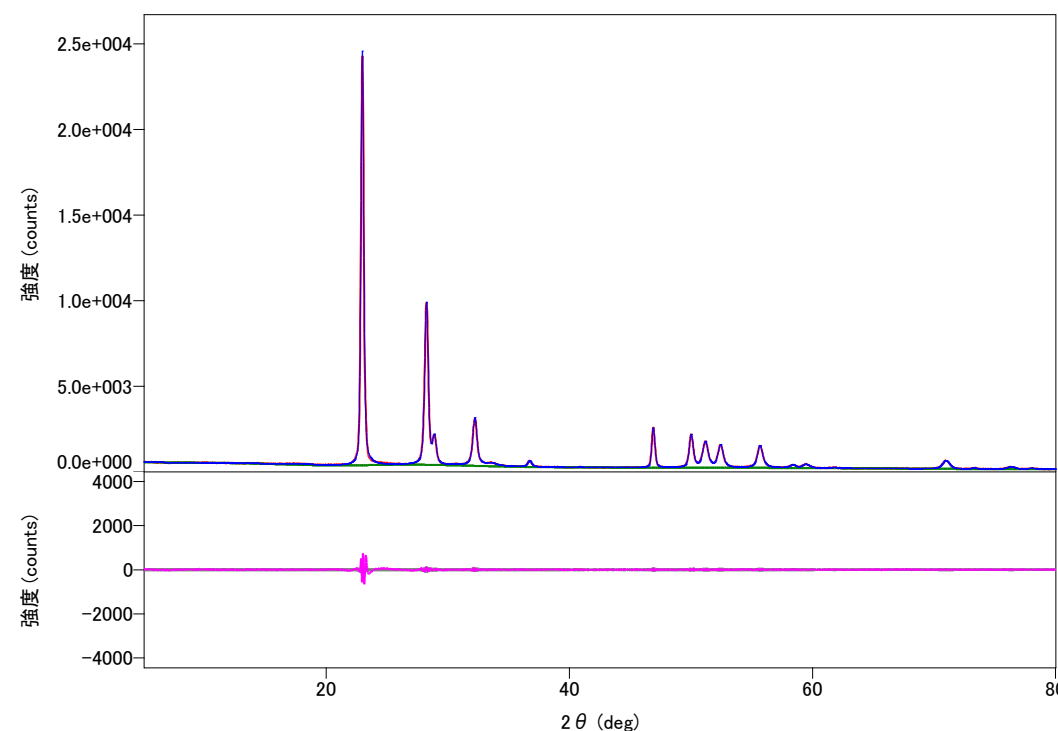
- 電流は電流でしかない。メカニズムが不明になるケースがある。
- 特に表面変質があった場合、その影響が大きい。スペクトルの歪みに繋がる。
- 中でもチャージアップの影響には注意が必要。

本研究の目的

- TEYは表面敏感な検知法。表面に光電子を阻害するなどをする層があるのか、どのようにLi₃Nバルクに比べ異質なのか調べる。
- 軟X線だけでなく硬X線励起の光電子分光(PES)を実施することによりその厚みの目安やTEYプロービング深さとの関係を調べる。

実験方法

- 試料
 - Strem Chemicals, Inc. 93-0340、-60 mesh、99.5%-Li: 入手しやすい試薬粉体
 - GB中でCNT不織布に担持 / ペレット化
 - 専用トランスファベッセルに封止→ 1時間以内にイントロで真空引き開始。
 - 環境耐用試験: 大気非曝露XRDでバルクとしてほぼ劣化ない事を確認



結晶相名	化学式	空間群	相の登録手法	DBカード番号	FOM
trilithium nitride	a-Li3 N	191 P6/mmm	ICDD (PDF-2 2021)	01-076-0593	0.403
trilithium nitride,	b-Li3 N	194 P63/mmc	ICDD (PDF-2 2021)	01-075-8952	0.764
Lithium Nitride Hydrate	Li N O2 H2 O	14 P121/c1,u nique-b, cell-1	ICDD (PDF-2 2021)	01-077-1265	0.950

□ トランスファーシーケンスの整備

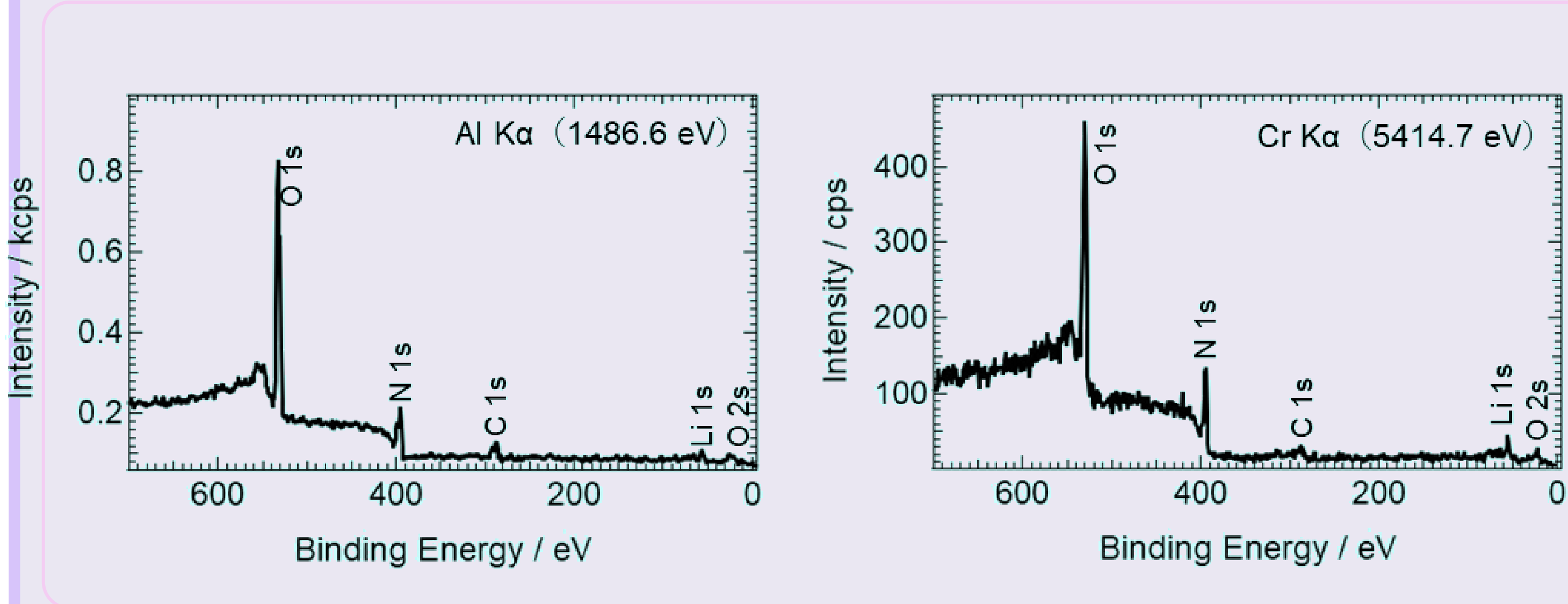
- ✓ ホルダ、プラテン、トランスファベッセル内壁吸着水の除去(真空加熱乾燥)
- ✓ 短時間での真空への導入高エネルギー側からのエネルギー掃引でスペクトルが重なるかどうか。

□ 光電子(真空中への放出電子)の分析

- ✓ 軟X線 (Al Kα 1486.6 eV)、硬X線 (Cr Kα 5414.7 eV) の併用
- ✓ スペクトル比較から表面層/バルク成分識別にまずトライ(Arイオン銃不使用)
- ✓ イントロゲージをつけるタイミングも注意。(ラジカル還元防止)

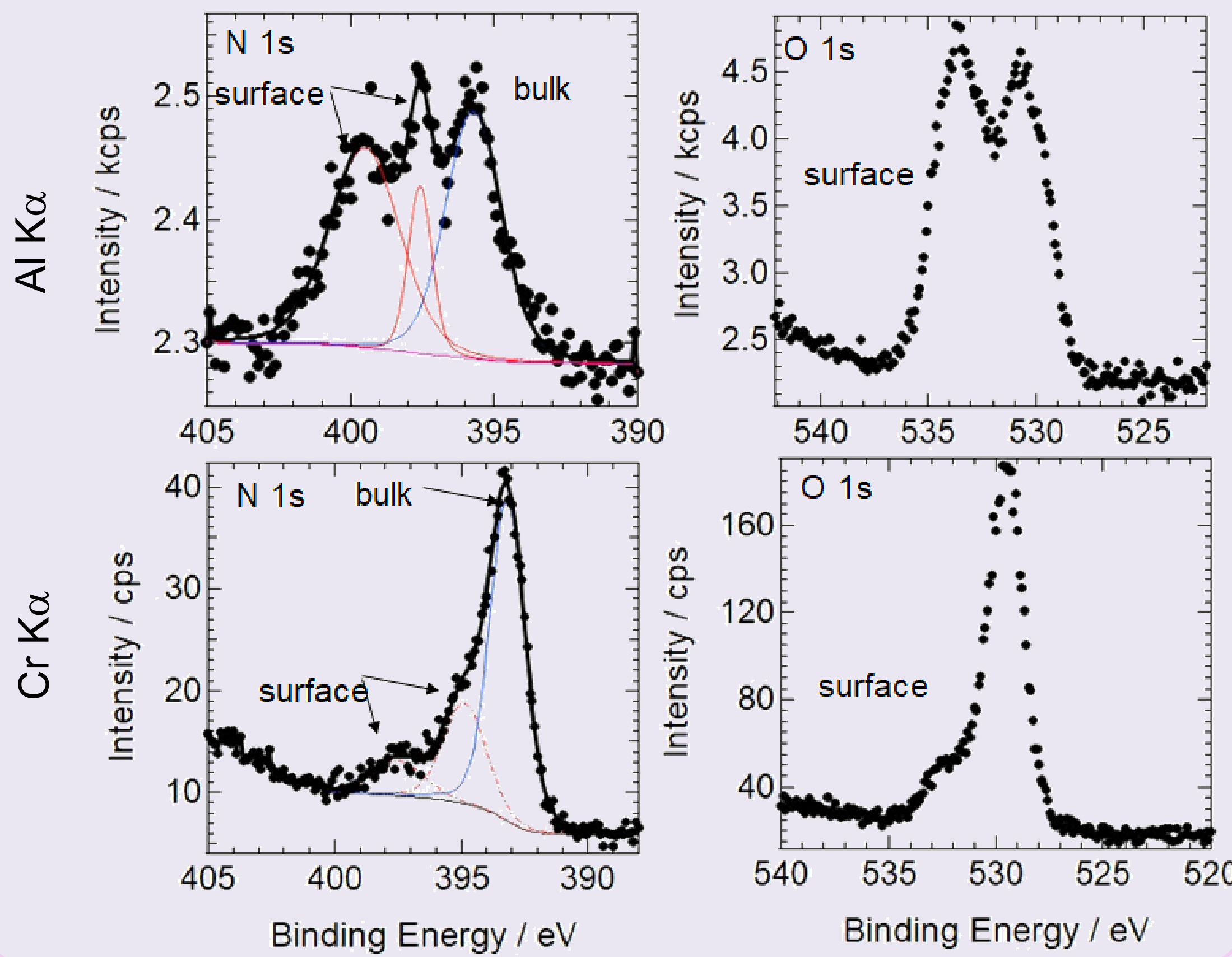
実験結果

軟・硬X線励起PES (Wide (Survey) Scan)



- 表面はOが目立つ。硬X線を用いることで、N 1s強度が増大。
- 特に他の元素に汚染されてはいない。→ 表面の酸窒化の影響は考慮する必要がある。

N 1sおよびO 1sの軟X線、および硬X線励起のXPS



- N 1s: 表面に2成分。バルクLi₃N由来のピークも同程度に検知できている。バルク成分は硬X線励起でメインピークに。B.E.かなり小さい(N³など高価数負イオンで顕著)。
- 表面2成分も硝酸塩(407 eV)、亜硝酸塩(403 eV)よりもかなり低B. E.
- O 1s: やはり最表面は2成分。深くまでは低B. E. 成分が主となる。

N1s の表面成分/バルク成分の面積比から表面層の厚みの見積もり

- $R(\theta) = \exp\left(\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) - 1$ 成分比Rからその厚みdを計算(2層モデル)
- λ: IMFP → 軟X線励起 ~2.7 nm、硬X線励起 ~9.7 nm → 両方で**d~1.4 nm**でほぼ一致。
- TEYの**プロービング深さ**: **すくなくとも3~4 nm**あると考えられる(SiNxの報告、Li₃Nが軽元素化合物)
- 現時点: 吸収端における電子放出減少はLi₃Nバルク、表面酸窒化層 どちらが問題なのかきりわけしきれなかった。
- 参考: h-BNの表面も酸化、水酸化する→ こちらはTEY異常はでない。BNとLi₃Nの大きな差は前者は共有結合性が強い、後者はイオン結合性が強い上、N 2pは閉殻に近い3価にまでなっていること→ この電子状態差がTEYにどう影響しているか(例えば、軽元素では稀有なXESによる脱励起が支配的になるなど)

結論

- 軟X線XPSでもバルク成分検知。表面成分は酸素を含む酸窒化層で、2成分あるが、硝酸、亜硝酸より低B. E.。バルクのB. E.もかなり小さい。
- 表面とバルク成分の切り分けができたので、面積比から2層モデルでその厚みを計算(推定)。軟X線XPSでバルク成分が検知できているようにその厚みは薄く、TEYのプロービング深さはもっと深いと考えられる。
- 単純に表面酸窒化層のせいにしきれない状況。同じ層状窒化物であるh-BNと比較しつつ、この極めて奇妙でかつ再現性の高い現象の要因にせまってゆきたい。

発表

- 今年度単結晶について分析予定→想定されるTEY減少機構理解へ
- 地道な分析を重ね、論文化予定。

今後

- 今年度単結晶について分析→Li₃N特有の電子構造との対応を検討。
- 表面酸窒化層の除去(有無による効果の確認)をトライ

1) W. Li, *et al. Nat. Nanotech.* **20**, 265 (2025).
2) J. L. White, *et al. Adv. Mat. Int.* **7**, 1901905, (2020).