

リチウム窒化物へ軟X線照射効果の研究

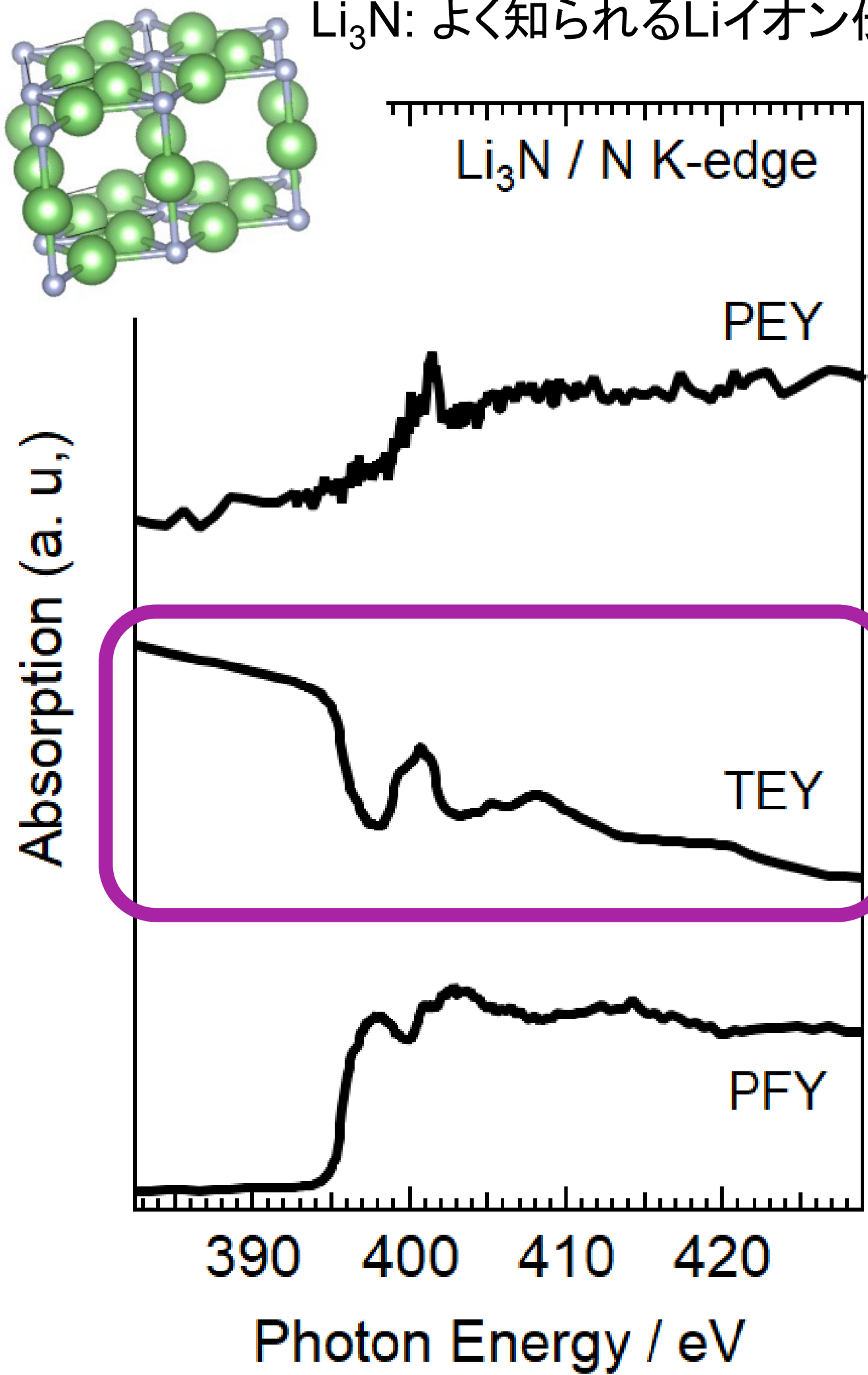
Study of the Effects of Soft X-ray Irradiation on Lithium Nitride

伊藤 仁彦^a, 柴田 大輔^b, 朝倉 清高^b
Kimihiro Ito^a, Daisuke Shibata^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

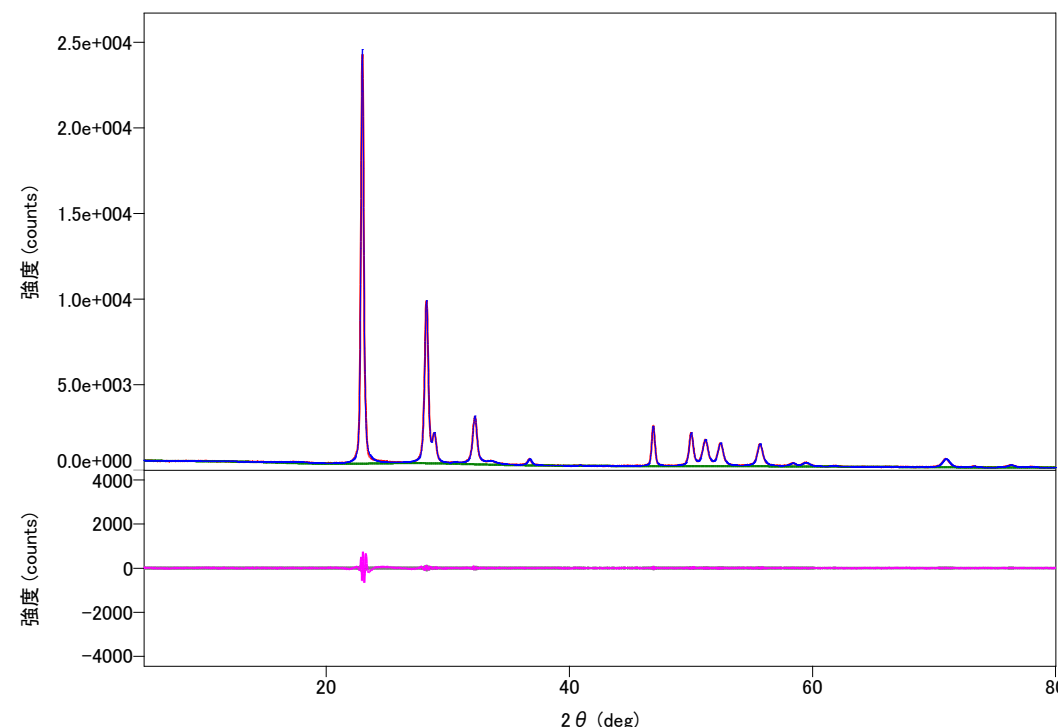
- 電流は電流でしかない。メカニズムが不明になるケースがある。
- 表面変質があった場合、その影響が大きい。スペクトルの歪みに繋がる。
- 特にチャージアップがあると、再現性のないスペクトルが現れやすい。(チャージアップのない状況にすることが重要)

本研究の目的

- 粉体(試薬)サンプルで、TEYの異常性に原因を探る。→ まずはチャージアップの有無、補償電流となっているか、基礎的な確認。バルクおよび表面両方からのアプローチを試みる。(表面の化学状態分析には2色励起XPSを活用させていただく(S25003))

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で真空排気・封止 → 8時間以内にBL-11で真空引き
 - 事前環境耐用試験: 大気非曝露XRDでバルクとしてほぼ劣化ない事を確認

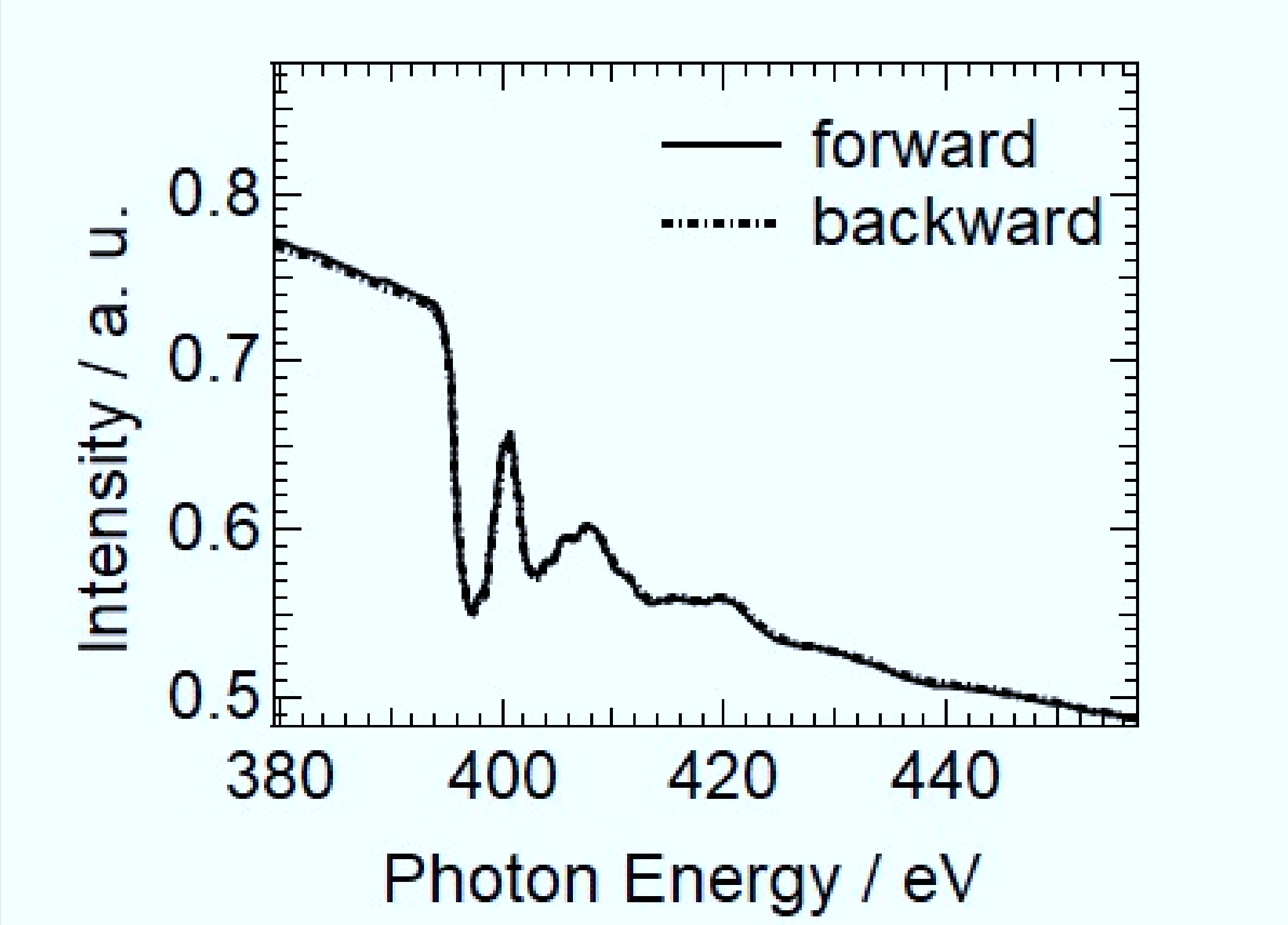


結晶相名	化学式	空間群	相の登録手法	DBカード番号	FOM
trilithium nitride	a-Li3 N	191 P6/mmm	ICDD (PDF-2 2021)	01-076-0593	0.403
trilithium nitride,	b-Li3 N	194 P63/mmc	ICDD (PDF-2 2021)	01-075-8952	0.764
Lithium Nitride Hydrate	Li N O2 H2 O	14 P121/c1, unique-cell-1	ICDD (PDF-2 2021)	01-077-1265	0.950

- 分析
 - ☐ チャージアップ起因かどうかの確認
 - ✓ 測定繰り返しによるスペクトルの歪み(不一致)の有無確認。
 - ✓ 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
 - ✓ PEY検知セットアップを活用。
 - ✓ PEYは主にオージェ過程で真空放出された運動エネルギーの高い電子を検知。
 - ✓ MCP前の阻止電極(メッシュ)の電圧を下げながらPEYスペクトルを測定する。
→阻止電位↓で、形状がTEYと一致⇒真空中への放出電子量が吸収に伴う減少! そんな現象がありうるのかどうか。

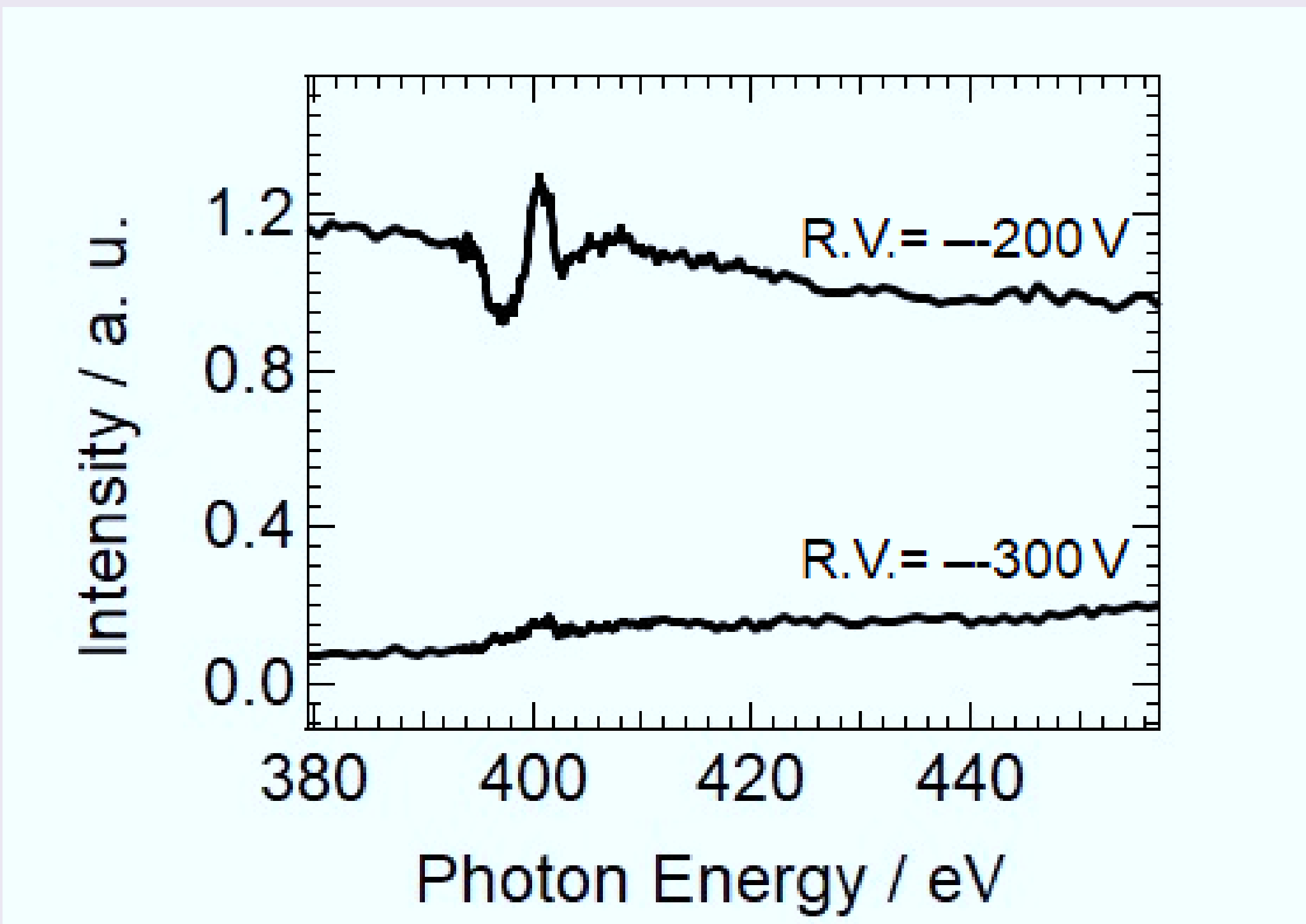
実験結果

照射X線エネルギー掃引方向依存性 (TEY)



- 掃引方向によらず、スペクトルはほぼ一致。
- その他、同じ条件で何度測定してもスペクトルは一致。
→ 表面層によるチャージアップではない可能性の方が高い。
表面には酸窒化層があることは確か。その厚みや組成はS25003 で分析

PFY用MCP前阻止電位依存性



- 阻止電圧(Retarding Voltage; R. V.)はPEY測定では通常-300 V。 → オージェ過程で真空中に放出させる電子を検出。 → 本試料ではそもそも少ない。
- R. V. = -200 Vに下げるとTEYに明らかに形状が近づくことを確認。
- 低エネルギーの放出電子(2次電子)を検知。原理的には、TEYと同型になると理解されている。(TEY=真空中に放出された電子の補償電流)
- この結果から、真空放出される電子自体が吸収端で減少するため、TEYがnegativeな変化を示すと理解される。→ そのメカニズムは？

結論

- 現象の再現性: 大変よい。→X線吸収と同時に機能するメカニズム存在。
- 想定しやすい表面酸窒化層による光電子放出阻止(チャージアップ)ではない。
- 表面酸窒化はしている。その厚みの影響はXPSで詳細評価必要。
- 酸窒化層の電子状態の分析とその機能解明が必要になる。
- 一方、表面酸窒化層は極薄く、TEYでもLi₃Nバルクの情報を検知している可能性もある(S25003参照)。同じ層状窒化物であるh-BNとの差はNの荷電状態や結合様式。それらが本現象にどのような影響を与えているのか検討中。

発表

- 論文発表を予定。検証実験を地道に積み重ね、少なくとも電子収量減少機構案をいくつか提案する予定。

今後

- 単結晶で同様分析→表面酸窒化層が元々薄いと期待。
- 層状化合物→偏光依存からLi₂N面とc軸方向の電子状態の寄与分離。

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