B/CおよびB/C/N材料の軟X線吸収端構造と第一原理計算を用いた電子状態の解析

Soft X-ray absorption near-edge structures of B/C and B/C/N materials and the analysis of their electronic state using the first-principle calculations

石川弘通^{a)}, 村松康司^{b)}, 川口雅之^{a),c),*}

Hiromichi Ishikawa^{a)}, Yasuji Muramatsu^{b)} and Masayuki Kawaguchi^{a),c),*}

Graphite-like layer materials composed of boron/carbon (B/C) and boron/carbon/nitrogen (B/C/N) have been prepared by chemical vapor deposition (CVD). In order to evaluate the electronic states of these materials, the X-ray absorption near-edge structures (XANES) of the materials have been measured and analyzed by first-principle calculation using the “discrete variational (DV)-X α molecular orbital method”. Absorption intensities of the CK-edge XANES spectra for B/C and B/C/N materials started to increase at energies 1.1 eV lower than that of graphite, which suggests that the energy levels of the conduction bands of B/C and B/C/N materials were lower than that of graphite by 1.1 eV. DV-X α calculation suggests that covalent bonds between boron and carbon atoms lower the bottoms of the conduction bands of these materials, compared with that of graphite. Since electron affinity is defined to be the difference between the vacuum level and the bottom of the conduction band, these results indicate that B/C and B/C/N materials have larger electron affinities than that of graphite. Consequently, the present study supports the experimental results which have been reported for the donor-type intercalation of Na, Mg and Ca into B/C and B/C/N materials.

KEYWORDS: B/C/N materials, Electronic state, XANES, Soft X-ray absorption, DV-X α method

1. 緒言

グラファイトの炭素(C)の一部をホウ素(B)に置換したホウ素/炭素(B/C)材料, およびBと窒素(N)に置換したホウ素/炭素/窒素(B/C/N)材料は, 半金属であるグラファイトや絶縁体の六方晶窒化ホウ素(h-BN)と異なり, 組成やB, C, Nの網面内の原子配置によりバンドギャップを制御できる可能性が示唆されている¹⁾。さらに, 実験的にも, 組成により電気伝導度が増加することが報告されている^{2),3)}。

B/CおよびB/C/N材料がアルカリ金属を化学的, あるいは電気化学的にインターカレートすることが報告されている。例えば筆者らを含むグループは, これらの材料がグラファイトと同様にリチウム(Li)を電気化学的にインターカレートすることを報告しており⁴⁾, グラファイトでは電気化学的にインターカレートすることが困難なナトリウム(Na)についても層間全てにNaが挿入された第一ステージの層間化合物の作製に成功している^{5),6)}。グラファイトへのLiの電気化学的インターカレ-

ションは, 現在のLiイオン二次電池に利用されており, B/CおよびB/C/N材料に対してNaを電気化学的にインターカレートできたことはNaイオン二次電池などへの応用につながる結果である。また, グラファイトではインターカレートしにくいマグネシウム(Mg)について, 気相法あるいは2バルブ法と言われる金属蒸気と反応させる方法で, B/C/N材料にインターカレートさせることにも成功している⁷⁾。

金属や金属イオンがインターカレートするドナー型のインターカレーションについてはホスト側が電子を受け取ることから, ホストの電子親和力とゲストのイオン化エネルギーの関係が重要である⁸⁾。電子親和力は, 固体材料においては伝導帯の底から真空準位までのエネルギー⁹⁾とされることから, 伝導帯の底のエネルギー準位を調べることで求められる。これまでにホスト材料としてB/C/N材料のうちBC₂N, BC₆Nの伝導帯の底のエネルギーが調べられており, グラファイトに比べてBC₂Nの伝導帯の底のエネルギーが低い, すなわち電子親和力が高いことが示されている⁵⁾。このBC₂Nは, グラファイト

* Corresponding Author, E-mail: kawaguti@osakac.ac.jp

(平成30年10月24日受理, 平成31年1月23日採択)

a) 大阪電気通信大学: 〒572-8530 大阪府寝屋川市初町18-8

Osaka Electro-Communication University: 18-8 Hatsu-Cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japan

b) 兵庫県立大学大学院工学研究科: 〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167

Graduate School of Engineering, University of Hyogo: 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan

c) 大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所: 〒572-8530 大阪府寝屋川市初町18-8

Fundamental Electronics Research Institute, Osaka Electro-Communication University: 18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2019.67>

にインターカレーションされにくいNaをインターカレートし、伝導帯の底のエネルギーとインターカレーションの関連を示す結果が得られている⁵⁾。

伝導帯の電子状態を調べる分光手法としては、シンクロトロン放射光を用いるX線吸収端構造(X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES)を測定する方法と、透過型電子顕微鏡を用いる電子線エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)がある。EELSは、電子顕微鏡を使用するため高い空間分解能をもつが、透過型電子顕微鏡で測定するためサンプルを薄膜に加工することが必要となる。XANESの空間分解能については、照射されるX線の照射範囲に依存することから、EELSには及ばないものの全電子収量(Total Electron Yield, TEY)法を用いればサンプルに特別な加工は必要なく容易に測定することができる。実際、グラファイトや h -BNの電子状態を調べるためXANES測定が行われている¹⁰⁻¹²⁾。また、炭素材料の酸化状態についてXANESスペクトルと分子軌道計算に基づいて解析するなど、XANESスペクトルを用いた炭素材料の分析について研究が進められている¹³⁻¹⁵⁾。

ヘテロ原子であるBやNを含んだB/CおよびB/C/N材料において、材料を構成する各元素の sp^2 の反結合性軌道に相当する π^* ピークや σ^* ピークを解析することにより構成原子の化学結合状態が考察されている¹⁰⁻¹⁹⁾。その他、標準サンプルのXANESスペクトルのピーク形状を指紋とし試料内に含まれる物質の同定にも利用されている²⁰⁾。

このように、B/CおよびB/C/N材料についてXANESスペクトルによる電子状態の評価および金属、金属イオンのインターカレーションの関係については調べられてきた。しかし、B/CおよびB/C/N材料の電子状態がグラファイトおよび h -BNと異なる原因について詳細に調べられていない。

そこで本研究では、B/CとB/C/N材料のXANESスペクトル測定と第一原理計算による解析から電子状態を明らかにし、こ

れらが h -BNとグラファイトの電子状態と異なる要因を考察した。具体的には、B/CおよびB/C/N材料のCK端XANESについてはグラファイトと比べ、BおよびNについて h -BNのBK端およびNK端XANESと比較し、特に伝導帯の底に注目して実験的に調べた。さらに、B/CおよびB/C/N材料の分子モデルを作成し、第一原理計算である(Discrete Variational, DV)- $X\alpha$ 分子軌道法²¹⁾を用いて電子状態密度(Density of States, DOS)を算出し、理論的なB/CおよびB/C/N材料の電子状態を調べた。DV- $X\alpha$ 分子軌道法より得られたDOSとXANESスペクトルを比較することにより、各B、CおよびNの化学結合が電子状態に及ぼす影響について定性的に議論した。

以上のように、本論文ではXANESスペクトルを測定し、DV- $X\alpha$ 分子軌道法による解析を行うことにより、B/CおよびB/C/N材料の構成原子の化学結合が材料の電子状態に及ぼしている影響について調べた結果を報告する。

2. 実験

B/C/N材料の作製については、高周波誘導加熱で1470, 1770,あるいは2070 Kに加熱したカーボンサセプターの入った反応管に原料ガスである三塩化ホウ素(BCl_3) 80 cc/minとアセトニトリル(CH_3CN) 40 cc/minを導入し行った。B/C材料については、原料ガスとして BCl_3 を46 cc/minおよびエチレン(C_2H_4)を34 cc/minの流量で1170 Kに加熱したカーボンサセプターの入った反応管に導入して得た。

得られたB/CおよびB/C/N材料の組成については、Bについては、B/CあるいはB/C/N材料を白金るつばに炭酸ナトリウムとともに入れ電気炉で1240 Kでアルカリ溶融し、溶融物を純水および塩酸に溶解させた液をICP発光分析で質量濃度を求めた。CおよびNの組成については通常の燃焼法で質量濃度を求めた。しかし、B/CおよびB/C/N材料は難燃性の材料であることから、100%からICP発光分析で得られたBの質量濃度を差

Fig. 1 XRD patterns of (a) $BC_{2.2}N_{0.77}$ (1470 K) and (b) $BC_{7.9}$ (1170 K).

Fig. 2 BK-XANES spectra of $BC_{2.2}N_{0.77}$ (1470 K), $BC_{2.2}N_{0.76}$ (1770 K), $BC_{2.5}N_{0.79}$ (2070 K) and h -BN.

Fig. 3 CK-XANES spectra of $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$ (1470 K), $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$ (1770 K), $\text{BC}_{2.5}\text{N}_{0.79}$ (2070 K) and HOPG.

Fig. 4 NK-XANES spectra of $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$ (1470 K), $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$ (1770 K), $\text{BC}_{2.5}\text{N}_{0.79}$ (2070 K) and h-BN.

Fig. 5 BK-XANES spectra of $\text{BC}_{7.9}$, $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$ (1470 K) and h-BN.

Fig. 6 CK-XANES spectra of $\text{BC}_{7.9}$, $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$ (1470 K) and HOPG.

し引いた値を、燃焼法で得られたCとNで按分することで組成を求めた。

XANESスペクトル測定は、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所ニュースバル放射光施設のビームラインBL-10で測定を行った。B/CおよびB/C/N材料の膜試料を銅のサンプルプレート上に導電性カーボンテープで保持した。膜試料に対し放射光軟X線を照射し、試料に流れる電流を検出するTEY法によりX線吸収スペクトルを測定した。ビームライン分光器には刻線密度 1800 mm^{-1} の回折格子を用い、BK端、CK端およびNK端のXANESを測定した。X線の入射角は試料の配向性にXANESスペクトルが依存しない角度（マジックアングル）である 54.5° とした²²⁾。また、参照試料としてh-BNと高配向性熱分解黒鉛(HOPG)についてもスペクトル測定を行った。なお、B/Cおよ

びB/C/N材料は空気中の酸素と反応して表面から徐々に酸化するため、作製後乾燥空气中で保管し1カ月以内に測定を行った。

XANESスペクトルの解析には、DV-Xa分子軌道法を用いた。計算モデルについては、市販の分子モデリングソフトウェアChem3Dで適切なモデルを構築しMM2法で構造最適化処理を施して作成した。作成したモデルに対しDV-Xa分子軌道法を用いて基底状態計算を行い、指定した原子の非占有DOSを算出した。

3. 結果と考察

3.1 B/CとB/C/N材料の組成および結晶構造

B/C/N材料の組成は、1470 Kで作製した場合は $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$ 、1770 Kで作製した場合は $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$ 、2070 Kで作製した場合は

Fig. 7 (a) Model $B_{10}C_{86}H_{24}$ as BC_8 . (b) Model type 1 $B_{24}C_{48}N_{24}H_{32}$, (c) model type 2 $B_{24}C_{48}N_{24}H_{28}$ and (d) model type 3 $B_{24}C_{48}N_{24}H_{32}$ as BC_2N . (e) Model $C_{96}H_{24}$ as graphite. (f) Model $B_{48}N_{48}H_{24}$ as h -BN.

$BC_{2.5}N_{0.79}$ の組成になり作製温度による組成の変化はそれほど大きくないことが確認された。以下、各B/C/N材料の表記は $BC_{2.2}N_{0.77}$ (1470 K)のように表記する。

一方、1170 Kで作製したB/C材料の組成は $BC_{7.9}$ となった。なお、今回B/C材料の作製温度を1170 Kとしたのは、1370 K以上の温度で作製すると副生成物である B_4C が混入したからである。

Fig. 1に $BC_{2.2}N_{0.77}$ (1470 K)と $BC_{7.9}$ の粉末X線回折の結果を示す。B/CとB/C/N材料ともにグラファイト様層状構造を示す回折パターンが確認できた。B/C材料には、 26.14° ($d=0.341$ nm), 42.32° ($d=0.214$ nm), および 53.96° ($d=0.170$ nm)に回折線が確認され、これらはグラファイト様層状構造あるいは乱層構造の002回折線、10回折線、004回折線と類似の位置に現れている。また、B/C/N材料は、 25.96° ($d=0.343$ nm), 42.48° ($d=0.213$ nm),

および 53.96° ($d=0.170$ nm)に回折線が確認され、上記のB/C材料と同様の位置であった。 $BC_{7.9}$ の002回折線の半値幅は、 $BC_{2.2}N_{0.77}$ (1470 K)のそれより小さく、結晶性が良好であった。ホウ素は炭素材料に含まれると炭素材料の結晶性向上に寄与することが報告されており²³⁾、 $BC_{7.9}$ の結晶性が良好なのはホウ素の結晶性向上の効果によるものと考えられる。

3.2 XANESスペクトル

CK端XANESでは、選択則により炭素の $C1s$ 軌道から非占有軌道の $C2p^*$ 軌道への電子遷移が反映される。 $C2p^*$ 軌道は伝導帯の一番低いエネルギー準位を決めており²⁴⁾、CK端XANESの立ち上がり位置は炭素に関わる伝導帯の底となる。この伝導帯の底から真空準位までのエネルギーが電子親和力になると定義されている⁹⁾。したがってB/CおよびB/C/N材料のCK端XANESの立ち上がり位置をグラファイトと比べることによ

Fig. 8 The occupied C1s and unoccupied C2p*-DOS of 1C atom in model $B_{10}C_{86}H_{24}$. In this case MO energy is shown on the basis of that HOMO level is at 0 eV.

Fig. 9 The unoccupied C2p*-DOS of 1C and 2C atoms in model $B_{10}C_{86}H_{24}$ and 1C atom in $C_{96}H_{24}$.

Fig. 10 The unoccupied C2p*-DOS of 1C atom in model type 1 ~ 3 BC_2N , and 1C atom in $C_{96}H_{24}$.

Fig. 11 The unoccupied C2p*-DOS of 1C and 2C atoms in model type 1 $B_{24}C_{48}N_{24}H_{32}$ and 1C atom in $C_{96}H_{24}$.

り電子親和力の大きさをグラファイトと比較できる。同様に、BK端とNK端XANESについても参照試料の h -BNと電子親和力の大きさを比較できる。

Figs. 2~4にB/C/N材料のBK端、CK端およびNK端XANESスペクトルを示す。BK端については h -BNの192 eVの π^* ピーク、NK端については408 eVの σ^* ピーク、CK端についてはHOPGの293 eVの σ^* ピークのエネルギーの縦軸強度で規格化した。

Fig. 2と**Fig. 4**より、各温度で作製したB/C/N材料のBK端とNK端の立ち上がりは h -BNに比べ低エネルギーであり、 $BC_{2.2}N_{0.76}$ (1470 K)で見るとBK端の立ち上がりは h -BNより4.5 eV (**Fig. 2**)、NK端の立ち上がりは3.9 eV (**Fig. 4**)だけ低エネ

ルギー側より始まっている。一方、**Fig. 3**よりB/C/N材料のCK端はHOPGに比べ1.1 eVだけ低エネルギー側から立ち上がっていることがわかる。このことから、B/C/N材料の各B、CおよびNの伝導帯の底のエネルギー準位が h -BNやHOPGに比べて低いことがわかった。特にBK端やNK端のエネルギー位置が h -BNに比べ3.9~4.5 eV低いのは、 h -BNが大きなバンドギャップ(5.83 eV)²⁵⁾を有しており、伝導帯の底のエネルギーが高いためと考えられる。なお、B/C/N材料の各吸収端における立ち上がり位置に作製温度による差は見られなかった。

Figs. 5, 6にB/CおよびB/C/N材料のBK端とCK端のXANESスペクトルを示す。B/C材料はB/C/N材料と同様に、BK端とCK端の吸収端の立ち上がりが h -BNやHOPGに比べ低エネ

Fig. 12 The unoccupied B2p*-DOS of 1B atom in model type 1~3 BC₂N and 1B atom in model B₄₈N₄₈H₂₄.

Fig. 13 The unoccupied B2p*-DOS of 1B atom in model B₁₀C₈₆H₂₄, 1B atom in model B₂₄C₄₈N₂₄H₃₂ and 1B atom in model B₄₈N₄₈H₂₄.

ギー側にあることがわかった。このことから、B/CおよびB/C/N材料の伝導帯の底のエネルギーはHOPGや*h*-BNに比べ低いことが確認できた。

ドナータイプのグラファイト層間化合物が生成する際は、グラファイトの電子親和力に対し、ドナーとなる金属のイオン化エネルギーが小さい場合にインターカレーションが起りやすいことが報告されている⁸⁾。今回のXANESの結果より、B/C材料やB/C/N材料の伝導帯の底のエネルギーは、グラファイト(HOPG)や*h*-BNより低く、B/C材料やB/C/N材料の電子親和力がグラファイトより大きいことを示唆している。このことは、B/C材料やB/C/N材料に対しドナー型インターカレーションが起りやすく、B/C材料やB/C/N材料がNa, MgおよびCaをグラファイトに比べインターカレートしやすい結果^{6),7),26)}

Fig. 14 The unoccupied N2p*-DOS of 1N atom in model type 1~3 BC₂N and 1N atom in model B₄₈N₄₈H₂₄.

と一致している。Fig. 6に示すように、B/CおよびB/C/N材料のCK端XANESには、HOPGの π^* ピーク(285.5 eV)に近い284.0 eVと286.1 eVの二つのピークが確認できる。また、B/C材料のBK端XANES (Fig. 5)には、187.0 eVと189.9 eVにショルダーピークが観察される。これらのピークについては、B/CおよびB/C/N材料中に形成されるBとCの結合による π^* 軌道の分裂に起因すると考えられる。

なお、B/C/N材料のBK端XANESスペクトル(Fig. 5)には酸化ホウ素(B₂O₃)に起因する π^* ピークが194.4 eVに観測され、高温になるほどそのピーク強度が弱くなった。これは、高温で作製するほどB/C/N材料中のホウ素の反応性が低下し、表面にB₂O₃が形成しにくくなっていることを示す。

3.3 DV-X α 法によるXANESスペクトル解析

B/CおよびB/C/N材料のXANESをDV-X α 分子軌道法で解析するため、Fig. 7に示すクラスターモデルを構築した。B/C材料のモデルとしてはBC₈に対応するB₁₀C₈₆H₂₄モデルを用いた。B/C/N材料にはLiuが示したBC₂N組成の3種のモデル¹⁾に対応するtype 1~3の三つのモデルを用いDV-X α 分子軌道計算を行った。グラファイトとしてC₉₆H₂₄モデル、*h*-BNとしてB₄₈N₄₈H₂₄モデルを用いた。構築したモデルは、描画ソフトVESTA²⁷⁾にて示した。Fig. 8にB₁₀C₈₆H₂₄モデル(Fig. 7-a)の内部炭素1Cに対するC1s, C2p*-DOSを示す。横軸は最高被占有軌道(HOMO)からの分子軌道(Molecular Orbital, MO)エネルギーで描画した。これをXANESのC1s-C2p*遷移に対応するように、C1s軌道からのMOエネルギーに変換したのがFig. 9である。Fig. 9にはB₁₀C₈₆H₂₄モデルにおいてBと結合する1CとCのみと結合する2CのDOSを示すと同時に、グラファイトC₉₆H₂₄モデルの内部炭素1CのDOSを重ねて示す。B₁₀C₈₆H₂₄モデルにおいて、1Cの2p*-DOSは2Cに比べて低エネルギー側に分布する。これはB2p*軌道のエネルギー準位がC2p*軌道よりも低く、B-C混成軌道の最低空軌道(LUMO)の準位がC-C結

合よりも低くなるためである。次にtype 1~3のBC₂Nに対応するモデルのDOSをFig. 10に示す。各モデルともC₉₆H₂₄モデルに比べ低エネルギー側にDOSの分布が見られた。このtype 1~3のうち最も低エネルギー側に立ち上がりをもつtype 1のB₂₄C₄₈N₂₄H₃₂モデル(Fig. 7-b)のDOSをFig. 11に示す。ホウ素と結合する炭素1CのDOSの立ち上がりがC₉₆H₂₄モデルに比べ低エネルギー側になっている。

これらの計算結果より、グラファイト様の六角網面構造を形成する炭素は同じ面内でホウ素と結合することにより伝導帯の底が下がることがわかり、XANESで観測された吸収端の低エネルギーシフトを説明できる。

B2p*-DOSをFigs. 12, 13に示す。なお、横軸はB1s軌道からのMOエネルギーで描画した。Fig. 12にtype 1~3のBC₂Nに対応するモデルの1BのDOSを示す。各モデルともB₄₈N₄₈H₂₄モデルよりも低エネルギー側に状態密度の立ち上がりがある。このうちC2p*-DOSで最も低エネルギー側に立ち上がりがあったtype 1のB₂₄C₄₈N₂₄H₃₂モデル、B₁₀C₈₆H₂₄モデル、B₄₈N₄₈H₂₄モデルにおける1BのDOSをFig. 13に示す。B₁₀C₈₆H₂₄モデルとtype 1のB₂₄C₄₈N₂₄H₃₂モデルのDOSから、ホウ素についても炭素と同様に、同じ面内で炭素およびホウ素と結合することにより伝導帯の底のエネルギー準位が低くなる。しかし、B₁₀C₈₆H₂₄モデルとtype 1のB₂₄C₄₈N₂₄H₃₂モデルの状態密度の立ち上がりと比較すると、ホウ素の伝導帯の底を下げる効果が大きいのは、ホウ素が炭素のみと結合した場合であり、ホウ素と窒素と結合した場合はその効果が小さくなることがわかった。これは、N2p*軌道のエネルギー準位がC2p*軌道よりも高いためである。

Fig. 14に示すN2p*-DOSについても、type 1~3のBC₂Nに対応するモデルの方がB₄₈N₄₈H₂₄モデルより低エネルギー側にDOSが分布し、これはFig. 4のNK端XANESスペクトルの結果と整合する。このことから、窒素の伝導帯の底は、B/C/N材料のようにホウ素および炭素と結合することにより、h-BNに比べ低くなることがわかった。

以上のように、B/C材料やB/C/N材料の電子状態がグラファイトやh-BNの電子状態と異なるのは、これらの材料に含まれるホウ素が大きく影響しており、特に、ホウ素と炭素の混成軌道が伝導帯の底のエネルギー準位を決めていることを実験的および理論的にも示すことができた。

4. 結 論

XANES測定より、B/CおよびB/C/N材料を構成する各元素の伝導帯の底のエネルギーがグラファイトやh-BNより低いことを見いだした。DV-X α 分子軌道法によるXANESのスペクトル解析より、B/CおよびB/C/N材料の伝導帯の底のエネルギーが下がる要因は、同一網面内にあるホウ素と炭素が結合してできる混成軌道のLUMOが低エネルギーシフトするためであることがわかった。以上より、グラファイト様層状構造を有し、ホウ素と炭素からなるB/C材料がアルカリ金属や2族金属をインターカレートする有望なホスト材料になりうると考えられる。

謝 辞

本研究を行うに当たり、XANES測定を行う際にご指導いただいた、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の原田哲男博士および兵庫県立大学大学院工学研究科村松研究室の皆様へ厚く御礼申し上げる。

本研究の一部は科研費(15H03852)より補助を受けて実施した。

文 献

- 1) A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1760-1765.
- 2) M. O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima and T. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2880-2882.
- 3) M. Kawaguchi, T. Kawashima and T. Nakajima, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1197-1201.
- 4) M. Kawaguchi, Y. Imai and N. Kadowaki, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1084-1090.
- 5) M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada and Y. Muramatsu, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) 13-17.
- 6) K. Yamada, H. Ishikawa, C. Kamiwaki and M. Kawaguchi, *Electrochemistry* **83** (2015) 452-458.
- 7) M. Kawaguchi and A. Kurasaki, *Chem. Commun.* **48** (2012) 6897-6899.
- 8) N. Bartlett and B. W. McQuillan, *Intercalation Chemistry*, (M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, eds.) (1982) chap. 2, pp.19-53, Academic Press, New York.
- 9) E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts* (1988) pp. 6-11, Clarendon Press, Oxford.
- 10) R. A. Rosenberg, P. J. Love and V. Rehn, *Phys. Rev. C Nucl. Phys.* **33** (1986) 4034-4037.
- 11) J. Moscovici, G. Loupiau, P. H. Parent and G. Tourillon, *J. Phys. Solids* **57** (1996) 1159-1161.
- 12) Y. Muramatsu, T. Kaneyoshi, E. M. Gullikson and R. C. C. Perera, *Spectrochim. Acta A* **59** (2003) 1951-1957.
- 13) S. Ueda, Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **38** (2007) 273-280 [in Japanese].
- 14) S. Ueda, Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **39** (2008) 105-116 [in Japanese].
- 15) K. Kamamoto, Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **40** (2009) 317-324 [in Japanese].
- 16) A. Hanafusa, Y. Muramatsu, Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, W. Yang, J. D. Denlinger and E. M. Gullikson, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 053504.
- 17) I. Caretti and I. Jiménez, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 023511.
- 18) R. Gago, I. Jiménez, I. Garía and J. M. Albella, *Vacuum* **64** (2002) 199-204.
- 19) I. Caretti and I. Jiménez, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 063525.
- 20) D. Li, G. M. Bancroft and M. E. Fleet, *J. Electron. Spectrosc.* **79** (1996) 71-73.
- 21) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 875-883.
- 22) Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **42** (2011) 267-272 [in Japanese].
- 23) C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967) 142-144.
- 24) J.-C. Charier, X. Gonze and J.-P. Michenaud, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4579-4589.
- 25) W. Baronian, *Mater. Res. Bull.* **7** (1972) 119-124.
- 26) H. Ishikawa, H. Higuchi and M. Kawaguchi, *Chem. Lett.* **47** (2018) 891-893.
- 27) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 1272-1276.