

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report
with Research Results

Vol.10 2020



サンビーム年報・成果集

**SUNBEAM Annual Report
with Research Results**

Vol.10 2020



Table of Contents

巻頭言

産業用専用ビームライン建設利用共同体 運営委員長 曾根田 直樹

Part 1 サンビーム活動報告

- 1.1 サンビーム共同体 活動トピックス 3
- 1.2 サンビーム BL16XU 6
- 1.3 サンビーム BL16B2 9
- 1.4 BL16B2 分光結晶カーボン汚染低減用 He 導入システムの検討 11
- 1.5 サンビームにおける二次元 XAFS 測定の高度化 15

Part 2 サンビーム成果集

- 2.1 予備酸化処理による高温酸化物の成長抑制と遮熱コーティングの
長寿命化 23
根上 将大 他 川崎重工業株式会社
- 2.2 HAXPES を用いたアルミニウムと樹脂の界面結合状態の測定手法の開発 .. 31
北原 周 他 株式会社コベルコ科研
- 2.3 高エネルギー対応二次元検出器を用いた銅板の変形挙動解析 36
徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社
- 2.4 HAXPES 定量解析に向けた電子分光器のリニアリティ評価 41
吉木 昌彦 他 株式会社東芝
- 2.5 EXAFS 解析に基づくバイメタリックナノ微粒子の表面元素比率評価 45
西村 友作 株式会社豊田中央研究所
- 2.6 マイクロ逆モンテカルロ法による InGaN 結晶内の結合距離の揺らぎ評価 .. 50
小林 裕 他 日亜化学工業株式会社
- 2.7 DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価 54
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 2.8 HAXPES による電気化学デバイス界面の構造および電子状態解析 58
松本 匡史 他 株式会社日産アーク

2.9	放射光を用いたリチウムイオン二次電池の熱安定性および構造選択的な化学状態変化の観測	62
	山田 周吾 他 パナソニック株式会社	
2.10	低融点 V_2O_5 系ガラスにおける V の配位環境と耐水性	67
	青柳 拓也 株式会社日立製作所	
2.11	熱散漫散乱 (Thermal diffuse scattering) を用いた各種結晶性材料評価の検討	71
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
2.12	放射光による $Li_2CoP_2O_7$ を用いた焼結型全固体電池の分析	75
	土井 修一 他 株式会社富士通研究所	
2.13	光デバイス用積層誘電膜のバルク層及び界面層の解析	78
	今澤 貴史 他 三菱電機株式会社	

Part 3 第 20 回サンビーム研究発表会 ・ 各社活動報告

3.1	XAFS によるアルカリ水電界用電極の表面解析	88
	谷口 達也 他 川崎重工業株式会社	
3.2	高エネルギー X 線を用いた遮熱コーティングの内部応力評価	90
	根上 将大 他 川崎重工業株式会社	
3.3	XRD による高温酸化皮膜内応力の高温その場測定	92
	山田 遥平 他 株式会社神戸製鋼所	
3.4	X 線吸収微細構造と中性子小角散乱による鉄さびの構造解析	94
	阪下 真司 他 株式会社神戸製鋼所	
3.5	μ ビーム XRD による塗膜付き鋼材表面腐食生成物の深さ方向分布観察	96
	森 拓弥 他 株式会社コベルコ科研	
3.6	X 線吸収分光を用いた銅合金中の添加元素状態解析	98
	後藤 和宏 住友電気工業株式会社	
3.7	CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析 2	100
	徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社	
3.8	硬 X 線光電子分光法による Ni/GaN 界面のバンド構造評価	102
	水島 啓貴 他 ソニー株式会社	
3.9	発錆炭素鋼のさび層構造とカソード分極挙動	104
	阿賀 一朗 他 大阪大学 (共同研究: 関西電力株式会社)	

3.10	高分子固定 Cu ナノ粒子触媒の構造解析および水素化反応への応用	106
	亙理 龍 他 一般財団法人電力中央研究所	
3.11	硬 X 線光電子分光法を用いたワイドギャップ半導体ヘテロ界面の バンドアライメント解析	108
	吉木 昌彦 他 株式会社東芝	
3.12	Li イオン二次電池の負極界面における被膜解析	110
	川浦 宏之 他 株式会社豊田中央研究所	
3.13	DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価	112
	宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社	
3.14	マイクロ逆モンテカルロ法による InGaN 結晶内の結合距離の揺らぎ評価	114
	小林 裕 他 日亜化学工業株式会社	
3.15	HAXPES による電気化学デバイス界面の構造および電子状態解析	116
	松本 匡 他 株式会社日産アーク	
3.16	マグネシウム電池活物質材料の XAFS による解析	118
	鄭 豪 他 パナソニック株式会社	
3.17	熱散漫散乱を用いた各種結晶性材料評価の検討	120
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
3.18	低融点 V ₂ O ₅ 系ガラスにおける V の配位環境と耐水性	122
	青柳 拓也 他 株式会社日立製作所	
3.19	イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析 [2]	124
	土井 修一 他 株式会社富士通研究所	
3.20	放射光による Li ₂ CoP ₂ O ₇ を用いた焼結型全固体電池の分析	126
	土井 修一 他 株式会社富士通研究所	
3.21	電圧印加 X 線光電子分光法による酸化膜/SiC 基板界面準位の評価	128
	今澤 貴史 他 三菱電機株式会社	
3.22	サンビーム (BL16XU・BL16B2) の現状	130
	栃原 義久 電力中央研究所 (サンビーム共同体)	

Part 4	サンビーム成果発表一覧	137
--------	-------------	-----



産業用専用ビームライン建設利用共同体
代表 運営委員長 曾根田 直樹
(一財) 電力中央研究所 企画グループ
グループマネージャー
業務執行理事)

サンビーム年報・成果集 Vol.10 の刊行にあたり、産業用専用ビームライン建設利用共同体（サンビーム共同体）を代表して、本誌についてご説明申し上げます。

サンビーム共同体は、電機、機械、自動車、材料、電力などの12社・1グループが、高輝度光科学研究センター、SPring-8利用推進協議会の呼びかけに応じて、1996年に発足しました。1998年にSPring-8と専用ビームライン設置契約を締結し、1999年9月より2本の専用ビームライン(BL16XU、BL16B2)での各社利用が始まりました。現在、1998年の第Ⅰ期計画から、第Ⅱ期、第Ⅲ期と契約更新を重ね、2020年度で第Ⅲ期計画3年目となります。これまでの活動は、文部科学省、理化学研究所、および高輝度光科学研究センターなどの関係諸機関の皆様のご指導、ご支援により成し得たものであり、深く感謝致します。

SPring-8の利用により得た各社成果を広く情報発信する手段の一つとして、2001年より「サンビーム研究発表会」を毎年開催しています。本発表会は、2004年からSPring-8で産業利用を推進する4団体で「SPring-8産業利用報告会」の一つのセッションとして継続しております。また、2011年度からは、サンビーム年報・成果集を発刊しております。

本誌、サンビーム年報・成果集は、サンビーム共同体の活動報告（Part1）、各社による論文形式の成果報告（Part2）、上述のサンビーム研究発表会の抄録（Part3）および成果発表一覧（Part4）で構成されています。Part2については、成果非専有課題の公開技術報告書として認定されております。1年間の活動と成果を分かり易くまとめたものとなっており、冊子での配布以外にも、サンビームのホームページ[1]からも閲覧できるようになっております。

東北の次世代放射光施設やSPring-8-II等、国内外における放射光関連の分析技術は年々進化しています。サンビーム共同体としては、放射光利用分析・評価技術を最大限活用し、環境、エネルギー問題を克服し、様々な社会問題を解決することで、持続可能なゆとりある豊かな社会の実現に大きく貢献していきたいと考えております。

本誌をご一読いただき、我々の活動を知っていただくとともに、産業界での放射光の利用拡大の一助となれば幸いです。今後とも、サンビーム共同体へのご指導ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

[1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 公開サイト <https://sunbeam.spring8.or.jp/>

Part 1 サンビーム活動報告

2019 年度下期～2020 年度上期



サンビーム共同体活動トピックス

1. はじめに

SPring-8 での放射光利用分析・評価技術を産業利用に活用することを目的として、産業専用ビームライン建設利用共同体（以下、サンビーム共同体）[1]は、民間企業 12 社・1 グループにより、1996 年 12 月に発足した。サンビーム共同体では、2 本のビームライン、BL16XU（サンビーム ID）と BL16B2（サンビーム BM）を建設し、1999 年 9 月より運用している。

第Ⅰ期契約期間（1998 年 8 月～2008 年 8 月）、第Ⅱ期契約期間（2008 年 8 月～2018 年 8 月）を得て、2018 年 4 月 1 日に第Ⅲ期契約を締結（第Ⅲ期契約期間 2018 年 4 月～2024 年 3 月）し、2020 年度で 3 年目となる。

サンビーム共同体では、再契約や中間評価等の節目に大型の設備投資を実施してきており、後述するように、第Ⅲ期計画においても設備改造等を実施した。2019 年度についても 2018 年度の大型投資の効果をより向上させるなどの目的で設備投資を実施している。

本稿では、2019 年度下期から 2020 年度上期にかけて実施された主な活動内容、および各ビームラインの利用状況や研究事例について報告する。

2. 運営体制

Fig. 1 に 2020 年度のサンビーム共同体の運営体制を示す。2021 年度に予定されている第Ⅲ期中間評価、および第Ⅲ期満了後のあり方検討を行うため、2019 年度に合同部会長経験者と有志で立ち上げた検討会を、2020 年度に合同部会の下に「中長期プロジェクト」として設置した。

3. 設備導入

サンビーム保有の各ビームラインでは、これまで再契約や中間評価等の節目に大型設備

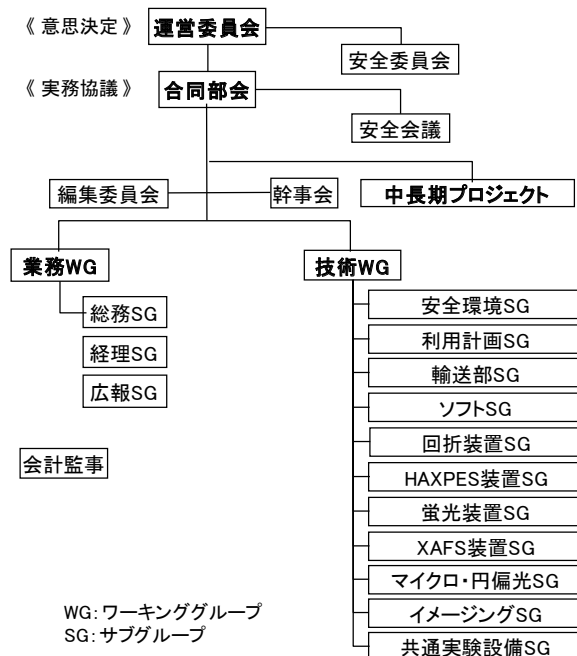


Fig. 1. 2020 年度サンビーム共同体運営体制

を導入してきた。第Ⅲ期計画においても、新機能実現、高性能化、老朽化対応を主目的に導入設備を選定し、2019A 期までに完了している。2020 年度では設備投資はなく、今後の利用に耐えうる経年劣化対応や従来設備の効率化に対応したものとした。

4. 外部機関との技術交流

共同体外部との技術的交流の促進の一環として、SPring-8 利用推進協議会の研究活動の一つである「放射光利用技術検討会(試行)」に参画した。本検討会は、各放射光施設で同一試料の XAFS 測定を行うことにより、施設の特長と実験データの互換性を把握する活動（XAFS ラウンドロビン活動）である。2020A 期前半に BL16B2 において、JASRI、九州シンクロトロン光研究センター、フォトンファクトリー、あいちシンクロトロン光センターから 7 名が参加する中、XAFS 測定を

注：川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニー（株）、電力グループ [関西電力（株）、（一財）電力中央研究所]、（株）東芝、（株）豊田中央研究所、日亜化学工業（株）、日産自動車（株）、パナソニック（株）、（株）日立製作所、（株）富士通研究所、三菱電機（株） 五十音順

行い、2020A 期後半には共用ビームライン BL14B2 での測定にサンビームから 4 名参加した。これによりサンビームの客観的な性能を把握するとともに、他機関参加者との技術的・人的交流が深まった。

また、JASRI・光学系グループ担当者からご指導を仰ぎ、BL16B2 分光結晶の歪低減（取付け歪、熱歪）を目的として、分光結晶の取付方法および結晶表面汚染防止技術の導入に取り組み、現在も継続して意見交換等を実施している。

5. 安全衛生活動

サンビーム共同体では、安全を最優先としてビームラインを運用している。日常の整理整頓等の活動に加え、毎年、以下の活動を行っている。

年に一度「安全総点検」と称する巡視・点検を実施している。これは、実験で施設内に立ち入るメンバーではない、各社の安全担当者などを招いて、ビームラインおよび避難場所等の周辺的安全衛生面について指摘をいただいている。指摘事項については、安全維持活動として全社メンバーで対応を実施してい

る。指摘事項のうち、時間を要するもの以外は可能な限り速やかに対応し、時間を要するものは後日、二回目に対応している。なお、共同体だけでは対応できない案件については、JASRI へその対応を依頼している。

2019 年度の安全総点検では 2019 年 8 月 2 日に参加者 50 名で実施し、131 件の指摘事項があった。これに対し、12 月 2 日および 2020 年 2 月 21 日に安全維持活動を実施し、全項目の対応を完了している。

2020 年度の安全総点検は、新型コロナウイルス感染症対策のため、各社参加人数を制限した上で、7 月 30 日に現地参加 24 名で実施し (Fig.2)、80 件の指摘があった。安全総点検での指摘事項に対する一回目の安全維持活動を 10 月 1 日実施し、第二回目を 2020 年 2 月に実施し、全件の対応を完了させる計画である。

サンビーム共同体はその発足以来、無事故無災害を継続しており、今後も諸活動を通じてハード面での安全な環境の維持・向上とともに、利用者の意識の啓発を行い、無事故無災害を継続していく。



Fig. 2. 2020 年度安全総点検の参加者 (2020 年 7 月 30 日撮影)

6. 成果の創出と広報

サンビームの各社利用で得られた成果は、各社の責任の下で論文投稿や学会発表等で公開されている。各社成果は本誌 Part 4 に一覧を掲載しているが、各社成果とは別にサンビーム共同体として成果をアピールしている。

2019 年度後半から 2020 年度前半にかけてサンビームとして実施した対外発表は以下のとおりである。

(1) サンビーム年報・成果集

「サンビーム年報・成果集」は 2011 年に Vol. 1 を発刊し、サンビーム共同体の 1 年間の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一覧を掲載するとともに、公開技術報告書として 20 編程度の報告を掲載している。これらは共同体関係者への配布だけでなく、SPring-8 産業利用報告会や施設一般公開等の場で広く一般の方へも配布している。更に共同体の Website にも掲載している。

2020 年 3 月には、16 件の公開技術報告書を含む Vol. 9 を発刊した。

(2) SPring-8/SACLA 施設公開

例年開催の SPring-8 一般公開にあわせ、サンビームおよびその活動の紹介を行っているが、今年度は新型コロナウイルス感染症対策のため中止となった。

サンビーム共同体の概要等のポスター掲示もなしとなったが、BL16XU、BL16B2 に掲示のポスターは 2020 年度版に更新した。

(3) SPring-8 シンポジウム

2020 年 9 月 18 日に SPring-8 シンポジウム 2020 がオンラインにて開催され、専用ビームラインの現状紹介の一つとして、「サンビーム

(BL16XU/B2) の現状」と題してポスター発表を行った(9 月 18 日～9 月 23 日オンライン掲示)。

(4) サンビーム研究発表会

サンビーム研究発表会は、サンビームの成果の報告と他機関との交流を目的に 2001 年から毎年開催している。2004 年の第 4 回からは、JASRI、兵庫県、豊田ビームラインとの共催である SPring-8 産業利用報告会内で継続している。

2020 年度の第 20 回サンビーム研究発表会は、2020 年 9 月 3 日～4 日に神戸国際会議場にて開催された第 17 回 SPring-8 産業利用報告会内で実施され、口頭発表 7 件を報告した。このうち口頭発表 1 件が優秀発表賞に選ばれている。新型コロナウイルスの影響により、第 17 回 SPring-8 産業利用報告会は口頭発表のみとなり、ポスター発表は中止となったが、サンビームでは独自にサンビームホームページ内でオンラインでのポスター発表を開催し、13 件のポスター発表を行った。

(5) SPring-8/SACLA 年報 2019

毎年発刊される SPring-8/SACLA 年報に 2020 年度の BL16XU および BL16B2 の活動内容を報告した。

参考文献

- [1] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 : <https://sunbeam.spring8.or.jp/>

サンビーム共同体 2020 年度 合同部会長
電力グループ・電力中央研究所 栃原 義久

BL16XU (サンビーム ID) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16XU (サンビーム ID) は、サンビーム共同体が運営する 2 本のビームラインの一つである。アンジュレータ挿入光源のビームラインで、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 装置、X 線回折装置、マイクロビーム形成装置、蛍光 X 線分析装置を備え、各社のニーズに対応できるよう種々の機器を整備している。

2. ビームライン概要

BL16XU の基本仕様を Table 1 に、機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は、真空封止型水平直線偏光 X 線アンジュレータを用いており、磁石周期長を SPring-8 標準の 32 mm より長い 40 mm で、低エネルギー X 線の利用が可能である。分光器には、液体窒素循環間接冷却方式の Si(111) 二結晶分光器を用い、バンドシリンドリカルミラー (集光鏡) との組合せにより、測定試料位置で 1 mm 角以下のビームサイズで高いフラックスと安定性を得ている。この他、光学ハッチ内には、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定のためのダイヤモンド移相子、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定時にエネルギー分解能を上げるためのチャンネルカット結晶分光器が備えられている。

Table 1. BL16XU の基本仕様

光源	真空封止アンジュレータ 周期長 40 mm / 周期数 112
エネルギー	4.5 keV ~ 40 keV
単色器	液体窒素循環間接冷却式二結晶 Si(111)
光子数・ ビームサイズ	~10 ¹² photons/s ・ 1.0 mm 角以下 マイクロビーム ~10 ¹⁰ photons/s ・ 0.5 μm 角以下
実験装置	HAXPES 装置 8 軸 X 線回折装置 マイクロビーム装置 走査型: X 線回折 / 蛍光 X 線 / XAFS / XMCD 結像型: XAFS / CT 蛍光 X 線装置 波長分散型 / エネルギー分散型 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置

実験ハッチ最上流には、マイクロビーム装置の仮想光源に用いるピンホール・スリット、HAXPES 用の球面ミラーやアッテネータ、X 線シャッターが He チャンバー内に設置されている。

測定装置は、上流から、HAXPES、8 軸回

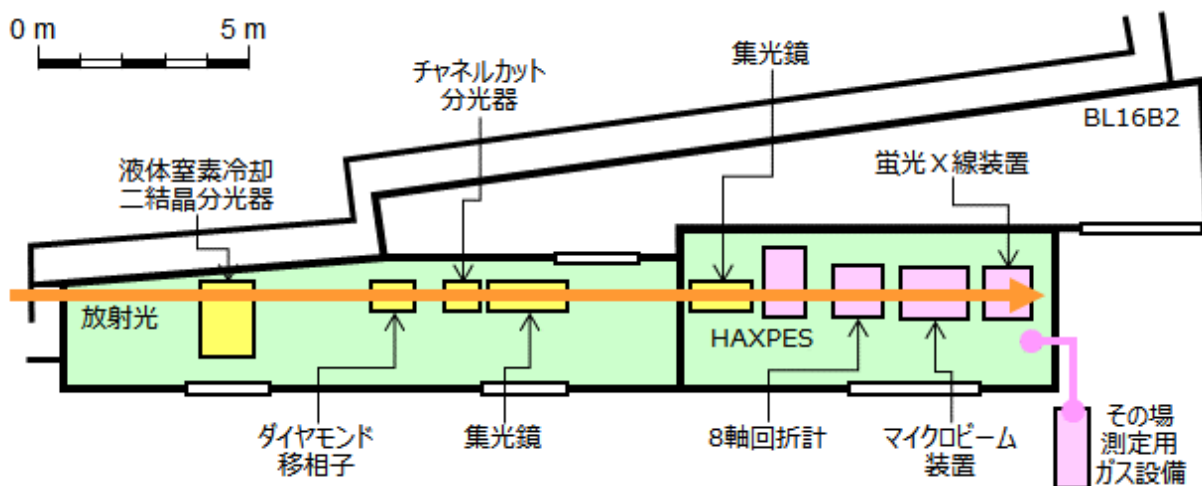


Fig. 1. BL16XU の機器配置図 (2020 年 10 月時点)

折計、マイクロビーム装置、可搬式蛍光 X 線装置が設置されており、各装置の切り替えが短時間で可能となっている。また、BL16B2 との共用設備として、反応性や毒性のガス供給排気設備があり、様々な雰囲気下でのその場測定が可能となっている。

3. 利用状況

BL16XU で実施された各社利用研究課題の適用分野および測定手法の過去 10 年間の推移を Fig. 2、Fig. 3 に示す。縦軸は各年の各社に配分された利用時間の合計に対する割合であり、調整時間やスタディの時間は含まれていない。

適用分野別では、過去 5 年の状況に大きな変動はなく、半導体が多く、次に素材、電池となっている。

測定手法をみると、2013 年度までは X 線回折が 5 割以上を占め、次にマイクロビームで

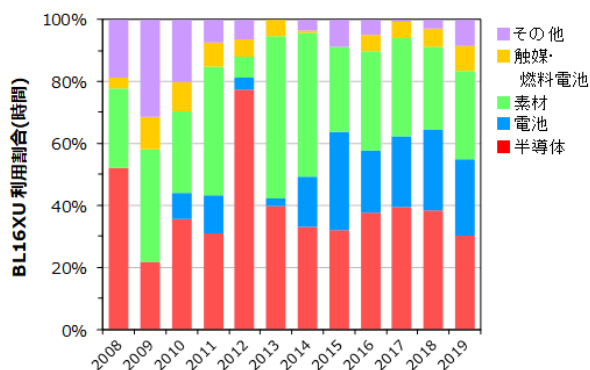


Fig. 2. BL16XU での利用分野別推移

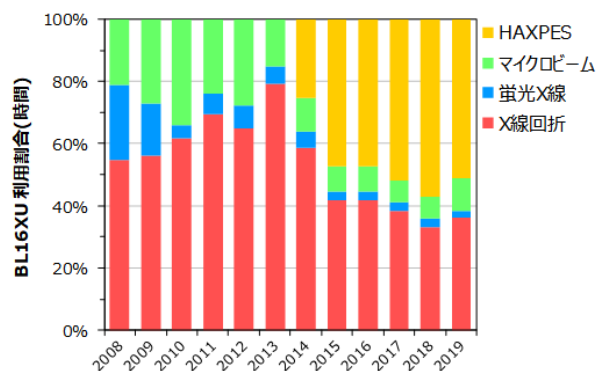


Fig. 3. BL16XU での測定手法推移

あったが、HAXPES 導入の 2014 年以降は HAXPES 利用が急増し、HAXPES、X 線回折で大半を占め、その他の手法については、大きな割合の変化はない。

4. 研究・技術検討

第Ⅲ期計画における大型設備の導入は 2019A 期までに完了し、2019 年度に導入した設備 (X 線シャッター用ステージ、V/F コンバーター、中分解能スパイラルスリット) とあわせて様々な利用実験等に利用されている。それら装置の利用状況について紹介する。また、下記以外に、分光マイクロ X 線 CT 装置の高度化に向けた改良、調整も進めている。

(1) 共焦点 X 線顕微鏡

共同体では各社のニーズを受け、高エネルギー検出に対応した CdTe 素子を搭載した 2 次元検出器 PILATUS300K を導入した[1]。また、高エネルギーに対応する検出器に加えて、試料深部の共焦点位置における情報を選択的に取得可能なスパイラルスリットを付加した。

Fig. 4 にスパイラルスリットおよび 2 次元検出器による共焦点 XRD の代表的な配置を示す。スパイラルスリットは大小 1 mm 厚の Ta 円板 2 枚で構成されており、空間分解能を優先したタイプと収量を優先したタイプ (2019 年度導入) の 2 種を装備している。2 種のスリット円板は交換式になっており、必要に応じてタイプを選択することになるが、比較的短時間で交換が可能となっている。本システムでは 2θ 範囲 $5^\circ \sim 22^\circ$ の回折線を得ることが可能であり、分解能を優先したタイプのスリットを用いた場合の空間分解能は、ビーム上下方向で 0.7 mm、水平または鉛直方向で 0.08 mm を達成できた。その他の仕様については Table 2 に示す。

Fig. 5 に積層試料を用いたテスト例を示す。Al 板 (0.5 mm) と樹脂 (0.95 mm) を積層した試料の透過配置での回折パターンでは、それぞれの Al 板による 3 本の回折線が観測されるが、スパイラルスリットを使用した共焦点光学系では共焦点位置のみの情報を任意の焦点位置において取得が可能となった。

Table 2. スパイラルスリット仕様

スリットのタイプ		高分解能	高収量
材質		Ta板 1mm厚	
散乱角 2θ		5°~22°	
スリット幅		0.08 mm	0.15 mm
空間分解能	ビーム上下流方向	0.7 mm	1.3 mm
	水平または鉛直方向	0.08 mm	0.15 mm

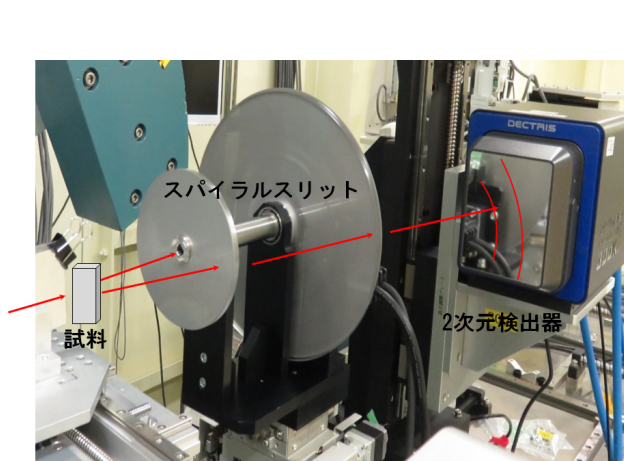


Fig. 4. スパイラルスリットを使用した共焦点 XRD セットアップ

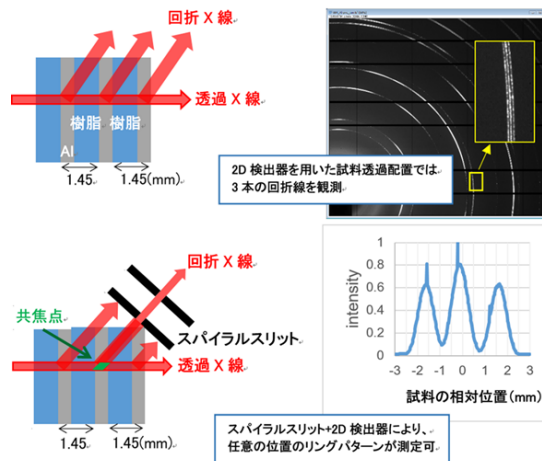


Fig. 5. 積層試料を用いたテスト例 (Al(0.5mm) /樹脂(0.95mm))

今後、スパイラルスリットの性能や検出器特性を評価しており、利便性の改善を図るなど調整を進め、各社の実験に活用していく予定である。

参考文献

[1] 黒松：サンビーム年報・成果集 9, 142 (2019).

サンビーム共同体 2020 年度 合同部会長
電力グループ・電力中央研究所 栃原 義久

BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、サンビーム共同体が運営する 2 本のビームラインの一つである。光源として、偏向電磁石を用いたビームラインであり、XAFS、X 線トポグラフィ、X 線イメージング、X 線回折が可能であり、各社のニーズに対応するべく、種々の機器を整備している。

2. ビームライン概要

BL16B2 の基本仕様を Table 1 に、機器配置を Fig. 1 に示す。

光源は、偏向電磁石を用いており、分光器には可変傾斜型分光器を用い、Si(111)、Si(311)、Si(511)を利用により、広帯域の X 線の利用を可能としている。光学ハッチ内の集光鏡を用いることで、XAFS や回折測定時のフラックスを稼ぎ、イメージングで幅の広いビームが必要な場合、これを退避させている。また、2020A 下期より、分光結晶に付着するカーボン等の汚れを抑制するため、分光器上部より He ガスを流入し、使用している。

測定装置は、実験ハッチ上流に大型の実験架台に様々な機器を配置させ、XAFS 測定やイメージング・トポグラフィ測定を実施している。下流側には 6 軸回折計を設置し、高エネルギーを用いた回折測定等を実施している。

Table 1. BL16B2 の基本仕様

光源	偏向電磁石
エネルギー	4.5 keV ~ 113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 Si(111)、Si(311)、Si(511)
光子数・ ビームサイズ	~10 ¹⁰ photons/s 60 mm ^(H) ×5 mm ^(V) : 集光鏡なし 0.1 mm ^(H) ×0.1 mm ^(V) : 集光鏡あり
実験装置	大型実験架台 XAFS / X 線トポグラフィ / X 線イメージング 6 軸 X 線回折装置 その場測定用ガス設備 大気非暴露実験装置

3. 利用状況

BL16B2 で実施された各社利用研究課題の適用分野および測定手法の過去 10 年間の推移を Fig. 2、Fig. 3 に示す。縦軸は各年の各社に配分された利用時間の合計に対する割合であり、調整時間やスタディの時間は含まれていない。

適用分野別では、過去 3 年では分野に大きな変動はなく、半導体、電池、素材と続き、触媒・燃料電池やその他含め広く利用されて

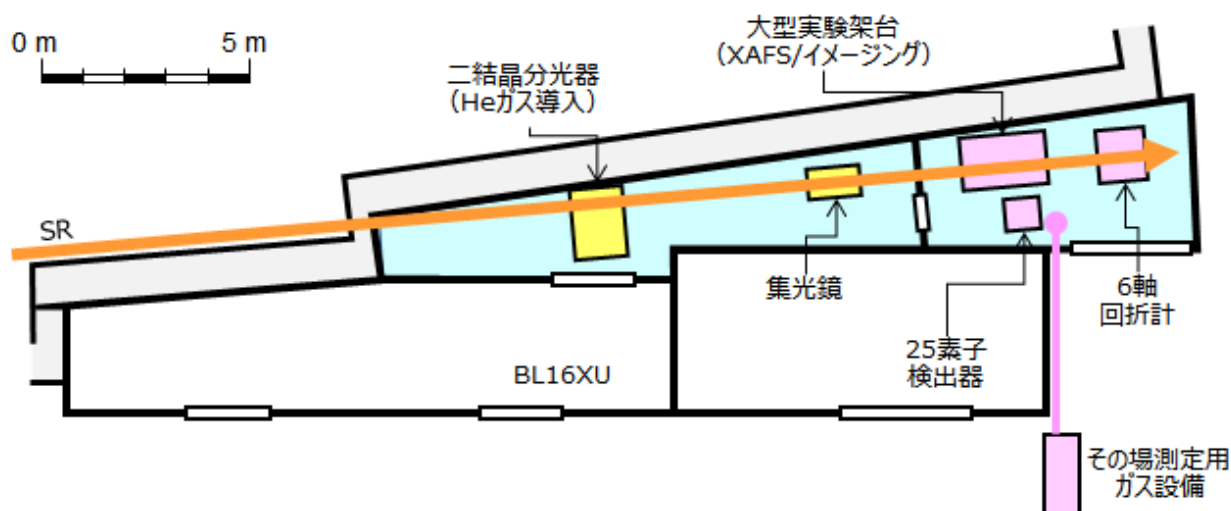


Fig. 1. BL16B2 の機器配置 (2020 年 10 月時点)

いる。

測定手法では、XAFS の利用が通年 70%以上を占めており、XAFS が幅広い分野で活用されていることがわかる。BL16B2 利用の中心であることは変わっていない。分野別と併せて考えると、XAFS が様々な分野の産業利用で大きな役割を果たしているものとする。2019 年度ではイメージングが大きく増加していた。2018 年度にノイズフリーX線イメージングシステムの導入により共同体内の活用が高まったものと考えられる。

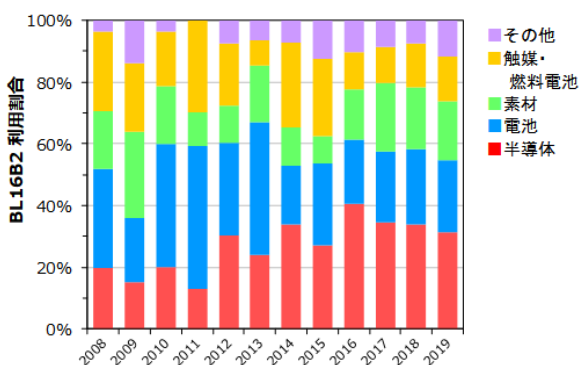


Fig. 2. BL16B2 での利用分野別推移

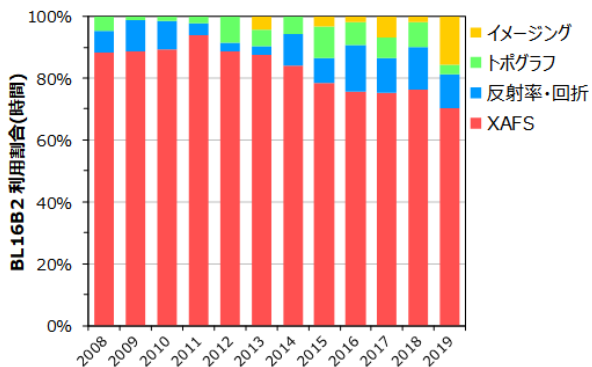


Fig. 3. BL16B2 での測定手法推移

4. 研究・技術検討

第Ⅲ期計画における大型設備の導入は2019A 期までに完了し、2019 年度に導入した設備（フラットパネル検出器）とあわせて、様々な利用実験等に利用されている。それら装置の利用状況について紹介する。また、下記以外に、ノイズフリーX線イメージングシ

ステム、多素子検出器の高度化に向けた改良、調整も進めている。

(1) 2次元 XAFS 測定用ソフトの開発

BL16B2 で多く利用されている XAFS では、透過法 XAFS とエネルギー走査 X線回折を組み合わせてオペランド解析やイメージング用検出器を用いた2次元 XAFS 解析等、他の手法と組み合わせた利用も多く行われており、様々な分野に活用されている。電池材料や触媒材料等では、劣化機構や反応機構などを把握するために、ミクロ的視点だけでなく、マクロ的視点での評価も重要であり、材料での反応性を2次元で捉える技術も要する。把握できる反応分布の範囲は、ビームサイズもしくは検出器サイズに制限され、比較的狭い範囲となる。しかしながら、実際のデバイスは測定可能な範囲よりも大きいため、分析評価するためには2次元 XAFS での多点測定法での大面積の観察が挙げられる。その場合、高精細な2次元情報を得るには長時間の測定となってしまうため、測定点を間引いた疎な情報となる。そこで、広範囲（～10cm）の2次元 XAFS 測定を短時間で測定可能なソフトを独自に開発した（Fig. 4）。指定したエネルギーごとに連続的に試料の2次元走査が可能となり、短時間での試料全面の化学状態のマッピングが可能となった。詳細については後述する。

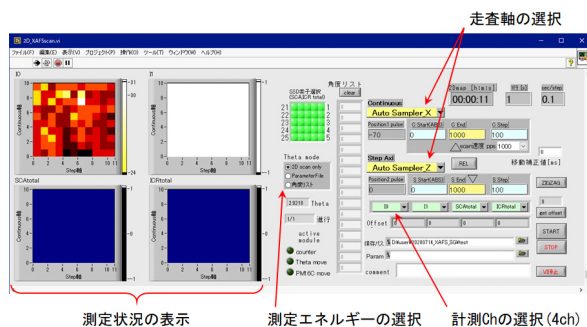


Fig. 4 開発した2次元 XAFS 測定用ソフト

サンビーム共同体 2020 年度 合同部会長
電力グループ・電力中央研究所 栃原 義久

BL16B2 分光結晶カーボン汚染低減用 He 導入システムの検討

1. はじめに

サンビーム共同体第三期研究計画における研究項目の一つとして BL16B2 での「ノイズフリー X 線イメージング」が挙げられている。本研究項目は大きく分けて「高品質な X 線ビームの実現」および「非対称 Bragg 反射を利用したビーム拡大光学系の実現」から構成されており、ここでは「高品質な X 線ビームの実現」の一環として検討した分光結晶カーボン汚染低減用 He 導入システムについて報告する。

輸送部 SG ではこれまで入射 X 線ビームのビーム品質低下の原因解明を進めてきた結果、(1)基幹部・グラファイトフィルターの屈折コントラスト、(2)基幹部と輸送部を分離する Be 窓の屈折コントラスト、(3)分光結晶のカーボン汚染に起因するビーム強度の不均一および(4)輸送部最下流の Be 窓の屈折コントラストが主な要因であることを明らかにした[1, 2]。Fig. 1 に(1)–(4)の設置場所の概略を示す。このうち(1)-(2)および(4)に関しては経時変化が比較的少ないことから、定期的にビーム品質をモニターすることで、ビーム品質の劣化が確認された場合に対応素子の交換等を行った。

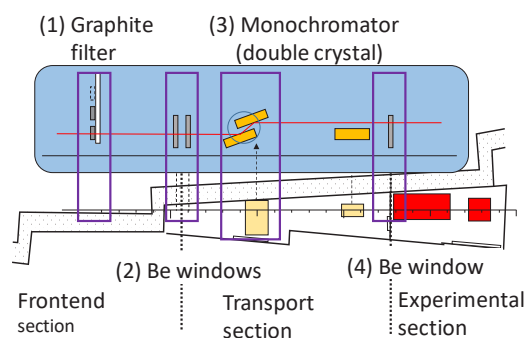


Fig. 1. 各素子の設置場所の概略(平面図)

一方(3)分光結晶のカーボン汚染はこれまでの観察結果から比較的進行が早いことが判明しており、現在は半年に一度分光結晶表面のカーボンの除去をオゾンアッシング法により行っている。しかしながら分光結晶へのカーボンの付着自体はカーボン除去を行った結晶取付け後から生じており、X 線イメージ

ング実験ではビーム利用の時期によりビーム品質が異なるという問題が残されている。

この問題を本質的に解決するためには何らかの方法で分光結晶へのカーボン付着速度を低下させ、カーボン除去サイクル時間を長くする必要がある。しかしカーボン発生量自体を低減させることは BL16B2 ビームラインで用いている標準分光器では困難であり、共同体では他ビームラインで報告がある He のビームラインへの導入によるカーボン付着量の低減を試みることにした。しかしながらビームラインへの He 導入は真空度の悪化を招くため慎重に行う必要があり、今回のシステム作製にあたっては施設側と綿密な打ち合わせを繰り返しながら仕様検討および導入システムの作製を進めた。本報告では He 導入システムの詳細と併せ He 導入に際して実施した各種検討結果について述べる。

2. 平均自由行程の真空度依存性

分光結晶に付着するカーボンの起源は明確ではないが、分光器内の駆動機構や配線・配管から発生する hidrocarbon が主な原因と考えられる。hidrocarbon 自体の抑制は分光器を超高真空対応にする必要があり、結晶分光器に必要な駆動精度を考慮すると共同体ビームラインの分光器では現実的ではない。このため他ビームラインで報告があったように分光器内に He を導入し分光器の真空度を低下させることにより、分光器内の hidrocarbon の分光結晶への到達確率を低下させる方式を試みることにした。hidrocarbon の詳細な構造は不明であるが数 nm ～数十 nm のカーボンクラスターであると思われる、このときの真空中での平均自由行程は式(1)で与えられる。

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi D^2 P} \quad (1)$$

ここでDはカーボンクラスターのサイズ、Pは真空度、k、Tはそれぞれボルツマン定数および絶対温度を示す。Fig. 2にカーボンクラスターサイズDと平均自由行程の関係を示す。カーボンクラスターのサイズを10nm程度とすると分光器内の真空度を 10^{-2} Pa程度にすることによりカーボンクラスターの平均自由行程が数mm程度となることが判る。またカーボンクラスターのサイズが50nmの場合は分光結晶に到達するカーボン量はほぼ無視できることが判る。カーボンクラスターの発生要因の可能性が高い分光結晶駆動機構と分光結晶表面の距離は結晶の反射面、Bragg角などに依存するが、最も利用すると思われる第一結晶の並進軸と分光結晶表面の距離は10cm以上あることから 10^{-2} Pa程度の真空度でも分光結晶表面へのカーボン付着を抑制できる可能性があることが判る。

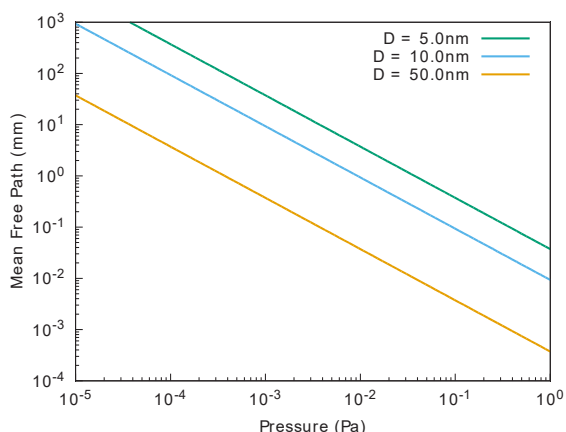


Fig.2. 真空中分子の平均自由行程

3. He 導入システムの仕様検討

ビームラインへ He を導入するとビームラインの真空度が悪化するため導入可能な He のフロー量には上限が存在する。さらにカーボン付着抑制のためには常時 He を導入する必要があり、無人で運用しても問題が生じないシステムにする必要がある。そこで今回の He 導入システムは安全かつ堅牢であることを目標とし下記の方針に基づいて設計した。

- (1) 超高真空で利用されるニードルバルブを用いた He ガス導入方式は流量が不安定になりやすいことから MFC (Mass Flow Controller)を用いて安定的な He フローを実現する。

- (2) 分光器内の真空度はビームラインインターロックの設定値よりも悪くなることが想定されるため、分光器近傍に真空オリフィスを設けビームライン保護の観点から重要である基幹部/輸送部の Be 窓部分および分光器下流の真空度をインターロック作動レベル以下に保持する。
- (3) 何らかの原因で分光器の真空度が悪化した場合、分光器に独自に設置した真空計のインターロック信号を用い He の導入を停止する。
- (4) 輸送部上流に設けた真空オリフィスに白色光が照射される可能性を考慮し、真空オリフィス上流に水冷マスクを設けることにより、万一白色光が真空オリフィスに照射されてもビームラインの安全性を確保する。

Fig. 3 に本方針に基づいて設計した He 導入システムの He ガス導入系の概略図を示す。放射線照射による機器の誤動作を避けることおよびシステムの保守性を向上させるため He ボンベ、MFC およびインターロック制御用 PLC などの主な機器は BL16B2 ビームラインの実験ハッチ下流に設置し、輸送部ハッチ内には駆動部がなく放射線の影響を受けにくい手動バルブなどの部品のみを設置することとした。また分光器にはフルレンジの真空ゲージを2セット設置し、いずれかの真空ゲージが設定した真空度よりも悪化したときに MFC の上流および下流に設置した電磁バルブが閉じ、He の導入を停止させる設計とした。

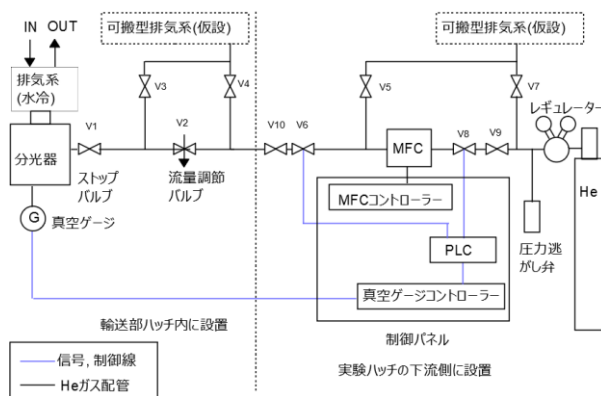


Fig.3. He ガス導入系の概略図

なお He 導入がインターロックにより停止した場合は、安全性を考慮し手動で He 導入を再開することとした。

また分光器上流および下流の真空オリフィスに関しては、分光器下流には細い矩形ダクトを用いたガンマストッパーが既に設置されており真空オリフィスとしても機能することから、今回は分光器上流のみに真空オリフィスを設置することとした。

Fig. 4 に He 導入システム導入後の BL16B2 ビームラインの概略を示す。ここで真空ゲージ VG6-VG-9 はビームラインのインターロック制御用真空ゲージ、VGM は He 導入のインターロック制御用真空ゲージ、VGX は保守作業の際に用いるオフラインの真空ゲージの設置位置を示す。輸送部と基幹部および輸送部と実験ハッチ (図中の黒線にて表示) は Be 窓により真空中に分離されている。また真空オリフィスの設置位置は図中の緑線で示している。

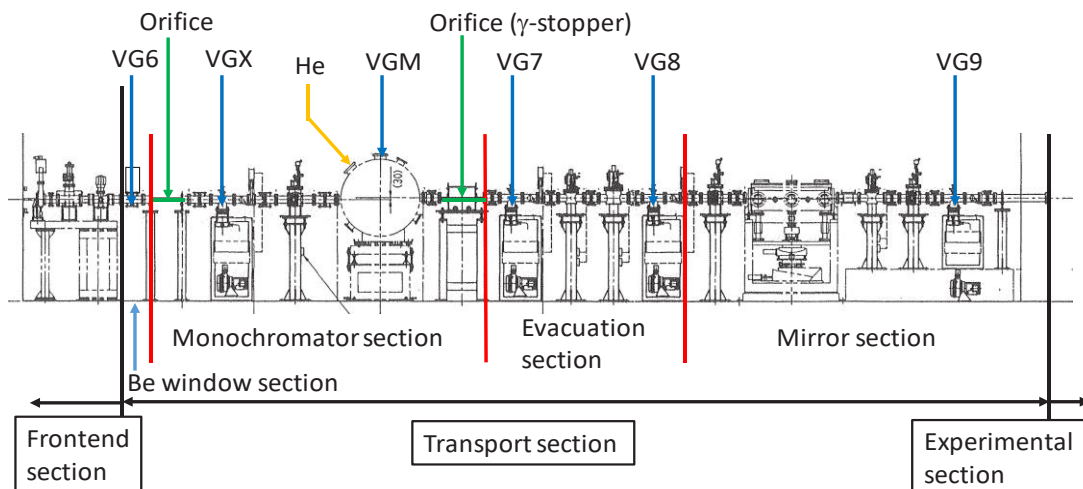


Fig.4. He 導入システムによる改造後の BL16B2 ビームラインの概略

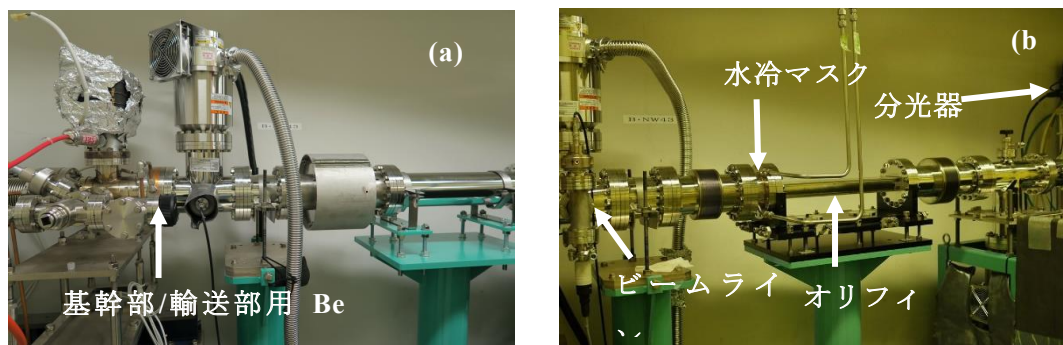


Fig.5 (a), (b). オリフィス設置前後の基幹部/輸送部

分光結晶のカーボン付着量と密接に関係する分光器本体の真空度は分光器に設置した真空ゲージ VGM により測定する。現在は真空ゲージ VGM の真空度は目視にて測定しているが、必要に応じてリアルタイム測定化することも可能である。

Fig. 5. (a), (b)に今回の He 導入システムの導入に併せて設置した水冷マスクおよび真空オリフィスの設置前および設置後のビームラインの写真を示す。今回用いた真空オリフィスは内径 30mm×70mm、長さ 435mm、水冷マスクも内径寸法は真空オリフィスと同じであり長さは 70mm である。また真空オリフィス位置決めはビームラインの罫書き線およびリング収納部壁面のビーム高さを示すマークを用いて行った。

真空オリフィスの設置地点での放射光のビームサイズはビームライン側で決めることはできないが、基幹部/輸送部の Be 窓に付着したカーボン痕のサイズからおおよそ高さ

10mm 弱、幅 55mm 弱であると推定された。今回設置した水冷マスクおよび真空オリフィスの内寸法はビームサイズよりも十分大きく、位置決め誤差を考慮しても真空オリフィスおよび水冷マスクに直接放射光が照射される可能性はほとんどないと考えられる。但し安全性を考慮して水冷マスクの冷却水のフロー状況をビームライン下流の制御パネルにて確認できるように設計した。また He を導入することにより分光器近傍の排気系への負担が増大することが予想されるため、分光器および分光器上流部分には振動が生じにくい水冷式 TMP を採用した。

次に分光器上流の真空オリフィスの効果を推定するため真空オリフィスの形状から差動排気の効果进行計算した。今回導入した矩形状真空オリフィスのコンダクタンスは $C = 309Ka^2b^2/(a+b)L$ で表すことができ、本式を用いてコンダクタンスを計算したところ今回設置した真空オリフィスのコンダクタンスは $C = 3.2 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$ となった。基幹部/輸送部の Be 窓部分には 300L/s の TMP を追加設置しており、今回求めた真空オリフィスのコンダクタンスを考慮して真空度を計算すると Be 窓部分の真空度はオリフィス下流に対して約 1 桁向上すると考えられる [3]。また分光器と真空オリフィス下流部分の真空度を真空ゲージ VGM と VGX (Fig. 4 参照) にて測定したところ、真空オリフィス下流部分では分光器よりも約半桁真空度が向上していることが判明した。これらを考慮することにより基幹部/輸送部の Be 窓部分の真空度は分光器の真空度に対して 1.5 桁程度向上することが期待される。

4. He 導入によるビームライン真空度評価

次に He 導入システムを作製した後、実際に He を導入してビームラインの真空度の変化を測定した。He 導入システムの作製および立ち上げは 2018 年夏季停止期間中に行い、He 導入によるビームライン真空度の評価は 2018B のビームタイムの立ち上げ前に実施した。分光器への He の導入量を 0sccm から 100sccm まで変化させ、ビームラインの真空度および分光器の真空度を真空ゲージ VG6・

VG9 および VGM により測定した。Fig. 6 に He の導入量とビームラインの真空度の関係を示すが、ほぼ計算通りの真空度が得られていることが判る。

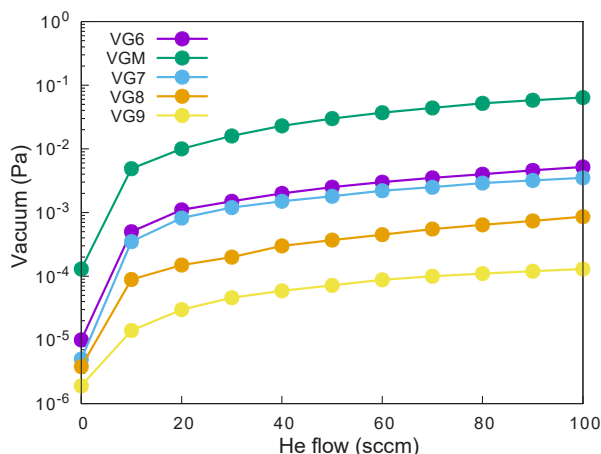


Fig. 6. He 導入量と真空度の関係

5. まとめおよび今後の課題

分光結晶へのカーボン付着量低減のための He 導入システムの作製およびオフラインテストを行い、ほぼ仕様通りの結果が得られたことを確認した。今後は実際にビームタイム中に He 導入を行い、分光結晶へのカーボン付着量の低減を確認する予定である。

謝辞

本研究を進めるに当たって He 導入システムの仕様決定に際して多くの助言・協力を頂いた JASRI 光源・光学系部門 大橋様、山崎様、竹下様、後藤様に感謝致します。またインターロック制御に関して助言頂いた古川様、石澤様に感謝致します。He 導入に関する先行例についてご助言頂いた JASRI 上杉様に感謝いたします。

参考文献

- [1] 川村他: 第 30 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2017).
- [2] 川村他: SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 投稿中.
- [3] 「真空ハンドブック」日本真空技術 (1982).

サンビーム共同体 輸送部 SG 主査
日亜化学工業株式会社 川村 朋晃

サンビームにおける二次元 XAFS 測定の高度化

1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は偏向電磁石を光源とするビームラインであり、アンジュレータを光源とするビームラインと比べて広いエネルギー領域を連続的にカバーするため、X線のエネルギー掃引が必須であるX線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 分析との相性が良い。近年の統計においても、BL16B2の利用時間の8割近くがXAFS実験として計上されている[1]。XAFS実験の測定対象の分野としては、電池材料や触媒材料などが多く、静的な測定だけでなく、*in-situ*測定やデバイス動作状態でのオペランド測定にも適用されているが[2]、これらの反応では空間的な不均質性が内在するため、二次元あるいは三次元の反応分布を捉えるための技術も必要とされている。二次元のXAFS測定を行う方法は大きく分けて2種類で、大きなビームサイズのX線を試料に照射して二次元検出器で測定する方法と、ミラー等で集光した小さいビームサイズのX線に対して試料を二次元走査して多点測定する方法がある。前者について、サンビームにおいてもCMOSカメラを用いた測定が可能であり、電池材料などの評価に用いられている[3]。この場合、反応分布を捉えられる面積はビームサイズもしくは検出器サイズで制限され、mmから数cmオーダーの比較的狭い領域に限られる。一方、実際のデバイスのサイズはそれよりも大きいことが多く、後者の多点測定により大面積の反応分布などを観察する必要がある。その場合、測定点を間引いて空間分解的に荒い情報を得るか、高分解能な情報を得るために長時間をかけて測定するしかなかった。そこで、10 cm角程度の面積の二次元反応分布を短時間で観察する手法について検討を行い、専用ソフトの作成も行ったので、以下に紹介する。

2. 測定時間短縮に向けた検討

短時間で反応分布を観察するために、主に2

つの点について検討した。XAFSスペクトルを得るためには、エネルギー掃引が必要であり最短でも数十秒を要するため、まずは、スペクトルを得ずとも反応分布を計測する手法を検討した。2種類以上の標準試料のXAFSスペクトルを用いて、数点のエネルギーにおける未知試料の吸収強度からそれらの混合比を算出する方法が提案されており[4, 5]、この手法を参考に、数点のエネルギーで試料を走査して吸収強度を測定し、二次元の情報を得られるようにした。次に、試料の走査方法について検討を行った。試料ステージはステップモーターを用いて走査するが、ステップ状に走査して多点測定を行う場合、モーターは加速、等速移動、減速および停止を繰り返して試料ステージを移動させることになるため、1測定点ごとに吸収強度測定以外の移動に要する時間が発生する。測定範囲が大きくなるほどその影響も大きくなるため、二次元走査を行う際に、一方の軸は連続的に走査しながら吸収強度を取得できるようにした。具体的な測定方法については、次項で測定用ソフトと合わせて説明する。

3. 二次元XAFS測定用ソフトの概要

Fig. 1に作成した二次元XAFS測定用ソフトのウィンドウを示す。以下に特徴的なところを中心に紹介する。

① 試料走査条件の設定

連続的に走査する軸とステップ状に走査する軸を任意に選択できる。走査開始点はパルス値で入力し、終了点は開始点からの相対値もしくは絶対値での入力が可能である。連続軸のステップ値は、測定データを取り込みたい間隔を入力し、スキャン速度はパルス速度を選択式とした。これらを入力すると、1行あたりの測定時間と二次元走査に要する時間が計算されて表示される。ジグザグ方式により試料の二次元走査が可能であり、移動時間の短縮も実現しているが、移動方向を一方向に限定したOne-wayスキャンも可能である。な

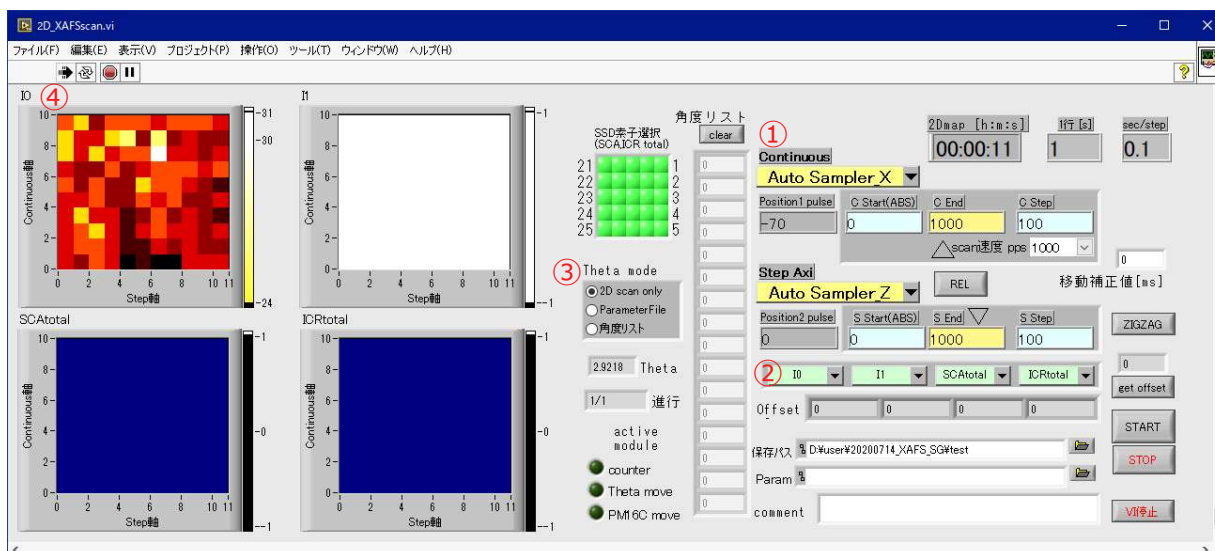


Fig. 1. 二次元 XAFS 測定用ソフト

お、実際の移動は設定したスキャン範囲よりも手前から動き始め、測定開始点ではモーターの速度が等速となるように調整される。また、測定終了点までそのまま等速で移動してから減速して停止し、次のステップに移ることで、設定した走査範囲ではモーターが常に等速で動くようにした。

② 取り込みデータの設定

カウンターから出力されるデータのうち、4ch分を二次元走査時の保存用データとして選択できる。透過法による測定向けに、I0やI1といったイオンチャンバーからの信号を選択できるだけでなく、蛍光収量法による測定にも対応するため、25素子SSDの信号も選択可能である。25素子SSDからの信号は、各素子のSCAおよびICRの信号が選択でき、任意の素子の信号を合算したものも選択できる。なお、カウンターからの出力全64ch分のデータもバイナリファイルとして同時に保存されるため、任意のchの出力の二次元データを得

ることも可能である。

③ 測定エネルギーの設定

測定エネルギー(モノクロメーターの角度)は、3つのモードから指定できる。「2D scan only」を選択すると、モノクロメーターを動かすことなく、スタート時点のエネルギーで二次元走査が開始される。「Parameter File」を選択すると、パラメータファイルを用いて測定エネルギーの指定が可能であり、多数のエネルギーで測定する場合に使用する。数点のエネルギーで測定する場合には、「角度リスト」を選択し、リスト欄に測定したいモノクロメーターの角度を直接入力する。

④ 測定経過の表示

測定データのうち、②で選択した4ch分の結果は、1行毎にリアルタイムで表示される。

4. 出力データ形式

測定データはテキスト形式で出力され、Fig. 2に示すようなものである。ヘッダ部には、測

```

Spring-8 BL16B2
yyyy/mm/dd hh:mm
Comment
Mono      13.651300  13.651300
Raw       6          Column  10
ScanParameter
θ-2θ_X   Start      0          End      10000    Step     1000    Time/Step  1.000000
θ-2θ_Z   Start      0          End      10000    Step     2000
Offset   199.3      247.5     15.3     0.0     0.0     0.0     0.0     434165.0  0.0
SSDselect 1         1         1         1         1         1         1         1         1
I0
624458   624364    624410    624525    624438    624467    624480    624446    624464    624508
624260   624209    624188    624359    624416    624400    624371    624464    624432    624438
I1
1000010  1000009   1000009   400200    25705     25755     25715     25669     25661     25691
1000010  1000009   1000010   556941    25330     25347     25475     25640     25704     25620
    
```

Fig. 2. 出力データの例 (テキスト形式)

定日時や測定条件などが記録され、モノクロメーターの角度の測定開始時および二次元走査後のエンコーダ値も出力され、測定中にエネルギーの変動がなかったか確認することができる。それらの下に、②で選択した4ch分のデータが格納されており、それぞれ二次元的に強度値が並んでいる。

5. 電池材料の測定例

作成した二次元XAFS測定用ソフトを用いて、電池材料の評価を行った結果を紹介する。テスト試料として、リチウムイオン二次電池用の電極（正極）を準備した。ここでは三元系と呼ばれる正極活物質（ $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ ）を用いた例を示す。充放電に伴うLiの挿脱入に対して遷移金属の価数が増加することで電荷補償を担っているとされ、Fig. 3に示すように、例えばNi-K吸収端のXAFSスペクトルを取得すると、充電状態と放電状態においてスペクトル形状が変化する。充電過程においては、正極からLiが抜けて負極へ移動し、Niの価数は大きくなるため、XAFSスペクトルは高エネルギー側へシフトする。充電状態および放電状態のXAFSスペクトルを標準として、これらを線形結合することで、各点の充電状態を評価できる。

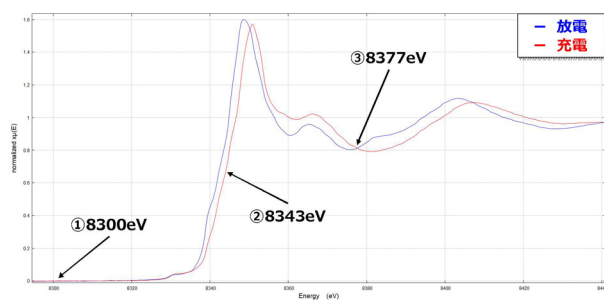


Fig. 3. 充電状態および放電状態におけるNi-K吸収端XAFSスペクトル（透過法）

二次元走査を行うエネルギーとしてFig. 3に示した3点（①～③）を選択した。①は吸収端前のエネルギー、②は充電状態により変化が大きいエネルギー、③は吸収端後の等吸収点となるエネルギーである。①の点においてバックグラウンドを揃え、③の点において規格化し、②の点の強度変化により各点の充電状態をマッピングすることとした。測定試料

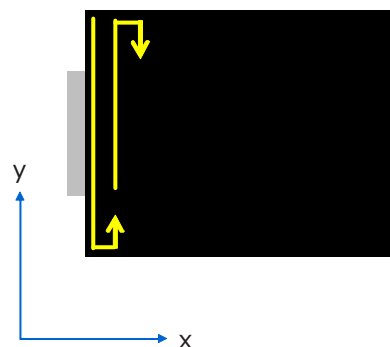


Fig. 4. 測定試料の模式図（y方向を連続スキャン）

Table 1. 測定条件

スリットサイズ	H1.0×W2.0 mm
スキャン範囲(y)	70 mm
スキャン速度	1500pps
ステップ	1000pls (1 mm)
スキャン範囲(x)	90 mm
ステップ	2000pls (2 mm)

の模式図をFig. 4に、測定条件をTable 1にそれぞれ示す。本試料は透過法による測定が可能であるため、試料前後に設置したイオンチャンバーからの信号（I0およびI1）のみを用いて解析を行った。

各エネルギーにおいて得られた入射光強度（I0）および透過光強度（I1）から吸光度を計算し、パブリックドメインの画像処理プログラムであるImageJを使用して二次元データをテキストイメージとして読み込み、バックグラウンド補正および規格化を行い、二次元の反応（充放電）分布イメージを得た。その結果をFig. 5に示す。

Fig. 5からわかるように、本法により電極全体の二次元の充放電分布を可視化することができた。本試料では充放電サイクルにおいて電極の外周部の利用率が高くなり、中央部に比べ劣化の進行が速くこのような分布が広がると考えられる。なお、今回の試料および測定条件では、1エネルギーあたりの測定時間は約30分であり、トータル約1.5時間で電極全体のイメージング測定が可能であった。

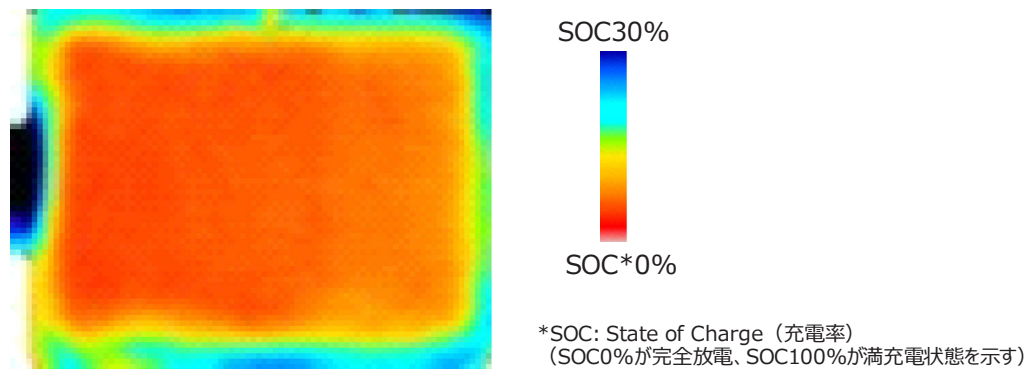


Fig. 5. 電極試料のイメージング測定結果

同じ解像度で同じ範囲を多点 XAFS 測定により面内分布を求める場合、1 点あたり 30 秒で測定しても 24 時間以上かかる計算となるため、本法の優位性を示すことができたと考えられる。

4. まとめと今後の展望

大面積の二次元反応分布などを短時間で測定するための方法を検討し、専用ソフトを作成した。電池材料において電極全面の二次元反応分布の可視化に成功し、本法およびソフトも含めその有効性を確認できた。CMOS カメラを用いたミクロな分布の可視化に加え、マクロな評価も可能となった。今後は電池材料や触媒材料などの評価に適用し、各種デバイスの性能や特性向上につなげていく。

参考文献

- [1] 山口浩司: サンビーム年報・成果集 9, 11 (2019).
- [2] 松田千明: サンビーム年報・成果集 9, 140 (2019).
- [3] 高尾直樹: サンビーム年報・成果集 5, 11 (2015).
- [4] M. Tabuchi: Radiation Physics and Chemistry 175, 108257 (2020).
- [5] 山口聡: 第 6 回 SPring-8 産業利用報告会 / 第 9 回サンビーム研究報告会 S02 (2009).

サンビーム共同体 XAFS 装置 SG 主査
株式会社東芝 沖 充浩

Part 2 サンビーム成果集

～2020 年度上期



2015A5010, 2015B5010, 2016A5010

BL16XU

予備酸化処理による高温酸化物の成長抑制と
遮熱コーティングの長寿命化
**Suppression of Thermally Grown Oxide by Pre-oxidation Treatment and
Durability Improvement of Thermal Barrier Coatings**

根上 将大, 日比野 真也, 川野 明人, 野村 嘉道, 田中 良造, 井頭 賢一郎
Negami Masahiro, Hibino Shinya, Kawano Akihito, Nomura Yoshimichi, Tanaka Ryoza,
Igashira Kenichiroh

川崎重工業株式会社,
Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

・ ABSTRACT

Thermally grown oxide (TGO) formed on bond coat surface of thermal barrier coatings (TBC) is considered as one of the serious causes of TBC spalling. In this study, we focused on thermal pre-oxidation treatment of the bond coat as a means for forming an α - Al_2O_3 layer for suppressing the growth rate of TGO. Firstly, we investigated high temperature oxidation behaviors of the bond coat surface with the α - Al_2O_3 layer by means of in-situ synchrotron X-ray diffraction (XRD) analysis. We also performed durability evaluation tests of TBC with the monolithic α - Al_2O_3 layer formed by pre-oxidation of the bond coat. Isothermal oxidation tests confirmed that the growth of TGO in the pre-oxidated TBC was much slower than that in the non pre-oxidated TBC.

キーワード：ガスタービン，遮熱コーティング，熱成長酸化物，予備酸化，放射光

Key Words: Gas Turbine, Thermal Barrier Coatings, Thermally Grown Oxide, Pre-oxidation, Synchrotron Radiation

1. はじめに

産業用ガスタービン分野においては、近年より一層の効率向上が求められており、タービン入り口ガス温度（Turbine Inlet Temperature, TIT）の高温化が進められている。また、高温の燃焼ガスから保護するため、タービンの動静翼には遮熱コーティング（Thermal Barrier Coatings, TBC）が施工されている。しかしながら、TBCはしばしば運用中に損傷を生じることから、健全性及び耐久性の向上（長寿命化）が求められている。

TBCの損傷形態には様々なものがあるが、トップコートの剥離が特に問題となる。トップコートの剥離要因の1つとして、ボンドコートの高温度酸化によってトップコートとの界面に形成される熱成長酸化物（Thermally Grown Oxide, TGO）の影響が一般に認知され

ている[1,2]。したがって、TGOの成長を抑制することができれば、TBCの長寿命化につながると考えられる。

TGOの成長抑制方法としてこれまでにいくつかの手法が提案されているが、その一つにボンドコート表面に緻密な酸化物皮膜を形成する手法がある[3]。これは、酸化物皮膜がボンドコート表面の酸化を防ぐと同時に、ボンドコート中のAlの外方拡散障壁として作用し、さらなる酸化物の成長を抑制することでTGOの成長速度を低減するとされている。特に、 α - Al_2O_3 皮膜をボンドコートの予備酸化処理により形成する手法は、他の手法に比べ簡便に酸化物皮膜を形成することができ、かつTGOの成長抑制に大きな効果をもたらすことが示されている[4-9]。一方で、予備酸化処理によって形成される酸化物皮膜とガス

タービンの運用中に形成される TGO の保護機能の違いやそのメカニズムについては、十分に解明されているとは言いがたい。特に発生初期の TGO の成長挙動の評価は、従来法では限界があった。しかし近年になって、シンクロトロン放射光を用いることで金属表面のごく初期の高温酸化生成物を逐次検出、分析できることが報告されている[10]。SPring-8 のような第三世代の大型放射光施設で発生させた X 線は、汎用的な X 線回折装置の管球の 10^{10} 倍もの輝度を持ち、極めて短時間での分析が可能である。つまり、発生初期の高温酸化生成物の経時変化をもとらえることができる。また、高輝度であることから酸化生成物の検出感度も非常に高い。したがって、前述のボンドコート酸化挙動の分析にも有効と考えられる。

本研究では TBC の長寿命化の手法として、上記のボンドコートの予備酸化処理に着目した。予備酸化の有無による大気環境での TGO 成長挙動の違いについて、シンクロトロン放射光を光源とした X 線回折実験 (X-Ray Diffraction, XRD) によって解明することを試みた。

また、予備酸化処理によりボンドコート表面に α - Al_2O_3 を形成した TBC サンプルを作製し、静的酸化試験を行うことで、予備酸化の有無が長期的な TGO の成長速度に与える影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 予備酸化処理した NiCoCrAlY 表面の酸化挙動評価

Ni 基合金 (CMSX-4、標準的組成を Table 1 に示す) を基材として用いた。この基材にボンドコートとして NiCoCrAlY (Ni-23Co-17Cr-13Al-0.45Y) 合金粉末を高速フレイム溶射 (High Velocity Oxi-Fuel, HVOF) により約 $100 \mu\text{m}$ 施工した。この溶射皮膜を鏡面となるまで研磨したものを酸化挙動分析用のサンプルとして用いた (サンプルサイズ: $15 \times 10 \times 1.5 \text{ mm}$)。

Sample A は、予備酸化処理せず上記のまま酸化挙動分析に供した。Sample B に対しては、前報[12]で調査した条件で予備酸化処理を行

った。すなわち、真空雰囲気条件 ($\text{PO}_2 = \text{約 } 10^{-14} \text{ Pa}$) 下で 1080°C 、4 hour 熱処理し NiCoCrAlY 表面に酸化膜を形成させた。なおこの熱処理温度、時間は一般的な時効処理の条件[11]である。

大気中でのボンドコート表面の酸化物の生成、成長挙動は、その場 X 線回折 (in-situ XRD) 測定で評価した。測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU にて実施した。Fig. 1 に in-situ XRD 実験のセットアップを示す。サンプルは高温ステージ (Anton Paar 社 DHS1100) 上に設置した。サンプルホルダには乾燥空気を通気して雰囲気を管理した。サンプルは昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1100°C まで加熱後 1 hour 保持し、この間連続して XRD 測定を行うことでボンドコート表面に形成する酸化物を逐次分析した。XRD 測定には、 10 keV の X 線を用いた。また、サンプル最表面の情報を敏感に検出するため、微小 X 線入射角での測定を行った。すなわち、X 線の入射角は 0.5° 、 2θ 角は 1° に固定し、 $2\theta_H$ 軸をスキャンして in plane 方向の回折を測定した。XRD 測定は $5 \sim 7.5 \text{ min}$ の時間間隔で行った。

2.2 予備酸化処理の TBC への適用と TGO 成長速度評価

Ni 基合金 (MarM247、標準的組成を Table 1 に示す) の基材 ($75 \times 25 \times 5 \text{ mm}$) の表面に NiCoCrAlY を減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) で施工したのち、2.1 節のサンプルと同じ真空雰囲気下の条件で 1080°C 、4 hour の予備酸化処理を行い、さらに 8 wt.% イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 粉末を大気プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying, APS) で施工して TBC サンプルを作製した。このサンプルに対し、大気炉中での静的酸化試験を実施した。本試験は、より実機に近い温度環境での長時間試験を目的とするため、試験温度を 2.1 節の実験より低い 1050°C に設定した。 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1050°C まで昇温、200 hour 保持したのち炉冷するサイクルを繰り返し、累計保持時間が 3000 hour に達するまで試験を行った。途中で数度サンプルを取り出して端部を幅約 5 mm ずつ切断し、切断片から断面観察用サンプルを作製し、断面を SEM 観察し

た。この断面 SEM 像から TGO 厚さを計測し酸化速度を評価した。TGO の厚さは、SEM 像から TGO 部の面積を画像解析にて算出し、SEM 像の横方向長さで除した値と定義し、400 倍の SEM 像 10 枚に対して計算して平均した値を用いた。

Table 1. Chemical composition of Ni-base superalloys used for substrates of TBC specimens.

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	B	Zr	Hf	Re
CMSX-4	-	6.5	Bal.	9	0.6	6	6.5	1	5.6	-	-	0.1	3
Mar M247	0.16	8.2	Bal.	10	0.6	10	3	1	5.5	0.02	0.05	1.5	-

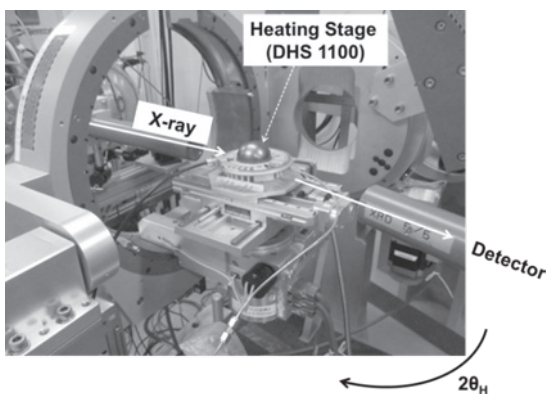


Fig. 1. Configuration of in-situ XRD test equipment (SPring-8 BL16XU).

3. 結果と考察

3.1 予備酸化処理した NiCoCrAlY 表面の酸化挙動評価

Fig. 2 に、予備酸化処理後のサンプルの断面 SEM 画像を示す。サンプル表面に約 $0.2 \mu\text{m}$ の厚さの酸化皮膜が形成されていることがわかる。また、Fig. 3 に、この酸化皮膜の微小角 X 線回折測定結果を示す。サンプル表面に形成された酸化皮膜が α - Al_2O_3 単相であることがわかる。つまり、予備酸化処理により α - Al_2O_3 膜がボンドコート表面に形成されたことが確認できた。

Fig. 4 (a) は、予備酸化処理を適用していないサンプル (Sample A) の 1100°C までの昇温、および 1100°C 保持中の NiCoCrAlY 表面の酸化挙動を in-situ XRD で測定した結果である。

昇温中サンプル温度が 1000°C に達するまでの間は酸化物の発生は確認されなかった。

1000°C を超えた時点から、 β -NiAl ピークが消失し、またほぼ同時期に酸化物のピークが出現した。出現した酸化物は回折ピーク位置から θ - Al_2O_3 であると考えられる。 1100°C 保持中にはさらに α - Al_2O_3 ピークが出現したが、保持終了時まで θ - Al_2O_3 のピークが消失することはなかった。なお、 θ - Al_2O_3 は多数の弱い回折ピークを生じるため、これら 2 種以外の酸化物の有無については判別できなかった。Fig. 4 (b) は、予備酸化処理を適用したサンプル (Sample B) で同じ in-situ XRD 測定を行った結果である。 1100°C 保持開始直後から徐々に α - Al_2O_3 ピークの強度が増加しており、酸化皮膜の成長によるものと考えられる。一方で、Sample A で見られた θ - Al_2O_3 の形成はいずれの時点でも確認されなかった。

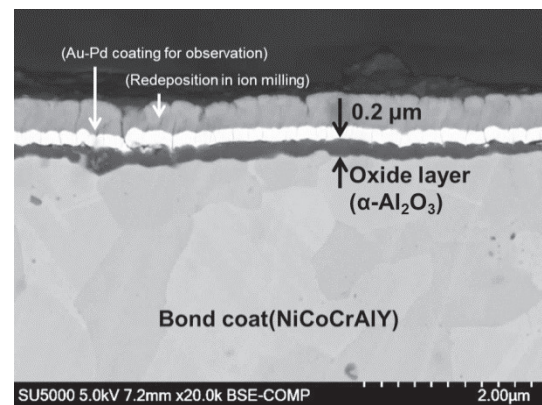


Fig. 2. Cross-section SEM image of NiCoCrAlY surface after pre-oxidation at 1080°C for 4 hours in vacuum (before in-situ XRD oxidation measurements).

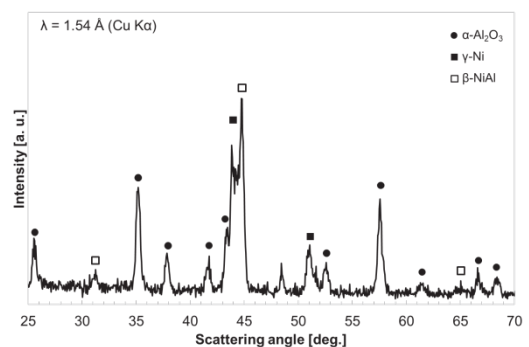


Fig. 3. XRD pattern of NiCoCrAlY surface after pre-oxidation at 1080°C for 4 hours in vacuum (before in-situ XRD oxidation measurements).

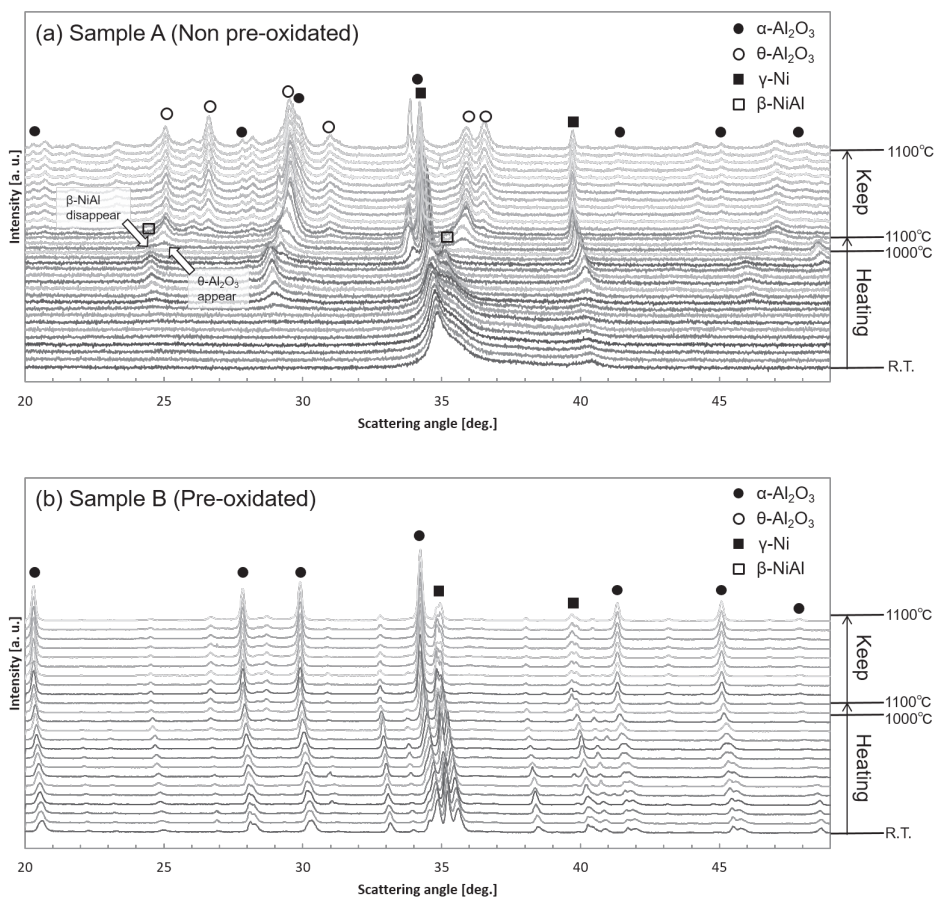


Fig. 4. Results of in-situ XRD analysis of oxide formation behavior when NiCoCrAlY thermal-sprayed coat was heated in ambient air environment, (a) Sample A (Non pre-oxidated), (b) Sample B (Pre-oxidated).

Fig. 5 に、in-situ XRD 試験後の各サンプル表面酸化物の断面 SEM 像を示す。Fig. 5 (a) に示す予備酸化処理を適用していないサンプル (Sample A) では、表面酸化皮膜が 1 μm 以上に成長しており、かつ酸化物中に多数の気孔がみられる。これは θ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相変態での体積収縮により生じたと考えられる (θ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移は約 12% の体積収縮を伴う [13])。一方 Fig. 5 (b) に示す予備酸化適用サンプル (Sample B) では、表面酸化皮膜の厚さは 0.4 μm 程度に抑えられており、かつ酸化皮膜中には気孔等は見られず、予備酸化で形成された酸化皮膜と同様の緻密な皮膜が維持されていた。

α - Al_2O_3 は皮膜成長速度が小さく、高温酸化において良好な保護性を持つ酸化皮膜であるとされるが、一方で準安定相である θ - Al_2O_3 の皮膜成長速度は、 α - Al_2O_3 に比べ 2 桁以上速いとされている [14]。予備酸化処理

を適用することにより、酸化初期における θ - Al_2O_3 の形成を抑制できており、TGO の成長速度の低減が期待できる。また、Fig.5 (a) に示す通り、大気中酸化で生じた Sample A の酸化皮膜は比較的ポーラスである一方、Fig. 5 (b) に示す予備酸化処理を適用した Sample B の酸化皮膜は緻密であり、保護皮膜としてより有用であろうと考えられる。

なお、予備酸化処理を適用したサンプルに θ - Al_2O_3 等の準安定アルミナが形成しなかった理由であるが、過去の研究において、 α - Al_2O_3 種結晶が存在する場合、 θ - Al_2O_3 等の準安定 Al_2O_3 の α 化転移を促進することが示されている [15]。よって、予備酸化処理によって形成された α - Al_2O_3 が種結晶として作用することで、 α 化転位が即座に進行し、結果的に準安定アルミナがほとんど形成しなかったと考えられる。

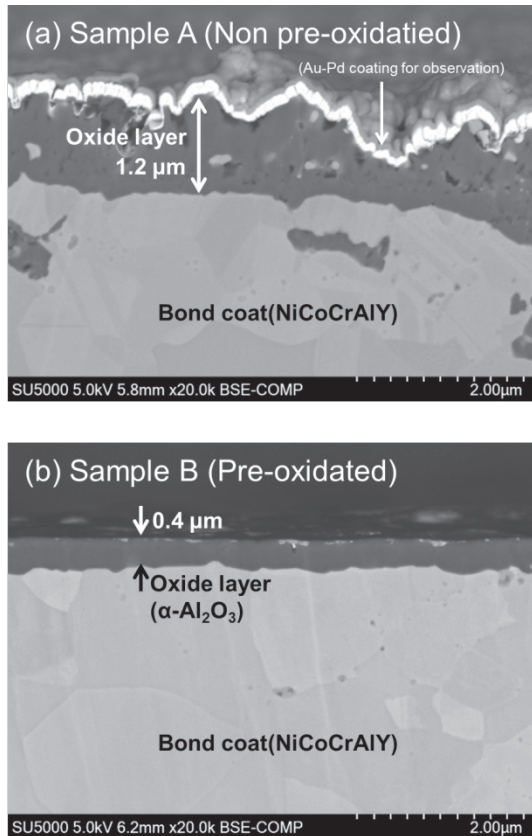


Fig. 5. Cross-section SEM images of NiCoCrAlY surface after in-situ XRD oxidation measurements, (a) Sample A (Non pre-oxidated), (b) Sample B (Pre-oxidated).

3.2 予備酸化処理の TBC への適用と TGO 成長速度評価

次に、TBC としての長時間酸化環境における TGO 成長抑制効果を検証するため、予備酸化処理を適用した TBC のサンプルを作製し、静的酸化試験を行った。1050°C の大気中炉での静的酸化試験による TGO の成長速度を評価した結果を Fig. 6 に示す。なお、予備酸化処理無しのサンプルは、ボンドコートの熱履歴をそろえるためトップコートの溶射後、 α - Al_2O_3 が連続皮膜として形成しなかった低酸素分圧雰囲気 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ Pa) [12] で熱処理したものである。また、Fig. 7、Fig. 8 は、それぞれ 200 hour、3000 hour の静的酸化試験後の TBC サンプルの断面の SEM 像である。ボンドコートの予備酸化処理を行ったサンプルは、予備酸化無しのサンプルに比べ、著しく TGO 成長が抑制されることが確認された。また、Fig. 6 (b) に示す通り、予備酸化処理を行ったサンプルの TGO の成長は放物線則に沿

った形となり、次式における速度定数 k は、約 $0.45 \mu\text{m}/\text{hour}$ であった。放物線則に沿った TGO の成長挙動は、TGO 成長がスケール中の O もしくは Al の拡散律速になっていることを示すと考えられる。

$$x = (kt)^{1/2}.$$

(x : TGO thickness [μm], t : Exposure time [hour])

一方、予備酸化無しのサンプルについては、おおむね 1000 hour 以降の TGO 成長速度は予備酸化したサンプルとほぼ同じであったが、酸化初期に大きな TGO 成長速度を示している。これは、3.1 節で示したように準安定 Al_2O_3 (θ - Al_2O_3 等) の形成によるものと考えられる。つまり、準安定 Al_2O_3 が形成している間は大きな成長速度を示している一方、準安定 Al_2O_3 から α - Al_2O_3 へ変態が完了した段階で TGO の成長速度が低下したと考えられる。実際に、1400 hour 時点での予備酸化処理無しのサンプルの TGO 部は、Fig. 9 の XRD 測定の結果に示す通り、 α - Al_2O_3 単相となっていることが確認された。また、Brumm らは Al_2O_3 スケール形成合金の酸化試験において、1100°C 以下では $\theta \rightarrow \alpha$ の相変態によって酸化速度定数が試験途中に大きく低下することを示しており [16]、合金組成は異なるものの本実験で確認された成長速度の変化も同様の現象と考えられる。ただし、予備酸化無しのサンプルにおいて、準安定 Al_2O_3 がどの時点まで残留していたのかについては詳細には確認できておらず、これを調べることは今後の課題である。

以上をまとめると、初期の酸化過程で、予備酸化で生じた α - Al_2O_3 膜が θ - Al_2O_3 等の準安定 Al_2O_3 スケールの成長を抑制することが、予備酸化処理による TGO 抑制効果として大きな役割を果たしていると考えられる。

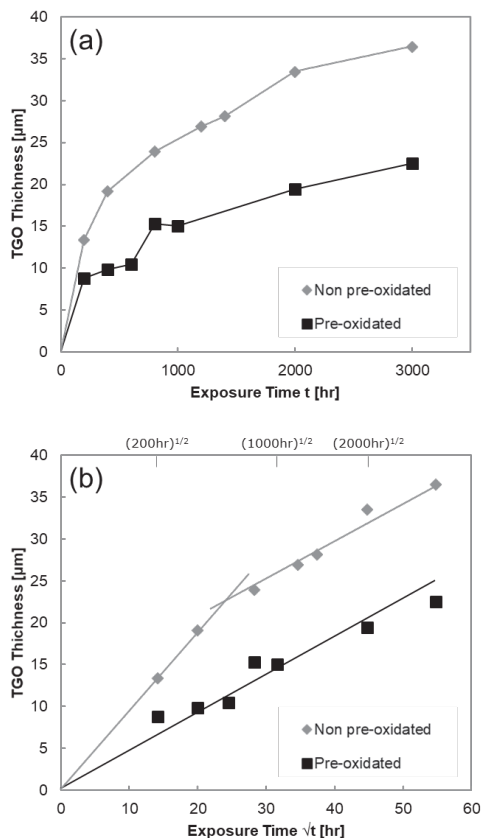


Fig. 6. (a) Thickness of TGO of various samples during isothermal oxidation test at 1050°C, (b) Thickness of TGO vs. exposure time $t^{1/2}$.

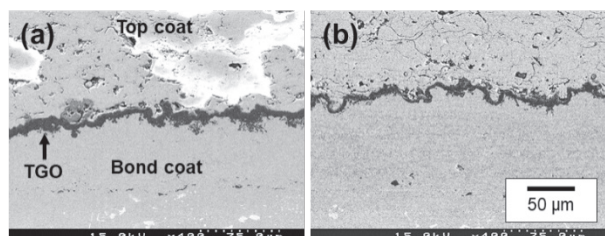


Fig. 7. SEM images of top coat/bond coat boundary of the TBC samples after isothermal oxidation at 1050°C for 200 hours, (a) non pre-oxidated sample, (b) pre-oxidated sample.

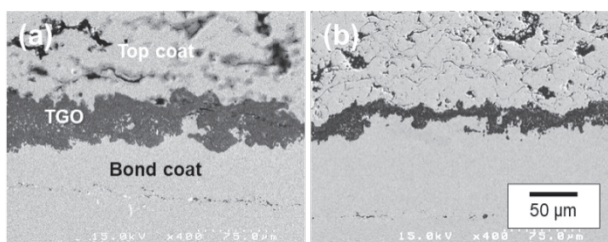


Fig. 8. SEM images of top coat/bond coat boundary of the TBC samples after isothermal oxidation at 1050°C for 3000 hours, (a) non pre-oxidated sample, (b) pre-oxidated sample.

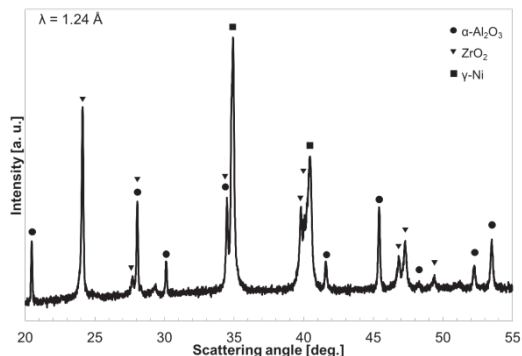


Fig. 9. XRD pattern of non pre-oxidated TBC sample between bond coat and top coat after isothermal oxidation at 1050°C for 1400 hours.

4. まとめ

TBC の TGO 成長抑制方法として、ボンドコートの前酸化処理に着目し、前酸化処理後の NiCoCrAlY ボンドコートの酸化挙動の分析を行った。その結果、以下のことが判明した。

- NiCoCrAlY 表面の酸化挙動を放射光を用いた in-situ XRD 測定で評価した。その結果、NiCoCrAlY 表面に予め $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前酸化皮膜を形成しておくことで、大気中での酸化初期過程において $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の準安定 Al_2O_3 の発生を抑制することができ、かつ初期の酸化生成物の成長を抑制できることがわかった。
- 大気炉中での 3000 hour にわたる静的酸化試験により、前酸化処理でボンドコート表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜を初期に形成させた TBC は、前酸化処理していない TBC に比べ TGO の成長速度が有意に低下していることがわかった。

以上の結果より、適切な条件でのボンドコートの前酸化処理は、TBC の耐久性向上に有効であると考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「戦略的省エネルギー技術革新プログラム／実用化開発／高速負荷応答性を備えた高効率中小型ガスタービンの開発」によって行われたことを付記して謝意を表します。

また、本研究の放射光実験については、大型放射光施設 (SPring-8) の BL16XU を用いて、公益財団法人高輝度光科学研究センター共同利用研究で実施されたものであり (課題番号 : 2016A5010、2015B5010、2015A5010)、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] DeMasi-Marchin, T. J., Sheffler, D. K., Bose, J., Mechanisms of Degradation and Failure in a Plasma-Deposited Thermal Barrier Coating, *J. of Gas Turbines and Power*, Vol. **112**, (1990), pp. 521-526.
- [2] Freborg, M. A., Freguson, B. L., Brindley, W. J., Petrus, G. J., Modeling Oxidation Induced Stresses in Thermal Barrier Coatings, *Mater. Sci. A*, Vol. **245**, (1998), pp. 192-190.
- [3] Schmitt-Thomas, Kh. G., Dietl, U., Thermal Barrier Coatings with Improved Oxidation Resistance, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **68/69**, (1994), pp. 113-115.
- [4] Sun, J. H., Chang, E., Wu, B. C., Tsai, C. H., The Properties and Performance of (ZrO₂-8wt.%Y₂O₃) (Chemically Vapour-deposited Al₂O₃) (Ni-22wt.%Cr-10wt.%Al-1wt.%Y) Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **58**, (1993), pp.93-99.
- [5] 高橋智, 吉葉正行, 原田良夫, プラズマ溶射コーティングシステムの高温酸化特性に及ぼすコーティングプロセスの影響, *日本金属学会誌*, Vol. **68**, No. 7, (2004), pp. 438-446.
- [6] Matsumoto, M., Hayakawa, K., Kitaoka, S., Matsubara, H., Takayama, H., Kagiya, Y., Sugita, Y., The Effect of Preoxidation Atmosphere on Oxidation Behavior and Thermal Cycle Life of Thermal Barrier Coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. **441**, (2006), pp.119-125.
- [7] Nijdam, T. J., Sloof, W. G., Combined Pre-annealing and Pre-Oxidation Treatment for the Processing of Thermal Barrier Coatings on NiCoCrAlY Bond Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **201**, (2006), pp. 3894-3900.
- [8] Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Lima, R. S., Patnaik, P. C., Pre-oxidation and TGO Growth Behavior of an Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **202**, (2008), pp. 3787-3796.
- [9] Tolpygo, V. K., Clarke, D. R., The Effect of Oxidation Pre-Treatment on the Cyclic Life of EB-PVD Thermal Barrier Coating with Platinum-Aluminide Bond Coats, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **200**, (2005), pp.1276-1281.
- [10] Yoneda, S., Hayashi, S., Ukai, S., Takeyama, M., In-situ X-ray diffraction analysis of Fe-Cr-Al alloys during initial oxidation using synchrotron radiation, *JSPS Report of the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys (Proceedings of 123-HiMAT-2015)*, (2016), pp. 375-378.
- [11] Harris, K., Erickson, G. L., Schwer, R. E., "Directionally Solidified and Single-Crystal Superalloys" *Metals Handbook Tenth Edition*, Volume **1**, AMS International, Materials Park, OH, (1990), pp.995-1006.
- [12] Negami, M., Hibino, S., Kawano, A., Nomura, Y., Tanaka, R., Igashira, K., Development of Highly Durable Thermal Barrier Coating by Suppression of Thermally Grown Oxide, *J. of Gas Turbines and Power*, Vol. **140**, (2018), pp. 082101-1-082101-8.
- [13] 佐藤太一, 水酸化アルミニウムとアルミナについて, *鉱物学雑誌*, Vol. **19**, No. 1, (1989), pp. 21-41.
- [14] 林重成, 高温酸化アルミナスケールの相変態に及ぼす種々の要因, *日本金属学会誌*, Vol. **77**, No.6, (2013), pp. 200-209.
- [15] 藤原進治, 田村泰章, 真木一, 東紀史, 竹内美明, 高純度アルミナの新規開発, *住友化学技術誌*, 2007-II, (2007), pp. 24-32.
- [16] Brumm, W. M., Grabke, H. J., The Oxidation Behavior of NiAl-I. Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr

Alloys, Corrosion Science, Vol. **33**, (1992)
pp. 1677-1690.

根上他、日本ガスタービン学会誌、48(5),
321(2020)より
公益社団法人 日本ガスタービン学会の許諾
を得て転載

2017B5020

BL16XU

HAXPES を用いたアルミニウムと樹脂の界面結合状態の測定手法の開発 Investigation of HAXPES Measurement Method for Interfacial Bonding State Between Aluminum and Resin

北原 周, 横溝 臣智
Amane Kitahara, Mitsutoshi Yokomizo

^a株式会社コベルコ科研
^aKobelco Research Institute, Inc.

HAXPES は表面から埋もれた界面に存在する金属と樹脂の結合状態を評価する分析手法として期待されるが、絶縁性の高い金属酸化皮膜と樹脂の界面を測定する際、チャージアップに起因する光電子スペクトルのピークシフトが問題となる。本研究では、Si ウエハ上の Al 蒸着膜に樹脂薄膜を成膜し、入射 X 線の照射条件が測定に与える影響について調査した。X 線強度を減衰することで、Al 1s の酸化成分のチャージアップが軽減できた。一方で、試料作成や測定時期などの条件の違いによって、再現性のある結果が得られなかった。埋もれた界面に存在する金属と樹脂の結合状態を HAXPES 分析する際、実験条件の追加検討が必要であることが分かった。

キーワード： HAXPES、金属樹脂接合界面、チャージアップ

背景と研究目的：

アルミニウム(Al)は身近な金属の 1 つで用途も多岐にわたる。鉄鋼の代替材料として、Al は軽量化可能な輸送機用材料への活用が進んでいる[1, 2]。異種材料を活用するマルチマテリアル化において接合技術が重要になっており、接合に用いる接着剤にも注目が集まっている[2, 3]。接着剤による接合の安全性や耐久性を評価するためには、接着接合界面における化学状態の理解が重要になる。本研究では金属と接着剤の接合界面を分析するため、硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) に着目し、界面の結合状態の非破壊分析を試みた。絶縁性の樹脂や金属酸化物、さらにはその界面を HAXPES 測定する場合、チャージアップによる光電子スペクトルのピークシフトが状態分析の課題になる。HAXPES 測定時におけるチャージアップを低減し、再現よく埋もれた Al 酸化皮膜界面の状態分析ができる実験条件の探索を行った。

実験：

膜厚 200 nm の熱酸化膜付き Si ウエハ上に約 30 nm の純 Al を蒸着して、Al 基板とした。樹脂は、ナガセケムテックス社製の熱硬化エポキシ系接着剤 (XD911) を用いた。基板の金属 Al と樹脂との界面が同時に HAXPES 測定できるように、樹脂をアセトン溶液に希釈して Al 基板上にスピコーティングした後に、熱硬化させた。スピコーティングする際の回転速度と溶液の濃度を変化させて、4 種類の膜厚の薄膜試料を準備した。X 線反射率測定の結果より、各試料の樹脂膜厚はそれぞれ 2.5 nm、4.5 nm、6.9 nm、8.1 nm であった。Al 基板の膜厚は 30 nm ±1.5 nm で均一であったが、RMS ラフネスが大きく 2 nm 程度であった。X 線反射率における薄膜の解析において、基板のラフネスが大きい場合、膜密度の解析精度が低下する。そのため、すべての試料において定性的によく一致した樹脂膜密度はバルクの約 6 割であったため、この値で膜密度を固定し、樹脂膜厚を算出した。樹脂膜はラフネスの大きい Al 基板上に不均一な形態で存在し、アイランド状に点在している可能性がある。試料は約 3 mm×20 mm の大きさに切り出し、HAXPES 測定用の試料ホルダーにカーボンテープで貼りつけて固定した。

測定には、BL16XU に設置された光電子アナライザー Scientia Omicron R4000 搭載の HAXPES 装置を用いた[4]。励起エネルギーは 7.947 keV、パスエネルギーは 200 eV とした。入射 X 線は、試料照射位置で縦横ともに 0.1 mm 以下になるようにミラーを用いて集光した。X 線を Al の臨界角未満で Al 基板表面すれすれに照射して相対的に樹脂や界面の信号を強くした角度 (表面条件)、さらに、表面の条件から X 線の入射角度を 0.2 度上げて、相対的に基板の強度を強くした角度 (深部条件) の 2 つの角度水準で HAXPES 測定した。また、チャージアップによる影響を調べるため、X 線の入射強度 100%に加えて、アテネータにより約 25%、約 7%に減衰させた条件、入射強度 100%

で電子銃と Ar イオン銃による帯電中和を行った条件で Al 1s, O 1s, C 1s スペクトルを測定した。強度 100%、帯電中和、強度 25%、強度 7%の順番で、それぞれで表面条件後に深部条件を測定した。各条件において、3つのスペクトルの測定時間は約 20 分で統一した。

結果および考察：

図 1 に、強度 100%で測定した表面条件と深部条件の HAXPES スペクトルを示す。Al 1s は金属由来のピークを結合エネルギー(BE) 1560 eV に較正した。O 1s と C 1s の BE は C 1s の主ピークを BE 284.8 eV として較正した。図 1 の強度は各測定領域における最低強度を減算後に、各スペクトルの最強強度で規格化して示した。Al 1s において、図 1(a)の表面条件は、図 1(d)の深部条件に比べ、1563 eV 付近の酸化物のピークが強く観察された。表面条件では、X 線を全反射条件で入射させることで X 線の侵入深さが浅くなり、Al 基板と樹脂界面に存在する薄い酸化物層を相対的に多く検出されたと考えられる。また、図 1(a)と(d)では、樹脂膜厚増加にともない酸化物の相対ピーク強度は減少した。界面の Al 酸化物層の厚さは樹脂膜厚にほとんど依存しないと考えられるため、X 線の斜入射効果や試料由来のラフネスなどが影響したと推測される。図 1(a)、(b)、(c)の樹脂なしの試料は、他試料に比べて強度が弱く、ノイズ成分が大きくなっていった。表面すれすれに X 線を入射する表面条件は、X 線の入射角度や試料の並進位置の調整値がわずかに変化することで、強度が大きく変化する。スペクトル測定する際に、角度や並進位置制御用ギアのバックラッシュ調整不足のため、事前に調整した位置に戻らなかったことが大きなノイズ成分の原因である。

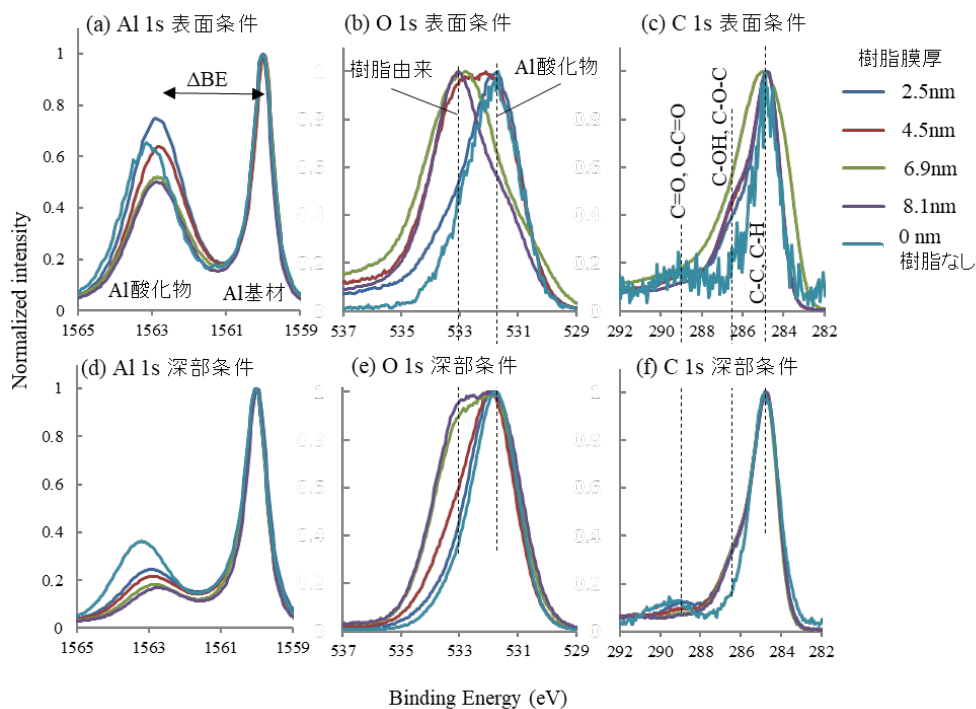


図 1. 強度 100%における各試料の HAXPES スペクトル。(a) Al 1s 表面条件, (b) O 1s 表面条件, (c) C 1s 表面条件, (d) Al 1s 深部条件, (e) O 1s 深部条件, (f) C 1s 深部条件

図 1(b)と(e)の O 1s において、樹脂膜厚の増加にしたがって、ピークに占める樹脂由来の状態成分の割合が大きくなる傾向が観察された。図 1(b)の O 1s 表面条件の樹脂成膜された試料のスペクトルは、ピークの 535 eV 以上にテールがみられ、チャージアップが生じたと推定される。樹脂膜厚 6.9 nm は他の試料に比べて、図 1(c)の C 1s スペクトルがブロードであり、O 1s の高 BE 側のテールも大きくチャージアップが大きいと考えられる。しかしながら、図 1(a)における樹脂膜厚 6.9 nm の Al 1s スペクトルには、特異なスペクトルのブロードニングやテールは観察されなかった。これらの結果から、樹脂膜厚 6.9 nm は、樹脂膜が他の試料に比べて一様ではなく、樹脂膜内で不均一なチャージアップが生じたと考えられる。

図 1(c)と(f)の C 1s のスペクトルにおいて、表面条件では深部条件よりエポキシ樹脂由来の C-O 系のピークが強い傾向が得られた。樹脂膜中では配向や Al 酸化物との結合などの影響により C-O 系の結合が表面側に多くなり、深さ方向に状態成分の比率が異なると推定される。汚染物に特徴的なカルボン酸系成分は膜厚が増えると相対的に減少する。樹脂なしの Al 基板の C 1s スペクトル

ルは汚染物由来と考えられる。

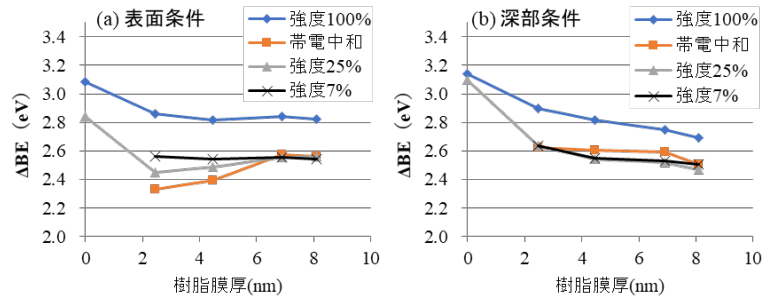


図 2. 各測定条件における膜厚に対する Al 1s ピーク位置の差 ΔBE 。(a) 表面条件、(b) 深部条件。ピーク位置は酸化物と基板のピークをガウス近似して得た。

Al 1s の金属状態 (基板由来) と酸化物状態のピーク位置の差を ΔBE として、樹脂膜厚に対してプロットしたものを図 2 に示した。図 2(a) の表面条件と図 2(b) の深部条件ともに強度 100% の ΔBE は他の測定結果より大きな値を示した。このため、強度 100% では、表面または界面の Al 酸化物層に偏った部分的なチャージアップが生じたと推定される[5]。

図 2(a) の表面条件において、強度 100% 以外の樹脂膜厚 6.9 nm、8.1 nm の ΔBE は約 2.6 eV でほとんど一致した。一方、樹脂膜厚 2.5 nm と 4.5 nm については、測定条件ごとで異なる ΔBE 値を示した。また、図 2(b) の深部条件では、膜厚によらず強度 100% 以外の ΔBE は約 2.6 eV で顕著な差は見られなかった。仮に Al 酸化皮膜と樹脂との結合状態が膜厚に依存しないとすると、膜厚に対する ΔBE は一定となるはずである。このため、アッテネーターによる強度の減衰および帯電中和はチャージアップ軽減に一定の効果があると考えられる。しかし、図 2 の結果では膜厚が薄い場合において含めて安定した結果が得られなかった。埋もれた樹脂界面を分析する際、ある程度の樹脂膜厚が必要であり、樹脂膜厚 8nm 以上が適切と判断した。

樹脂膜厚 8.1 nm と 4.5 nm の O 1s と C 1s スペクトルを測定順に重ねたものを図 3 に示す。最初に測定した強度 100% に対して帯電中和と強度 25% は O 1s の樹脂由来の状態成分の割合が減少している。また C 1s において、エポキシ樹脂に由来する C-O 結合の割合も減少している。帯電中和の O 1s は他の条件に比べて半値幅が狭く、帯電中和の効果はあると考えられる。しかし、チャージアップ対策として異なる試料ごとに中和条件を最適化することは実験上困難であるため、アッテネーターによって強度を 7% まで減衰させるのが、測定条件として簡便かつ有効であると判断した。

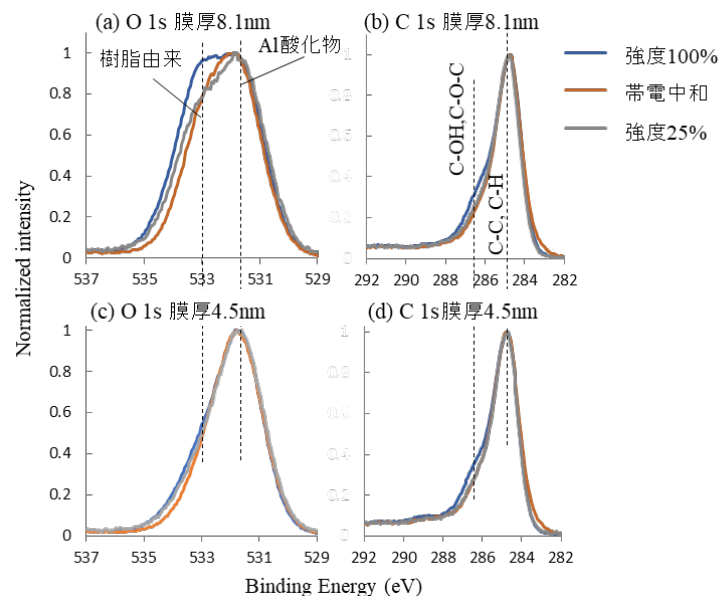


図 3. 測定順ごとの深部条件の HAXPES スペクトルの変化。(a) 膜厚 8.1 nm の O 1s、(b) 膜厚 8.1 nm の C 1s、(c) 膜厚 4.5 nm の O 1s、(d) 膜厚 4.5 nm の C 1s。測定順番: 強度 100%、帯電中和、強度 25%、強度 7%。強度 7% の結果は、強度 25% とほとんど一致するため省略した。

検討で得られたチャージアップ対策の再現性確認のため、試料を新たに作製し、入射強度 100% と 7% で測定を行った。作製時期による Al 基板の酸化皮膜の状態の違いをキャンセルするため、Al 基板は酸洗 [6] し、酸洗直後に樹脂膜厚 8.1 nm と同じ条件で樹脂を成膜した。

新たに作製した試料の HAXPES スペクトルを図 4 に示す。横軸の較正法と強度の規格化法は前述と同じである。図 4(b) の O 1s と図 4(c) の C 1s のスペクトルにおいて、前回の実験図 1 と同様に樹脂成膜された試料の表面条件では深部条件よりも、樹脂由来の 533 eV と 286 eV 付近の強度がそれぞれ強かった。また、前回の実験図 3 とは異なり、強度 100% と強度 7% を比較すると、図 4(b) の O 1s と図 4(c) の C 1s の樹脂由来成分に明確な強度変化はなかった。O 1s の高 BE 側のテールは低く抑えられており、チャージアップの影響も小さく前回の実験よりも信頼性は高いと推定される。図 4(e) の Al 基板の結果では、表面条件における O 1s の 533 eV 付近が高く、表面近傍で汚染物のカルボン酸系に加えて、AlOOH または Al(OH)₃ が存在する可能性がある。また、図 4(d) の Al 1s の酸化皮膜の表面側に AlOOH または Al(OH)₃ が多いと考えられる [6]。

図 2 と同様の方法で求めた Al 1s のピーク位置の差 ΔBE を図 5 に示す。強度 100% と強度 7% の ΔBE を比較すると、強度 7% は深部条件と表面条件いずれも同条件の強度 100% よりも小さな値になり、チャージアップの影響が前回と同様に軽減したと考えられる。図 2 の強度 7% において、樹脂膜厚 8.1 nm の ΔBE が表面条件と深部条件ともに 2.6 eV であったのに対して、図 5 の樹脂/Al 界面の強度 7% では、それぞれ 2.8 eV と 2.6 eV であった。新たに作製した試料は酸洗の影響により Al 酸化皮膜の表面側に OH 基が多かったことや、さらにその試料作成条件の違いは測定信頼性の向上につながった可能性があり、前回実験との差になったと考えられる。

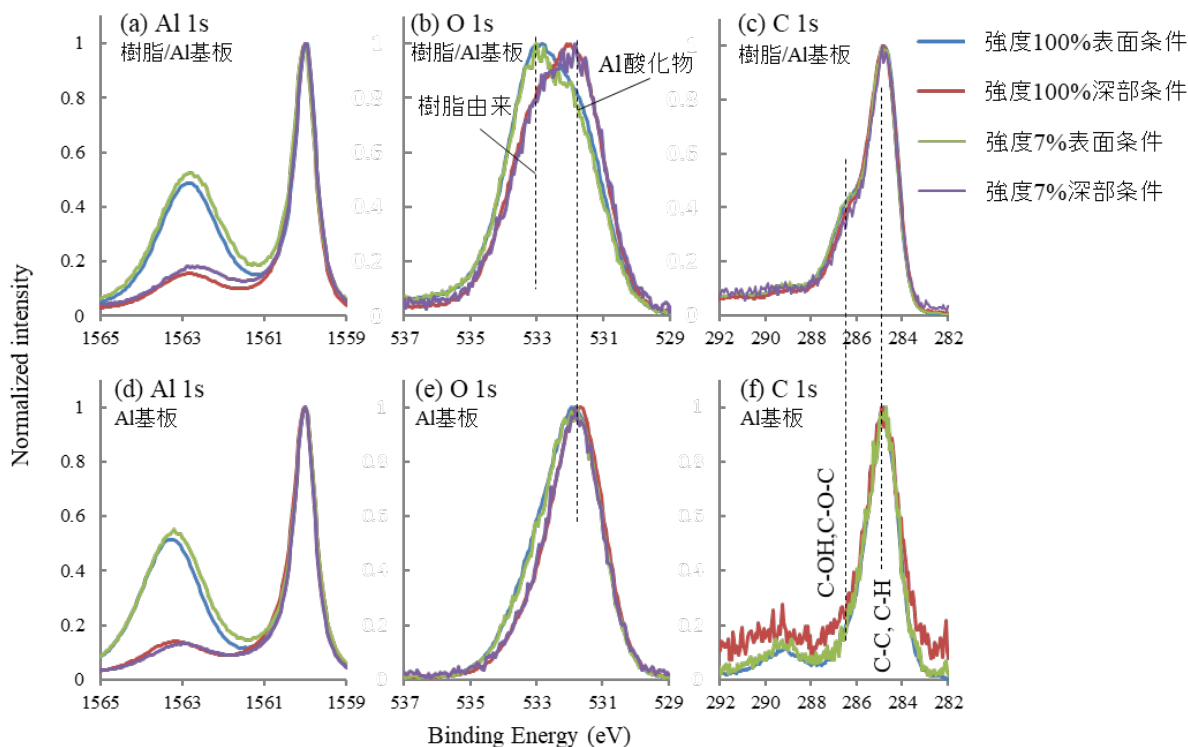


図 4. 新たに作製した樹脂膜厚 8.1 nm 相当試料の強度 100% と強度 7% の HAXPES スペクトル(a) Al 1s, (b) O 1s, (c) C 1s。Al 基板のみの HAXPES スペクトル(d) Al 1s, (e) O 1s, (f) S/N の悪い強度 7%深部条件を省いた C 1s。測定順は強度 100%表面条件、強度 7%表面条件、強度 100%深部条件、強度 7%深部条件。

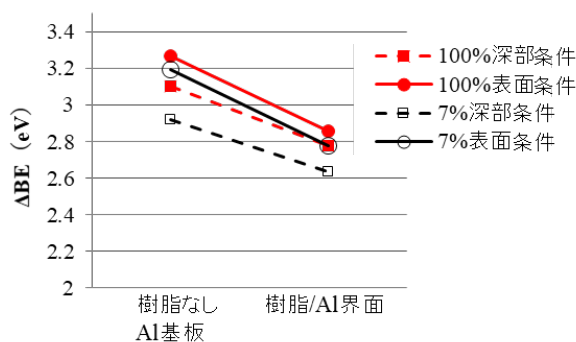


図5. 新たに作製した樹脂膜厚 8.1 nm 相当試料と Al 基板のみ（樹脂なし）の Al1s ピークの差 ΔBE 。図2と同様に Al 1s の2つのピーク位置をガウス近似で算出した。

HAXPES 測定を行う際、Al 基板上の酸化皮膜は部分的なチャージアップによって結合状態の同定が困難になることが状態分析上の課題であった。本検討により、入射 X 線強度をアッテネーターで減衰させることで、チャージアップの影響を低減できることを定量的に確認した。また、樹脂薄膜を Al 蒸着膜上に成膜し、臨界角前後の入射角度で X 線を照射することで、樹脂膜およびその界面とより深部、評価する深さ水準を変えてスペクトルを取得することができた。これらの測定技術により、接着剤樹脂と Al 基板上酸化皮膜との界面の結合状態を非破壊または低ダメージで分析できる可能性が示された。

今後の課題：

1 回目の実験では C 1s や O 1s において照射順にスペクトルが変化することから照射によるダメージの影響が疑われる。しかしながら、2 回目の実験においても、1 回目と同じく入射強度 100% の測定から開始しているため、X 線の照射ダメージによる結合状態の変化とチャージアップによる影響を明確に切り分けることは困難であった。また、アルミニウムは酸洗処理などの表面処理によって酸化皮膜の化学状態が異なることが知られている。そのため、2 回目の実験の再現性や表面界面の結合状態に、試料作成条件が影響を及ぼした可能性がある。今後は、試料作成条件に酸洗を必ず行うことに加え、強度を弱めた条件のみで HAXPES 測定を行い、結合状態によるケミカルシフトと試料の変質の影響を切り分けることが最初の課題である。

埋もれた界面のわずかな結合状態の違いを解析する際、多層膜の異なる深さから放出される光電子のチャージアップ挙動の理解が重要になる。アルミ酸化皮膜と相互作用しにくい樹脂を成膜するなど試料作成条件を検討して、HAXPES 分析する際の結合状態とチャージアップの関係を調査したい。図2や図5の ΔBE の解析は複数の結合状態が重畳しているスペクトルをピークトップ位置のみから議論したものである。より正確に解析するために、チャージアップの影響を理解し、存在する結合状態を同定し、状態を波形分離することが次の課題である。酸化状態が変化しやすい Al 酸化皮膜中の各結合状態に着目して、反応挙動や時間変化挙動を解明することは材料開発上で重要である。

最後に、臨界角未満で X 線を照射する表面条件は成膜の均一性やラフネスなどの影響を受けやすく、樹脂膜厚 7nm 未満で、再現よい測定条件を見出すことが困難であった。基板表面および薄膜層の平滑性、樹脂膜の均一性を上げることで、測定再現性の改善が期待できるが、金属材料においてそのような試料を常に用意することは困難である。深部条件との中間の条件を検討するなど、安定して HAXPES 測定できる条件を引き続き検討したい。他の分析を併用した解析結果の検証や、解析方法の改善も進める予定である。

参考文献：

- [1] 穴見 敏也, 表面技術, **67**, 639 (2016).
- [2] 太田 陽介ら, 神戸製鋼技報, **69**, 15 (2019).
- [3] 佐藤 千明, 表面技術, **67**, 644 (2016).
- [4] 吉木昌彦: サンビーム年報成果集 **4**, 14 (2014).
- [5] X 線光電子分光, 表面分析科学会編, 丸善株式会社, 1998, Chapter 5, P.95.
- [6] 北原 周, 横溝 臣智, サンビーム年報成果集, **8**, 31 (2018).

2019A5033

BL16XU

高エネルギー対応二次元検出器を用いた銅板の変形挙動解析 Analysis of Deformation of Copper Plate by High-Energy 2D Detector

徳田 一弥, 後藤 和宏, 桑原 鉄也, 佐藤 一成
Kazuya Tokuda, Kazuhiro Goto, Tetsuya Kuwabara, Issei Satoh

住友電気工業(株)
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

銅及び銅合金は電気特性と強度特性のバランスに優れ、電線用導体や端子材として最適な材料である。その更なる高強度化のためには、加工変形における原子レベルの構造変化の理解が不可欠となる。その分析手段としては、近年提唱されている引張その場 X 線回折（以下、XRD）が有望であるが、実用的な厚みの銅材を測定するには高い透過能を有する高エネルギー X 線が必要であり、従来型の Si 素子の二次元検出器では感度不足であった。そこで本研究では高エネルギーでも十分な感度を有する CdTe 素子の二次元検出器を用いて 300 μm 厚の銅板の引張その場測定を試行し、比較的短い露光時間でも銅結晶の配向や歪の変化を観測できることを確認した。一方、今回の測定条件では粗大粒の影響を排除できておらず、定量解析には試料揺動などの対策が必要なこととも明らかになった。

キーワード： 銅、引張その場 XRD、CdTe

背景と研究目的：

銅及び銅合金は電気特性と強度特性のバランスに優れ、電線用導体や端子材に最適な材料である。例えば自動車の内部配線に用いられる電線の場合、電動化の進展に伴って配線本数が増加しており、電線総重量の維持もしくは低減のためには導体の細径化が必須となる。これには従来以上の高強度と高導電率の両立が必要であり、加工変形における原子レベルの構造変化の理解が非常に重要である。近年、放射光を用いて実施された「引張その場 XRD」は、これを実現するものとして高い注目を浴びている[1]。ここで配向を含めた銅材全体の評価には透過法を用いる必要があるが、本研究の対象である銅材の場合、透過能のために測定効率に課題があった。具体的に端子材の厚みを想定してみると、300 μm の純銅板に対する X 線透過率は 20 keV の場合に 0.01% しかないが 37 keV の場合に 20% となるため、短時間で測定するためには高エネルギーが望ましい。一方で 20 keV を超える高エネルギーでは、汎用的な二次元検出器で用いられる Si 素子では検出感度が大幅に低下する。そこで今回は、高エネルギーでも十分な感度を有する CdTe 素子の二次元検出器を用い、実際の製品厚みで高効率その場解析を試行し、有効性を検証した。なお測定対象として当初は線材を測定する計画としていたが、今回用いた試験機では、引張に伴い線材が引張方向と垂直方向へ最大 100 μm 程度変位して試料がビームの強度中心から外れ、測定困難となることが判明した。このため計画を変更し、変位方向に対して試料が十分に大きい板材を対象に実施した。

実験：

実験は BL16XU(サンビーム ID)にて図 1 の配置で実施した。Si 111 二結晶分光器で 37 keV (～Si111 上限) に単色化した放射光を、Rh コートミラー (入射角 1.5 mrad) で高次光を除去し、開口 0.2 mm 角の四象限スリットで整形し、試料に照射した。検出器には PILATUS 300K CdTe (Dectris 製)を用い、検出面を入射ビームと垂直向きに設置し、Debye ring の 1/4 以上の方位角を含むように調整した。試料と検出器の距離は 324 mm で、CeO₂(NIST 674a)の Debye ring から、Fit2D[2]を用いて算出した。なお二次元検出器像は分割ヒストグラム法[3]を用いて一次元化し、1 ピクセル辺りの強度で比較を行った。

試料には 300 μm 厚の純銅板 (純度 99.99%) を真空雰囲気中で 250°C、1 h の熱処理で軟化させたものを用いた。引張試験機には Linkam 製 10073B を用いた。試料は短冊状に切断し、初期長さ

15 mm から歪速度 1×10^{-3} /s で圧延方向と平行な向きに引っ張った。露光は 1 s 間隔で連続的に実施し、試料の変位 1% あたり 10 回の測定を行った。

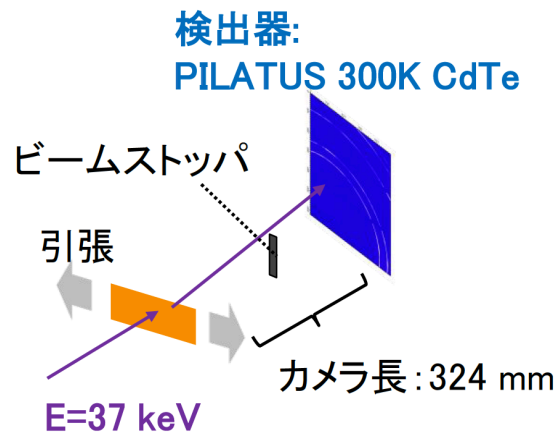


図 1. 引張その場 XRD の実験配置

結果および考察：

はじめに露光時間の検証を実施した。図 2 に露光時間 0.1 s で測定した二次元像、図 3 に 0.1 s、1 s で測定した二次元像を引張と垂直方向（方位角 $\pm 10^\circ$ ）で一次元化したプロファイルを示す。0.1 s 露光でも S/N に大きく遜色なく、議論に十分なデータが得られていることが分かる。この結果は、比較的速い歪速度でも 0.1 s 程度の十分な時間分解能で測定が可能であることを示している。なお二次元像から、Debye ring の強度分布は配向に由来する強度差が概ね連続的に見えているが、図 2 の赤破線内には不連続的な輝点が観測されており、一部粗大粒が混入していることが明らかになった。一方で図 3 の通り、一次元像では対数スケールで見ると明らかな不連続等の粗大粒の影響は見受けられなかった。

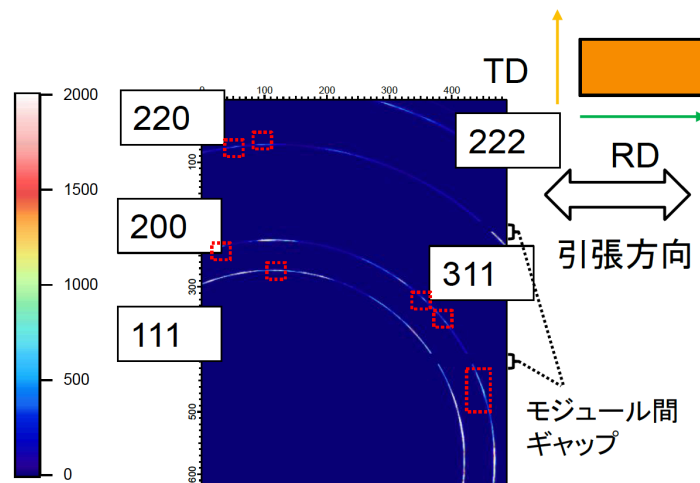


図 2. 露光時間 0.1 s で測定した二次元像の例。赤枠内の輝点は粗大粒の影響

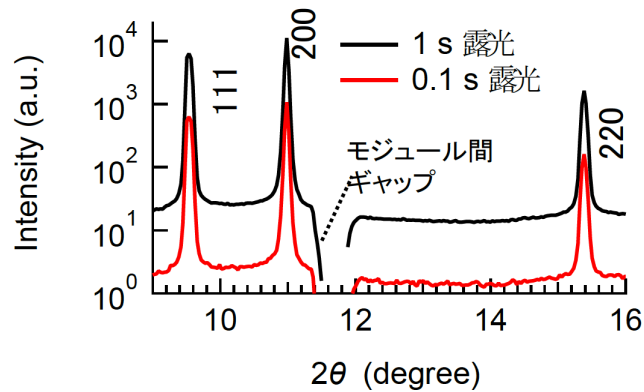


図 3. 図 2 を引張と垂直方向（方位角 $\pm 10^\circ$ ）の範囲で一次元化した XRD プロファイル。
黒線は 1 s 露光、赤線は 0.1 s 露光

次に、露光時間 1 s で行った引張その場測定の結果について示す。図 4(a)は荷重変位曲線であり、2%付近で弾性変形域から塑性変形域へ変化し、6%付近で破断が起こっている。図 4(b)に約 1%置きに得た二次元画像から引張方向（方位角 $\pm 10^\circ$ ）で一次元化した 200 回折線の生データ、及び分割擬 Voigt 関数[4]でフィッティングした曲線を示す。弾性変形域である 0%から 2%の間で大きなピークの低角側へのシフト、即ち面間隔の拡大が見られている。これは外力に対応したものであると考えられ、弾性変形域を過ぎた 4%以上では変化はほとんど見られなくなっている。図 4(c)に引張と垂直方向（方位角 $\pm 10^\circ$ ）の 200 回折線の変化を示す。引張方向と同様に 2%程度までピークシフトが見られるが方向は高角側、即ち面間隔が縮小する方向であり、これは引張方向の膨張にポアソン比の分だけ収縮したものと考えられる。なお 3%以降については少し低角側に戻るような挙動も見られている。

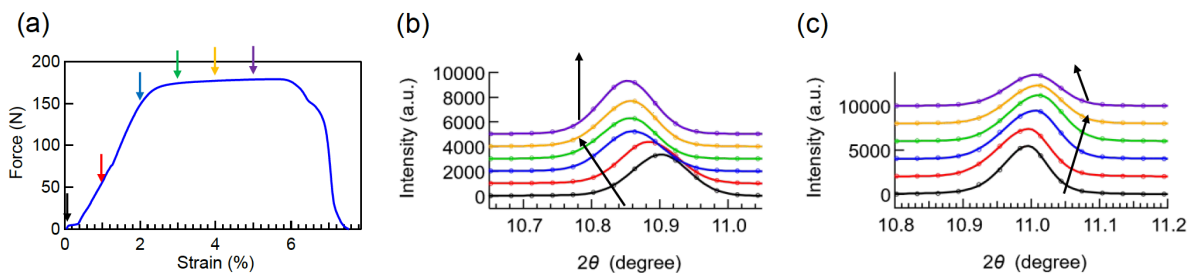


図 4. (a)荷重変位曲線、(b)引張方向及び(c)引張と垂直方向の 200 回折線変化の抜粋。
点は生データ、実線は分割擬 Voigt 関数によるフィット曲線

図 5、図 6、図 7 に 111、200、220 回折線の回折角及び積分幅を示す（220 回折線の引張方向は測定範囲外）。なお回折角はピークトップを示す 2θ 値、積分幅はピーク面積からピークトップにおける高さを割り算して算出した[5]。回折角については、図 4(b)及び(c)で定性的に把握した傾向と合致しており、弾性域で、膨張及び収縮に対応したピークシフトが見られ、塑性域では変化が穏やかになっている。また、図 4(c)のように同一方向ではなく逆方向への動きも見られている積分幅については結晶子サイズや不均一歪の変化に対応し、塑性変形量の増加に従って増加していくべきであるが、特に図 5(b)や図 6(b)、図 7(b)では不規則に増減を示している。これらのピーク位置及び積分幅の不規則な挙動は、図 2 の二次元像でも見られた粗大粒の影響を受けている可能性があり、引張によって粒子が平行移動や回転することで、ビーム照射領域内で回折条件を満たす粗大粒が変化していったものと考えられる。

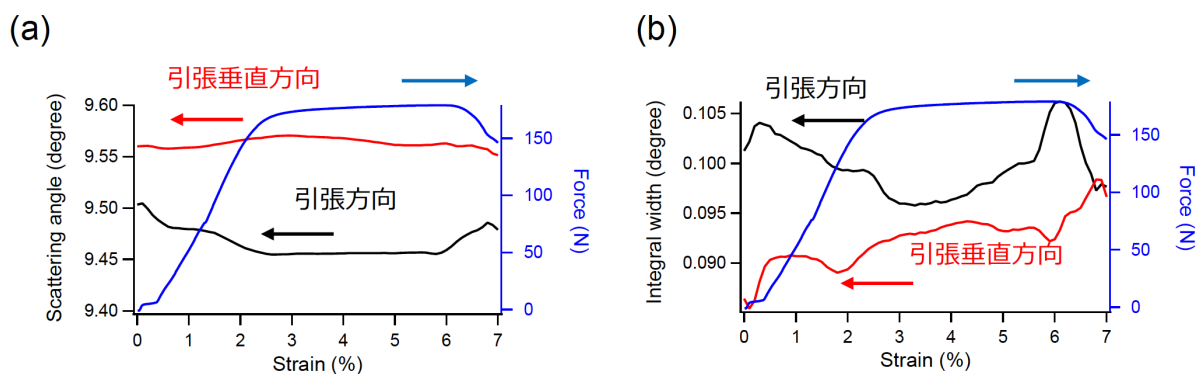


図 5. 111 回折線の(a)ピーク位置及び(b)積分幅の歪に対する変化。青線は荷重曲線（右軸と対応）

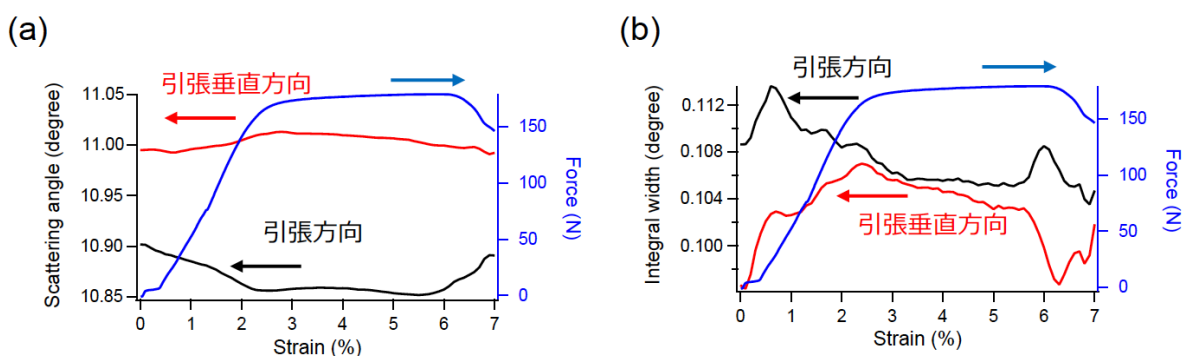


図 6. 200 回折線の(a)ピーク位置及び(b)積分幅の歪に対する変化。青線は荷重曲線（右軸と対応）

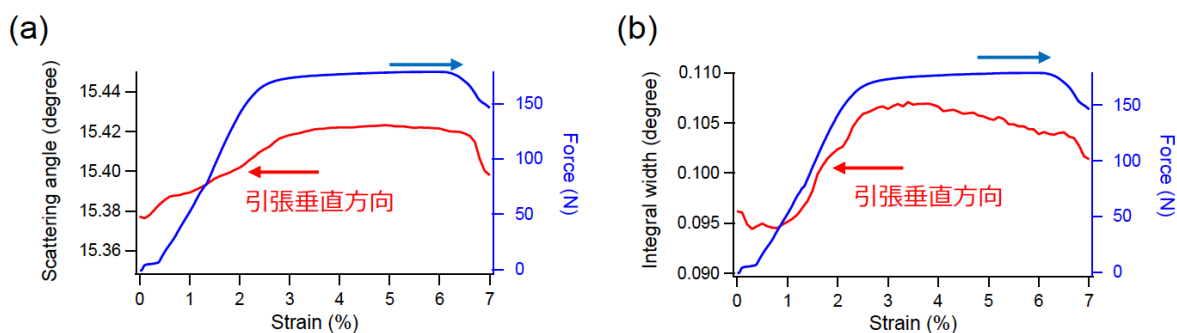


図 7. 220 回折線の(a)ピーク位置及び(b)積分幅の歪に対する変化。青線は荷重曲線（右軸と対応）

まとめ及び今後の課題：

今回の実験条件では、厚み 300 μm の純銅板を対象に短い露光時間で、配向やピーク位置変化（面間隔の膨張や収縮）が捉えられることが明らかになり、CdTe 素子の二次元検出器の有用性が確認できた。一方で粗大粒の影響を大きく受けており、このような条件では結晶子サイズや不均一歪（もしくは転位密度）の算出は困難である。このため、試料を引張試験機ごと揺動し、実効的な照射面積、及びそれに含まれる粒子数を増やす等の対策を実施していく予定である。

参考文献：

- [1] H. Adachi et al., *Mater. Trans.* **56**, 671 (2015).
- [2] A. P. Hammersley et al., *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
- [3] 藤久裕司、高圧力の科学と技術、**15**, 29 (2005).
- [4] H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485 (1990).
- [5] 早稲田嘉夫、松原 英一郎、X線構造解析、内田老鶴圃, 1998, **122**.

(Received: November 8, 2019; Early edition: February 27, 2020

Accepted: July 6, 2020; Published: August 21)

徳田他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集、8(2), 427 (2020) より転載

2019A5062

BL16XU

HAXPES 定量解析に向けた電子分光器のリニアリティ評価 Linearity Study of Electron Spectrometer for Quantitative Analysis using HAXPES

吉木 昌彦, 藤井 景子
Masahiko Yoshiki, Keiko Fujii

(株)東芝
Toshiba Corporation

HAXPES 定量解析において問題となる、光電子強度が大きいほど実際よりも大きな光電子強度が観測される「数え増し現象」の原因を探るため、電子分光器のリニアリティを詳細に評価した。強い光電子ピークが得られる SiO₂ と GaN を試料として X 線強度依存を測定し、電子分光器の 2 次元検出器におけるハレーションが数え増しの一因である可能性を示した。さらに、2 次元検出器の設定電圧の最適化によるリニアリティ改善を検討した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、HAXPES、定量分析、リニアリティ、数え増し

背景と研究目的：

放射光を利用した硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) は、表面分析手法として普及している X 線光電子分光法 (XPS) に比べて数倍以上の検出深さが得られるなどの特長を持ち、測定や解析方法では XPS と共通する点が多いことから、産業界において XPS 以上に幅広い分野での応用が期待される。しかし、数 10 年にわたるデータや理論の蓄積がある XPS に比べると、標準スペクトルやケミカルシフト、相対感度係数などの基礎データが十分にそろっておらず、特に原子数比や組成を求める定量解析は困難で、ピーク面積比を用いた定性的な解析にとどまる場合が多い。

我々は HAXPES 定量解析技術の開発として、相対感度係数や検出深さの見積もり、また測定条件や繰り返し再現性など、定量解析の確度、精度に関する実験を進めているが、SiO₂ 試料について O 1s/Si 1s ピーク比の X 線強度依存を調べたところ、電子分光器の「数え増し現象」によるピーク比の変化を確認した。HAXPES では XPS に比べて励起可能な内殻準位、検出深さが増えることから、測定対象となる光電子ピークの強度範囲も広く、数え増しによる電子分光器のリニアリティ低下は定量確度を大きく下げることになる。この現象は軟 X 線光電子分光測定においても inverse saturation として報告されており[1]、電子分光器の 2 次元検出器の特性に由来するものとして感度補正法も提案されているが、その原因は特定できていない。

本研究では、HAXPES 装置の電子分光器のリニアリティを詳細に評価し、数え増しによるリニアリティ低下の原因を明らかにすることを目的とした。また、電子分光器の 2 次元検出器の設定電圧の最適化によるリニアリティ改善の可能性を探った。

実験：

強い光電子ピークを利用するため、試料として膜厚 9.4 nm と 700 nm の SiO₂/Si 基板および GaN 基板を用いた。測定に用いた BL16XU の HAXPES 装置は、電子分光器が VG SCIENTAR4000 Lens 1 10 keV で、検出器カメラは 70 fps、ADC (アナログ-デジタル変換) モードの Multiple Counting Factor (MCF) は 25、分析領域は約 3.6 mm×0.05 mm のライン状である[2]。測定条件は、励起エネルギーが約 7948 eV (ビームタイムごとに Au 4f_{7/2} ピークで較正)、パスエネルギーが 200 eV、スリットが curved 0.5 mm で、全エネルギー分解能は約 0.25 eV である。光電子検出効率を上げるため、X 線入射角 0.7 度、光電子検出角度 89.3 度の斜入射配置とし、X 線強度は Al フィルタを用いて 2 ~ 100% (理論透過率) の範囲で調整した。各 X 線強度において、相対感度係数が異なる複数の光電子ピークを測定することにより、広い光電子強度範囲におけるリニアリティを評価した。

結果および考察：

図1にX線強度100%で測定した膜厚700nmのSiO₂のワイドスペクトルを示す。Si 1s、O 1sピークのほかにSi 2s、Si 2pピークも検出されており、もっとも強いSi 1sはO 1sの約7倍、Si 2pの約280倍以上の強度差となる。これらのピーク面積のX線強度に対する変化を図2(a)に示す。X線強度は試料を退避して測定したイオンチャンバーの電流値からAlフィルターなしにおける値を100%として算出し、各ピーク面積はX線強度7.6%における値で規格化した。なお、電流値はAlフィルターの理論透過率から求めた値とよく一致することを確認している。Si 2p面積がほぼX線強度に比例して増加するのに対し、O 1s、Si 1sピークは明らかに非線形的に増加しており、強度100%ではSi 2pに対して約1.7倍の増加率を示す。すなわち、少なくとも300kcps以上の光電子強度においては、強度が大きいほど実際よりも大きく検出される「数え増し」が生じていることが分かる。

これらのピーク面積比を用いて原子数比を算出すると、図2(b)に示すようにX線強度によって値が変化する。図の縦軸は最低強度におけるピーク比をO/Si比の2として規格化してあるが、最大強度では1.5から2.5まで大きな差が生じており、定量精度は±25%とよくない。このX線強度、すなわち光電子強度依存の傾向は比較するピーク間の強度の大小でずれる方向が異なり、強度の差が大きいほどずれも大きくなるため、得られた原子数比を補正して本来の値を推定することは困難であり、数え増しを低減する装置設定や測定条件を見つけるか、光電子強度の段階で数え増しを補正する必要がある。

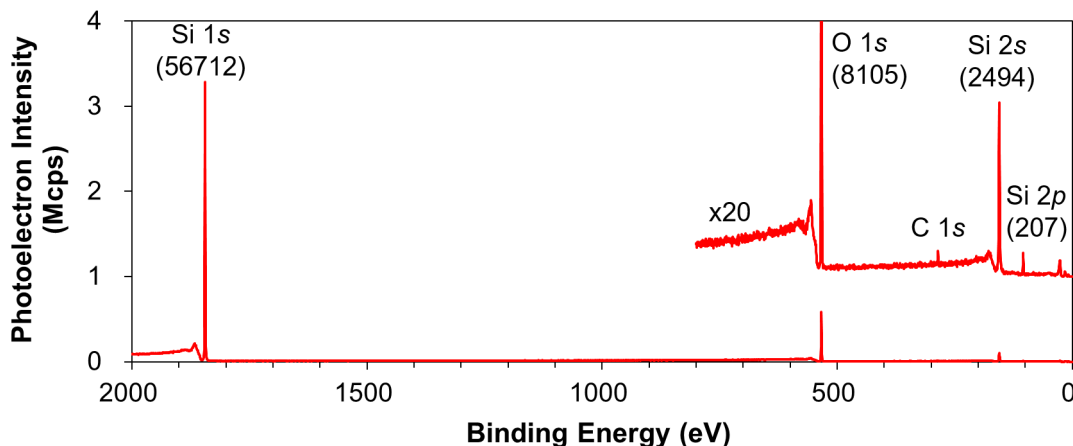


図1. SiO₂ (膜厚 700 nm) のワイドスペクトル (括弧内はピーク面積 kcps)

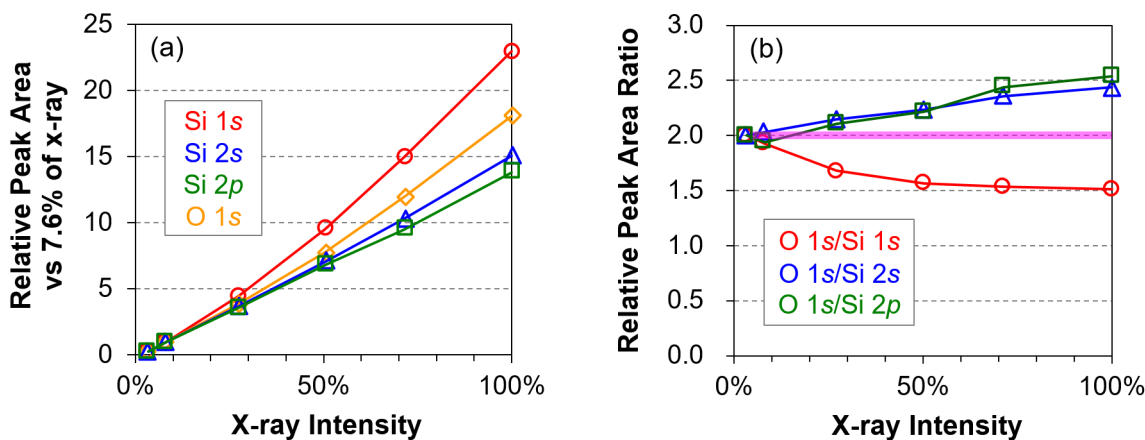


図2. SiO₂ (膜厚 700 nm) における(a)ピーク面積および(b)ピーク面積比のX線強度依存

図3に膜厚 9.4 nm の SiO_2 における $\text{Si} 1s$ スペクトルの X 線強度依存と、これらを SiO_2 成分のピーク高さで規格化したものを示す。 SiO_2 成分に対する Si 基板成分のピーク面積比は 1.24 から 1.43 まで 10%以上も変化するが、X 線強度 7.6%で最大値をとり 100%で最小となることから、少なくとも 28%以降の Si 基板成分のピークでは数え増しと同時に検出器の飽和による数え落としが生じていると考えられる。一方、規格化したスペクトルで形状を比較すると、X 線強度 100%ではピークの裾の幅が広がるとともにピーク間の領域でも強度増加が生じており、数え増しが生じる際は強い光電子ピークの周辺でも強度が増加することが分かった。

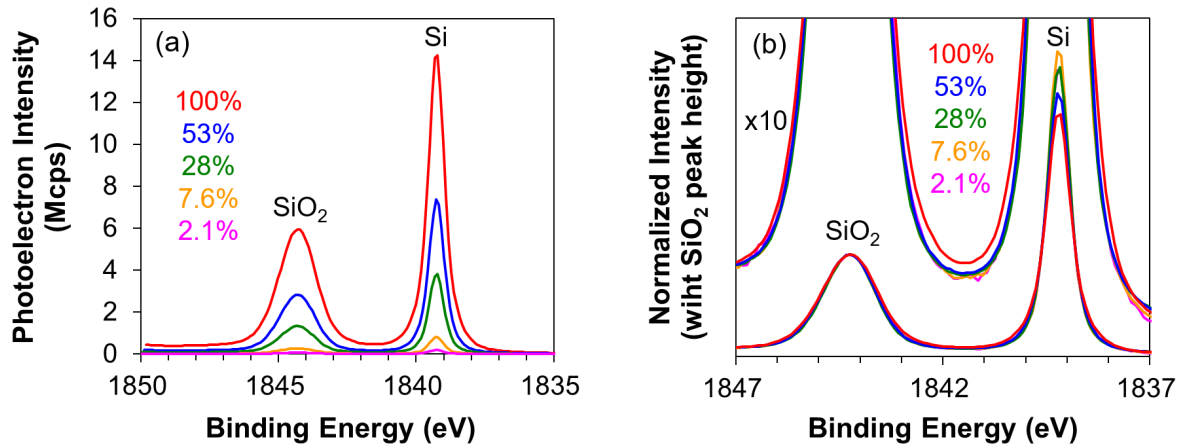


図3. X 線強度による SiO_2 (膜厚 9.4 nm) の $\text{Si} 1s$ スペクトルの(a)強度変化および(b)形状変化

本研究で使用した電子分光器は 2 次元検出器を採用しており、静電半球を通過した光電子は MCP (Micro-Channel Plate) で増幅されたのち蛍光スクリーンを発光させ、CCD カメラによって光電子スポットとして観測される。カメラ画像の 2 軸は光電子の運動エネルギーと試料上の光電子発生位置に対応しており、位置分解あるいは全領域の積分スペクトルとして出力されるが(図 4(a))、ADC モードでは単純に閾値以上の輝度の画素数を MCF で割って光電子数に変換することで、パルスカウントモードに比べて高い計数率を実現している(図 4(b))。しかし光電子強度が大きい場合、ピーク領域の光電子スポットによってカメラ画像が全体的に明るくなるとともに各スポットが近接して重なるため、本来なら閾値以下となるスポット周辺部の輝度の低い画素が光電子として処理されるハレーションが生じ、数え増しによるリニアリティ低下を引き起こすと考えられる(図 4(c))。この仮定のもと、MCP あるいは蛍光スクリーンに印加する電圧を下げることで画像全体の明度上昇やスポット周辺部の閾値越えを抑制し、リニアリティを改善できるか検討した。

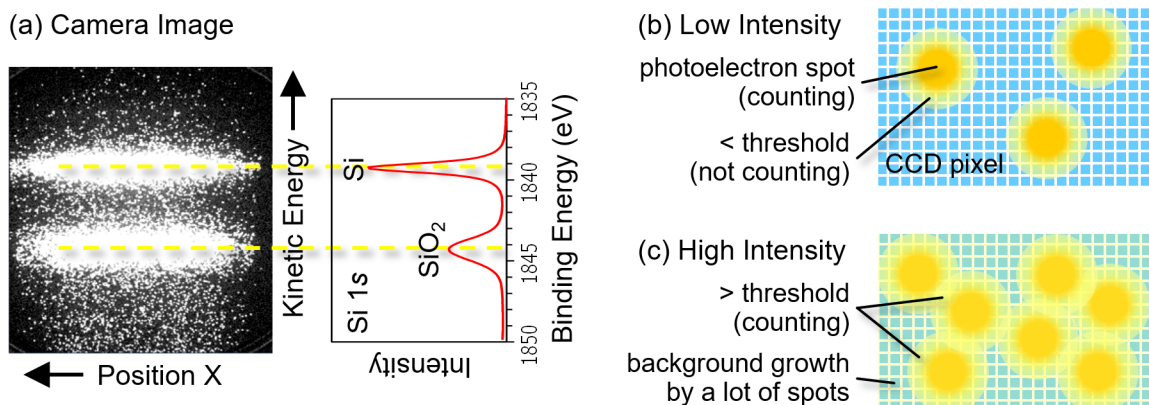


図4. カメラ画像からのスペクトル生成および光電子強度による光電子スポットの違い

図5はGaN基板からの光電子ピークについて、標準設定であるMCP電圧1450V、蛍光スクリーン電圧3600Vに対して各電圧を変えて測定したX線強度依存である。検出器のハレーションが原因であれば、MCPや蛍光スクリーンの電圧を下げて光電子スポットを暗く、小さくすることで数え増しを低減できると予想されるが、実際にはこれらの電圧が高い方が、強度の大きいGa 2p_{3/2}ピークと小さいO 1sピークにおけるリニアリティの差は小さくなった。しかし詳細にみると、電圧が高いほどX線強度100%における相対ピーク面積が小さくなっており、その変化はGa 2p_{3/2}ピークで最も顕著なことから、電圧を上げると光電子スポットが大きくなってそれらの重なりによる数え落としが増大し、これが数え増しの影響を一部相殺することで、リニアリティが改善されたように見えている可能性が高い。光電子強度の増大とともに数え増しに続いて数え落としの影響が大きくなるため、これらの影響が広い強度範囲全体で安定して相殺できるとは考えにくく、数え増し、数え落としのいずれの影響も無視できるような電圧設定が望ましいが、本研究で行った検討の範囲では見つけられなかった。

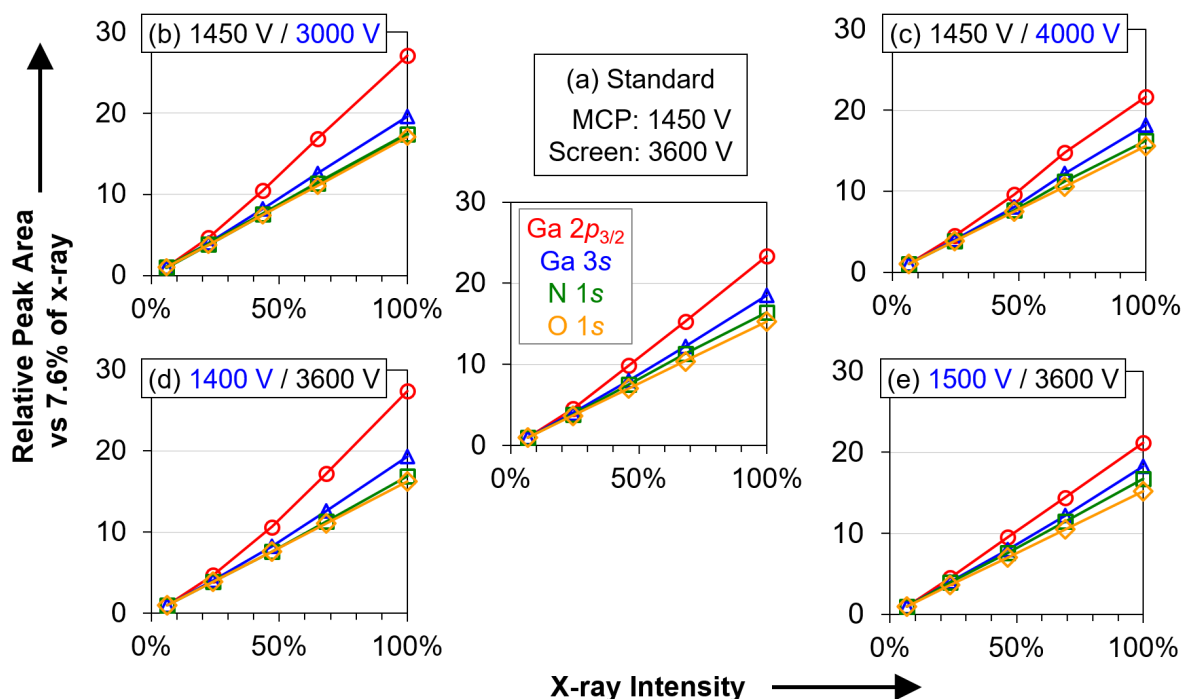


図5. GaNにおけるMCP電圧、蛍光スクリーン電圧によるピーク面積のX線強度依存の変化

今後の課題：

HAXPESの定量精度に影響を与える電子分光器のリニアリティを詳細に評価し、大きな光電子強度で生じる検出器のハレーションによる数え増しがリニアリティ低下の一因である可能性を示した。引き続き、検出器の電圧設定の最適化によるハレーションの抑制を検討し、リニアリティ改善を図る。さらに、X線強度や分析領域、検出器カメラなどの仕様が異なる他のビームラインのHAXPES装置でもリニアリティを評価し、定量解析を含めた装置間でのデータ比較ができる環境作りを目指す。

参考文献：

[1] T. J. Reber et al., *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 043907 (2014).
 [2] 吉木昌彦、サンビーム年報・成果集、**4**, 14 (2015).

(Received: March 2, 2020; Early edition: June 26, 2020
 Accepted: July 6, 2020; Published: August 21)

2014B5372, 2015A5372, 2015B5371

BL16B2

EXAFS 解析に基づくバイメタリックナノ微粒子の表面元素比率評価 Surface Atomic Ratio of Bimetallic Nanoparticle Estimated by EXAFS Curve Fitting Analysis

西村 友作

Yusaku F. Nishimura

(株)豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析で得られる平均配位数に基づいて、バイメタリックナノ微粒子(BNP)の表面元素比率を評価することを試みた。BNP を構成する 2 元素が金属状態であることが求められるため、Pd、Pt ともに金属状態で存在する Pd-Pt BNP の実測データを用いて表面 Pd/Pt 比を見積もった。透過電子顕微鏡観察・エネルギー分散型 X 線分光分析の結果と無矛盾な結果(即ち Pt が BNP 表層に濃化していることを示す結果)が得られた。

キーワード: バイメタリックナノ微粒子, EXAFS 解析, 原子分布

背景と研究目的:

2 つの金属元素から構成されるナノ微粒子(バイメタリックナノ微粒子[BNP])は、熱力学的[1-4]あるいは電子論的[5-8]な効果によって単一金属ナノ微粒子とは異なる特性を示す。そのため、燃料電池用電極触媒、排ガス浄化触媒をはじめとする不均一触媒としての応用が期待されている。不均一触媒において触媒化学反応は触媒表面で進行する。触媒粒子表面に存在する金属原子の酸化状態、元素比率は、触媒特性(活性、選択性)に影響を与える重要な指標である。触媒特性は動作条件で確認される物性であるから、この触媒特性と関連付けられる酸化状態、元素比率を *operando* 条件で測定できる分析手法が望まれる。

これまでに X 線吸収分光法(XAS)や透過電子顕微鏡法(TEM)に基づく、*operando* 分析に適用できる触媒粒子内原子分布評価法が提案されている。Hwang ら[9, 10]は、2 つの構成元素の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)カーブフィッティング解析によって求められる配位数の比から合金化度を定義し、この指標とおおよその原子分布との関連付けを行った。これにより原子分布の定性解析が行えるようになった。同様に Frenkel ら[11-13]は、配位数の比から短距離秩序の度合いを定義し、この指標とおおよその形態との関連付けを行った。Li ら[14, 15]は、*operando* XAS スペクトル測定および *operando* TEM 観察用の実験セルを開発した。以上の検討から、*operando* 条件で触媒粒子構造に関する平均情報、局所情報が得られるようになった。

触媒特性と触媒表面状態とを関連付けるためには、触媒特性への影響の小さいプローブ(即ち、平均自由行程の大きなプローブ)を用いて BNP 表面元素比率を定量評価できる手法が必要となる。本研究では、透過能の高い硬 X 線を用いる XAS に着目し、EXAFS 解析により得られる平均配位数 N から BNP 表面元素比率を評価可能か検討した。

実験:

BNP 試料として、ポリビニルピロリドン(PVP)で保護された Pd-Pt、Cu-Pt、Pt-Rh 各 BNP を用いた。いずれの試料においても Pt と異種金属 M (M: Pd、Cu、Rh)のモル比は 1 とした。上記微粒子を含むコロイド溶液を窒化ほう素微粒子(富士フィルム和光純薬(株)、純度:>99%)と混合し、室温(25°C)で真空乾燥した。乾燥後に解砕した粉末を錠剤成型し XAS スペクトル測定に用いた。Pd-Pt BNP の走査 TEM (STEM)観察、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)分析には真空乾燥後に解砕した粉末を用い、日本電子(株)製電界放出形透過電子顕微鏡 JEM2100F を用いて行った。得られた高角度散乱暗視野(HAADF)-STEM 像を ImageJ [16]を用いて解析し、Pd-Pt BNP の粒度分布を求めた。

各吸収端での XAS 測定(Cu K α -, Pd K α -, Pt L α -, Rh K-edges)は BL16B2 にて透過法で行った。EXAFS 振動 $\chi(k)$ の減衰およびカーブフィッティング解析に用いられる $\chi(k)$ の波数 k 区間の狭小化

を防ぐため、クライオスタットを用いて 10 K で XAS 測定を行った。測定された XAS スペクトルは ATHENA [17] で規格化、フーリエ変換(FT)の各処理を行った。規格化吸光度が 0.5 となるエネルギー位置を光電子の運動エネルギーの閾値 E_0 と定めた。高 k 領域での $\chi(k)$ の減衰を補うため $\chi(k)$ に k^3 を乗じた上で、 $32 \leq k/\text{nm}^{-1} \leq 195$ (Pd K-edge)、 $33 \leq k/\text{nm}^{-1} \leq 170$ (Pt L_{III}-edge)、 $30 \leq k/\text{nm}^{-1} \leq 135$ (Cu K-edge)、 $30 \leq k/\text{nm}^{-1} \leq 110$ (Rh K-edge) の各区間でフーリエ変換(FT)し、実空間(R' 空間)における FT スペクトルを得た。Pd-Pt BNP に関する EXAFS 振動 $\chi(k)$ の解析には ARTEMIS [17] および第一原理多重散乱計算コード FEFF 6L [18] を用いた。カーブフィッティング解析は Pd₅₀Pt₅₀ 合金に対する FEFF 計算結果(有効散乱振幅、位相シフト)を用い、FT スペクトルを $0.18 \leq R'/\text{nm} \leq 0.31$ (Pd K-edge)、 $0.20 \leq R'/\text{nm} \leq 0.31$ (Pt L_{III}-edge) の各区間(第 1 配位圏に相当)で逆 FT した k 空間スペクトルに対して実施した。Pd K-edge、Pt L_{III}-edge で取得した 2 つの k 空間スペクトルに対して、第 1 配位圏の原子間距離 $R(\text{Pd-Pt}) = R(\text{Pt-Pd})$ 、XAS Debye-Waller 因子 $\sigma^2(\text{Pd-Pt}) = \sigma^2(\text{Pt-Pd})$ 、3 次キュムラント $C_3(\text{Pd-Pt}) = C_3(\text{Pt-Pd})$ 、モル分率 x と平均配位数 N の積 $x_{\text{Pd}}N(\text{Pd-Pt}) = x_{\text{Pt}}N(\text{Pt-Pd})$ の拘束条件の下、カーブフィッティングを行った。ここで括弧内の M_1 - M_2 (M_1 、 M_2 は Pd または Pt) は、吸収原子 M_1 から見た第 1 配位圏 M_2 を意味する。減衰因子 S_0^2 は同条件で測定した Pd 箔、Pt 箔に対して第 1 配位圏の配位数が 12 であるとしてカーブフィッティング解析を行うことで求めた。その結果、Pd K-edge における S_0^2 は 0.881、Pt L_{III}-edge における S_0^2 は 0.859 とそれぞれ求められた。Pd-Pt BNP の EXAFS 解析の際は S_0^2 を上記の値(定数)とした。

結果および考察：

図 1 および図 2 に各吸収端で測定された BNP 試料の吸収端近傍 X 線吸収構造(XANES)スペクトル、FT スペクトルをそれぞれ示す。比較のために、同条件(ただし室温)で測定された金属箔、酸化物標準試料の XANES スペクトルをそれぞれ点線、破線で示している。XANES スペクトル形状および E_0 値から、本研究で用いた Cu-Pt BNP 内 Cu は 2 価、Pt-Rh BNP 内 Rh は 3 価で存在していると考えられる。FT スペクトルから、両 BNP 試料内 Cu および Rh が Cu-O 結合、Rh-O 結合を有し、酸化物として存在していることがわかる。両 BNP 試料内 Pt についても Pt L_{III}-edge ホワイトライン強度が Pt 箔より高いことから、一部が酸化されていることがわかる。一方、Pd-Pt BNP 内 Pd、Pt は、その XANES スペクトル形状が金属箔標準試料に近いことから、金属状態で存在していると考えられる。本研究で取り組んだ表面元素比率評価には BNP を構成する 2 元素が金属状態であることが求められるため、以下では Pd-Pt BNP に対してのみ検討を行うことにした。

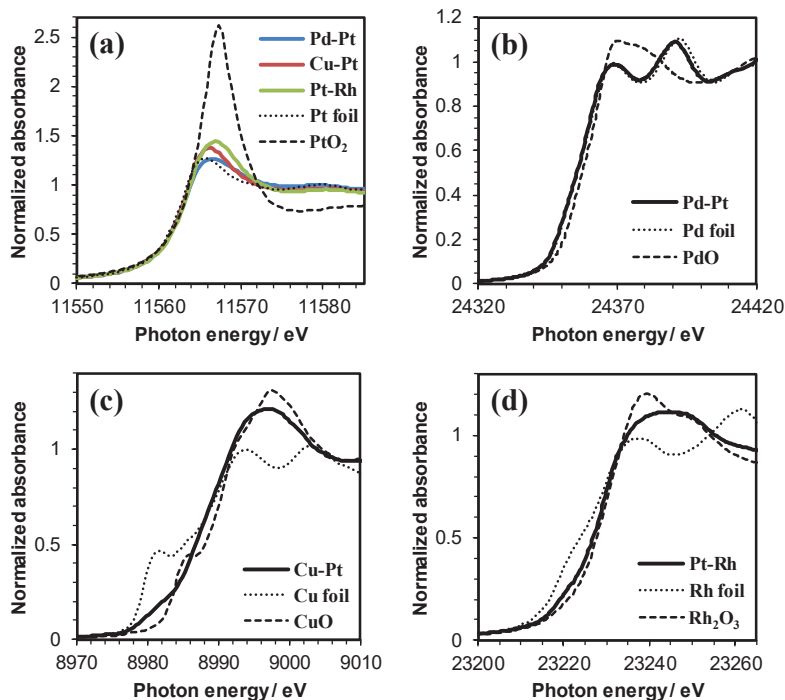


図 1. 各 BNP および標準試料の XANES スペクトル：(a) Pt L_{III}-edge、(b) Pd K-edge、(c) Cu K-edge、(d) Rh K-edge。

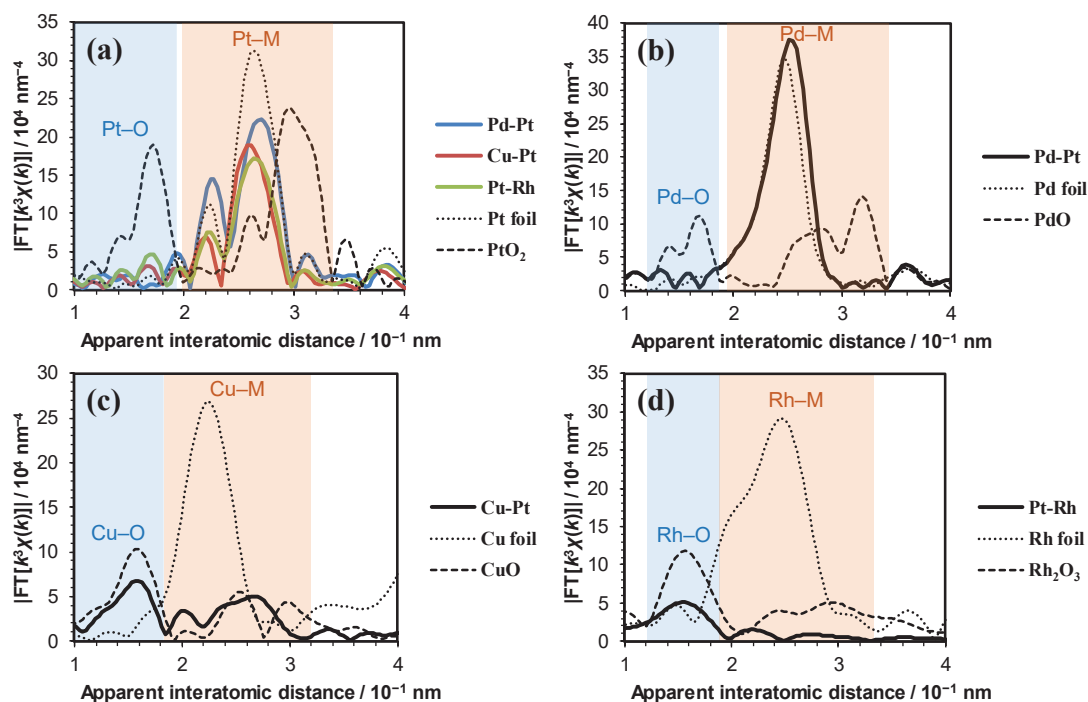


図2. 各BNPおよび標準試料のFTスペクトル：(a) Pt L_{III}-edge、(b) Pd K-edge、(c) Cu K-edge、(d) Rh K-edge。

図3にPd-Pt BNPのTEM観察、EDX分析結果を示す。EDXマップから、Pd-Pt BNPはコアシェル型原子分布を有することがわかる。TEM像および粒度分布から、本研究で用いたPd-Pt BNPは単分散性が高く、平均粒子径が (3.10 ± 0.60) nmであることがわかる。

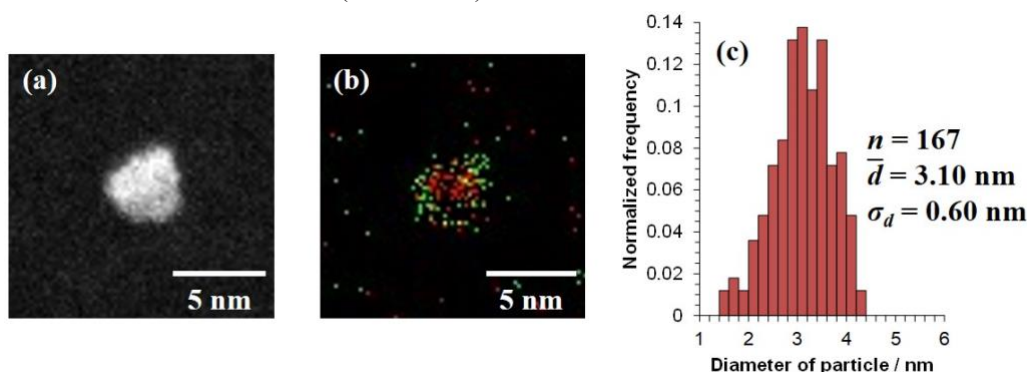


図3. Pd-Pt BNPのTEM観察、EDX分析の結果：(a) TEM像、(b) EDXマップ(赤はPd、緑はPt)、(c)粒度分布(n 、 \bar{d} 、 σ_d はそれぞれ標本数、平均粒子径、粒子径標準偏差を表す)。

図4にPd K-edgeおよびPt L_{III}-edgeで測定されたEXAFS振動に対するカーブフィッティング結果を示す。ここで、測定値はFTスペクトルにおける第1配位圏を逆FTしたもの(実部)である。図4から良好なフィッティング結果が得られていることがわかる。このときの各フィッティングパラメータの値を表1にまとめる。Pdの配位数 $N_{Pd} [= N(\text{Pd-Pd}) + N(\text{Pd-Pt}) = 10.87]$ よりもPtの配位数 $N_{Pt} [= N(\text{Pt-Pt}) + N(\text{Pt-Pd}) = 9.34]$ の方が小さいことから、PdよりもPtの方が表面に多く存在することがわかる。

表1の第1配位圏配位数に基づいて表面元素比率を評価することを試みた。粒子径(直径)は、第1配位圏平均配位数の加重平均 $N [= x_{Pd}N_{Pd} + x_{Pt}N_{Pt} = 10.13]$ 、空間群 $Fm\bar{3}m$ 、格子定数 $a = b = c = 0.391$ nm(第1配位圏原子間距離0.277 nm)の場合の平均配位数 N と粒子径との関係(球状粒子を仮定)から2.77 nmと見積もられた。この値は図3に示すTEM観察結果と符合する。球状粒子を仮定すると、平均配位数と粒子径の関係のほか、粒子径、粒子を構成する原子数、配位数が $N_i [\leq 12]$ となるサイト数の関係が求められる。PdないしPtの未結合手数に関する方程式を立てることで、粒子表面、即ち配位数 N_i が12未満のサイトに存在するPdないしPtの原子数と N_{Pd} ないし N_{Pt} とを結び

付けることができる。この方程式を満たす解(原子配置)は複数存在し、系のエネルギーに差がないと近似できる場合、解の平均値に対する表面 Pd/Pt 比はその期待値を与える。このようにして見積もられた表面 Pd/Pt 比は 0.542 であった。この表面 Pd/Pt 比は表層に Pt が約 65%、Pd が約 35% 存在することを意味する。見積もられた表面 Pd/Pt 比は、Pt の表面濃化を意味する点で、図 3 に示す TEM および EDX 分析結果と良い一致を示す。表 1 にまとめた第 1 配位圏平均配位数に近い値を持つ Pd-Pt BNP モデル構造を図 5 に示す。この Pd-Pt BNP モデル構造の場合、表面 Pd/Pt 比は 0.561 となる。上述の方法で見積もられた表面 Pd/Pt 比(0.542)はモデル構造の表面 Pd/Pt 比と比較的良好一致を示す。EXAFS 解析で求められる第 1 配位圏平均配位数を再現するモデル構造を見出さなくとも、上述の方程式の解の平均値を求めることで BNP の表面元素比率を比較的精度よく見積もることができると考えられる。

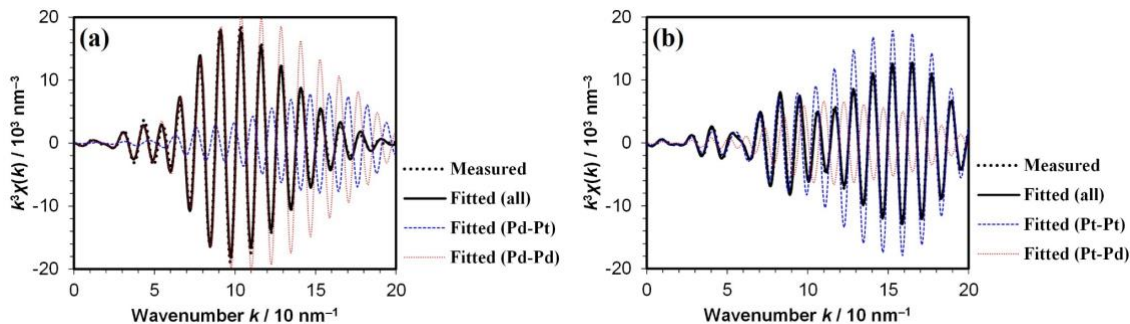


図 4. Pd-Pt BNP 内 Pd、Pt 第 1 配位圏の EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ の比較：(a) Pd K-edge、(b) Pt L_{III}-edge。いずれにおいても第 1 配位圏の逆 FT スペクトルの実部を示しており、黒点線は測定値、黒実線はフィッティング結果、青破線・赤点線はフィッティング結果の各要素をそれぞれ表す。

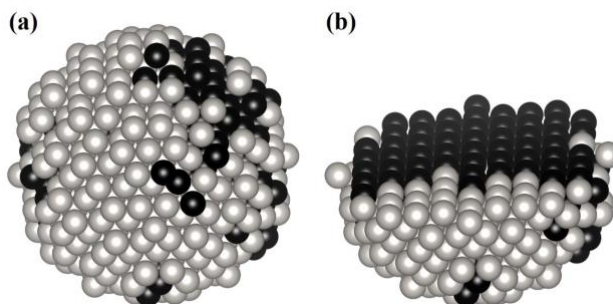


図 5. Pd-Pt BNP モデル構造(Pd は黒色、Pt は灰色)：(a)全体像、(b)断面。この BNP に対する第 1 配位圏配位数は $N(\text{Pd-Pd}) = 8.73$ 、 $N(\text{Pd-Pt}) = 2.18$ 、 $N(\text{Pt-Pd}) = 2.31$ 、 $N(\text{Pt-Pt}) = 7.07$ である。

表 1. Pd@Pt BNP 内 Pd、Pt 第 1 配位圏に関する EXAFS カーブフィッティング解析結果。

Parameter	$N(\text{Pd-Pd})$	$N(\text{Pd-Pt})$	$N(\text{Pt-Pd})$	$N(\text{Pt-Pt})$
N	8.70 ± 0.13	2.17 ± 0.06	2.30 ± 0.07	7.04 ± 0.11
R / nm	0.277 ± 0.001	0.276 ± 0.001	0.277 ± 0.001	0.277 ± 0.001
$\sigma^2 / 10^{-5} \text{nm}^2$	3.32 ± 0.06	2.43 ± 0.08	2.92 ± 0.04	2.92 ± 0.04
$C_3 / 10^{-8} \text{nm}^3$	-15.6 ± 0.4	-11.8 ± 0.5	-11.8 ± 0.5	2.1 ± 0.4

今後の課題：

本報で示した表面元素比率評価法を不均一触媒に応用する場合、BNP 粒度分布および原子分布を制御しながら保護剤 PVP を除去し、その上で operando XAS 法により表面元素比率と触媒特性との関連付けを行う必要がある。上述の個々の事象を押さえながら触媒反応現象を議論していく。

謝辞：

本研究は JSPS 科研費(26810127)の助成を受けたものである。

参考文献：

[1] S. Xiao et al., *Eur. Phys. J. B* **54**, 479 (2006).

- [2] F. Calvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27922 (2015).
- [3] L. Peng et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27940 (2015).
- [4] T. Ishimoto, and M. Koyama, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 736 (2016).
- [5] V. Ponec, *Appl. Catal. A*, **222**, 31 (2001).
- [6] F. Maroun et al., *Science*, **293**, 1811 (2001).
- [7] T. Bligaard, and J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, **52**, 5512 (2007).
- [8] H. Li et al., *J. Chem. Phys.*, **149**, 174705 (2018).
- [9] B.-J. Hwang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11140 (2005).
- [10] B. J. Hwang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 023108 (2007).
- [11] A. Frenkel, *Z. Kristallogr.*, **222**, 605 (2007).
- [12] A. I. Frenkel et al., *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **4**, 23 (2011).
- [13] A. I. Frenkel, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 8163 (2012).
- [14] Y. Li et al., *Nat. Commun.*, **6**, 7583 (2015).
- [15] S. Zhao et al., *ChemCatChem*, **7**, 3683 (2015).
- [16] C. A. Schneider et al., *Nat. Methods*, **9**, 671 (2012).
- [17] B. Ravel, and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).
- [18] J. J. Rehr, and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621 (2000).

(Received: February 28, 2020; Accepted: October 23, 2020; Published: October 29, 2020)

西村他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集、8(3), 522 (2020) より転載

マイクロ逆モンテカルロ法による InGaN 結晶内の結合距離の揺らぎ評価 Analysis of Bond Length Variation in InGaN Crystal by the Micro Reverse Monte Carlo Method.

小林 裕, 宮野 宗彦, 榊 篤史

Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation

InGaN 系発光デバイスは、転位密度が他材料と比較して高いにもかかわらず、高い量子効率を得られる。その理由として、In の凝集が関係すると考えられており、発光特性向上には InGaN 結晶内の In 組成の揺らぎと量子効率の相関の解明が必要不可欠となっている。我々は、InGaN 結晶内の In 周囲の局所構造の評価のため、BL16B2 にて In-K 吸収端の X 線吸収微細構造を測定した。測定した XAFS を逆モンテカルロ法により解析することで、結晶中で他の原子と比較して In 原子の配置乱れの程度が大きいことを確認した。

キーワード：X 線吸収微細構造, 半導体, InGaN, 逆モンテカルロ法

背景と研究目的

III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする Light Emitting Diode (LED) デバイスは、2009 年以降高輝度化の技術開発の進展が目覚ましく、蛍光灯器具、白熱電球はもとより、ハロゲン電球や小型高輝度放電ランプとも置き換わり、世界に広く普及している。特に近年の省エネ志向、市場価格の低価格化にともない、各メーカーのコストダウン競争、技術開発競争は激しさを増している。

InGaN 系 LED の発光層に用いられる InGaN 結晶は、高い結晶性が必要とされるが、基板であるサファイアとの格子不整合により転位密度が高く (約 10^8 cm^{-2})、発光効率は低いとされていた。しかし、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは転位密度が高いにもかかわらず高い量子効率を得られる。その要因として、結晶中の In の凝集が関係していると考えられている[1]。

InGaN 系 LED のさらなる市場拡大には技術開発による性能向上が求められるため、In の凝集による組成揺らぎと、量子効率の相関の把握は急務である。そこで我々は、試料中の局所構造の評価に有効な手段である X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施し、In 周囲の局所構造を評価した。

XAFS の解析においては、試料内の原子分布はガウス関数に従うと仮定される。そのため結晶内での試料位置の乱れが大きく、非対称な分布を持つ試料の場合、結合長が真値よりも短く算出される懸念がある。この問題を解決する手法としては、式(1)に示すキムラウト展開法による非対称性項 C_3 , C_4 の導入が挙げられるが、パラメータ数の増加と、パラメータ間の相関により、フィッティング時に最適解に到達しにくくなり、信頼性が低下する問題がある。

今回の報告で取り上げる手法は、別の問題

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j^N \frac{N_j F(k, r_j)}{kr_j^2} \exp\left(-2k^2 \sigma_j^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4\right) \sin\left(2kr_j + \phi(k, r_j) - \frac{4}{3} C_3 k^3\right). \quad (1)$$

解決法として提唱されている逆モンテカルロ法 (RMC) を用いたものである。RMC はモデルと実測データをモンテカルロ法により合わせ込む手法であり、非対称な分布を持つ場合でも解析可能な特徴を持つ[2]。一方で、RMCでの解析は計算コストが膨大となる欠点がある。そこで、計算コスト低減のため、巨大なひとつの系での計算を行うのではなく、小さなクラスターを複数用意し、それらのアンサンブル平均を用いて計算を行うマイクロ逆モンテカルロ法 (mRMC) が提案されている[3]。

本報告は、mRMC を用いて、InGa_{0.85}N 結晶内での各結合長の揺らぎの程度比較を行い、発光特性と局所構造の関係解明を促進しようとするものである。

実験

XAFS測定は、BL16B2のXAFS装置を用いて、以下の要領で行った。

試料はサファイア基板の上に成膜された In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN試料 (組成はX線回折測定より決定) を用いた。試料に照射するX線のエネルギーを28 keV近傍で掃引しながら、In-K_α蛍光X線を多素子半導体検出器で検出し、蛍光XAFS測定を実施した。測定はS/N比を高める目的で複数回を行い、データを加算平均したものを解析に用いた。

得られたXAFSスペクトルから、バックグラウンドを差し引き、EXAFS振動を抽出した。得られたEXAFS振動を $k=0.275\sim 1.26\text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換し、動径構造関数を得た。着目する配位圏の構造解析を行うため、 $R=0.09\sim 0.381\text{ nm}$ の範囲を逆フーリエ変換し、 $\chi_{exp}(k)$ を算出した。

mRMCによる解析は、図1に示すフローに従い実施した。

構造モデルは、In原子中心で、第三配位圏の原子までを含む全27原子を1クラスターとし、30クラスターを1モデルとした。モデル内のIn/Ga割合が、XRDから求めた組成比と同じになるよう、第二配位圏内のランダムな位置にIn原子を配置した。次に作製した各クラスターからEXAFS振動の算出を行った。なお後方散乱因子 $F(k,r)$ および位相シフト $\phi(k,r)$ の計算にはFEFF8.4[4]を用いた。全てのクラス

ターについて算出したEXAFS振動を加算平均したものに、実測データと同条件でフーリエ変換および逆フーリエ変換を行い、 $\chi_{cal}(k)$ を算出した。

実測値と計算値のフィッティング精度は、式(2)で与えるRFの値で評価した。

$$RF^2 = \frac{\sum |k^3 \chi_{cal}(k) - k^3 \chi_{exp}(k)|^2}{\sum |k^3 \chi_{exp}(k)|^2}. \quad (2)$$

mRMCによるモデル最適化でのモデルの更新は、各クラスターの原子ひとつをランダムに選択し、三次元座標でランダムに移動させることで行った。移動後の新しいモデルの可否はメトロポリス法により決定した。すなわち、新しいモデルについて、再度RFを計算し、RFが減少している場合、無条件で新しいモデルを採択し、RFが大きくなっている場合は、 $\exp(-\Delta RF^2/T)$ の確率で採択した。ここでTは採択率を決定するハイパーパラメータであり、既報のRMCの手法[5]を参考に、探索初期は採択率を上げ広域的な探索を行い、探索終盤では最適解へ到達するため貪欲な最適化を行うように設定した。

以上のモデル最適化を1万ステップ繰り返し、最適化後の構造モデルを得た。

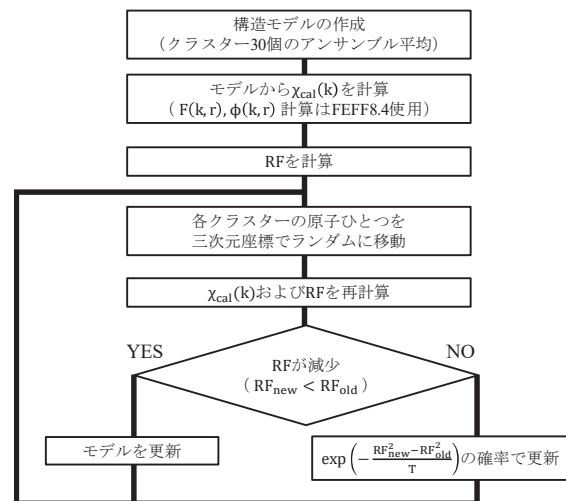


Fig. 1. Flow chart for mRMC analysis.

結果および考察

図2に実測データと、最適化後のモデルから計算されるデータの比較を示す。両者はよく一致 (RF=0.06) しており、実際の試料構造を再現した構造モデルが算出できていると考

えられる。

得られたモデルから得られる各結合長の分布を図3に、各解析値をTable 1.に示す。なお、各解析値は式(3, 4)よりそれぞれ算出した。

$$r = \langle R \rangle. \tag{3}$$

$$DW^2 = \sigma^2 = \langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle. \tag{4}$$

それぞれの結合長より算出した In-In 結合での DW の値は、In-N または In-Ga 結合のものより大きい値となった。これより、結晶内での In 原子の配置の乱れが、他元素より大きいことが示唆された。

また、解析法による結果の違いを確認するため、図4およびTable 2.にカーブフィッティングによる解析結果を示す。カーブフィッティングでは、In-In 結合について結合長が不自然に短く算出されているが、mRMC ではその問題が解決されている。ただし、In-N 結合の結果を比較すると、mRMC での解析値は、DW が大きく算出されている。これはノイズ成分まで再現した結果、結合長のばらつきが大きくなっている影響と考えられる。

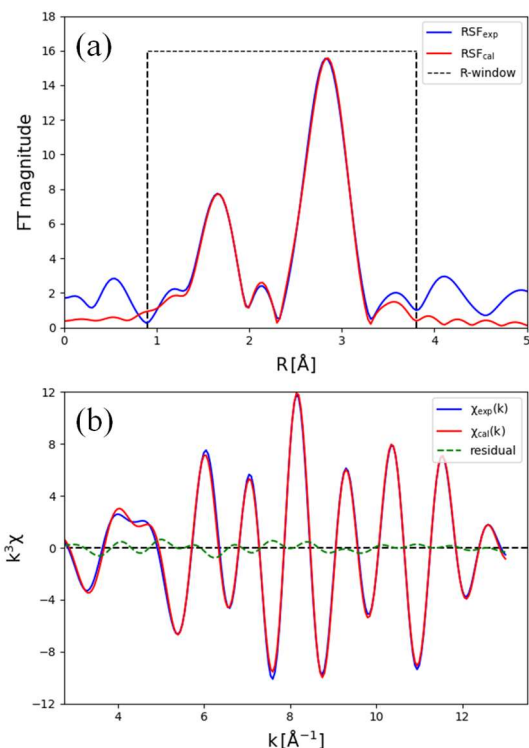


Fig. 2. Comparison of experimental data and calculated data using mRMC (a) radial structure function (b) the inverse fourier transform of (a).

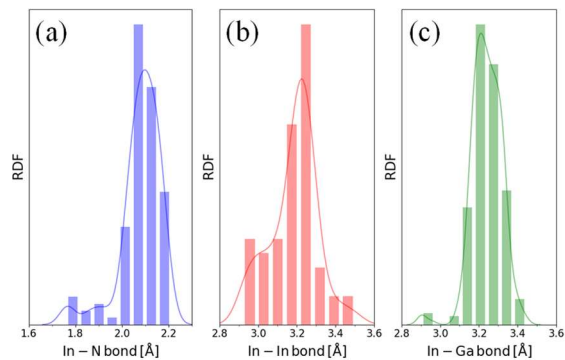


Fig. 3. The radial distribution function at the equilibrium after the mRMC analysis (a) In-N, (b) In-In, and (c) In-Ga.

Table 1. Summary of mRMC result.

	r [nm]	DW/ 10^{-3} [nm]
In-N	0.208	8.8
In-In	0.318	12
In-Ga	0.324	7.7

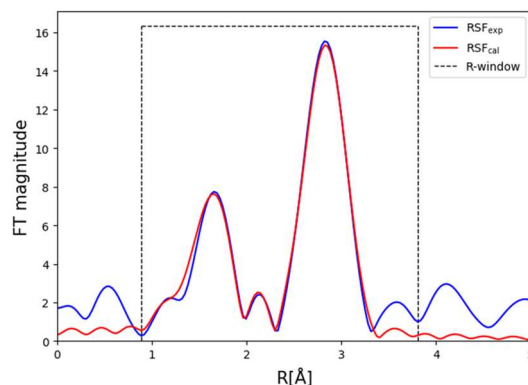


Fig. 4. Comparison of experimental data and calculated data using curve fitting.

Table 2. Summary of curve fitting result.

	r [nm]	DW/ 10^{-3} [nm]
In-N	0.210	6.2
In-In	0.302	3.9
In-Ga	0.323	9.3

このように mRMC でのモデルの最適化では、実測データの過剰な再現の結果、DW が実際よりも大きく算出される懸念がある。この問題は、モデル最適化での原子移動に制約を設けることで改善できると考えられる。

まとめと今後の課題

mRMC を用いた InGaN 結晶の EXAFS 解析を行い、結晶中での In 原子の配置乱れが他原子よりも大きいことが示唆された。ただし mRMC のモデル最適化の過程で、ノイズまで過剰に再現している懸念があるため、モデル最適化時の原子移動に新たに制約を設けることで改善を試みる。

今後は、測定時の温度を変化させた XAFS についても測定・解析を行い、結晶構造の温度安定性を評価するなど、より詳細な構造解析を試みる。また、得られた知見を、製品の高性能化・高寿命化に向けた開発に活用する。

参考文献

- [1] H. Jeong, et al.: *Sci. Rep.* **5**, 9373 (2015).
- [2] S. J. Gurman, et al.: *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 9463 (1990).
- [3] K. Fujikawa, et al.: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **12**, 322 (2014).
- [4] A. L. Ankudinov, et al.: *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [5] J. Timoshenko, et al.: *Comput. Phys. Commun.* **183**, 1237 (2012).

DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価 Evaluation of Active layers in Nitride Semiconductors using DAFS Measurement

宮野 宗彦, 小林 裕, 後野 秀幸, 榎 篤史

Munehiko Miyano, Yutaka Kobayashi, Hideyuki Gono, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

Nichia Corporation

LED (Light emitted Diode) の特性向上において、活性層の局所構造を把握することは非常に重要である。窒化物半導体は GaN 層や InGaN 層等の複数の層から成り、活性層の Ga 原子周辺の局所構造を知るには DAFS (diffraction anomalous fine structure) 測定を実施する必要がある。本研究では対数分散関係 (LDR) を利用する手法を用いて解析し、FEFF を用いた計算結果と類似した動径構造関数の取得に成功した。活性層から得た動径構造関数のピーク強度は GaN 層より小さく、In 原子置換により Ga 原子周辺の局所構造が乱れた可能性を示唆している。

キーワード：窒化物半導体, DAFS, 局所構造, 対数分散関係

背景と研究目的

III 族窒化物半導体を使用した白色 LED は照明やバックライト、車載用等に広く用いられている。一般的に GaN 系のデバイスでは、サファイア等の GaN と異なる基板が使用されており、基板と成長層の格子定数や熱膨張係数の違いによって $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度の貫通転位が発生する。このような高い転位密度にも関わらず、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは高い発光効率が得られており、要因として InGaN 結晶中での In 局在が考えられている。そのため、InGaN の局所構造を評価することは発光デバイスの特性向上において非常に重要である。

局所構造を得るための手法として XAFS (X-ray absorption fine structure) 法が知られているが、複数層に同一元素が含まれる場合、得られる情報はこれらの平均である。窒化物半導体は InGaN/GaN や AlGaIn/GaN のような複数の層を含むことが多く、目的元素が Ga の場合、活性層のみの情報を得ることは困難である。そこで、放射光の入射 X 線ビームのエネルギー可変な特徴を活

かした DAFS 測定を実施し、活性層の局所構造評価を試みた。

実験方法

実験は BL16XU に設置された回折装置と、SUNBEAM にて開発された DAFS 測定システムを用いた [1,2]。検出器は二次元検出器 PILATUS100K を使用し、試料から約 600 mm の位置に設置した。試料は In 濃度が約 12%、InGaN/GaN が 20 周期の構造を有するウエハ片を使用した。GaN キャップ層の厚みは約 107 nm、活性層である InGaN/GaN 超格子層は約 11.7 nm、GaN バッファ層は約 4 μm である (Fig. 1)。DAFS の測定では、注目元素の吸収

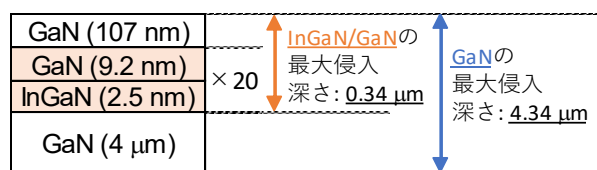


Fig. 1. Schematic drawing of the sample layer, and the measurement area of InGaN/GaN and GaN in the depth direction.

端近傍における回折強度の入射X線エネルギー依存性を測定するため、Ga-K 吸収端近傍で(0002)面のDAFS測定を実施した。二次元回折像の数値化及び回折ピークのfittingはプログラム言語pythonを使用した。スペクトルの解析はリガク社製 XAFS 解析ソフト「REX2000」を用いた。

解析方法

結晶物質の回折強度は構造因子の二乗 $|F|^2$ に比例する。構造因子は(1)式で記述できる。

$$F_{hkl}(E) = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E) + i f_n''(E)\} e^{-M_n} \times \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]. \quad (1)$$

ここで、 Σ は単位胞中のすべての原子についての和、 e^{-M} は温度因子、 f^0 は原子散乱因子、 f' は異常分散項の実部、 f'' は異常分散項の虚部である。異常分散項の虚部はXAFSに対応しており、異常散乱原子の配位環境に応じてXAFS振動が観察される[3]。

(1)式で示したように、DAFS測定によって得られるスペクトルには、異常分散項の実部と虚部両方の情報を含むため、実部と虚部を分離して取り出す必要がある。本研究では、河口らによって開発された対数分散関係(logarithmic dispersion relation, LDR)を利用する方法[3-5]を用いて、異常分散項の虚部を求めた。この解析手法は実験データから直接、解析的に異常分散項を求められる利点がある。得られた異常分散項の虚部は吸収係数と等価であり、XAFSスペクトルと同様の解釈や解析手法を用いることができる。

対数分散関係 (LDR) を利用する手法の手順

1: 構造因子の絶対値 $|F|$ の決定

回折強度を各因子で補正し、構造因子の絶対値 $|F|$ を求めた。

$$I \propto I_0 CA(LP) |F|^2. \quad (2)$$

ここで、 I_0 は入射X線強度、 A は吸収因子、 L はローレンツ因子、 P は偏光因子、 C はエネルギーに依存しない定数である。定数 C は実測値と計算値が一致する値に調整した。河口らの測定配置は透過配置であり、反射配置で測定した窒化物半導体に適用するために、

Table 1. Summary of correction terms.

$$P \sim 1. \quad (3)$$

$$L = \frac{1}{E^3 \sin 2\theta}. \quad (4)$$

$$A = \int_0^X \exp(-2\mu_{av}x) dx = \frac{1}{2\mu_{av}} \left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu_{av}t}{\sin\theta}\right) \right]. \quad (5)$$

Table1に示した式を用いて各因子を計算した。各因子はGaNピークとInGaN/GaN超格子ピークについて、それぞれ求めた。吸収因子 A の計算には最大侵入深さが必要であり[6]、本研究で用いた試料は、GaNピークの最大侵入深さは4.34 μm 、InGaN/GaN超格子ピークは0.34 μm である (Fig. 1)。GaNとInGaNの線吸収係数は文献値を使用した。

2: 構造因子から異常分散項の虚部を算出

構造因子は位相項 ϕ を用いて表記することができ、両辺の自然対数を取ると(6)式となる。

$$\ln F(E) = \ln |F(E)| + i\phi. \quad (6)$$

ここで、 ϕ には主値をとる。対数分散関係(LDR)とは自然対数を取った後の周波数応答関数の実部と虚部の間のKramers-Kronigの関係であり、十分広いエネルギー領域で実験的に $|F(E)|$ がわかっている場合、虚部で表される位相項は主値積分を用いて計算できる。

$$\phi = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln |F(E')|}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (7)$$

構造因子の実部と虚部は位相項の定義より、(8)式のように表される。

$$|F(E)| \sin \phi = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E)\} e^{-M_n} \sin[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] + \sum_n f_n'' e^{-M_n} \cos[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]. \quad (8)$$

ウルツ鉱型構造を有するGaNの場合、 h と k が等しく、 l が偶数の場合、(8)式右辺の \sin 関数を含む第一項は0となり、第二項が残る。特に l が4の倍数以外であれば、Ga単独の式となる。

$$|F(E)| \sin \phi = 2 f_{Ga}'' \exp(-M_{Ga}). \quad (9)$$

(9)式の左辺は実験から得られる値であり、実測値から異常分散項の虚部 f'' が得られる。

結果および考察

Fig. 2 に(0002)Bragg 反射の逆格子マップを示す。逆格子マップは、GaN のメインピークと複数のサテライトピークが確認できる。Fig. 2 に示した最も強度が強い超格子の主ピークを用いて、InGaN/GaN 超格子ピークの積分強度を求めた。比較のため、GaN メインピークの積分強度を求めた。

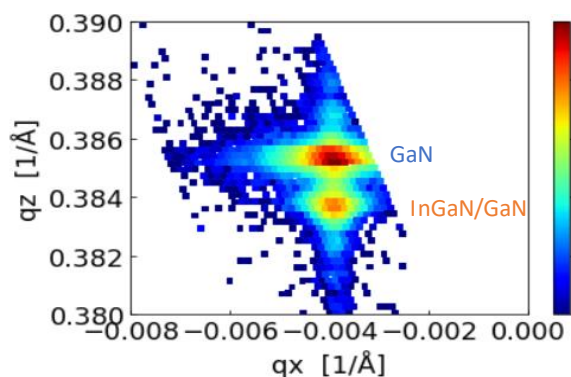


Fig. 2. Reciprocal space map of the InGaN/GaN superlattice taken at the 0002 diffractions.

Fig. 3に積分強度から求めた構造因子の絶対値、Fig. 4に異常分散項の虚部を示す。基準として、(1)式を用いて算出したInGaNの計算値とGaの文献値[7]をそれぞれプロットした。実測値はReferenceと同じオーダーの値が得られている。InGaN/GaN超格子ピークから得たスペクトルは、吸収端より高エネルギー領域ではGaNピークより振幅が小さい。

Fig. 5 に実測値から得た動径構造関数とFEFF 計算から得た GaN の動径構造関数を示す。ピークの位置は実測値と計算値で一致している。一方、InGaN/GaN 超格子ピークから得たピーク強度は、GaN ピークの約半分である。線吸収係数に文献値を使用したため、動径構造関数のピーク強度は正確な値ではないが、InGaN/GaN 超格子ピークから得たピーク強度が GaN ピークより小さいという関係性は信頼できる。ピーク強度が低下する要因として、配位数の減少、原子間距離の伸長、デ

バイ・ワラー因子の増加、平均自由行程の短縮が考えられる。配位数が要因だった場合、第二近接のピーク強度のみ低下するはずだが、実測値は、第一近接ピークと第二近接ピークの両方が GaN より強度が小さく、配位数が要因である可能性は低いと考えられる。また、

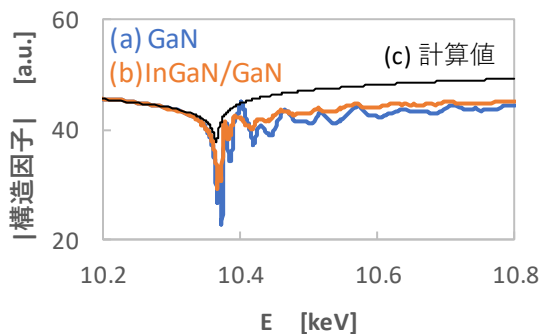


Fig. 3. DAFS spectra obtained from (a) GaN and (b) InGaN/GaN 0002 diffractions, and (c) calculated value.

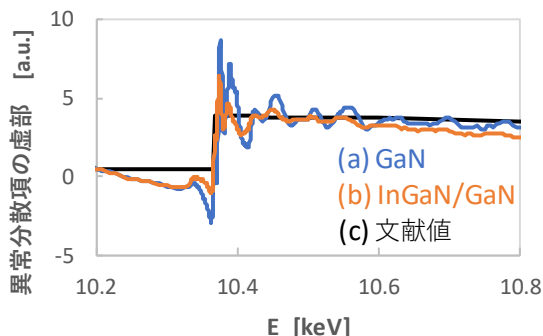


Fig. 4. Obtained XAFS-like spectra from (a) GaN and (b) InGaN/GaN 0002 diffractions, and (c) reference curve in [7].

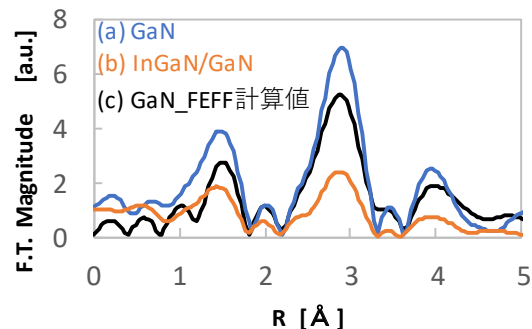


Fig. 5. F.T. magnitudes obtained from (a) GaN and (b) InGaN/GaN 0002 diffractions, and (c) GaN model using FEFF calculation.

ピーク位置が同等であることから、原子間距離が要因である可能性は低い。デバイ・ワラー因子と平均自由行程が要因と考えられ、In 原子置換により Ga 原子周辺の配列が乱れ、光電子の移動が阻害されたと推察される。

以上のようにエネルギーが可変である放射光の特性とサンビームにて開発されたシステムを使用し、窒化物半導体の DAFS スペクトルを取得した。薄膜試料の LDR 法適用を試み、FEFF を用いた計算結果と類似した動径構造関数の取得に成功した。InGa_N/Ga_N 超格子層から得た動径構造関数のピーク強度は Ga_N 層より小さく、In 原子置換により Ga 原子周辺の局所構造が乱れたと推察される。本試験ではウエハ片を用いたが、構成材が多い実装品は回折ピークも多く、回折ピーク位置で対象を選別できる本測定は、問題箇所の特定等、より有効であると考えられる。

今後の課題

解析時、線吸収係数は文献値を使用したがる、正確な解析を実施するには実測値が必要となる。今後、シリコンドリフト検出器 (Silicon Drift Detector) を用いて、蛍光 X 線強度から

線吸収係数を求める方法を検討する。また、偏光 XAFS スペクトルとの対応を確認する。サテライトピークはメインピークと比較して回折強度が弱く、DAFS スペクトルの SN 比が悪い。Detune 条件や露光時間の調整、MOSTAB の使用等、測定条件の最適化を実施し、測定の安定化を試みる。また、In 原子置換量や層構造と歪の関係性についても検討する予定である。

参考文献

- [1] 野村ほか: サンビーム年報・成果集 **vol.5**, 176 (2015).
- [2] 徳田ほか: サンビーム年報・成果集 **vol.7**, 184 (2017).
- [3] 日本 XAFS 研究会: *XAFS の基礎と応用*, 講談社, p.285 (2017).
- [4] T.Kawaguchi *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **21**, 1247 (2014).
- [5] T.Kawaguchi *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 113002 (2017).
- [6] I.J.Pickering *et al.*, *Jpn.J.Appl.Phys.***32**(1993).
- [7] The University of Washington:
<http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/>

HAXPES による電気化学デバイス界面の構造および電子状態解析 Structure and Electronic State Analyses of Interfaces in Electrochemical Devices by HAXPES

松本 匡史¹, 宋 哲昊¹, 荒尾 正純¹, 稲葉 雅之¹, 今井 英人¹, 石原 顕光²
Masashi Matsumoto¹, Song Chulho¹, Masazumi Arao¹, Masayuki Inaba¹,
Hideto Imai¹, Akimitsu Ishihara²

¹株式会社日産アーク, ²横浜国立大学

¹NISSAN ARC, LTD., ²Yokohama National University

次世代燃料電池自動車においては、高効率化を目指し高温運転に対応した次世代燃料電池が有力な候補になっている。Pt系に迫る開回路電位と酸化環境や高温下に対して高い耐久性を持つ酸化物触媒/酸化物担体からなる酸素還元触媒は、次世代燃料電池における酸素還元触媒として期待されているが、Pt系触媒等と比べて触媒/触媒担体界面における電子伝導性が低く、十分な電子伝導性の確保が重要な開発課題である。最適な界面構造の設計・開発を目的とし、AR-HAXPESを用い、酸化物薄膜モデル触媒の界面構造と界面の電子伝導性の関係を解析した。

キーワード：角度分解硬 X 線光電子分光, 半導体/半導体界面, 界面電子構造

背景と研究目的

燃料電池や全固体電池などの電気化学デバイスでは、活物質/固体電解質、固体電解質内の結晶/非晶、触媒粒子/担体など固/固界面が数多く形成される。これら界面は、電気化学デバイスにおける良好な反応場を形成する上で重要であるが、同時に電子伝導や Li^+ 、 H^+ などのイオン伝導の抵抗となったり、望まない副反応を誘引したりする。形成される界面の構造や電子状態と反応抵抗などの性能との関係を正確に把握し、材料設計やセル作製プロセスにより界面構造を制御することが重要である[1-3]。

酸化ジルコニウムや酸化チタンに酸素空孔や元素ドーブを挿入した酸化物酸素還元触媒は、Pt系に迫る開回路電位と酸化環境や高温下に対して高い耐久性を持ち、燃料電池の高温運転に対応した触媒として注目されている[4-6]。担体についても耐久性を持たせるために、カーボンを酸化物に置き換えた酸化物

触媒/酸化物担体の組み合わせが有力な候補として、開発が進められている。ただし、酸化物の触媒および担体は酸化物半導体であるため、その界面では、半導体/半導体接合が形成され、電子移動障壁を形成する可能性がある。担体および触媒の電子伝導性が高くても、担体から触媒への電子供給が律速になってしまう。触媒の活性サイトの電子状態と界面の電子状態の関係を考慮し、スムーズに電流を取り出せる触媒/酸化物担体界面の設計が必要である。

本研究では、酸化物担体/酸化物触媒の薄膜モデル触媒を用いて、界面の電子状態を、角度分解硬 X 線光電子分光 (Angle Resolved Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy: AR-HAXPES) により解析し、酸化物担体/酸化物触媒界面における界面準位とキャリア輸送の関係について検討した。

実験

薄膜モデル触媒はアークプラズマ（APD）法によりNbドーパ TiO₂上にZrO_x膜触媒（ZrO_x/Nb-TiO₂）を10nm程度堆積させて作製

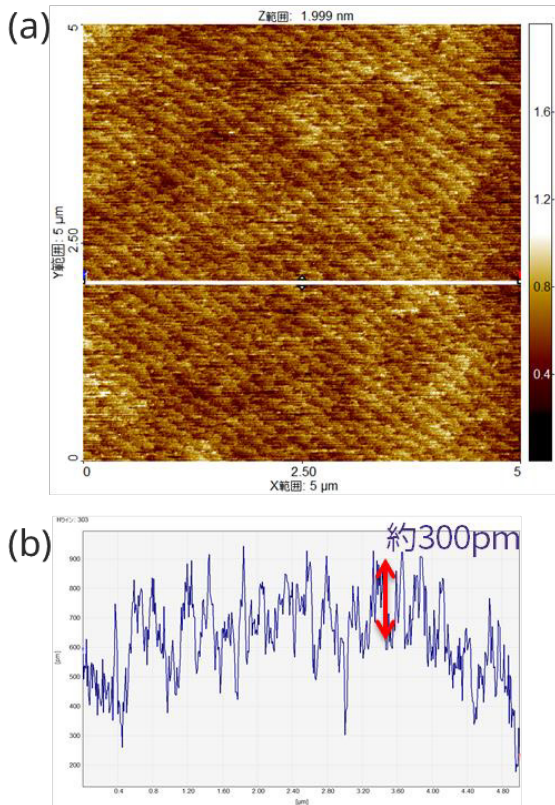


Fig. 1. The surface image (a) and cross section profile of the ZrO_x/Nb-TiO₂ thin film observed by AFM

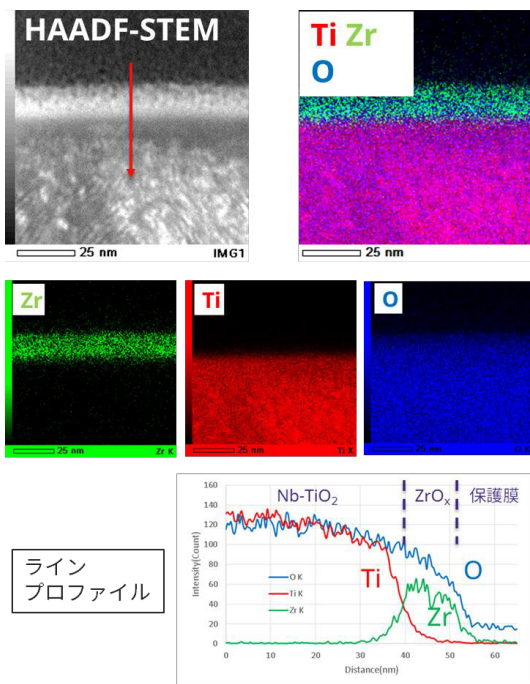


Fig. 2. The cross section TEM-EDX image and atomic concentration profile of the ZrO_x/Nb-TiO₂ thin film

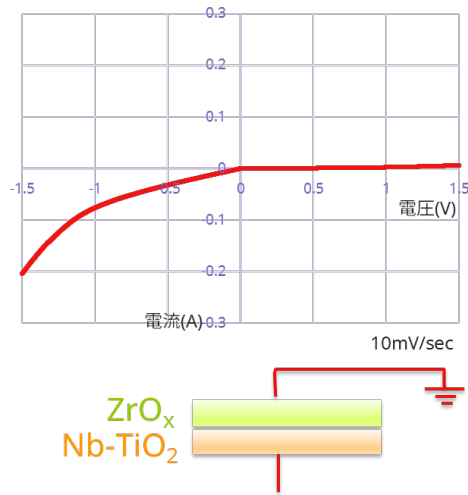


Fig. 3. The current and voltage profile of the ZrO_x/Nb-TiO₂ thin films

した。AFM観察よりNb-TiO₂上のZrO_x膜は凹凸が300pmの平坦な膜を形成していることが確認された（Fig. 1）。断面TEM-EDXにより、断面方向のZrO_x膜の構造を解析した（Fig. 2）。膜厚は約10nmで均一であり、Nb-TiO₂とZrO_x膜は相互に元素拡散が無いことが確認された。作製したZrO_x/Nb-TiO₂の電流電圧特性を測定した（Fig.3）。ZrO_xを基準にNb-TiO₂に正の電圧をかけると電流が流れないが、負の電圧をかけると電流が流れる整流作用が観測された

Nb-TiO₂とZrO_x膜の界面電子構造は、AR-HAXPESを用いて、脱出角度 (take-off-angle: TOA)の異なる光電子を検出し、深さ方向を位置分解し、解析した。AR-HAXPESはSPring-8 産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16XUにおいて測定した。入射X線のエネルギーは8keVを用いた。

結果および考察

Fig.4 には、TOA=15°、30°、45°、65°、85°で測定した価電子帯、Zr2p³、Ti2p³の光電子スペクトルを示す。TOA=85°は最も深い位置のNb-TiO₂内部、TOA=65°はNb-TiO₂界面側、TOA=45°はNb-TiO₂/ZrO_x界面、TOA=30°はZrO_x界面側、TOA=15°は最も浅い位置のZrO_x内部より上部から放出した光電子を検出している。TOA=85°の価電子帯スペクトルにおいて、光電子はフェルミ準位より3.2 eV高い結合エネルギーから観測された。これはNb-TiO₂の価電子帯上端(VBM)と考えられる。

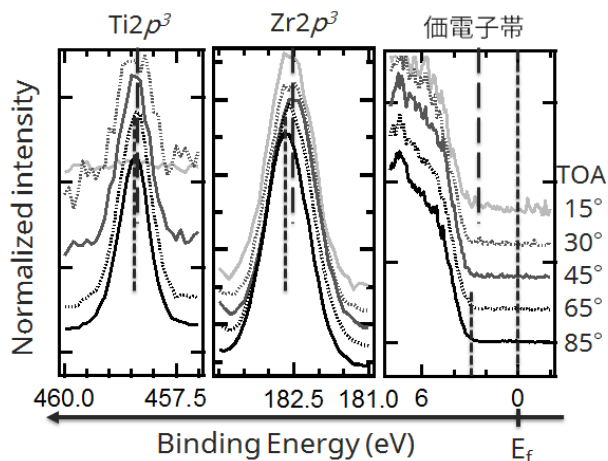


Fig. 4. The AR-HAXPES Ti $2p^3$, Zr $2p^3$, and valence state spectrum of the $ZrO_x/Nb-TiO_2$ thin film

一方、TOA=15°の価電子帯スペクトルにおいて、光電子はフェルミ準位下 2.9 eV から観測され、 ZrO_x の価電子帯上端(VBM)と考えられる。 $Zr2p^3$ スペクトルにおいて、ピークトップは ZrO_x の内部(15°)から界面(85°)に向かい、0.2 eV 高エネルギー側にシフトしていた。また $Ti 2p^3$ スペクトルにおいて、ピークトップは $Nb-TiO_2$ の内部(85°)から界面(15°)に向かい、約 0.1 eV 低エネルギー側にシフトしていた。AR-HAXPES の結果より導出された $Nb-TiO_2/ZrO_x$ 界面の電子構造を Fig.5 に示す。 $Nb-TiO_2/ZrO_x$ 界面は n 型半導体の $Nb-TiO_2$ と p 型の性質を持つ ZrO_x で PN 接合界面を形成していると考えられる。バルクから界面にかけて観測されたエネルギーシフトは空乏層の

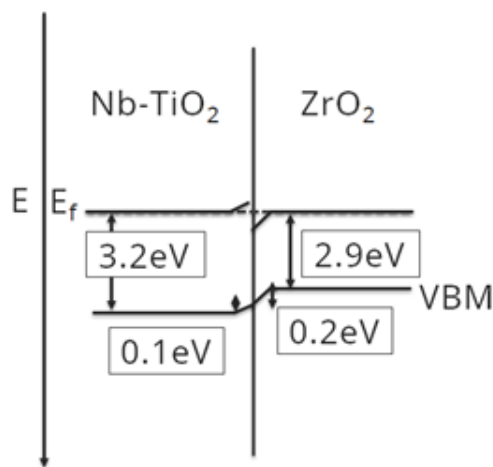


Fig. 5. Illustration of the bending of the valence band at the $Nb-TiO_2 - ZrO_x$ interface.

形成によるバンド曲がりと考えられる。PN 接合界面を形成した $Nb-TiO_2/ZrO_x$ 界面では、 ZrO_x を基準に $Nb-TiO_2$ に正の電圧をかけると空乏層が広がるため電流が流れないが、負の電圧をかけると空乏層が解消し電流が流れたと考えられる。n 型半導体の $Nb-TiO_2$ を担体、p 型半導体の ZrO_x を触媒粒子から成る酸化物酸素還元触媒は、発電時に $Nb-TiO_2$ に対して ZrO_x が正に印加されるため、空乏層の広がりによる界面の電子移動障壁は形成せず、スムーズに電子が移動できると考えられる。

まとめ

酸化物触媒/酸化物担体の界面電子状態を調べる手法として AR-HAXPES を採用し、APD 法によって作製した酸化物薄膜モデル触媒の解析に適用した。さらに、断面 TEM 観察などとあわせ、界面構造/電子状態と電子伝導性の相関を明らかにした。 $ZrO_x/Nb-TiO_2$ において、PN 接合界面が形成され、整流作用があることが確認された。

今後の課題

界面の電子状態は、触媒作用に大きな影響をもっていると考えられる。界面の設計も、触媒設計に重要であると考えられる。今回示した界面構造と電子伝導性の相関解析の方法論を適用し、酸化物触媒/酸化物担体の最適な界面の設計・開発に繋げる。

謝辞

本研究は NEDO の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] R. Hausbrand, D. Becker, W. Jaegermann: Prog. Solid State Chem. **42**, 175 (2014)
- [2] H.-D. Lim, J.-H. Park, H.-J. Shin, J. Jeong, J. T. Kim, K.-W. Namd, H.-G. Jung, K. Y. Chung: Energy Storage Mater. **25** 224 (2020)
- [3] K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama, M. Uchida: ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 34957 (2019).
- [4] A. Ishihara, S. Tominaka, S. Mitsushima, H.

- Imai, O. Sugino, K. Ota: *Curr. Opin. Electrochem.* **21**, 234 (2020).
- [5] A. Ishihara, M. Hamazaki, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota: *J. Electrochem. Soc.* **163** F603 (2016)
- [6] A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Matsuzawa, T. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, K. Ota: *J. Phys. Chem. C* **123** 18150 (2019).

2019A5120

BL16XU

放射光を用いたリチウムイオン二次電池の熱安定性および
構造選択的な化学状態変化の観測
Observation of Thermal Stability and Structure-selective Chemical State
Change of Lithium Ion Secondary Batteries

名嘉真 好政^a, 小川 昌彦^a, 山田 周吾^b
Yoshimasa Nakama^a, Masahiko Ogawa^a, Shugo Yamada^b

^a 三洋エナジー南淡(株), ^b パナソニック(株)
^a Sanyo Energy Nandan Co., Ltd., ^b Panasonic Co., Ltd.

リチウムイオン二次電池の充電時の熱安定性は、正極に起因するところが大きい。そのため、高温環境下における正極活物質の変化を正確に捉えることは、リチウムイオン二次電池の安全性向上を図る上で非常に重要な技術である。高温環境下での正極活物質は複数の結晶構造をもち、また結晶構造内を異なる元素が同じサイトを占有しているため、構造選択的かつ元素選択的な評価が求められている。今回 X-ray Absorption Fine Structure(XAFS)測定を行い Cauchy-Wavelet 変換を用いて隣接元素種を迅速に推定できることを確認し、Diffraction Anomalous Fine Structure(DAFS)測定の検討を行い、構造選択的に各元素の化学状態を推定できる可能性を確認した。今回の結果から、同じサイトを Ni、Co、Mn で共有している正極活物質において、高温環境下での結晶構造変化に伴う遷移金属元素の還元は、主に Ni の層状岩塩型からスピネル型への構造変化により担われているという結論が得られた。

キーワード： リチウムイオン電池、XAFS、DAFS、Cauchy-Wavelet 変換

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなどの電子デバイス、電気自動車やハイブリッド車などの電動車用途、ESS や UPS などの蓄電池用途など、さまざまな用途において需要が拡大している。そのために、さらなる長寿命化および安全性能が求められている。安全性能の中でも、熱暴走による破裂・発火を抑えることが重要なテーマとなっている。この熱暴走の主な要因はリチウムイオン二次電池の構成材料である正極活物質が過度の熱的・電気的負荷を受けると分解し、酸素を放出してしまうということである。正極活物質からの酸素放出は結晶構造の変化に伴って生じ、またその過程において含有する 3d 遷移金属元素の化学状態も変化している。したがって、安全性向上のための正極活物質の開発のためには熱暴走過程における正極活物質中の各元素の化学状態および構造情報を評価することが重要である。本件では特に、各温度における結晶構造の変化と、それぞれの結晶構造中の 3d 遷移金属元素の濃度変化および化学状態の変化に注目し、酸素放出のメカニズム推定を目的とした。

実験：

本件では正極活物質として一般に知られる $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ と $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の解析を行った。それぞれの正極活物質と炭素材料、結着剤を有機溶媒と混合、スラリーを集電体上に塗布、乾燥することにより合材電極を作製した。1M LiPF_6 /エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート電解液中、対極を Li 箔として充電を行った。充電後の電池から正極極板を取り出し N_2 雰囲気にて 25°C、350°C、500°C で 1 時間の加熱処理を行った。いずれの試料も(XRD)測定を行い、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ は X-ray Absorption Fine Structure(XAFS)測定を行い、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は Diffraction Anomalous Fine Structure(DAFS)測定の実施を試みた。

XRD 測定はビームライン BL16XU にて透過法で実施した。照射 X 線のエネルギーは 6.5 keV とし、ビームサイズは V : H = 0.5 mm : 2.0 mm、検出器には 2 次元検出器(PILATUS)を用いた。エネルギー校正は $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ (YAP:Ce)シンチレーション検出器を用いて測定した CeO_2 の回折ピーク角度からブラッグ式で算出した値を用いた。カメラ長校正は測定した CeO_2 の回折ピーク角度から FIT2D ソフトを使って算出した。自社での DAFS 測定の習得を目的とし、XRD 測定と同じ設備にて層状岩塩型の 003 ピーク

およびスピネル型の 111 ピークを、照射 X 線のエネルギーは Mn : 6.50~6.70 keV、Co : 7.67~7.87 keV、Ni : 8.30~8.50 keV の範囲にて 1 eV step で行った。同じく BL16XU にて HAXPES 測定を行ったが、試料の帯電が激しく、測定に耐えなかった。XAFS 測定は BL16B2 にて Ni K-edge の透過測定を実施した。XRD は結晶構造の同定を目的とし、DAFS および XAFS は各元素の形式価数の変化の評価を目的とした。特に DAFS は今後、複相の結晶相を有す材料の各結晶相中の遷移金属元素の形式価数評価を視野に入れ、測定を試みた。

結果および考察：

Fig. 1 に各試料の XRD プロファイルを示す。Fig. 1(a) に示した $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ では Ni rich 系活物質の一般的な温度変化[1]が観測され、25°Cでは層状岩塩型、350°Cでは M_3O_4 -type のスピネル型、500°Cでは岩塩型であると推定される。

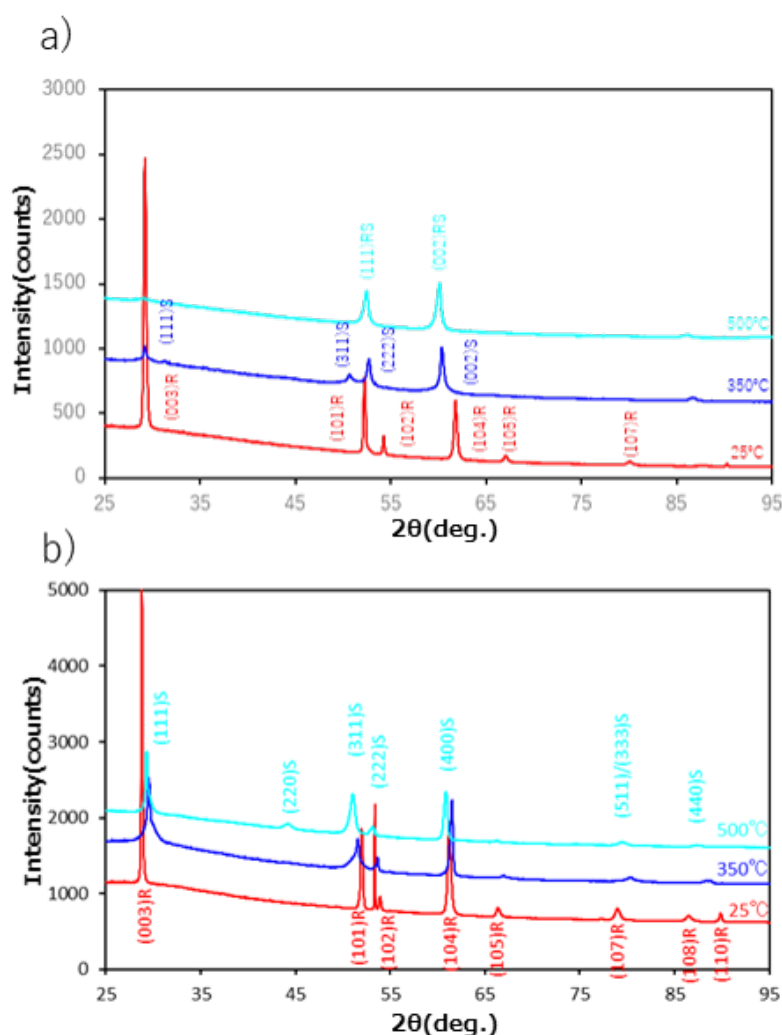


Fig. 1 XRD patterns of cathode (a: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, b: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) after heating at 25°C, 350°C and 500°C.

Fig. 2(a)に 25°Cと 500°C処理後における Ni K-edge の XANES 測定結果を示す。25°Cに対し 500°Cでは吸収端が明瞭にシフトしており、Ni の還元が生じていることが見て取れる。一般に知られる加熱による酸素放出[1]に伴う電荷補償を Ni が担っていることを確認した。得られたデータの EXAFS 振動 $k^2\chi(k)$ をデータ間隔 k step = 0.05 に対しデータ点数 1024 点まで zero filling し、連続 Cauchy-Wavelet 変換[2, 3]を行った結果を Fig. 2(b), (c)に示す。この際の R は 0~10 Å とし、データ間隔(R step)は k step に依存するため、データ点数は 326 となった。つまり参考文献[2]における n は $n = 326$ となる。この k step および R step は XAFS 解析ソフト Athena のデフォルトの設定と同じ値を採用している。Fourier 変換では

R 空間の一次元表記となり、 k 空間の情報を可視化できないため[4]、 R 空間と k 空間の二次元で簡便に可視化できる Cauchy-Wavelet 変換を用いた。参考に、Fig. 2(b), (c)のそれぞれの図の上部には EXAFS 振動 $k^2\chi(k)$ を、右部にはその 3~13 \AA^{-1} の範囲を Fourier 変換した結果を示す。

EXAFS の一回散乱の包絡線形状は原子種に依存性が高く、本試料では構成元素に限られるため、包絡線形状からそれぞれの信号の帰属を行い、図中に記載している。それぞれの帰属について、FEFF による Fitting を用いた帰属と矛盾がないことを確認している。図から分かる通り 25°Cでは第3近接・第4近接に O が配置している。一方で、500°Cでは第3近接に O が、第4近接に Ni or Co が配置している。これは XRD の結果から得られた層状岩塩型から岩塩型への構造変化によるものと解釈できる。また 25°C に対し、500°C では第1近接の O との距離が大きくなっている様子がみてとれ、吸収端の変化から推察された Ni の還元を支持する結果である。なお、実際には構造中に Li も含まれるが、本測定では Li の信号は識別できないため、記載してしない。これにより、酸素放出に伴う Ni の還元と、その周辺の局所構造の変化を直観的に捉えることができた。

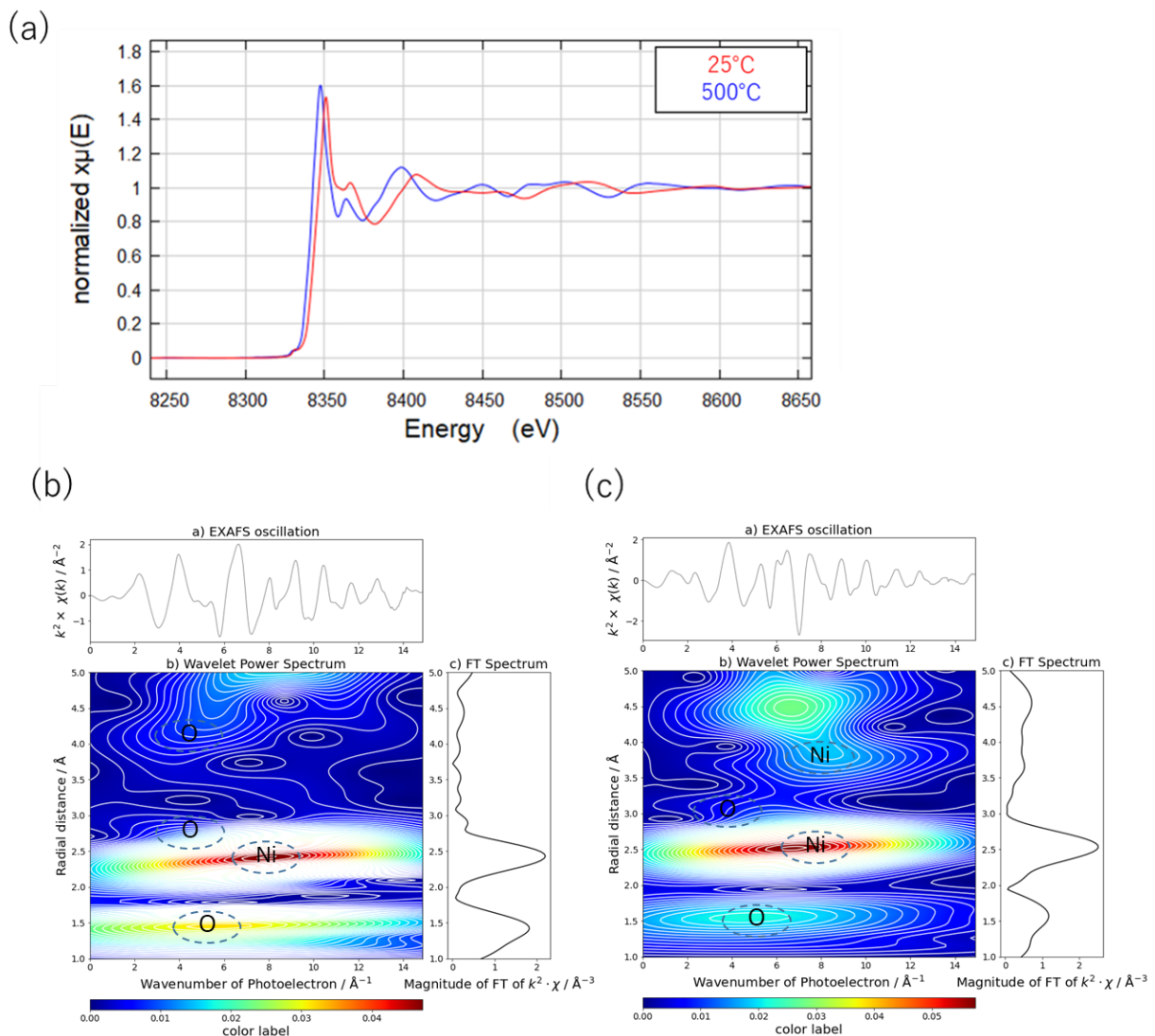


Fig. 2 (a) Ni K-edge XANES of cathode after heating at 25°C and 500°C.

The wavelet transform of the EXAFS spectra at the Ni K-edge of cathode after heating at 25°C (b) and 500°C (c).

一方 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ については Fig. 1(b)より、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の一般的な温度変化[1]が観測され、25°Cでは層状岩塩型、350°Cでは LiMn_2O_4 -type のスピネル型、500°Cでは Mn_3O_4 -type のスピネル型であると推定される。Fig. 3(a)に 25°C処理サンプルの層状岩塩型の 003 のピークにおける Ni K 端前後のエネルギー範囲で実施した XRD の測定結果を示す。検出器を固定した状態で照射 X 線のエネルギー

一を上昇させながら測定したため、高エネルギーになるほど 2θ が低角にシフトしており、これは格子定数の変化によるものではない。このピーク面積と照射 X 線のエネルギーをプロットし規格化を行った結果を Fig. 3(b)に示す。DAFS 測定の習得を目的に測定を行ったが、取得したデータの S/N が非常に悪く、本測定では吸収端を比較するに留まった。

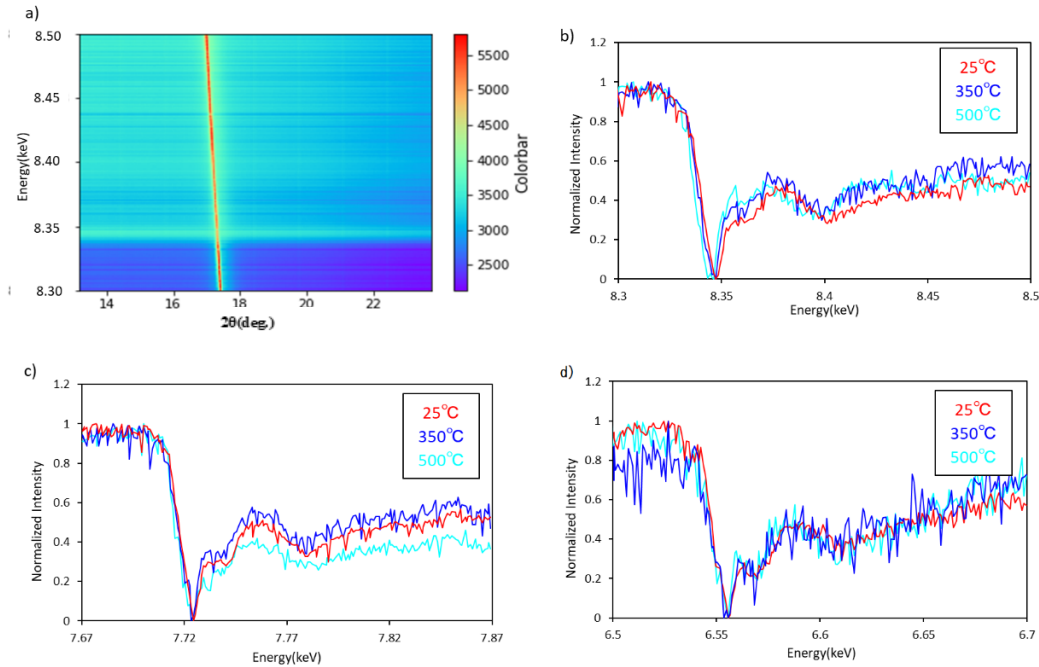


Fig. 3 a) XRD patterns of cathode during increasing X-ray energy from 8.3 keV to 8.5 keV
b) Ni K-edge signal c) Co k-edge signal d) Mn k-edge signal.

25°C、350°C、500°Cと高温になるにつれ、一般に知られる傾向[1]と同様に Ni K 端が低エネルギー側にシフトする様子が見られ、層状岩塩型からスピネル型への構造変化に伴い Ni が低価数化していることが示唆された。この 2θ の範囲には正極活性物質の熱分解の最終生成物である NaCl-type の岩塩型構造のピークは含まれないため、この Ni の低価数化は層状岩塩型およびスピネル型を選択的に評価したものであり、この構造選択性が本測定の大きな利点である。Co および Mn について同様の処理を行った結果を Fig. 3(c)および(d)に示す。Ni とは異なり Co および Mn では吸収端のシフトは確認できず、価数変化が生じていない可能性が高いと推定される。また各元素のピーク面積の最小値と最大値の比(Ni を 1 に規格化)を Fig. 4 に示す。S/N が非常に悪いため詳細な評価は困難であり断言するには至らないが、僅かに Co が減少する傾向も見られた。したがって、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ における層状岩塩型からスピネル型への構造変化では Ni のみが還元していることに加え、Co が構造内から押し出される、つまり Co の偏析が生じている可能性があることを確認した。

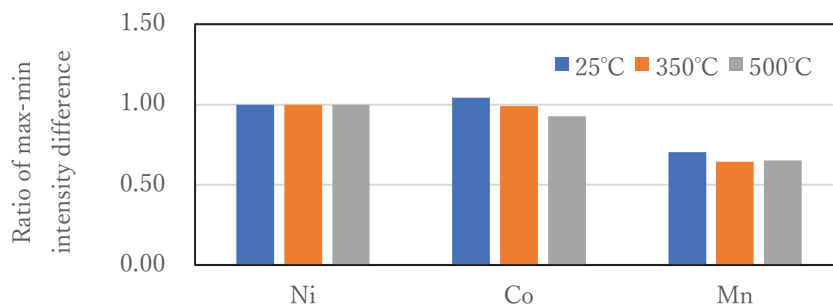


Fig. 4 Intensity ratio of Ni K-edge signal, Co K-edge signal and Mn K-edge signal.

以上により、リチウムイオン二次電池の正極活物質が高温に曝された際の主な長距離構造と局所構造の変化を捉え、構造選択的に化学状態の変化を観測することに成功した。また連続 Cauchy-Wavelet 変換を適用することで、相対的な元素間距離の変化を Fourier 変換と同様に評価し、その元素種を迅速に評価することが可能であることを確認した。

今後の課題：

本測定結果により、連続 Cauchy-Wavelet 変換を用いることで、EXAFS の情報から簡便に目的元素の局所構造（元素間距離とその元素種）を推定できることを確認した。本測定では高 S/N な DAFS 測定を実施するには至らなかったが、回折ピークのプロファイルから各結晶構造中の各元素の化学状態を推定できることを確認した。今後は S/N を向上させ、XANES 領域や EXAFS 領域の情報を DAFS 測定により詳細に取得することで、結晶構造選択的に、且つ元素選択的に化学状態と局所構造の迅速な評価が可能になると考えられ、電池材料のさらなる高性能化に対し大きな一助になることが期待できる。

参考文献：

- [1] Kyung-Wan, *Nam, Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1047 (2013).
- [2] M. Munoz et al., *Am. Mineral.*, **88**, 694 (2003).
- [3] T. Kim et al., *Chem. Mater.* **28**, 4191 (2016).
- [4] M. Harfouche et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012189 (2009).

(Received: February 14, 2020; Accepted: July 6, 2020; Published: August 21)

名嘉真他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集、8(2), 436 (2020) より転載

2012B1720, 2012B1761, 2013A1801, 2017A5400
2017B5400, 2018B2083, 2018A5400, 2019A5400

BL04B2, BL14B2, BL16B2

低融点 V_2O_5 系ガラスにおける V の配位環境と耐水性

Relationship Between Vanadium Coordination Environment and Water Durability in Low-melting V_2O_5 Glass

青柳 拓也

Takuya Aoyagi

(株) 日立製作所

Hitachi, Ltd.

周期性のないガラス構造と特性の相関関係を理解することは、基礎的および工業的観点の双方から重要な課題である。本研究では、有害な鉛系低融点ガラスの代替に向けた低温接合材料の開発を目的に、 $V_2O-P_2O_5$ ガラスおよび $V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3$ ガラスのバナジウム (V) の配位環境と耐水性について検討した。V の配位環境については、X 線吸収微細構造、高エネルギー X 線回折、中性子回折、核磁気共鳴、逆モンテカルロモデリングを複合的に用いて分析した。その結果、耐水性の設計指針としては、 $V^{5+}O_4$ 多面体を減少させることが重要であることを見出し、耐水性向上のための手法としては V を還元する、もしくは V の配位数を増加する効果のある元素の含有が有効であることを明らかにした。また、構築した設計指針を用いて、電子部品や真空断熱複層ガラス用の低温接合材料として実用化に成功した。

キーワード : V_2O_5 , 低融点ガラス, 耐水性, XRD, ND, RMC, XAFS

背景と研究目的

V_2O_5 系ガラスは、ホッピング伝導による半導体特性[1]やインターカレーション特性[2]、および低融点性[1]といった酸化物ガラスとしては特異的な特性を有する。特に低融点性に関しては、人体・環境に有害な鉛やハロゲンを含んだ鉛系低融点ガラスに代わり、 400°C 以下で接合できる新しい環境適合性の低温接合材料として、電子部品や真空断熱複層ガラスへの応用展開が期待されている。

一方で、本ガラス系を工業的に使用するには、化学的安定性(耐水性)やガラス形成能が著しく低いといった課題があり、設計指針も確立されていなかった。設計指針を構築するためにはガラス構造を明らかにする必要があるが、ガラス構造を解析すること自体が大変な上、本ガラス系においては、さらに組成や作製条件で V の配位環境(価数や配位数)が変化しやすいことが知られており[3]、ガラ

ス構造と特性の相関は明らかとなっていなかった。すなわち、ガラス構造を明らかにして、本ガラス系の設計指針を構築することは、基礎的および工業的観点の双方から有益となる。

そこで本研究では、 V_2O_5 系ガラスの設計指針を構築し、低温接合材料として実用化することを目的とし、 $V_2O_5-P_2O_5$ (VP) 二元系ガラス、および $V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3$ (VPF) 三元系ガラスにおける V の配位環境と耐水性に関して調査した。VP ガラスの V の配位環境分析には、X 線吸収微細構造 (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure)、高エネルギー X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction)、中性子回折 (ND : Neutron Diffraction) を実施し、各測定データを満たすガラス構造を逆モンテカルロ (RMC : Reverse Monte Carlo) モデリングによって作製した。さらに、その構造モデルから抽出した特徴量と核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance) 分析を組み合わ

せることでVの配位環境の詳細について明らかとし、耐水性との相関関係について検討した。VPF ガラスにおいては、XAFS を用いてVの配位環境と耐水性に関して検討した。

実験

ガラス原料として、V₂O₅、P₂O₅、Fe₂O₃をそれぞれ所定量秤量し、電気炉にて900-1150°Cの温度で1-2 h加熱し、熔融急冷法にてガラスを作製した。作製したガラスに対して、X線蛍光 (XRF : X-ray fluorescence) による組成分析、酸化還元滴定法によるVの価数分析、示差熱分析 (昇温速度 : 5°C/min)、Heガス置換法による密度測定、10×10×2 mmに加工したガラスサンプルを70°C-30 minの温水に浸漬して重量減少率を測定する耐水性試験によりガラス特性を評価した。また、ガラス構造は、SPring-8 BL04B2でXRD (温度 : 室温、X線エネルギー : 61.6 KeV、モノクロメータ : Si(220)結晶) を、BL14B2とBL16B2でXAFS (温度 : 室温、測定吸収端 : V-K(透過法)、Fe-K(蛍光法)、二分光結晶 : Si(111)) を、J-PARC NOVA BL21でND (温度 : 室温) を測定した。それらの測定データを用いて、RMC++[4]コードを使用して各測定データを同時にフィッティングするガラス構造を構築した。さらに、⁵¹V MAS-NMR測定 (磁場強度 : 11.7 T、回転速度 : 6 kHz) を用いてVの配位環境を決定した。

結果および考察

1. VP 二元系ガラス

Fig. 1に、VP ガラスにおいて、P₂O₅含有量を変化させたときの耐水性およびVの価数変化を示す。これより、P₂O₅含有量が増加すると耐水性が向上し、4価のVの割合が増加することが判明した。Vの配位環境の分析については、Fig. 2に示すように実施した。まずRMCを用いてV⁵⁺とV⁴⁺の双方を含む全体の配位数分布を決定した。その後、NMR分析がV⁵⁺種のみ検出できる性質を利用してV⁵⁺の配位数分布を算出し、それらを組み合わせることで、Fig. 3に示す価数情報を含んだVの配位環境を明らかにした。これより、P₂O₅含有量の増加により、V⁵⁺O₄多面体が急激に減少

し、V⁴⁺O₄多面体が増加することが分かった。通常V⁴⁺は、結晶中ではイオン半径が大きいために5配位か6配位しか存在しない。したがって、VP ガラス中には結晶中に存在しない異常な配位数であるV⁴⁺O₄多面体が存在することも明らかとなった。

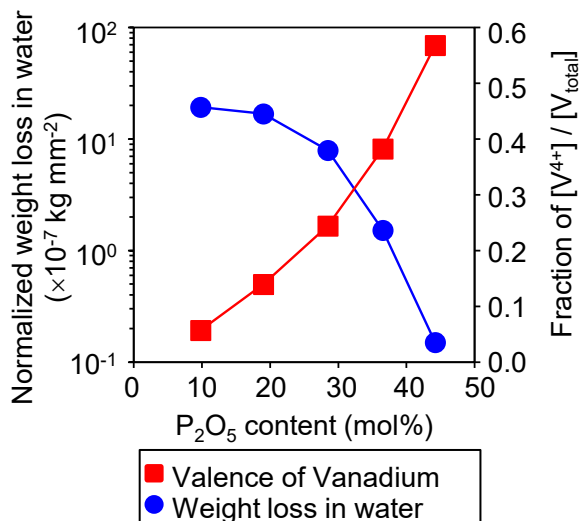


Fig. 1. Water durability and valence of vanadium of VPx glasses.

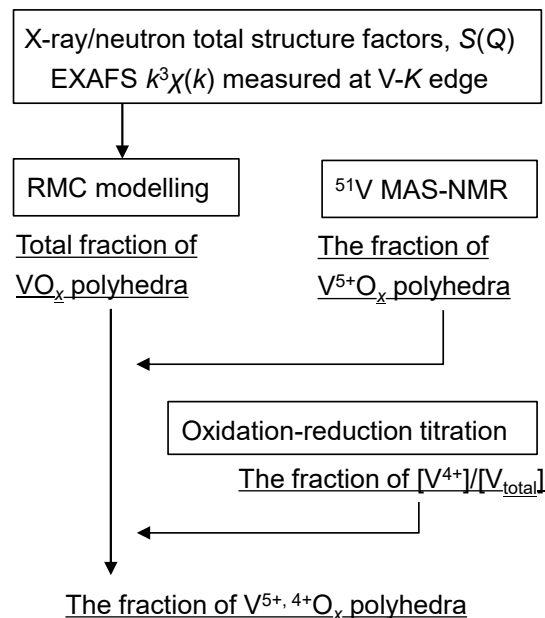


Fig. 2. How to determine the coordination environment of vanadium.

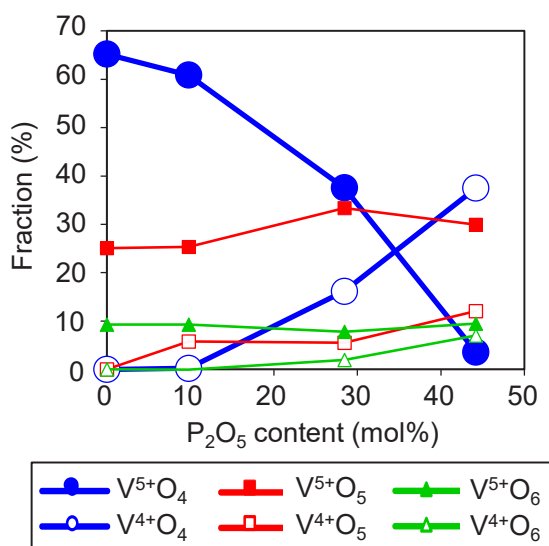


Fig. 3. Distribution of oxygen coordination number and valence of vanadium calculated by RMC modelling and ⁵¹V NMR spectroscopy.

RMC モデリングで構築したガラス構造においては、ガラス構造中の空隙率、V および P の Qⁿ 分布、ガラス構造中のリング分布も評価したが、V の配位環境ほど急激な変化は認められなかった。また、V₂O₅ 単成分の薄膜における検討で、V⁵⁺O₄ 多面体が存在すると耐水性が低下するとの文献も存在することから [5]、VP ガラスにおける耐水性向上の要因は、V⁵⁺O₄ 多面体が減少し、V⁴⁺O₄ 多面体が増加したためであると結論付けた [6]。すなわち、耐水性向上の設計指針としては、V⁵⁺O₄ 多面体の割合を減らすことが重要であることを明らかにした。また、V⁵⁺O₄ 多面体が水に弱い原因としては、電子の局在性によって架橋酸素が水和・加水分解しやすいためであると推察した。これは、P₂O₅ 系のガラスにおいて、P⁵⁺O₄ 四面体が電子の局在化によって架橋酸素が水和・加水分解し、耐水性が良好でないことと同じメカニズムであると考えられる。

2. VPF 三元系ガラス

VP 二元系ガラスで耐水性を向上するためには、前述のように P₂O₅ を多量に含有する必要がある。一方で、その場合にはガラス転

移温度も上昇してしまい、低温接合材料としては好ましくないという課題がある。そのため、第三成分の含有による耐水性向上について検討した。第三成分としては、過去の検討 [7] より Fe₂O₃ を選定した。VP 二元系ガラスの結果を考慮すると、V₂O₅ と P₂O₅ の比率は V の価数に影響を及ぼすため、本検討では P/(V+P) 比を 0.18-0.19 の間に入るように一定に調整した。Fe₂O₃ 含有量を変化させたときの耐水性および V の価数変化を Fig. 4 に示す。これより、Fe₂O₃ 含有量を増加させると、V の価数はほとんど変化せず、耐水性を向上できることが分かった。

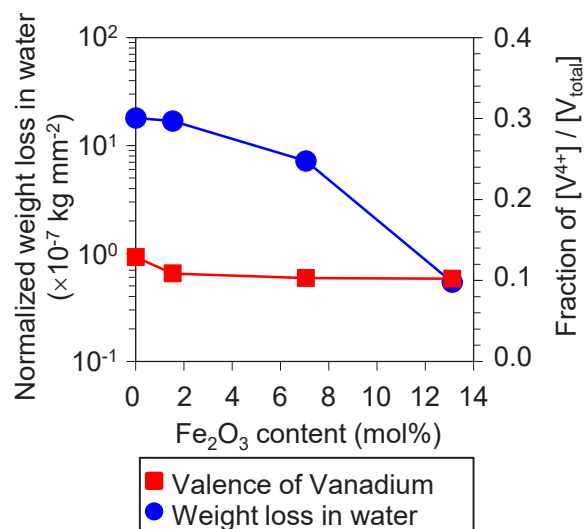


Fig. 4. Water durability and valence of vanadium of VPF_x glasses.

VPF ガラスの V の配位環境は XAFS を用いて分析した。Fig. 5 に EXAFS の動径構造関数を示す。Fe₂O₃ 含有量が増加すると、第一配位圏である V-O のピーク強度が増加していることから、Fe₂O₃ 含有により、V の配位数が増加することが推定された。なお、フィッティングの結果より、Fe₂O₃ を含有しないガラス (VPF0) と比較して、13 mol% Fe₂O₃ を含有したガラス (VPF13) では、V の配位数が 5.5%ほど大きくなることが分かった [8]。

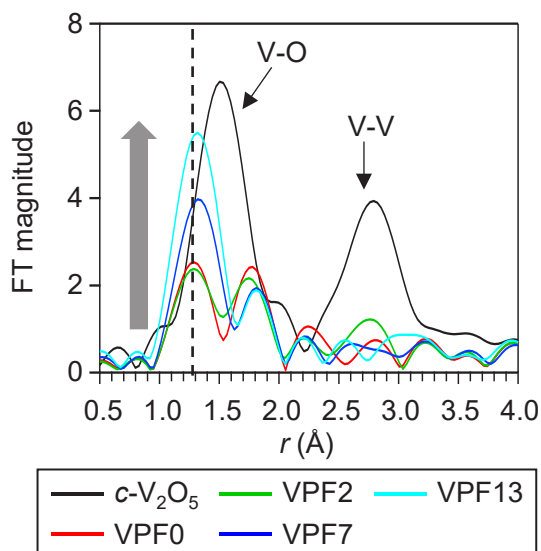


Fig. 5. FT EXAFS spectra for VPFX glasses.
(k^3 -weighted, k -range: 3.0-12.0 \AA^{-1})

Fig. 4 に示した通り、 Fe_2O_3 含有による V の価数変化はほぼないことから、これは Fe_2O_3 含有量の増加によって、 V^{5+}O_4 多面体が V^{5+}O_5 多面体もしくは V^{5+}O_6 多面体へ変化したことを示唆している。すなわち、 Fe_2O_3 含有による耐水性向上の要因についても、 V^{5+}O_4 多面体が減少したためであると結論付けた[8]。

以上より、 V_2O_5 系ガラスにおける耐水性向上の設計指針は、ガラス中に存在する V^{5+}O_4 多面体の割合を減少させることであることを明らかにした。また、耐水性を向上させる手法としては、ガラス中の V イオンを還元する、もしくは V の配位数を増加する元素を含有させることであることを初めて示した。

まとめ

以上の結果から、V の配位環境と耐水性の相関を明らかにし、 V_2O_5 系ガラスの設計指針を構築することに成功した。また、本設計指針を活用し、最も低温で融ける酸化物ガラス接合材（接合温度：220-400°C）を開発し、実用化に成功した。なお、実用化したガラスは既存製品の鉛系低融点ガラスを大きく上回る耐水性を実現している。さらに、開発したガラスは、Sn 系はんだや接着樹脂にも迫る低温域で接合できることから、今後は鉛系低融点ガラスだけでなく、Sn 系はんだや接着樹脂の代替も期待できる。

参考文献

- [1] E.P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth: Nature **173**, 1030 (1954).
- [2] Y. Sakurai and J. Yamaki: J. Electrochem. Soc. **135**, 791 (1988).
- [3] U. Hoppe, N. P. Wyckoff, M. L. Schmitt, R. K. Brow, A. Shöps and A. C. Hannon: J. Non-Cryst. Solids **358**,328 (2012).
- [4] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner and L. Pusztai: J. Optoelectron. Adv. Mater. **9**, 3021 (2007).
- [5] M. Nabavi, C. Sanchez and J. Livage: Philos. Mag. B **63**, 941 (1991).
- [6] T. Aoyagi, S. Kohara, T. Naito, Y. Onodera, M. Kodama, T. Onodera, D. Takamatsu, S. Tahara, O. Sakata, T. Miyake, K. Suzuya, K. Ohara, T. Usuki, Y. Hayashi and H. Takizawa: Sci. Rep. **10**, 7178 (2020).
- [7] T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda: J. Ceram. Soc. Jpn. **97**, 834 (1989).
- [8] T. Aoyagi, D. Takamatsu, Y. Onodera, T. Naito, T. Onodera, T. Miyake, S. Kohara, T. Ina, Y. Hayashi and H. Takizawa: J. Ceram. Soc. Jpn. **128**[5], 273 (2020).

謝辞

本研究は、以下に示す方々との共同研究の成果であり、心より感謝申し上げます。

物質・材料研究機構 小原真司様、坂田修身様、京都大学 小野寺陽平様、日本原子力研究開発機構 鈴谷賢太郎様、高輝度光科学研究センター 尾原幸治様、伊奈稔哲様、山形大学 臼杵毅様、琉球大学 田原周太様、東北大学 林大和様、滝澤博胤様、日立製作所 内藤孝様、三宅竜也様、高松大郊様、平野辰巳様、藤枝正様、児玉一宗様、小野寺大剛様

2017A5100, 2017B5100, 2018A5100, 2018B5100
2019A5100, 2019B5100, 2019A5400, 2019B5400

BL16XU, BL16B2

**熱散漫散乱 (Thermal diffuse scattering) を用いた
各種結晶性材料評価の検討**
**Feasibility study of thermal diffuse scattering (TDS) of crystalline material
using monochromated synchrotron radiation**

米山 明男¹, 高松 大郊¹, 岡本 政邦¹, 藪内 真¹
Akio Yoneyama¹, Daiko Takamatsu¹, Masakuni Okamoto¹, Shin Yabuuchi¹

¹ (株) 日立製作所 研究開発グループ

¹Research and Development Group, Hitachi Ltd.

概要

熱散漫散乱現象 (TDS: Thermal diffuse scattering) を用いた結晶性材料のフォノン状態評価を最終的な目的として、原子番号が大きく異なるダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及び InSb の各単結晶について TDS 像の計測可能性を評価した。エネルギー9~36 keV の単色放射光を各種結晶に照射し、散乱された X 線像を下流に設置したフォトンカウンティング型 X 線検出器 (PILATUS 100K) で検出した。なお、通常の X 線回折に比べて TDS 信号は極めて微弱なために、一部高エネルギー X 線を除いてアンジュレーターを光源とする BL16XU で主に実施した。評価の結果、各結晶の吸収率や厚さに対応して X 線のエネルギーを最適化することにより、いずれの結晶でもフォノン状態評価に利用できる良好な S/N の TDS 像が取得できることを確認した。

キーワード：熱散漫散乱、結晶性材料、フォノン

背景と研究目的

持続可能な低炭素社会の実現には、省エネルギー化や再生可能なエネルギー源への転換に加えて、未回収 (利用) 廃熱の利用も不可欠である。例えば、未利用熱エネルギーから熱電発電した場合、100 万 KW 級原発 2 基分以上の電力が得られると試算されている。同回収には僅かな温度差を電気に変換する熱電発電が期待されているが、効率よく変換を行うためには高い電気伝導率と低い熱伝導率という相反する物理特性を有した熱電変換材料が要求される。このため、「熱 (フォノン)」という基本的な物理量の解明とその活用「フォノンエンジニアリング」が実現へのキーポイントになる。

硬 X 線を用いたフォノン状態の計測法として、(非共鳴) 非弾性 X 線散乱分光法[1] (Non-Resonant Inelastic X-ray scattering : IXS) が近

年注目されているが、極めて高いエネルギー分解能 (入射 X 線エネルギー数 10 keV に対して、meV オーダーの極僅かなエネルギー変化を検出) が必要なために、SPring-8 BL35XU のような専用のビームライン (分光器) や計測装置が必要となる[2]。一方、熱散漫散乱現象 (Thermal diffuse scattering: TDS) を利用した方法は、計測対象が結晶性の材料に限定されるが、一般的なビームラインの構成と計測装置で実施することができる[3, 4]。そこで、本研究では TDS によるフォノン状態評価を最終的な目的とし、第 1 段階として原子番号 (質量) が大きく異なるダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及び InSb の各結晶について、TDS 像の計測可能性を評価した。以下、TDS の概要、BL16XU/16B2 における計測系、及び TDS 像を観察した結果について報告する。

熱散漫散乱 (TDS: Thermal diffuse scattering)

結晶によって散乱されたX線の強度 $I(\mathbf{q})$ は原子の熱振動による影響を考慮に入れた場合、

$$I(\mathbf{q}) = I_0 + I_1 + \dots \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、

$$I_0 = NI_e \sum_{m,s,s'} \{f_s f'_{s'} \exp(-M_s - M_{s'}) \times \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_{s,s'})]\} \quad (2)$$

$$I_1 = NI_e \sum_{m,s,s'} \{f_s f'_{s'} \exp(-M_s - M_{s'}) \times \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_{s,s'})]\} G_{m,s,s'}(\mathbf{q}) \quad (3)$$

与えられる[3]。0次の項は一般的なブラッグのX線回折を表し、1次以降の項が熱による散乱(熱散漫散乱)を表す。なお、 N は散乱に関与するユニットセルの数、 I_e は電子1個による散乱強度、 f_s は S 番目の原子散因子、 M_s はデバイ・ワラー因子、 R は格子ベクトル、 τ_s はユニットセル中の原子の位置である。また、 G は

$$G_{m,s,s'} = \frac{\hbar}{2N\sqrt{\mu_s\mu_{s'}}} \sum_{k,j} \left\{ \frac{1}{\omega_{k,j}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{k,j,s})^* (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{k,j,s'}) \times \coth\left(\frac{\hbar\omega_{k,j}}{2k_B T}\right) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_{s,s'})] \right\} \quad (4)$$

である。(3)式は結晶の周期性などを利用して

$$I_1(\mathbf{q}) = \frac{\hbar NI_e}{2} \sum_j \frac{1}{\omega_{\mathbf{q},j}} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},j}}{2k_B T}\right) |F_j(\mathbf{q})|^2 \quad (5)$$

$$F_j(\mathbf{q}) = \sum_s \frac{f_s}{\sqrt{\mu_s}} \exp(-M_s) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},j,s}) \quad (6)$$

と単純化できる。ここで、 T は結晶の温度、 ω は原子の振動数、 μ_s は原子の質量である。

I_1 は散乱ベクトル \mathbf{q} における強度を示しているので、計測によって得られた散乱強度の空間的な分布像(TDS像)と、(5)及び(6)式を用いた計算によるTDS像をフィッティングす

ることで、結晶の分散関係などを求めることができる。これまでに、Si、TiSe₂及びNbについて計測が行われ、TDS像から得られた分散関係が中性子散乱を用いた計測結果とほぼ一致することが確認されている[3, 5, 6]。

計測装置と計測条件

Fig.1にBL16XUにおける計測装置の模式図(左)と写真(右)を示す。試料はビームライン常設のX線回折計のサンプルステージにセットし、X線画像検出器(PILATUS 100K)は2θアームに搭載した。可能な限り高角側の散乱X線まで同時に計測するために、カメラ長(試料と画像検出器の距離)は検出器とサンプルステージが接触する直前の30mmまで近づけた。また、試料を透過したダイレクト光をカットするために、Pb製のダイレクトストッパーを手動で画像検出器の下部中央に設置した。入射X線ビームの形状はX線回折計の上流に設けた4象限スリットを用いて1mm 或いは0.5mm角に整形した。

BL16B2ではサンプルをXAFS用サンプルステージにセットし、画像検出器は下流のイオンチャンバー用位置決めステージにセットした。カメラ長などその他の条件はXUとほぼ同じである。吸収の大きい試料では、20keV以上の高エネルギーX線が必要になる。そこで、全ての計測で高次光カット用の前置ミラーは退避した。

Table 1に計測対象とした各結晶の方位、厚さ、及び利用したX線のエネルギーを示す。エネルギー36keVのX線を用いた計測はBL16B2で、その他の計測はBL16XUで行っ

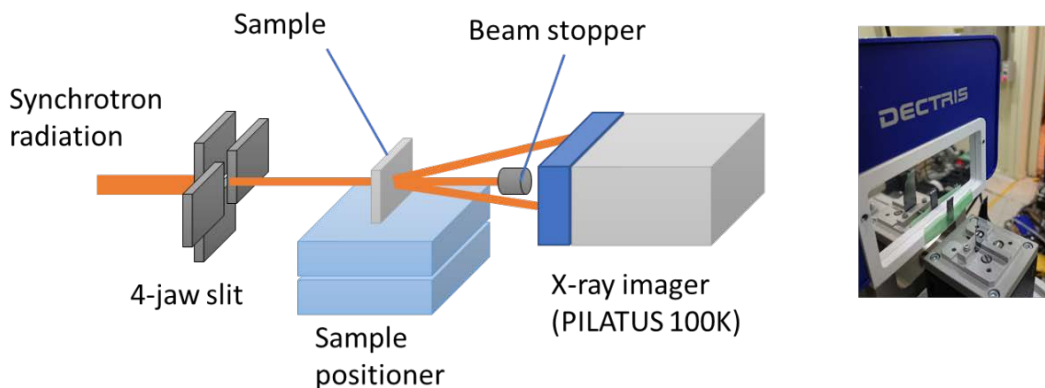


Fig. 1 Schematic view (left) and photo (right) of TDS experiments at SPring-8

た。さらに他施設における TDS 像検出の可能性を確認するために、Si と SiC に関しては佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL07 でも同様の配置と装置 (PILATUS 100K) を用いた計測を実施した。

Table 1 List of crystal samples for TDS

Crystal	Orientation	Thickness [mm]	Energy [keV]
Diamond	(110)	1.0	11~20
Si*	(100), (111)	0.4	11~36
Ge	(100)	0.1, 0.5	9~14, 36
InSb	(100)	0.5	9~14
SiC*	(11-28)	0.4	9~36

*TDS observations were also performed at SAGA Light Source.

計測結果

シリコン(100)及び(111)面を対象とした TDS 像の計測結果 (左) と計算結果 (右) を Fig. 2 に示す。X 線のエネルギーは 20 keV、露光時間は 100 秒と 1 秒である。また、像サイズは横 83 mm、縦 34 mm (PILATUS の視野と同サイズ) である。この結果から、厚さ 1 mm のシリコン結晶に対して、エネルギー 20 keV の X 線で十分に S/N の良い TDS 像が得られること、また、計測と計算の強度パターン ((100) 面における正方形と、(111) 面における三角形) は良く一致することが判った。

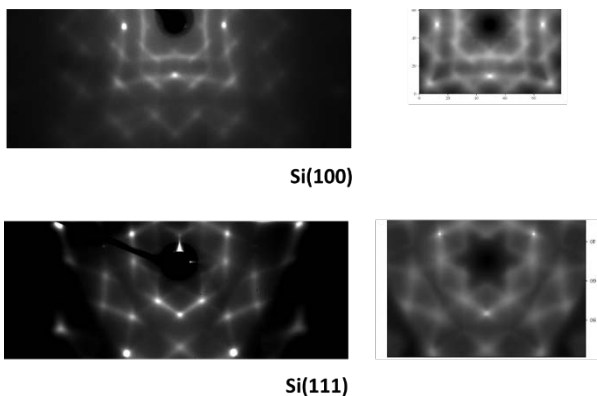


Fig. 2 TDS image of Si(100) (upper) and Si(111) (lower). Detected patterns (left) were well matched with calculated patterns (right)

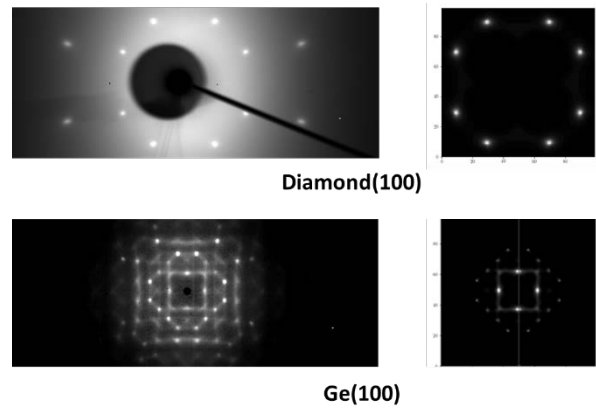


Fig. 3 TDS image of diamond (100) (upper) and Ge (100) (lower). Detected patterns (left) were well matched with calculated patterns (right)

Fig. 3にはダイヤモンド (上) 及び Ge (下) の計測 (左) 及び計算 (右) 結果を示す。X 線のエネルギーはダイヤモンドで 20 keV、Ge で 36 keV である。また、露光時間はいずれも 10 秒である。シリコンと同様に高い S/N の TDS 像の取得ができていることに加えて、計測と計算で TDS の強度パターン (ダイヤモンドの八角形など) がよく一致していることが判る。

Fig. 4には InSb と SiC の TDS 像を示す。X 線のエネルギーは InSb で 11 keV、SiC で 17.5 keV である。また、露光時間は 10 秒と 100 秒である。いずれの結果とも高い S/N で TDS 像を取得できている。

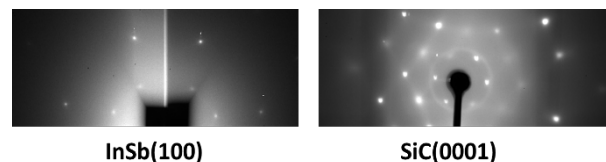


Fig. 4 TDS image of InSb (100) (left) and SiC (0001) (right).

考察

サンプルと X 線のエネルギーの組合せによっては、TDS 像を全く検出できないこともあった。TDS の強度は式 (5) 及び (6) からわかるように、原子散乱因子 f の 2 乗に比例している。そこで、相対的な TDS の強度を表す指標として $\nu = \text{透過率} \times f^2$ を新たに導入し、各結晶とエネルギーにおける ν を計算した結果を Table 2 に示す。また本計算とは別に、前節で計測した条件のセルを灰色で、更に高い S/N で TDS 像

Table 2 Calculated ν of each crystal for 9~36-keV-X-ray. Detailed TDS image can be obtained for $\nu > 30$.

Energy [keV]	Diamond	Si	SiC	Ge	InSb
9	15.08226				0.058312
10	19.366		6.574685	172.8582	0.885189
11	22.72621	20.20873	13.72511	265.462	5.709012
12	25.36877	33.85595	22.90206	0.150089	21.37124
13	27.48166	49.11255	33.08985	0.802095	55.98288
14	29.18103	64.72287	43.43331	2.864723	114.7833
20	33.66703	134.0368	89.58848		
25		161.7601	107.6868		
30		175.2327	116.6557		
36		183.849	120.449	606.3587	

を検出できた条件のセルを橙色で示す。この結果から、 ν が20から30以上となる条件であれば、結晶の種類やX線のエネルギーにあまり依存せずに、S/Nの良いTDS像を検出できることが判る。

まとめと今後の課題

ダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及びInSb結晶を対象として、X線のエネルギーを9~36 keVまで変化して、TDS像の計測可能性を評価した。この結果、結晶の厚さに対応してエネルギーを最適化($\nu > 30$)することにより、結晶の種類や厚さを問わず、高いS/NのTDS像を取得できることがわかった。

本計測における露光時間はBL16XUにおいて1秒以下であった。このため、加熱等の状態変化にともなう動的な観察や、X線マイクロビームと組み合わせたフォノン状態の空間的な分布の計測が可能と期待される。

参考文献

- [1] A.Q.R. Baron, 分光研究, **58**, 205 (2009).
- [2] A.Q.R. Baron, Nucl. Instrum. Meth. in Phys. A, **467**, 627 (2001).
- [3] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **83**, 3317 (1999).
- [4] 南部 英、米山 明男、籾内 真、サンビ

ーム年報・成果集、**8**, 84 (2018)

- [5] M. Holt, P. Zschack, H. Hong, M. Y. Chou, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **86**, 3799 (2001).
- [6] M. Holt, P. Czoschke, H. Hong, P. Zschack, H. K. Birnbaum, T.-C. Chiang, Phys. Rev. **B66**, 064303 (2002).

2018B5410, 2019A5110, 2019A5410
2019B5110, 2019B5410

BL16XU, BL16B2

放射光による $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ を用いた焼結型全固体電池の分析 Synchrotron X-ray Study of All-solid-state Battery Using $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ as Positive Electrode

土井 修一¹, 山本 智妃呂²
Shuuichi Doi¹, Chihiro Yamamoto²

¹株式会社富士通研究所, ²FDK 株式会社

¹Fujitsu Laboratories Ltd., ²FDK Corporation

5V (Li/Li^+ 電位) で動作する正極活物質としてピロリン酸コバルトリチウム $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ を用いた全固体電池の開発を行っている。今回、放射光を利用した全固体電池の XAFS 測定及び XRD 測定の条件を検討し、全固体電池中の $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ の化学状態及び結晶状態を分析した。測定の結果、全固体電池の充放電に伴って、Co 原子が可逆的な価数変化を示すとともに、 $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ の結晶構造が変化することが分かった。以上から、 $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ が全固体電池中において動作していることを初めて実験的に検証することができた。

キーワード：全固体電池, 正極活物質, $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, XRD, XAFS

背景と研究目的

近年、電池に対する要求仕様はますます多様化しており、特に高エネルギー密度化や安全性に対する関心が高まっている。リチウムイオン電池をはじめとする既存電池の改良も盛んに行われているが、各種次世代電池の開発も進められている。その中で、全固体電池は高エネルギー密度や安全性が高い次世代電池として注目されている。これまで我々の研究グループでは、5V (Li/Li^+ 電位) で動作する正極活物質としてピロリン酸コバルトリチウム $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ (以下 LCPO、結晶構造を Fig. 1 に示す) を見出し、LCPO を用いた積層型全固体電池の研究開発を行ってきた[1-2]。今回、我々が開発した積層型全固体電池において、正極活物質としての LCPO の充放電に伴う変化を分析するため、XAFS 及び XRD を用いて LCPO 中の Co 原子の化学状態変化と LCPO の結晶構造変化の評価を実施した。

試料

測定試料として、LCPO 粉末、積層型全固体電池試料、及び XAFS 分析用の参照試料と

してオリビン型のリン酸コバルトリチウム LiCoPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及び CoOOH の各種粉末を準備した。積層型全固体電池には、正極活物質 LCPO の他、負極活物質として Ti 系酸化物、固体電解質として NASICON 型固

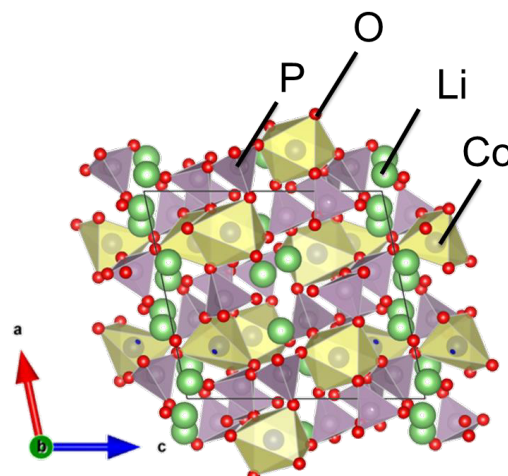


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$. $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ crystallizes in monoclinic structure (space group $P2_1/a$) with lattice parameters of $a=9.765 \text{ \AA}$, $b=9.696 \text{ \AA}$, $c=10.96 \text{ \AA}$ and $\beta=101.766^\circ$, respectively.

体電解質を用いた。これら正極、負極、固体電解質の材料をペースト化し、スクリーン印刷法にて積層させ、一体焼成することで積層型全固体電池を作製した。Fig. 2 は、測定に用いた全固体電池試料である。全固体電池試料のサイズは、縦 2.0 mm×横 4.0 mm×厚さ 1.5 mm であった。

実験

Co K 吸収端における XAFS 測定は、ビームライン BL16B2 で実施した。ビームサイズは縦 0.5 mm×横 1.0 mm とした。準備した試料のうち、粉末試料は適量の BN 粉末と混合しペレット化した後、透過法で試料からの XAFS 信号を取得した。一方、全固体電池試料については、試料が厚く透過法が適用できず、また試料中の多くは固体電解質が占めることから、蛍光法を用いて XAFS 測定を実施した。蛍光 X 線の計測には 19 素子 SSD 検出器を用いた。

全固体電池試料についての XRD 測定はビームライン BL16XU で実施した。試料の厚みを考慮し、エネルギー $E=30$ keV (X 線波長 $\lambda=0.413$ Å) の高エネルギー X 線を用いて、試料厚み方向に X 線を透過させることにより、試料からの回折 X 線を取得した。ビームサイズは 0.1 mm \square とし、回折 X 線の計測には PILATUS 100K を用いた。

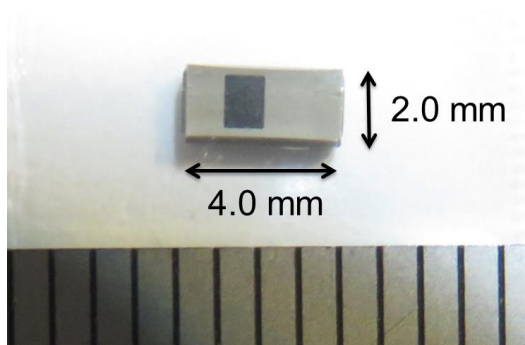


Fig. 2. Top view of an all-solid-state battery sample. The thickness of the sample size was 1.5 mm.

XAFS測定の結果

Fig. 3 に LCPO 粉末を含む各種 Co 化合物粉末の XAFS 測定の結果を示す。LCPO の XAFS スペクトルは、Co 原子が同じ 2 価の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及び LiCoPO_4 のスペクトルとほぼ同じエネルギーに位置し、特に同じリン酸を結晶構造の骨格とする LiCoPO_4 に類似することが分かった。LCPO と LiCoPO_4 のスペクトルの微細構造の違いは、LCPO の結晶対称性が斜方晶の LiCoPO_4 よりも低く、また LCPO 中の Co 原子サイトが 2 種類あることに起因するものと考えられる。

全固体電池試料の XAFS スペクトルを Fig. 4 に示す。初期状態 (未充放電)、1 サイクル目の充電状態、及び 1 サイクル目の放電状態の全固体電池の結果である。初期状態において、全固体電池試料中の Co 原子の XAFS スペクトルは LCPO 粉末と同じであり、全固体電池の作成過程で LCPO が変化していないことを示す。また、全固体電池の充電状態において、Co 原子の XAFS スペクトルは、初期状態よりも高エネルギー側にシフトし、放電状態ではほぼ初期状態に戻る。従って、LCPO 中の Co 原子は、全固体電池の充放電に伴う Li イオンの脱離・挿入を反映して、正極活物質として可逆的に価数変化することを実験的に確かめることができた。

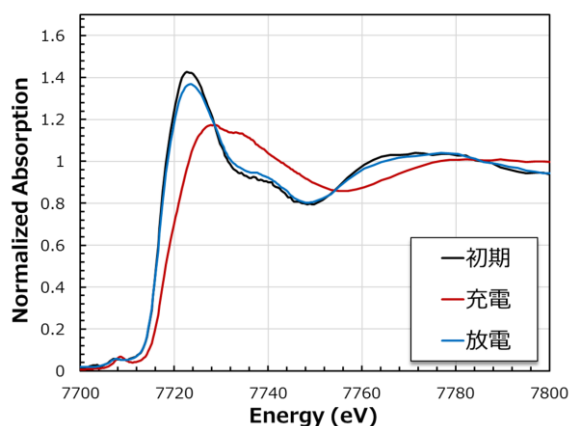


Fig. 3. Co K-edge XAFS spectra obtained by powder samples including LCPO.

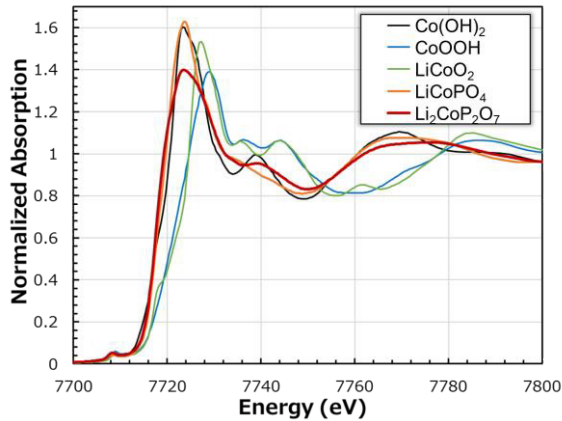


Fig. 4. Co *K*-edge XAFS spectra of all-solid-state battery samples.

XRD 測定の結果

透過配置で測定した全固体電池試料の XRD プロファイルには、LCPO 以外にも固体電解質及び負極活物質からの回折 X 線も重なって観測されるため、明瞭に観測される LCPO の回折 X 線は限られる。今回、PILATUS 100K を用いることによって、微弱ながら全固体電池試料中の LCPO の回折 X 線の観測に成功した。

Fig. 5 は、LCPO の回折 X 線が明瞭に確認された角度領域の PILATUS 100K の回折像、及び回折像を変換して得た XRD プロファイルを示している。#1～#3 でラベルされたピークが LCPO からの回折 X 線、最も強度が強い 15.2° 近傍のピークは固体電解質の回折 X 線にそれぞれ対応する。#1～#3 の LCPO の回折ピークは、全固体電池の充放電に伴い、ピーク強度及びピーク位置が可逆的に変化する挙動を示した。具体的には、ピーク #1 は充電時にピーク強度が増大する一方で、ピーク #2 は逆に減少し、ピーク #3 は充電時に低角度側にシフトした。また、放電時にはこれらの変化は初期状態にほぼ戻ることが分かった。従って、XAFS 測定の結果と同様これらの観測結果によって、LCPO の原子位置や格子定数などの結晶構造が、全固体電池の充放電に伴う Li イオンの脱離・挿入によって可逆的に変化することを実験的に確認することができた。

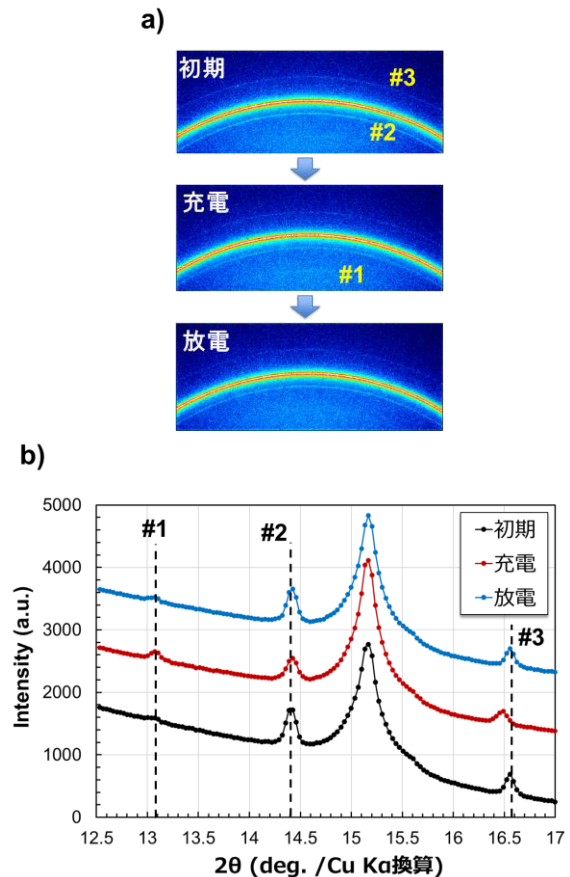


Fig. 5. XRD results obtained from all-solid-state battery samples, a) XRD images of PILATUS 100K detector. b) XRD patterns derived from XRD images.

まとめと今後の課題

本研究によって、全固体電池中の LCPO の正極活物質としての動作を化学状態及び結晶状態の変化の面から、実験的に検証することができた。今後は本研究の手法を各種全固体電池試料に展開し、製品化に向けて分析結果を活用していく。また、今回の測定は、充放電状態を維持した *ex-situ* での測定であることから、今後は充放電過程に対応した LCPO の変化を *in-situ* 条件下で測定し、LCPO の化学状態・結晶状態の変化と充放電特性との関係をより詳細に調査する計画である。

参考文献

- [1] 加藤彰彦, 第 395 回電池技術委員会, 2019.02.01
- [2] 小林正一, 第 60 回電池討論会 2F19, 2019.11.14.

2018B5130, 2018B5430
2019A5130, 2019A5430

BL16XU, BL16B2

光デバイス用積層誘電膜のバルク層及び界面層の解析 Analysis of Bulk Layer and Interface Layer of Multi Layered Dielectric Film for Optical Device

今澤 貴史¹, 松岡 裕益²Takashi Imazawa¹, Hiromasu Matsuoka²¹三菱電機 (株), ²メルコセミコンダクタエンジニアリング (株)¹ Mitsubishi Electric Co., Ltd., ² Melco Semiconductor Engineering Co., Ltd.

光デバイス表面の反射率、透過率等の光学特性制御のために用いる光学薄膜は、積層膜であることが多いが、膜のバルク層や界面層が設計と異なる状態となっている場合、その層で意図せぬ光吸収や光散乱が生じるため、設計した光学特性が得られない悪影響が生じる。今回、設計と異なる光学特性を示した積層膜に対し、X線吸収微細構造 (XAFS) 分析、硬 X 線光電子分光 (HAXPES)、及び X 線反射率測定 (XRR) を行った結果、バルク層の状態に異常は無いものの、界面層が設計と異なる状態となっていることが明らかとなった。この成果を光デバイスの高性能化に活用する。

キーワード：光学薄膜，界面層，X線吸収微細構造，硬 X 線光電子分光，X 線反射率測定

背景と研究目的

光デバイス表面の反射率、透過率等の光学特性制御のために用いる光学薄膜は、誘電体の積層膜で構成されることが多いが、膜のバルク層や界面層が設計と異なる状態になっている場合、意図せぬ光吸収や光散乱が生じる原因となる。今回、スパッタ法により Ta₂O₅ 上に Al₂O₃ を成膜した積層膜において、設計よりも光吸収が多いことが分かった。そこで、XAFS、HAXPES[1]、XRR を用いて、バルク層または界面層の異常を特定し、設計とのずれが生じたメカニズムを解明することで、光デバイスの高性能化を図ることを目的とした。

実験

試料は、上述の Ta₂O₅ 上に Al₂O₃ を成膜した積層膜と、比較対象として層の順序を入れ替えたものと、Al₂O₃ を SiO₂ に替えたもの2種の計4種を用いた (Table 1)。いずれも Si 基板上に、スパッタ法を用いて基板加熱は行わず成膜した。スパッタ法におけるターゲットは、Al₂O₃ 成膜時は金属 Al、Ta₂O₅ 成膜時は金属 Ta、SiO₂ 成膜時は SiO₂ を用いた。成膜時のガス組

成については、Al₂O₃ 成膜時は Ar に酸素を 15% 程度 [2, 3]、Ta₂O₅ 成膜時は 25% 程度 [4, 5] 混合し、圧力は 0.1~0.2 Pa であった。膜厚は、積層膜界面が HAXPES の検出深度に収まるように、上層を 15 nm、下層を 100 nm とした。HAXPES 分析時には、試料帯電抑制のため、分析前に試料表面に 5 nm の厚みの Os 膜を形成した。

Table 1. Samples.

No.	上層	下層	基板	光吸収量の設計とのずれ
1	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Si	有り
2	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Si	未評価
3	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	Si	無し
4	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	Si	未評価

XAFS 実験では、SPring-8 BL16B2 の XAFS 装置を用いた。Ta₂O₅ バルク層の状態を試料間で比較するために、Ta-L_{III} 吸収端 (9876 eV) 近傍の X 線吸収スペクトルを、CANBERRA 社 19 素子ゲルマニウム半導体検出器を用いた蛍光

収量法により測定した。エネルギー校正は、Cu箔で実測したCu-K吸収端位置が8982 eVであるとして行った。単色器はSi(111)面を用いた。ミラーの視斜角は5 mradとした。データの解析ソフトにはathena[6]を用いた。吸収端位置は変曲点とし、重み付けには k^3 を用いた。動径構造関数導出時のフーリエ変換は k が2~8 Å⁻¹の範囲で行った。

HAXPES実験では、SPring-8 BL16XUのHAXPES装置を用いた。アナライザーのスリットはcurved 0.5 mmを用い、pass energyは200 eVとした。試料ホルダのAuめっきを用いてAu 4f_{7/2}光電子スペクトルを取得し、そのピーク位置が84.1 eVであるとして算出した入射X線のエネルギーは7947.9 eVであった。ミラーの視斜角は3.5 mradとした。4つの試料でTa 3d_{5/2}光電子ピークのスペクトルを取得した。加えて、sample1, 2ではAl 1sの、sample3, 4ではSi 1sの光電子ピークのスペクトルも取得した。光電子取り出し角度(Take off Angle: TOA)を88 degとして取得したデータで試料間差異が見られたTa 3d_{5/2}については、深さ方向の情報を得るためにTOAを50 deg及び30 degとした時のデータも取得した。取得後の各データは、直線であると仮定したバックグラウンドを差し引いた後に、最小強度が0、最大強度が1となるように縦軸を規格化した。

XRR実験では、SPring-8 BL16XUの回折装置を用いた。CeO₂粉末の各回折線が検出される θ 値から算出した入射X線のエネルギーは8.00984 keVであった。ミラーの視斜角は5 mradとした。反射X線検出器にはNaIシンチレーションカウンターを用いた。データの解析ソフトにはサンビームで開発されたAXRefを用い、各層の膜密度、膜厚、表面・界面ラフネスをパラメーターとして、フィッティングを行った。

結果および考察

Fig. 1にXAFS分析により得られたX線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルと、広域X線吸収微細構造(EXAFS)振動を示す。ピーク位置がTa原子の化学結合状態を示すXANESスペクトルにおいて、Ta₂O₅の膜厚が異なり自己吸収効果の大きさが異なるために

吸収係数に差が見られる。一方で、ピーク位置には試料間で差異が見られないことから、Ta₂O₅バルク層にはXAFSで検出できる程度の化学結合状態の違いはないことが分かる。Fig. 1(b)のEXAFS振動から導出した動径構造関数をFig. 2に示す。動径構造関数においては、1.5 ÅにTa-O結合、2.8 ÅにTa-Ta結合と考えられるピークが検出された。Ta-O結合とTa-Ta結合のピーク位置及びピーク高さについて、試料間で有意な差は確認されなかった。このことから、Ta₂O₅バルク層中のTa原子周りの局所構造についても、XAFSで検出できる程度の違いはないことが分かる。以上の通り、光吸収量的设计とのずれの有無が異なる試料間で、バルクの情報が得られる蛍光収量法のXAFSにて差異が見られなかったことから、設計とのずれを生じさせる原因は、界面にあると考えられる。

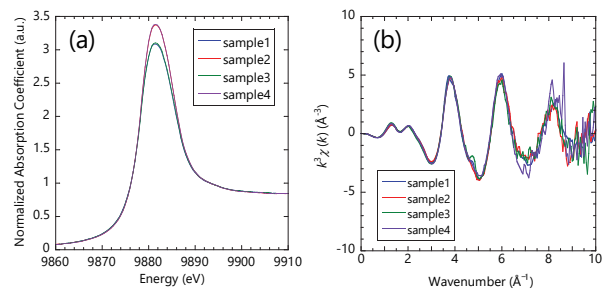


Fig. 1. Ta- L_{III} XAFS spectra. (a) XANES, and (b) EXAFS.

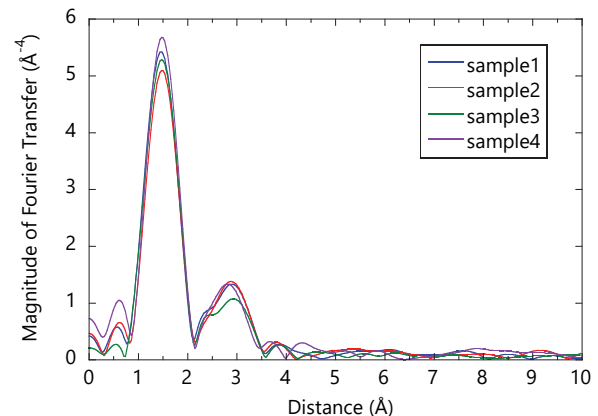


Fig. 2. Radial structure function obtained from k^3 -weighted Ta- L_{III} EXAFS spectrum.

Fig. 3にHAXPESにてTOAを88 degとして取得した各試料のTa 3d_{5/2}、Si 1s、及びAl 1s光電子ピークを示す。Si 1s及びAl 1sピークにおいては試料間で差は見られない。一方、

Ta 3d_{5/2} ピークでは差が見られ、sample2~4 では結合エネルギーが 1736 eV 近傍の Ta₂O₅ 由来のピークのみが検出されたのに対し、sample1 では、低結合エネルギー側に Ta₂O₅ 以外の成分由来と考えられるショルダー構造が見られた。なお sample1, 3 の Ta₂O₅ 由来のピークの広幅化は、sample2, 4 と比べて Ta₂O₅ 膜がより下層に位置していることで、散乱等が増加している影響と考えられる。

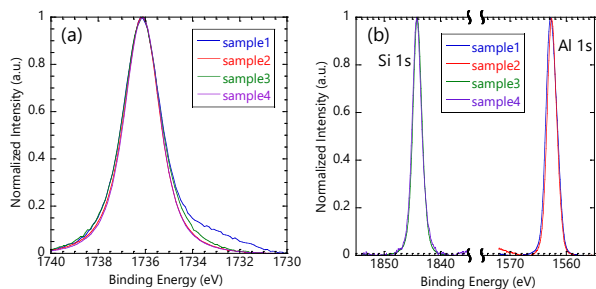


Fig. 3. HAXPES spectra (TOA: 88 deg). (a) Ta 3d_{5/2} peak, and (b) Si 1s and Al 1s peaks.

Fig. 4(a)に TOA を変えた場合の sample1 の Ta 3d_{5/2} 光電子ピークを示す。50 deg、30 deg のデータは、Savitzky-Golay 法による 5 点スムージングを 1 回実施したものを示している。TOA が小さく情報深さが浅い方が、ショルダー構造の信号強度が強い。これらのスペクトルを Voigt 関数により分離した結果を Fig. 4(b)~(d)に示す。ショルダー構造は 1733.3 eV のピーク (図中 TaO_x ピーク) によるものであることが分かった。

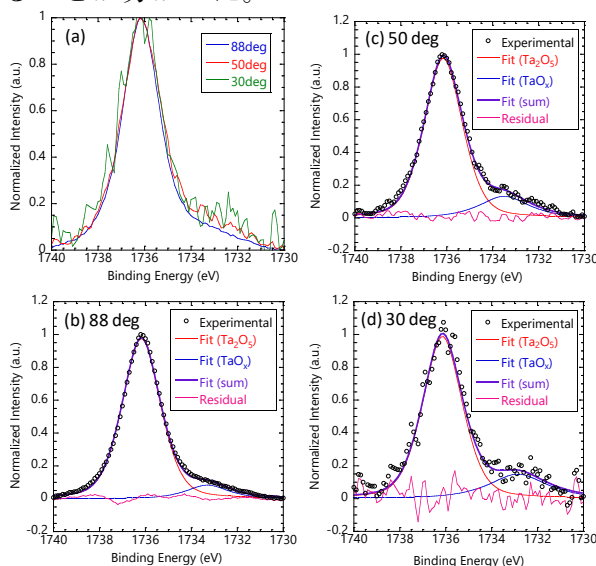


Fig. 4. Ta 3d_{5/2} HAXPES spectra of (a) obtained at each TOA, and (b)-(d) fitted by Voigt function at various TOA.

この TaO_x ピークの同定のために、文献[7, 8]における結合エネルギーと Ta 価数の関係と、今回検出された TaO_x ピークの結合エネルギーを比較した結果を Fig. 5(a)に示す。図中の点線は、Ta⁰⁺から Ta⁵⁺までの化学シフト量が、Ta の価数と正比例であると仮定し、文献[7, 8]のプロットをまとめて線形近似したものである。この近似線によると、今回の TaO_x ピークは、Ta²⁺ (TaO) によるものと考えられる。また、ピーク分離により得られた Ta 3d_{5/2} ピーク全体に対する TaO ピークの面積強度比を、TOA ごとにプロットすると Fig. 5(b)のようになる。TOA が小さくなり情報深さが浅くなるにつれて TaO の割合が増加していくことから、TaO は、界面に存在すると考えられる。この界面層 (TaO) の存在が、光吸収量の設計とのずれが生じた原因と考えられる。

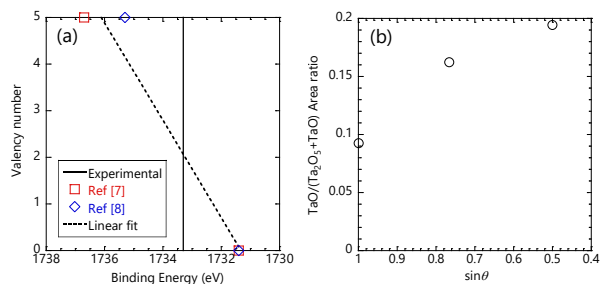


Fig. 5. (a) Relationship between binding energy and valency number, and (b) dependence of TaO / (Ta₂O₅ + TaO) area ratio on TOA.

Fig. 6 に各試料の XRR 測定プロファイルとそれに対するフィッティング曲線を示す。フィッティングの際には、形成した 2 層以外に、Si 基板上的自然酸化膜も SiO₂ として存在するとし、sample1 では更に、HAXPES で検出された TaO も、Ta₂O₅ と Al₂O₃ の間に存在するとしたところ、良好な再現を得た。フィッティングにより見積もられた膜厚と膜密度を用いて、膜密度の深さ方向分布をプロットした結果を Fig. 7 に示す。界面層 TaO 以外の層については、膜厚及び膜密度において、今回の実験結果と、設計値または各材料で一般に知られる密度との間で大きな相違はない。

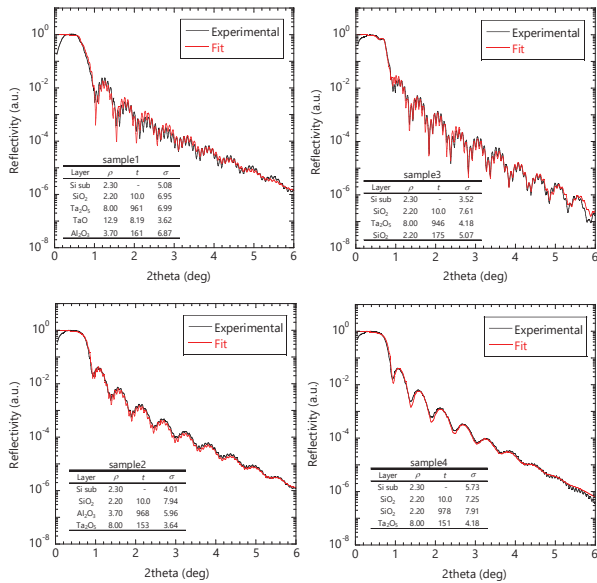


Fig. 6. Measured and fitted XRR profiles of each sample (ρ : density (g/cm³), t : thickness (Å), σ : roughness (Å)).

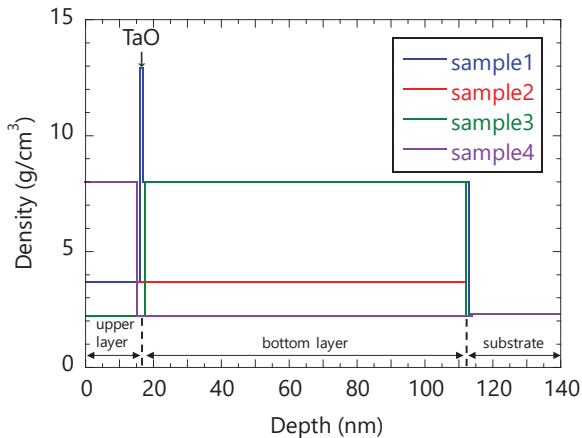


Fig. 7. Density depth profiles obtained from XRR profiles.

TaO 形成のタイミングについては、sample1 と Ta₂O₅ の成膜条件が同一である sample2~4 では TaO が検出されなかったことから、Ta₂O₅ 成膜時には酸素供給量不足等による TaO の形成は生じておらず、Ta₂O₅ 成膜後に Al₂O₃ を成膜してはじめて TaO が形成されると考えられる。

各試料作製時の酸素原子の振る舞いの違いについて、これまでの解析結果から推定したメカニズムの概略図を Fig. 8 に示した。sample1 でのみ界面層 (TaO) が生成する原因については、Al の酸化反応の方が、Ta の酸化反応よりギブズの自由エネルギー G が低いため ($\Delta G < 0$) [9]、付着した Al 原子が Ta₂O₅ か

ら酸素を奪った結果と推定している。sample2、sample4 では、下層の金属原子の酸化反応の方が、付着原子の酸化反応よりギブズの自由エネルギー G が低いため ($\Delta G > 0$) [9, 10]、酸素の移動は生じないと推定される。sample3 では、スパッターターゲットに SiO₂ を用いているため、SiO₂ 分子の形で Ta₂O₅ 表面に付着すると推定している。この場合、やはり下層からの酸素の移動は生じない。

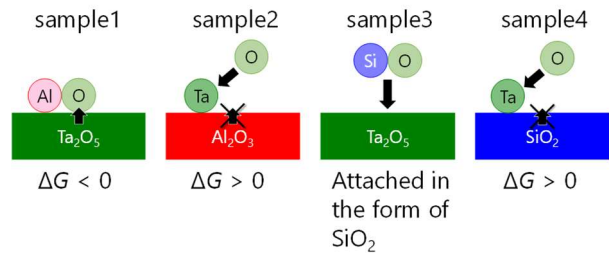


Fig. 8. Estimated oxygen atom behaviors of each sample during film deposition.

今後の課題

今回明らかとなった光吸収量の設計とのがれが生じるメカニズムに関する知見を、光デバイスの高性能化に活用する。また、界面層が TaO であるという推定は、HAXPES で得た Ta 3d_{5/2} 光電子ピークにて、Ta⁰から Ta⁵⁺までの化学シフト量が、Ta の価数と正比例するという仮定に基づいている。今後、界面層の同定をより正確に行うために、蛍光収量法と比べて表面敏感な転換電子収量法を用いて、界面層部分からの信号を強調させた XAFS 分析を行うことを検討する。

参考文献

- [1] 今澤貴史, 松岡裕益: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **8** (2), 420 (2020).
- [2] M. Serenyi, T. Lohner, G. Safran and J. Szivos: Vacuum **128**, 213 (2016).
- [3] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter and C. Mitterer: Surface & Coatings Technology **204**, 1576 (2010).
- [4] ZHOU Ji-cheng, LUO Di-tian, LI You-zhen and LIU Zheng: Trans. Nonferrous Met. Soc. China **19**, 359 (2009).
- [5] S. Banerjee, B. Shen, I. Chen, J. Bohlman, G. Brown and R. Doering: Journal of

- Applied Physics **65**, 1140 (1989).
- [6] B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- [7] M. Kazar Mendes, E. Martinez, J. M. Ablett, M. Veillerot, R. Gassilloud, M. Bernard, O. Renault, J. P. Rueff and N. Barrett: Scientific Reports **8**, 17919 (2018).
- [8] Y. Wang, D. Takeuchi, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara and S. Miyazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 01AE01 (2017).
- [9] Y. Hayashi, M. Abe, M. Tada, M. Narihiro, M. Tagami, M. Ueki, N. Inoue, F. Ito, H. Yamamoto, T. Takeuchi, S. Saito, T. Onodera and N. Furutake: IEEE Trans. Electron Devices **56**, 1579 (2009).
- [10] I. Kojima, B. Li, T. Fujimoto, K. J. Kim and D. W. Moon: J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 2143 (1997).

Part 3 2020 年度活動報告

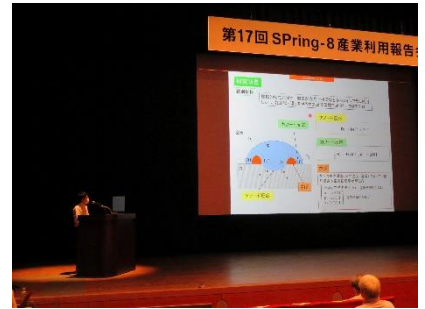
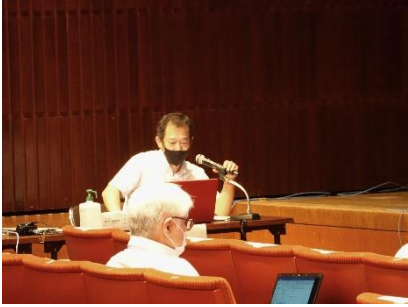
第 20 回サンビーム研究発表会 (第 17 回 SPring-8 産業利用報告会)

場 所 兵庫県神戸市
神戸国際会議場

開催日 2020/9/3,4

各社活動報告





XAFS によるアルカリ水電解用電極の表面解析

川崎重工業株式会社 谷口達也, 大石彩加, 永島郁男, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅

川重テクノロジー株式会社 濱田明信

デノラペルメック株式会社 中井貴章, ザエナル・アウルディン, 加藤昭博, 錦善則

横浜国立大学 高津正平, 黒田義之, 光島重徳

背景: 低炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの導入が進められている。しかし、再生可能エネルギーは天候や地域によって発電量が変動するため、再生可能エネルギーを水素に変換し、貯蔵・輸送を行うことで電力需給のバランスをとるシステムが考えられている。エネルギー変換技術のひとつである水電解は、電気によって水を分解し、水素を生成する反応を利用した技術であり、その中でアルカリ水電解は、低コスト材料が使用可能であり、商用規模に大型化した際のコストメリットを有している。アルカリ水電解の電極材料には、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケルなどが使用され、安定電力下では長期寿命を有することが知られている。しかし、再生可能エネルギーによる変動電力下では、激しい起動停止や負荷変動が予想され、過酷な運用条件による電極の性能劣化が危惧されている。

上記の課題に対して表面の有機修飾により電解液中での分散性を高めたハイブリッド水酸化コバルトナノシート (Co-ns) をアノード触媒として用い、電解中に劣化した電極を自己修復することで電位変動に対して極めて高い耐久性を示す自己修復触媒を開発した。今回、本触媒の特性および改良指針を得ることを目的に、転換電子収量法による XAFS 測定にてサンプル電極の表面状態の解析を行った。

実験: サンプルとして、Co-ns を調製した溶液を蒸発乾固させて得られた粉末触媒サンプル、および Co-ns を触媒層として形成させた電極サンプルを準備した。基材への触媒層の形成には三電極式セルを用い、電極サンプルの基材となるニッケル板を作用極に、対極にはニッケルコイル、参照極には可逆水素電極 (RHE) を用いた。電解液中 (水酸化カリウム水溶液) に所定量の Co-ns 溶液を攪拌させながら加え、所定の電流密度・時間で定電流電解を実施することで触媒層を形成させた。耐久試験についても三電極式セルを用い、触媒形成後の電極サンプルに三角波状の電位変動 (0.5-1.8V vs RHE, 2000 サイクル) を与え、次に定電流電解による自己修復操作と触媒活性評価のための電気化学計測を実施し、これらの操作を 20 回繰り返して 40,000 サイクルまでの耐久評価を実施した。

上記の粉末サンプルおよび耐久前後の電極サンプルを SPring-8 の BL16B2 にて、転換電子収量法による XAFS 測定を行い、Co-K 吸収スペクトルを取得した。得られたスペクトルは Athena で解析し、バックグラウンド補正及び規格化を行った。

結果: Fig.1 にサンプル中の Co の XANES スペクトルを示す。粉末触媒サンプルと比較すると電極サンプルでは Co のピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、触媒層の形成によって Co-ns 中の Co の化学状態が変化してことが分かった。標準試料を用いたフィッティングにより、Co の平均価数を算出すると粉末触媒時は 2.16 であったのに対して、耐久前の電極サンプルでは 2.87、40,000 サイクル耐久後では 2.97 とであった。このことから、Co-ns 触媒は触媒活性が高いと言われている 3 価の Co が多い状態で電極上に存在しており、かつ耐久後も活性の高い状態を保っていることが分かった。なお当日は、Ni-K 吸収端の XAFS 測定結果に加え、電気化学測定による性能評価結果についても報告する。

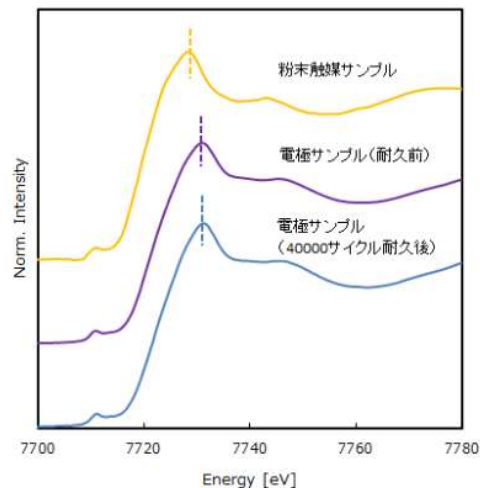


Fig.1 Co の XANES スペクトル

2020年
SPring-8産業利用報告会

XAFSによるアルカリ水電解用電極の
表面解析

川崎重工業(株) ○谷口達也, 大石彩加, 永島郁男, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅
川重テックロロジー(株) 濱田明徳
テトラベルメック(株) 中井貴章, ザエナル・アウルディン, 加藤昭博, 錦善剛
横浜国立大学 高津正平, 黒田義之, 光島重徳

Kawasaki
Powering your potential

当社におけるSPring-8の活用

水電解用電極の材料評価

モーターサイクル用排ガス浄化
触媒の材料評価

航空機材料の特性評価

アルカリ水電解の特長と課題

アルカリ水電解反応

陰極: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
陽極: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

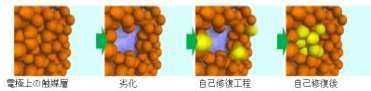
アルカリ水電解の特徴

- 低コストかつ大規模化が容易

再生可能エネルギーなどの変動電源を用いる場合、電力変動や頻繁な起動停止により電極の劣化が懸念

➡ 操業を停止しての電極交換が必要

自己修復触媒の開発



電解液から触媒を補充することで、電解プラントの操業を停止することなく、電極の修復が可能

三価型配位子 NH_2
金属水酸化物 HO_2 OH Te_3-NH_2

超音波処理

ハイブリッド水酸化物ナノシート

※電極材料による電解液への高い分散性
*CoやNiFe等の金属水酸化物を用いることで高い酸素発生触媒活性

コバルトナノシート触媒 (Co-ns)

超音波処理

ハイブリッド水酸化物コバルト

ナノシート (Co-ns)

AFM image

Height / nm
Position / nm

1.7 nm

電極基材表面への触媒層の形成

電気化学セル構成

WE: Ni wire
CE: Ni coil
RE: RHE
電解液: 1 M KOH aq. 250 mL
50 mg/mL CoNS 0.2 mL
温度: 30 °C

前処理の基本プロトコル

- 定電流電解 800 mA cm⁻², 30 min
- 電位走査 OCP → -1.8 V → -0.5 V → OCP
- 交流インピーダンス 50 mA cm⁻², 100 kHz-100 mHz

電極表面のX線吸収微細構造 (XAFS) 測定

耐久試験

耐久試験プロトコル

- 定電流電解 (触媒層形成) 800 mA cm⁻², 30 min
- 電気化学計測 *サイクリックボルタメトリー (0.5-1.8 V vs. RHE, 5 mV/s) *交流インピーダンス (50 mA cm⁻², 100 kHz-100 mHz)
- 変動電源電流 0.5-1.8 V vs. RHE, 500 mV/s, 2,000 cycles

電位変動

η_{100} / mV

$\eta_{DT} / 10^3 \text{ cycles}$

Niのみ
Co-ns/修復なし
Co-ns/修復あり

触媒層の劣化と修復

CV曲線 Co-ns / 経操作なし

0h, 10,000h, 20,000h, 40,000h

$i / mA cm^{-2}$

$E / V \text{ vs. RHE}$

Ni²⁺/Ni³⁺

Initial
after 2000 CV
after electrolysis

電位変動により触媒層の一部が剥離 → しかし、修復操作により修復可能

自己修復触媒のX線吸収微細構造(XAFS)測定

【今回のXAFS計測の目的】

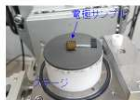
触媒形成時および耐久時における自己修復触媒の化学状態の把握

➡ 触媒劣化抑制やさらなる高性能化への指針を得る

XAFS測定条件および測定サンプル

- 測定方法: 転換電子収量法 (検出深さ数十nm)
- 対象元素: Co-K, Ni-K
- 解析ソフト: Athena (バックグラウンド補正および規格化)

- 測定サンプル
- 粉末触媒サンプル
 - ※Co-nsを調整した溶液を蒸発乾燥させて得られた粉末触媒
 - 触媒層形成後の電極サンプル (耐久前)
 - 耐久試験後の電極サンプル



Co XANESスペクトル測定結果

標準試料 (CoO, Co(OH)2, Co3O4, Co(OH)3) によるフィッティングによって求めた平均価数

粉末触媒サンプル	Co平均価数
粉末触媒サンプル	2.16
電極サンプル (耐久前)	2.87
電極サンプル (耐久後)	2.97

➢ 粉末触媒から電極サンプルになることで吸収端が高エネルギー側にシフト → 触媒層の形成に伴い化学状態が変化

➢ 触媒活性が高いと言われている3価のCoが多い状態で電極上に存在かつ耐久後 (複数回修復後) も活性の高い状態を保持

Co 動径関数

Co-O (CoOH), Co-O (Co(OH)2), Co-Co (Co)

Co平均価数

➢ 電極サンプルはオキソ水酸化コバルトの波形に類似

➢ 耐久試験前後での波形変化が小さい → Co元素周辺構造の変化が小さい

Ni XANESスペクトル

標準試料 (NiO, Ni(OH)2, Ni3O4, Ni(OH)3) によるフィッティングによって求めた平均価数

粉末触媒サンプル	Ni平均価数
粉末触媒サンプル	-
電極サンプル (耐久前)	0.16
電極サンプル (耐久後)	1.04

➢ Co-nsで厚さ数ミクロン程度被覆された新品電極でNi箔と類似波形を検出 → 新品表面に基材Niの露出部があることを示唆

➢ 耐久後は耐久前と比較して高エネルギー側に吸収端がシフト → 耐久試験によってNi価数がやや増加し、Niが酸化されている

考察~自己修復触媒の表面状態について分かったこと~

- 新品電極には触媒層 (Co-ns層) の未付着部による基材露出部分あり
- 耐久試験により触媒層の間隙より基材腐食 (酸化) が進行

【耐久試験前 (新品)】 触媒層, 基材露出, Ni基材

【耐久試験後】 触媒層, 基材露出, 基材腐食

基材腐食部が影響して触媒層を剥離させる可能性がある。修復回数やタイミングの軽減には基材保護層の配置、または基材表面に密に触媒層を形成 & 修復が必要

まとめと今後の展開

- 【まとめ】
- アルカリ水電解用自己修復触媒のXAFS測定を実施
 - Coは電極上で触媒活性の高い3価の状態でも多く存在耐久後も活性の高い化学状態を保持できている
 - 電極表面に触媒層 (Co-ns層) の未付着部による基材露出部分あり、そこから基材が腐食している可能性が示唆
- 【今後の展開】
- 今回得られた触媒改良指針を基に電極を改良

高エネルギーX線を用いた遮熱コーティングの内部応力評価

川崎重工業株式会社 根上将大 日比野真也 水間秀一 尾角英毅
川重テクノロジー株式会社 黒松博之

はじめに: ガスタービンの高温部の部品には、高温ガス流から部品を保護するために遮熱コーティング(Thermal Barrier Coatings, TBC)が適用されている。この TBC の剥離挙動の解明のため、高エネルギー放射光 X 線を用い、TBC のトップコート(セラミック層)との接合界面でのボンドコート(金属層)の内部応力測定を実施した。

実験: Ni 基合金基材の上にボンドコートとして NiCoCrAlY を溶射施工し、さらにトップコートとして約 80 μm の 8wt%Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ) を溶射により施工したのち、真空中で後熱処理を行った試験片を応力測定に用いた。

図1に応力測定のセットアップを示す。透過力の高い高エネルギーX線(75 keV)を使用し、トップコートを透過しボンドコートで回折された回折光を利用して、界面のボンドコート応力の測定を試みた。応力測定温度は 25°C、500°C、700°C、900°C、1100°C とし、高温応力測定は試料を高温ステージ (Anton Paar 社 DHS1100) に設置して実施した。応力測定は SPring-8 BL16B2 に設置された HUBER 製 6 軸回折計上で、γ-Ni の (311) 面回折のピークを用い、側傾法で実施した。

結果: 図 2 に試験で得られた各温度でのボンドコートの内部応力をまとめた。ボンドコートの内部応力は、室温付近では大きな引張応力を示した。トップコートの線膨張係数は $\alpha_{TC} \approx 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ボンドコートの線膨張係数は $\alpha_{BC} \approx 15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、トップコートに比してボンドコートの線膨張率が大きいため、熱処理後室温に冷却される過程で引張応力が生じたと考えられる。高温になるに従い、ボンドコートの引張応力は減少し、圧縮側に推移していくが、これも線膨張率の違いによるものと考えられる。一方、700°C 以上では圧縮応力がほとんど増加しなくなるが、これはボンドコートの軟化によるものと推定される。一般的に、ボンドコート材の NiCoCrAlY は 500°C~850°C の間で急速に軟化し、弾性変形をほとんど生じなくなるとされており、このために 700°C 以上の環境では応力が増加しなくなると考えられる。

なお当日は、試験片に対してガスタービンの運用中の熱履歴を模した各種熱処理を行い、ボンドコートとトップコートの界面に高温酸化による酸化物層が形成した状態の応力を測定した結果についても発表する。

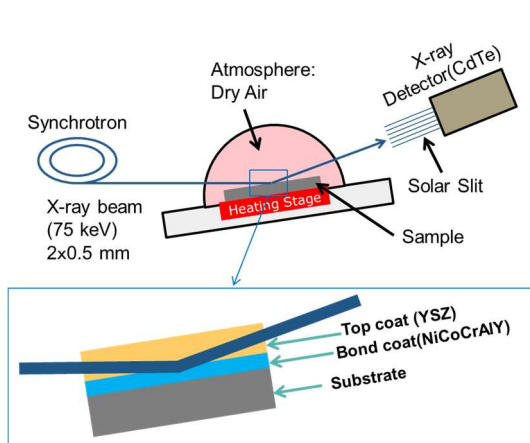


図1 応力測定セットアップ

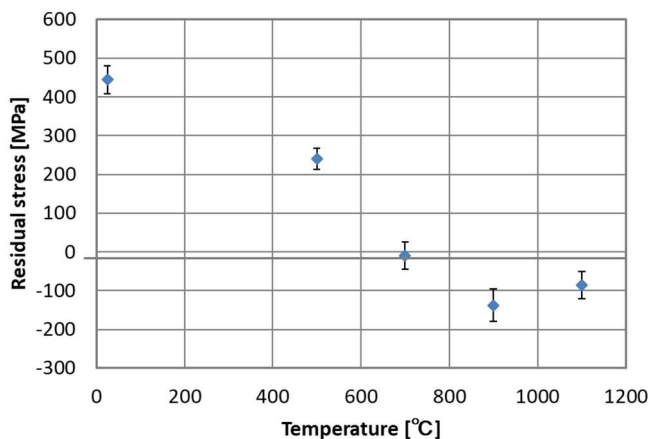


図2 TBC ボンドコートの応力測定結果

S-02 高エネルギーX線を用いた遮熱コーティングの内部応力評価

川崎重工業(株) 根上將大, 日比野真也, 水間秀一, 尾角英毅

川重テクノロジー(株) 黒松博之

課題番号: 2016A5311, 2017A5311, 2017B5311

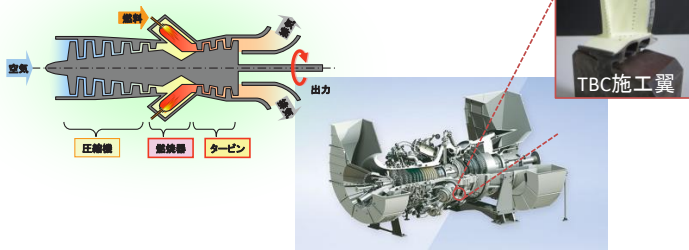
背景

◆ ガスタービンを取り巻く環境

ガスタービンエンジンは、産業用発電機および航空・船舶の推進機器として、高効率化への競争が激化

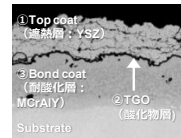
高効率化は、『燃焼ガスの高温化』によって実現可能

→タービン部品を保護する遮熱コーティング
(Thermal Barrier coatings: TBC) の耐久性向上が課題



◆ 遮熱コーティング(TBC)

TBC断面



【線膨張係数】

- ① トップコート: $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- ② TGO: $8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- ③ ボンドコート: $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

各層の線膨張係数の違いにより応力が発生
運転中の高温酸化により酸化物層 (Thermally Grown Oxide: TGO) が生じ損傷が加速され、剥離が生ずる
→TBC剥離挙動の理解には、界面部の応力挙動を評価する必要がある

◆ 本研究の目的

1. 各温度条件下でのトップコートとの界面のボンドコート応力の評価
2. 各種熱劣化の界面応力への影響の調査

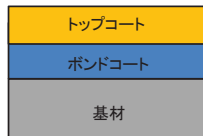
実験方法

◆ サンプル

トップコート: 8wt.%Y₂O₃-ZrO₂溶射膜 (膜厚約80μm)

ボンドコート: NiCoCrAlY溶射膜 (膜厚約100μm)

基材: Ni基耐熱合金



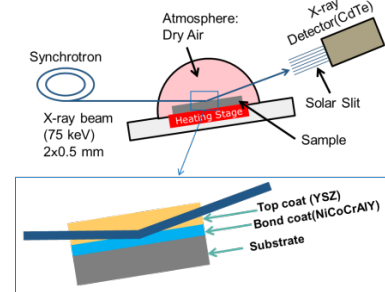
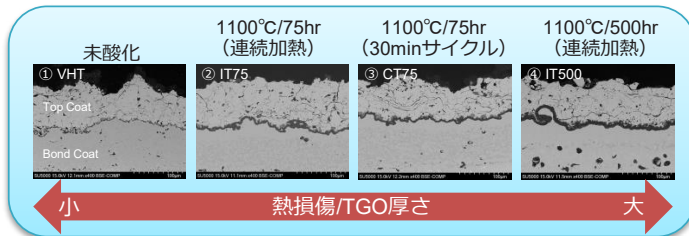
◆ 高温X線応力測定

BL16B2 6軸回折装置
X線エネルギー: 約75keV
測定面: γ-Ni (311)
2θ: 約8°
側傾法により残留応力を算出

X線の弾性定数⁽¹⁾
ヤング率: 223MPa
ポアソン比: 0.267
高温の値についてはNi基超合金のヤング率の温度依存性をもとに比例計算

◆ 大気酸化試験

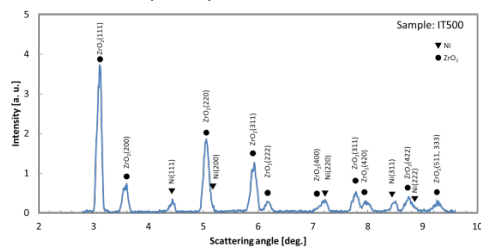
実機の熱損傷を模擬した4種類の熱処理条件のTBCサンプルを用意



(1) 鈴木 他, 日本機械学会論文集 (A編), 71-711 A, 1523 (2005).

結果

◆ 回折測定(室温)

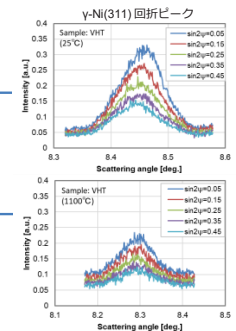
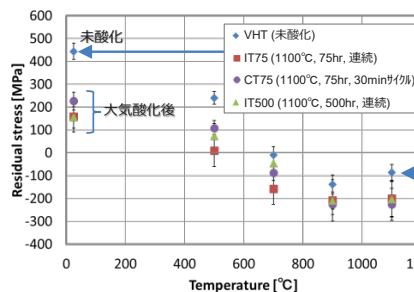


約80μmのZrO₂を透過してボンドコートの回折ピークを取得可能

まとめ:

- 未酸化材は、室温では高い引張応力・温度上昇とともに引張応力が減少し圧縮応力が発生
- 酸化後は室温での引張応力が減少
→TGO成長による界面クラック発生などが影響したと推測

◆ ボンドコートの高温応力測定



今後の課題:

- 高温熱処理でのサイクル数や酸化時間の違いによるボンドコート応力の変化は確認できず
→TBCの剥離には応力以外の要因(界面形状の変化、亀裂の進展)が影響していると予想。これらの影響をたたく理解する必要がある。

XRDによる高温酸化皮膜内応力の高温その場測定

株式会社 神戸製鋼所 山田 遥平、大友 亮介
株式会社 コベルコ科研 北原 周、福田 一徳、和田 理誠

緒言

鋼材の製造において、熱間圧延プロセスでは表面に酸化皮膜(スケール)が生成し、製品の表面品質に大きく影響する。スケール剥離が発生すると鋼材の表面外観を劣化させるため、密着性を制御することが必要である。スケールの剥離挙動については、冷却中の熱応力蓄積が影響すると考えられ、高温環境下で評価することは重要である。

高温で成長するスケールはしばしば粗大化するが、この場合 X 線回折パターンに影響するため、応力解析精度低下の原因となる。したがって、本研究では、酸化皮膜の高温その場応力測定の精度向上を目的とし、粗大化した結晶粒の対策として入射角度揺動と試料位置揺動を検討した。

実験方法

99.9%純鉄を供試材とし、15mm×15mm×0.5mm に加工後、表面を鏡面研磨して用いた。高温装置に Anton Paar 製 DHS1100 を用い、鋼板を平坦なセラミック試料台に固定して、温度変化中に極力反らないようにした。スケール皮膜は、昇温および冷却中は Ar 雰囲気中に保ち、サンプルに取り付けた熱電対温度で 900°C に達した後に空気ガスを流して 15 秒間酸化させて得た。酸化温度の 900°C から室温まで、Ar 雰囲気に置換し、100°C 毎に温度を保持して、残留応力を測定した。残留応力は、E = 20 keV、入射スリットサイズ 0.3mm×0.3mm で、Huber 8 軸回折計上に 2 次元検出器 PILATUS 100K を設置して、側傾法にて測定した。検出器は $2\theta = 26^\circ$ に固定して、 $2\theta = 23^\circ \sim 29^\circ$ の範囲で、複数の回折が同時観察できるカメラ長(約 800 mm)にした。ゼロ応力の参照試料として CeO₂ 粉末(NIST SRM674b)を測定して、回折計の偏芯を補正した。測定時の X 線入射角 ω は $13^\circ \pm 2.5^\circ$ の角度揺動、X 線照射方向に対して垂直方向 1 軸を ± 1 mm で位置揺動した。

結果

図 1 に純鉄上に生成した FeO の応力測定結果を示す。酸化後、冷却に伴い鋼とスケールの熱膨張差に応じて発生する熱応力によって、皮膜内に応力が蓄積していくと考えられるが、FeO の応力は結晶方位毎に大きくばらついていることが確認された。図 2 に X 線照射角度及び位置を揺動した場合の FeO の応力測定結果を示す。結晶方位毎の応力ばらつきは低減されていることが確認された。純鉄基材の結晶粒径は 10 μ m 程度であり、スケールは基材から柱状的に成長するため同様の粒径と考えられるが、このような粗大材料に対して、入射角度揺動と試料位置揺動が応力測定精度向上に有効であることが分かった。

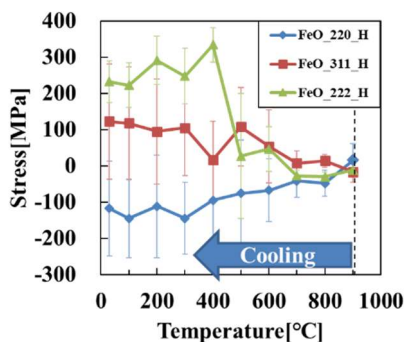


図 1. FeO の高温応力測定結果
(角度揺動なし・位置揺動なし)

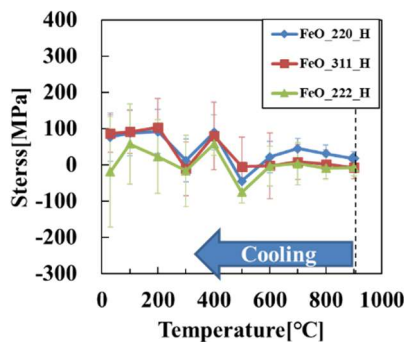


図 2. FeO の高温応力測定結果
(角度揺動あり・位置揺動あり)

XRDによる高温酸化皮膜内応力の高温その場測定

S-03

(株) 神戸製鋼所 山田 遥平 大友 亮介 (株) コベルコ科研 北原 周 福田一徳 和田理誠

背景

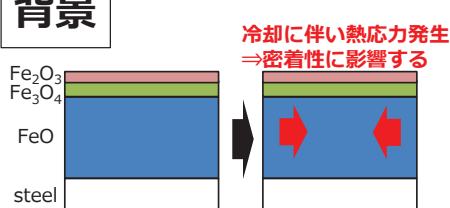
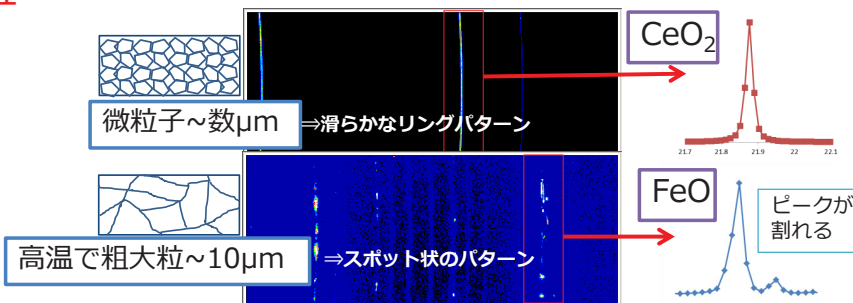


図1. 鉄鋼表面の酸化皮膜概略図

酸化皮膜の密着性制御のために皮膜内の高温その場応力測定が重要である

<課題：粗大粒材の応力測定>

コベルコ科研 北原ら, 鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定 (2018) 第15回Spring-8産業利用報告会



粗大粒ではX線回折パターンがスポット状となり応力解析精度の低下の要因となる。対策として結晶粒ごとの配向と照射される結晶数を増やして平均化するため、X線入射角と試料位置を揺動して測定を試みた

実験方法

<測定条件>

エネルギー	20keV
装置	HUBER回折計@BL16XU
検出器	PILATUS100K (カメラ長800mm)
ビームサイズ	0.1~0.2mm角
残留応力評価	側傾法(sin 2ψ 法)
2 θ	26°±約3°
Sin 2ψ 測定点数 : 測定時間/1水準	6点(ω 揺動有): 10分 11点(ω 揺動無): 2分
X線入射角 ω	13°±25°
試料揺動	垂直方向±1mm

内部で雰囲気/温度制御

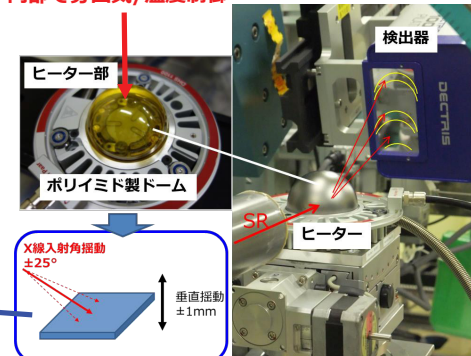


図2. 実験装置図

サンプル：99.9%純鉄 15mm×15mm×0.5mm
900℃にて酸化皮膜を生成させ冷却中に応力を測定

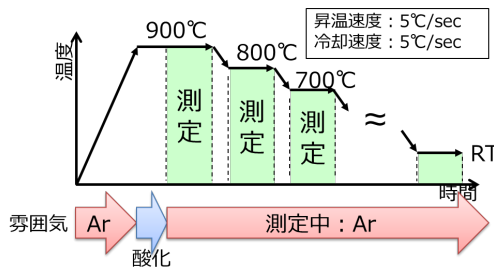
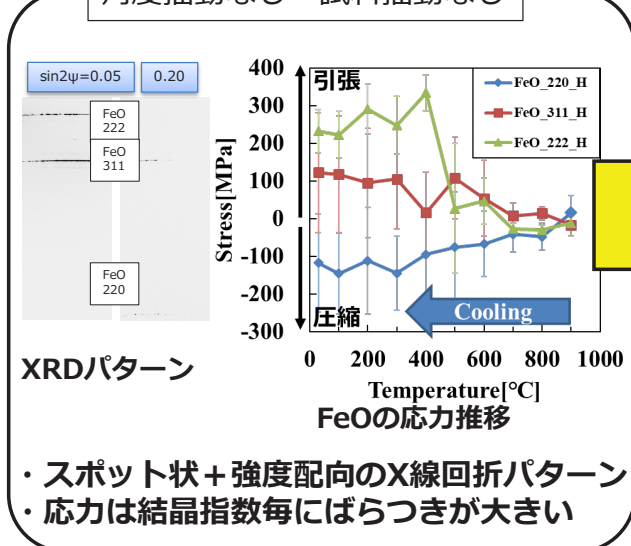


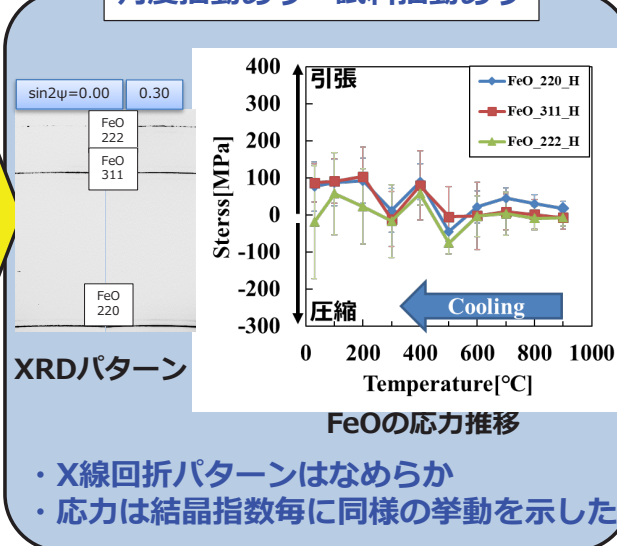
図3. 実験中のヒートパターン

応力測定結果

角度揺動なし・試料揺動なし



角度揺動あり・試料揺動あり



入射角揺動 + 位置揺動手法により応力測定精度向上

X線吸収微細構造と中性子小角散乱による鉄さびの構造解析

株式会社 神戸製鋼所 阪下 真司、中山武典* (*現:株式会社 高秋化学)
株式会社 コベルコ科研 若林 琢巳、森 拓弥、横溝 臣智

緒言: 少量の合金元素を添加して耐食性を向上させた低合金耐食鋼は、ライフサイクルコストを低減する構造材料として橋梁、船舶、エネルギーなど様々な分野で実用されている。腐食環境で生成する鉄さびの保護性が耐食性向上に寄与していると考えられるが、鉄さびは複雑で微細な構造であることから、合金元素による保護性向上メカニズムは未明な点が多い。これまでに、低合金耐食鋼の代表である耐候性鋼について、X線吸収微細構造(XAFS)や中性子などを利用したさびの構造解析を行ってきた^{1)~3)}。今回、中性子小角散乱によるさび粒径、さび中の合金元素のXANESスペクトルなどを調査し、乾燥と湿潤との繰り返し環境における耐候性鋼のさび生成挙動を考察した。

実験方法: 試料は塩水を用いた湿潤と乾燥とを1ヵ月間繰り返してさびを生成させたJIS 耐候性鋼および普通鋼である。主要合金元素の結合状態(価数)や局所構造を調査するため、BL16B2でK吸収端のX線吸収微細構造を測定した。また、さび粒子サイズを測定するため、J-PARC MLFの大強度型小中角散乱装置(BL15 TAIKAN)において中性子小角散乱測定を行った。このとき、波長 $0.6 < \lambda < 7.6 \text{ \AA}$ 、測定レンジ: $0.005 < Q < 4.0 \text{ \AA}^{-1}$ 、印加磁場 $B=1\text{T}$ の条件で測定した。

結果の概要: さびは環境条件による構造変化が認められ、湿潤状態ではGreen rustが、乾燥状態では $\beta\text{-FeOOH}$ が主体であった。中性子小角散乱測定の結果、普通鋼と耐候性鋼の両者ともに、さびの平均粒径は乾燥状態で減少し、湿潤状態で増加する傾向が認められ、耐候性鋼の方が粒径は小さいことがわかった(図1)。また、耐候性鋼のXANESスペクトルより、さび中のNiは2価酸化物が主体であるが、乾燥から湿潤への移行に伴って低酸化数方向へシフトすることが判明した(図2)。さらに、さび中のNi周辺の動径分布関数では、乾燥過程でNi-Mの比率が増大することがわかった。よって、耐候性鋼の保護性に寄与する微細なさびの生成には乾燥過程におけるNiの寄与が大きい可能性が示唆された。

参考文献: 1) 中山武典: までりあ, Vol.52(2013), 572. 2) 横溝臣智ほか: 第16回 SPring-8 産業利用報告会、S-24 (2019). 3) 若林琢巳ほか: CAMP-ISIJ Vol.28 (2015)-943

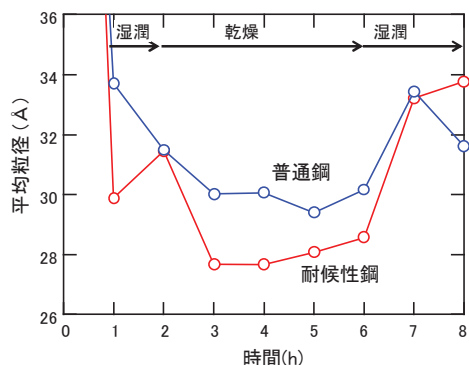


図1 乾湿繰り返し過程におけるさびの平均粒径変化

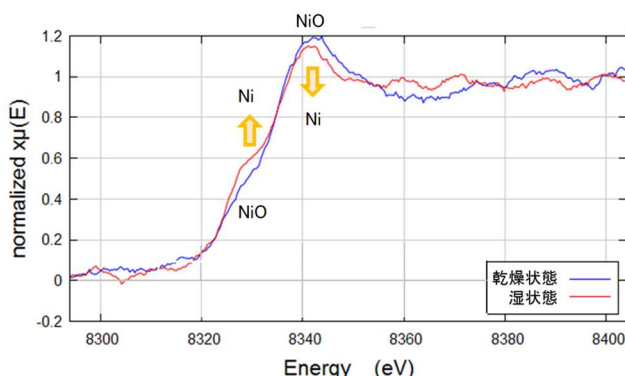


図2 耐候性鋼のさびの蛍光法 XANES スペクトル

第17回 SPring-8産業利用報告会

KOBELCO
2020年9月4日

X線吸収微細構造と中性子小角散乱による鉄さびの構造解析

(株)神戸製鋼所 ○阪下真司、中山武典*
(株)コベルコ科研 若林琢己、森拓弥、横溝臣智
*現：(株)高秋化学

緒言

低合金耐食鋼：

- 少量の合金元素を添加した鋼材であり、ライフサイクルコスト低減に寄与する構造材料として、橋梁、船舶、エネルギーなど様々な分野で実用されている
- 当社では鋼材のさらなる高耐食化、省合金化、適用範囲の拡大を進めている

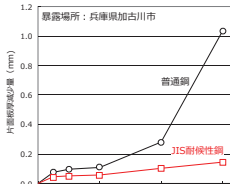


表 JIS耐食性鋼の主要合金元素の添加量 (wt%)

Cu	Cr	Ni
0.30-0.50	0.45-0.75	0.05-0.30

(JIS G 3114)

➤ 鋼材の耐食性は使用環境で生成する鉄さびの性状に支配されるため、さびの評価解析技術が重要

図 JIS耐食性鋼の耐食性

本研究の目的

鉄さびの性状：

- α-, β-, γ-FeOOH, Fe₃O₄, Green rust, 非晶質など多種の化合物を含み、その構成は乾燥/湿潤などの環境条件で変化する
- さび層はナノメートルサイズの粒子の集合で形成
- さび層中の空隙や欠陥

大気腐食環境での鉄さびは複雑であるため、未解明の点が多く、さらに高度な評価解析が必要。特に少量合金元素の作用機構は不十分。

本研究では、JIS耐食性鋼と普通鋼について、乾湿過程におけるさび性状の変化をSANSおよびXAFSにて比較し、防食機構を考察

- SANS(中性子小角散乱)：さび粒子のサイズ、体積の変化
- XAFS(X線吸収微細構造)：さびの化学状態、価数、局所構造

さび層のXRD分析結果

- 両鋼とも、鉄さびはβ-FeOOHを主体に、α-FeOOHやFe₃O₄などを含有
- 湿潤ではGreen rustが認められ、環境条件による変化が見られた
- 普通鋼と耐食性鋼とのさび組成の差異は明確には認められない

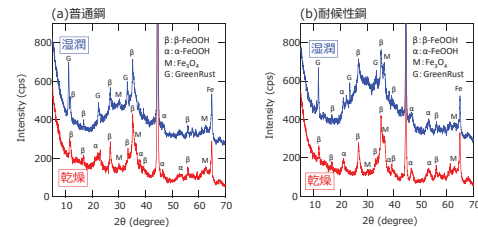
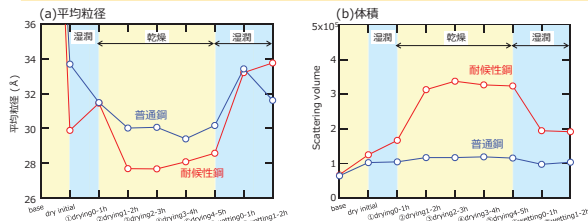


図 乾燥および湿潤状態で測定したさび層のXRDチャート

さびの平均粒径と体積の変化

- 耐食性鋼のさびは普通鋼よりも平均粒径が小さく、体積は大きい
- ➔ 耐食性鋼のさび層は、普通鋼よりも微細なさび粒子からなっており、空隙などの欠陥が少ない (=緻密で防食性高い)
- 耐食性鋼の保護性さびは乾燥初期で生成し、湿潤過程で保護性低下



動径分布関数の変化

- 普通鋼のさび層では、乾燥でのFeのRPFピーク変化は小さい
- 耐食性鋼のさび層では、Fe-Oピークは一旦増大して減少、Ni-Oピーク巨減少して増大する傾向であり、Ni-Mピーク位置の変化もあり
- ➔ 乾燥過程の微細なさび粒子生成にNiが関与していることが示唆

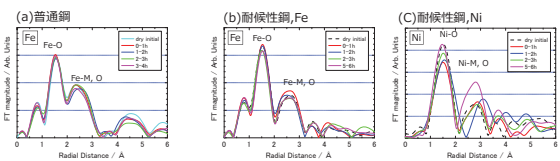
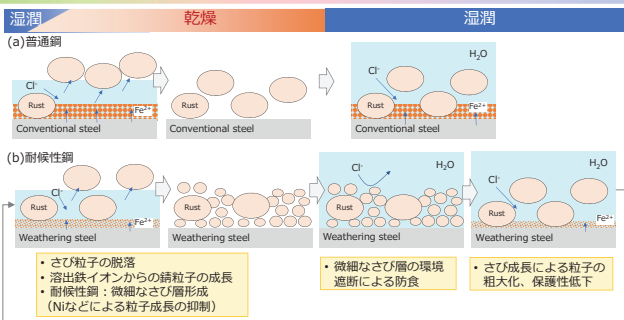


図 さび層のFeおよびNiの動径分布関数

耐食性鋼の防食機構の考察



まとめ

- 試料の鉄さびはβ-FeOOHを主体に、湿潤でGreen rustが認められ、環境条件による変化が見られたが、鋼材による差異は明確には認められなかった
- SANSより、耐食性鋼のさび層は普通鋼よりも微細なさび粒子からなっており、空隙などの欠陥が少ないことが示唆された
- XAFSでは、乾燥過程における耐食性鋼のさび層ではRPFのNi-Mピーク位置変化があり、微細なさび粒子生成にNiが関与していることが示唆された
- 耐食性鋼の防食機構として、乾燥過程の初期に微細で欠陥の少ないさび粒子が生成して保護性が向上するが、湿潤過程でのさび成長/粗大化で保護性は低下すると推察された

S-05

2019B5020

BL16XU

μビーム XRD による塗膜付き鋼材表面腐食生成物の深さ方向分布観察

株式会社 コベルコ科研 森 拓弥、北原 周、蛭田 優貴、松永 聖剛、福田 一徳

株式会社 神戸製鋼所 阪下 真司

緒言

構造材料に用いられる鋼材は、その防食のため表面に塗膜を施し水分等を遮断することで、腐食を抑制し用いられる。塗膜は濡れたことにより水分を含むため長期間の利用においては、鋼材面内で生じる電気化学腐食反応が生じるため水素発生が生じ、膨れにより塗膜層が破壊され、さらなる腐食を生じる。[1]腐食反応は塗膜下で生じるため、生成物の分析においては、塗膜を剥ぎ取り腐食物を削り出しての分析となるため、生成物の位置情報の把握は比較的難しく、断面からの分析では元素マッピングは比較的容易であるが同一組成で構成される腐食生成物の分類は困難である。本研究では、鋼材表面に堆積した腐食物の深さ方向での存在状態の違いを直接可視化するために、マイクロトームを利用した薄片化とμビームを用いたXRDによる解析を行った。

実験方法

塗膜付きの炭素鋼は人工海水を用いた腐食サイクル試験により腐食させた。断面の状態をなるべく崩さないように樹脂で包埋しマイクロトームにより薄片化した試験片をXRD測定に用いた。μビームXRD測定はBL16XUにて行い、μビーム(1×1μm²)はKirkpatrick-Baez mirrorにより成形し、251×251点(63001点)試料を走査することでXRDマッピングを行った。XRDパターンは2次元検出器PILATUS 100Kにより取得し、また、SDD検出器を設置することで、同時に蛍光X線による元素マッピング像も取得した。入射X線エネルギーは10keVとした。

結果と考察

図1に薄片化鋼材のFeの蛍光X線マッピング結果を示した。図1中右上が高強度で、腐食していない鋼材部分と推定され、そこから左側にはFeの強度が低下した領域が広がっており低密度の腐食部位を示していると推定された。Feの蛍光X線が取得されていない黒色部分は加工時に包埋した樹脂部分とみられた。以上から、加工時の腐食物割れがみられるものの腐食した鋼材断面の状態を取り出す薄片化に成功した。また、腐食物と推定される部位の任意点でのXRDパターンを図2に示す。μビーム光学系において、ブロードではあるが複数のピークが得られ、薄片化試料にて生成物の推定が可能なXRDパターンを取得した。

発表では、多量のXRDパターンの解析として従来のスペクトル解析による化合物分類結果を教師としたニューラルネットワークによる多クラス分類により、腐食生成物分布を可視化した結果について報告する。

引用文献

[1] 浅利満頼、水流 徹、春山志郎、防食技術, 38, 429-436 (1989)

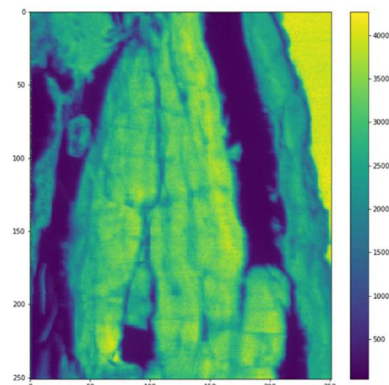


図1 薄片化された塗膜付き鋼材のFeのXRFマッピング結果

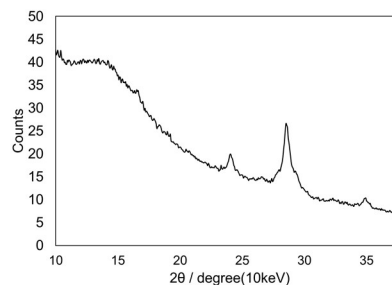


図2 腐食物任意位置でのXRDパターン

μビームXRDによる塗膜付き鋼材表面腐食生成物の深さ方向分布観察

森 拓弥¹、北原 周¹、蛭田 優貴¹、松永 聖剛¹、福田 一徳¹、阪下 真司²

¹株式会社 コベルコ科研, ²株式会社 神戸製鋼所

2019B5020, BL16XU

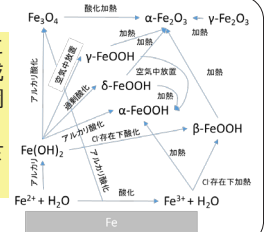
第17回SPRING-8産業利用報告会

Introduction

鋼材の腐食生成物は鉄イオンから出発する水酸化鉄、酸化鉄からなり右図のような経路で生成することが知られている¹。生成物は、pHやO₂、Cl⁻等の存在に大きく依存することは知られているが、さび層の成長していく過程は明確でなく、どの部分にどういった化合物が生成していくかの知見は乏しい。実用の鋼材においては、防食のための合金化や塗装が施されるため、塗膜下においては分析の難易度も上がる。

本研究では、成長したさび層の生成物分布を直接分析する方法として、マイクロトームによる薄片化とさびの成長方向断面に対するマイクロビームXRDマッピングにより、生成物分布の可視化を検討した。

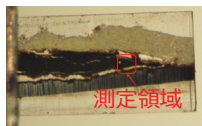
[1] 井上勝也, 日本金属学会会報第22巻第11号(1983)



Experimental

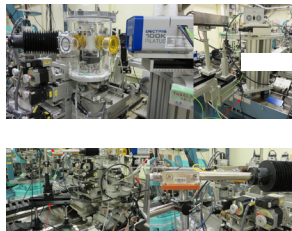
測定試料

塗膜付き普通鋼
腐食条件：塩水による乾湿繰り返し試験
マイクロトームによる薄片化(樹脂包埋)



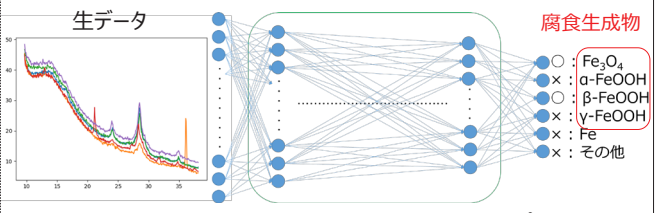
μビームXRD・XRF

測定施設：SPRING-8 BL16XU
X線エネルギー：10keV
集光方法：KBミラー
ビームサイズ：1μm×1μm
検出器：PILATUS 100k, SDD
2θ範囲：9.8°~38.1°
カメラ長：163 mm
測定雰囲気：大気環境



Analysis method

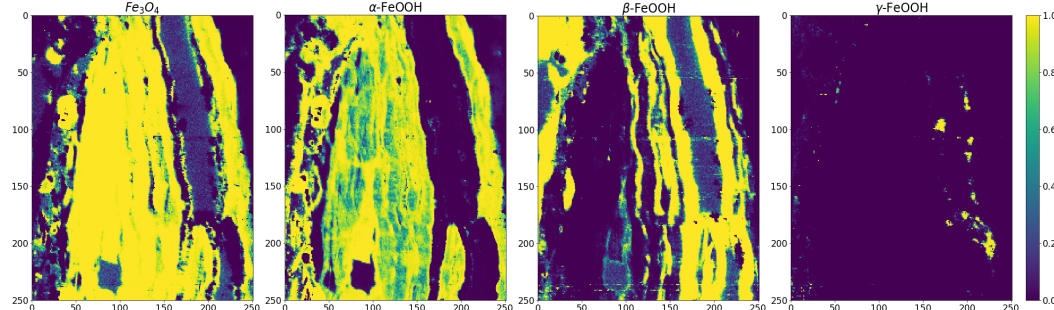
解析データ：251(x)×251(y)×475(2θ)のμビームXRDデータ
教師データ：
データ内からの数10点サンプリングし結晶相同定した結果
分類手法：ニューラルネットワークによる多クラス分類
(Python 3.7 Scikit-learn ライブラリを用い計算した)



腐食生成物の○の判定確率を251×251点のマップへ再構成

Results

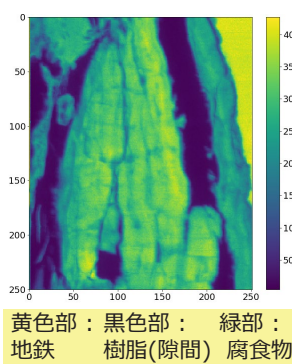
腐食生成物のニューラルネットワークによる多クラス分類結果(確率マップ)



数10点の解析結果から63001点分を自動分類し、腐食生成物マッピングに成功した。

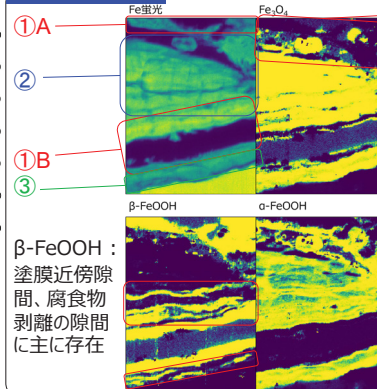
* 得られた分類結果は各点がラベル付けされた生成物である確率をマッピングした結果であり、定量的な意味はない

Feの蛍光X線マップ



黄色部：黒色部： 緑部：
地鉄 樹脂(隙間) 腐食物

Discussions



①隙間周辺(A:塗膜近傍隙間、B:腐食物剥離隙間)
β-FeOOHが主として存在
→隙間は塩水が侵入するため高いCl⁻環境
→離れた箇所でも層状に成長しており、pHやCl⁻濃度が繰り返し変化したためと推定

②腐食物中心部(①A,Bの隙間から遠い部分)
α-FeOOH, Fe₃O₄が主として存在
→Cl⁻の少ないアルカリ酸化環境

③地鉄との界面部
α-FeOOH, Fe₃O₄がFeと共存
→乾湿サイクルによるさびの追生成が可能な状態にある

Conclusions

- ・隙間が存在するところは塩水が侵入できるため高Cl⁻環境であったと予想され、β-FeOOHが生成したと考えられる。
- ・β-FeOOHとα-FeOOHが層状に繰り返し成長しており、乾湿繰り返しで腐食物周辺のpHやCl⁻濃度が繰り返し変化したと予想される。
- ・Fe₃O₄は地鉄との界面にも多く乾湿サイクルによるさびの追生成は生じられる状態にある。
- ・鋼材表面の腐食生成物の深さ方向分布の直接観察に成功⇒その他の化合物の同定と低判定確率点の再解析により信頼性の高い解析へ

X線吸収分光を用いた銅合金中の添加元素状態解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏

はじめに

電気配線用の導体材料として用いられる純銅や銅合金は、要求される電気伝導性と強度特性のレベルに応じて多様な結晶配向や添加元素の種類・量を制御したうえで、ワイヤー形状や薄板形状の製品へ加工される。当社で製造する電線用の銅合金では、多くの場合に必要の高い電気伝導性を確保するため添加元素の量を必要最小限とする必要がある。しかし、今後強まる製品の細径化・軽量化ニーズに対応するには高強度化が必要で、添加元素を増やすことで高強度化させるのではなく、同じ添加元素成分であってもその化合状態を物性の面で有利な状態に制御することが必要不可欠である。我々は添加元素の化合状態と物性との関係を理解するために材料の化合状態を直接識別する分析技術の開発を進めており、特に添加された鉄の化合状態を X 線吸収分光によって調べ、電気伝導性との相関を調べた。電子顕微鏡観察などの放射光に依らない分析手法と併せ、化合状態と材料特性の定量的な比較解析結果を報告する。

実験方法

実験は BL16B2(サンビーム BM)を用いた。Si 111 二結晶分光器で単色化し、Fe-K, Cu-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを取得した。高次光は Rh コートミラー(5 mrad)で除去した。測定試料は標準試料として銅箔、鉄箔、鉄ニッケル合金箔を用い、それぞれを透過法でスペクトルを測定し、入射側と透過側の検出器にはイオンチャンバーを用いた。銅合金の測定試料は社内で铸造試作し鉄を添加した銅合金を用い、種々の加工と熱処理を加えた後に蛍光法でスペクトルを測定した。検出器には 19 素子 SSD(CANBERRA 製)を用いた。また、我々は放射光施設ごとの比較解析も行っており、SPring-8 の BL16B2 以外の施設・ビームライン(例えば SAGA-LS の BL16 など)でも同様の測定を行った。

結果

図 1 に試作した銅合金の X 線吸収スペクトルと、銅合金中に固溶した状態の鉄の標準試料(固溶 Fe)と析出した状態の鉄の標準試料(金属 Fe)について得られたスペクトルを示す。図 1 における測定試料のデータは 2 つの標準試料データとの等吸収点を通っており、固溶と析出の両方が共存していると言える。当日は試料の加工履歴と固溶 Fe 定量化数値との対比や、他手法で評価した結果との比較について述べる。図 2 には図 1 における金属 Fe と同じ鉄箔のデータを測定施設ごとに比較したスペクトルを示す。施設ごとに特に大きな差異はなく、それぞれの施設・ビームラインごとに標準試料を測定しておくことで、今回と同様の解析が実施可能であることを確認した。なお、図 2(e)のデータは、SPring-8 XAFS 標準試料データベースに登録されたものを使用した。

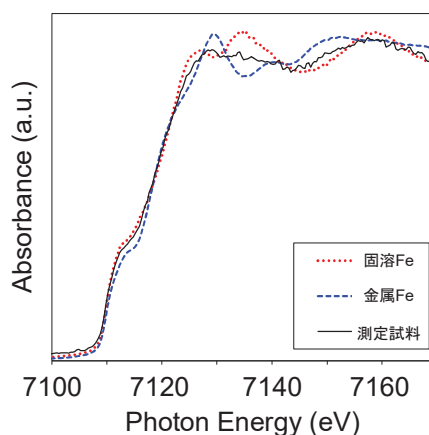


図 1. 測定試料における鉄の X 線吸収スペクトル(黒線:測定試料、赤点線:固溶鉄標準、青点線:単体鉄標準)

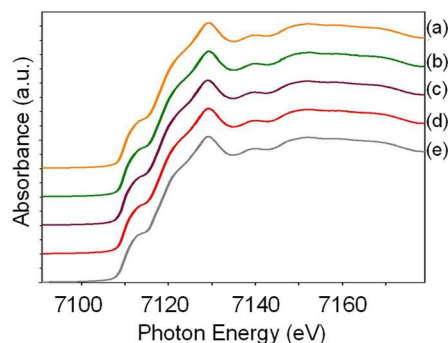


図 2. 施設ごとに取得した鉄箔の X 線吸収スペクトル (a:AichiSR BL11S2, b:SPring-8 BL16B2, c:SAGA-LS BL11, d:SAGA-LS BL16, e:SPring-8 BL14B2)

X線吸収分光を用いた銅合金の添加元素状態解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏 2017B5330, 2018A5330

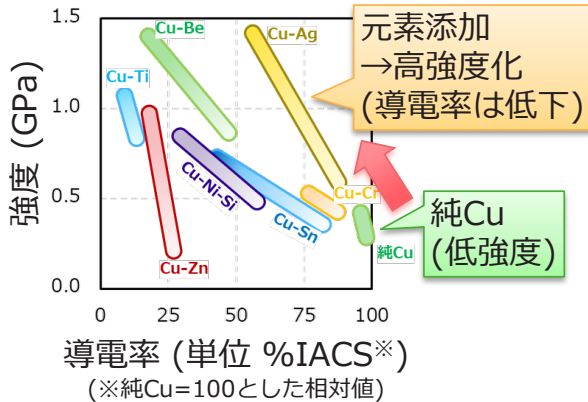
1. 背景：銅合金の特徴

[特性]

- ・高い導電率
- ・高強度、加工容易性

[用途]

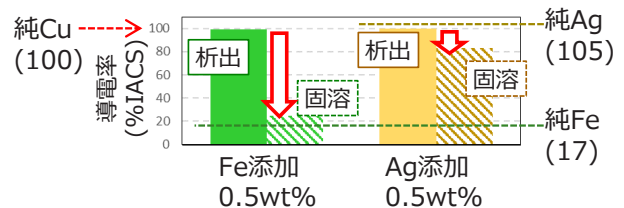
- ・電気配線
- ・接点材



2. 添加元素の「状態」が鍵

- ・固溶と析出の2つの状態あり
- ・固溶量を直接評価したい

方法例	問題点
導電率測定 (電気抵抗)	加工履歴の影響あり →製品へ適用困難
X線吸収分光 (XAFS)	・合金の適用例なし ・標準データなし



(本研究) XAFS標準試料(固溶/析出)を作製
→フィッティングによる定量評価を検討

3. 測定結果の例 (Fe-K吸収端)

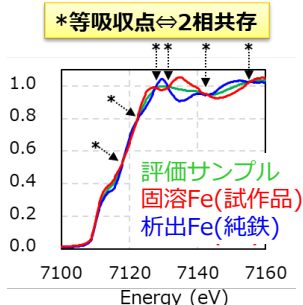
測定条件

SPring-8 BL16B2
Si 111 二結晶分光器
Rhコトミラ 5.0 mrad

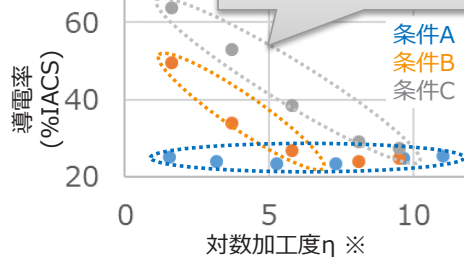
試料準備

Cu-0.6 wt%Fe
固溶標準を試作
加工条件で特性調整

スペクトル形状

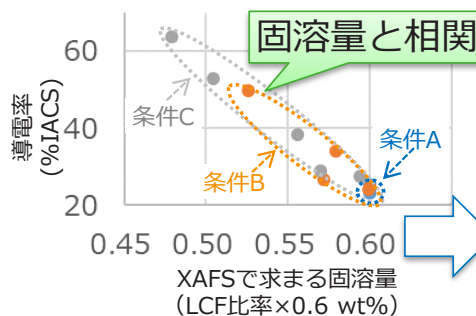


加工履歴によって
導電率が大きく変化



条件	加工履歴
条件A	12.5 mmφで铸造後 0.05 mmφまで伸線
条件B	5.8 mmφで 400°Cに加熱後 0.05 mmφまで伸線
条件C	5.8 mmφで 500°Cに加熱後 0.05 mmφまで伸線

※ 対数加工度 $\eta = \ln(A_0/A_1)$
 A_0 =加工前の断面積, A_1 =加工後の断面積
铸造時点または加熱時点の断面積が A_0



固溶量の直接評価に成功

4. まとめ・今後

- ✓ 固溶/析出の標準試料作製→XAFS測定
- ✓ 固溶量不明の試作サンプル→フィッティング解析
- ✓ 加工歪の影響を受けない固溶量評価が可能に
⇒ 製品の開発・評価に活用予定

標準試料の足し合わせで
定量可 (線形結合解析)

住友電工

Connect with Innovation

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析 2

住友電気工業(株) 徳田 一弥 後藤 和宏

はじめに

当社では電線用の導体や端子材として、電気特性と強度特性のバランスが優れた銅及び銅合金の高強度化に向けた開発を進めている。そのためには引張に伴うマクロな変形挙動を、原子配列の動的な変化から理解することが必要不可欠であり、これに向けて放射光を用いた「引張その場 XRD」の技術開発を進めている。当社ではこれまで、実用的な銅合金の板材(厚み 0.3 mm)を対象として、高エネルギーX線の感度が有利で、厚い試料に適するとされる CdTe 型二次元検出器を用いることで、最小 0.1 s ステップでのその場測定が出来ることを確認した[1][2]。一方で、粗大粒の影響で回折に寄与する粒子が変化することで、フィッティング値が不規則に変動する問題が判明した。このため今回は、引張ステージごと試料揺動をすることで改善を試みた。

実験方法

実験は BL16XU(サンビーム ID)を用いた。Si 111 二結晶分光器で 37 keV に単色化した放射光を、Rh コートミラーで高次光カットし、引張試験機上の試料に照射した(入射スリットサイズ:0.2 mm \square)。試料は 0.3 mm 厚の純銅板を真空雰囲気中で熱処理し軟化させたものを用いた。検出器は PILATUS 300K CdTe (Dectris 製)を用い、試料から 331 mm の位置に検出面を設置し、Debye ring のおよそ 1/4 を含む位置に配置した。これによって、変形に伴う試料の歪の変化と、配向変化を同時に得ることを目指した。引張は Linkam 製 10073B を用いて圧延方向に平行な方向に実施し、初期長さは 15 mm、歪速度は 1×10^{-3} / s とした。試料揺動は X 線入射方向に垂直な水平方向に対して実施し、1s おきに測定を行った。

結果

図 1 に、粗大粒効果が特に顕著である、0.3 mm 厚純銅板(350°C,1h)の引張前における、(a)無揺動及び (b)1 mm 幅揺動での二次元像を示す。揺動によって Debye ring の連続性が増しており、粗大粒の影響が低減されていることが分かる。次に、前回と同一の 250°C 熱処理試料[1][2]から、引張に垂直方向の 200 回折のピーク位置をフィッティングしたものを示す。揺動無し(黒線)では、初期の弾性領域においてピーク位置が高角側にシフトし、原子面間隔の収縮を捉えられているが、塑性域に入る辺りから低角シフトと高角シフトを繰り返す、不規則な変動が生じている。これは前回も見られた、非系統的な変化であり、粗大粒の影響によるものと考えられる。一方で、揺動有りでは、弾性域通過後にピーク位置はほぼ横ばいを保っており、不規則変動は見られなかった。この傾向は他のピークでも同様であり、試料揺動により、試料の動的挙動をより正確に議論可能であることが確認できた。ポスターではその他のフィッティングパラメータも含めて、配向や歪の変化、荷重変位曲線との対応について考察を行う。

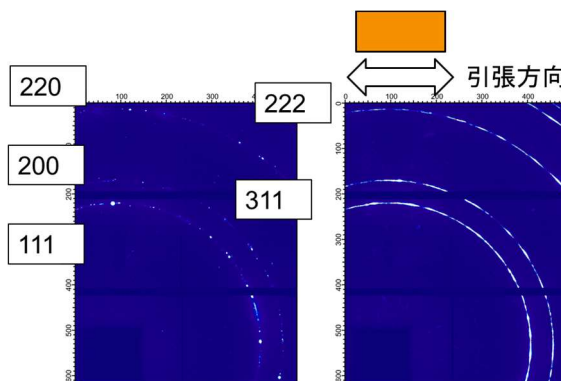


図 1. 0.3 mm 厚純銅板(350°C,1h 熱処理後)の(a)揺動無し及び(b)揺動有りでの二次元像

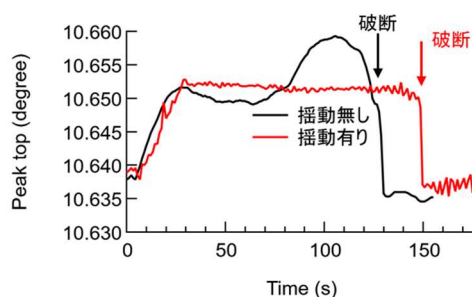


図 2. 0.3 mm 厚純銅板(250°C,1h 熱処理後)の引張垂直方向の 200 回折のピーク位置フィッティング結果

[1]徳田 一弥 他 第 16 回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集

[2]徳田 一弥 他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 早期公開(<https://user.spring8.or.jp/resrep/?p=12326>)

CdTe二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析2

住友電気工業(株) 徳田 一弥 後藤 和宏

2019B5031

1.製品:Cu合金の板材/線材

板材:端子など接点材料

線材:電線用の導体

例:自動車用ワイヤーハーネス(車内配線)



2.全体目的

- ・環境対応等による軽量化ニーズ
⇒細径化のため「高強度化」必須
⇒⇒「引張その場XRD」技術を開発。
強度特性を原子配列の視点から理解、
抜本的な改善に繋げる

3.取組み経緯と課題

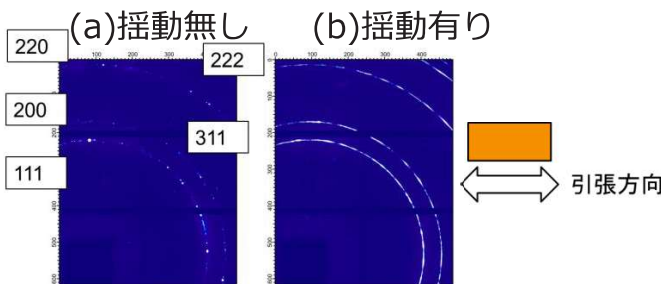
- ・実用厚み(300 μm)適用に向け、
高エネルギー(>30 keV)の
感度良好なCdTe二次元検出器試用^{[1][2]}

[1]徳田 一弥 他 第16回SPring-8 産業利用報告会講演概要集 S-22.
[2]徳田 一弥 他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol.8 No.2 427.

- ・S/Nは十分も、フィッティング値
(ピーク位置等)が不規則変動。
「粒子統計」起因と推定

5.結果1:二次元像

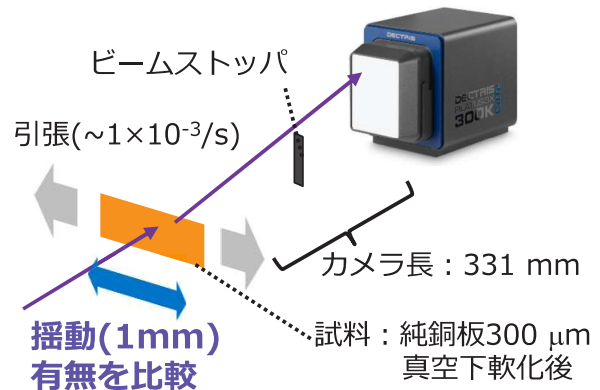
熱処理350°C1h:
極端な粗大試料



Debye ring連続性改善=粒子統計が改善

4.今回の検証事項

- ・試料を引張試験機ごと並進揺動
⇒粒子統計改善を図る
検出器:PILATUS 300K CdTe

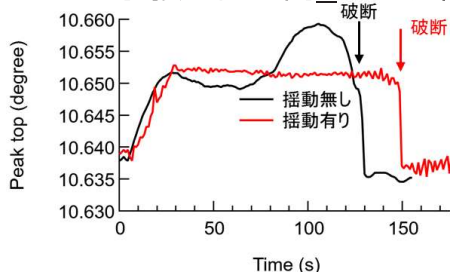


- ・BL16XU
- ・E=37 keV
- ・Si 111、Rh コートミラー1.5 mrad
- ・入射スリット 0.2 mm□

6.結果2:フィッティング結果

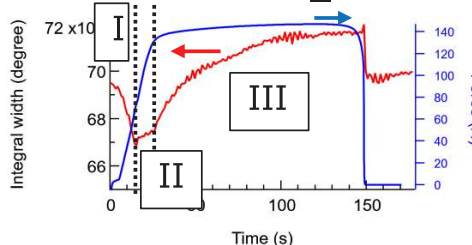
熱処理250°C1h: 前回[1][2]不規則変動有り

- ・200:引張垂直方向_ピーク位置



揺動で不規則変動解消

- ・200:引張垂直方向_ピーク積分幅



荷重に対応した3ステージの歪変化^[3]反映
I:弾性域
II:弾性+塑性域
III:塑性域

7.まとめ・今後

[3] H. Adachi et al., Mater. Trans. **56**, 671 (2015).

- ・「試験機揺動」導入で粒子統計影響低減可確認
⇒解析を進め、強度特性との相関を明確化

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

硬 X 線光電子分光法による Ni/GaN 界面のバンド構造評価

ソニー株式会社 水島 啓貴, 新井 龍志, 稲葉 雄大, 山下 俊介, 山口 雄大,
蟹谷 裕也, 工藤 喜弘, 濱口 達史, 幸田 倫太郎, 築嶋 克典, 富谷 茂隆

はじめに: 窒化ガリウム(GaN)では、エピタキシャル成長において意図せずに酸素不純物が含まれること^[1]や、酸素が窒素サイトを置換することでドナーとして振る舞い、デバイスの電気特性に影響を及ぼすことが知られている。^[2]しかしながら、電気特性と密接な関係がある電極/GaN 界面のバンド構造^[3]に対して、酸素がどのような影響を及ぼすかについては十分に議論されていなかった。そこで、我々は Ni/p 型 GaN(p-GaN)界面に対して、硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy; HAXPES)を実施し、nm スケールの不純物分布解析に基づいたスペクトルシミュレーションを組み合わせることで、界面の酸素ドナーが GaN のバンド構造に与える影響を調査した。

実験: 試料は c 面 GaN 基板の上にエピタキシャル成長した Mg ドープ p-GaN 上に、表面に電子ビーム蒸着により 10 nm の膜厚で Ni 電極を形成した構造である。HAXPES 測定は、エネルギー5960 eV の放射光 X 線を用いて、Scienta Omicron 社 R4000 光電子アナライザを使用した。測定エネルギー分解能は Au のフェルミエッジから見積もり、240 meV であった。X 線は試料法線に対して入射角を 60°、光電子の放出角を 30° に設定して測定を実施した。

結果: 図 1(a)に HAXPES による N1s 内殻準位の測定結果と界面の酸素ドナーを考慮した場合に得られるスペクトルシミュレーションの結果を示す。また、図 1(b)には実験結果とのフィッティングにより抽出されたバンド構造を示す。比較のために、酸素を考慮しない場合のバンド構造についても図 1(b)に示す。図 1(a)より、酸素ドナーを考慮したスペクトルシミュレーションの結果は HAXPES で観測されたスペクトルを良く再現することがわかった。次に、図 1(b)より、界面の酸素ドナーを考慮した場合に界面近傍のバンド構造が変調を受け、考慮しない場合と比較するとエネルギー障壁が 0.07 eV 程度低下することがわかった。これは界面の接触抵抗に換算すると 1 桁程度の変化に相当し、無視できない大きさであることから、バンド構造を精密に評価することの重要性を明らかにできた。

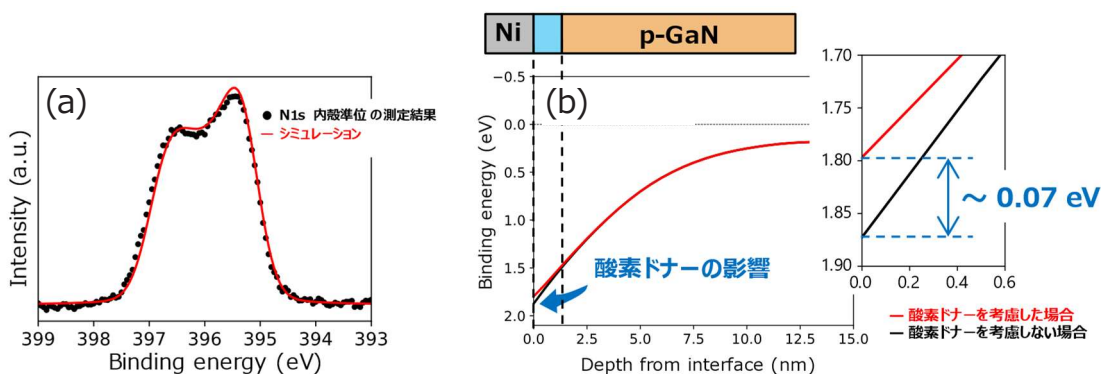


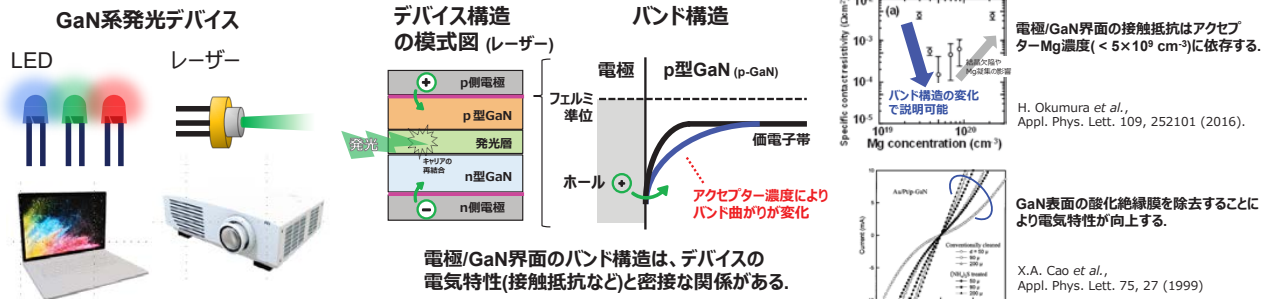
図 1. (a) HAXPES による N1s 測定結果と Ni/p-GaN 界面の酸素ドナーを考慮したスペクトルシミュレーションの結果
(b) 界面の酸素ドナーを考慮した場合としない場合に得られる GaN 中のバンド構造

- [1] F. Schubert, S. Wirth, F. Zimmermann, J. Heitmann, T. Mikolajick, and S. Schmult, *Sci. Tech. Adv. Mat.* 17, 239 (2016).
 [2] X. A. Cao, S. J. Pearton, G. Dang, A. P. Zhang, F. Ren, and J. M. Van Hove, *Appl. Phys. Lett.* 75, 4130 (1999).
 [3] H. Okumura, D. Martin, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* 109, 252101 (2016).

硬X線光電子分光法によるNi/GaN界面のバンド構造評価

ソニー株式会社 水島 啓貴, 新井 龍志, 稲葉 雄大, 山下 俊介, 山口 雄大, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘, 濱口 達史, 幸田 倫太郎, 築嶋 克典, 富谷 茂隆

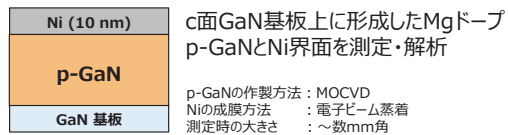
背景・目的



GaN系発光デバイスの特性向上のためには、精密なバンド構造解析手法の確立が求められる。特に電極/GaN界面に存在する酸素がバンド構造に与える影響を明確にする必要がある。

実験・解析

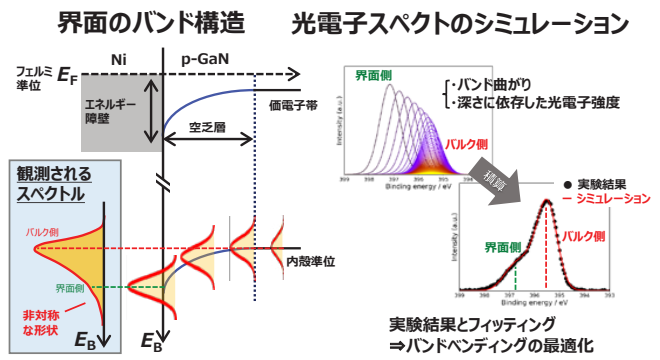
■ 試料



■ HAXPESの測定条件

ビームライン: SPring-8 BL16XU (サンビームID)
励起エネルギー: 5960 eV
エネルギー分解能: 240 meV (Auのフェルミエッジより算出)
ビームサイズ: H40×W160 μm @試料位置
光電子アナライザ: Scienta Omicron 社 R4000
光電子の放出角 θ : 30°

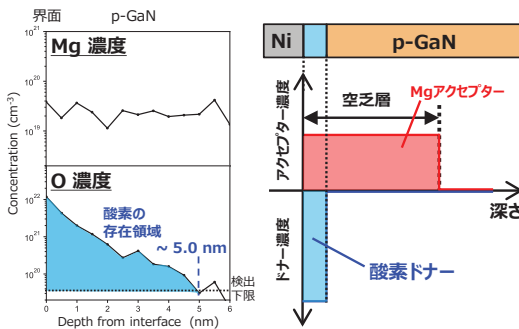
■ バンド構造の抽出方法



■ 不純物解析と電荷モデル

3次元アトムプローブによる不純物解析

物質・材料研究機構
大久保 忠勝氏, 宝野 和博氏との共同研究による[*]



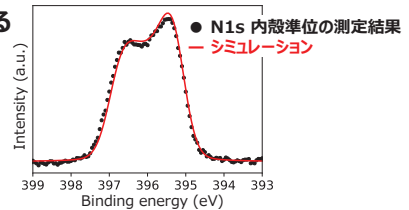
界面5nmの領域にアクセプターMg以上の酸素が存在することがわかった。

界面の酸素ドナーを考慮した電荷モデルをもとに、バンド構造のシミュレーションをおこなった。

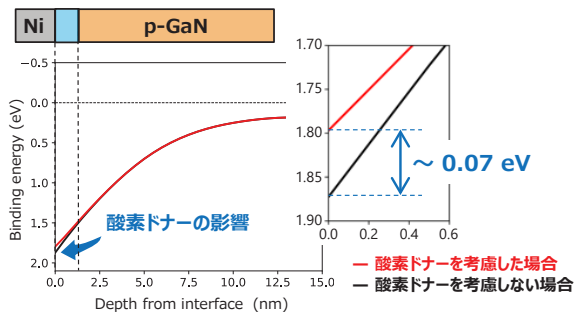
[*] H. Mizushima et al., Applied Physics Letters (submitted).

■ バンド構造解析

HAXPESによる電子状態解析



抽出したバンド構造



- ・不純物解析より、界面5.0 nm領域でアクセプターMg以上の酸素が存在することが確認された。
- ・酸素ドナーを考慮した精密なバンド構造解析手法を構築した。
- ・界面の酸素ドナーによりエネルギー障壁は約0.07 eV(接触抵抗に換算すると約1桁)低下することを明らかにした。

発錆炭素鋼のさび層構造とカソード分極挙動

*大阪大学 大学院工学研究科, **関西電力株式会社, ***株式会社京都マテリアルズ
○阿賀一朗*, 出口博史**, 土谷博昭*, 花木宏修***, 山下正人***, 藤本慎司*

はじめに: 鉄鋼材料は機械的性質に優れ安価であるため幅広い分野で利用されているが、乾湿繰り返しをとまなう大気腐食環境において大きな腐食速度を示し、厚いさび層を形成する。形成したさび層は湿潤過程で還元され、酸素還元反応に影響を及ぼしカソード反応を促進する。その結果、アノード反応である金属溶解反応が促進され、鉄鋼材料の腐食が加速することから、さび層を有する鋼材のカソード反応とさび層の構造の関係を調査することは重要である。本研究では、大気暴露期間を変化させて得られた、炭素鋼に生成する厚さの異なるさび層についてカソード分極を行い、さび層の還元前後の構造を調査した。

実験: 炭素鋼を海浜環境で1年および3年間大気暴露し、さび層を育成した。さび層を還元するために、定電位カソード分極試験を行った。電気化学測定には三電極セルを使用し、溶液に0.5% NaCl + 0.1% CaCl₂ + 0.075% NaHCO₃、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt を用いた。試験手順は、①N₂脱気した後、自然電位を測定②自然電位から-800 mVまで0.5 mV/sで掃引③-800 mVに保持した後のさびの還元時間 t_d を500 s~30000 sとし、その間のカソード電流密度を測定した。N₂脱気はカソード分極試験中も継続して行った。その後、さび層が還元された炭素鋼における酸素還元速度を評価するため、空気を導入して電流密度の経時変化を測定した。還元前後のさび層を試験片から採取し粉末状にした後、SPring-8のBL16XUとBL16B2において、それぞれXRDおよびXAFS解析を行った。

結果: 生成したさび層の還元前後のXRD測定結果をFig. 1に示す。さびの主成分はマグネタイトとオキシ水酸化鉄であり、 t_d の経過とともにマグネタイトのピーク強度が増加しオキシ水酸化鉄のピーク強度は小さくなった。また、さび層が薄い1年暴露材の方がマグネタイトのピーク強度が早期に増加した。一方、定電位カソード分極試験において、脱気状態から通気状態に切り替えた際の電流密度の増加量 ΔI_c を酸素の還元電流密度とした。 ΔI_c と t_d の関係をFig. 2に示す。 t_d の増加とともに ΔI_c は増加し、最大値を示した後に減少した。 t_d の経過に伴う ΔI_c の増加は電気伝導性を有するマグネタイトが増加したことによると考えられる。しかし、 t_d をさらに増加させると ΔI_c が減少するのは、マグネタイトのさらなる増加が酸素還元サイトを減少させたためと推測される。これらの結果より、さび層を有する炭素鋼のカソード分極挙動がさび層の構造と強く関係していることが示された。

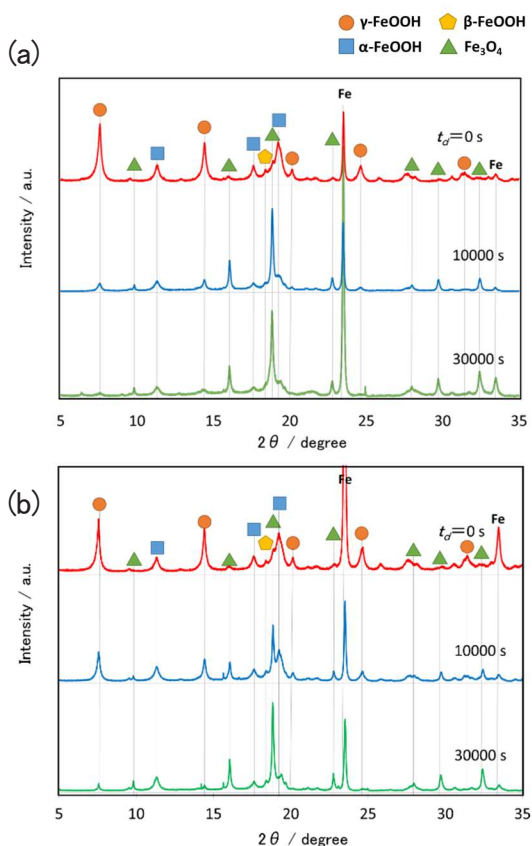


Fig. 1 XRD 測定結果 (a) 1年暴露材 (b) 3年暴露材

て、脱気状態から通気状態に切り替えた際の電流密度の増加量 ΔI_c を酸素の還元電流密度とした。 ΔI_c と t_d の関係をFig. 2に示す。 t_d の増加とともに ΔI_c は増加し、最大値を示した後に減少した。 t_d の経過に伴う ΔI_c の増加は電気伝導性を有するマグネタイトが増加したことによると考えられる。しかし、 t_d をさらに増加させると ΔI_c が減少するのは、マグネタイトのさらなる増加が酸素還元サイトを減少させたためと推測される。これらの結果より、さび層を有する炭素鋼のカソード分極挙動がさび層の構造と強く関係していることが示された。

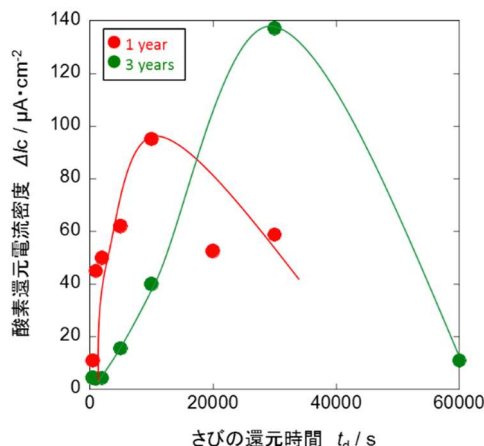


Fig. 2 酸素還元電流密度 ΔI_c とさびの還元時間 t_d の関係

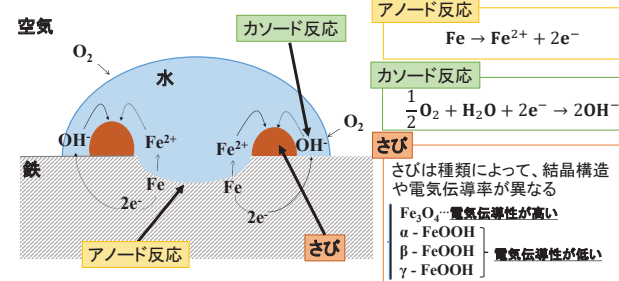
発錆炭素鋼のさび層構造とカソード分極挙動

○阿賀一朗*, 出口博史**, 土谷博昭*, 花木宏修***, 山下正人***, 藤本慎司* *大阪大学, **関西電力株式会社, ***株式会社京都マテリアルズ

Introduction

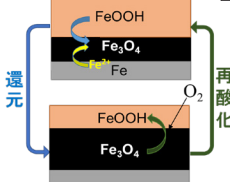
鉄鋼材料

機械的特性に優れ、加工が容易⇒橋梁など多くのインフラに使用しかし、乾湿繰り返しを伴う大気腐食環境で腐食し、さびを生成



さびの酸化還元反応

さびが生成されると、さび自身の酸化還元反応が生じる



FeOOHの還元反応(湿潤過程):



Fe₃O₄の再酸化反応(乾燥過程):



⇒さびの還元によりカソード反応が促進され、アノード反応である鉄鋼材料の腐食が加速

さび層を有する鋼材のカソード反応を調査することは重要

本研究

大気暴露期間を変化させて得られた、厚さの異なるさび層を有する炭素鋼について、カソード還元挙動および還元前後のさび層の構造を調査した。

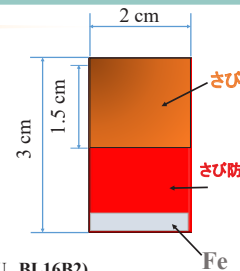
Experimental

試料

SS400 炭素鋼
 小浜市(海岸気候)で1年、3年大気暴露
 20 × 30 × 3 mm³に切断

評価方法

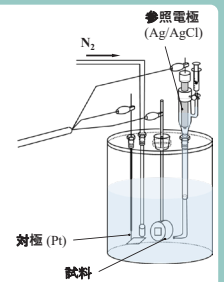
- カソード分極試験
- 断面SEM観察
還元前の試験片を観察
- 放射光XRD、XAFS (SPring-8 BL16XU, BL16B2)
カソード分極試験前後の試験片を調査



カソード分極試験

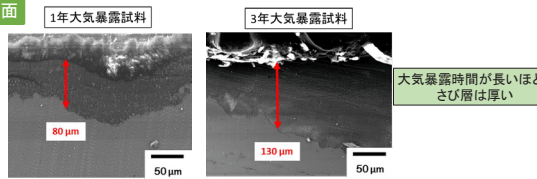
溶液: 0.5%NaCl + 0.1%CaCl₂ + 0.075%NaHCO₃
 参照電極: Ag/AgCl電極
 対極: Pt板
 面積: 3 cm²

脱気条件	試験内容	測定条件
N ₂ 脱気	① 自然電位測定	自然電位測定 3600秒
	② 動電位カソード分極	自然電位 → -800 mV -800 mV保持、 500 ~ 60000秒
	③ 定電位カソード分極	-800 mV保持、 1000秒
空気導入	④ 酸素還元電流測定	-800 mV保持、 1000秒

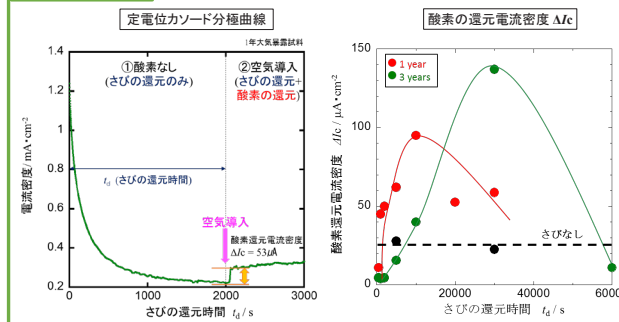


Results & Discussion

さび層断面



カソード分極試験



- N₂脱気: さびの還元の進行とともに、電流密度が小さくなる
 $Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e^{-} \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O$
- 空気導入: 電流密度増加した
 $Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e^{-} \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O$ (さびの還元)
 $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ (酸素還元) ⇒ ΔI_c (酸素の還元電流密度)

酸素の還元電流密度 ΔI_c の挙動

- 酸素還元電流密度 ΔI_c は、さびの還元時間 t_d の経過にともない増加し、最大値を示したのち、減少した
- さび層が厚いほど、 ΔI_c の最大値は大きな値を示した

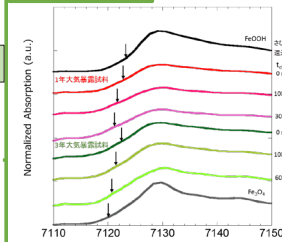
考察

- t_d の経過に伴い Fe_3O_4 が増加⇒酸素還元サイトが増加⇒ ΔI_c 増加
- 更に Fe_3O_4 増加⇒ Fe_3O_4 が密になり、酸素還元サイトが減少⇒試験の後期で ΔI_c 減少
- さび層が厚いほど Fe_3O_4 量が多いため、酸素還元サイトも多い

Conclusion

さび層を有する炭素鋼の還元挙動がさび層の構造と強く関係していることが示された

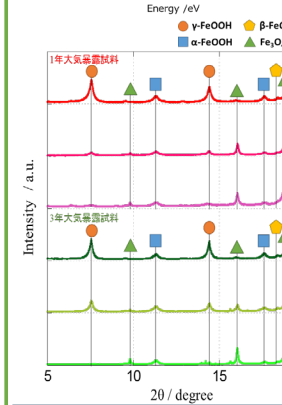
XAFS・XRD測定



Feの吸収端(7110.8 eV)との差を吸収端シフトとすると

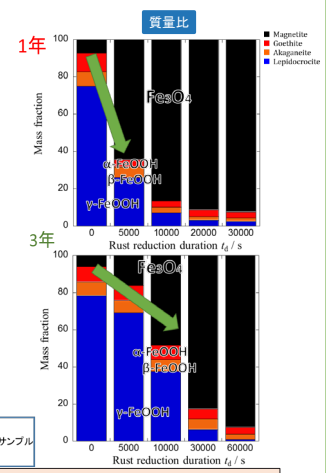
吸収端シフトが大きい
 ⇨酸化数が高い

さびの還元時間が長い試験片
 吸収端シフト小さい⇒鉄の酸化数が小さい



質量比計算
 $M_i = M_{Al} \frac{I_i}{I_{Al}} / (M_{AS} \frac{I_{AS}}{I_{AS}} + M_{AB} \frac{I_{AB}}{I_{AB}} + M_{AF} \frac{I_{AF}}{I_{AF}} + M_{AS} \frac{I_{AS}}{I_{AS}})$
 M_i : 質量分率A: 標準サンプル
 I_i : XRDピーク面積

- FeOOHはカソード分極によって Fe_3O_4 へ還元された
- さび層が薄いほど、急速に還元が進行する
⇒さび層が薄いため、電子の移動が容易
- さび層の厚さに関わらず、 Fe_3O_4 の質量比が約85%で ΔI_c は最大値を示す



高分子固定 Cu ナノ粒子触媒の構造解析および水素化反応への応用

電力中央研究所¹、日産アーク²、東京工業大学³ 亘理龍¹、伊藤孝憲²、桑田繁樹³、榎木啓人³

はじめに: CO₂を有効利用するカーボンリサイクル技術が CO₂削減技術のひとつとして最近注目されている。そのなかで、CO₂の水素化反応は、比較的大規模に利用可能な選択肢であり、国外では商用化事例を含めて多数の実証が進められている [1, 2]。我々は、DBU-Cu 種の形成を鍵とする水素化触媒設計として、ポリスチレン残基に DBU 構造を有する高分子 (PS-DBU) への Cu 種の固定化を試み、アルデヒドならびにケトンの水素化反応に有効な高分子固定 Cu ナノ粒子触媒 (Cu/PS-DBU) が得られることを見いだしている [3]。本研究では、Cu/PS-DBU のナノ粒子構造に関する知見を得るとともに、CO₂の水素化反応によるギ酸塩合成への適用を試みた。

実験: DBU 含有量の異なる 2 種類の PS-DBU を用いて (1.8 or 2.3 mmol/g)、濃度 10 mM に調製した Cu(acac)₂ のメタノール溶液に対し、DBU 構造単位換算で 2 当量の PS-DBU を添加し、10 atm の水素存在下、2 通りの条件で加熱攪拌することで (90 °C, 20 h or 130 °C, 4 h)、4 種の Cu/PS-DBU を得た。XAFS 測定には SPring-8 のビームライン BL16B2 を利用し、モノクロメーター Si(111) で単色化した入射 X 線を 4 象限スリットにて (H) 1.0 mm × (W) 2.0 mm に成形し、BN と混合してペレット化した試料に照射し、透過 X 線をイオンチャンバー (IC) により検出した。調製条件が異なる 4 種類の Cu/PS-DBU 試料のスペクトルを得たほか、標準試料として XRD で検出された 0 価の Cu (Cu foil)、ならびに、酸素を含む 1 価の Cu 種として Cu₂O とアルコキシド種である [Cu(OtBu)]₄ をそれぞれ測定した。

結果: XANES スペクトルでは、一連の Cu/PS-DBU が Cu foil に類似した波形を示したものの、吸収端の位置がわずかに高エネルギー側にシフトしており、0 価以外の Cu 種の存在が示唆された。そのため、線形結合フィッティング (LCF) を適用して、Cu/PS-DBU に含まれる Cu 種の定性および定量を試みたところ、Cu/PS-DBU A について、Cu 比で Cu foil が 53 at%、[Cu(OtBu)]₄ が 47 at% の割合で精度よく波形が一致した (R factor = 0.04%)。一方、Cu foil と Cu₂O で LCF を適用すると、一致精度が著しく低くなったことから (R factor = 0.27%)、Cu/PS-DBU A には 構造的に Cu₂O よりも [Cu(OtBu)]₄ に近い Cu 種が含まれていることが示唆された。同様に、他の Cu/PS-DBU においても Cu foil と [Cu(OtBu)]₄ により精度よく波形の一致が見られたことから、すべての Cu/PS-DBU に共通して 0 価の Cu のほか 1 価の Cu アルコキシドが含まれていることを示唆する結果が得られた。一連の Cu/PS-DBU は水素雰囲気下メタノール中で調製しているため、Cu 粒子中に含まれる Cu アルコキシド種は主に Cu(OCH₃) と考えられる。発表では、Cu アルコキシド種の存在を支持する RDF の結果についても議論する。得られた XANES スペクトルに対し LCF を適用し、Cu アルコキシド種を含む Cu(0)/Cu(I) 比を推定することが可能になった。調製した Cu/PS-DBU 触媒を CO₂ の水素化反応に適用すると、今回同定した Cu(0)/Cu(I) 比から見積もられる Cu(I) の増加に応じて、ギ酸塩生成の触媒活性が向上することがわかった。

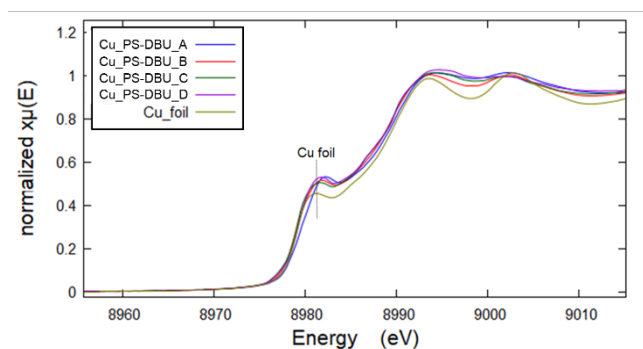


Fig 1 Cu/PS-DBU ならびに Cu foil の XANES スペクトル

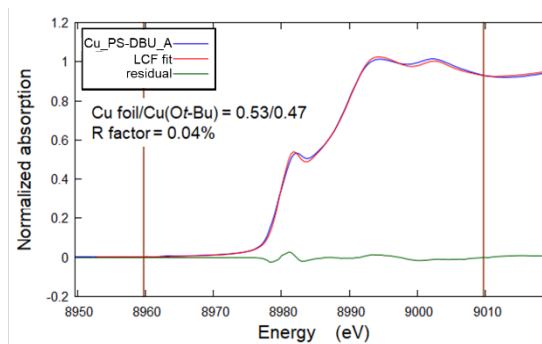


Fig 2 Cu/PS-DBU A の Cu foil/Cu(OtBu) による LCF

[1] 亘理 龍, 電力中央研究所報告, 2018, V17003. [2] 坂本 将吾, 亘理 龍, 下田 昭郎, 電力中央研究所報告, 2020, V19004. [3] R. Watari, N. Matsumoto, S. Kuwata, Y. Kayaki, *ChemCatChem*, 2017, 9, 4501–4507.

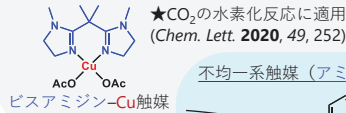
高分子固定Cuナノ粒子触媒の構造解析および水素化反応への応用

¹ 電力中央研究所, ² 日産アーク, ³ 東京工業大学 ○ 亘理龍¹, 伊藤孝憲², 桑田繁樹³, 榎木啓人³

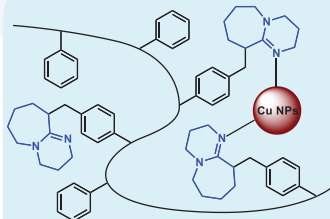
Cu/PS-DBU触媒の概要

● CO₂の水素化反応に資するアミン-Cu触媒の開発

均一系触媒 (アミン配位子)



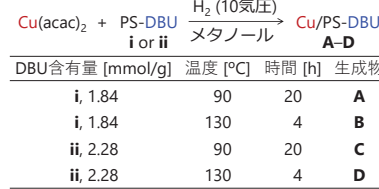
不均一系触媒 (アミン修飾PS担体)



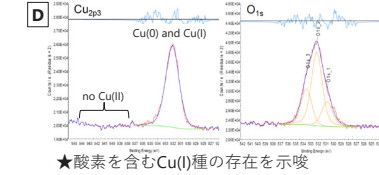
★アミン構造をもつCu触媒設計について均一系・不均一系の両面で研究を展開

★C=O二重結合の水素化反応に活性
(ChemCatChem 2017, 9, 4501)

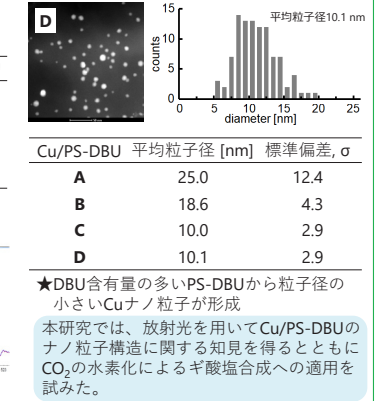
● Cu/PS-DBU触媒の調製



● X線光電子分光 (XPS)

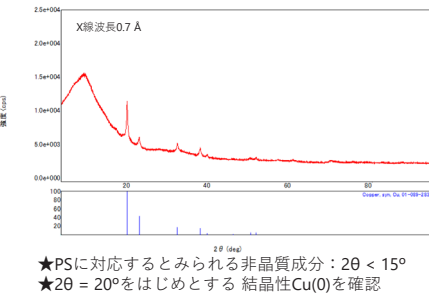


● 電子顕微鏡観察 (HAADF-STEM)

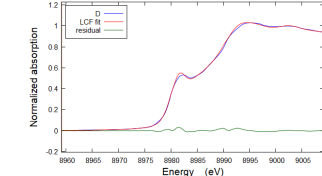


放射光による触媒構造解析

● X線回折 (XRD) 測定



● 線形結合フィッティング (LCF)



触媒	Cu foil/Cu(O ⁺ Bu) ₄	R factor [%]
A	0.52/0.48	0.08
B	0.68/0.32	0.03
C	0.58/0.42	0.03
D	0.46/0.54	0.03

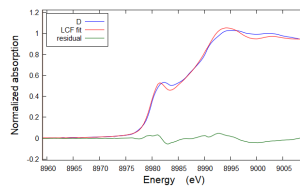
★Cu foilと[Cu(O⁺Bu)₄]₄により精度よく波形が一致 (Cu(I)をCu₂Oとすると精度が低下)
★0価のCuのほか、1価のCuアルコキシドが含まれていることを示唆

● XAFS測定条件

ビームライン: BL16B2
X線サイズ: (H)1.0 mm × (W)2.0 mm
検出器: イオンチャンバー (IC)

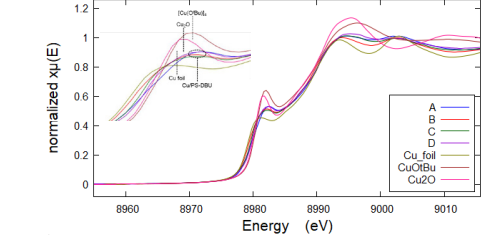
測定試料: Cu/PS-DBU A-D
標準試料: Cu foil
Cu₂O
[Cu(O⁺Bu)₄]₄

★標準試料は、XRDで検出された0価のCu foilのほか、酸素を含む1価のCu種として、Cu₂Oとアルコキシド種[Cu(O⁺Bu)₄]₄を選定。



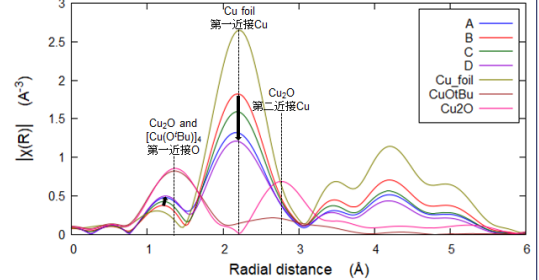
触媒	Cu foil/Cu ₂ O	R factor [%]
A	0.59/0.41	0.33
B	0.71/0.29	0.11
C	0.61/0.39	0.15
D	0.51/0.49	0.25

● XANESスペクトル



★一連のCu/PS-DBUについて、Cu foilに類似した波形を示したものの、吸収端の位置がわずかに高エネルギー側にシフトしており、Cu(I)の存在を示唆している。

● EXAFS動径分布関数 (RDF)



★LCFで決定したCu(0)/Cu(I)比に応じてピーク強度が増減
★Cu(I)が多い試料は、1.3 Å付近のピーク強度が大きい(D>A>C>B)一方、2.2 Åのピーク強度は小さい(D<A<C<B)。
★Cu₂Oの第二近接Cu原子に相当する2.8 Åのピーク無し

CO₂の水素化反応によるギ酸塩合成への適用

● Cu/PS-DBU触媒の活性比較

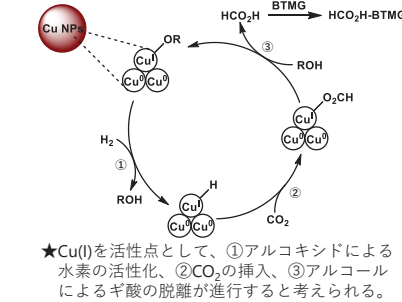
CO₂ + H₂ + BTMG $\xrightarrow[\text{2-プロパノール}]{\text{Cu/PS-DBU触媒}}$ HCO₂H-BTMG (ギ酸塩)

30気圧 30気圧 (塩基) 100 °C, 21 h

触媒	平均粒子径 [nm]	Cu(0)/Cu(I)	収率 [%] ^a	触媒回転数 ^b
A	25.0	0.52/0.48	41	199
B	18.6	0.68/0.32	44	221
C	10.0	0.58/0.42	55	272
D	10.1	0.46/0.54	73	361

反応条件: 触媒 (0.02 mmol-Cu), BTMG (10 mmol).
^a生成物/BTMG添加量のモル比. ^b生成物/触媒のモル比.
★粒子径が小さいほど高活性
★Cu(I)含有量が大きいほど高活性

● 想定反応メカニズム



結論

★0価のCuのほか、1価のCuアルコキシドが含まれていることを示唆する結果を得た。
★Cuアルコキシドを含むCu(0)/Cu(I)比を推定することが可能になった。
★Cu(0)/Cu(I)比がCO₂の水素化活性に影響し、Cu(I)の増加に応じて活性が向上した。

硬 X 線光電子分光法を用いた ワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンドアライメント解析

(株)東芝 吉木 昌彦

はじめに: AlN 系半導体は 6 eV 以上のバンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体材料で、AlN/SiC ヘテロ接合を用いたパワーデバイスや熱電子デバイスなど幅広い応用が期待されており、その実現には半導体積層構造におけるバンドアライメントの解析、制御を含むバンドエンジニアリングが不可欠である。放射光を用いた硬 X 線光電子分光法(HAXPES)では埋もれた界面近傍における化学結合状態とバンドアライメントを同時に解析できるが、ワイドギャップ半導体の積層構造では測定時の X 線照射による試料帯電で光電子ピークがシフトし、正確なバンドアライメントが得られない可能性がある。本研究では、ワイドバンドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術の確立のため、HAXPES による AlN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメント解析を行い、X 線全反射を利用した積層試料と参照試料の兼用および試料帯電の影響など、測定、解析上の課題を検討した。

実験: AlN/SiC 積層試料は、n-6H-SiC 基板の Si 面上に Si 添加 AlN を MOCVD 法でエピタキシャル成長させたもので、AlN 膜厚は 30 nm、Si 濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。SiC の参照試料には n-6H-SiC 基板の Si 面を用いた。HAXPES 測定には BL16XU のサンビーム HAXPES 装置を使用し、励起エネルギー 7947.55 eV、全エネルギー分解能約 0.25 eV で行った。8 keV の X 線に対する全反射臨界角の理論計算値は SiC が 0.263° 、AlN が 0.260° のため、X 線視射角(XGA)は通常条件で 0.7° 、X 線全反射条件で 0.2° とした。また、試料帯電の影響を評価するため、Al フィルタで X 線強度を調整するとともに、約 3.6 mm × 0.04 mm のライン状の分析領域を位置分解モードで 18 分割して測定した。

結果: Fig. 1 に通常条件および X 線全反射条件で測定した AlN/SiC の Si1s スペクトルを示す。通常条件では 30 nm の AlN に埋もれた SiC のピークを検出できており、界面を含む結合状態の解析が可能である一方、全反射条件ではこれが検出されず、AlN の参照試料として利用できることが分かる。このように X 線全反射を利用して積層試料そのものを参照試料とすることで、結晶性や組成の乱れが懸念される厚いエピタキシャル膜の参照試料を不要にできる。Fig. 2 は AlN/SiC における Al1s スペクトルの X 線強度依存で、X 線強度が大きいほどピーク幅が広くなり、ピーク位置も変化している。位置分解スペクトルの比較から、この原因は分析領域内における X 線の強度むらによる面内の不均一帯電で、X 線強度 100% では面内で最大 0.1 eV 程度の変動が確認された。このように面内や深さ方向で不均一帯電が生じると、AlN と SiC それぞれの内殻ピークのエネルギー間隔を用いたバンドアライメント解析は不可能となる。発表では、X 線強度を下げて帯電の影響を抑制した場合のバンドアライメント解析の結果も含めて報告する。

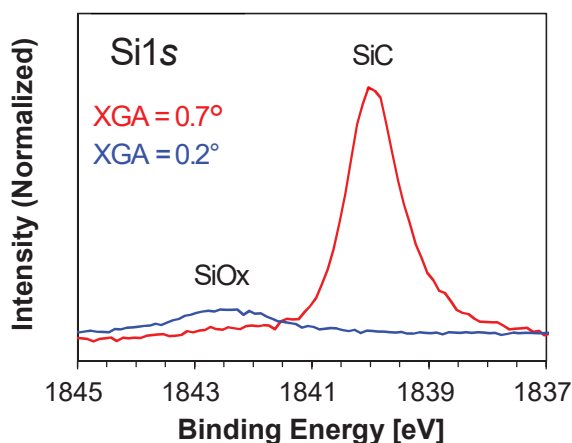


Fig. 1. XGA dependence of Si1s spectra for AlN/SiC stack sample.

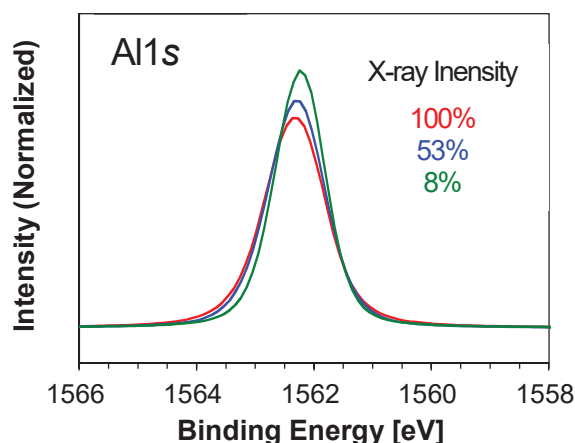


Fig. 2. X-ray intensity dependence of Al1s spectra for AlN/SiC stack sample.

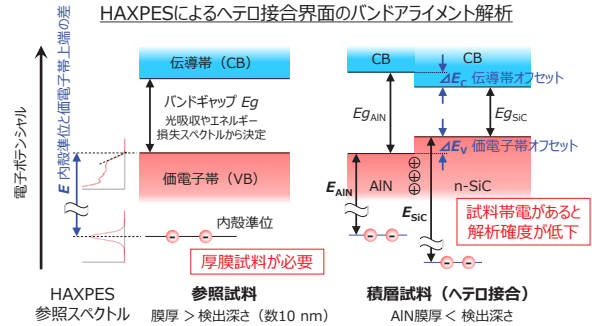


硬X線光電子分光法を用いた ワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンドアライメント解析

(株) 東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、藤井 景子、木村 重哉

はじめに

ワイドバンドギャップ半導体ヘテロ接合を用いたパワーデバイスや熱電子デバイスの開発では、接合界面におけるバンドアライメントの解析、制御を含むバンドエンジニアリングが不可欠である。硬X線光電子分光法 (HAXPES) では埋もれた接合界面の化学結合状態とバンドアライメントを同時に解析できるが、エピタキシャル成膜が必要な化合物半導体では参照スペクトルを得るための厚膜試料が作製困難であったり、測定時のX線照射による試料帯電で光電子ピークがシフトして正確なバンドアライメントが得られない可能性がある。本研究では、AlN/SiCヘテロ界面についてHAXPESによるバンドアライメント解析を行い、X線全反射を利用した積層試料と参照試料の兼用および試料帯電の影響など、測定、解析上の課題を検討した。



実験

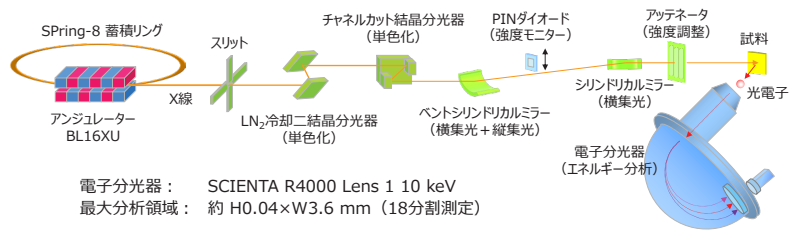
■ 試料

積層試料：AlN(30 nm, Si=3×10¹⁸ cm⁻³) / n-SiC基板
参照試料：n-6H-SiC(0001)基板 * AlNは積層試料を利用

■ HAXPES測定条件

ビームライン： SPring-8 BL16XU (サンビームID)
励起エネルギー： 7947.55 eV (Au4f_{7/2} ピークで校正)
光電子検出角： 89.3° (0.7°) @通常条件
(X線視射角) 89.8° (0.2°) @全反射条件
* 8 keVのX線に対する全反射臨界角は、SiCが0.263°, AlNが0.260°
パスエネルギー： 200 eV (スリット curved 0.5 mm)

サンビームHAXPES装置



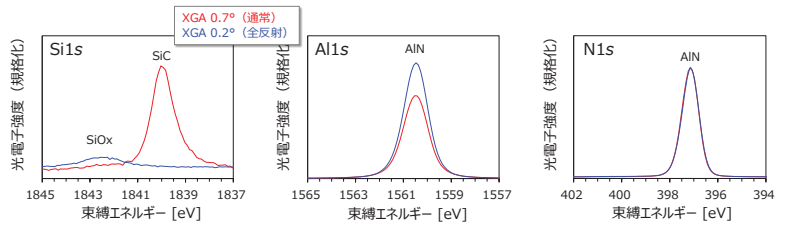
結果と考察

■ X線全反射を利用した参照スペクトルの取得

エネルギー補正： C1s=285.4 eV (recoil効果を考慮)

強度規格化： N1sピーク面積

- 全反射条件ではSiCのSi1sピークが検出されず、Al1s、N1sピーク形状の変化も見られない (Al1sの強度差は検出深さの違いによる)
- ⇒ 価電子帯スペクトルにおけるSiC成分の影響は無視でき、AlNも表面と内部で結合状態の違いはない
- ⇒ X線全反射を利用してAlNの参照スペクトルを取得可能

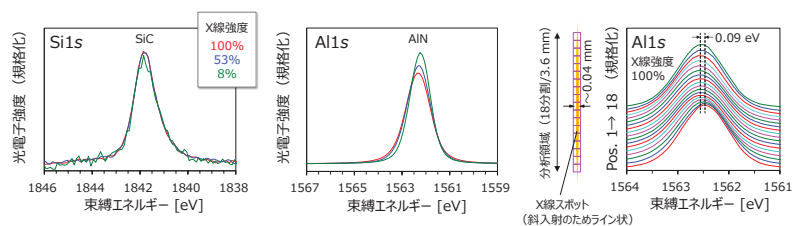


■ X線強度依存・位置分解測定による試料帯電の評価

エネルギー補正： Si1s=1841.8 eV

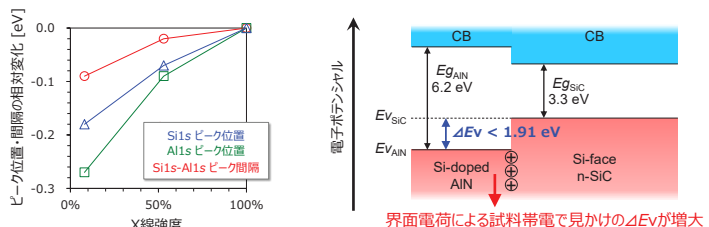
強度規格化： 各ピーク面積

- X線強度を変えてもSi1sはピーク形状が変化しないが、Al1sは強度が強いほどピーク幅が広く、ピーク位置もSi1sに対してシフトする
- ⇒ SiCとAlNでシフト量が異なる深さ方向の不均一帯電の影響
- Al1sピーク位置は分析領域内で異なり、中央付近ほど高エネルギー
- ⇒ X線スポット内の強度むらを反映した面内の不均一帯電の影響



■ 帯電の影響を考慮した価電子帯オフセット量の推定

- 試料帯電のためX線強度によってAl1s、Si1sピーク位置のシフト量が異なっており、これらの間隔も今回の測定条件下では一定にならない
- ⇒ X線強度8%におけるピーク位置から求めた価電子帯オフセット量は1.91 eVで、AlN側の帯電シフト量の方が大きいことから、実際のオフセット量は1.91 eVよりも小さいと推定
- ⇒ 正確なバンドアライメント解析には、試料帯電の抑制が必要



まとめ

■ X線全反射を利用した積層試料からの参照スペクトル取得

- AlN(30 nm)/SiC積層試料をX線全反射条件下でHAXPES測定することにより、AlN層のみとみなせる参照スペクトルを得た。
- この方法では、エピタキシャル成膜のため厚膜化により結晶性や組成が乱れやすい化合物半導体で、厚い参照試料の作製が必要となる。
- さらに、バンドアライメントの組成依存解析などで、組成ごとに参照試料を作製する必要がなく、積層試料のみで必要なスペクトルが得られる。

■ バンドアライメント解析における試料帯電の影響

- AlN(30 nm)/SiC積層試料のHAXPES測定において、X線強度むらによる面内の不均一帯電およびヘテロ接合界面に生じた正電荷による深さ方向の不均一帯電が生じることが確認された。
- 後者の影響により正確なバンドアライメント解析ができないため、今後、表面および裏面電極形成による低抵抗化や、さらなるX線強度の低減、間欠照射などX線照射条件による帯電抑制を検討する。

Liイオン二次電池の負極界面における被膜解析

豊田中央研究所 川浦宏之, 高橋直子, 小坂悟, 磯村典武

はじめに: Liイオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜(SEI, solid electrolyte interphase)は、電池の安全性、耐久性に大きな影響を及ぼすため、その化学的・物理的性質を理解することは重要である。これまで、物質内部の界面構造、密度分布を非破壊かつナノレベルで検出することが可能である中性子反射率法を利用して、平滑なカーボン薄膜電極をモデル電極とし、電極および電極/電解液界面について充放電動作下(オペランド)で測定することに成功し、充放電中におけるSEI被膜厚さおよび密度などの構造変化を明らかにした^{1,2}。

硬X線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES)は、6~10keV程度のX線源を用いた光電子分光法であり、通常のAl K α 線(1486.6eV)を用いた実験室レベルのX線光電子分光法が数nmの検出深さであるのに対して、数十nmまでの深い部分の情報が得られることを特徴としている。本報告では、充放電後のカーボン薄膜電極表面のHAXPES測定により、SEI被膜の組成変化に及ぼす充放電サイクルの影響について調べた。

実験: Siウェハ基板にマグネトロンスパッタにより約70nmのカーボン薄膜を製膜したモデル電極を用いた^{1,2}。電解液は1.0M LiPF₆/EC:DEC=1:1(vol%)を用い、Liを対極とした。走査速度0.2mV/sで自然電位(Open Circuit Potential Voltage, OCV) 3.3V~0.05V vs. Li⁺/Liの範囲で2サイクル充放電を行い、所定の充放電サイクル後に調整したものを測定試料とした。試料は大気非暴露雰囲気下でサンプリングを行い、測定チャンバーに搬送しHAXPES測定を行った。励起光源の入射エネルギーは7950eV、光電子検出角度(Take off angle)は80°である。C 1s軌道におけるC-C結合を示すHAXPESスペクトルを284.5eVでエネルギー補正を行った。

結果: 0.05V充電(Li挿入)後におけるカーボン電極のO 1s, F 1s, P 1sスペクトルをFig. 1に示す^{3,4}。HAXPESスペクトルからポリエチレンオキサイド(PEO)、リチウムアルキルカーボネート(LiOCO₂R, R=C₂H₅)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、フッ化リチウム(LiF)、LiPF₆、Li_xPO_yF_z、Li₂Oに帰属する結合種が検出された^{3,4}。

各スペクトル強度から求めたSEI被膜を構成している結合種の充放電サイクルに伴う割合変化をFig. 2に示す。LiOCO₂R (R=C₂H₅)およびLi₂Oに帰属する結合種は充電(Li挿入)時に増加し、放電(Li脱離)時に減少する。一方、LiFは充電時に減少し、放電時に増加する。PEOは1サイクル放電時に減少するが、その後は変化が認められず、Li₂CO₃、LiPF₆、Li_xPO_yF_zはほとんど変化しないことがわかった。

講演では中性子反射率測定結果から求められたSEI被膜厚さ、散乱長密度変化と合わせて議論する。

参考文献

1. H. Kawaura et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 9540.
2. H. Kawaura et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93** (2020) 854.
3. P. Verma et al, *Electrochim. Acta*, **55**, (2010) 6332.
4. H. Kuwata et al, *Electrochemistry*, **84** (2016) 854.

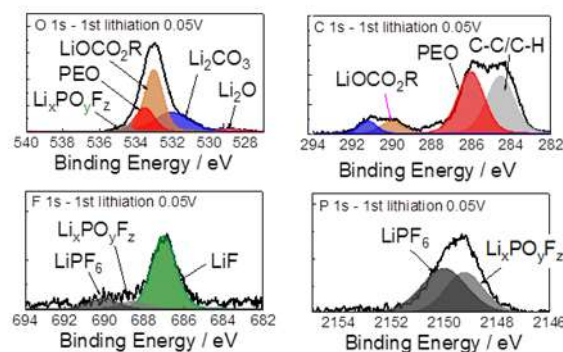


Figure 1 HAXPES spectra collected for the carbon electrodes at 1st lithiation 0.05V. The spectra were normalized.

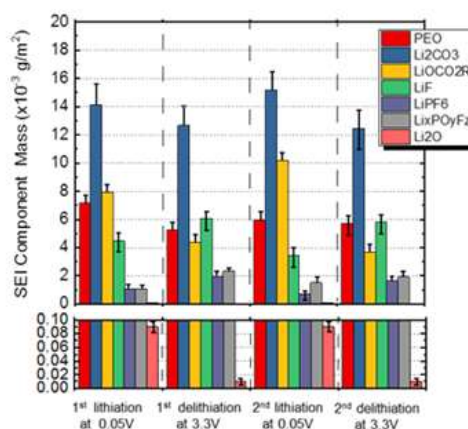


Figure 2 Mass of SEI components modelled using HAXPES spectral curve fits for carbon. Total thicknesses were estimated by NR measurement.

第17回 Spring-8産業利用報告会
2020年9月3日-4日
神戸国際会議場

Liイオン二次電池の負極界面における被膜解析

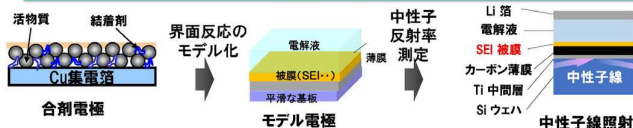
豊田中央研究所

川浦宏之, 高橋直子, 小坂 悟, 磯村典武

課題番号: 2016A5071, 2016B5071

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

課題/ねらい

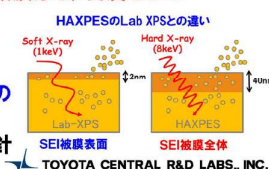


課題&これまで検討結果:

- 合剤電極では複雑な三次元構造であり、界面反応のスケールはナノメートルオーダー
- ⇒平坦な薄膜モデル電極で、透過性の高く、軽元素が分析可能な中性子線を利用して、**充放電中のSEI被膜厚さ、密度などの構造変化を明らかにした。**

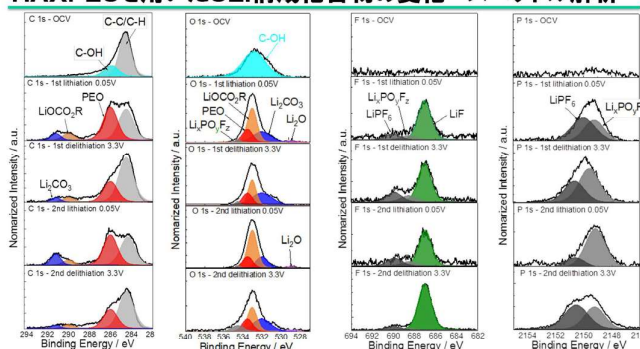
ねらい:

- 硬X線光電子分光法(HAXPES)により、SEI被膜の組成変化と充放電サイクルとの関係明確化
- ⇒Li二次電池の安全性、高性能化の指針



TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

HAXPESを用いたSEI構成化合物の変化—スペクトル解析—

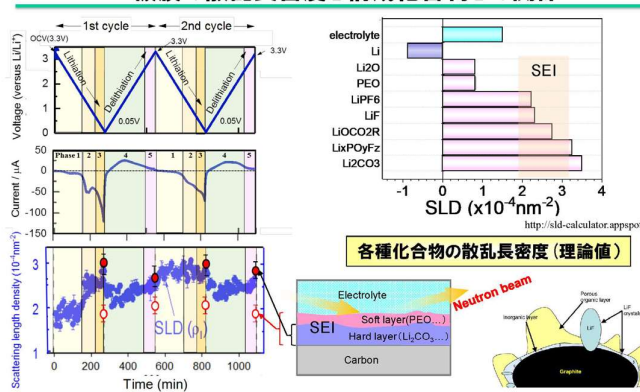


充放電サイクル中にSEI被膜を構成している化合物割合が変化していることを確認

H. Kawaura et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2020, 93, 854

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

SEI被膜の散乱長密度と構成化合物との関係



SEI被膜の散乱長密度変化

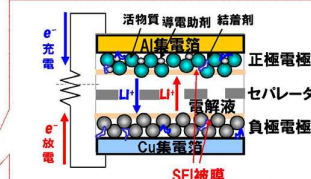
H. Kawaura et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2020, 93, 854

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

リチウムイオン二次電池におけるSEI被膜の重要性

車載用二次電池の要求特性

- 小型(高容量・高エネルギー密度)
・新原理、新材料探索...
- 高出力・高速充電(高電位・ハイレート)
・拡散速度向上、界面反応高速化...
- 長寿命(高サイクル)
・電解質、界面制御(被膜、添加剤)...



(Li⁺二次電池セルの製造プロセスとモデル図)

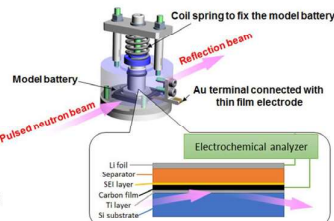
- <エージング(初期充放電)> LIBの出力特性・寿命を確保するためのキー技術
- ・液系Liイオン二次電池の**カーボン電極**は金属Liと同様に強い還元力を示す。
- ・有機電解液の還元反応を抑制するため、カーボン負極表面に**不活性化・安定化被膜 (= Solid Electrolyte Interphase 被膜)**の形成が必須
- しかし、SEI被膜は電池抵抗の増大・電池性能の劣化を引き起こす要因?
⇒**試行錯誤により、エージング条件、電解液の改良、添加剤の配合...**
- ⇒**充放電中の被膜形成メカニズムが不明**

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

実験方法-電気化学測定条件

中性子照射用密封セル構成

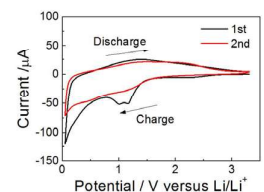
- 形状: 2極式セル
- 対極: Li金属
- 負極(スパッタ材):
カーボン(70nm)/Ti(30nm)/Siウエハ(30mmx30mmx3mm)
- 電解液:
1mol/l LiPF₆ EC:DEC (1:1, vol%)
(EC:エチレンカーボネート, DEC:ジエチルカーボネート)



H. Kawaura et al., ACS Mater. Interface 2016, 8, 9540

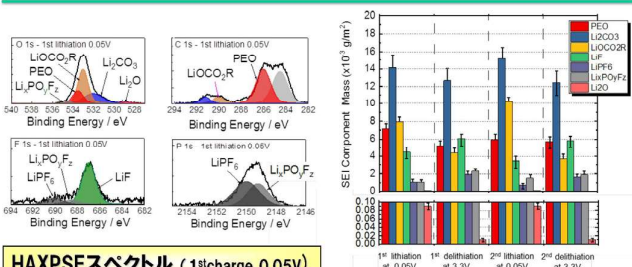
電気化学測定

- サイクリックボルタンメトリー
- 走査速度 0.2mV/s
- OCV (3.3V) ⇔ 0.05V vs. Li/Li⁺
- 充放電2サイクル



TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

HAXPESによる充放電サイクル中のSEI構成化合物の変化



HAXPESスペクトル (1st charge 0.05V)

SEI構成化合物の変化

- ◇1st 充電0.05V → 1st 放電3.3V:
LiF増加, (PEO, LiOCO₂R, Li₂O)減少, (Li₂CO₃, LiPF₆, Li₂PO₂F₂)変化なし
- ◇1st 放電3.3V → 2nd 充電0.05V:
(LiOCO₂R, Li₂O)増加, LiF減少, (PEO, Li₂CO₃, LiPF₆, Li₂PO₂F₂)変化なし
- ◇2nd 充電0.05V → 2nd 放電3.3V:
LiF増加, (LiOCO₂R, Li₂O)減少, (PEO, Li₂CO₃, LiPF₆, Li₂PO₂F₂)変化なし

H. Kawaura et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2020, 93, 854

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

まとめ

オランダ中性子反射率 (NR)によるSEI被膜の構造変化を解明するため、充放電後のカーボン薄膜電極を用いて、硬X線光電子分光によるSEI被膜の構成化合物の定量解析を行った結果を以下に示す。

- ・電極・電解液界面に形成されるSEI被膜は、充放電中に構成化合物の割合が変化している。
- ・有機成分LiOCO₂R、PEO、無機成分Li₂CO₃、Li_xPO_yF_z、Li₂O、LiPF₆およびLiFの6種類の物質からなるSEI層が形成されている。
- ・充放電中のSEI被膜中の化合物割合の変化として、LiOCO₂R、Li₂Oは充電時に増加し、放電時に減少する。LiFは充電時に減少し、放電時に増加する。PEOは1サイクル放電時に減少するが、2サイクル目は変化しない。Li₂CO₃、LiPF₆、Li_xPO_yF_zはほとんど変化しない。
- ・NRによって評価されたSEI被膜の散乱長密度変化は、電極界面に形成される無機成分SEI被膜の構成化合物に対応していた。

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価

日亜化学工業株式会社 宮野宗彦, 小林裕, 榊篤史

はじめに:

Ⅲ族窒化物半導体を使用した白色 LED は照明やバックライト、車載用等に広く用いられている。一般的に GaN 系のデバイスでは、サファイア等の GaN と異なる基板が使用されており、基板と成長層の格子定数や熱膨張係数の違いによって $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 程度の貫通転位が発生する。このような高い転位密度にも関わらず、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは高い発光効率が得られており、要因として InGaN 結晶中での In 局在が考えられている。そのため、InGaN の局所構造を評価することは発光デバイスの特性向上において非常に重要である。

局所構造を得るための手法として XAFS 法が知られているが、複数層に同一元素が含まれる場合、得られる情報はこれらの平均である。窒化物半導体は InGaN/GaN や AlGaIn/GaN のような複数の層を含むことが多く、目的元素が Ga の場合、活性層のみの情報を得ることは困難である。そこで、放射光の入射 X 線ビームのエネルギー可変な特徴を活かした DAFS (diffraction anomalous fine structure) 測定を実施し、活性層の局所構造評価を試みた。

実験:

実験は BL16XU に設置された回折装置と、SUNBEAM にて開発された DAFS 測定システムを用いた。測定システムは LabVIEW による簡便な操作で、入射光学系のエネルギー制御と回折系の制御との連動を可能としている。検出器は二次元検出器 PILATUS100K を使用した。試料は In 濃度が約 12%、InGaN/GaN が 20 周期の構造を有するウエハ片を使用し、Ga-K 吸収端近傍で(0002)面の DAFS 測定を実施した。DAFS スペクトルは異常分散項の実部と虚部両者の情報を含むため、河口らによって開発された対数分散関係 (logarithmic dispersion relation, LDR) を利用する方法[1]を用いて、異常分散項の虚部を求めた。積分強度から構造因子を求める際、構造因子の計算値と一致するように補正定数を調整した。

結果:

図 1 に(0002)面の実測値から得た構造因子と計算値を示す。実測値はメインピークである GaN とサテライトピークである InGaN/GaN の値を使用した。吸収端以降の実測値は計算値より小さいが、全体的に実測値は計算値と同じオーダーの値が得られている。図 2 に実測から得た異常分散項の虚部を示す。InGaN/GaN ピークから得たスペクトルの振幅は GaN ピークより小さく、In 原子によって Ga 原子の位置が乱れた可能性を示唆している。今後、再現性や XAFS との比較による解析の妥当性について検討する予定である。

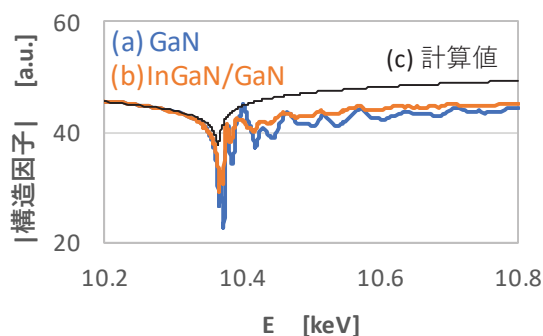


図 1. 実測と計算から得た構造因子の絶対値
(a) GaN ピーク (b) InGaN/GaN ピーク (c) 計算値

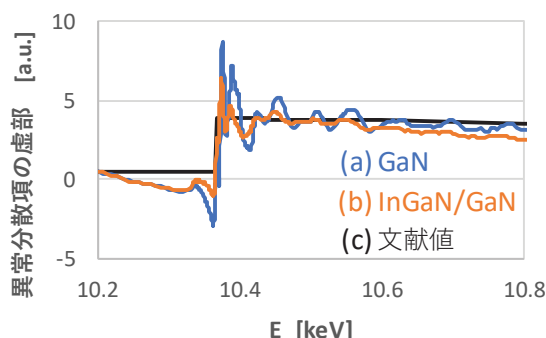


図 2. 実測から得た異常分散項の虚部
(a) GaN ピーク (b) InGaN/GaN ピーク (c) 文献値

参考文献:

[1] T. Kawaguchi *et al.*; J. Synchrotron Rad. **21**, 1247 (2014).

研究分野: 半導体・電子材料

技術分野: X 線・軟 X 線吸収分光

DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価

日亜化学工業株式会社 ○宮野宗彦, 小林裕, 榊篤史

DAFS(diffractional anomalous structure)とは

DAFS法：回折法とXAFS法を組み合わせた構造解析手法
 回折法の特徴に付随した**結晶学的サイト選択的、層選択的**な測定が可能
 例：Fe₃O₄の8aサイト/16dサイトに存在するFeの区別
 Li_{0.89}Ni_{1.11}O₂のLiサイト/Niサイトに存在するNiの区別

半導体でDAFS測定を実施するメリット

- ・InGaN/GaNのピークを選択すれば、活性層のみの情報が得られる
 = **GaN層の情報と分離可能**

⇒窒化物半導体のDAFS測定を実施し、活性層の局所構造把握を試みた

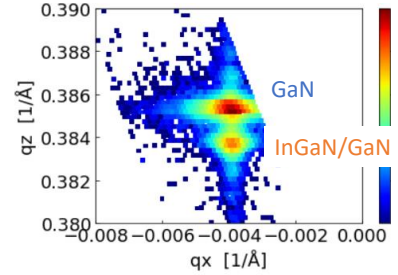


図1. In_{0.12}Ga_{0.88}N/GaN 20周期

解析方法：対数分散関係 (logarithmic dispersion relation, LDR) を利用

河口らの解析手法を使用[1-3]

[1]T.Kawaguchi et al., J. Synchrotron Radit. **21**, 1247 (2014). [2]徳田ほか, サンビーム年報・成果集, **7**, 184 (2017). [3]松原英一郎, あいちシンクロトロン光センター成果発表会(2014).

構造因子

$$F_{hkl}(E) = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E) + if_n''(E)\} e^{-M_n} \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

$$= |F_{hkl}(E)| e^{i\phi_{hkl}}$$

対数分散関係LDR

$$\phi = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln|F(E')|}{E'^2 - E^2} dE'$$

Kramers-Kronigの関係

異常分散項の虚部 f'' の抽出

$$|F_{hkl}(E)| \sin\phi = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E)\} e^{-M_n} \sin[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] + \sum_n f_n'' e^{-M_n} \cos[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

XAFSスペクトルと等価

【窒化物半導体 (薄膜試料) への応用】 サファイア基板上In_{0.12}Ga_{0.88}N/GaN 20周期 (図1)

積分強度から構造因子の算出

$$I \propto I_0 C A(LP) |F|^2$$

I₀: 入射X線強度, C: 定数, A: 吸収因子
 LP: ローレンツ偏光因子, F: 構造因子

吸収因子の算出[4]

[4]I.Pickering et al., Jpn.J.Appl.Phys. **32**(1993)

$$A = \int_0^X \exp(-2\mu x) dx = \frac{1}{2\mu} \left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta}\right) \right]$$

X = t/sinθ : 最大侵入光路

GaN (107 nm)	× 20	InGaN/GaNの 最大侵入 深さ: 0.34 μm	GaNの 最大侵入 深さ: 4.34 μm
GaN (9.2 nm)			
InGaN (2.5 nm)			
GaN (4 μm)			

InGaN/GaNピークとGaNピークの吸収因子をそれぞれ計算
 吸収係数は文献値を使用した

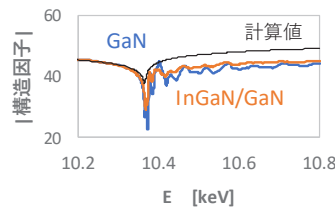
異常分散項の虚部 f'' の抽出

GaNの場合、h=k, l=偶数の条件でsinθ=0

$$|F(E)| \sin\phi = 2f_{Ga}'' \exp(-M)$$

BL16XUの回折計とサンビームの制御ソフトを使用
 PILATUS100Kを用いて(0002)面のGa-DAFSを実施
 GaNピークとInGaN/GaNピークの積分強度を使用 (図1)

構造因子



異常分散項の虚部



InGaN/GaNピークから得たスペクトルの振幅はGaNピークより小さい
 ⇒In原子によってGa原子の位置が乱れた可能性を示唆

【まとめ】

- ・SUNBEAMに導入された制御ソフトを使用し、DAFS測定を実施した
- ・河口らが開発したLDR法を使用し、薄膜試料の解析を試みた
- ・InGaN/GaNピークから得た異常分散項の虚部は、In原子によってGa原子の位置が乱れた可能性を示唆している
- ・今後、XAFS測定結果との比較や再現性の確認を実施する

マイクロ逆モンテカルロ法による InGaN 結晶内の結合距離の揺らぎ評価

日亜化学工業株式会社 小林 裕、宮野 宗彦、榊 篤史

はじめに: III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは、現在では用途が多岐にわたり、精力的に発光効率の向上・高出力化への取り組みが続けられている。優れた発光効率の LED 開発のためには、高い結晶性をもつ InGaN の開発が必要である。ここで広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) は、着目原子周囲数 Å 程度の局所構造が得られるため、構造の乱れ評価に有用な測定法となる。一般に EXAFS の解析においては、原子の分布の対称性が仮定されるが、実際の構造で対称性を持つ保証はない。その中で、構造モデルを実験データに直接対応させる逆モンテカルロ法 (RMC) による解析は、非対称性分布の構造に対しても適用可能な特徴を持つ。本報告では、少数の原子を含むモデルを複数用意し、それらのアンサンブル平均を取ることで、少ない計算コストで RMC を行う、マイクロ逆モンテカルロ法 (mRMC) [1] を用い、InGaN 結晶の EXAFS 測定データから、結晶内の各結合長の分布を評価した。

実験: 試料はサファイア基板上に成膜された InGaN/GaN を用いた。BL16B2 で、試料に X 線を照射することで生じる In $K\alpha$ 蛍光 X 線の強度を 19 素子半導体検出器で計測し、EXAFS スペクトルを取得した。得られた実測データを基に、mRMC による解析を行った。mRMC では、In 原子を中心とした第三近接原子までの構造モデル (27 原子) を多数個用意し、それぞれの構造から計算される EXAFS 振動と、実測データとの残差二乗和が減少するように、メトロポリス法で原子配置の最適化を行った。構造モデルからの EXAFS 振動の算出は、FEFF 8.4 [2] および Larch [3] を用いた。

結果: 実測データを基に、mRMC から得られる結合長の分布を下図 (a-c) に示す。併せて、構造モデルの原子配置に基づく計算結果を実測データとともに下図 (d, e) に示す。実測データと構造モデルからの計算結果は、それぞれ良い一致を示し、実測データを反映した原子配置が得られていると考えられる。また結合長分布について、In-In 結合長分布より算出される Debye-Waller 因子の値は、In-N または In-Ga 結合のものより大きい値となった。これより、結晶内の In 原子の配置の乱れが、他元素より大きいことが示唆された。

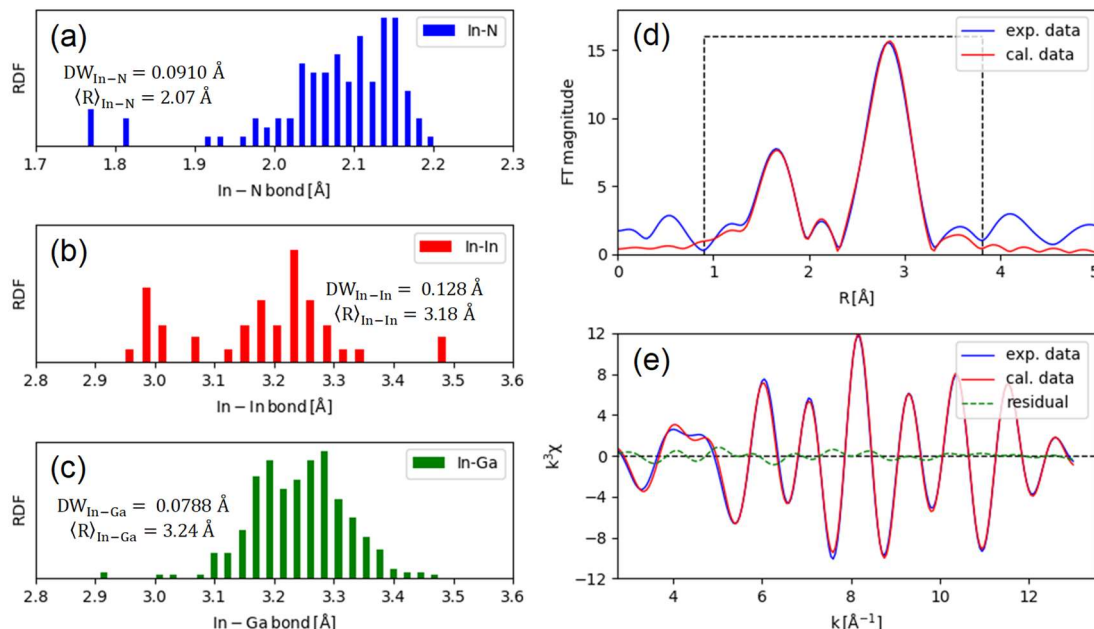


図 mRMC により得られる各原子間距離の分布 (a-c), および実測データと mRMC で求まる原子配置に基づく計算結果 (d) 動径構造関数 (e) (d) の点線区間内を逆フーリエ変換して得られる EXAFS 振動

[1] K. Asakura, Rigaku Journal, 31, 37 (2000). [2] A. L. Ankudinov *et al.*, Phys. Rev. B, 58, 7565 (1998).

[3] M. Newville, J. Phys.: Conf. Ser., 430, 012007 (2013).

S-12

マイクロ逆モンテカルロ法によるInGaN結晶内の結合距離の揺らぎ評価

日亜化学工業株式会社 ○小林裕 宮野宗彦 榊篤史

【緒言】



背景

InGaNを発光層とするLEDの需要と用途の拡大
 目標
 高出力・省エネルギー化
 発光波長の広域化
 過酷な環境での動作安定化
 → InGaN結晶内の局所構造が発光特性に影響

目的

InGaN結晶内の原子スケールの構造評価
 EXAFS (広域X線吸収微細構造)
 → 着目原子の周囲数 λ の構造評価が可能
 InGaN結晶のEXAFS測定により
 In原子周囲の局所構造の評価を実施

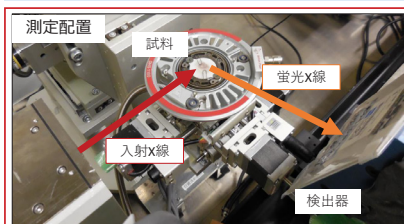
【EXAFS解析時の課題】

試料内の原子の分布はガウス関数に従うと仮定される
 非対称な分布 { 結合距離の揺らぎが大きい試料
 温度変化による熱的揺らぎの増大
 → 解析時の誤差を抑制するため非対称性の導入が必要
 手法①: キュムラント展開法による非対称性項 C_3, C_4 の導入

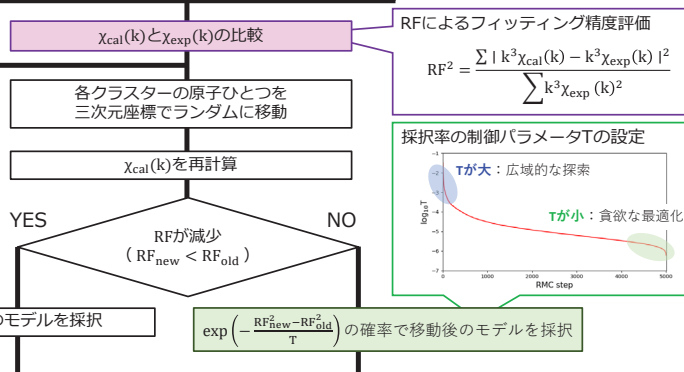
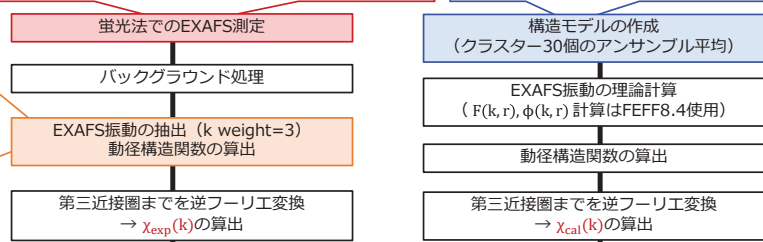
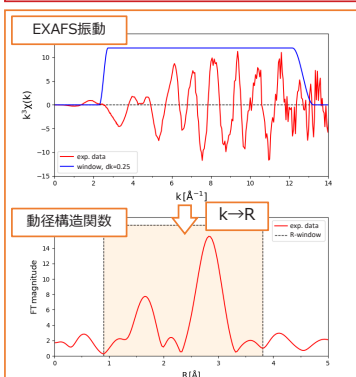
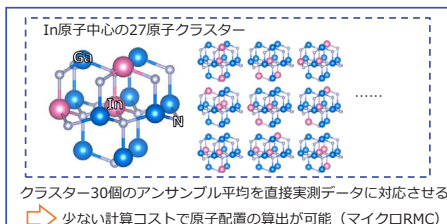
$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F(k_i, r_i)}{k_i r_i^2} \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2 + \frac{2}{3} C_4 k_i^4) \sin(2k_i r_i + \phi(k_i, r_i) - \frac{4}{3} C_3 k_i^3)$$

 問題 { 解析時のパラメータ個数上限 $M = \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi}$
 パラメータ間 $\{N, \sigma, C_4\}, \{r, C_3\}$ の相関
 手法②: 逆モンテカルロ (RMC) による解析
 非対称な分布でも解析可能 → RMCによる解析を実施

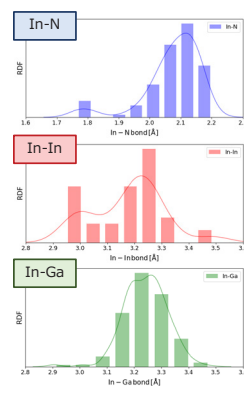
【測定条件・RMC計算手法】



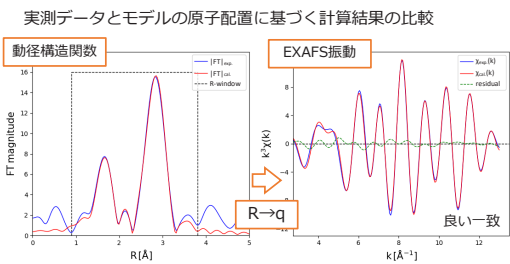
測定条件
 ビームライン: BL16B2
 エネルギー: In K吸収端近傍 (≈27.9 keV)
 分光結晶: Si 111
 検出器: 19素子Ge半導体検出器
 検出器前にAg箔とBCLAを設置
 試料: サファイア基板上In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN
 測定時間: 2時間×計4回測定
 各測定データを加算平均し解析に使用



【結果・考察】



	(R) [Å]	DW [Å]
In-N	2.07	0.0910
In-In	3.18	0.128
In-Ga	3.24	0.0788



- 実験データとモデルからの計算値がよく一致
 → 実際の構造を反映したモデルの取得ができています
- In-In結合でのDWの値は、他の結合よりも大きな値
 → In原子の配置乱れが他元素よりも大きいことを示唆
- ノイズ成分まで再現した結果、モデルが歪んでいる可能性
 → 原子移動の制約を含めることで対策を検討

【今後の課題】

- より精密な構造解析に向けて...
- Ga K端など共存元素のEXAFS測定データの取得
 - 異なる温度条件下での測定データの取得
 - 異なる偏光方向のX線による測定データの取得
- 発光特性と構造を紐づけて、今後の開発方針へ展開

HAXPES による電気化学デバイス界面の構造および電子状態解析

日産アーク1、横浜国立大学2

松本 匡史1、宋 哲昊1、荒尾正純1、稲葉 雅之1、今井 英人1、石原顕光2

はじめに: 燃料電池や全固体電池などの電気化学デバイスでは、活物質/固体電解質、固体電解質内の結晶/非晶、触媒粒子/担体など固/固界面が数多く存在している。これら界面は、電気化学デバイスにおける良好な反応場を形成する上で重要であるが、同時に電子伝導や Li^+ 、 H^+ などのイオン伝導の抵抗となったり、望まない副反応を誘引したりする。形成される界面の構造や電子状態と反応抵抗などの性能との関係を正確に把握し、材料設計やセル作製プロセスにより界面構造を制御することが重要である。本研究では、燃料電池の高温運転に対応した触媒として注目されている酸化物系酸素還元触媒の触媒/担体界面電子構造について角度分解硬X線光電子分光(AR-HAXPES)を用いて解析し、酸化物担体/酸化物触媒界面における界面準位とキャリア輸送の関係について明らかにした。

実験: 試料はNbドーパ TiO_2 ウェハ(Nb-TiO₂)上にアークプラズマ法によりジルコニウム酸化物(ZrO_x)を堆積させた薄膜を用いた。TEM 結果より、Nbドーパ TiO_2 と ZrO_x 間で元素の拡散は観測されず、Nbドーパ TiO_2 上に膜厚 10nm 程度でほぼ均一な ZrO_x 層が形成していた。Nbドーパ TiO_2 と ZrO_x の界面電子構造は、角度分解硬X線光電子分光(AR-HAXPES)を用いて、脱出角度(take-off-angle:TOA)の異なる光電子を検出し、深さ方向を位置分解し、解析した。

結果: Fig.1 には、TOA=15°、30°、45°、65°、85° で測定した価電子帯、 $\text{Zr}2p^3$ 、 $\text{Ti}2p^3$ の光電子スペクトルを示す。TOA=85° は最も深い位置の Nb-TiO₂ 内部、TOA=65° は Nb-TiO₂ 界面側、TOA=45° は Nb-TiO₂/ ZrO_x 界面、TOA=30° は ZrO_x 界面側、TOA=15° は最も浅い位置の ZrO_x 内部より上部から放出した光電子を検出している。TOA=85° の価電子帯スペクトルにおいて、光電子はフェルミ準位より 3.2eV 高い結合エネルギーから観測された。これは Nb-TiO₂ の価電子帯上端(VBM)と考えられる。一方、TOA=15° の価電子帯スペクトルにおいて、光電子はフェルミ準位下 2.9eV から観測され、 ZrO_x の価電子帯上端(VBM)と考えられる。 $\text{Zr}2p^3$ スペクトルにおいて、ピークトップは ZrO_x の内部(15°)から界面(85°)に向かい、0.2eV 高エネルギー側にシフトしていた。また $\text{Ti}2p^3$ スペクトルにおいて、ピークトップは Nb-TiO₂ の内部(85°)から界面(15°)に向かい、約 0.1eV 低エネルギー側にシフトしていた。AR-HAXPES の結果より導出された Nb-TiO₂/ ZrO_x 界面の電子構造を Fig.2 に示す。Nb-TiO₂/ ZrO_x 界面は n 型半導体の Nbドーパ TiO_2 と p 型の性質を持つ ZrO_x で PN 接合界面を形成していると考えられる。バルクから界面にかけて観測されたエネルギーシフトはバンド曲がりと考えられる。PN 接合界面を形成した Nb-TiO₂/ ZrO_x 界面では整流作用を持った電子伝導を発現すると考えられる。

謝辞: 本研究の一部は NEDO の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

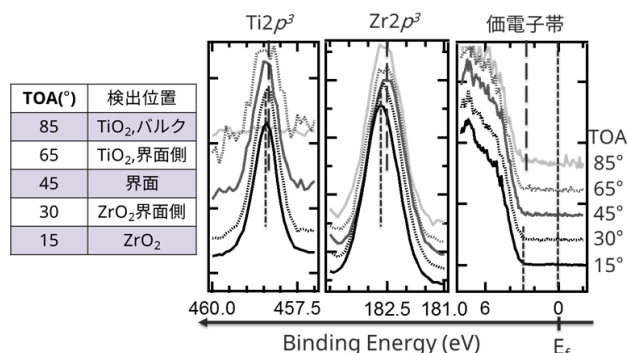


Fig.1 Nb-TiO₂/ ZrO_x 薄膜の AR-HAXPES スペクトル

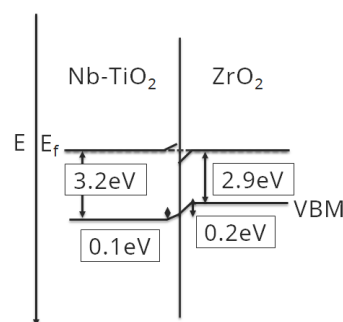


Fig.2 AR-HAXPES スペクトルより導出された Nb-TiO₂/ ZrO_x 界面の電子構造

マグネシウム電池活物質材料の XAFS による解析

パナソニック株式会社 鄭 豪、成瀬 卓也

はじめに: 電動自動車や携帯電子機器の急速な普及により、より高容量の電池の開発が求められている。しかしながら、現状のリチウムイオン電池は理論容量に近づきつつあり、次世代の電池としてマグネシウム電池の実現が期待されている。本検討では、産業用専用ビームラインでマグネシウム電池活物質材料の XAFS 測定を行い、同測定が活物質の構造推定や電極活性解析に有効であることを確認した。

実験: マグネシウムイオン電池の候補材料である、 $MgMnO_2$ を MgO と MnO から合成し、 Mn の K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を利用して合成後の構造予測を行った。また、合成された $MgMnO_2$ から電気化学的に Mg を脱離させる試験前後のエクス線吸収端近傍構造(XANES)を比較し、 Mn の価数変化を推定した。

結果: 図1に、EXAFS から得られた、原料の MnO と合成後の $MgMnO_2$ の Mn に対する動径分布関数を示す。 $MgMnO_2$ における Mn の第二近接ピークは、 MnO におけるそれと比較して、短距離側にピークがシフトしている。これは、より格子定数の大きい MnO に、より小さい MgO が固溶して、 MnO の格子定数から小さくなる方向に変化したためと考えられ、岩塩型の $MgMnO_2$ が狙い通り MnO と MgO の固溶体として合成されたことを示唆している。また、図2に $MgMnO_2$ の電気化学的 Mg 脱離試験前後の XANES スペクトルを示した。 Mg 脱離試験後の Mn の立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。これは、+2 価の Mg が脱離したことによる Mn の価数上昇を反映していると考えられ、これらの材料のマグネシウム電池活物質としての利用可能性を示唆している。以上より、これらの測定がマグネシウム電池材料の構造推定や電極活性解析に有効であることを確認した。

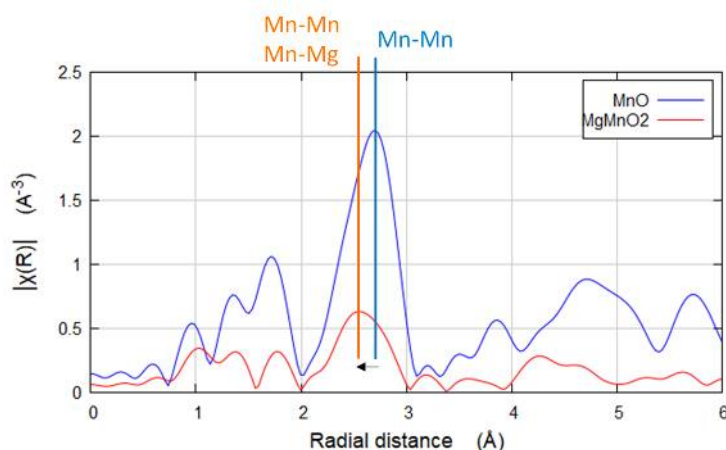


図1 Mnの動径分布関数

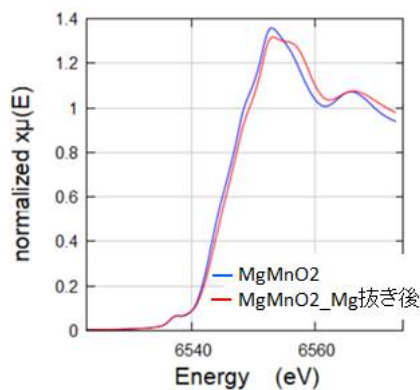


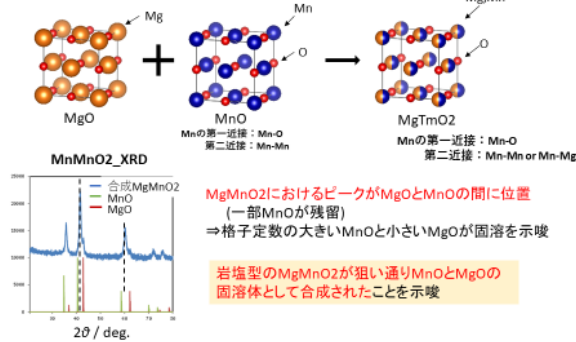
図2 MnのXANESスペクトル

マグネシウム電池活物質材料の XAFSによる解析

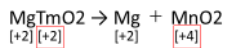
パナソニック株式会社
鄭 豪、成瀬 卓弥

MgMnO₂の合成

MIBの正極活物質材料として期待される岩塩型MgMnO₂をメカノケミカル法より合成し、サンプルでのXAFS測定により、材料の構造推定や電極活性解析を行った。



充電(Mg抜き)評価



Mgが電気化学的に抜けるなら、Tm(遷移金属)の価数が上昇するはず
→ XANESの立ち上がりの高エネルギーシフト

充電(Mg抜き)条件

作用極: MgMnO₂/AB/PTEF=8/1/1 on Pt メッシュ
対極: Li
参照極: Li
電解液: Li系電解液
0.01Cで50h充電

まとめ

- マグネシウムイオン電池の候補材料である、岩塩型MgMnO₂をMgOとMnOから合成し、MnのK端EXAFSを利用して合成後の構造予測を行った。その結果、狙い通りの岩塩型構造の材料が合成できたことを推定した。
- 合成されたMgMnO₂から電気化学的にMgを抜く試験を行い、MnのK端XANESから、価数変化を推定した。その結果、Mg抜きによるTmの価数変化を反映したと思われる立ち上がりのシフトが見られた。
- 以上より、XAFS測定がマグネシウム電池材料の構造推定や電気化学的活性の解析に有効であることを確認した。
- ただし、より正確・詳細な解析には、他の分析との併用が必要である。

背景

電動自動車や携帯電子機器等の普及⇒高容量二次電池の需要が増加
次世代の電池として**マグネシウムイオン電池の実現**が期待

～マグネシウムイオン電池 (MIB)～

- ✓ 多電子反応 ⇒ **高容量化**
 $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$
- ✓ 高い融点 ⇒ **高温時安全性**
Li金属 180℃ ⇒ Mg金属 650℃
- ✓ 資源的制約が少ない ⇒ **低コスト化**
Mgは地殻中にLiの約320倍存在

ポストリチウムイオン電池として期待

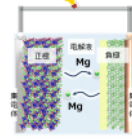
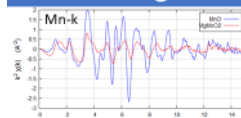


表1. アルカリ金属・アルカリ土類金属の理論容量および諸物性

Metal	イオン価数	原子量 g/mol	密度 g/cc	比容量 mAh/g	体積容量 mAh/cc	電極電位 V vs. SHE	地殻内存在比
Li	1	6.94	0.534	3862	2062	-3.05	0.006
Na	1	22.99	0.968	1166	1128	-2.71	2.64
K	1	39.1	0.862	685	591	-2.925	2.4
Mg	2	24.31	1.738	2205	3832	-2.38	1.94
Ca	2	40.08	1.55	1337	2073	-2.866	3.39

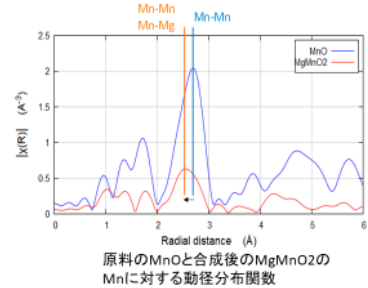
合成MgMnO₂の構造推定 (XAFS)



サンプル調整

Mn K端

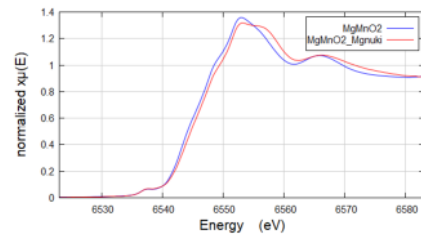
MnO: ペレット化した粉体
合成MgMnO₂: ペレット化した粉体 or 電池極板
充電後MgMnO₂: 電池極板
SPRING-8 BL16B2、透過測定



- MgMnO₂におけるMn-Mn又はMn-Mgピークが、MnOのMn-Mnピークと比較して、短距離側にピークシフト
- これは、より格子定数の大きいMnOに、より小さいMgOが固溶して、MnOの格子定数から小さくなる方向に変化したことを示唆
- 岩塩型のMgMnO₂が狙い通りMnOとMgOの固溶体として合成されたことを示唆

XANESによる充電評価

MgMnO₂の電気化学的Mg抜き試験前後のXANESスペクトル



- Mg抜き試験後のMnの立ち上がりが高エネルギー側にシフト
- +2価のMgが抜かれたことによるMnやCoの価数上昇を反映していると考察

Mgが電気化学的に抜けることは、**マグネシウム電池活物質としての利用可能性を示唆**

※ただし、Mg抜きではなく構造変化(分相など)による価数変化の可能性もある
⇒ 今後は他の分析との整合や容量との定量的評価時が必要

熱散漫散乱を用いた各種結晶性材料評価の検討

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、高松大郊、岡本政邦、藪内真

はじめに 持続可能な低炭素社会を実現するためには、省エネルギー化や再生可能なエネルギーへの転換に加え、未回収廃熱の利用効率向上も不可欠である。同回収には僅かな温度差を電気に変換する熱電発電が期待されているが、高い電気伝導率と低い熱伝導率という相反する物理特性を有した熱電変換材料が要求されるため、「熱(フォノン)」という基本的な物理量の解明とその活用(フォノンエンジニアリング)がキーポイントになる。本研究では熱散漫散乱現象(TDS: Thermal diffuse scattering)を用いた結晶性材料のフォノン状態評価を最終的な目的として、原子番号が大きく異なる C、Si、Ge、及び InSb の各結晶を対象として TDS が計測可能か検討を行った。

実験 本計測は BL16B2 及び BL16XU とともに図 1 に示す配置で行った。単色 X 線を 4 象限(Q)スリットにより 0.3 から 1 mm 角に整形し、試料に照射した。試料による TDS は下流に配置したフォトンカウンティング型検出器 PILATUS 100K で検出した。この際、可能な限り視野角を広くするために、試料と検出器の距離は 30 mm 程度まで近づけた。また、試料を透過したダイレクト X 線は Pb 製のダイレクトストッパーで遮蔽した。X 線のエネルギーは試料毎に元素と厚さから透過率を計算して最適化した。

結果 図 2 に C、Si、Ge、及び InSb の各結晶で得られた TDS 像を示す。いずれの結晶でもエネルギーを最適化することによって解析に十分な S/N の像が得られていることが判る。

まとめ X 線のエネルギーを最適化することにより、結晶の種類に関わらず TDS 像を取得できることがわかった。BL16XU における露光時間は 1 秒以下であり、加熱等の状態変化にともなう動的な観察や、X 線マイクロビームと組み合わせた状態の空間的な分布の計測も可能と期待される。

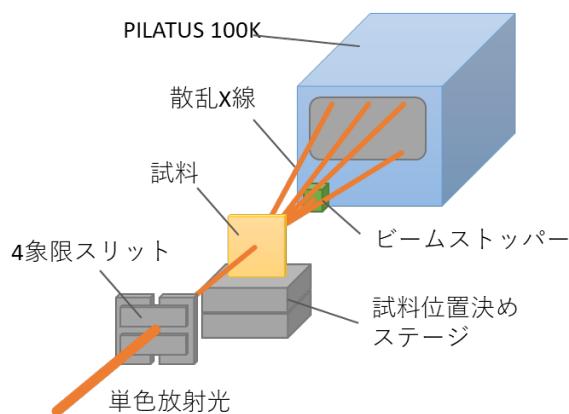


図1 TDS計測における実験装置の配置図。

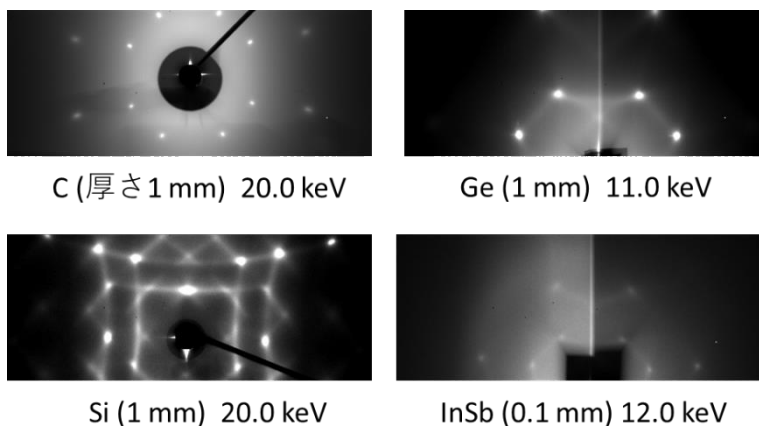


図2 各種結晶によるTDS像

熱散漫散乱を用いた 各種結晶性材料評価の検討

(株)日立製作所研究開発グループ
米山 明男、高松 大郊、岡本 政邦、藪内 真

2. 熱散漫散乱 (TDS: Thermal diffuse scattering)

物質を構成する原子の熱振動により、X線が散漫に散乱される現象であり、散乱パターンとその強度からフィッティング計算によりフォノン分散関係を求めることができる[1]。これまでに、シリコン、TiSe₂、及びNb結晶を対象として計測が行われている。

[1] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, T. C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 83, 3317-3319 (1999).



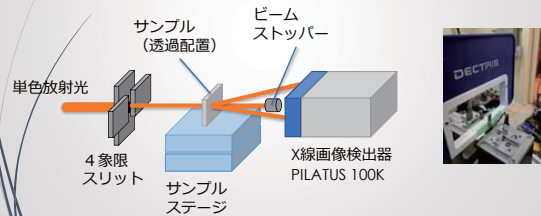
1. はじめに

持続可能な低炭素社会の実現には、省エネルギー化や再生可能なエネルギーへの転換に加え、未回収廃熱の利用効率向上も不可欠である。同回収には僅かな温度差を電気に変換する**熱電発電**が期待されているが、高い電気伝導率と低い熱伝導率という相反する物理特性を有した熱電変換材料が要求される。このため、「**熱 (フォノン)**」という基本的な物理量の解明とその活用「**フォノンエンジニアリング**」がキーポイントになる。

本研究では**熱散漫散乱現象** (TDS: Thermal diffuse scattering) を用いた結晶性材料のフォノン状態評価を最終的な目的として、原子番号が大きく異なるダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及びInSbの各結晶について、TDSの計測可能性を検討した。

3. 単色放射光を用いた計測系

下图の配置でTDSの計測を行った。通常のX線回折と比較して信号が微弱なため、高感度なフォトンカウンティング型検出器(PILATUS 100K)を用いた。また、高角側もカバーするため、カメラ長は30 mmに設定した。ビームサイズは4象限スリットにより1 mm角以下に整形した。



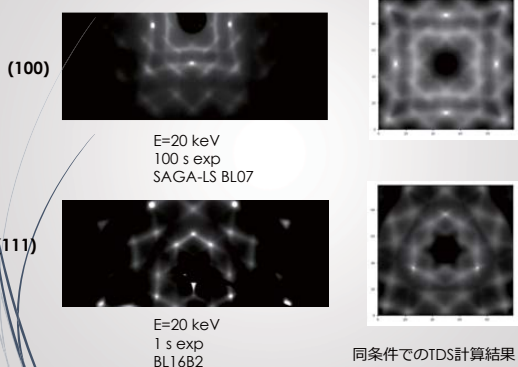
4. サンプル及び計測条件

下表のダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及びInSbの板状結晶について、入射X線のエネルギーを最大で9~36 keVと変化させ、TDSの検出可能性を検討した。

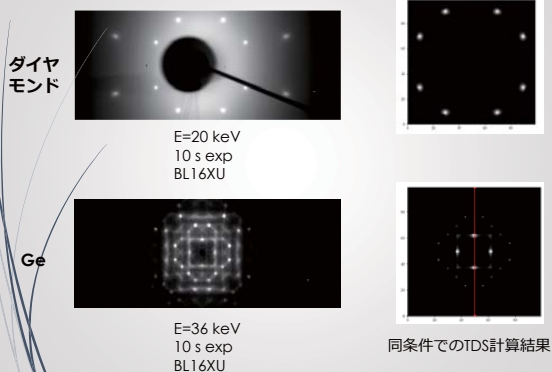
結晶	方位	厚さ [mm]	エネルギー [keV]	ビームライン
ダイヤモンド	(100)	1.0	11~20	BL16XU, B2
Si	(100), (111)	0.4	11~36	BL16XU, B2 SAGA-LS
Ge	(100)	0.1, 0.5	9~14, 36	BL16XU, B2
InSb	(100)	0.5	9~14	BL16XU
SiC	(11-28)	0.4	9~36	BL16XU, B2 SAGA-LS

5. 計測結果

5.1 シリコン(100), (111)



5.2 ダイヤモンド、Ge



7. まとめと今後の展望

・ダイヤモンド、Si、SiC、Ge、及びInSb結晶を対象として、X線のエネルギーを最大で9~36 keVまで変えて、TDS像の取得を試みた。この結果、結晶の厚さに対応してエネルギーを最適化(v>20)することにより、いずれの結晶でもTDS像を取得できることがわかった。

・BL16XUにおける露光時間は10秒以下であり、今後は加熱等の状態変化にともなう動的な観察、X線マイクロビームと組み合わせたフォノン状態の空間的な分布の計測、及び結晶性との関連などを試みる予定である。

低融点 V_2O_5 系ガラスにおけるVの配位環境と耐水性

(株)日立製作所 青柳拓也

はじめに: V_2O_5 系ガラスは、ホッピング伝導による半導体特性や低融点性といった酸化物ガラスとしてはユニークな特長を有する一方で、工業的に使用するには化学的安定性(耐水性)やガラス形成能が低いといった課題がある。特に低融点性に関しては、人体・環境に有害な鉛やハロゲンを含んだ鉛系低融点ガラスに代わる新しい環境適合性の低温気密封止材料として、電子部品や真空断熱複層ガラスでの応用用途が注目されている。そのため、耐水性やガラス形成能の課題を解決する V_2O_5 系ガラスの設計指針を構築することは基礎的および工業的観点から有益である。しかしながら、Vの配位環境(価数や配位数)がガラス組成や作製条件で変化しやすいことから、 V_2O_5 系ガラスの構造と特性の相関関係に関しては未解明な点が多かった。そこで本研究では、 V_2O_5 系ガラスの設計指針を構築することを目的とし、X線吸収微細構造(XAFS)、高エネルギーX線回折(XRD)、中性子回折(ND)の測定データから逆モンテカルロ(RMC)モデリングによって V_2O_5 - P_2O_5 (VP) 二元系ガラスの構造モデルを作製した。さらに、構造モデルから抽出した特徴量と NMR 分析を組み合わせることで V の配位環境について明らかとし、ガラス構造と耐水性との相関関係について調査した。また、VPガラスに Fe_2O_3 を含有した VPF 三元系ガラスにおける V の配位環境と耐水性についても調査し、耐水性向上のための設計指針に関して検討した。

実験: ガラス原料として V_2O_5 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 粉末を用い、熔融急冷法にてガラスを作製した。作製したガラスについて、SPring-8/BL04B2にてXRD測定を、BL14B1及びBL16B2にてV-K吸収端のXAFS測定を、J-PARC/BL-21にてND測定をそれぞれ実施した。NMR分析は、 ^{51}V NMRスペクトルを測定した。また、作製したガラスの特性を温水浸漬試験、示差熱分析(DTA)装置により評価した。RMCモデリングは、プログラムコードRMC++[1]を用いて実施した。

結果: RMCモデリングとNMR分析の組み合わせによって得られたVP二元系ガラスのVの配位多面体分布をFig. 1に示す。これより、VP二元系ガラスでは P_2O_5 含有量が増加するにつれて $V^{5+}O_4$ 多面体の割合が大きく減少し、一方で $V^{4+}O_4$ 多面体の割合が大きく増加することが判明した。耐水性は P_2O_5 含有量が増加することで大きく向上したことから、ガラス中に存在する $V^{5+}O_4$ 多面体の存在量と耐水性が関与していることが明らかになった。また、結晶における V^{4+} は、そのイオン半径の大きさから通常5配位以上しか存在しないことから、ガラス中では異常に小さい配位数を有していることも明らかとなった。VP二元系ガラスに Fe_2O_3 を含有したVPF三元系ガラスにおいては、XAFS測定から Fe_2O_3 含有量の増加によって $V^{5+}O_4$ 多面体が $V^{5+}O_5$ 多面体もしくは $V^{5+}O_6$ 多面体へ変化することを明らかにした。また、 Fe_2O_3 含有量の増加によって耐水性は向上したため、 V_2O_5 系ガラスの耐水性向上のための設計指針としては、 $V^{5+}O_4$ 多面体の存在量を減らすことが重要であることを明らかにした。本研究で明らかにした研究成果により、低融点 V_2O_5 系ガラスの実用化に貢献した。

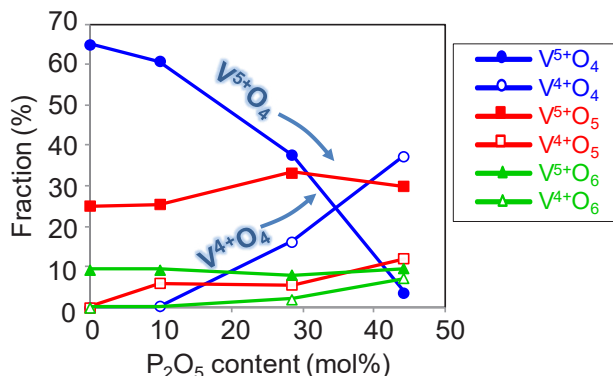


Fig. 1 VPガラス中のVの配位多面体分布 [2].

[1] O. Gereben et al., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9, 3021–3027 (2007).[2] T. Aoyagi et al., *Sci. Rep.*, 10, 7178 (2020).

課題番号：2012B1720, 2012B1761, 2013A1801, 2017A5400, 2017B5400, 2018B2083, 2018A5400, 2019A5400
 実施BL：BL04B2, BL14B2, BL16B2

2020.09.04
 第17回 Spring-8 産業利用報告会

低融点V₂O₅系ガラスにおけるVの配位環境と耐水性

(株)日立製作所 青柳 拓也

共同研究者：
 (日立) 内藤孝、三宅竜也、高松大郊、平野辰巳、藤枝正 (山形大学) 白杵毅
 (物質・材料研究機構) 小原真司、坂田修身 (琉球大学) 田原周太
 (京都大学) 小野寺陽平 (東北大学) 林大和、滝澤博胤
 (日本原子力研究開発機構) 鈴木賢太郎
 (高輝度光科学研究センター) 尾原幸治、伊奈裕哲

© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

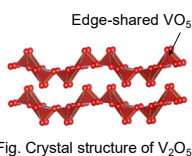
2 研究目的

HITACHI Inspire the Next

耐水性とガラス形成能の設計指針の確立し、
 低融点ガラス接合材として実用化

ガラス構造としての特異性

- ✓ V₂O₅結晶は5配位(VO₅多面体)
 → 典型的な網目形成酸化物よりも配位数が多く、
 経験則(Zachariasen則)から外れる
 - ✓ パナジウム価数の配位数が組成や
 作製条件によって変化
 → ガラス構造と特性の相関関係の分析が複雑
- ガラス構造と特性を1:1で対応させる必要がある



Challenging point Vの価数や配位数をどのように分析するか？

分析方法

高エネルギーXRD, XAFS, ND, NMR, リバースモンテカルロモデリング(RMC)
 短・中距離構造分析を複合的に組み合わせる手法を考案

3

4 構造－V配位多面体の結論－

HITACHI Inspire the Next

P₂O₅含有量の増加により、V⁵⁺O₄が急激に減少
 結晶中に存在しない異常な配位数であるV⁴⁺O₂多面体の存在を明確化

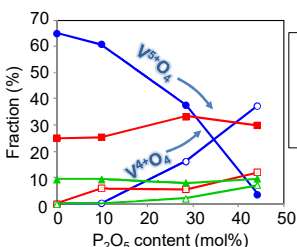


図. VP_xガラスの配位多面体の分布

V⁴⁺はイオン半径が大きく
 VO₅, VO₆多面体のみ
 V⁴⁺O₄は異常に小さい
 配位数
 ガラス中での異常に小さい
 配位数の報告例
 ・MgO-SiO₂ (2004, 2011)
 ・CaO-Al₂O₃ (2013)
 ・ZnO-P₂O₅ (2017)

T. Aoyagi et al., Sci. Rep., 10 (2020) 7178.

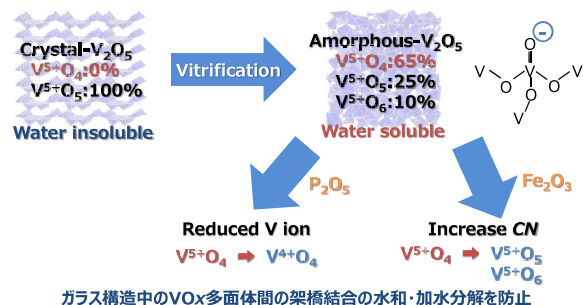
© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

5

6 耐水性向上に向けた設計指針まとめ

HITACHI Inspire the Next

指針：V₂O₅系ガラス構造中のV⁵⁺O₄多面体数の減少
 手法：Vイオンを還元 or 配位数を増加できる元素の含有



T. Aoyagi et al., J. Ceram. Soc. Jpn, 128(5) (2020) 273.

© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

7

1 低温ガラス接合材の工業的重要性

HITACHI Inspire the Next

鉛系ガラスを代替できない低温域に社会的ニーズが存在
 V₂O₅系ガラスは、PbFガラスやAu-Snはんだの代替として有望視

代表的な展開先

- 真空断熱複層ガラス
- センザ接合
- 各種パッケージ
- MEMS
- ディスプレイ
- 蛍光管

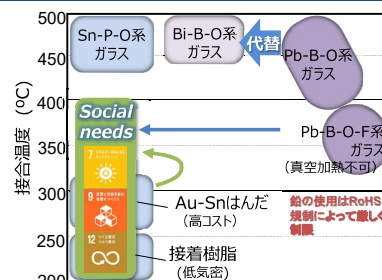
環境適合性の
 低温接合材がニーズ

V₂O₅系ガラスの課題

➢ 低い耐水性

➢ 低いガラス形成能

改善のための設計指針が
 確立されていない



環境負荷(鉛・ハロゲン放出量) → 大
 図. 低温接合材料の接合温度と環境負荷

2

3 特性－Vの価数、耐水性－

HITACHI Inspire the Next

P₂O₅含有量の増加とともにV⁴⁺の割合が増加。耐水性も向上。
 P₂O₅は、ガラスの安定性を向上する成分

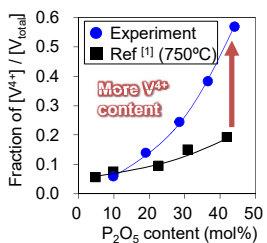


図. Vの還元イオンモル分率の測定分析

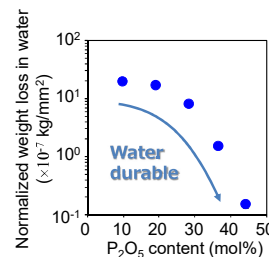


図. VP_xガラスの耐水性の組成依存性

[1] Y. Sakurai et al., J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 791.

© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

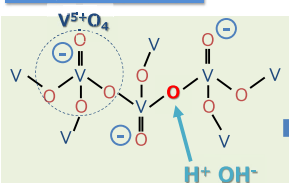
4

5 考察：耐水性のメカニズム

HITACHI Inspire the Next

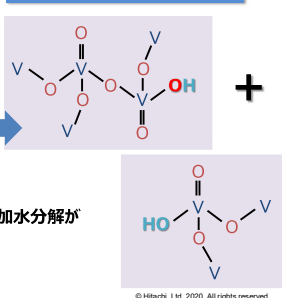
V⁵⁺O₄多面体の結合が水和・加水分解しやすい
 V⁵⁺O₄多面体は、電子が局在化している可能性高い

V⁵⁺O₄多面体の連結構造



電子の局在化により、水分子による水和・加水分解が
 生じやすいと推察
 →最終的にガラス構造が崩壊・溶出

V⁵⁺O₄多面体の水和・加水分解



© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

6

7 まとめと今後の展望

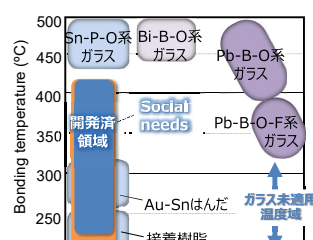
HITACHI Inspire the Next

構築した設計指針を活用し、市場で最も低温で溶ける酸化ガラスの
 接合材を開発し、実用化(2019/1~)

開発ガラスの応用展開

- 組成改良による接合相手材の種類
 増加や接合強度の向上
- 金属粒子・樹脂との複合化による
 新用途開拓(導電性接合など)
- 可視光吸収特性を活用した新接
 合プロセスの確立

今後、市場での標準化や適用の加速、
 さらには開発した設計指針が、接合用
 途以外の実用化を加速することが期待



環境負荷(鉛・ハロゲン放出量) → 大
 図. 低温接合材料の開発状況

© Hitachi, Ltd. 2020. All rights reserved.

8

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面 XRD 解析[2]

株式会社 富士通研究所 土井 修一、片岡 祐治

はじめに:

数~数 100 keV のエネルギーのイオンビームを固体表面に斜入射条件で照射した場合、照射表面において表面ラフニングが発生し、イオンビームの入射面に垂直な方向にナノメートルスケールの“リップル”が自己組織化的に形成されることが知られている。このリップルの形成メカニズムに関して、スパッタリングと原子の表面拡散を扱った Sigmund のモデル[1]をベースに様々な理論が提案されているが、現在でも完全には解明されていない。近年、非晶質/結晶界面が関与しているというモデルが提案され[2]、非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れによって誘起された界面の再配置の結果、リップルが形成されることが示唆されている。以前我々は、イオンビーム照射に伴う非晶質/結晶界面の構造変化に着目し、単結晶 Si(001)表面に 5 keV の O_2^+ イオンビームを照射した試料について、結晶界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して非晶質/結晶界面の構造を調査した。解析の結果、リップル形成条件で照射した場合、形成条件でない場合に比べて、Si 界面に厚い歪み Si 層が多く存在することが分かった。我々は、この特異な界面構造がリップル形成を促すような界面構造の再配置を発生させる可能性があると考え、今回 Ar^+ イオンビームを照射した試料で同様の分析を行うことにより、この特異な界面構造がイオン種に因らない現象であることを検証する実験を行った。

試料:

3 インチサイズの Si(001)ウエハ表面に 25 keV の Ar^+ イオンビームを表面垂直方向に対して $\theta = 0^\circ$ (表面垂直入射条件) 及び $\theta = 60^\circ$ (斜入射条件) の入射角度で照射することで、測定試料を作製した。また、イオンビーム照射に伴う界面構造の変化を評価するため、ドーズ量を調整した試料を準備した。

実験:

高輝度 X 線が利用可能なビームライン BL16XU において、 $200 \times 200 \mu m^2$ サイズの放射光 X 線を、入射面が Ar^+ ビームの入射面に一致するように試料上から見て $\langle 110 \rangle$ 方向に照射し、Si(111)回折点から Si(001)表面垂直方向に伸びる Si(11 Δ) CTR 散乱を測定した。

結果:

図 1 に Ar^+ ビームを照射した一部試料の Si(11 Δ) CTR 散乱の強度分布を示す。比較のため、以前測定した 5 keV O_2^+ イオンビーム照射試料及び各種 Si(001)酸化膜付き試料のデータもプロットした。図の CTR 散乱強度の減衰の速さから、 Ar^+ ビーム照射試料の非晶質/結晶界面の凹凸は著しく大きいことが分かった。また、図の CTR 散乱強度分布を解析した結果、 Ar^+ ビームを照射料において、以前調査した O_2^+ ビーム照射試料と同様に、非晶質/結晶界面において厚い歪み Si 層が多く存在することを示すことが分かった。従って、斜入射条件で生じるこの特異な界面構造は、イオン種に依存しない現象と考えられるとともに、表面のリップル形成に関与していると推測される。

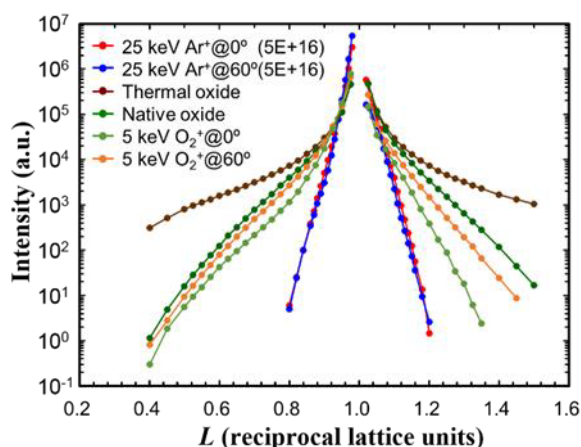


図 1. 各種試料の CTR 散乱の強度分布

[1] P. Sigmund, J. Mater. Sci. 8, 1545 (1973).

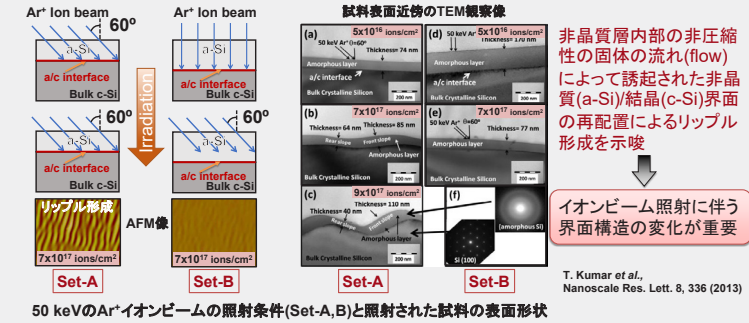
[2] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal, Nanoscale Res. Lett. 8, 336 (2013).

イオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面XRD解析 [2]

株式会社 富士通研究所 土井 修一、片岡 祐治

1. Background

イオンビーム照射で誘起される表面ラフニングと“リップル”パターンの形成

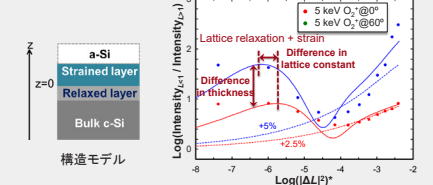


2. Objective

以前、5 keV O₂⁺イオンビーム照射後のa-Si/c-Si界面を結晶表面・界面の構造に敏感なCrystal Truncation Rod(CTR)散乱を利用して解析。

リップル形成条件で特異なa-Si/c-Si界面構造を検出

O₂⁺イオンビーム照射試料Si(11L)CTR散乱の非対称性カーブの解析



Ar⁺イオンビーム照射の条件、界面構造の変化及びリップル形成との関係を調査する。

3. Samples

Ar⁺イオンビーム照射試料

単結晶Si(001)表面に、25 keVのAr⁺イオンビームを照射して作製。

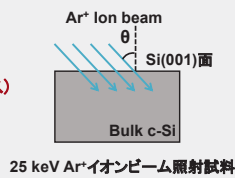
- 25 keV Ar⁺ @ 0° (θ=0°)
- 25 keV Ar⁺ @ 60° (θ=60°)

イオンドーズ量:

- 1.0 × 10¹⁶, 5.0 × 10¹⁶, 1.0 × 10¹⁷ ions/cm² の3条件

Si酸化膜試料(リファレンス)

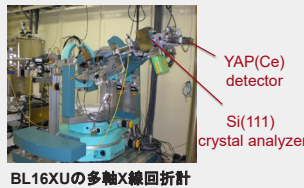
- Thermal oxide (1 nm)
- Native oxide



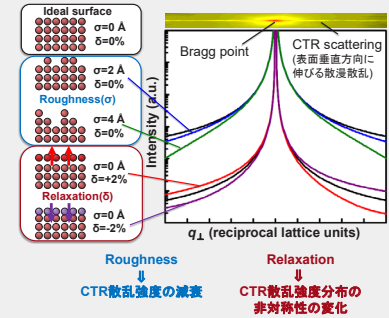
4. CTR measurements

CTR散乱の強度は、プラグ回折に比べて弱い
ため、放射光の利用が必須。

- ビームライン: BL16XU
- 波長: 1.16 Å
- ビームサイズ: 200 μm口 (スリット整形)
- 測定したCTR散乱: Si(11L)
- Si(111)アナライザ結晶、YAP検出器を使用

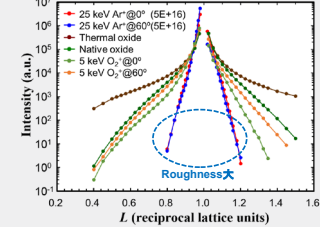


CTR散乱の強度分布と結晶表面構造との関係(例)

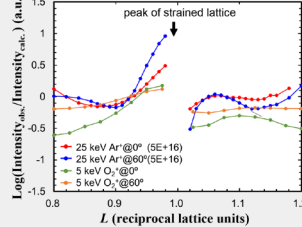


5. Results & Discussion

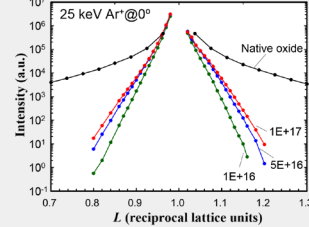
Si(11L)CTR散乱測定結果の一例



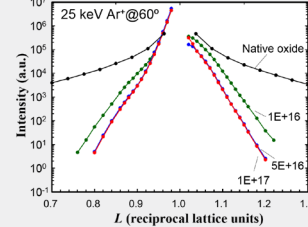
Si(11L)CTR散乱の非対称性プロット



0° 照射試料のドーズ量依存

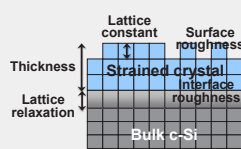


60° 照射試料のドーズ量依存

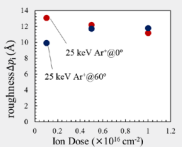


Structural model for CTR scattering

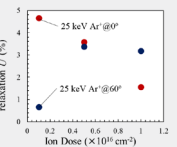
$$F_{\text{total}}(1,1,l) \propto f_{\text{c-Si}}(1,1,l) \cdot \{CTR(l) + \exp(-2\pi i(1+U)l)\} \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p^2 |1-l|^2) + n f_{\text{strained}}(1,1,l) \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_s^2 |1-kl|^2)$$



界面凹凸のドーズ量依存



格子緩和のドーズ量依存



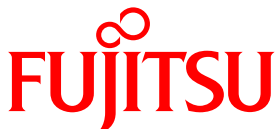
- Ar⁺イオンビーム照射試料のa-Si/c-Si界面凹凸は、O₂⁺イオンビーム照射に比べて大きい。
- Ar⁺イオンビーム照射試料においても、O₂⁺イオンビーム照射試料と同様にa-Si/c-Si界面に歪みSi層が存在し、特に60°照射では顕著である。
- Ar⁺イオンビーム照射角度によって、ドーズ量に対する界面凹凸と格子緩和の変化が異なる。

6. Summary

- Ar⁺イオンビーム照射で形成された非晶質Si/結晶界面の構造をCTR散乱によって調査した。
- Ar⁺イオンビーム照射後の界面においても、以前測定したO₂⁺イオンビーム照射試料と同様に、歪みSi層と酸化膜試料よりも緩和量大きい格子緩和層が存在する。
- Ar⁺イオンビーム照射角度によって、ドーズ量に対する界面凹凸と格子緩和の変化が異なる。

Acknowledgement

本実験は、SPring-8 BL16XUにおいて、課題番号2018A5110及び2018B5110により行いました。関係各位に感謝致します。



Fujitsu Laboratories Ltd.

shaping tomorrow with you

放射光による $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ を用いた焼結型全固体電池の分析株式会社富士通研究所¹、FDK株式会社²土井修一¹、山本智妃呂²

はじめに:

近年、電池に対する要求仕様はますます多様化しており、特に高エネルギー密度化や安全性に対する関心が高まっている。リチウムイオン電池をはじめとする既存電池の改良も盛んに行われているが、各種次世代電池の開発も進められており、全固体電池は高エネルギー密度や安全性が高い次世代電池として注目されている。我々の研究グループでは5V(Li/Li⁺電位)で動作する正極活物質としてピロリン酸コバルトリチウム $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ (以下LCPO)を見出し[1]、LCPO を用いた積層型全固体電池の研究開発を行ってきた[2]。今回、積層型全固体電池における正極活物質としてのLCPOの充放電に伴う変化を分析するため、XAFS及びXRDを用いてLCPO中のCo原子の化学状態変化とLCPOの結晶構造変化の評価を実施した。

試料:

測定試料として、LCPO粉末、積層型全固体電池試料、及び比較のためオリビン型のリン酸系正極材料 LiCoPO_4 (以下LCO)を準備した。積層型全固体電池には、正極活物質LCPOの他、負極活物質としてTi系酸化物、固体電解質としてNASICON型固体電解質を用いた。これら正極、負極、固体電解質の材料をペースト化し、スクリーン印刷法にて積層させ、一体焼成することで積層型全固体電池を作製した。

実験:

Co K吸収端におけるXAFS測定は、ビームラインBL16B2において、各種粉末試料は透過法、積層型全固体電池試料は蛍光法をそれぞれ用いて実施した。また、XRDはビームラインBL16XUにおいて、積層型全固体電池に対し30 keVのX線を用いて透過配置で検出器PILATUSを用いて測定した。

結果:

図1にLCPO粉末とLCO粉末のXAFSスペクトルを示す。図から、LCPOのXAFSスペクトルの形状は、同じくリン酸を結晶構造の骨格とするLCOと類似していることが分かった。また、積層型全固体電池においても、LCPO粉末で得られたスペクトルとほぼ同様なスペクトルが得られることを確認した。さらに、充放電前後の積層型全固体電池の測定の結果、XAFSスペクトルが充電に伴って高エネルギー側にシフトし、放電に伴って初期と同じエネルギー位置に戻ることが分かった。一方、XRD測定においても同様に、充放電に伴う回折ピーク位置のシフト及び強度変化を観測することができた。以上のことから、積層型全固体電池において、LCPOが充放電によってCoの価数変化とそれに伴う結晶構造変化により動作していることが分かった。

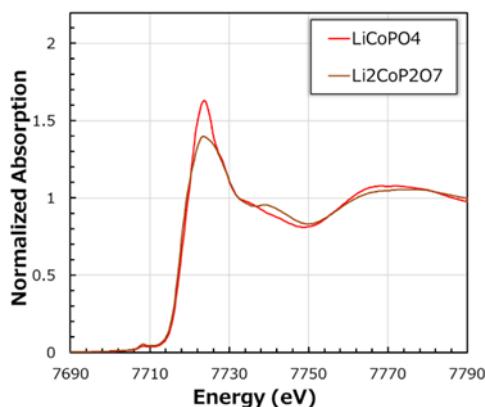


図1. LCPOのXAFSスペクトル

[1] 加藤彰彦, 第395回電池技術委員会, 2019.02.01

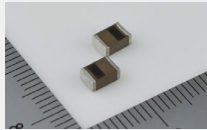
[2] 小林正一, 第60回電池討論会 2F19, 2019.11.14

放射光によるLi₂CoP₂O₇を用いた焼結型全固体電池の分析

株式会社 富士通研究所 土井 修一
FDK株式会社 山本智紀呂

1. Introduction

電解液を使用しない全固体電池は、高エネルギー密度や安全性の高い次世代電池として注目されている。これまで、我々の研究グループでは、5V(Li/Li⁺電位)で動作する正極活物質としてピロリン酸コバルトリチウムLi₂CoP₂O₇を見出し[1]、Li₂CoP₂O₇を用いた全固体電池の研究開発を進めてきた[2]。



正極活物質Li₂CoP₂O₇を用いた全固体電池

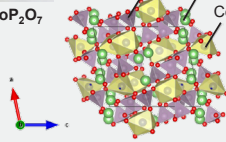
<https://www.fdk.co.jp/whatsnews-j/release20190509-j.html>

2. Objective

- ✓ 全固体電池におけるLi₂CoP₂O₇の分析方法及び条件の検討。
- ✓ 全固体電池における正極活物質としてのLi₂CoP₂O₇の充放電に伴う変化の分析。

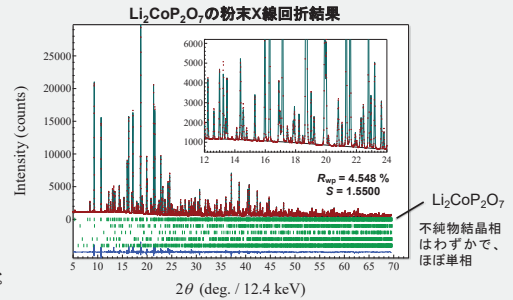


Li₂CoP₂O₇



Li₂CoP₂O₇の結晶構造

空間群：P2₁/a (monoclinic)
格子定数：a=9.7645 Å, b=9.6962 Å, c=10.9595 Å, β=101.766°



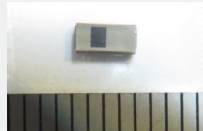
3. Sample

全固体電池試料

- 正極活物質・・・Li₂CoP₂O₇
- 負極活物質・・・Ti系酸化物
- 固体電解質・・・NASICON型固体電解質

上記材料をペースト化し、スクリーン印刷法にて積層させ、一体焼成して作製。

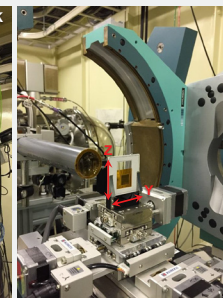
測定用の全固体電池試料 (top view)



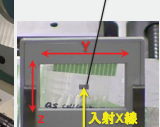
厚みは～1.5 mm

4. XRD Results (BL16XU)

- X線エネルギー：30 keV (0.413 Å)
- ビームサイズ：100 μm □
- 測定方法：透過配置 (厚み方向にX線を照射)



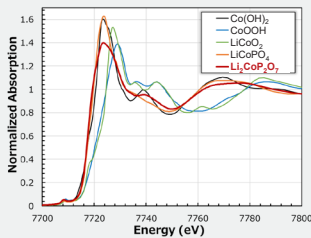
全固体電池試料



5. XAFS Results (BL16B2)

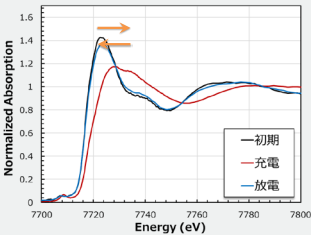
- 測定方法：蛍光法(全固体電池試料)、及び透過法(粉末試料)
- ビームサイズ：縦 0.5 mm × 横 1.0 mm

Li₂CoP₂O₇粉末のXAFSプロファイル



Li₂CoP₂O₇のXAFSプロファイルは、同じCo原子が2価のCo(OH)₂及びLiCoPO₄とほぼ同じエネルギーに位置し、特にLiCoPO₄のスペクトルに類似。(微細構造の違いは、結晶対称性の違いに起因すると推測)

全固体電池試料のXAFSプロファイル

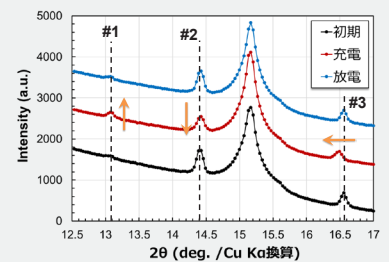
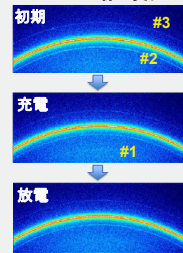


- 初期状態において、全固体電池試料中のCo原子のXAFSプロファイルは、Li₂CoP₂O₇粉末のXAFSプロファイルと同じ。
- 全固体電池の充放電に伴って、Co原子のXAFSプロファイルは、ほぼ可逆的に価数変化する。

充放電に伴って、CoのXAFSスペクトルが可逆的に変化

全固体電池試料のX線回折プロファイルの変化

PILATUS像の変化



充放電に伴って、Li₂CoP₂O₇のX線回折ピークが可逆的に変化

6. Summary

- 現在開発中の全固体電池において、放射光を利用したXAFS分析及びXRD分析の測定方法を検討した。
- XAFS測定及びXRD測定の結果から、全固体電池中の正極活物質Li₂CoP₂O₇が、電池の充放電により可逆的なCoの価数変化とそれに伴う結晶構造を示し、動作していることが確認できた。

references

- 1) 加藤彰彦, 第395回電池技術委員会, 2019.02.01
- 2) 小林正一, 第60回電池討論会2F19, 2019.11.14

Acknowledgement

本実験は、Spring-8 BL16XU及びBL16B2において、課題番号2019B5110、及び2019B5410により行いました。関係各位に感謝致します。



shaping tomorrow with you

Fujitsu Laboratories Ltd.



Technology creating a better future

電圧印加 X 線光電子分光法による酸化膜/SiC 基板界面準位の評価

三菱電機(株)今澤 貴史、清井 明、河瀬 和雅、東北大学 諏訪 智之、広島大学 寺本 章伸

はじめに: Si よりも優れた破壊電圧と熱伝導率を示す SiC は、金属酸化物半導体-電界効果トランジスタ等のパワーデバイスの材料として注目を集めている[1]。酸化膜(SiO₂)形成のために SiC 基板を熱酸化した場合、SiO₂内や SiO₂/SiC 界面にデバイスの電氣的劣化を引き起こす少量の炭素不純物が生じる[1, 2]。一方、CVD 等の堆積法であれば、炭素不純物の生成は回避できるが、代わりにイオン衝突による界面準位密度の増加が生じる。これまでに CVD-SiO₂/Si において、Ar/O₂ プラズマ処理等の堆積後処理による界面品質の改善を確認した[3]。今回、CVD-SiO₂/SiC の界面品質改善のために、堆積後処理を行い、電圧印加 HAXPES による界面準位密度評価を行った[4]。

実験: ドナー濃度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、オフ角 4 度の 4H-SiC(0001)ウエハに対し、ウェット処理で自然酸化膜の除去を行った後に、O₂ プラズマ処理によるクリーニングを行い、その後、CVD で厚さ 100 nm の SiO₂ 膜を形成し、希フッ酸溶液で 20 nm まで減膜したものを試料(a)とした。これに加え、更に Ar プラズマ処理を行った試料(b)と、N₂/H₂ アニールを行った試料(c)を準備し、電圧印加のために最表面に厚さ 10 nm の TiN 膜をスパッタ法により堆積した。これら 3 試料について BL16XU の HAXPES 装置の電圧印加ポートから基板側に電圧を印加した状態で、X 線エネルギー 8 keV、光電子取り出し角 85 度の条件にて、Si 1s 光電子ピークを取得した。

結果: 図 1 は、印加電圧に対する、Si 1s ピーク(Si-C 結合)位置の無電圧時からのシフト量を示している。プロットの傾きが試料間で異なることが分かる。文献[5]の解析方法を用いて、この傾きから界面準位密度 D_{it} を算出した。図 2 は、各試料におけるバンドギャップ内の D_{it} の分布を示している。堆積後処理なしの試料(a)の D_{it} は、過去の文献[6]で報告された熱酸化膜/SiC の界面と同等であった。一方、Ar プラズマ処理や N₂/H₂ アニールを行った試料(試料(b), (c))では、伝導帯下端付近($E_c - E \approx 0$)では D_{it} が減少するのに対し、 $E_c - E = 1 \text{ eV}$ 付近では D_{it} が増加することが明らかとなった。今後は、全エネルギー範囲で D_{it} を低減できる堆積後処理の条件を探索する。

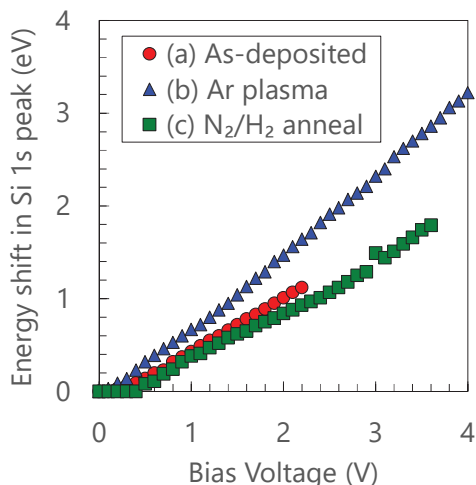


図 1. Si 1s ピーク(Si-C 結合)シフト量の印加電圧依存性

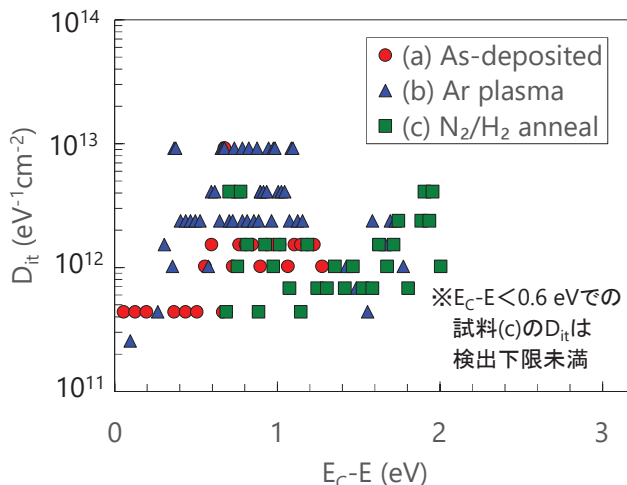


図 2. 界面準位密度 D_{it} のバンドギャップ内分布 (E_c は伝導帯下端のエネルギー準位)

[1] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 040103.
 [2] T. L. Biggerstaff, C. L. Reynolds Jr., T. Zheleva, A. Lelis, D. Habersat, S. Haney, S.-H. Ryu, A. Agarwal and G. Duscher, *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 032108.
 [3] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi, *J. Appl. Phys.*, **111** (2012) 034101.
 [4] A. Kiyoi, T. Suwa, K. Kawase and A. Teramoto, *Extended abstracts of the 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials* (2019) 741.
 [5] H. Kobayashi, Y. Yamashita, T. Mori, Y. Nakato, T. Komeda and Y. Nishioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **34** (1995) 959.
 [6] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Shimura, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011) 021907.

S-19

電圧印加X線光電子分光法による酸化膜/SiC基板界面準位の評価



○今澤 貴史¹、清井 明¹、河瀬 和雅¹、諏訪 智之²、寺本 章伸³
¹三菱電機(株)、²東北大学、³広島大学

2017B5130
 2018A5130
 2018B5130

1. はじめに

SiCは、金属酸化物半導体-電界効果トランジスタ(MOS-FET)等のパワーデバイスの材料として注目を集めている[1, 2]。SiCでは、熱酸化により酸化膜(SiO₂)を形成した場合、SiO₂/SiC界面にデバイスの電氣的劣化を引き起こす少量の炭素不純物が生じる[3]。化学気相成長(CVD)法等の堆積法を用いれば、炭素不純物の生成は回避できるが、代わりにイオン衝突による界面準位密度の増加が生じる。

これまでにCVD-SiO₂/Siにおいて、Ar/O₂プラズマ処理等の堆積後処理による界面品質の改善を確認した[4]。今回、CVD-SiO₂/SiCの界面品質改善のために、堆積後処理を行い、電圧印加硬X線光電子分光(HAXPES)による界面準位密度(D_{it})評価を行った[5]。

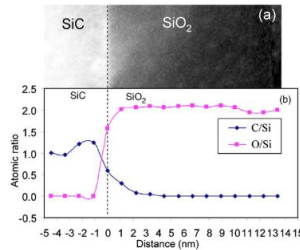


Fig.1 HAADF image of the SiO₂/SiC interface and C/Si and O/Si ratios as measured using EELS[3]

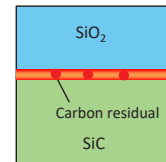


Fig.2 Schematic diagram of the interface between SiO₂ and SiC

2. 実験

◆試料

TiN/CVD-SiO₂/4H-SiCのMOS構造試料3種

(作製手順はFig.3)

(a) 堆積後処理なし

(b) 350°CでArプラズマ照射

(c) 400°C、N₂/H₂雰囲気中でアニール

◆評価方法

・SPRing-8 BL16XUにて電圧印加HAXPESを行い、各電圧印加時のSi 1sスペクトルを取得(入射X線エネルギー 8 keV、光電子取り出し角 85度)

・Fig.4の方法によりD_{it}を算出

試料作製手順

- RCA cleaning
- dry oxidation (1000°C, 10 min)
- CVD-SiO₂ deposition (400°C, 100 nm)
- N₂ annealing (900°C, 30 min)
- Dicing
- etching of SiO₂ film (thickness 100→20 nm)
- Post deposition treatment
 - (a) Non treatment reference
 - (b) Ar plasma treatment (350°C, 5 min)
 - (c) N₂(90%)/H₂(10%) annealing (400°C, 20min)
- TiN electrode deposition (10 nm)
- HAXPES measurement with bias application

Fig.3 Experimental flow

電圧印加HAXPESについて[6]

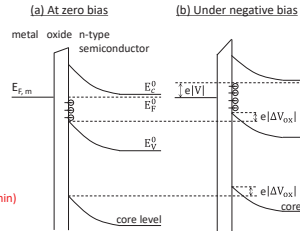


Fig.4 Band diagram of n-type semiconductor based MOS structure

$$V = \Delta V_{ox} + \Delta V_s \quad \dots (1)$$

$$E_f^s = E_f^b - e(V - \Delta V_{ox}) \quad \dots (2)$$

$$\Delta V_{ox} = \frac{(\Delta Q_{it} + \Delta Q_s)}{C_{ox}} \quad \dots (3)$$

$$\Delta Q_{it} = -e \int_{E_f^s}^{E_f^b} \frac{D_{it}(E)dE}{(1 + \exp\{(E - E_f^s)/kT\})} \quad \dots (4)$$

HAXPESで測定されたコアレベルのエネルギーシフトは、 ΔV_{ox} (酸化物層内での電圧降下)に対応。式(4)より、印加電圧に対する ΔV_{ox} 曲線の傾きからD_{it}を推定。

3. 結果

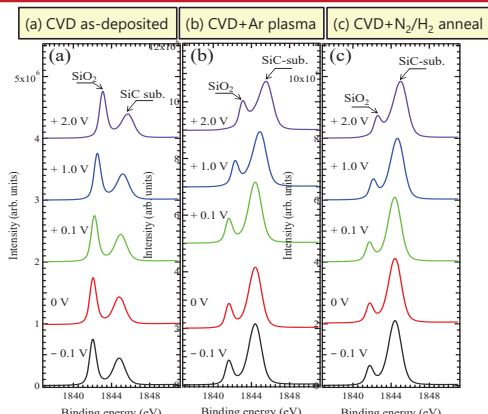


Fig.5 XPS spectrum in Si 1s region for TiN/CVD-SiO₂/SiC samples

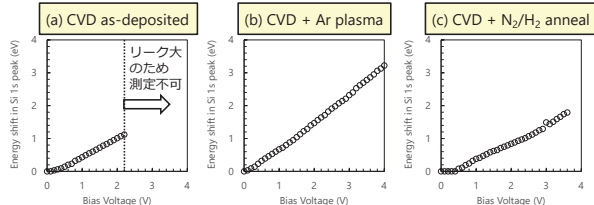


Fig.6 Bias-induced energy shifts in Si 1s peaks for TiN/CVD-SiO₂/SiC samples

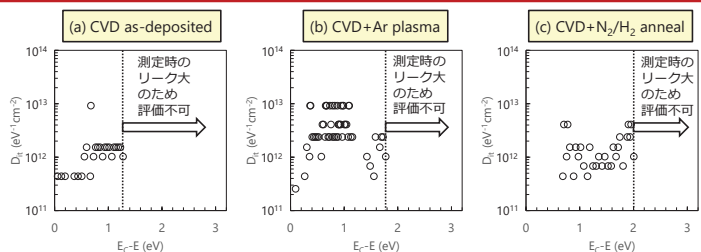


Fig.7 Energy distribution of interface states

- ・伝導帯下端(E_C-E=0)付近のD_{it}(は、試料(a)>(b)>(c)(試料(c)は検出下限未満)
- ・E_C-E=1 eV付近のD_{it}(は、試料(b)>(a)≒(c))
- ・E_C-E=2 eV付近のD_{it}(は、試料(b)≒(c)(試料(a)はリーク大のため評価不可)

4. まとめ

CVD法で形成したSiO₂とSiCの界面に堆積後処理を適用し、電圧印加HAXPESによって界面準位密度D_{it}を評価した。その結果、今回の条件で堆積後処理を行うと、伝導帯下端付近のD_{it}は減少するものの、より深い準位では、逆に増加することが明らかとなった。

今後、より優れたSiC-MOSデバイスを作製するための指針を得るために、より低い界面準位密度を実現する処理条件を探索する。

参考文献

[1] T. Kimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 040103 (2015).
 [2] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, and T. Shimura: Appl. Phys. Lett. **99**, 021907 (2011).
 [3] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das: Appl. Phys. Lett. **93**, 022108 (2008).
 [4] K. Kawase, A. Teramoto, H. Umeda, T. Suwa, Y. Uehara, T. Hattori and T. Ohmi: J. Appl. Phys., **111**, 034101 (2012).
 [5] A. Kiyoi, T. Suwa, K. Kawase and A. Teramoto: Extended abstracts of the 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials 741 (2019).
 [6] H. Kobayashi, Y. Yamashita, T. Mori, Y. Nakato, T. Komeda, and Y. Nishioka: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **34**, 959 (1995).

サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体 栃原 義久(電力G・電力中央研究所)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、放射光分析技術の産業利用を目的として企業12社と1グループで1996年に発足した。1998年には、専用ビームラインBL16XUおよびBL16B2の設置契約を締結し、1999年より実際の利用を開始した。2018年4月に契約更新を行って第Ⅲ期利用を開始した。

両BLとも、参加企業の幅広いニーズに応えるため、複数の実験手法に対応しており、ビームライン建設以降も中間評価や再契約などの節目に大型設備投資を行って、ニーズの変化に対応して技術と設備を導入してきた。2019年度には大型設備の導入はなく、既設置の機能向上や老朽化装置を更新・整備を実施しており、図1に示すBL装置構成となっている。

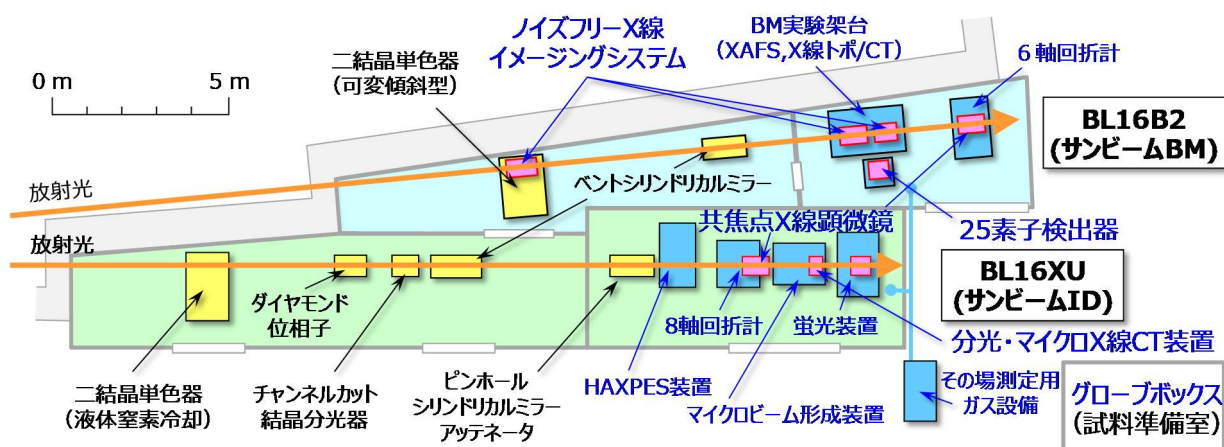


図1 サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

図2に示すように、BL16XUの測定対象としては半導体が多く、次いで電池、素材となっている。BL16B2においても16XU同様の傾向であるが、加えて触媒・燃料電池も多く、年度により増減はあるが、幅広い分野で利用されている。また、図3に示す通り、BL16XUの分析手法としてはHAXPES、X線回折が多くを占めている。一方、BL16B2ではXAFSが大半を占めているが、2019年度ではイメージングが増えてきている。

2020年度では大型設備の投資は行わないが、これまでに導入した装置を最大限有効活用するとともに、各社のニーズ変化に応じた装置の機能向上や装置更新等をタイムリーに実施しながら、各社利用に活用されている。

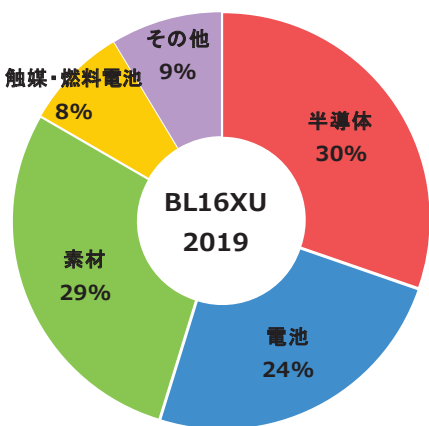


図2. 2019年度測定対象別の利用割合(BL16XU)

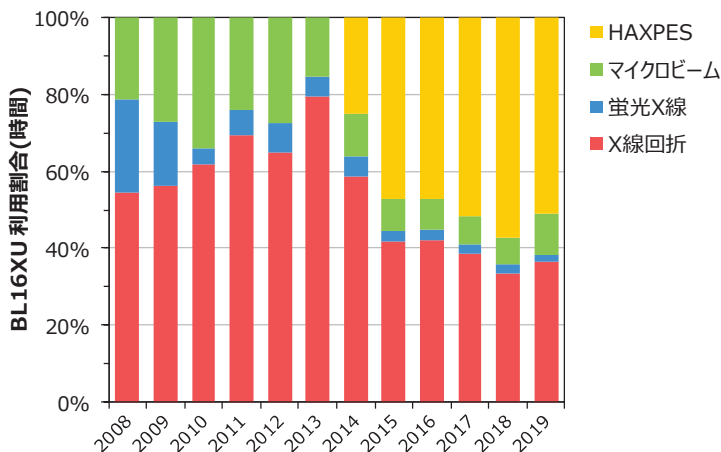


図3. サンビームの分析手法の推移(BL16XU)

SUNBEAM サンビーム (BL16XU・BL16B2) の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体 梶原 義久 (電力G・電力中央研究所)

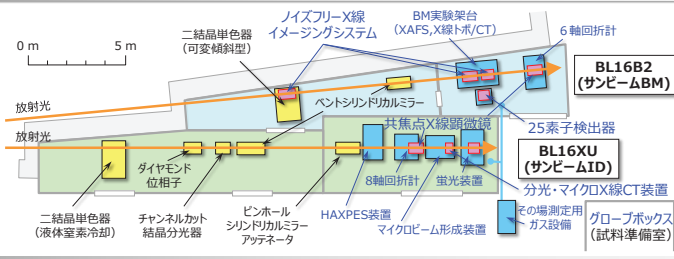
はじめに

BL16XUおよびBL16B2は、民間12社と1グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体(愛称:サンビーム共同体)が運用する専用ビームラインである。サンビーム共同体は放射光の産業利用を目的として1996年に発足した任意団体で、1998年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999年10月より各社利用に供している。2017年には第Ⅱ期契約期間に対する利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018年4月に再契約を締結し、2020年度は第Ⅲ期3年目を迎える。

- サンビーム共同体 参加企業・グループ^① (50音順)
川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニー、電力グループ [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機
- サンビーム共同体の特徴
 - ・民間12社と1グループからなる任意団体(相互に協定書を締結)
 - ・2本の専用ビームラインBL16XU/BL16B2(サンビームID/BM)を運用
 - ・設備投資や現地作業を含む保守・管理等は13社で分担、役職も輪番制

ビームライン概要

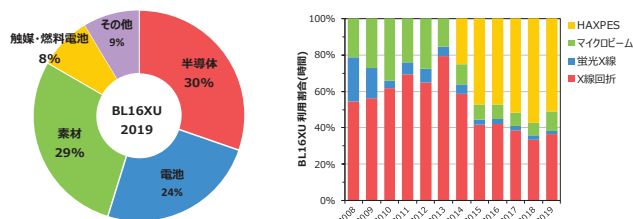
サンビームが保有する2本のビームラインでは、産業界の幅広いニーズに応えるため、様々な実験手法を効率的に切り替えられるよう考慮している。さらに、設置契約の更新などの節目には、大型設備投資を行ない、変化するニーズに対応している。2018年度には、25素子Geピクセルアレイ検出器、PILATUS 300K(CdTe)、共焦点X線顕微鏡等を導入するとともに、既設装置の性能向上、老朽化設備の更新等を図りながら、各社ニーズにあわせ、既設設備を最大限有効活用している。



利用状況

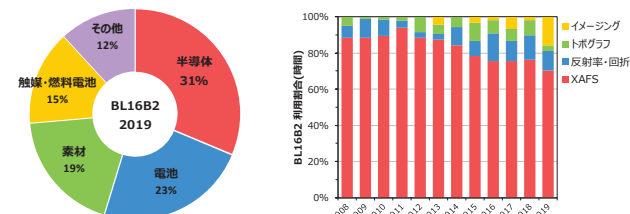
■BL16XUの利用分野および測定手法の推移

・分野は半導体、電池、素材が中心。手法は2018年にPILATUS300K等で高機能化したX線回折と2014年稼働のHAXPESに利用が集中。



■BL16B2の利用分野および測定手法の推移

・手法の7割を占めるXAFSは、透過XAFSとエネルギー走査X線回折を組み合わせたオペランド測定や2次元XAFSなど多様に活用。2019年度ではイメージングが増加。

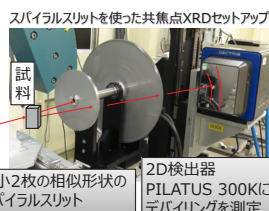


技術開発・共同実験

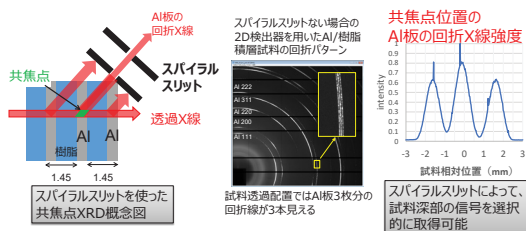
■スパイラルスリットによる共焦点XRD

高エネルギーに対応した2次元検出器であるCdTe素子のPILATUS300Kとスパイラルスリットを導入し、試料深部からの回折線を選択的に取得可能な共焦点XRDの開発を進めている。

材質	Ta板 1mm厚	
散乱角2θ	5°~22°	
スリット幅	高分解能タイプ	高容量タイプ
スリット幅	0.08mm	0.15mm
空間分解能	ビーム上下流方向	1.3mm
	水平または鉛直方向	0.08mm
		0.15mm

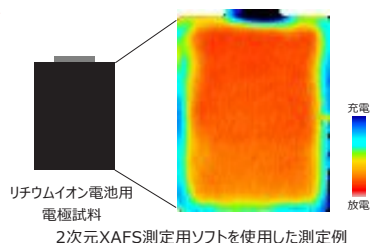
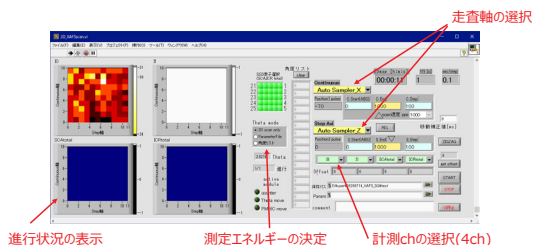


■Al(0.5mm)/樹脂(0.95mm)×3積層試料を用いたスパイラルスリットのテスト例



■2次元XAFS測定用ソフトの開発

広範囲(~10cm)の2次元XAFS測定を行うためのソフトを独自に開発。指定したエネルギーごとに連続的に試料の2次元走査が可能のため、短時間で試料全体の化学状態のマッピングが可能となった。



◆JASRI-サンビームラウンドロビン試験

SPring-8利用推進協議会「放射光利用技術検討会(試行)」に参加し、BL16B2においてXAFSラウンドロビン試験を実施。JASRI、SAGA-LS、KEK、あいちSRから参加。2020年度中にBL14B2にて同様にXAFSラウンドロビン試験を実施予定。

成果公開

- 第19回サンビーム研究発表会(第16回 SPring-8産業利用報告会として合同開催): 2019/9/05-06@川崎市産業振興会館
口頭5件、ポスター28件を発表。
- 第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会として合同開催): 2020/9/03-04@神戸国際会議場
口頭7件を発表。(サンビーム独自でHP上でポスター発表(13件)を実施)
- サンビーム年報・成果集 Vol.9 (公開技術報告書): 2020年3月発行 (サンビームホームページで閲覧可<https://sunbeam.spring8.or.jp/>)
16編の各社成果報告論文のほか共同体の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、成果発表一覧を掲載。

Part 4 サンビーム成果発表一覧

2019 年度下期～2020 年度上期

発表形式

- 1 : 原著論文／博士論文／査読付きプロシーディングス
- 2 : 総説
- 3 : 査読なしプロシーディングス
- 4 : 単行本
- 5 : 賞
- 7 : その他の出版物
- 8 : 招待講演
- 9 : 口頭／ポスター発表(サンビーム研究発表会を含む)
- 10 : SPring-8 利用研究成果集
- 11 : 公開技術報告書
- 12 : プレス発表／取材(新聞、テレビ、雑誌等々マスコミ関係取材)

SB No. : サンビーム成果登録番号

JASRI No. : JASRI 研究成果番号



サンビーム成果発表一覧 発表形式 1, 10, 11

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目	筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]	
1	1312	40651	2016A5010, 2015B5010 2015A5010	予備酸化処理による高温酸化物の成長抑制と遮熱コーティングの長寿命化 日本ガスタービン学会誌 Journal of Gas Turbine Society of Japan 2020,48(5), 321-326	根上 将大 川崎重工(株)
1	1245	39259	2017A5020, 2017B5020	Effect of Argon-Purged Cooling on Generating Residual Stress in Oxide Scale Formed on Si-Containing Steels Examined by In Situ X-ray Diffraction and Finite Element Analysis Materials Transactions, Vol. 61, No. 1 (2020) pp. 136 to 141	佐々木 康二 (株)神戸製鋼所
1	1248	39463	2016B1845, 2016B5030	Process-dependent effects of water on the chemistry of aluminum oxide and aromatic polyimide interface in composite materials Applied Surface Science DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145708	久保 優吾 住友電気工業(株)
1	1255	39561	2014A5030	炭化ケイ素由来多孔質炭素のナノ構造評価とキャパシタ電極材への応用 Doctoral Thesis (Gunma University)[2020/3]	斎藤 崇広 住友電気工業(株)
11	1256	39578	2019A5031	マグネシウム合金における四点曲げ歪の深さ依存性評価 サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.78-81 [2020/3]	平井 慧 住友電気工業(株)
1	1280	39889	2012B1665, 2018B5330	An XAFS Study of the Local Structure of Eu ³⁺ Ions in Glasses Prepared by a Levitation Technique Journal of the Ceramic Society of Japan 2020, 128(5), 279-283	井上 博之 東京大学 (住友電気工業(株))
10	1290	40309	2019A5033	高エネルギー対応二次元検出器を用いた銅板の変形挙動解析 SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) Volume 8.No. 2(2020) 427-431	徳田 一弥 住友電気工業(株)
1	1242	39219	2018B5050, 2018A5050 2017B5050	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Surface Chemistry of Spray Pyrolyzed LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 Positive Electrode Coated with Lithium Boron Oxide Electrochemistry, 87(6), 357-364 (2019)	橋上 聖 関西電力(株)
1	1244	38932	2018A1596, 2018B1593 2019A1818, 2018B5350 2019A5350	X-ray absorption near edge structure simulation of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 via first-principles calculation RSC Advances, 2019, 9, 35655 - 35661	大沼 敏治 (一財)電力中央研究所
1	1253	39254	2018A5350, 2018B5350 2019A1375, 2019A1818 2019A5350, 2019B1100 2019B1538, 2019B5352	HB02 as an Adhesive Agent for the Multi-Step Fabrication of All-Solid-State Sodium Batteries Journal of Power Sources, 450, (2020) 227597	小林 剛 (一財)電力中央研究所
1	1263	39597	2018B5050, 2018A5050 2017B5050	Studies on degradation factors and their mitigation methods of cathode materials for advanced lithium-ion batteries 博士学位論文(同志社大学) [2020/3/13]	橋上 聖 関西電力(株)
11	1266	39620	2018A1738, 2018A1596 2018B1593, 2018A5350 2018B5350	市販リチウムイオン電池の正負極における容量評価 サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.66-70 [2020/3]	小林 剛 (一財)電力中央研究所
11	1273	39654	2018A5060, 2018B5060 2018B5061	硬X線光電子分光法を用いたワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンドアライメント 解析 サンビーム年報・成果集 vol.9 2019, p.62-65 [2020/3]	吉木 昌彦 (株)東芝
1	1281	39942	2018B5351, 2019A5050 2019A5351	塩化物を含む硫酸ミスト環境においてNiSO4含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐 食生成物の構造 材料と環境、69、148-153 (2020)	林田 将汰 大阪大学(電力G(関電))
10	1252	39368	2018B5060	電圧印加HAXPESによる次世代メモリの深さ方向電位解析 SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) Volume 8, No. 1 (2020) 149-153	藤井 景子 (株)東芝
10	1291	40310	2019A5062	HAXPES定量解析に向けた電子分光器のリニアリティ評価 SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report) Volume 8.No. 2(2020) 432-435	吉木 昌彦 (株)東芝
1	1239	38954	2018B5071, 2019A5071	Local Atomic Structure Analysis of GaN Surfaces via X-ray Absorption Spectroscopy by Detecting Auger Electrons with Low Energies Journal of Synchrotron Radiation, 26, 1951-1955 (2019).	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
1	1240	38971	2015A5070, 2015B5070	放射光XRFによるAl板上に吸着させた微量臭素の定量 分析化学, 68, 801-804(2019)	小坂 悟 (株)豊田中央研究所
1	1241	38972	2017A5071, 2017B5070	Highly active and noble-metal-alternative hydrogenation catalysts prepared by dealloying Ni-Si intermetallic compounds Chem. Commun., 55, 13999(2019)	Wiyanti F. Simanullang 北海道大学 (株)豊田中央研究所
1	1283	39911	2017A5071, 2017B5071 2018A5071, 2018B5071	Direct silanol analysis of tribological surfaces using synchrotron radiation Tribology International, 148 (2020) 106304_1-7	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
1	1284	39912	2018A5071, 2018B5071 2019A5071	Phase Transition Mechanism for Crystalline Aromatic Dicarboxylate in Li ⁺ Intercalation Chemistry of Materials	三木田 梨歩 (株)豊田中央研究所
1	1285	39913	2016A5071, 2016B5071	Operando Time-slicing Neutron Reflectometry Measurements of Solid Electrolyte Interphase Formation on Amorphous Carbon Surfaces of a Li-ion Battery Bulletin of the Chemical Society of Japan	川浦 宏之 (株)豊田中央研究所
1	1286	40033	2019A5071	Local atomic structure of the GaN-side of the Al2O3/GaN interface revealed by X-ray absorption spectroscopy Applied Surface Science 515, 146058 (2020).	磯村 典武 (株)豊田中央研究所

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目		筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]		
1	1288	40124	2017B5372, 2019A5371 2019B5371	Determination of Zn-containing Sites in β -Ga ₂ O ₃ Film Grown through Mist Chemical Vapor Deposition via X-ray Absorption Spectroscopy Japanese Journal of Applied Physics 巻 59 号 7 発行年 2020 頁 070909		磯村 典武 (株)豊田中央研究所
1	1293	40330	2019B5071	X-ray Photoelectron Spectroscopy Insights on Interfaces between SiO ₂ Films and GaN Substrates: Differences Due to Depositional Technique Japanese Journal of Applied Physics 2020, vol. 59, No. 9, 090902		磯村 典武 (株)豊田中央研究所
1	1311	40649	2019A5070, 2019B5071	Sodium Vapor-Induced Synthesis of Intermetallic Pt ₅ Ce Compound Nanoparticles Inorganic Chemistry 2020, 59(18), 13583-13588		板原 浩 (株)豊田中央研究所
10	1319	40785	2014B5372, 2015A5372 2015B5371	EXAFS解析に基づくバイメタリックナノ粒子の表面元素比率評価 SPRING-8/SACLA利用研究成果集 (SPRING-8/SACLA Research Report) Volume 8, No. 3(2020) 522-526		西村 友作 (株)豊田中央研究所
1	1247	39413	2017A5380, 2018B5380	Local structural changes in Ce _{1-x} Ln _x O _{2-δ} (Ln = La, Gd) solid electrolytes Solid State Ionics 347, Article number: 115213 (2020)		Liu Xue 徳島大学 (日亜化学工業)
11	1259	39567	2017A5080, 2017B5080 2018A5080	X線回折による照明用LED実装時の応力評価(2) サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.56-58 [2020/3]		宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
11	1260	39569	2017B5380, 2018A5380 2018B5380	偏光XAFS及びFEFFを用いたInGa結晶のIn分布可視化 (3) サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.59-61 [2020/3]		小林 裕 日亜化学工業(株)
11	1261	-	-	サンビームにおける結像型X線顕微鏡の立ち上げ サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.17-20 [2020/3]		榊 篤史 日亜化学工業(株)
1	1231	38818	2015B5092, 2016A5090 2016B5091	Electronic States and Transport Phenomena of Pt Nanoparticle Catalysts Supported on Nb-Doped SnO ₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells 誌名 ACS Applied Materials & Interfaces 巻 11 号 38 発行年 2019 頁 34957-34963		柿沼 克良 山梨大学 (株)日産アーク
1	1274	39074	2014B5094, 2015A5391 2016A5093, 2016A7602 2016B7610, 2017A7610	Mechanism of Structural Change and the Trigger of Electrochemical Degradation of Li-Rich Layered Oxide Cathodes during Charge-Discharge Cycles ACS Applied Energy Materials, 2, (2019) 8118-8124 DOI: 10.1021/acsaem.9b01595		高橋 伊久磨 日産自動車(株) 京都大学
1	1254	39583	2015B5090, 2016A5092 2016A5093, 2016B5090 2017A5090, 2017A5091 2017B5090, 2017B5091 2018A5090, 2018B5092 2018A5091, 2018B5091	A Spatially-Resolved operando High-Energy Confocal X-ray Diffraction Method for Observing Non-Uniform Degradation Phenomena in a Practical Cylindrical Lithium-ion Battery 誌名 Electrochemistry 巻 88 号 2 発行年 2020 頁 63-68		馬場 輝久 (株)日産アーク
11	1267	39627	2017B3381, 2018A5390	In situ XAFSによるPd系触媒の硝酸反応メカニズム解析 サンビーム年報・成果集 Vol.9(2020) p48-50		松本 匡 (株)日産アーク
11	1268	39628	2014B5094, 2015A5391 2016A5093, 2016B5090	充放電サイクル中のリチウム過剰層状酸化物正極の構造変化過程とその電気化学劣化メカニズム サンビーム年報・成果集 Vol.9(2020) p51-55		高橋 伊久磨 日産自動車(株)
11	1277	39679	2018B5420, 2019A5420	XANES測定によるマグネシウムイオン固体電池の駆動検証 サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.45-47 [2020/3]		矢部 裕城 パナソニック(株)
10	1292	40311	2019A5120	放射光を用いたリチウムイオン二次電池の熱安定性および構造選択的な化学状態変化の観測 SPRING-8/SACLA利用研究成果集 (SPRING-8/SACLA Research Report) Volume 8, No. 2(2020) 436-440		名嘉真 好政 三洋エナジー南淡(株) (パナソニック(株))
1	1243	39234	2017A5400, 2017B5400 2018A5400, 2018B5400	Novel Zeff imaging method for deep internal areas using back-scattered X-rays Scientific Reports Vol.:9 2019 頁:18831		米山 明男 (株)日立製作所
1	1275	39501	2017A5400, 2017B5400 2018A5400, 2018B5400 2019A5400	V2O5系ガラスの構造モデルと熱・化学的安定性に関する研究 Doctoral Thesis (Tohoku University) 発行年 2020		青柳 拓也 (株)日立製作所
1	1276	39610	2019B5400	Improvement of Thermoelectric Property in Ce Filled Fe ₃ Co ₁ Sb ₁₂ by Sn Addition 誌名 Journal of Alloys and Compounds 巻 829 号 発行年 2020 頁 154478		Shiota Yasutaka 大阪大学 (株)日立製作所
1	1287	39867	2018B2083, 2018B5400 2019A5400	Vanadium Coordination Environment in Phospho-Vanadate Glass for Improving Water Durability Journal of the Ceramic Society of Japan 2020, 128(5), 273-278		青柳 拓也 (株)日立製作所
11	1317	40732	2017A5110, 2017A1612 2017B1815, 2017B5410 2018A5410	水素/空気二次電池用Bi ₂ Ru ₂ O ₇ 触媒の放射光分析 サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.29-32 [2020/3]		土井 修一 (株)富士通研究所
11	1318	40733	2018A5110, 2018B5110	Arイオンビーム照射で誘起された界面ラフニングの表面XRD解析 サンビーム年報・成果集 Vol.9 2019, p.33-36 [2020/3]		土井 修一 (株)富士通研究所
11	1264	39564	2016A5431, 2016B5431 2017A5430	半導体基板及び冷凍された食品のX線イメージング サンビーム年報・成果集 vol.9 2019, p.25-28 [2020/3]		川畑 直之 三菱電機(株)
10	1289	40307	2018B5130	HAXPES Analysis of Interface in Optical Thin Film SPRING-8/SACLA利用研究成果集 (SPRING-8/SACLA Research Report) Volume 8, No. 2(2020) 420-423		今澤 貴史 三菱電機(株)

サンビーム成果発表一覧 発表形式 2~9, 12

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目		筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]		
5,9	1271	39667	2018A5020, 2018B5020 2019A5020	Silane-based pre-treatment of aluminium alloy for durable adhesive joining [The best oral presentation award] 1st International Conference on Industrial Applications of Adhesives 2020 [2020/3/5-6]	高橋 佑輔 (株)神戸製鋼所	
5,9	1272	39668	2018A5020, 2018B5020 2019A5020	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) analysis of the interface bonding between aluminium alloy and epoxy adhesive [The 1st International Conference on Industrial Applications of Adhesives 2020 [2020/3/5-6]	山本 慎太郎 (株)神戸製鋼所	
9	1299	40615	2019A5020, 2019B5020	XRDによる高温酸化皮膜内応力の高温その場測定 第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-03[2020/9/3-9/4]	山田 遥平 (株)神戸製鋼所	
9	1300	40616	2018B5320, 2019A5320 2019B5320	Structural Analysis of Iron Rust by XAFS and Small-Angle Neutron Scattering 第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会)SO-02[2020/9/3-9/4]	阪下 真司 (株)神戸製鋼所	
9	1301	40617	2019B5020	μ ビームXRDによる塗膜付き鋼材表面腐食生成物の深さ方向分布の観察 第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-05[2020/9/3-9/4]	森 拓弥 (株)コベルコ科研	
12	1246	-	-	「SPring-8/SACLA訪問」住友電工 井上社長来訪 住友電工 社長Blog [2019/7] https://sei.co.jp/president/2019/07/201914.html	佐藤 一成 住友電気工業(株)	
2	1249	39464	2017A5030, 2017B1801 2017B1928, 2017B5030 2018A5030	電動車用巻線の品質向上に向けた解析技術 SEIテクニカルレビュー, No.196, 2020, p.17-21 [2020/1]	岡本 健太郎 住友電気工業(株)	
2	1250	39465	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B5030	架橋フッ素樹脂の分子構造と接着状態の解明 SEIテクニカルレビュー, No.196, 2020, p.42-27 [2020/1]	池田 一秋 住友電気工業(株)	
9	1257	39579	2017B5330	高強度高導電性銅合金中の鉄固溶成分解析 日本金属学会 春季大会 [2020/3]	後藤 和宏 住友電気工業(株)	
9	1258	39580	2017B5330	産業利用でのラウンドロビン・データベースへの期待 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	山口 浩司 住友電気工業(株)	
5	1294	40442	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B1845 2016B5030, 2017A5030 2017B1801, 2017B1928 2017B5030, 2018A5030 2020A5030	高機能フッ素樹脂コーティングの普及に寄与した原子レベル界面解析技術の開発 第18回 ひょうごSPring-8賞 (Hyogo SPring-8 Prize)	久保 優吾 住友電気工業(株)	
9	1305	40629	2019B5031	CdTe二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析2 第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-07[2020/9/3-9/4]	徳田 一弥 住友電気工業(株)	
9	1313	40652	2017B5330, 2018A5330	X線吸収分光による銅合金の添加元素状態解析 第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会)SO-03[2020/9/3-9/4]	後藤 和宏 住友電気工業(株)	
9	1237	38977	2018B5351, 2019A5050 2019A5351	塩化物を含む硫酸ミスト環境におけるNi ²⁺ 含有樹脂被覆炭素鋼の腐食生成物の放射光解析 第66 回材料と環境討論会 [2019.10.20-10.22]	林田 将太 大阪大学(電力G(関電))	
9	1238	38978	2019A5351, 2019A5050	金属塩を添加したジンクリッチペイントの亜鉛腐食生成物の放射光解析 第66 回材料と環境討論会 [2019.10.20-10.22]	高橋 正充 大阪大学(電力G(関電))	
9	1278	39740	2019B5351, 2019B5050	厚さの異なるさび層を有する炭素鋼のカソード分極挙動 日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会 [2020/3]	阿賀 一郎 大阪大学(電力G(関電))	
9	1279	39741	2018B5351, 2019A5351 2019A5050, 2019B5351 2019B5050	塩化物を含む硫酸ミスト環境においてNiSO ₄ 含有樹脂被覆炭素鋼に形成した腐食生成物の構造と防食性 日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会 [2020/3]	林田 将太 大阪大学(電力G(関電))	
9	1295	40530	2017B5350, 2018A5350 2018B5350, 2019A5350 2020A5350	高分子固定Cuナノ粒子触媒の構造解析および水素化反応への応用 第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会)SO-05[2020/9/3-9/4]	亙理 龍 (一財)電力中央研究所	
9	1302	40618	2019B5351, 2019B5050	発錆炭素鋼のさび層構造とカソード分極挙動 第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会)SO-04[2020/9/3-9/4]	阿賀 一郎 大阪大学(電力G(関電))	
9	1303	40619	2019B5351, 2019B5050	大気暴露期間の異なる発錆炭素鋼のカソード分極挙動 日本金属学会 秋期大会 [2020.09.15-09.18]	阿賀 一郎 大阪大学(電力G(関電))	

発表形式	SB No.	JASRI No.	実験課題番号	題目		筆頭者氏名 会社名
				発表先 [日付]		
9	1304	40620	2019B5351, 2019B5050	金属カチオン含有水溶液中における発錆炭素鋼のカソード分極挙動	日本金属学会 秋期大会 [2020.09.15-09.18]	大本 篤 大阪大学(電力G(関電))
9	1306	40639	-	サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状	第20回サンビーム研究発表会(第17回 SPring-8産業利用報告会) [2020/9/3-9/4]	栃原 義久 (一財)電力中央研究所
9	1307	40641	-	サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状	SPring-8シンポジウム2020 [2020.09.19]	栃原 義久 (一財)電力中央研究所
3	1251	39097	2007B1840, 2007B1933	Structural and Thermal Analysis of Phase-Change Materials	31st Symposium Phase Change Oriented Science(PCOS2019) [2019.11.28-11.29] Atami, Japan	中居 司 キオクシア(株) (株)東芝
9	1314	40654	2018A5060, 2018B5060 2018B5061	硬X線光電子分光法を用いたワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンド アライメント解析	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-10[2020/9/3-9/4]	吉木 昌彦 (株)東芝
9	1282	39910	2018B5071, 2019A5071	HAXPESを用いたリチウム二次電池電極被膜の分析	第55回X線分析討論会(2019/10/30-31)	高橋 直子 (株)豊田中央研究所
5	1310	40644	2014B5370, 2014B5371 2015A5370, 2015A5371 2015B7001, 2016A7001 2016B7001, 2016B7031 2017A7001, 2017A7032 2017B7001, 2017B7032 2018A7001, 2018B7001	放射光X線CTおよびXAFSを用いた三元触媒のコンバータからコート層 までの空間解析技術の確立	2019年度 触媒学会 技術進歩賞 [2020.03.26]	加藤 悟 (株)豊田中央研究所
9	1316	40672	2016A5071, 2016B5071	Liイオン二次電池の負極界面における被膜解析	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) [2020/9/3-9/4]	川浦 宏之 (株)豊田中央研究所
9	1262	39593	2015B5080, 2016A5080	Middle-range ordering of multi-quantum well (In0.1Ga0.9N/GaN)20 grown on c-face Sapphire Substrate	Material Research Meeting 2019 [2019/12]	川村朋晃 日亜化学工業(株)
9	1308	40642	2018B5080, 2019A5080 2019B5080	DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-11[2020/9/3-9/4]	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
9	1309	40643	2018B5380, 2019A5380 2019B5380	マイクロ逆モンテカルロ法によるInGaN結晶内の結合距離の揺らぎ評価	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-11[2020/9/3-9/4]	小林 裕 日亜化学工業(株)
9	1315	40655	2019B5090, 2019B5390	HAXPESによる電気化学デバイス界面の構造および電子状態解析	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-13[2020/9/3-9/4]	松本 匡史 (株)日産アーク
9	1269	39637	2018B5120, 2019A5120	Development of Perovskite Solar Cells for Practical Use ペロブスカイト太陽電池の実用化開発	日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム 第175 委員会「ペロブスカイト太陽電池分科会(旧名:有機系太陽電池 分科会)第8回研究会[2019/11/21]	山本 輝明 パナソニック(株)
9	1270	39639	2018A5420	Simultaneous Realization of Electrochemical Stability at Lithium Metal Potential and High Lithium Ionic Conductivity in Lithium Halide Solid Electrolytes	236th ECS Meeting [2019/10/16]	境田 真志 パナソニック(株)
9	1297	40571	2019B5420	マグネシウム電池活物質材料のXAFSによる解析	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-14[2020/9/3-9/4]	鄭 豪 パナソニック(株)
9	1298	40577	2018B5120	ペロブスカイト太陽電池の実用化開発	有機系太陽電池分科会 第8回 研究会 [2019/11/12]	山本 輝明 パナソニック(株)
7	1265	-	2016A5431, 2016B5431 2017A5430 (書面には記載なし)	冷凍食品中の微細な氷結晶の状態をCTで観察 (副題)食材の食感を壊さない冷凍技術の定量評価	SPring-8産業利用成果、p.p.14-15[2020/2]	川畑 直之 三菱電機(株)
9	1296	40542	2017B5130, 2018A5130 2018B5130	電圧印加X線光電子分光法による酸化膜/SiO ₂ 基板界面準位の評価	第20回サンビーム研究発表会(サンビームオンラインポスター発表会) S-19[2020/9/3-9/4]	今澤 貴史 三菱電機(株)

編集後記

2019年12月に発生した新型コロナウイルスが各国で猛威を振るい、日本国内においても4月上旬に政府から緊急事態宣言が発令されました。それに伴い、SPring-8利用停止となり、サンビームの活動にも計画変更、見直しが余儀なくされた中、節目となる「サンビーム年報・成果集」Vol.10の発刊を迎えることができました。

本誌は、サンビーム共同体の1年間の活動報告書としてだけでなく、サンビームで実施された成果非専有課題の公開技術報告書として認定されています。それを踏まえ、原稿作成にご協力いただいた共同体各社メンバーの方々、それを取りまとめにご尽力いただいた副編集長の牛田様をはじめ編集委員の方々、心より御礼申し上げます。

コロナ禍の厳しい状況ではありますが、来年度も引き続き第Ⅲ期計画書で掲げた目標達成に向け、引き続きサンビーム共同体での活動を推進しております。SPring-8およびサンビームを最大限活用することで、各社の事業に留まらず、ゆとりある豊かな社会の実現に貢献することが使命と考えております。今後も、サンビーム共同体の一層の飛躍に向け、SPring-8により得られた利用成果と広く社会に発信して参りたいと思います。引き続きご指導、ご鞭撻の程、よろしくお願い申し上げます。

サンビーム共同体 2020年度合同部会長・編集委員長
電力グループ・(一財)電力中央研究所 栃原 義久

サンビーム年報・成果集 Vol.10 2020

2021年3月発行

発行 産業用専用ビームライン建設利用共同体

編集 サンビーム共同体編集委員会

編集委員長	栃原 義久	(一財)電力中央研究所
副編集委員長	黒岡 和巳	パナソニック(株)
	牛田 聡史	日亜化学工業株式会社
編集委員	川村 朋晃	日亜化学工業株式会社
	小森 和彦	サンビーム共同体事務局

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1丁目 1-1

公益財団法人高輝度光科学研究センター内

産業用専用ビームライン建設利用共同体事務局

TEL : 0791-58-1839 FAX : 0791-58-1830

URL : <https://sunbeam.spring8.or.jp>

印刷 (株)佐藤印刷所

著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転載も、
当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。



産業用専用ビームライン建設利用共同体

SUNBEAM Consortium