

サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report  
with Research Results

Vol.11 2021



サンビーム年報・成果集

SUNBEAM Annual Report  
with Research Results

Vol.11 2021





# 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 相澤 将徒

## 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 BL16XU ..... 6
- 1.3 BL16B2 ..... 9
- 1.4 サンビーム BL16XU における結像光学系実験の構築と高度化 ..... 12
- 1.5 BL16B2 における入射ビーム品質向上の検討 ..... 18

## Part 2 サンビーム成果集

- 2.1  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶中の結晶欠陥の X 線トポグラフィ観察 ..... 27  
中村 勇 他 三菱電機株式会社
- 2.2 インフォマティクスを活用した放射光データの解析 ..... 31  
土井 修一 他 富士通株式会社
- 2.3 高精度な X 線セクション・トポグラフィーを用いた  
パワーデバイスの 3 次元結晶性観察 ..... 34  
米山 明男 他 株式会社日立製作所
- 2.4 HAXPES によるセラミック担体 Pt 触媒の界面相互作用解析 ..... 38  
松本 匡史 他 株式会社日産アーク
- 2.5 硬 X 線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価 ..... 41  
小林 裕 他 日亜化学工業株式会社
- 2.6 DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価 (2) ..... 45  
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 2.7 硬 X 線光電子分光法を用いた  
タンデム型太陽電池 pn 接合界面のバンドオフセット解析 ..... 50  
吉木 昌彦 他 株式会社東芝
- 2.8 深層学習による放射光 X 線 CT 画像中の構成要素の自動検出 ..... 54  
藤井 景子 他 株式会社東芝

2.9	脱灰処理が石炭中の鉄の化学形態に及ぼす影響	58
	池田 敦 他 一般財団法人電力中央研究所	
2.10	蛍光 X 線装置を用いた灰中重金属類の成分分析	62
	野田 直希 他 一般財団法人電力中央研究所	
2.11	X 線吸収微細構造と X 線回折による GaInN/GaN 単一量子井戸の解析	65
	稲葉 雄大 他 ソニー株式会社	
2.12	銅鉄合金の歪変化解析	71
	後藤 和宏 他 住友電気工業株式会社	
2.13	X 線回折法による Ni 基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価	75
	根上 将大 他 川崎重工業株式会社	
2.14	ハイブリッドナノシート自己修復触媒における 電気化学的触媒層形成プロセスの検討	80
	谷口 達也 他 川崎重工業株式会社	

### Part 3 第 21 回サンビーム研究発表会

3.1	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中の結晶欠陥の X 線トポグラフィによる評価	90
	中村 勇 他 三菱電機株式会社	
3.2	HAXPES による AlGaIn/GaN 界面の 2DEG 生成メカニズム調査	92
	南條 拓真 他 三菱電機株式会社	
3.3	インフォマティクスを活用した放射光データの解析	94
	土井 修一 他 富士通株式会社	
3.4	セクション・トポグラフィを用いたパワーデバイスの 3 次元観察	96
	米山 明男 他 株式会社日立製作所	
3.5	X 線顕微鏡を用いたマイクロ熱散漫散乱の検討	98
	高松 大郊 他 株式会社日立製作所	
3.6	放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の熱安定性および 構造選択的な化学状態観測	100
	山田 周吾 他 パナソニック株式会社	
3.7	HAXPES によるセラミック担体 Pt 触媒の界面相互作用解析	102
	松本 匡史 他 株式会社日産アーク	
3.8	硬 X 線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価	104
	小林 裕 他 日亜化学工業株式会社	

- 3.9 DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価(2) .....106  
宮野 宗彦 他 日亜化学工業株式会社
- 3.10 オージェ電子収量 XAFS による絶縁膜/GaN 界面の原子構造解析 .....108  
磯村 典武 他 株式会社豊田中央研究所
- 3.11 放射光を用いた反射 X 線トポグラフィによる GaN 基板の評価 .....110  
兼近 将一 他 名古屋大学 (共同研究: 株式会社豊田中央研究所)
- 3.12 タンデム型太陽電池向け pn 接合界面のバンドオフセット解析.....112  
吉木 昌彦 他 株式会社東芝
- 3.13 金属カチオン含有水溶液中でカソード分極した発錆炭素鋼の  
さびの構造 .....114  
大本 篤 他 大阪大学 (共同研究: 関西電力株式会社)
- 3.14 リチウムイオン電池の電極における二次元 XAFS 測定・解析 .....116  
小林 剛 他 一般財団法人電力中央研究所
- 3.15 2次元検出器を用いた3次元逆格子マップ法の検討 .....118  
稲葉 雄大 他 ソニーグループ株式会社
- 3.16 硬 X 線光電子分光法による  
GaInN/GaN 量子井戸のピエゾ電界評価 .....120  
水島 啓貴 他 ソニーグループ株式会社
- 3.17 放射光と中性子分析を組み合わせた硫酸系水溶液の構造解析 .....122  
斎藤 吉広 他 住友電気工業株式会社
- 3.18 CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析 3 .....124  
徳田 一弥 他 住友電気工業株式会社
- 3.19 イメージング XAFS・XRD によるさびの構造解析 .....126  
小澤 敬祐 他 株式会社神戸製鋼所
- 3.20 XRD による亜鉛めっき/地鉄合金化反応の高温その場測定 .....128  
大友 亮介 他 株式会社神戸製鋼所
- 3.21 X 線回折法による Ni 基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価 .....130  
根上 将大 他 川崎重工業株式会社
- 3.22 アルミ合金の引張その場放射光単色 X 線 CT .....132  
福田 一徳 他 株式会社コベルコ科研
- 3.23 サンビーム HAXPES 装置 SG 活動報告: X 線シャッターの効果検証 .....134  
新井 龍志 ソニーグループ株式会社 (HAXPES 装置サブグループ)

3.24	サンビームにおける XAFS 測定の高度化	136
	沖 充浩 株式会社東芝 (XAFS 装置サブグループ)	
3.25	サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状	138
	黒岡 和巳 パナソニック株式会社 (サンビーム共同体)	

Part 4	サンビーム成果発表一覧	145
--------	-------------	-----

編集後記



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 相澤 将徒  
(パナソニック株式会社  
マテリアル応用技術センター 所長)

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、サンビーム年報・成果集 Vol. 11 の刊行にあたり、内容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グループが放射光施設の産業利用を目的として、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年より利用が始まりました。2021年度は2018年度に契約更新した第Ⅲ期計画の中間評価年にあたり、当期前半の産業利用成果を評価していただき、『継続』の評価を頂きました。これは、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での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の産業利用を推進する4団体で毎年開催する「SPring-8産業利用報告会」の中で継続しております。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、社会への情報発信を強化しています。

本年報・成果集は、Part 1 が最近のトピックスとビームラインの紹介、Part 2 が論文形式の各社成果非専有課題の成果報告、Part 3 が2021年度開催の第21回サンビーム研究発表会の抄録、Part 4 が2020年度下期～2021年度上期のサンビーム共同体における成果発表一覧の構成となっています。Part 2は、1年間の活動と成果を分かり易くまとめた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、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。

政府の2050年カーボンニュートラル宣言に向かって、産業界が積極的に推進する環境エネルギー技術、それを支えるマテリアル戦略を進化させる上でも、放射光利用による解析技術は重要性を増しています。一方、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を巡る環境は大きく変わりつつあり、第Ⅲ期契約以降のサンビームの在り方について検討を始めました。サンビーム共同体としては、With コロナのもとリモート実験などDX化を進めながら、放射光利用分析・評価技術を最大限活用します。そして、参画各社は、持続可能な開発目標（SDGs）の実現に向けて、企業の社会的責任である環境・社会・ガバナンス（ESG）に配慮した研究開発・商品開発を進めてまいります。

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

---

2020 年度下期～2021 年度上期





## サンビーム共同体活動トピックス

### 1. はじめに

産業用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、SPring-8の高輝度放射光を産業界で活用するため、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、BL16XU（サンビーム ID）と BL16B2（サンビーム BM）の2本のビームラインを建設し、1999年10月より各社の利用を行なっている。

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）を経て、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、2021年度で4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。第Ⅲ期契約期間と固定資産の償却の関係で、2020年度からは設備投資を見合わせており、導入した設備の安定稼働のための保守点検を実施している。

本稿では、2020年度後半から2021年度前半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. 中間評価

2021年度は、第Ⅲ期契約期間（2018年4月～2024年3月）の中間評価年度であった。

6月1日に専用施設審査委員会の中間評価において、第Ⅲ期前半の成果について報告を行い、『継続』の評価を頂いた。

### 3. 運営体制

Fig. 1 に 2021 年度のサンビーム共同体の運営体制を示す。昨年度に引続き合同部会の下に設置した「中長期プロジェクト」において、第Ⅲ期満了後のあり方の検討を行った。

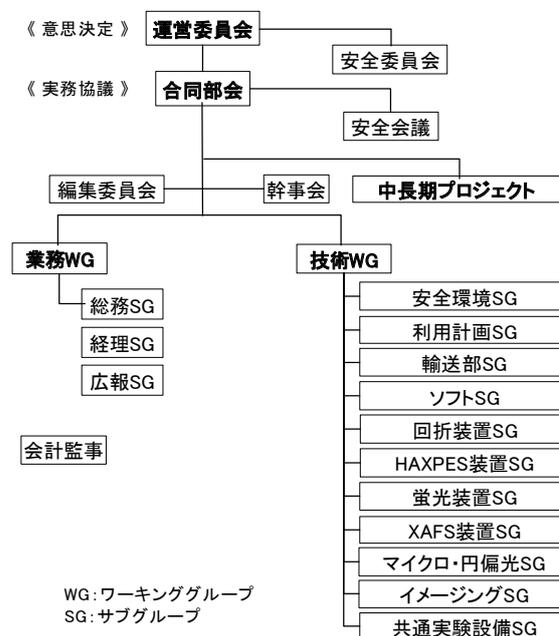


Fig. 1. 2021年度サンビームの運営体制

### 4. 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。固定資産の償却の関係で2020年度以降の設備投資はなく、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。

### 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の運用を行なっている。日常の整理整頓等の活動に加え、毎年、以下の活動を実施している。

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、実験で施設に立ち入るメンバーではない、各社の安全担当者

注：川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニーグループ（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、富士通（株）、三菱電機（株） 五十音順



Fig. 2. 2021 年度安全総点検の参加者（2021 年 8 月 3 日 撮影）

などを招いて、ビームライン及び避難場所等の周辺の安全衛生面での指摘を頂いている。

これらの指摘事項は、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、準備に時間を要するもの以外は可能な限り速やかに対応し、準備に時間を要するものは後日、二回目として実施している。なお、共同体だけでは対応できない案件については、高輝度光科学研究センター(JASRI)にその対応を依頼している。

2020 年度の安全総点検では 2020 年 7 月 30 日に参加者 24 名で実施し、80 件の指摘事項があった。これに対し、10 月 1 日および 2021 年 2 月 19 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。

2021 年度も 2020 年度に引き続き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、8 月 2 日に現地参加 25 名で実施し (Fig.2)、88 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 9 月 21 日実施し、第二回目を 2022 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。

## 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をおこなっており、各社成果は本誌 Part 4 に一覧を掲載している。

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。

2020 年度後半から 2021 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 が刊行された。これは、公開技術報告書として、20 編程度の報告を掲載するとともに、サンビーム共同体の 1 年間の活動の報告、サンビーム研究発表会の抄録、公開成果の一覧を掲載している。これらは共同体関係者に冊子を配布するとともに、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の配布を行なっている。更に共同体の Website にも公開している。

2021 年 3 月には、13 件の公開技術報告書を含む Vol. 10 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、今年度も新型コロナウイルス感染症対策のためオンライン開催となった。

サンビーム共同体の概要等のポスターをオンライン掲示した。

### (3) SPring-8 シンポジウム

毎年のシンポジウムにおいて、専用ビームラインの現状紹介の一つとしてサンビームの現状を紹介している。

2021年9月17日～18日にオンラインで開催された SPring-8 シンポジウム 2021 において、「サンビーム (BL16XU/B2) の現状」と題してポスター発表を実施した。

### (4) サンビーム研究発表会

サンビームの成果の報告と外部との交流を目的として、2001年から毎年開催しており、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。

2021年度の第21回サンビーム研究発表会

は、2021年9月1日～2日に神戸国際会議場にて開催された第18回 SPring-8 産業利用報告会内で実施し、口頭6件、ポスター25件の報告を行なった。このうちポスター発表の1件が優秀発表賞に選ばれている。

### (5) SPring-8/SACLA 年報 2020

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 2021年度 合同部会長  
パナソニック株式会社 黒岡 和巳

## 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「活動トピックス」で紹介したように、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、挿入光源の一つであるアンジュレータを採用し、その特徴である高輝度を活かして各社のニーズに対応するべく、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 線分析装置などの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 <sup>12</sup> photons/s ・ 1.0 mm 角以下 マイクロビーム ~10 <sup>10</sup> 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。

測定装置としては、上流から、常設の HAXPES 装置、X 線回折計、マイクロビーム装置と可搬式蛍光 X 線装置を備えており、各

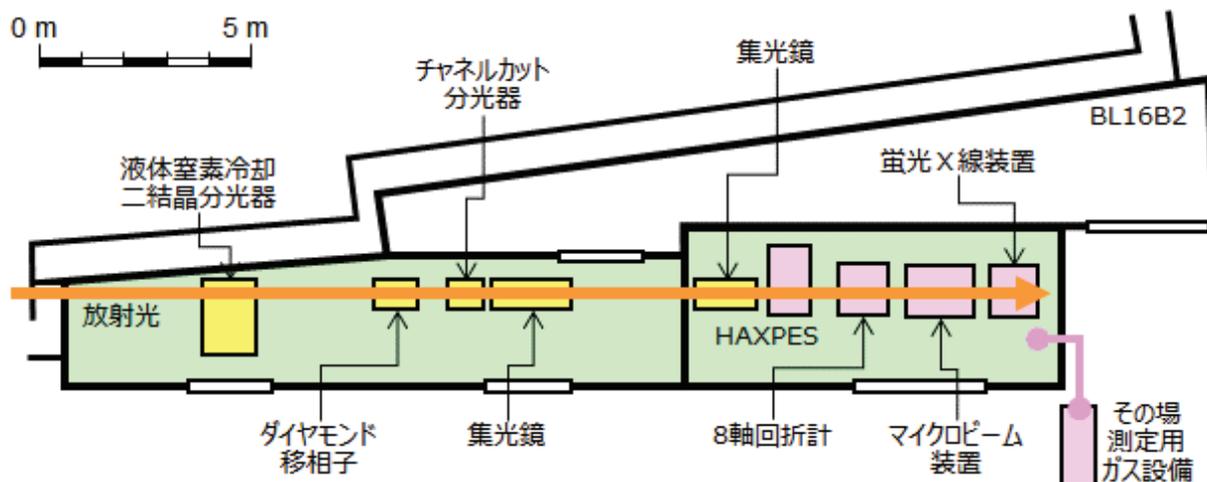


Fig. 1. BL16XU の機器配置図 (2021 年 10 月時点)

装置の切替が短時間で実施できるようになっている。また、BL16B2 との共用設備として、反応性や毒性を持つガスの供給排気設備があり、様々な雰囲気下でのその場測定が実施されている。

### 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 HAXPES 利用が急増し、HAXPES、X 線回折で大半を占めていたが、2019 年度のマイクロ

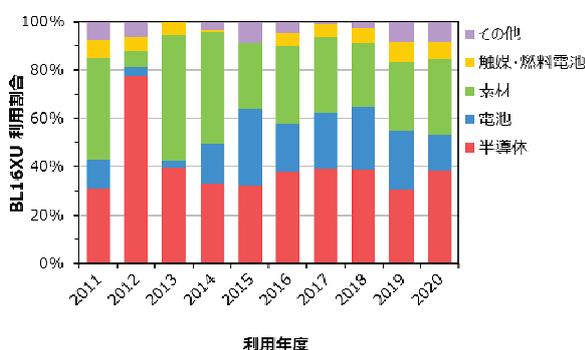


Fig. 2. BL16XU での利用分野別推移

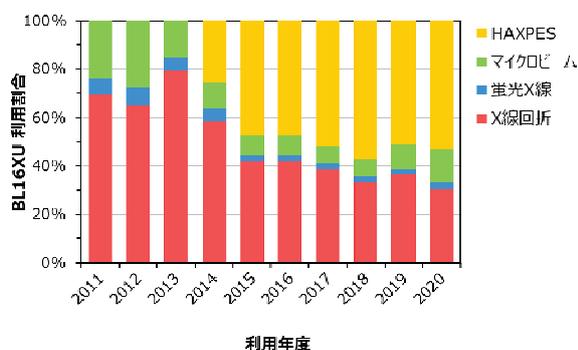


Fig. 3. BL16XU での測定手法推移

ビーム測定環境の整備に伴い、マイクロビーム利用が増えてきている。

### 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、2021 年度も設備投資は凍結しているが、導入した設備を利用した SG スタディや各社利用の実験等が実施された。これら導入された装置の中で、結像光学系実験の構築と高度化利用状況について紹介する。

従来集光光学系のみ利用であった BL16XU マイクロビーム形成実験装置において、Fig. 4 に示す結像型システムの実験系を立ち上げた[1]。

窓材の変更や diffuser の利用などの高度化を進め、マイクロ CT 像の取得と 2 次元マイクロ XAFS の取得に成功した。

マイクロ CT 像の取得においては、Fig. 5 に示すように X 線顕微鏡の光学系は、拡大率 10.3 倍、実効ピクセルサイズ  $0.126 \mu\text{m}$  であり、サブ  $\mu\text{m}$  分解能を実現した。また、放射光のエネルギー可変であるという特徴を活かせば、元素選択性のある CT 像の取得が期待できる。

2 次元マイクロ XAFS の取得においては、結像光学系の集光光学系に対する優位性を確認するため、Fe と Fe 酸化物の積層膜の約  $30 \mu\text{m}$  幅を 1 点当たり 5 秒積算の  $1 \text{ eVstep}$  で  $0.15 \text{ keV}$  のエネルギー走査（所要時間 800 秒以内）で測定することができた。同様の測定を集光光学系で実施した場合と比べると計算上 1000 分の 1 以下の時間での測定を実現した。

また、XANES スペクトルを非負値行列因子分解 Nonnegative Matrix Factorization with Soft Orthogonality constraint (SO-NMF)を行うことで、Fig. 6 に示すように Fe と FeO それぞれの成分強度分布を得る事に成功した。

今後、各社利用において、様々な産業用材料への適用が期待出来る。

詳しくは、Part 1 サンビーム活動報告の 1.4 の『サンビーム BL16XU における結像光学系実験の構築と高度化』を参照されたい。

参考文献

[1] 榎：SPring-8/SACLA 利用研究成果集,9 卷, 4号,p177 (2021).

サンビーム共同体 2021年度 合同部会長  
パナソニック株式会社 黒岡 和巳

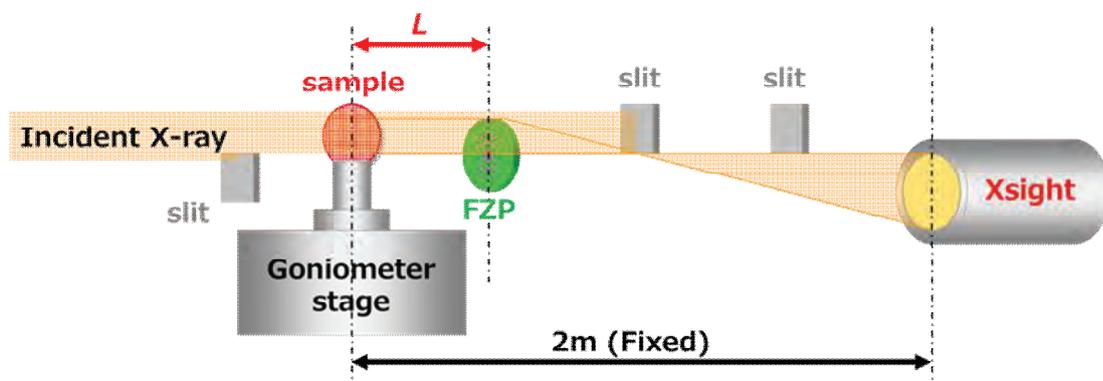


Fig.4 BL16XUにおける結像型システムの光学系模式図

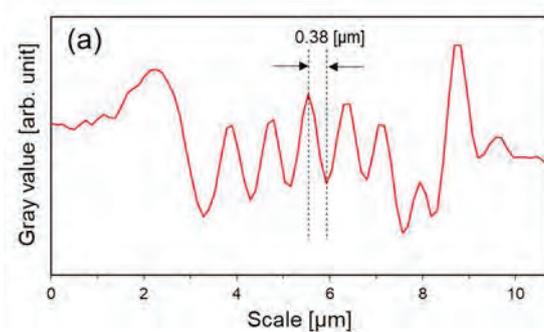


Fig.5 0.4 μm L&S テストチャートのラインプロファイル

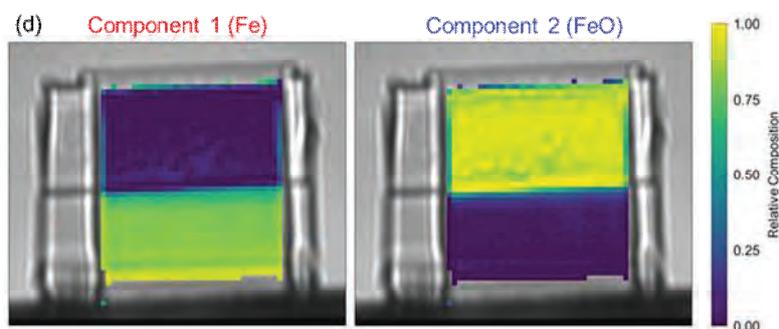


Fig.6. SO-NMFにより抽出された2成分から得たFeとFeOそれぞれの成分強度分布

## 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)の利用により、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

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 <sup>10</sup> photons/s 60 mm <sup>(H)</sup> ×5 mm <sup>(V)</sup> : 集光鏡なし 0.1 mm <sup>(H)</sup> ×0.1 mm <sup>(V)</sup> : 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

ネルギーを用いた回折測定等を実施している。

### 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

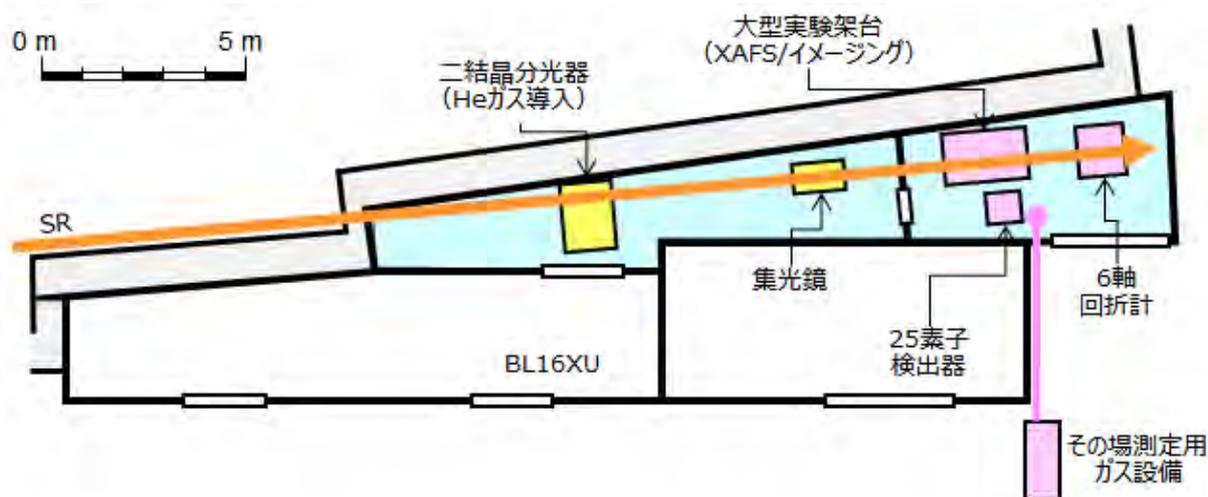


Fig. 1. BL16B2 の機器配置図 (2021 年 10 月時点)

ていない。

適用分野別では、第三期前半の3年間も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考えられる。2019年度からイメージングが大きく増加していた。これは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。

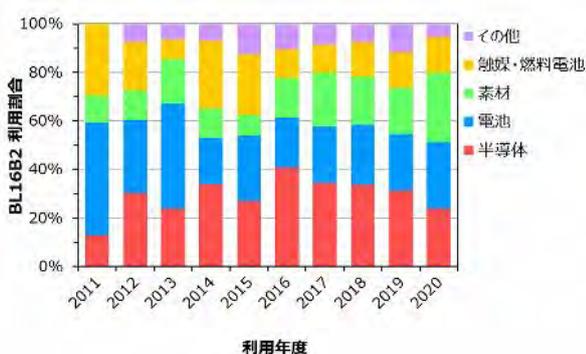


Fig. 2. BL16B2での利用分野別推移

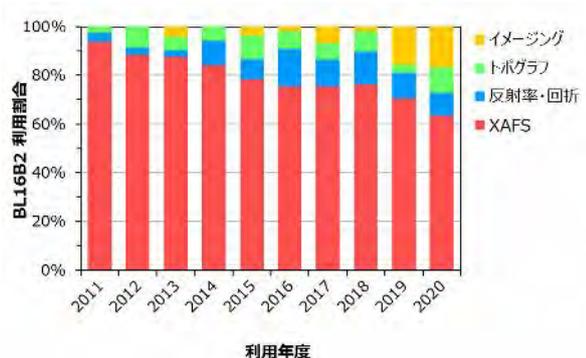


Fig. 3. BL16B2での測定手法推移

#### 4. 研究・技術検討

第三期計画における大型設備の導入は2019A期までに完了し、2021年度も設備投資

は凍結しているが、導入した設備を利用したSGスタディや各社利用の実験等が実施された。

ここでは、輸送部SG活動で実施した入射ビーム品質向上のために活動内容について述べる[1]。

BL16B2では放射光の単色性を生かしたX線トポグラフや単色X線イメージング実験が行われているがSPring-8の放射光は他の放射光施設よりも干渉性が良いため、干渉コントラストによりビームイメージ内に強度不均一が生じやすい。ビーム強度不均一には、分光結晶の熱歪み・取り付け歪み等分光器に起因するマクロ領域でのビーム強度不均一と、光源と実験ハッチの間に存在する物質の屈折コントラストに起因するマイクロ領域での強度不均一がある。マイクロ領域での強度不均一の原因として考えられるFig.4に示すビームラインのグラフィットフィルター、Be窓および分光結晶に付着したカーボンがビームイメージに与える影響を評価した結果の一例をFig.5に示す。その他の機器・素子のいずれもビーム強度不均一に影響するが、その様子は異なっており、ビームイメージ中に生じるコントラストを観察することにより改善が必要な機器・素子を特定できる可能性を明らかにした。また分光結晶に付着したカーボンは他の要因と比較すると短期間で影響が生じることから定期的なビームイメージのモニターおよび結晶のクリーニングの必要性がわかった。

詳しくは、Part 1 サンビーム活動報告の1.5の『BL16B2における入射ビーム品質向上の検討』を参照されたい。

また、マクロ領域でのビーム強度不均一の原因調査[2]や、ビームラインへの微量Heの導入などにより分光結晶へのカーボン付着量自体の低減の検討を合わせて実施した結果[3]も参照されたい。

## 参考文献

- [1] 川村:SPring-8/SACLA 利用研究成果集,9 巻, 1号,p115 (2021).  
 [2] 川村:SPring-8/SACLA 利用研究成果集,9 巻, 1号,p110 (2021).  
 [3] 川村:サンビーム年報・成果集,Vol.10,p11 (2020).

サンビーム共同体 2021 年度 合同部会長  
 パナソニック株式会社 黒岡 和巳

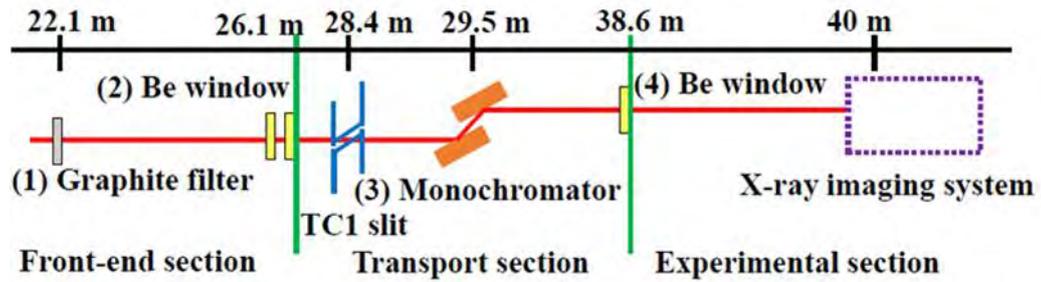


Fig.4 BL16B2 ビームラインおよびビームイメージ観察測定系の概略

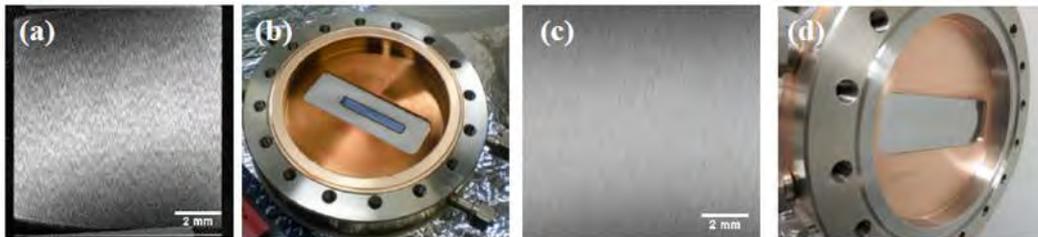


Fig.5 基幹部-輸送部間 Be 窓がビームイメージに与える影響評価の例

- (a) Be 窓交換前のビームイメージおよび(b) Be 窓表面の目視像  
 (c) Be 窓交換後のビームイメージおよび(d)目視像

2020A5500

BL16XU

## サンビーム BL16XU における結像光学系実験の構築と高度化 Construction and Advancement of Imaging Optics Experiment at SUNBEAM BL16XU

榊 篤史<sup>a</sup>, 北原 周<sup>b</sup>, 福田 一徳<sup>b</sup>, 稲葉 雅之<sup>c</sup>,  
小林 裕<sup>a</sup>, 宮野 宗彦<sup>a</sup>, 米山 明男<sup>d</sup>

Atsushi Sakaki<sup>a</sup>, Amane Kitahara<sup>b</sup>, Kazunori Fukuda<sup>b</sup>, Masayuki Inaba<sup>c</sup>,  
Yutaka Kobayashi<sup>a</sup>, Munehiko Miyano<sup>a</sup>, Akio Yoneyama<sup>d</sup>

<sup>a</sup>日亜化学工業株式会社, <sup>b</sup>株式会社コベルコ科研, <sup>c</sup>株式会社日産アーク, <sup>d</sup>株式会社日立製作所  
<sup>a</sup>Nichia Corporation, <sup>b</sup>Kobelco Research Institute, Inc., <sup>c</sup>Nissan Arc, Ltd., <sup>d</sup>Hitachi, Ltd.

集光光学系のみ利用であった BL16XU マイクロビーム形成実験装置において、結像型システムの実験系を立ち上げた。窓材の変更や *diffuser* の利用などの高度化を進め、マイクロ CT 像の取得と 2 次元マイクロ XAFS の取得に成功した。前者においてはサブ  $\mu\text{m}$  分解能を実現し、後者においては集光光学系に比べ 1000 分の 1 以下の時間で測定を実現した。様々な産業用材料への適用が期待出来る。

キーワード： マイクロ CT、2 次元 XAFS、産業利用

### 背景と研究目的：

SPring-8 BL16XU に設置されたマイクロビーム形成実験装置は、実験ハッチ最上流のピンホールを仮想光源とし、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕円筒面反射鏡、または Fresnel Zone Plate (FZP) の両者より集光光学系を選択できるシステムとなっていた。いずれの光学系も、高輝度でビーム位置の安定した微小 X 線ビームの形成が可能である。10 keV における最小ビームサイズは、 $0.20 \mu\text{m} \times 0.23 \mu\text{m}$  (KB)、 $0.16 \mu\text{m} \times 0.17 \mu\text{m}$  (FZP) をそれぞれ実現し、これらを活用した様々な材料評価を推進してきた。具体的には、マイクロ X-ray magnetic circular dichroism ( $\mu$ -XMCD) [1, 2]、マイクロ X-ray diffraction ( $\mu$ -XRD) [3, 4]、マイクロ X-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF) [5]、等の手法を用い、モータ用磁気材料や高品位窒化物半導体、蛍光体フリー白色 LED などのキーマテリアルを解析する事で、サステナブルな社会を実現するためのエネルギー問題解決に成果を発信してきた。更に近年においては、圧電素子駆動の高速試料ステージ導入、PILATUS 検出器との連動、光源系と連動したマイクロ X-ray absorption fine structure ( $\mu$ -XAFS)、等のシステムを構築し活用を継続している [6]。しかしながら、これらいずれの成果も走査型システムを用いた手法によるものであり、多物性の評価やマッピング測定を詳細に実施する事が可能であるものの、測定に長時間を要する事は否めない。近年、種々の産業用キーマテリアルにおいては、時間変化を捉える事が要望されており、ワンショットでの投影像や時間分解能を向上させた *in situ* 測定が標準となりつつある。そこで我々は、X 線 CT (空間 3 軸) と化学状態変化 (エネルギー軸) の 4 軸で、材料・デバイスの挙動を把握する事を最終的な目的とし、結像型システムの実験系 [7-9] を立ち上げた。その高度化に向けた幾つかの改良についても併せて報告する。

### 実験

#### ①システム構成

図 1 に FZP と高分解能カメラ、各種スリットにより構築される、結像型 X 線顕微鏡の概要図を示す。エネルギー範囲 6 – 10 keV において、空間分解能 100 nm、観察視野  $100 \mu\text{m}$  の仕様想定

である。精密ゴニオステージへの更新により、試料回転時偏芯は  $1\ \mu\text{m}$  以下の仕様である。FZP は NTT-AT 社製型式: FZP-C100/200 (最外輪帯幅  $100\ \text{nm} \pm 20\%$ , 吸収体 Ta 膜厚  $800\ \text{nm} \pm 10\%$ ) を用いた。また、高分解能カメラには、Rigaku Innovative Technologies Europe 社製の Xsight Micron LC を用いた。35 keV までの X 線に対応した高空間分解能 X 線検出器である。蛍光体により X 線像を可視光に変換した後、光学レンズにより像を拡大するシステムであり、2 種のレンズにより視野を  $1.33 \times 1.33\ \text{mm}^2$  または、 $2.66 \times 2.66\ \text{mm}^2$  に、ピクセルサイズを  $0.65\ \mu\text{m}$  または、 $1.30\ \mu\text{m}$  と選択できる。本システムの立ち上げ詳細に関しては文献 [10] に詳しい。

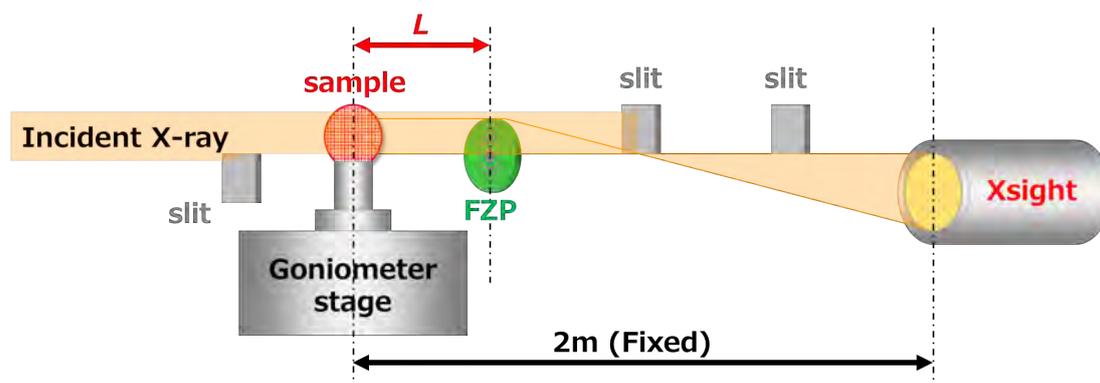


図 1. BL16XU における結像型システムの光学系模式図

試料-FZP 間の距離  $L$  は入射 X 線のエネルギーによって焦点距離が変化する。

システムの高精度化を狙い、立ち上げ当初から現在までに以下に挙げる改良を実施した。

- ・ FZP ユニットの当初 PILATUS 設置用湾曲レールを流用して固定されており、自重に対して不安定であった。光軸上に垂直に立ち上げた太い円柱による固定方法へと改良することで、FZP ユニットの揺れによる影響低減を図った。
  - ・ FZP の Y ステージ (上下流方向) を、モーターストロークが長いものに変更し、駆動範囲を拡大させることで、結像エネルギー範囲の拡充に繋げた。
  - ・ Fe の K 吸収端 ( $\sim 7.11\ \text{keV}$ ) 付近での測定に際し、大気中、1 atm、2 m パスの条件下において X 線の透過率は 3.2% であり、吸収による減衰が顕著である。最下流カメラ直前までの光路において、可能な限り真空パスを設置できるよう配置を工夫することで、影響の低減を図った。
  - ・ 測定を継続しているうちに、徐々に像質が悪化する現象を経験した。これは、X 線照射のダメージにより窓材 (kapton) が結晶化などの変質を起こしたことに起因すると考えられた。この対策として、FZP (窒素パージ) と真空パスの窓材を kapton ( $25\ \mu\text{m}$ ) から SiN へと変更した。SiN 膜の厚さは、FZP 用  $500\ \text{nm}$ 、真空パス用 (試料より上流側)  $1.0\ \mu\text{m}$ 、真空パス用 (試料より下流側)  $500\ \text{nm}$  のものを用いた。
  - ・ 入射 X 線の均質化を図るため、ハッチ最上流に簡易的な diffuser を導入した。PC 用のファン (回転速度は 4000 rpm 程度) に  $75\ \mu\text{m}$  厚さのラッピングシート (3M 製 #600, 酸化アルミナ  $30\ \mu\text{m}$ ) を貼り付けたものである。
- これらの効果について図 2 に示す。

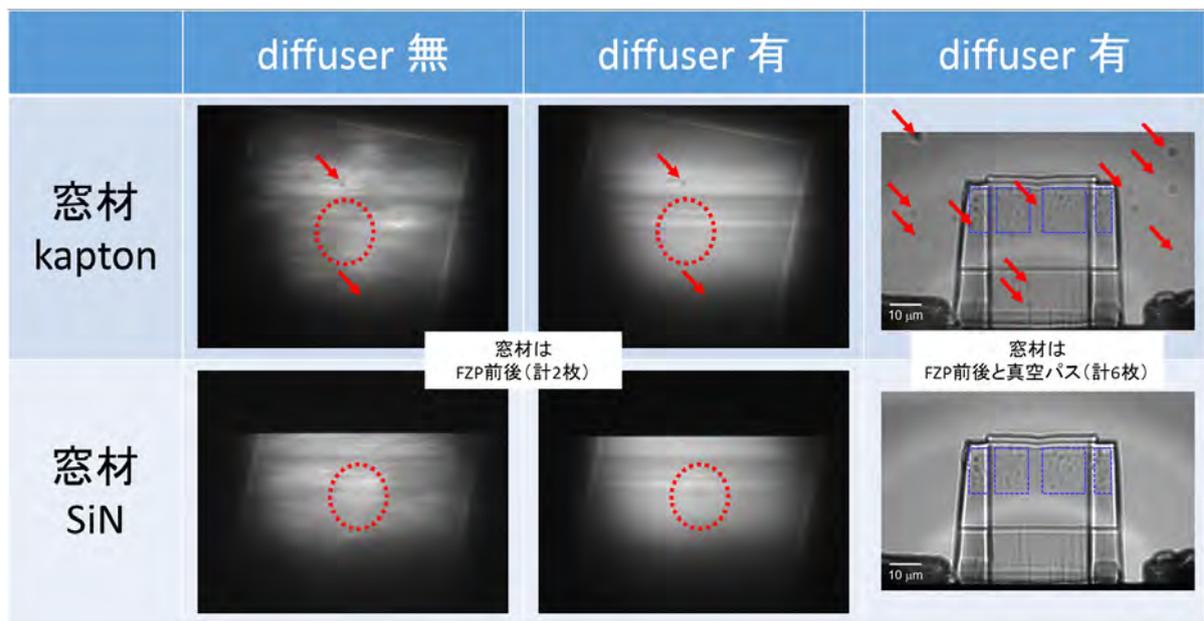


図 2. 実施したシステム高精度化の効果  
 (左列, 中央): FZP を透過した X 線のダイレクト像  
 (右列): FeO/Fe 積層試料 (図 4 の試料とは異なる) の結像像

FZP を透過した X 線のダイレクト像を図 2 (左列, 中央) に示す。赤点線丸で囲んだ位置に FZP のイメージが確認出来る。diffuser 導入と FZP 窓材変更の両者の効果により、入射 X 線の均質化とノイズ除去 (赤矢印) を実現し、鮮明なイメージを得る事が可能になった。図 2 (右列) に FeO/Fe 積層試料の結像像を示す。diffuser 有りの条件で、真空パスの窓材を含めて変更した。窓材が kapton の場合に見られていたノイズ (赤矢印) は劇的に減少し、試料内のみを確認出来る粒子状のパターン (青点線囲み部) を明確に区別する事が可能になった。尚、この粒子状のパターンは試料の上部 (FeO) 領域にのみ確認される事から、試料表面に付着したゴミなどではなく、試料中に本来存在する介在物であると推定される。図 2 右側の結像像において、周辺にフリッジパターンが現れているが、これは試料が焦点から離れた場所に位置しているためであると考えられる。今回初めて取得した結像像であり、この理由について良く理解できていなかった。今後改善に取り組むこととする。

## ②マイクロ CT 測定

高度化した測定系を用い、CT 像の取得を試みた。X 線顕微鏡の光学系は、拡大率 10.3 倍、実効ピクセルサイズ  $0.126 \mu\text{m}$  である。図 3(a) に同光学系にて  $0.4 \mu\text{m}$  の L&S を持つテストチャートを測定したラインプロファイル結果を示す。サブ  $\mu\text{m}$  の分解能を実現している事が確認される。CT 測定に用いた試料は、ワイヤー状の 6000 系 Al 合金である。エネルギー  $10.0 \text{ keV}$ 、5 秒積算、 $0.36^\circ$  ステップで  $-180^\circ$  から  $+180^\circ$  まで合計 1001 枚の像をステップスキャンにて取得したのち、3 次元構築を行った。測定の様子と断層像の結果を図 3(b), (c) に示す。試料中に存在するボイド或いは介在物を確認できる。同ビームライン BL16XU 集光光学系による  $\mu\text{-XRF}$  測定の結果、Fe、Mn、Cu 等の不純物が内在する事は確認済みであり、コンシステントな結果が得られている。放射光のエネルギー可変であるという特徴を活かせば、元素選択性のある CT 像の取得が期待できる。

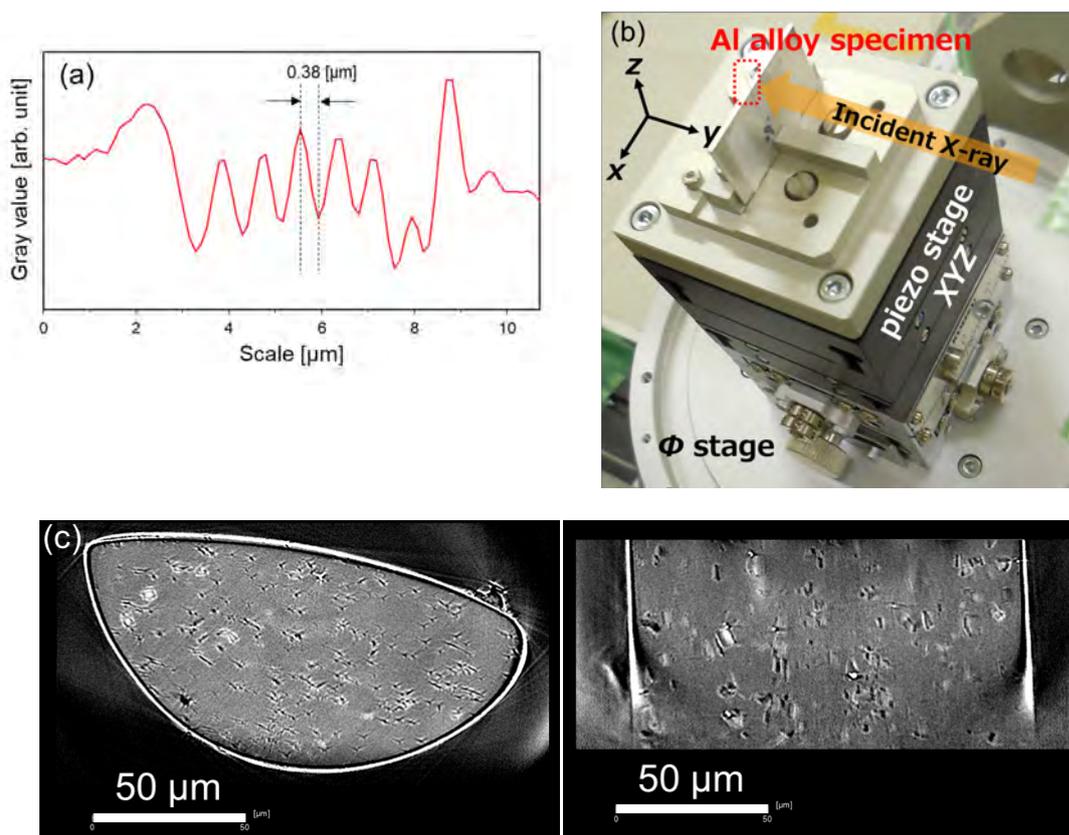


図 3(a). 0.4  $\mu\text{m}$  L&S テストチャートのラインプロファイル  
 (b). Al 合金試料の CT 測定の様子  
 (c). Al 合金試料の CT 測定断層像 (左 : xy 平面、右 : zx 平面)

### ③2 次元 XANES マッピング測定

集光光学系に対する結像光学系の優位点は、測定時間の短縮化、*in situ* 測定の実現である。この点を明確にするべく、2 次元 XAFS の測定を実施した。試料は Fe と Fe 酸化物の積層膜を Focused Ion Beam (FIB) により薄片化したものを用いた (図 4(a))。薄片化した領域の幅と厚さはそれぞれ約 30  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  である。測定は 7.05 – 7.20 keV まで 1 eV ステップでエネルギー走査を行い、各エネルギーにおいて 5 秒積算の結像拡大像を連続取得した。このエネルギー走査の間に、FZP の焦点位置は移動させていない。また、エネルギー変更に伴う位置ずれ補正も行っていない。全測定を 800 秒以内で終了した (計算上は 151 枚×5 秒で 755 秒)。集光光学系にて同測定を実施しようとした場合には、位置走査とエネルギー走査の両者が必要である事から、設定時間だけで 1000 倍以上の時間 (9 日以上) を必要とする。

取得した 2 次元 XAFS のデータを考察する。図 4(a) 赤枠部 (幅 29.3  $\mu\text{m}$  × 高さ 37.7  $\mu\text{m}$ ) を 35 × 45 の計 1575 領域に分割し、エネルギー走査におけるそれぞれの領域の強度変化( $I_1$ )と試料が存在しない領域から抽出した強度変化( $I_0$ )から各領域の XANES スペクトルに変換した。1 つの領域 (Area) は 0.83  $\mu\text{m}$  × 0.83  $\mu\text{m}$  である。Area 1 と Area 2 の結果を図 4(b) に示す。サブ  $\mu\text{m}^2$  領域における明瞭な XANES スペクトルが得られており、それぞれ標準スペクトルとの照合から Fe と FeO であると結論づけられた。標準スペクトルのデータは、SPring-8 BENTEN データベースに登録されたものを使用した (<https://benten.spring8.or.jp/static/benten-web/>)。

次に、全領域の XANES スペクトルを客観的かつ効率的に抽出する事を試みた。ノイズが大きいスペクトルを持つ領域（主に試料下部に位置する薄膜厚さが厚い領域）は、主成分分析および k-means 法によるクラスタリングにより除去した。その後、残されたスペクトルに対して非負値行列因子分解 Nonnegative Matrix Factorization with Soft Orthogonality constraint (SO-NMF) [11, 12] による成分分析を実施した。その結果、図 4(c) に示す 2 本の成分スペクトルが抽出され、標準試料との照合から成分 1 は Fe、成分 2 は FeO と同定する事ができた。更にこれらの 2 成分を試料位置に再反映させると図 4(d) の通りとなり、Fe と FeO それぞれの成分強度分布を得る事に成功した。

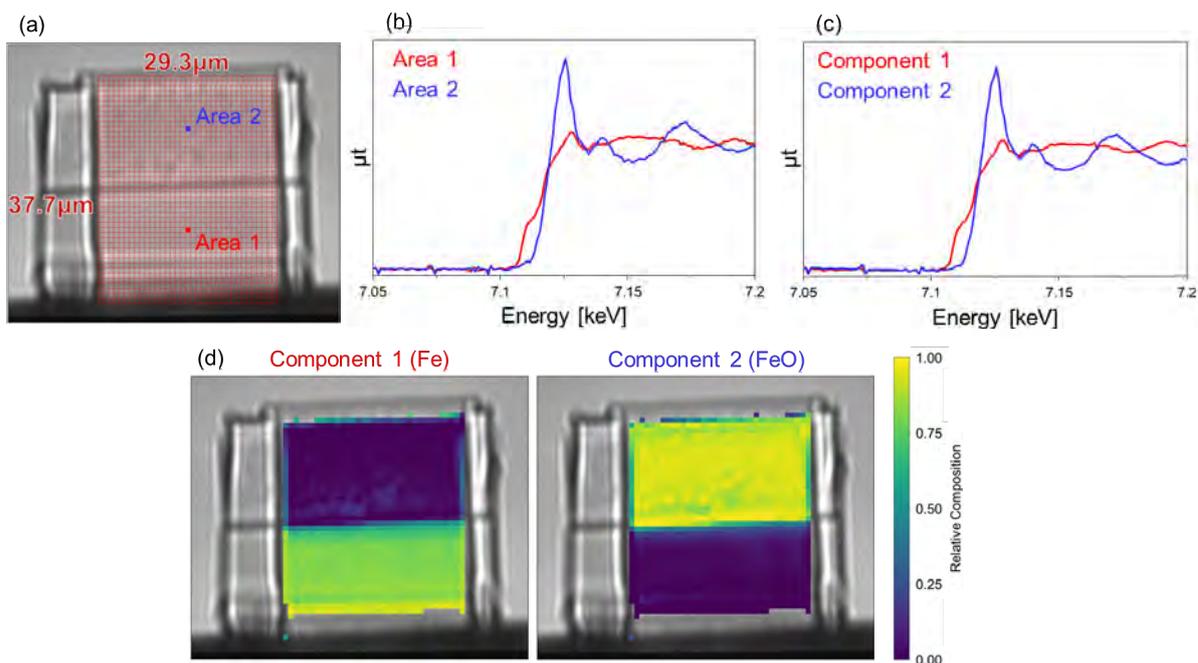


図 4(a). BL16XU の結像光学系にて撮像した Fe と Fe 酸化物の積層膜拡大像  
 (b). (a)における Area 1 と Area 2 の XANES スペクトル  
 (c). SO-NMF により抽出された 2 本の成分スペクトル  
 (d). SO-NMF により抽出された 2 成分から得た Fe と FeO それぞれの成分強度分布

### まとめと今後の課題

集光光学系のみ利用であった BL16XU サンビームマイクロビーム形成実験装置において、結像型システムの実験系を立ち上げた。窓材の変更や diffuser の利用などの高度化を進め、マイクロ CT 像の取得、2 次元マイクロ XAFS の取得に成功した。課題として、入射エネルギーに応じた試料-FZP 間距離を自動で追従できるシステムの導入が挙げられる。

半導体材料、磁性素子、光学素子などの産業用材料においては、周期性を乱す欠陥などの特異領域は従来排除されてきた。しかし、近年ではそれらを意図的に導入利用することが注目されつつあり、今後これらの特異構造科学への適用が期待される。

### 参考文献

- [1] K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 022510 (2010).
- [2] A. Sugawara *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 425001 (2016).
- [3] A. Sakaki *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **11**, 031001 (2018).

- [4] A. Kafar *et al.*, *Photon. Res.*, **9**, 299 (2021).
- [5] A. Sakaki *et al.*, *Scientific Reports*, **9**, 3733 (2019).
- [6] 米山明男 他、サンビーム年報・成果集, **6**, 17 (2016).
- [7] B. Lai *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2287 (1995).
- [8] K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Suzuki, *Proc. SPIE*, **6318**, 63181F (2006).
- [9] C. Rau *et al.*, *Proc. SPIE*, **6318**, 63181G (2006).
- [10] 榊篤史 他、サンビーム年報・成果集, **9**, 17 (2020).
- [11] M. Shiga *et al.*, *Ultramicroscopy*, **170**, 43 (2016).
- [12] M. Shiga and S. Muto, *Surface Science and Nanotechnology*, **17**, 148 (2019).

---

(Received: March 12, 2021; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

榊他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 241(2021) より転載

2019A5502

BL16B2

## BL16B2 における入射ビーム品質向上の検討 Investigation and Improvement of Beam Quality for X-ray Imaging Applications at BL16B2 Beamline

川村 朋晃<sup>a</sup>、尾角 英毅<sup>b</sup>、米山 明男<sup>c</sup>、山口 聡<sup>d</sup>、野口 真一<sup>e</sup>、大野 泰孝<sup>e</sup>、巽 修平<sup>b</sup>、  
後藤 和宏<sup>f</sup>、福田 一徳<sup>g</sup>、稲葉 雅之<sup>h</sup>、高尾 直樹<sup>h</sup>、本谷 宗<sup>i</sup>、山田 周吾<sup>j</sup>、藤井 景子<sup>k</sup>、  
小西 繁輝<sup>1</sup>、梅本 慎太郎<sup>1</sup>、安田 祐介<sup>1</sup>

Tomoaki Kawamura<sup>a</sup>, Hideki Okado<sup>b</sup>, Akio Yoneyama<sup>c</sup>, Satoshi Yamaguchi<sup>d</sup>, Shinichi Noguchi<sup>e</sup>, Yasutaka  
Ohno<sup>c</sup>, Shuhei Tatsumi<sup>b</sup>, Kazuhiro Goto<sup>f</sup>, Kazunori Fukuda<sup>g</sup>, Masayuki Inaba<sup>h</sup>, Naoki Takao<sup>h</sup>, Tsukasa  
Motoya<sup>i</sup>, Shugo Yamada<sup>j</sup>, Keiko Fujii<sup>k</sup>, Shigeki Konishi<sup>1</sup>, Shintaro Umemoto<sup>1</sup>, Yusuke Yasuda<sup>1</sup>

<sup>a</sup>日亜化学工業、<sup>b</sup>川崎重工、<sup>c</sup>日立製作所、<sup>d</sup>豊田中央研究所、<sup>e</sup>電力中央研究所、<sup>f</sup>住友電工、<sup>g</sup>コ  
ベルコ科研、<sup>h</sup>日産アーク、<sup>i</sup>三菱電機、<sup>j</sup>パナソニック、<sup>k</sup>東芝、<sup>1</sup>スプリングエイトサービス  
<sup>a</sup>Nichia Corporation, <sup>b</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>c</sup>Hitachi, Ltd., <sup>d</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc.,  
<sup>e</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry, <sup>f</sup>Sumitomo Electric Industries, Ltd., <sup>g</sup>KOBELCO  
Research Institute, Inc., <sup>h</sup>Nissan ARC, Ltd., <sup>i</sup>Mitsubishi Electric Corporation, <sup>j</sup>Panasonic Corporation,  
<sup>k</sup>Toshiba Corporation, <sup>1</sup>Spring-8 Services Co., Ltd.

BL16B2では放射光の単色性を生かしたX線トポグラフや単色X線イメージング実験が行われているがSPring-8の放射光は他の放射光施設よりも干渉性が良いため、干渉コントラストによりビームイメージ内に強度不均一が生じやすい。そこでSUNBEAM輸送部グループではそれについての原因解明・改善を進めてきた。本報告では本課題およびこれまでのスタディ結果を元に主にマイクロ領域でのビーム強度不均一の検討結果について述べる。

**キーワード：** ビーム強度不均一、グラフィートフィルター、Be窓、カーボン汚染、イメージング

### 背景と研究目的：

放射光の産業利用イメージング技術の一つとして大面積かつ単色性の良いX線を用いたX線イメージングやX線トポグラフがあり、SPring-8でも多く利用されている[1,2]。本手法は産業用専用ビームライン建設利用共同体(SUNBEAM)のBL16B2でも利用されており、種々の材料に対するX線イメージング実験が行われてきた[3]。しかし入射ビーム中のマクロ領域(数mm-数十mmレベル)およびマイクロ領域(数 $\mu$ m-数百 $\mu$ mレベル)でのビームの強度不均一は均一な入射ビームが必要なイメージング実験に際しての問題点として残されてきた。そこでSUNBEAMの輸送部グループではビーム品質向上を目的としてこれまで入射ビーム中の強度不均一の原因解明および改善を進めてきた。

ビーム強度不均一には大きく分けて、大面積X線イメージングで問題となるマクロ領域でのビーム強度不均一と、トポグラフ、高分解能X線イメージングに大きく影響するマイクロ領域のビーム強度不均一性がある。マクロ領域での強度変化は主に分光結晶の熱歪み・取り付け歪み等分光器に起因すると考えられるのに対し、マイクロ領域での強度不均一は光源と実験ハッチの間に存在する物質の屈折コントラストに起因し、例えばビームラインのBe窓の品質[4]や分光結晶に付着したカーボンの影響などが指摘されている。このうち熱歪みなどに起因するマクロ領域でのビーム強度不均一性については別途検討しており、本報告では分光結晶のカーボン付着の影響評価に加えこれまでにSUNBEAMの輸送部グループがスタディを行ってきた検討結果についても併せて述べる。

### 実験：

BL16B2の光源と実験ハッチの間に設置されているビームライン機器・光学素子のうちマイクロ領域のビーム強度不均一性の要因として図1に示すようにビームライン上流から熱負荷吸収用グラフィートフィルター((1) Graphite filter)、基幹部(Front-end section)と輸送部(Transport section)間の水冷Be窓((2) Be window)、単色化用二結晶分光器((3) Monochromator)および輸送部と実験ハッチ(Experimental section)間のBe窓((4) Be window)が考えられる。なおBL16B2では分光結晶(Si111およびSi311)の冷却にはInシートを用いた間接水冷方式を採用している。またBL16B2はXASF測定とX線イメージング利用を同じビームラインで行っており、XAFS実験のスループットを確保するた

めビームタイム中にビームライン中の機器、光学素子の交換は行わない方針としている。このためビームの評価は停止期間中に各種機器・光学素子を交換し、交換前後のビームイメージを観察することにより行った。またビームイメージに対する各機器・光学素子の影響評価は JASRI・光学系・輸送チャンネルグループとの議論を元に水冷 Be 窓(図 1(2))、グラファイトフィルタ(図 1(1))、分光結晶(図 1(3))の順で行った。なお輸送部(Transport section)と実験ハッチ(Experimental section)間の Be 窓(図 1(4))に関しては影響があることは判明しているが現時点で系統的なデータが得られていないため今回の報告では割愛する。

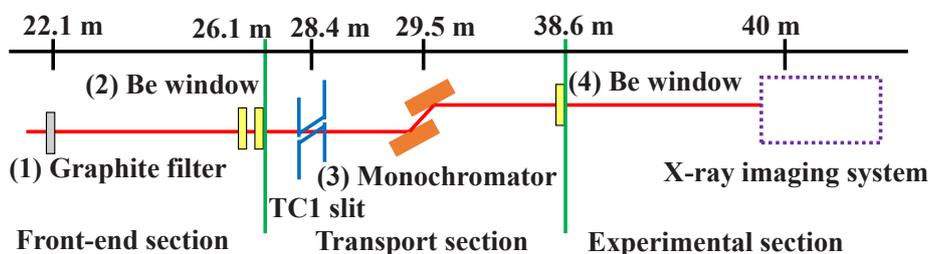


図 1 BL16B2 ビームラインおよびビームイメージ観察測定系の概略図。

図 2 (a)-(c)にビームイメージ観察を行った際の実験ハッチ内の測定系(図 1: X-ray imaging system)の概略を示す。図 2(a)は高分解能 X 線 CT 実験用ビームの評価用測定系、図 2(b), (c)は X 線トポグラフ、大型試料の CT 測定等大面積ビームの評価用測定系である。各測定系の詳細については後の「結果および考察」の章で結果とともに説明する。

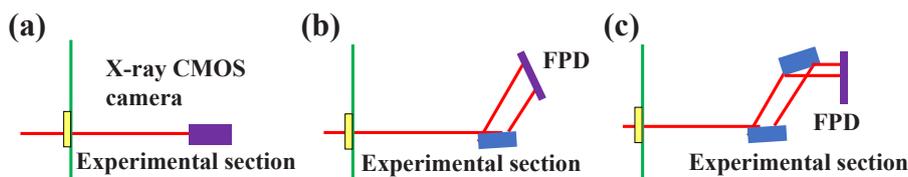


図 2 ビームイメージ観察測定系の概略図。(a) 高分解能 X 線 CMOS カメラを用いた測定系。(b) 非対称反射+ FPD 検出器を用いた測定系。(c) 非対称二結晶光学系+ FPD 検出器を用いた測定系。

### 結果および考察：

最初に非対称二結晶光学系(図 2(c))を用いて基幹部と輸送部間の Be 窓(図 1(2))に対応がビームに及ぼす影響を評価した例を示す。分光器の Si(311)結晶面が表面である分光結晶(Si(311)分光結晶)を用いてエネルギーが 20.5 keV の X 線を実験ハッチに入射し、実験ハッチに設置した二結晶光学系を用いて Be 窓交換前後の入射ビームイメージを観察した(Be 窓は 2009 年 12 月に交換)。二結晶光学系には(110)結晶表面に対して offset 角 8.5°で結晶表面をカットした Si 結晶の Si220 反射と結晶表面が(110)面である Si 結晶の Si220 反射を用いた。なお交換後の Be 窓材には他ビームラインと同様に IF-1(Brush Wellman Inc.)を用いた[4]。図 3(a)-(d)に FPD 検出器(分解能 50  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )により観察したビームイメージおよび Be 窓の目視像を示す。Be 窓交換前(図 3(a))ではビームイメージ中の 1 mm 以下の領域で微細な皺状コントラストが観察されているのに対し、Be 窓交換後(図 3(c))では皺状コントラストはほぼ消失していることが判る。また取り外した Be 窓の表面を観察したところ、基幹部下流側の Be 窓表面に大量のカーボンが付着しており(図 3(b))、新規 Be 窓(図 3(d))では付着カーボンが存在しないことを考慮すると皺状コントラストの起源は Be 窓に付着したカーボンと推定された。

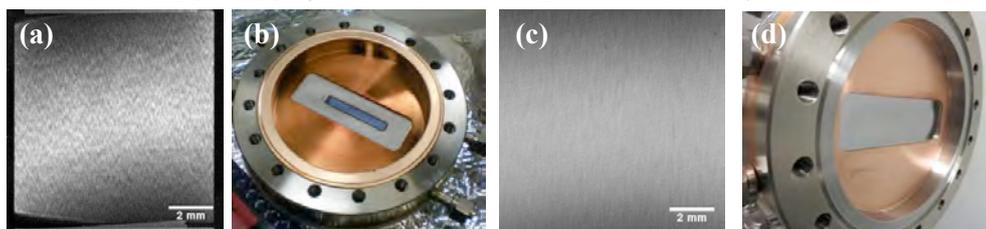


図 3 基幹部-輸送部間 Be 窓がビームイメージに与える影響評価の例。(a) Be 窓交換前のビームイメージおよび(b) Be 窓表面の目視像。(c) Be 窓交換後のビームイメージおよび(d)目視像。

次に高分解能 X 線 CMOS カメラ(浜松ホトニクス ORCA-Flash2.8、蛍光体 P20E、分解能  $3.7 \mu\text{m}/\text{pixel}$ )を用いた測定系(図 2(a))により、基幹部のグラファイトフィルター(光源からの距離 22.1 m、厚さ  $500 \mu\text{m}$ 、図 1 の(1)に対応)がビームイメージに与える影響を評価した結果を示す。分光器の Si(311)分光結晶を用いエネルギーが  $12.5 \text{ keV}$  の X 線を実験ハッチに入射し、X 線 CMOS カメラで直接ビームイメージを観察した。なお観察時には基幹部/輸送部の Be 窓は新規部品に交換済みであり、付着カーボンの影響は無視できる。

図 4 (a)、(b)にグラファイトフィルターの有無に対応するビームイメージを示す。グラファイトフィルターがビームパス上に存在している場合はビームイメージ全体に数十  $\mu\text{m}$  レベルの皺状コントラストが見られるのに対し、グラファイトフィルターがない場合ではこのコントラストは存在せず、図 4(a)の皺状コントラストの起源はグラファイトフィルターと思われる。

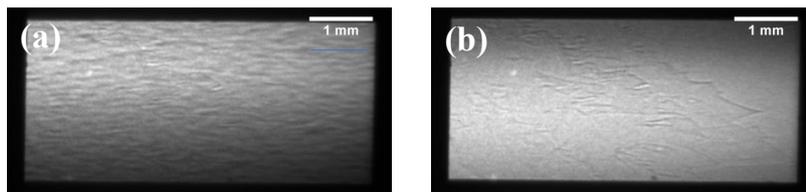


図 4 グラファイトフィルターの影響評価。(a)  $500 \mu\text{m}$  グラファイトフィルター透過ビームイメージ。(b) グラファイトフィルター無のビームイメージ。いずれも 2015 年 4 月に観察。

またグラファイトフィルターが X 線トポグラフ測定に与える影響を評価するため図 2(b)の測定配置で実験ハッチに設置した表面が(111)面である Si 結晶(Si(111)結晶)の非対称 Si331 反射(offset 角  $22^\circ$ 、入射角  $1.5^\circ$ )のトポグラフ像を観察した。このときの X 線のエネルギーは  $12.5 \text{ keV}$ 、分光器には Si(311)分光結晶を用いた。図 5(a)に示すようにグラファイトフィルターが存在する場合は X 線トポグラフ像全面に中に鱗状のコントラストが生じており、グラファイトフィルターの影響により X 線トポグラフ像の転位・欠陥観察が困難であることが判る。一方図 5(b)で示されるようにグラファイトフィルターがない場合は一部に線状パターンは存在するが、ほぼ均一なビームが得られていることが判る。

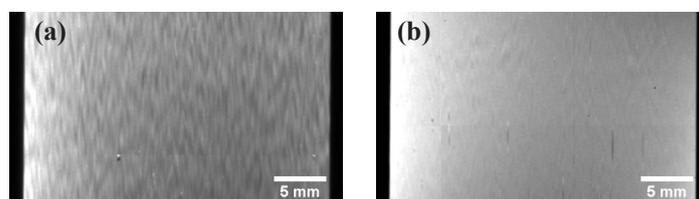


図 5 X 線トポグラフ測定におけるグラファイトフィルターの影響。Si(111)結晶における非対称 Si331 反射のトポグラフ像を示す。(a)  $500 \mu\text{m}$  グラファイトフィルターあり(2015 年 4 月観察)。(b) グラファイトフィルターなし(2016 年 7 月観察)。

最後に高分解能 X 線 CMOS カメラ(測定系(図 2(a))を用い分光結晶に付着したカーボンの影響評価を行った。はじめにオゾンアッシングによりカーボンを除去した Si(311)分光結晶を分光器に組み込み、2018A 期開始時にビームイメージを観察した(図 6(a))。このときの入射 X 線のエネルギーは  $12.5 \text{ keV}$  である。また図 6(b)にオゾンアッシングによるカーボン除去を行った後、分光器に組み込む前に取得した分光結晶の目視像を示す。

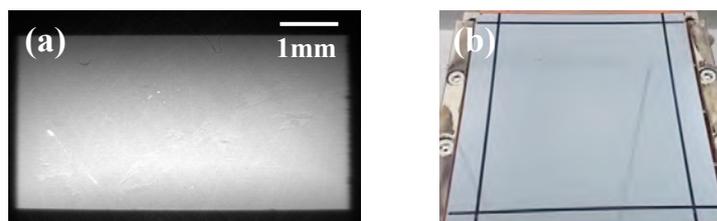


図 6 カーボン除去後の(a)ビームイメージ (2018A 開始時)、および (b)分光結晶の目視像。

図 6(a)で示されるように分光結晶表面にカーボンが存在しない場合、ビームイメージ中には X 線 CMOS カメラのシンチレーター中に存在する研磨・切削傷に対応するパターンこそ見られるが、図 4(b)で観察された線状パターンは見られない。また図 6(b)の目視像でも結晶表面はほぼ鏡面となっており分光結晶表面のカーボンを除去することにより強度が均一なビームが得られていることが判る。なお図 6(b)の結晶表面の線状パターンは撮影の際の artifact であり目視では確認されていない。

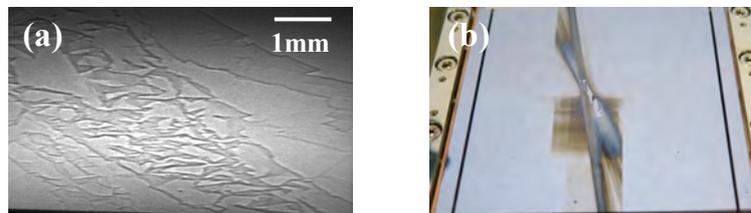


図 7 カーボン付着後の(a)ビームイメージ、および (b)分光結晶表面の目視像(2015B 終了時)。

次に図 7(a)、(b)に 2015B 期に Si(311)分光結晶を半年利用した後、ビームタイム終了前にビームイメージを観察した結果を分光結晶の目視像と併せて示す。なお Si(311)分光結晶には 2015B 開始前にオゾンアッシングによりカーボンを除去したものを用いている。またビームイメージ観察の際の測定条件は図 6 と同様である。図 7(a)で示されるようにビームイメージ中に図 4(b)と同様に多数の線状パターンが存在していることが判る。またビームタイム終了後に分光器より取り出した分光結晶表面(図 7(b))に多量のカーボンが付着しており、分光結晶表面に付着したカーボンが線状パターンの起源である可能性が高い。

なお現時点では結晶表面の付着カーボン量および付着形状とビームイメージの間の定量的な関係は明確ではなく、また分光結晶へのカーボン付着状況を事前に予測することは容易ではない。このため現在 BL16B2 ではビームタイム開始前のカーボン除去、結晶表面の目視確認、ビームタイム開始直後および終了前のビームイメージ観察、目視確認をルーチン化して実施しており、今後も観察データの蓄積を図っていく予定である。

#### まとめおよび今後の課題：

BL16B2 のイメージング実験で問題となっていたマイクロ領域の入射ビーム強度の不均一の原因解明・改善のためにビームラインのグラフィットフィルター、Be 窓および分光結晶に付着したカーボンがビームイメージに与える影響を評価した。この結果上記の機器・素子はいずれもビーム強度不均一に影響するが、その様子は異なっており、ビームイメージ中に生じるコントラストを観察することにより改善が必要な機器・素子を特定できる可能性を明らかにした。また分光結晶に付着したカーボンは他の要因と比較すると短期間で影響が生じることから定期的なビームイメージのモニターおよび結晶のクリーニングの必要性を示唆している。なおオゾンアッシングによる分光結晶のクリーニングは分光器の大気開放を含む多大な作業が必要であること、ビームタイムの途中で実施することが困難であることから、他ビームラインでトライアルが勧められているビームラインへの微量 He の導入などにより分光結晶へのカーボン付着量自体の低減も今後の課題である。

本研究を含むスタディは共著者以外にも多くの SUNBEAM 共同体メンバーの協力により行われました。また本研究に際して貴重なアドバイスを頂いた JASRI 光源基盤部門 後藤様、光学系・輸送チャンネルグループ 大橋様、山崎様、グラフィットフィルターの影響評価に際してご助力頂きました JASRI 挿入光源・フロントエンドグループ 高橋様に感謝します。

#### 参考文献：

- [1] S. Kawado *et al.*, *J. Synchrotron. Rad.*, **9**, 166 (2002).
- [2] S. Ikeda *et al.*, *American Mineralogist*, **89**, 1304 (2004).
- [3] K. Konishi *et al.*, *12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, Birmingham, UK, TU.PED5 (2018).
- [4] S. Takahashi *et al.*, *MEDSI2004 Proceedings* 04-16 (2005).

(Received: March 16, 2020; Accepted: December 23, 2020; Published: January 27, 2021)

川村他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 9(1), 115(2021) より転載





## Part 2 サンビーム成果集

---

～2021 年度上期





2020A5430

BL16B2

## $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶中の結晶欠陥の X 線トポグラフィ観察 X-ray Topography Observation of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals

中村 勇, 今澤 貴史, 清井 明, 川畑 直之, 湯田 洋平

Yu Nakamura, Takashi Imazawa, Akira Kiyoi, Naoyuki Kawabata, Yohei Yuda

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板中に存在する結晶欠陥の種類や構造に関する知見を得るため、放射光 X 線トポグラフィによる測定を実施した。その結果、 $\langle 010 \rangle$ に平行なバーガスベクトルを有する転位もしくは積層欠陥が測定領域全体に高密度に存在していることが分かった。これらの結晶欠陥はさらに、バーガスベクトルの大きさの異なる 2 種に分類されるものと考えられる。これらに加えて、回折ベクトル  $\mathbf{g} = \bar{4}06, \bar{8}24$  のいずれにも垂直でないバーガスベクトルを有する 2 種類の結晶欠陥が存在することが分かった。これらの結晶欠陥は前述のものよりも密度が低く、測定領域内に不均一な密度で存在していた。

キーワード：  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、結晶欠陥、X 線トポグラフィ

### 背景と研究目的：

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は将来の高耐圧パワーデバイス材料として期待されている。しかしながら、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶成長技術は発展途上であり、市販の $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板には多くの結晶欠陥が内在している[1, 2]。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> デバイスを実用化するためには、基板中の結晶欠陥を撲滅もしくは制御する必要があり、そのためには結晶欠陥に関する知見の蓄積が不可欠となる。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶中の結晶欠陥に関する報告が近年増加しているが[3-5]、さらに多くの知見が必要であると考えられる。本研究の目的は、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の X 線トポグラフィ実験を実施し、結晶欠陥の種類や構造を明らかにすることである。

### 実験：

試料には、市販の 2 インチ基板から 7.5 mm × 8.0 mm の大きさに切り出された $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) 小片基板を用いた。基板の厚さはおよそ 680  $\mu\text{m}$  である。ドーパントは Sn であり、ドナー濃度は  $3.2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  である。面内の offset angle は $[010]$ に対しては  $0.0^\circ$  であり、 $[102]$ に対しては  $0.7^\circ$  である。 $(\bar{4}02)$  の X 線ロックンクカーブの半値全幅は 40 arcsec である。基板表面は CMP (Chemical Mechanical Polishing) 処理により平坦に加工されている。X 線トポグラフィで観察された結晶欠陥が存在する位置を特定しやすいように、基板表面に Ag ペーストを目印として塗布した。

明瞭な結晶欠陥像を得るため、SPring-8 の BL16B2 で X 線トポグラフィ実験を実施した。実験は反射配置で実施した。Si(111)二結晶単色器によって単色化した 9.5 keV の X 線を使用した。高次光の影響を避けるために、入射 X 線強度が最大強度の 7 割程度となるようにデチューンを実施した。スリットを使用し、入射 X 線のサイズを幅 15 mm、高さ 1.5 mm とした。使用した回折ベクトル

ルは  $g = \bar{4}06$  (X線入射角 = 10.5°、 $2\theta = 83.1^\circ$ ) および  $g = \bar{8}24$  (X線入射角 = 7.1°、 $2\theta = 89.4^\circ$ ) である。試料からの回折 X 線を BL16B2 に設置された回折計の  $2\theta$  アームに取り付けたフラットパネルディテクタで検出し、X 線入射角および試料面内回転角の微調整を実施した。試料上でブラッグ条件を満たす領域が狭かったため、X 線入射角を 0.005° 程度のステップで刻むことで、試料上でブラッグ条件を満たす位置を変えていき、各入射角において露光(多重露光)することにより、試料全体の撮像を試みた。X 線トポグラフは X 線フィルム(Fuji SOFT X FR)に記録した。X 線フィルムを現像し、これを光学顕微鏡の透過明視野法により観察し、光学顕微鏡に付属のデジタルカメラで撮影することで電子データ化した。

**結果および考察：**

図 1 は  $(\bar{2}01)$  基板の X 線トポグラフである。図 1 (a)、(b) はそれぞれ  $g = \bar{4}06$ 、 $\bar{8}24$  の条件で撮像されたものであり、二つの X 線トポグラフは、各回折ベクトルにおける結晶欠陥のコントラストの現れ方の違いを反映している。前述の多重露光により、試料全体を撮像することができた。図 1 (a)、(b) ともに 8 箇所(4x2)の白色の領域が見られるが、これは Ag ペーストを塗布した領域である。入射 X 線および試料からの回折 X 線が Ag ペーストで減衰されたため、この位置では X 線フィルムがほとんど露光されなかったものと考えられる。また、図 1 (b) 中の黒色矢印で図示した位置に、縦方向のスジが見られるが、これは光学顕微鏡像をつなぎ合わせた際の境界線であり、試料の構造に由来したものではない。図 1 (a)、(b) を比較すると、両者では得られた像が全く異なることが分かる。図 1 (a) では暗点や暗線が不均一に試料面内に存在している。一方、図 1 (b) では画像の水平方向([010])に走るスジが試料全体におよそ均一に見られる。

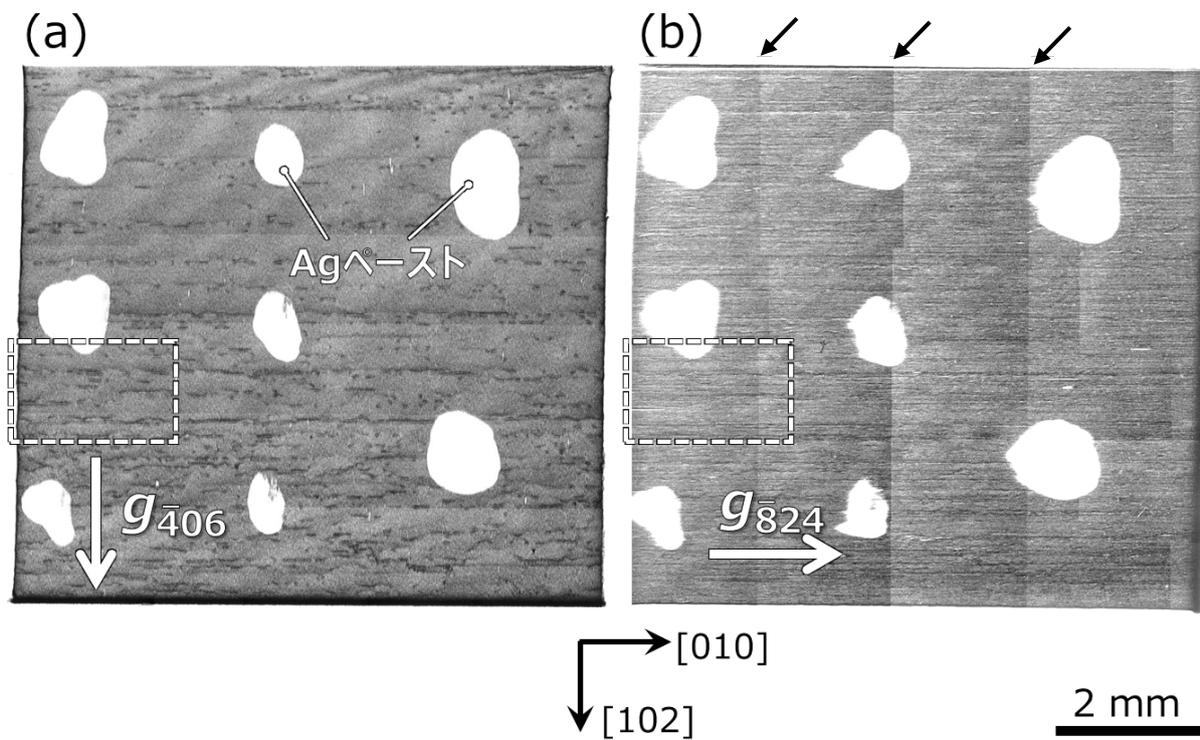


図 1.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\bar{2}01$ ) 基板の X 線トポグラフ  
(a)  $g = \bar{4}06$ 、(b)  $g = \bar{8}24$

図 2(a)、(b)は、それぞれ図 1(a)、(b)の破線で囲った領域を拡大したものである。図 2(b)では、画像全体に[010]に沿った高密度のスジ状の結晶欠陥のコントラストが見られる。これらのうち代表的なものを図中に B と図示した。図 2(a)では [010]に沿ったスジ状コントラスト(欠陥 B)の数が明らかに少ないことが分かる。このことから、図 2(b)に存在するスジ状の結晶欠陥の大半(欠陥 B)が不可視の条件  $g_{406} \cdot b_B = 0$  を満たすものであると考えられる。ここで、 $b$  はバーガースベクトル(積層欠陥の場合は変位ベクトル  $R$ )である。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のすべり系[6]を考慮すると、これらの結晶欠陥のバーガースベクトルは $\langle 010 \rangle$ 系であると考えられる。また、図 2(b)中に B' と図示した欠陥は欠陥 B と同様に  $g = \bar{4}06$  で撮像した図 2(a)では、そのコントラストが消失しているが、 $g = \bar{8}24$  で撮像した図 2(b)では欠陥 B とは異なり、明るく明瞭なコントラスト呈している。そのため、欠陥 B' のバーガースベクトルは $\langle 010 \rangle$ に平行であるが、欠陥 B のバーガースベクトルよりも大きい、もしくは反平行である可能性などが考えられる。

図 2(a)に見られる、[010]に沿った、最大で 500  $\mu\text{m}$  程度の長さの結晶欠陥と考えられるコントラストの大半は図 2(b)でも観察されていることが分かる。これらの代表的なものを図 2(a)、(b)に A と図示した。この欠陥 A は 2 つの回折条件下で異なるコントラストを呈しており、図 2(a)においては明るい線と暗い線のペアとして観察されるが、図 2(b)においては暗い線として観察される。そのため、欠陥 A のバーガースベクトルの方向は  $g = \bar{4}06$ 、 $\bar{8}24$  のどちらに対しても垂直ではないことが分かる。また、図 2(a)、(b)中に A' で示した欠陥は図 2(b)において、欠陥 A と異なり、コントラストが明瞭であることから、欠陥 A とは異なるバーガースベクトルを有するものと推察される。また、図中に a と示した点のようなコントラストも存在するが、これは長さが小さい欠陥 A であると考えている。図 2(a)の全体に縦スジ状のコントラストも見られるが、これらのコントラストは非常に淡いため、結晶欠陥であるかは定かではない。

以上のように、今回測定対象とした(201)基板中には少なくとも 4 種の結晶欠陥が存在していることが分かった。

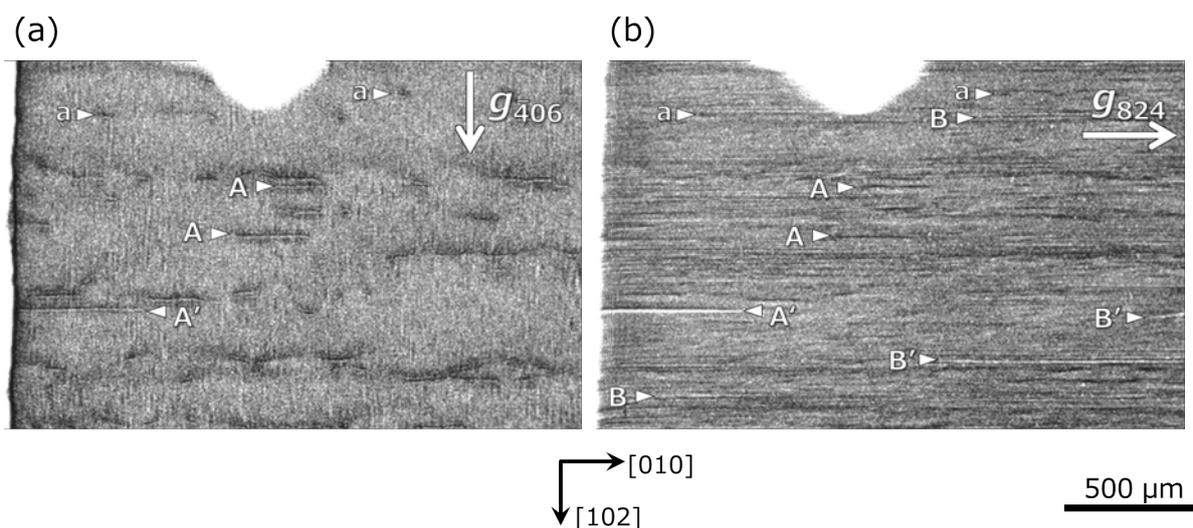


図 2.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (201)基板の X 線トポグラフ(図 1 の破線で囲った領域を拡大したもの)

(a)  $g = \bar{4}06$ 、(b)  $g = \bar{8}24$

**今後の課題：**

今回観察された結晶欠陥の詳細な構造を明らかにするため、エッチピット法による評価や透過型電子顕微鏡による構造解析を実施する。また、これらの結晶欠陥がデバイス動作に与える影響を明らかにするため、デバイス特性との関係の調査を進める。他の面方位の基板に関する結果については別途報告予定である[7]。

**参考文献：**

- [1] A. Kuramata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202A2 (2016).
- [2] H. Aida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 11, 8506 (2008).
- [3] K. Hanada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 030303 (2016).
- [4] K. Nakai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 051103 (2015).
- [5] T. Oshima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 086501 (2017).
- [6] H. Yamaguchi *et al.*, *Superlattice. Microst.*, **99**, 99 (2016).
- [7] 中村ら、投稿中

---

(Received: January 22, 2021; Accepted: June 16, 2021; Published: August 26, 2021)

中村他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(5), 362(2021) より転載

2020A5410, 2020A5110, 2018B3399

BL16XU, BL16B2, BL08B2

## インフォマティクスを活用した放射光データの解析 The application study of machine learning to spectral data obtained using synchrotron x-ray

土井 修一<sup>1</sup>, 安岡 茂和<sup>2</sup>  
Shuichi Doi<sup>1</sup>, Shigekazu Yasuoka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>富士通株式会社, <sup>2</sup>FDK 株式会社  
<sup>1</sup>Fujitsu Laboratories Ltd., <sup>2</sup>FDK Corporation

放射光を利用した分析データへのインフォマティクス技術の導入を検討した。狙いは、材料開発の現場で取得される X 線吸収スペクトルや X 線回折スペクトルなどの一連のデータから、着目すべきデータ領域を客観的かつ速やかに抽出することである。我々は、組合せ最適化問題を高速に解くことが可能なデジタルアニーラを活用して、従来の計算機では計算困難な L0 正則化を適用することによって、材料・デバイス特性や物性値を説明可能なデータ領域を抽出する技術を開発した。開発技術をニッケル水素電池用の正極材料のスペクトルに実際に適用し、有効性を確認することができた。

キーワード：スペクトル, 機械学習, スパースモデリング, L0 正則化, デジタルアニーラ

### 背景と研究目的

材料科学分野において、材料に関する種々の情報をデータベース化し、データマイニングや機械学習などのデータ科学手法を駆使して、新規の材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクス (MI) が推進されている。MI の本質は、研究者の先入観にとらわれず客観的にデータを取り扱うことで、従来手法では得ることが困難であった材料情報をデータから効率的に引き出す。

一方、近年では SPring-8 の高輝度 X 線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫るスペクトルデータを迅速に取得することが可能である。これまで、スペクトルの解析においては、研究者が測定手法に固有のデータ処理・解析手法を用いて、ピークフィッティングやシミュレーションデータを含むデータベースとの照合を実施することで、得たい材料の物理量を導出してきた。しかしながら、解析結果に解析者の主観や思い込みなどのバイアスが含まれる可能性があるだけでなく、大量の分析データを取得できる状況においては解析に要する時

間研究のボトルネックになる場合があった。そこで、我々の研究グループでは、MI の実践例として、観測したスペクトルデータから、データ科学手法を活用して材料開発に有効な情報を客観的かつ速やかに抽出するための技術の開発を進めてきた。

### L0 正則化を活用したスペクトル解析

材料開発の現場で良く実施されるように、試料条件を系統的に変えた複数の試料から得られた一連の分析スペクトルは、全体的に大きな違いが無かったり、逆に異なる部分が多過ぎたりして、一見するとデータのどこを見るべきか分からないことがある。我々は、このような一連のデータを解釈・解析するための技術として、スパースモデリングに着目した。スパースモデリングは、たくさんの特徴量の中から、得たい情報を少数のデータから抽出する技術である。我々はスパースモデリングに適用される代表的な機械学習手法である正則化を活用して、取得した分析データから着目すべきデータ領域を抽出する技術を検討した。

我々が検討した正則化によるスペクトル解析のスキームを Fig. 1 に示す。Fig. 1 において、試料数を  $M$  個、スペクトルを構成する測定点数 (要素数) を  $N$  個とした時、 $M \times N$  次元の特徴量行列  $A$  と、各試料に紐づけられた材料特性や物理量を表す観測行列  $y$  の関係を以下の式(1)で解き回帰係数  $x$  を求める。

$$\min_x \left\{ \frac{1}{2} \|y - Ax\|_2^2 + \lambda \|x\|_p \right\} \quad (1)$$

(1)式において、第2項が正則化項であり、回帰係数  $x$  の値に応じたペナルティとなる。 $\lambda$  は正則化の強さを調整するハイパーパラメータである。 $p$  は正則化を加える  $L_p$  ノルムを表す。スパースモデリングを目的とした正則化では、 $L_1$  ノルム(回帰係数  $x$  の絶対値の和)を用いる  $L_1$  正則化が代表的であるが、本研究では、特徴量選択を厳密に表現できる  $L_0$  ノルム(非ゼロの回帰係数  $x$  成分の数)を用いることとした。しかしながら、 $L_0$  ノルムを用いる  $L_0$  正則化は、対象としている特徴量を使う/使わないの膨大な選択肢を文字通り探索する組合せ最適化問題に分類されるため、従来の計算機では解くことが困難な問題である。我々は、富士通が開発した量子現象に着想を得た計算機アーキテクチャであり、組合せ最適化問題に能力を発揮する「デジタルアニーラ[1]」を活用した。

### 実験

本技術の適用対象として、ニッケル水素電池用の正極材料を選択した。この材料に関して我々は、高温及び過放電環境下での高耐久化に向けて材料開発を進めてきた[2-4]。測定試料として、充放電を繰り返した電池から採取した高次 Co 化合物被膜  $Ni(OH)_2$ [2, 3]を用いた。本研究では、まず BL16B2 及び BL08B2 において X 線吸収端微細構造 (XAFS) 測定を転換電子収量法で実施し[2, 4]、各種条件試料の Co K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを得た。準備したデータセットは、全 19 試料、及び測定点数 100 個の規格化 XAFS スペクトルで構成される特徴量行列  $A$  と、各種正極試料を用いた電池の電池容量 (劣化前の電池容量を 1 とした値) を表す観測行列  $y$  である。

### 適用結果

データセットに本技術を適用し、回帰係数  $x$  を求めた結果を Fig. 2 に示す。(1)式にあるように、回帰係数  $x$  を決定するためには、適切な  $\lambda$  を決定する必要がある。本解析では、機械学習の要領に従って、データセットを訓練データと検証データに分割し、1 個抜き交差検証を交えながら、訓練データを使って作成したモデル (回帰係数  $x$ ) の検証データに対

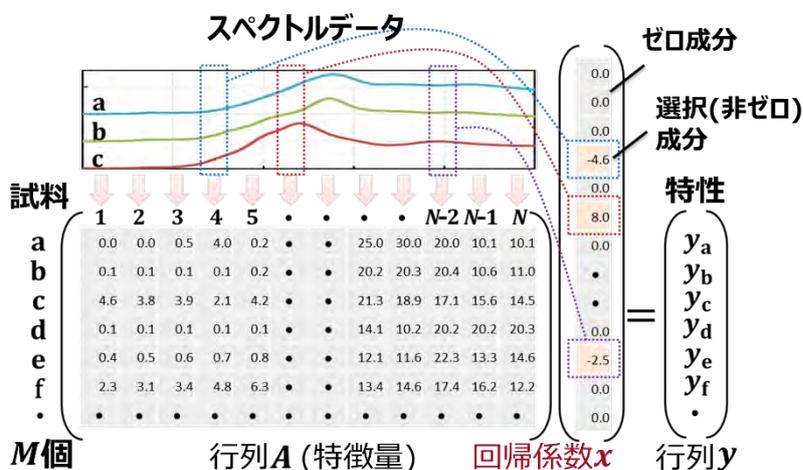


Fig. 1. Schematic image of spectral analysis using  $L_0$  regularization with Eq. (1) ( $p=0$ ).

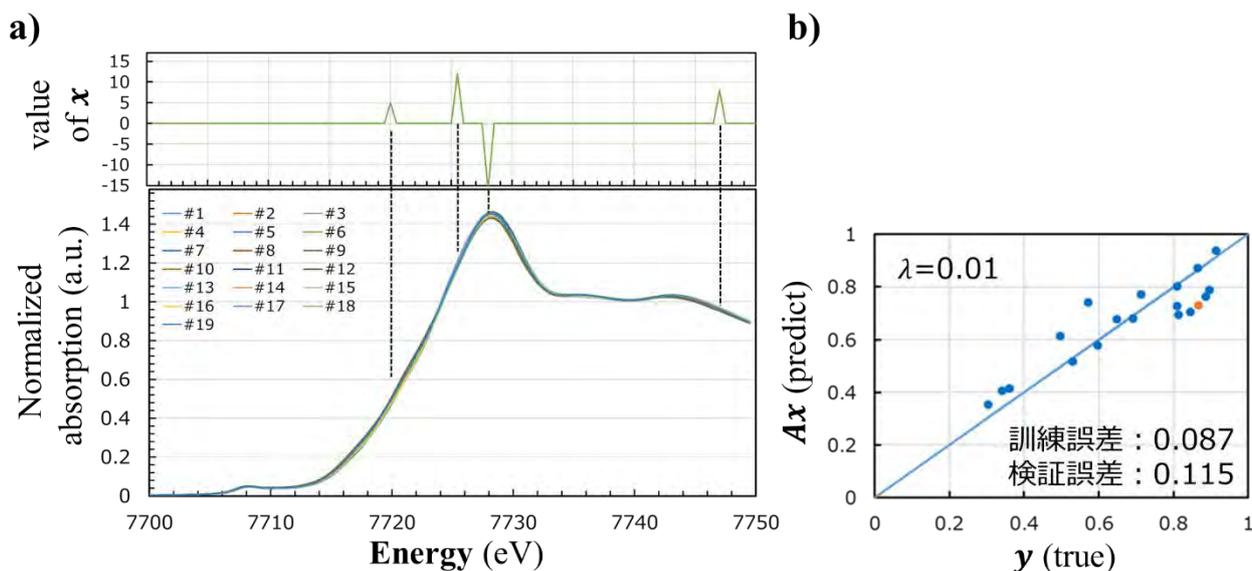


Fig. 2. Result of L0 regularization.

- a) (upper) Plot of coefficients obtained L0 regularization. (lower) XAFS spectra at Co *K*-edge obtained from high conductive Co compound-coated Ni(OH)<sub>2</sub> samples.  
 b) Plot of predicted battery capacity by L0 regularization vs. true (measured) value.

する予測精度が最も良くなるように $\lambda$ を決定した。解析の結果、 $\lambda$ の最適値 0.01 が得られ、RMSE (二乗平均平方根誤差) で評価した訓練誤差 0.087 及び検証誤差 0.115 となった (Fig. 2 b)。Fig. 2 a) 上図に示すように、得られたモデルでは試料間に大きな違いがないスペクトルからわずか 4 成分が抽出されており、L0 正則化により電池容量に密接なスペクトル上の要素をデータそのものから客観的に絞り込むことができた。抽出した成分は、吸収端の立ち上がり、主ピーク近傍、及び第 3 ピーク近傍であり、Co 原子の価数や特有の結合状態の存在を示唆しているものと考えられる。

#### まとめと今後

本研究において、特徴量選択を厳密に表現できる L0 正則化を活用することにより、材料特性に直結するデータ領域を、放射光分析で得られたスペクトルから素早くかつ客観的に抽出する技術を開発した。抽出した成分を専門家が解釈することにより、特異な化学

結合状態や不純物、結晶成分を検知することが可能である。開発技術をニッケル水素電池用の正極材料の XAFS スペクトルに適用し、有効性を確認することができた。現在、BL16XU で取得した X 線回折スペクトルにも適用して本手法の有効性を確かめている状況である。今後は、従来手法に対する優位性についても検証する予定である。

#### 参考文献

- [1] <https://www.fujitsu.com/jp/digitalannealer/>
- [2] 土井修一, 井本雄三, 伊藤武, 矢野尊之, 安岡茂和, 武野和太, 柳川浩章 : サンビーム年報 **5**, 41 (2016).
- [3] 土井修一, 井本雄三, 伊藤武, 矢野尊之, 安岡茂和, 武野和太, 柳川浩章 : サンビーム年報 **6**, 124 (2017).
- [4] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions **66** (8), 19 (2015).

2018A5400, 2018B5400, 2019A5400, 2019B5400  
2020A5400

BL16B2

高精度なX線セクション・トポグラフィを用いた  
パワーデバイスの3次元結晶性観察  
**Three-dimensional crystallinity observation of SiC MOSFET  
using fine X-ray section topography**

米山 明男<sup>1</sup>, 小西 くみこ<sup>1</sup>, 島 明生<sup>1</sup>  
Akio Yoneyama<sup>1</sup>, Kumiko Konishi<sup>1</sup>, Akio Shima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (株) 日立製作所 研究開発グループ  
<sup>1</sup>Research and Development Group, Hitachi Ltd.

#### 概要

高空間分解能のX線セクション・トポグラフィ法を用いて、SiC MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) デバイス内に存在する結晶欠陥や転位のミクロンオーダーでの3次元可視化を試みた。本トポグラフィ法において、深さ方向の空間分解能は入射X線の縦方向のビームサイズと、X線画像検出器の空間分解能に主に依存する。このため、従来に比べて1桁以上開口幅の狭いX線スリット (5ミクロン) を用いて縦方向のビームサイズを制限すると同時に、高空間分解能のX線画像検出器 (Rigaku 製 XSight) を用いてX線トポグラフィ像を撮像した。エネルギー16.5 keVの単色放射光を用いて、SiC (0-2212) 面を対象としたテスト計測の結果、エピタキシャル層内の積層欠陥、基板深部から表面に貫通している貫通らせん転位、及び基板とエピタキシャル層の境界などを15ミクロン程度の深さ分解能で可視化することに成功した。

キーワード : X線トポグラフィ, セクション・トポグラフィ法, SiC, 積層欠陥

#### 背景と研究目的

炭化ケイ素 (以下 SiC) はシリコンと比較して、絶縁破壊電界強度が約1桁、バンドギャップが約3倍大きく、高耐圧・低損失のパワーデバイス材料として注目されている。SiCを用いたパワーモジュールとしては、小型化・低コスト化に向けて内蔵のPNダイオードを還流ダイオードとして使用する SiC MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) が期待されている。しかし、内蔵PNダイオードの動作中に、SiC結晶内の基底面転位が積層欠陥へ拡張し、電気的特性の劣化を引き起こすため、これを抑制した信頼性の確保が課題となっている[1-2]。

積層欠陥の計測方法として、X線回折を利用したX線トポグラフィ法や、光ルミネセンス (Photoluminescence) を利用したPL法が

活用されているが、いずれも表面からの2次元な観察が一般的であるため、積層欠陥がデバイス中のどの深さで発生しているか検出できないという原理的な制限がある。

本研究では同欠陥の発生位置を3次元的にミクロンオーダーの空間で計測することを目的として、極小開口幅のX線スリットと、高空間分解能かつ高感度なX線画像検出器を組み合わせた高空間分解能のX線セクション・トポグラフィ法による観察を試みた。以下、本セクション・トポグラフィ法の原理とスライスや断面像の再構成(計算)方法、BL16B2における計測系の概要と計測条件、及び本法によって取得したSiC MOSFETのスライス、断面、及び3次元のトポグラフィ像について報告する。

### X線セクション・トポグラフィー法

X線セクション・トポグラフィー法は、X線スリットなどによりシート状に形成したX線（単色放射光）をサンプル上で上下方向に走査し、各位置で取得したトポグラフィー像群から、計測後に計算によりスライス像、断面像、及び3次元像を再構成する方法である（Fig. 1）。サンプルの各位置でトポグラフィー像を連続的に取得する必要があるため、X線画像検出器が一般に利用されている。また、通常は入射X線ではなく、サンプルと画像検出器のセットを上下してトポグラフィー像を取得している。

本法の深さ分解能は、X線の縦方向のビームサイズとX線画像検出器に主に依存し、従来はサブmm程度であった。このため、インゴットなど厚さが10 mmを超えるバルク結晶内部の欠陥や転位の可視化に主に利用されている[3]。本研究では、スリットの開口を狭くし、高空間分解能のX線画像検出器を採用することで、高空間分解能化を図った（Fig. 1）。

スライス像や断面像は取得したトポグラフィー像群を数値的に積み重ねるだけで原理的には再構成できる。しかし、トポグラフィー像は一般に取得した画像と非平行になっている。そこで、本研究では、画像処理ソフトウェア（Image J）を利用して、

- ① トポグラフィー像が画像ボックスと平行になるように回転
- ② トポグラフィー像を積み上げてスタックを仮想的に作製

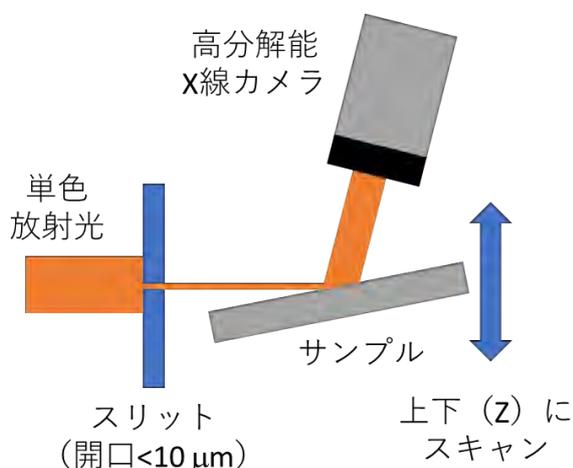


Fig. 1. Principle of X-ray section topography method.

- ③ 全体を上 (Y) 方向から切り出して積み上げ (ReSlice)
  - ④ 結晶表面が画像ボックスと平行になるように回転補正
  - ⑤ 右 (X) 方向からReslice
  - ⑥ 結晶表面が画像ボックスと平行になるように回転補正
  - ⑦ 右 (X) 方向からReslice
- の順で処理することにより、試料像と画像ボックスを平行にして、各スライス像 (X-Y面) 及び断面像 (X-Z面) を再構成した (Fig. 2)。

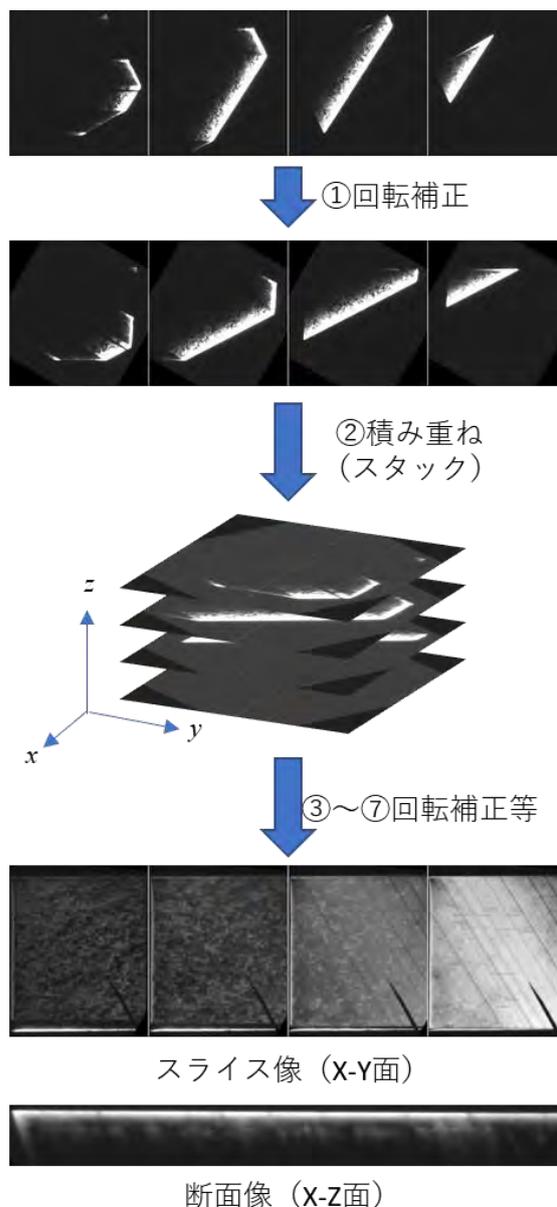


Fig. 2. Slice and cross-sectional images are reconstructed to parallel the image box using image processing software (e.g., Image J).

## 計測装置と計測条件

BL16B2のXAFS用定盤上に、Fig. 1と同じ構成のX線セクション・トポグラフィーの撮像システムを構築した。本システムでは、ミクロンオーダーの空間分解能を実現するために、公称開口幅が5ミクロンのX線スリットと、高空間分解能のX線画像検出器（Rigaku製XSight）を使用した。XSightはレンズカップリング型の画像検出器で、倍率5倍の対物レンズを用いた場合、画素サイズは1.3ミクロン、観察視野は2.6mm角である（画素数は2048×2048）。本画像検出器は、 $\theta-2\theta$ ゴニオの $2\theta$ アームに取り付け、同ゴニオの試料ステージに取り付けられたサンプルと一緒に入射X線に対して上下して計測を行った。なお、X線の角度広がりによる影響（像のボケ）を抑えるために、スリット、試料、及び画像検出器は可能な限り近づけた。（スリット～サンプル：20mm、サンプル～画像検出器：30mm）

単色放射光のエネルギーは16.5 keVとし、回折は積層欠陥が帯状にはっきりと現れるSiC(0-2 2 14)面を対象とした[4]。本条件における入射角は8度、反射角は65度である。

## 計測結果

Fig. 3にSiC MOSFETを対象として、X線カメラを用いた従来のトポグラフィー法（エネルギー10 keV）で取得したトポグラフィー像（(a)、以下トポ像）と、本法で取得したセクション・トポグラフィー像群（以下セクショントポ像）を単純加算した像（b）を示す。なお、各セクショントポ像の露光時間は30秒、上下移動のステップ幅は0.5ミクロンである。この結果から、従来トポ像では、X線のエネルギーが低く侵入深さが浅いために（計算上

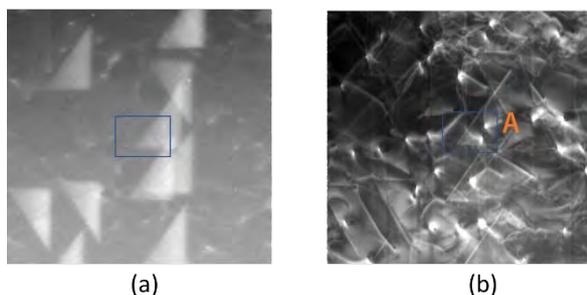


Fig. 3. (a) Conventional topography, and (b) added image of section topography images.

は30ミクロン)、基板の欠陥や転位は見えずにエピタキシャル層内の積層欠陥だけが明瞭に可視化されていることが判る。一方、加算セクショントポ像ではエネルギーが16.5 keVと高く侵入深さも深いために（計算上は77ミクロン）、より深い位置にある基板中の欠陥も多数可視化できている。

Fig. 4は上述の画像処理により再構成したFig. 3の領域Aにおける2ミクロン毎のスライス像（-40ミクロン～表面）である。この結果から、基板とエピタキシャル層の境界近傍（～30ミクロン）で、基板中の欠陥が積層欠陥に接続していること、基板中には多数の欠陥が存在していることなどが判る。また、右上の欠陥は基板からデバイス表面まで貫通しており、サイズも大きいことから貫通らせん転位と考えられる。

Fig. 5はFig. 3の領域Aの展開像（左）と3次元ボリュームレンダリング像（右）である。基板とエピタキシャル層の境界近傍で基板中の欠陥が積層欠陥に接続されていることや、右上の貫通らせん転位が基板の底（検出できる最深部）から表面までつながっていることが明瞭にわかる。

## 考察

Fig. 5の左下の断面像において、本来であれば線状になる積層欠陥が幅（30画素～15ミクロン）を持った帯になってしまっている（オレンジ点線の楕円）。この主な原因として、X線の角度広がりによるボケと、縦方向のビーム幅が想定より広いことが考えられる。角度広がり $\Delta\theta$ は、格子面間隔 $d$ と単色放射光の波長 $\lambda$ を用いて、

$$\Delta\theta \sim d/\lambda$$

で与えられるが、本計測条件では1ミクロンになり、その影響はほとんどない。そこで、後者の原因を確認するため、スリットの開口幅を光学顕微鏡で計測したところ、5ミクロンではなく14ミクロンもあった。このために、断面像内における空間分解能が15ミクロンに劣化して像がボケており、更にFig. 4では基板の欠陥が「徐々に」積層欠陥に変換するように見えてしまっている。

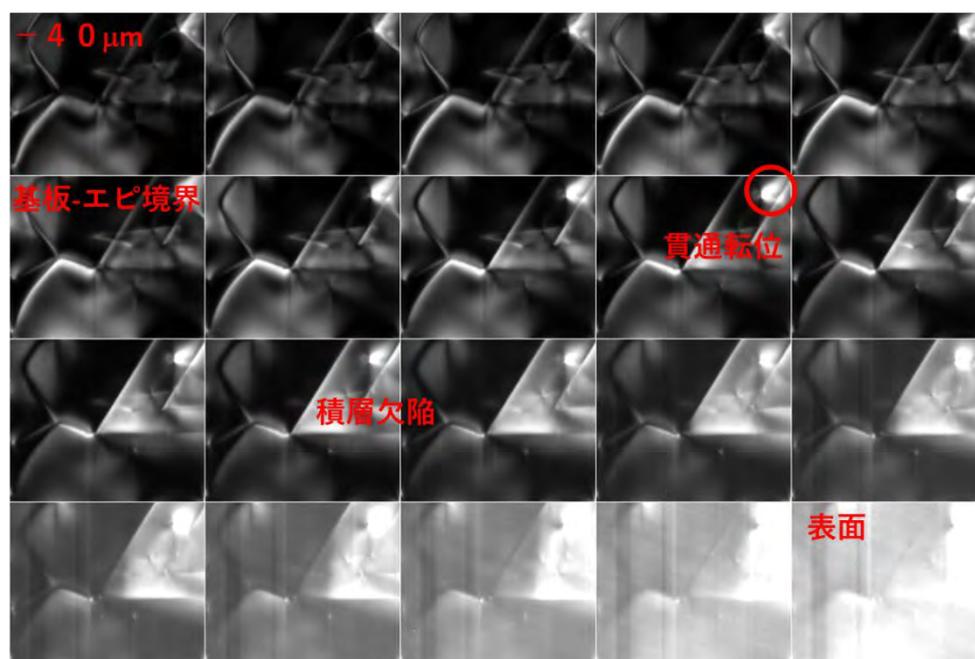


Fig. 4. Slice images every 2 microns from -40 microns depth to the surface.

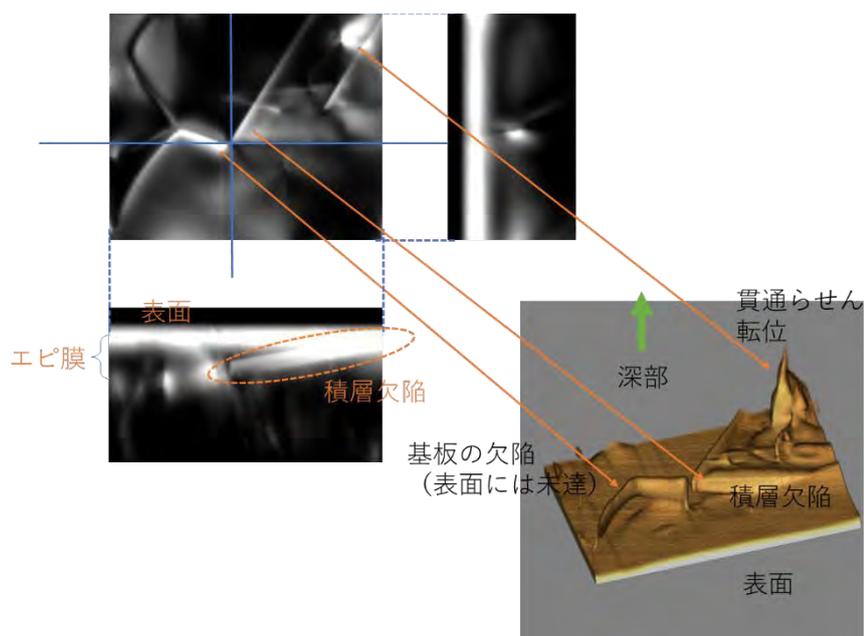


Fig. 5. Expanded image (left) and 3D volume rendering image (right).

#### まとめ

開口幅の狭いX線スリットと高空間分解能のX線画像検出器を組み合わせた高分解能のX線セクション・トポグラフィー法を用いて、SiC MOSFET内の結晶欠陥や転位の高分解能な3次元可視化を試みた。この結果、エピタキシャル層内の積層欠陥などを約15ミクロンの深さ分解能で可視化することに成功した。今後は、実測開口幅が5ミクロン以下のスリットを用いた同測定により、より高分解能の計測を実施する予定である。

#### 参考文献

- [1] M. Skowronski and S. Ha: J. Appl. Phys. 99, 01101 (2006).
- [2] T. Kimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 54, 040103 (2015).
- [3] 梶原堅太郎他:日本結晶学会誌 54, 12-17(2012).
- [4] K. Konishi, et al.: J. Appl. Phys. 130, 145703 (2021).

## HAXPES によるセラミック担体 Pt 触媒の界面相互作用解析 Structure and Electronic State Analyses of Interfaces in Pt-based Catalysts Supported on Ceramic Nanoparticles by HAXPES

松本 匡史<sup>1</sup>、苑 秋一<sup>1</sup>、稲葉 雅之<sup>1</sup>、今井 英人<sup>1</sup>、犬飼 潤治<sup>2</sup>、柿沼 克良<sup>2</sup>  
Masashi Matsumoto<sup>1</sup>, Qiuyi Yuan<sup>1</sup>, Masayuki Inaba<sup>1</sup>, Hideto Imai<sup>1</sup>,  
Junji Inukai<sup>2</sup>, Katsuyoshi Kakinuma<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社日産アーク, <sup>2</sup>山梨大学

<sup>1</sup>NISSAN ARC, LTD., <sup>2</sup>University of Yamanashi

燃料電池自動車に用いられる固体高分子形燃料電池の一層の高効率化、および、高耐久化を目指し、高温運転にも対応した電極触媒として、耐久性に優れた SnO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> などのセラミックナノ粒子を担体に用いた Pt 触媒の開発が注目を集めている。一般的に、半導体的なセラミック担体と Pt 触媒粒子の界面ではショットキー障壁が形成される。そのため、電子抵抗が増大し、セル性能の低下が懸念されるが、山梨大学で開発したセラミック担体 Pt 触媒は従来のカーボン担体 Pt 触媒と同等のセル抵抗や発電性能が得られている。本研究では、硬 X 線光電子分光法を用いてセラミック担体 Pt 触媒のセラミック担体と Pt 触媒粒子の界面の電子状態を観測し、界面に発現する触媒—担体相互作用とその効果について検証した。

キーワード：硬 X 線光電子分光, 金属/半導体界面, 界面電子構造

### 背景と研究目的

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搭載される見込みである。燃料電池の高温作動において、既存の担体にカーボンを用いた Pt ナノ粒子触媒の劣化はカーボンの腐食が加速され、耐久性に課題がある。SnO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> などのセラミックナノ粒子は高温化の酸性雰囲気下でも耐久性に優れており、これらを担体として用いた Pt 触媒の開発が進めている[1-4]。一方で、電子伝導体のカーボン担体から半導体的なセラミック担体に変更することでセラミック担体と Pt 触媒粒子の界面ではショットキー障壁が形成されるため、電子抵抗が増大し、セル性能の低下が懸念される。そのため、最適な界面構造の設計が重要である。近年、山梨大学では SnO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> などのセラミック担体 Pt 触媒を開発しており、開発されたセラミック担体 Pt 触媒は従来のカーボン担体 Pt 触媒と同等のセル抵抗や

発電性能及び従来のカーボン担体 Pt 触媒より高耐久性が得られている[5-9]。

本研究では、硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy: HAXPES) を用いた界面の構造や電子状態を観測する計測法を開発、実際の開発触媒に適用し性能向上を図る指針を得ることを目的として、高性能な山梨大学が開発したセラミック担体 Pt 触媒に採用し、セラミック担体と Pt 触媒粒子の界面の電子状態を観測、界面に発現する触媒—担体相互作用を解析し、高性能を発現する要因について検証した。

### 実験

試料はセラミック担体に Nb ドープ SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を用い、Pt 担持量を担持率 8、16、24、35wt% に調整した Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体 Pt 触媒を用いた。前処理として室温下で水素フローにより還元処理を施し、吸着酸素を除去した。前処理した触媒は大気非暴露搬送機構を用い

て、そのまま大気に曝さずに、HAXPES装置に導入した。HAXPESはSPring-8 産業専用ビームライン (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. 1(a) に、Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体 Pt 触媒の Pt 成分の電子状態を表す Pt3d<sub>5/2</sub> スペクトルを示す。担持率 8wt% のピークトップは金属 Pt

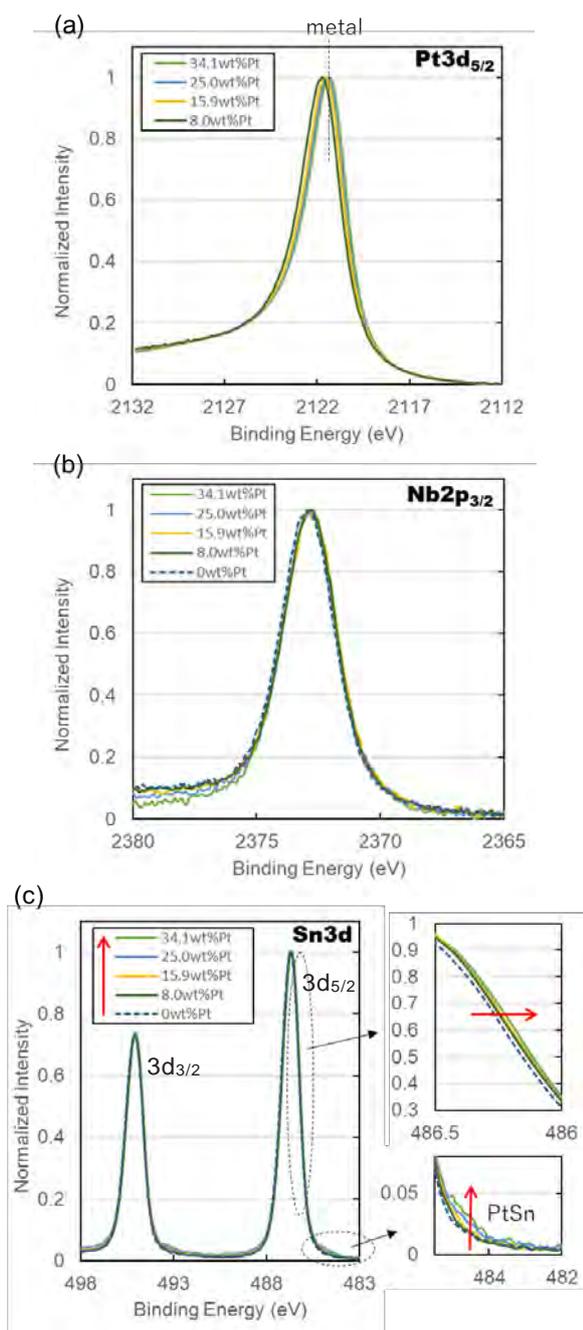


Fig. 1. The HAXPES (a) Pt3d<sub>5/2</sub>, (b) Nb2p<sub>3/2</sub>, and (c) Sn3d spectrum of the 0, 8.0, 15.9, 25.0, and 34.1 wt% Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> catalysts.

よりも高い結合エネルギーに位置し、Pt 担持量が多いほど低エネルギー側にシフトし金属 Pt に近づく事が確認された。この事から、Pt 粒子から Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体へ電子供与が起っており、Pt 担持量が増えると Pt の受ける電子供与の影響が緩和すると考えられる。Nb2p<sub>3/2</sub> スペクトル (Fig. 1(b)) より、Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体の Nb は Pt 担持量にかかわらずドーパントとして安定に 5 価で存在していると考えられる。Sn3d<sub>5/2</sub> 及 Sn3d<sub>3/2</sub> において 487 eV 付近の SnO<sub>2</sub> ピークは Pt 担持量が増加すると低エネルギー側にシフトしていた (Fig. 1(c))。この事から Pt 担持量の増加により、SnO<sub>2</sub> 担体への電子供与も増加していると考えられる。また Pt 担持により 485.5 eV 付近の PtSn 合金に起因するショルダーの強度は Pt 担持量の増加に伴い増えており、PtSn 合金が Pt 担持で生成し、Pt 担持量の増加で生成量も増えると考えられる。このように Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体 Pt 触媒において電子移動を伴う触媒-担体相互作用の存在を直接的に示す結果が得られた。電子伝導度は Pt 担持量を 8wt% から 35wt% に増やすと 2 桁増大 (10<sup>-2</sup> Scm<sup>-2</sup> → 10<sup>0</sup> Scm<sup>-2</sup>) することが確認されており、Pt から Nb ドープ SnO<sub>2</sub> 担体への電子供与や PtSn の形成により、ショットキー障壁で形成される担体の電子空乏層の緩和などが生じ、界面の電子授受が容易になり、電気伝導度が大幅に向上すると考えられる [10]。

### まとめ

高性能 SnO<sub>2</sub> 担体 Pt 触媒の SnO<sub>2</sub> 担体と Pt 触媒粒子の界面の電子状態について HAXPES を用いて観測し、界面に発現する触媒-担体相互作用を解析した。SnO<sub>2</sub> 担体と Pt 触媒粒子の界面において、Pt 粒子から SnO<sub>2</sub> 担体へ電子供与が起っていることや PtSn 合金が形成しており、Pt の担持量によって、それらの量は増加することが確認された。これらの界面相互作用が界面の電子授受が容易にし、Pt 担持量を増やすことで電気伝導度が大幅に向上させると考えられる。

### 今後の課題

今回測定した HAXPES に加え、ラボ XPS

などの励起 X 線エネルギーが小さく、検出深さが表面近傍の電子状態を比較、解析することにより界面の深さ方向の電子状態を抽出したり、透過型電子顕微鏡により界面構造を直接観測したりする手法を組み合わせ、界面の構造や電子状態を詳細に観測する計測法を確立させる計画である。新たに開発されたセラミック担体 Pt 系触媒にも、同様な解析を行うことで、より高性能なセラミック担体 Pt 系触媒の設計・開発指針が得られると期待される。

## 謝辞

本研究は、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/I 共通課題解決型基盤技術開発/小項目：高効率・高出力・高耐久 PEFC を実現する革新的材料の研究開発事業」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] G. Ozouf, G. Cognard, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guetaz, M. Heitzmann, P. A. Jacques, C. Beauger: *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3036 (2018)
- [2] E. Fabbri, A. Pătru, A. Rabis, R. Kötz, T. J. Schmidt: *Chimia* **68**, 217 (2014)
- [3] E. Fabbri, A. Rabis, R. Kötz, T. J. Schmidt: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13672 (2014)
- [4] M. Yin, J. Xu, Q. Li, J. O. Jensen, Y. Huang, L. N. Cleemann, N. J. Bjerrum, W. Xing: *Appl. Catal., B* **144**, 112 (2014)
- [5] K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **56**, 2881 (2011)
- [6] K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **110**, 316 (2013)
- [7] Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe: *RSC Adv.* **4**, 32180 (2014)
- [8] Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe: *Electrochem. Commun.* **51**, 37 (2015)
- [9] S. Guoyu, T. Tano, Donald A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma: *ACS Catal.* **11**, 5222 (2021)
- [10] C. Körber, S. P. Harvey, T. O. Mason, A. Klein: *Surf. Sci.* **602**, 3246 (2008).

2020A5080

BL16XU

## 硬 X 線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価 Band Profile Analysis of Nitride Semiconductors Using HAXPES

小林 裕, 宮野 宗彦, 榎 篤史  
Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社  
NICHIA Corporation

本研究では、硬 X 線光電子分光の検出深さを利用して、種々の電極を積層した電極/p 型 AlGa<sub>N</sub> 構造の試料の電極下からの光電子を取得した。得られた光電子スペクトルより、電極界面近傍での p 型 AlGa<sub>N</sub> のバンド構造の推定と障壁高さの算出を試みた。

キーワード： 半導体、硬 X 線光電子分光、バンドプロファイル

### 背景と研究目的：

深紫外光源は高密度光記録用光源への利用、水・空気の殺菌、環境汚染物質の分解など幅広い分野で応用が考えられ、今や重要な社会基盤の一つである。その中で AlGa<sub>N</sub> は直接遷移型半導体であり、水銀や鉛のような有害元素を含まず、AlN (Band Gap Energy:  $E_g = 6.2$  eV) と GaN ( $E_g = 3.4$  eV) の固溶比を変化させることで深紫外領域の広い範囲で発光波長を調節可能という特徴から、深紫外発光 LED 材料の有力な候補として期待されている。そのため、AlGa<sub>N</sub> を用いたデバイスについて、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。

デバイスの発光効率の向上に寄与するパラメータの一つに、駆動電圧が挙げられる。特にワイドギャップ半導体である AlGa<sub>N</sub> と電極界面においては、高いコンタクト抵抗が生じやすいため、低抵抗のオーミックコンタクトを実現することで、駆動電圧を抑え、高効率化が達成できる。オーミックコンタクトの実現のためには、種々の電極材料や表面処理が検討されているが、未だオーミック電極形成のメカニズムは十分には理解されていない。メカニズム解明と、性能向上を図る製品設計のためには、コンタクト抵抗の起源となる、界面のバンドプロファイルに関する知見が必要不可欠であり、その評価は急務の課題と考えられる。本研究の目的は、バンドプロファイルの詳細な解析により、オーミックコンタクトにつながるプロセス条件の評価と最適条件の決定を促進しようとするものである。

バンドプロファイルの評価には、X 線光電子分光 (XPS) が有効な手段であるが、XPS は検出深度が数 nm の表面敏感な測定であり、電極下に埋もれた界面の情報を得るのは困難である。これに対し、放射光を用いた硬 X 線光電子分光 (HAXPES) では、光電子の平均自由行程が大きいため、検出深度が数 10 nm と深く、電極下の情報を得ることができる[1]。この特徴を活かして、電極/半導体界面のバンドプロファイル評価に HAXPES が活用されている[2-4]。

以上より本研究では、SPring-8 の放射光 X 線の特徴を生かした HAXPES により、種々の電極/AlGa<sub>N</sub> 構造の試料について測定を行った。取得した光電子スペクトルより、電極界面付近のバンドプロファイルの評価を行い、電極ごとの界面での障壁高さを算出した。

### 実験：

SPring-8 の BL16XU に設置された HAXPES 装置を用いて測定を行った。光電子検出器には VG Scienta 製 R-4000 を用いた。励起光には約 8 keV の X 線を用い、試料ホルダの金メッキから取得した Au 4f<sub>7/2</sub> ピークでエネルギーを校正した。測定時、Pass Energy は 200 eV、光電子取り出し角 (TOA) は 85 度、アナライザーのスリットは Curved 0.5 mm にそれぞれ設定した。

試料には、Mg ドープ ( $Mg: 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) p 型 Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N (AlGa<sub>N</sub>)、およびそれぞれ別の AlGa<sub>N</sub> 上に Ni, Pt を 5 nm、常温かつ真空下で Ar ガスを用いたスパッタ法により成膜した試料を、成膜後の熱処理を行わず用いた。なお、今回使用した AlGa<sub>N</sub> はホール測定が出来ておらず、キャリア濃度の算出は出来ていない。それぞれの試料は 10 mm 角程度の大きさに切り出し、試料ホルダにカーボンテープを用いて固定した状態で測定を行った。

測定で得たそれぞれの光電子スペクトルについて、AlGa<sub>N</sub> については同時に取得した C 1s ピー

クが 284.6 eV、電極/AlGaN では電極のフェルミ準位が 0 eV となるよう、それぞれエネルギーを補正した。補正後、iterative-Shirley 法[5]によりバックグラウンドを差し引いた後、最小強度を 0、最大強度を 1 となるよう縦軸を規格化して解析に用いた。

**結果および考察：**

図 1 に示す AlGaN の測定で得られた N 1s ピークは高結合エネルギー側に裾を引く非対称形状である。これは表面欠陥の影響によりピンギが生じ、表面付近で価電子帯が高結合エネルギー側へ向けて曲がっている影響と考えられる。以降では、実測のピーク形状を反映した試料深さに対する内殻準位の結合エネルギー変位を算出し、そこからバンド曲がり量 $V_{bi}$ と AlGaN のアクセプタ濃度 $N_A$ を見積もった。

なお、AlGaN は HAXPES 測定を行うまで大気暴露状態で保管していたため、試料表面に Al と Ga の酸化物の存在が考えられる[6]。Al や Ga のピーク形状は酸化物の影響を受けると考えられるため、モデル最適化の計算はピーク形状が表面酸化の影響を受けにくい N 1s ピークを用いて行った。また酸化層の存在により、酸化層なしと比較して $V_{bi}$ はより大きな値となると予想される[7]。今回の実験では酸化層除去処理を実施できていないため確認は出来ていないが、酸化層を除去することで電極作製時により低抵抗なコンタクトが形成できると考えられる。

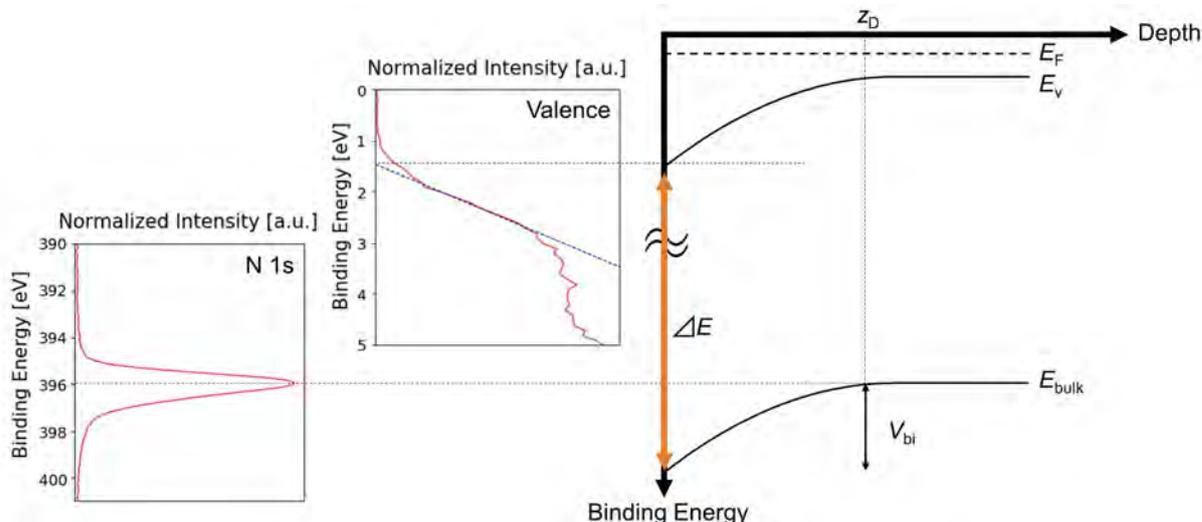


図 1 AlGaN から取得した N 1s および価電子帯の光電子スペクトルとバンドの関係図  
 図中  $E_F$  は AlGaN のフェルミ準位位置、 $E_V$  は価電子帯上端位置を表す

深さに対する結合エネルギー分布の算出は以下の手順で行った。

初めに、試料深さ $z$ に対する N 1s の結合エネルギーの関係式 $E(z)$ を、 $N_A$ が試料内で均一と仮定し、空乏層領域の変位をポアソン方程式より $z$ の二次式で表すことで、式(1)で立式した。なお、式(1)の $q$ は電気素量、 $\epsilon_0$ は真空誘電率、 $\epsilon_r$ は AlGaN の比誘電率で 9.25[8]、 $z_D$ は空乏層厚、 $E_{bulk}$ は $z_D$ より深部の内殻準位のフラットな領域の結合エネルギーを示す。

$$E(z) = \begin{cases} \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r}(z - z_D)^2 + E_{bulk} & (z \leq z_D) \\ E_{bulk} & (z > z_D) \end{cases} \quad (1)$$

次に式(1)から異なる深さから発生した光電子強度の等しいピークの重畳を計算値のピークとして算出した。ここで、式(2)で示す $z$ に対する光電子検出強度の減衰式の積分面積を任意の数 $N$ で等分する位置 $z_i$ は、そこから検出される光電子強度が等しくなると考えられる。なお、式(2)の $I/I_0$ は試料表面に対する光電子強度の減衰割合、 $\theta$ は TOA、 $L_0$ は AlGaN 中の各内殻準位から励起された光電子の平均自由行程を表し TPP-2M 式[9]より算出した。 $z_i$ と式(1)より計算値のピークは強度が等しい voigt 関数[10]で表されるピークの重畳として、式(3)で与えられる。なお、式(3)での $w$ は各ピークの半値全幅、 $P$ はピーク強度の規格化定数、 $m_u$ はガウス/ローレンツ比を表す。ここで、 $w$ はバンド曲がりの影響を受け各 $z_i$ からのピークで本来一定とならないが、 $z_i$ は曲がりの変化量が大きな試料表面近傍でより細かく分割されることに併せ、分割数 $N = 100$ と多くすることで、 $w$ を一定と近似して計算を行った。

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{z}{L_0 \sin \theta}\right). \quad (2)$$

$$f(E) = \sum_{i=1}^N P \left[ (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} \{E - E(z_i)\}^2} + m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4 \{E - E(z_i)\}^2 + w^2} \right] \quad (3)$$

モデルの最適化は計算値と実測のピークの残差二乗和を目的関数として、目的関数が最小になるようモデルのパラメータセット  $\{N_A, z_D, E_{\text{bulk}}, w, m_u\}$  を最適化した。最適化はソフトウェア `lmfit`[11]を用い、Levenberg-Marquardt 法[12, 13]により実施した。

図 2 に示す得られた計算値のピークは、実測のピークと形状が一致した。最適化後のパラメータセットから  $N_A = 2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $z_D = 7.2 \text{ nm}$ 、 $V_{\text{bi}} = 1.1 \text{ eV}$  が得られた。

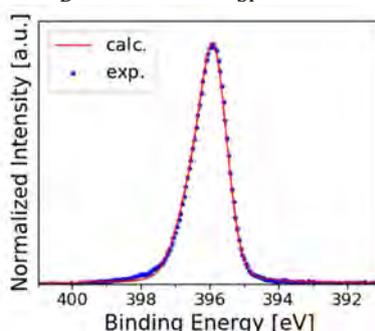


図 2 AlGaIn から取得した実測値と計算値の N 1s の光電子スペクトル

AlGaIn の結果を基に、Ni/AlGaIn および Pt/AlGaIn についても、AlGaIn の時と同様に計算を行い、界面近傍での AlGaIn の深さに対する N 1s の結合エネルギー変位の推定を行った。

ここで、図 3(b)の Pt/AlGaIn の N 1s ピークは、ピークトップから 1 eV 程度高結合エネルギー側の 397 eV 付近にショルダーピークが観察された。また、同試料の測定で得られた Ga 2p<sub>3/2</sub>、Al 1s ピークでもショルダーピークが観察された。ショルダーピークの原因の特定には未だ至っていないが、スパッタ法による成膜の過程で Pt が酸化触媒として機能し、電極界面で AlGaIn の酸化を促進した結果、N-O 結合が生じた[14]可能性を考えている。なお、試料表面の SEM-EDX 測定で Pt の積層量は場所に依らず均一で、Pt の凝集が見られないことは確認できている。

最適化の計算時 AlGaIn のアクセプタ濃度は先に求めた  $N_A$  の値を用い、Pt/AlGaIn については実測データからショルダーピークの成分を除き計算に用いた。最適化後のパラメータより算出される電極界面下の AlGaIn のバンド曲がり量と空乏層幅を、表 1 にまとめる。

表 1 最適化後のパラメータより計算されるバンド曲がり量  $V_{\text{bi}}$  と空乏層幅  $z_D$

	$V_{\text{bi}}$ [eV]	$z_D$ [nm]
Ni/AlGaIn	1.2	7.7
Pt/AlGaIn	1.8	9.6

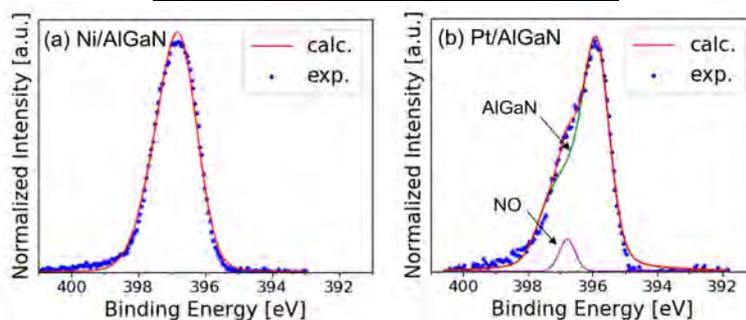


図 3 (a) Ni/AlGaIn (b) Pt/AlGaIn から取得した実測値と計算値の N 1s の光電子スペクトル

Ni/AlGaIn と Pt/AlGaIn について先に求めた深さに対する N 1s の結合エネルギー変位から、界面付近での AlGaIn 層のバンド構造を算出した。ここで、AlGaIn 表面での内殻準位から価電子帯上端までのエネルギー差  $\Delta E$  は積層する電極の種類に依存しない物質固有の値である。そのため、得られた N 1s の結合エネルギー変位から  $\Delta E$  を差し引くことで、価電子帯上端の位置に換算した。

AlGaIn のバンドギャップエネルギー  $E_g = 4.53 \text{ eV}$ [15]として、算出したバンド構造を図 4 に示す。

バンド構造より推定される電極界面での障壁高さ $\phi$ は Ni/AlGaN で 2.4 eV、Pt/AlGaN で 2.1 eV となり、両者の値に大きな違いは見られなかった。

ここで、図 4 の空乏層より深部でのフェルミ準位から価電子帯上端のエネルギー差 $E_V - E_F$ は、同じ AlGaN を用いているにも関わらず異なる値となっている。特に $E_V - E_F$ の値が大きい Ni/AlGaN については、高強度 X 線照射による電極界面下での不均一な帯電の影響で、N 1s ピークが実際よりも高結合エネルギー側に算出された結果、実際よりも大きな $\phi$ の値が得られた可能性が考えられる。今後、正確な障壁高さの見積もりのため、X 線強度を減衰させての測定や、X 線シャッターの併用で帯電抑制を行った再測定を計画している。

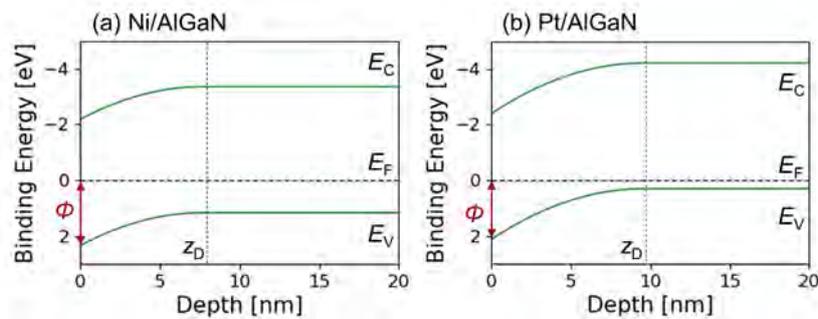


図 4 (a) Ni/AlGaN (b) Pt/AlGaN について界面近傍の AlGaN のバンド構造

#### 今後の課題：

HAXPES 測定データを基に、窒化物半導体のバンド構造の推定を試みた。今回の結果から、測定時の帯電の影響の抑制が十分ではないことが示唆され、帯電対策の検討が今後の課題として浮き彫りになった。また、一つの TOA での測定データから実施したバンド構造の算出は、信頼性が低い問題がある。TOA を浅く変更し取得した界面近傍の情報を多く含む光電子スペクトルを解析に含めることで、解析の信頼性を高めたい。以上の課題の解決を図るとともに、別種の電極を積層した試料の追加測定で、電極種に対する障壁高さのデータ蓄積を実施していく予定である。

#### 参考文献：

- [1] H. Oji *et al.*, *J. Surf. Anal.*, **21**, 121 (2015).
- [2] H. Tanaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 133505 (2011).
- [3] N. Ohashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 251911 (2012).
- [4] S. Saito *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 021003 (2017).
- [5] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972).
- [6] X. L. Wang *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8706 (2006).
- [7] J. K. Kim and J. L. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2953 (1998).
- [8] O. Ambacher *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3222 (1999).
- [9] S. Tanuma *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 268 (2003).
- [10] R. Hesse *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, **39**, 381 (2007).
- [11] M. Newville *et al.*, doi:10.5281/zenodo.4516651 (2021).
- [12] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, **2**, 164 (1944).
- [13] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
- [14] T. Hashizume and H. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.*, **234**, 387 (2004).
- [15] D. Brunner *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **82**, 5090 (1997).

(Received: December 9, 2020; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

小林他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 233(2021) より転載

2019B5080, 2020A5081, 2020A5083, 2021A5080

BL16XU

## DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価 (2) Evaluation of Active Layers in Nitride Semiconductors using DAFS Measurement (2)

宮野 宗彦, 小林 裕, 榊 篤史

Munehiko Miyano, Yutaka Kobayashi, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

Nichia Corporation

LED (Light emitting 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、活性層のみに含まれる Ga 原子の局所構造の情報を得ることは容易ではない。本研究では窒化物半導体の DAFS (Diffraction anomalous fine structure) 測定を利用することにより、活性層中の Ga 原子の局所構造解析を検討してきた。本報告では AlGaIn 薄膜及び InGaIn/GaN 超格子の DAFS 測定を行うとともに、対数分散関係 (LDR) を利用する解析手法の適用を試みたので報告する。

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

InGaIn や AlGaIn 等の 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、InGaIn 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 InGaIn 結晶中での In 局在が考えられている。そのため、InGaIn 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り、これまで XAFS (X-ray absorption fine structure) 法による局所構造解析が行われてきた[1]。同様に InGaIn 中の Ga 原子周辺の局所構造が得られれば、In 原子、Ga 原子両方の情報を用いた詳細な局所構造解析が可能となり、発光層である InGaIn の光学特性と歪み、局所構造に関する知見を得られる。しかしながら、InGaIn 系窒化物半導体は厚さがミクロンレベルの GaN 上に形成されており、従来の XAFS 法では

GaN 中に存在する Ga 原子と InGaIn 中に存在する Ga 原子の信号を区別することができず、InGaIn 中の Ga 原子の局所構造解析を行うことは困難であった。

これに対して、DAFS 法は結晶学的サイト選択性や結晶相選択性を有しており、着目原子を含む相の Bragg 反射から原理的に XAFS 振動と同等の信号を得ることが可能である[2, 3]。InGaIn/GaN 超格子試料の超格子構造に起因するサテライトピークは、GaN の Bragg 反射とは異なる位置に存在することから、DAFS 法を適用することにより超格子構造中に存在する Ga 原子の局所構造解析が期待できる。

前回の報告では InGaIn/GaN 超格子の DAFS 測定を実施し、FEFF 計算結果と類似した動径構造関数が取得できることを報告した[4]。本報告では、XAFS 測定の結果と比較するため、エピタキシャル層にのみ Ga 原子を含む AlGaIn 薄膜の DAFS 測定を実施した結果[5] 及び InGaIn/GaN 超格子の結果[4]から、窒化物半導体に対する DAFS 法の妥当性を検討したので報告する。

実験方法

1. 測定

試料はMOCVD (Metal organic chemical vapor deposition) 法を用いてエピタキシャル成長させた2種類のウエハ片を用いた。試料1として Sapphire 基板上に AlN を 2 μm、Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N を 89 nm 成長させたウエハ片、試料2として Sapphire 基板上に GaN を 4 μm、In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N/GaN 超格子層 (20 周期) を 234 nm、GaN キャップ層を 107 nm 成長させたウエハ片を使用した (Fig. 1)。

DAFS測定はSPring-8の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[6, 7]。ミラー5 mradにて二結晶分光器を調整し、上流側の4象限スリットを縦1 mm、横1 mmに設定した。検出器は二次元検出器PILATUS100K (ピクセルサイズ172 μm) を使用し、機械的原点から約600 mm離れた2θアーム上に設置した。なお、このときのピクセルあたりの角度分解能は約0.016°となる。また、蛍光X線を検出するため、SDD検出器を入射ビームに対して約90°の位置に構えた。測定は、Ga-K吸収端近傍でエネルギーを走査しながら、各エネルギーでAlNとAl<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>Nの0004反射及びGaNとIn<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N/GaNの0002反射のωスキャン測定を実施した。5×5ピクセルの平均値を回折強度として使用し、疑似フォークト関数を用いて積分強度を求めた。スペクトルの解析は解析ソフト「REX2000」を用いた。

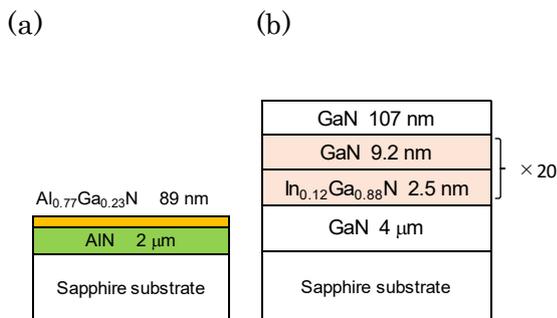


Fig. 1. Schematic drawing of the sample layer. (a)Sample1 : AlGaN/AlN, (b)Sample2 : InGaN/GaN superlattice.

2. データ解析

2-1. 構造因子の絶対値の算出

回折条件を満たすとき、結晶物質の X 線による回折強度は構造因子の 2 乗に比例する。構造因子は(1)式で記述できる。

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

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。また、 $h, k, l$ はミラー指数、 $x, y, z$ は原子の分極座標である。

測定で得られる値は回折ピークの積分強度であり、(2)式を用いて構造因子の絶対値を求めた。

$$|F(Q, E)|^2 \propto \frac{I(E)}{I_0(E)P(Q)L(Q, E)A(Q, E, t)S(E)}. \quad (2)$$

ここで、 $I(E)$ は回折ピークの積分強度、 $I_0(E)$ は入射 X 線強度、 $P(Q)$ は偏光因子、 $L(Q, E)$ はローレンツ因子、 $A(Q, E, t)$ は吸収因子、 $S(E)$ は検出器感度係数である。今回用いた検出器感度係数  $S(E)$ は、各エネルギーで測定した CeO<sub>2</sub> の回折積分強度を一次式で近似し、算出した[8]。なお先行例[8,9]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、表 1 に示した式を用いて式(2)の補正項  $P(Q)$ 、 $L(Q, E)$ 、 $A(Q, E, t)$ を計算した[6]。

Table 1. Summary of correction terms.  $\mu$  is the linear absorption coefficient and  $t$  is the thickness of the sample layer.

---


$$P(Q) \sim 1.$$

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

$$A(Q, E, t) = \frac{1}{2\mu(E)} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2\mu(E)t}{\sin \theta}\right) \right].$$


---

## 2-2. 異常分散項の虚部の抽出

(1)式に示したように、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、異常分散項の虚部を抽出する必要がある。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。本報告では対数分散関係 (Logarithmic dispersion relation, LDR) を利用し、異常分散項の虚部を求める方法[8-10] (以後、LDR 法と表記する) を用いた。この手法はフィッティングを行わずに、解析的に任意性のない値を得ることができる。以下に LDR 法について簡単に述べる[10]。

構造因子は位相項  $\phi$  を用いて(3)式で表記することができ、両辺の自然対数を取ると(4)式となる。

$$F(Q, E) = |F(Q, E)|e^{i\phi}. \quad (3)$$

$$\ln F(Q, E) = \ln|F(Q, E)| + i\phi. \quad (4)$$

ここで、 $\phi$  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との間の Kramers-Kronig の関係であり、十分広いエネルギー領域で実験的に  $|F(Q, E)|$  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。

$$\phi = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln|F(Q, E')|}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (5)$$

これにより  $\phi$  を実験的に求めると、構造因子の実部  $f'$  と虚部  $f''$  は位相項の定義より、(6)式のように表される。

$$\begin{aligned} & |F(Q, E)| \sin\phi \\ &= \sum_n \{f_n^0(Q) + f_n'(E)\} e^{-M_n} \sin[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] \\ & \quad + \sum_n f_n''(E) e^{-M_n} \cos[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]. \quad (6) \end{aligned}$$

### 結果および考察

最初にエピタキシャル層にのみ Ga 原子を含む AlGa<sub>0.77</sub>N 薄膜(試料 1)の解析結果を示す。Fig. 2 に 0004 反射の逆格子マップを示す。Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N と AlN のピークが確認できる。

Fig. 3 に DAFS 測定で得た異常分散項の虚部と同時測定で得た蛍光 XAFS スペクトルを示す。10.37 keV~10.60 keV の範囲では異常

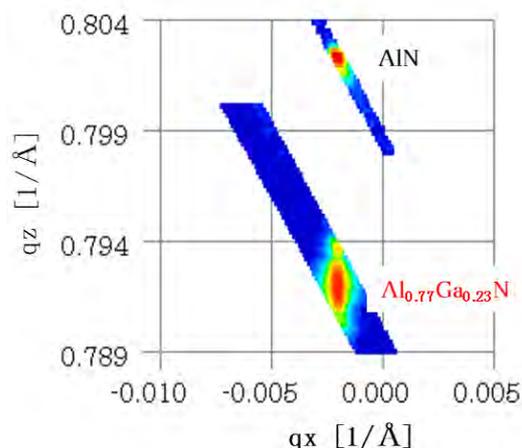


Fig. 2. Reciprocal space map of the AlGa<sub>0.77</sub>N/AlN taken at the 0004 diffractions.

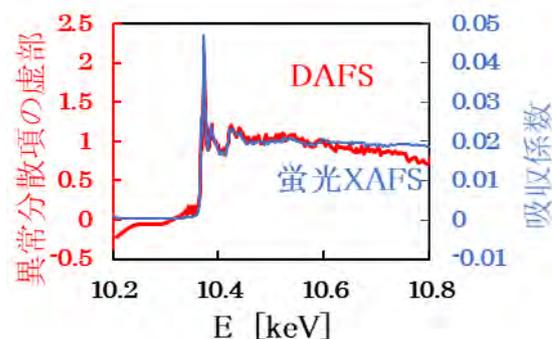


Fig. 3. XAFS-like spectrum obtained from DAFS measurement, and XAFS spectrum.

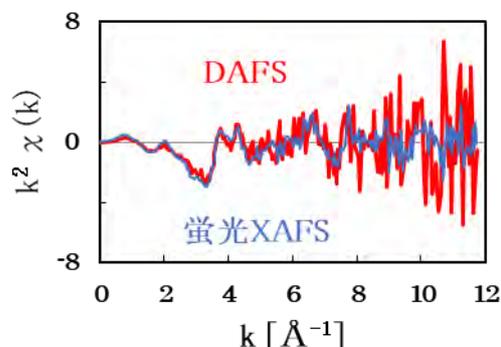


Fig. 4. EDAFS oscillation and EXAFS oscillation obtained from Fig. 3.

分散項の虚部と蛍光 XAFS スペクトルはほぼ一致しており、DANES (Diffraction anomalous near edge structure) 解析が可能なデータを取得することができた。一方、吸収端から離れた領域 (10.3 keV 以下及び 10.7 keV 以上) では異常分散項の虚部と蛍光 XAFS スペクトルが異なっている。これは、(5)式の無限積分を実施する際、実験的に得られるエネルギー範囲が有限であることによる打ち切り誤差が原因であり、補正方法を検討する必要がある[10]。

Fig. 4 に Fig. 3 のスペクトルから得た EDAFS (Extended diffraction anomalous fine structure) 振動及び EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) 振動を示す。EDAFS 振動は EXAFS 振動よりノイズが大きい、8 Å<sup>-1</sup>までの範囲では EXAFS 振動とおおよそ一致していることから、LDR 法は AlGa<sub>0.23</sub>N 薄膜に適用可能であることを示している。なお 8 Å<sup>-1</sup>以降はノイズの影響が大きく、EXAFS に対応する局所構造解析を行うためには DAFS スペクトルにおけるノイズ低減が必要であると思われる。

次に InGa<sub>0.88</sub>N 層以外の層に Ga 原子を含む試料 (試料 2) の DAFS 解析の結果を示す。Fig. 5 に 0002 反射の逆格子マップを示す。Ga<sub>0.88</sub>N 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. 5 に示した最も強度が強い超格子ピークの主ピークを用いて、InGa<sub>0.88</sub>N/Ga<sub>0.88</sub>N 超格子ピークの積分強度を求めた。また、比較のため、Ga<sub>0.88</sub>N の積分強度を求めた。

Fig. 6 に試料 2 (InGa<sub>0.88</sub>N/Ga<sub>0.88</sub>N 超格子) 及び試料 1 (AlGa<sub>0.23</sub>N 薄膜) の DAFS スペクトルを示す。それぞれ 10.2 keV の値で規格化している。AlN は Ga の吸収端近傍での強度減少は無く、Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N は吸収端近傍で減衰するが、10.4 keV 以上のエネルギー領域でノイズが大きい。試料 2 はノイズの少ないスペクトルが得られており、Ga 濃度が高く、Ga による信号が強いためと考えられる。Fig. 7 に示したように、試料 2 は FEFF 計算と類似した動径構造関数が取得可能である[4]。

以上のようにエネルギーが可変である放射光の特性と SUNBEAM にて開発された DAFS 測定システムを使用し、AlGa<sub>0.23</sub>N 薄膜および InGa<sub>0.88</sub>N/Ga<sub>0.88</sub>N 超格子の DAFS 測定を実施した。

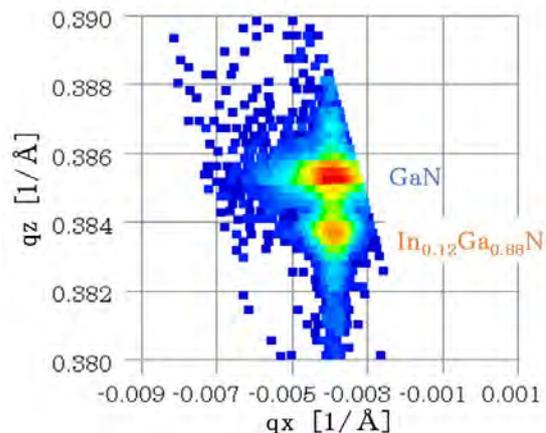


Fig. 5. Reciprocal space map of the InGa<sub>0.88</sub>N/Ga<sub>0.88</sub>N superlattice taken at the 0002 diffractions.

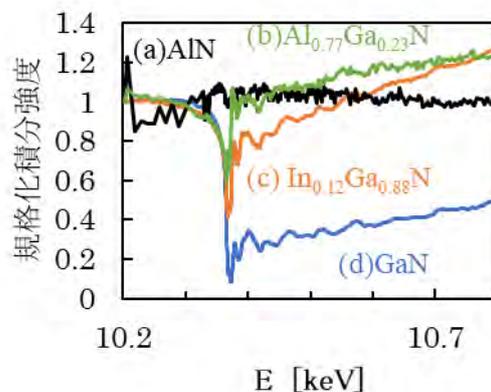


Fig. 6. DAFS spectra near Ga K edge of sample1((a)AlN and (b)Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N), and sample2((c)In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N and (d)Ga<sub>0.88</sub>N). Each spectrum is normalized by the value of 10.2 keV.

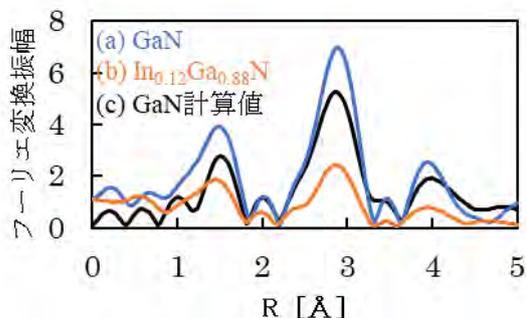


Fig. 7. Fourier Transformation magnitudes obtained from (a) Ga<sub>0.88</sub>N and (b) In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N 0002 diffractions, and (c) Ga<sub>0.88</sub>N model using FEFF calculation.

反射配置で測定した AlGa<sub>N</sub> 薄膜に対して LDR 法の適用を試みたところ、DAFS 測定で得られた異常分散項の虚部と蛍光 XAFS スペクトルがほぼ一致していた。またマトリックス中に Ga 原子を含む試料においても LDR 法を用いた DAFS 解析が有効であることを示すことができた。本研究ではウエハ片を用いたが、実際の製品は窒化物半導体及び蛍光体、パッケージや樹脂で構成されている。ピーク形状による窒化物半導体と多結晶体との区別に加えて、結晶層及び結晶サイトによる区別が可能な本測定は、より限定された特定箇所の格子定数や価数、局所構造等の情報を得ることができ、製品の更なる改良に有効と考えられる。

#### 今後の課題

DAFS 測定で得た Al<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>N 薄膜のスペクトルはノイズが大きく、局所構造解析を行うためにはノイズ低減が必要である。ノイズの起源に関しては現時点では明確ではないが、信号強度不足、各種のバックグラウンドの影響、試料依存の可能性など種々の要因が考えられ、今後検討を進めていく予定である。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たって測定及び解析に際して多くの助言を頂いた住友電気工業株式会社の徳田様に謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] T. Miyajima *et al.*: *phys. stat. Sol.(b)* **228**, 45 (2001).
- [2] 水木純一郎: 日本結晶学会誌 **39**(1), 31 (1997).
- [3] 水木純一郎他: 応用物理 **68**(11), 1271 (1999).
- [4] 宮野宗彦他: サンビーム年報・成果集 **10**, 54 (2020).
- [5] 宮野宗彦他: SPring-8/SACRA 利用研究成果集 **9**(5), 356 (2021).
- [6] 野村健二他: サンビーム年報・成果集 **5**, 176 (2015).
- [7] 徳田一弥他: サンビーム年報・成果集 **7**, 184 (2017).
- [8] T. Kawaguchi *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 113002 (2017).
- [9] T. Kawaguchi *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **21**, 1247 (2014).
- [10] 日本 XAFS 研究会 (編): *XAFS の基礎と応用* (講談社サイエンティフィク, 2017).

## 硬 X 線光電子分光法を用いた タンデム型太陽電池 pn 接合界面のバンドオフセット解析 Band-Offset Analysis of p-n Junction in Tandem Solar Cells by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

吉木 昌彦, 藤井 景子, 保西 祐弥, 山本 和重

Masahiko Yoshiki, Keiko Fujii, Yuya Honishi, Kazushige Yamamoto

株式会社東芝

Toshiba Corporation

$\text{Cu}_2\text{O}$  セルと Si セルを組み合わせたタンデム型太陽電池の変換効率向上のため、 $\text{Cu}_2\text{O}$  セルにおける pn 接合界面のバンドオフセットを硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて解析した。n 型層に  $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-x}$  (ZTO) を用いた ZTO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  界面では、バンドオフセットの解析に必要な厚い ZTO 参照試料の作製が困難なため、ZTO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  積層試料の薄い ZTO 層のみを X 線全反射条件下で測定し、ZTO 参照スペクトルを得る方法を検討した。

キーワード : HAXPES, X 線全反射, タンデム型太陽電池, バンドオフセット,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ZnSnOx

### 背景と研究目的

タンデム型太陽電池は、Si 太陽電池の上にワイドギャップ半導体を用いた太陽電池を形成したもので、前者が長波長、後者が短波長の光を吸収することで、Si 太陽電池だけの場合に比べて 1.5~2 倍の発電効率を得ることができる。現在、GaAs などの化合物半導体をトップセルに用いた発電効率 30% 以上のタンデム型太陽電池が製品化されているが、製造コストが Si 太陽電池の数 100 倍以上と高価なため、その普及には低コストなトップセルの開発が必須である。我々が着目した  $\text{Cu}_2\text{O}$  (亜酸化銅) は低コストな反応性スパッタリング法による成膜が可能であり、吸収波長も

600 nm から短波長側のため、ボトムセルとなる Si 太陽電池の発電効率を大きく下げることなくタンデム型太陽電池を実現することができる (Fig. 1) [1]。これまでに 26.1% の発電効率を達成しているが [2]、さらなる効率向上には、p 型の  $\text{Cu}_2\text{O}$  層と組み合わせる n 型層の材料および成膜プロセスを最適化し、pn 界面の伝導帯のバンドオフセット (不連続量) を小さくすることが重要である (Fig. 2) [3]。

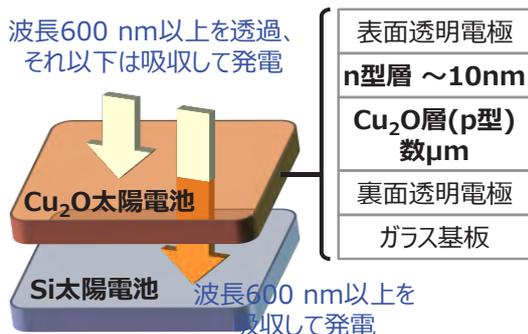


Fig. 1. Schematic of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$  tandem solar cell.

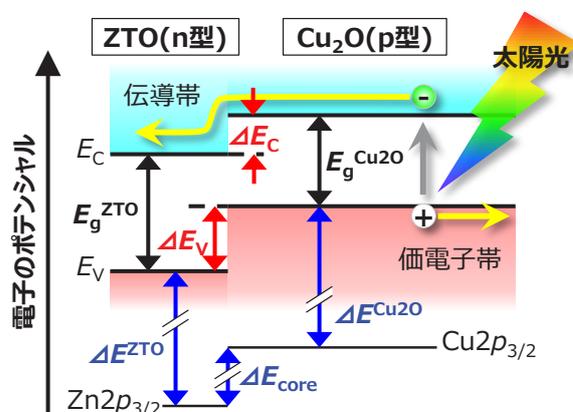


Fig. 2. Band diagram of ZTO(n)/ $\text{Cu}_2\text{O}$ (p) interface. The conduction band-offset  $\Delta E_c$  is estimated from  $\Delta E$  of core levels and valence band top  $E_v$  to them measured by HAXPES.

本研究では、n 型層として  $Zn_xSn_{1-x}O_{2-x}$  (ZTO) を用いた ZTO/Cu<sub>2</sub>O 界面について、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) によるバンドオフセット解析を行った。実際のセル構造における ZTO 層の厚さは 10 nm 程度のため、検出深さが数 nm しかない実験室 XPS (X 線光電子分光法) で界面を検出するにはプレETCHING 等で薄くする必要があるが、界面へのダメージが懸念されるが、検出深さが数 10 nm と大きな HAXPES では実構造のまま ZTO/Cu<sub>2</sub>O 界面の情報を得ることができる。その一方、バンドオフセット解析で用いる各層の参照試料も数 10 nm 以上の膜厚が必要となるが、研究段階では ZTO を精密な原子層堆積法で成膜しており、ZTO 単体とみなせる厚い参照試料の作製には時間を要する。そこで代わりに ZTO/Cu<sub>2</sub>O 積層試料の 10 nm 程度の ZTO 層を X 線全反射条件で測定し、検出深さを小さくして ZTO の参照スペクトルを取得する方法を検討した[4]。また、膜厚評価用として同時に成膜された ZTO/Si を用いた参照スペクトルの取得も検討した。

## 実験

積層試料は、透明下部電極として酸化インジウムスズ (ITO) を成膜したガラス基板の上に ZTO(8.9 nm)/Cu<sub>2</sub>O(2 μm) を成膜したもので、参照試料として ZTO 層を成膜していない Cu<sub>2</sub>O(2 μm) および ZTO 膜厚評価用に Si 基板 (自然酸化膜を含む) に同時成膜された ZTO(8.9 nm)/Si も測定した。これらは大気中での変質を抑制するため、Ar 雰囲気中で密封して SPring-8 まで搬送した後、大気暴露時間 6 分程度で試料ホルダーへの固定と HAXPES 装置 (真空) への導入を行った。

HAXPES 測定は BL16XU に設置された電子分光器 SCIENTA R4000 Lens 1 10 keV (検出器カメラは 70 fps) を用いて、励起エネルギー 7948.08 eV (Au4f<sub>7/2</sub> ピークで較正)、パルスエネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mm で行った。全エネルギー分解能は 0.3 eV 以下、分析領域は最大 0.05 mm × 3.6 mm のライン状である。また、この装置では X 線の入射方向と電子分光器のレンズ軸が直交しており、光電子検出角度は 90° から X 線視射角を引い

た値となるが、検出効率を高めるため斜入射配置とし、通常条件では 89.2°、ZTO 層を狙った X 線全反射条件では 89.7° とした。Cu<sub>2</sub>O および ZTO に対する 8 keV の X 線全反射臨界角の理論値はそれぞれ 0.347°、0.349° と差が小さく、密度の影響も考慮するとこの角度を狙って全反射が生じるとは限らない。本実験では、X 線視射角を変えながら光電子強度の増減を観測し、上記の X 線全反射条件を決定した。

## 結果および考察

Fig. 3(a) に ZTO/Cu<sub>2</sub>O 積層試料および Cu<sub>2</sub>O 参照試料の価電子帯スペクトルを示す。通常条件 (NR) の ZTO/Cu<sub>2</sub>O を Cu<sub>2</sub>O と比較すると、9~12 eV のピークが ZTO に由来することは分かるが、それ以外はほぼ同じスペクトルになっており、ZTO の価電子帯スペクトルの強度が弱い、もしくは Cu<sub>2</sub>O と類似している可能性が考えられる。ZTO/Cu<sub>2</sub>O を全反射

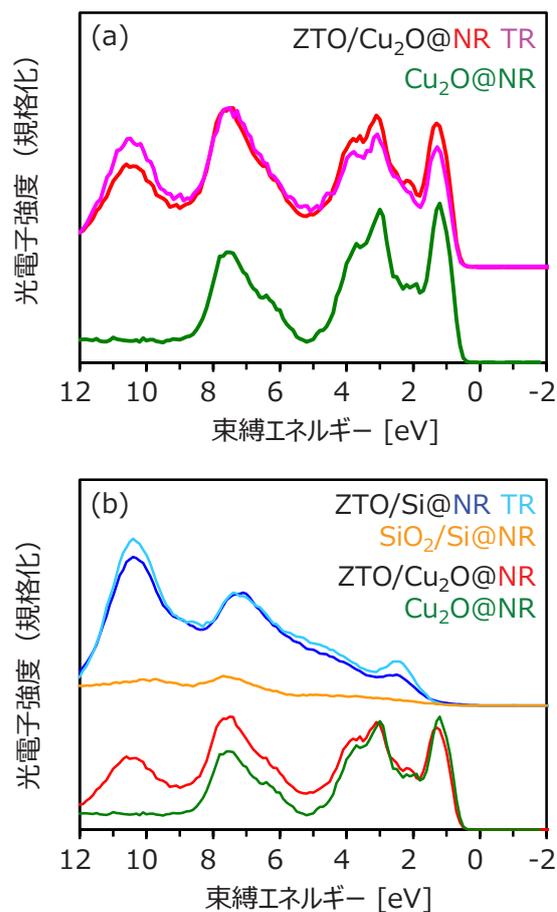


Fig. 3. Valence spectra of ZTO/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O and ZTO/Si samples measured at x-ray total reflection condition (TR) or not (NR).

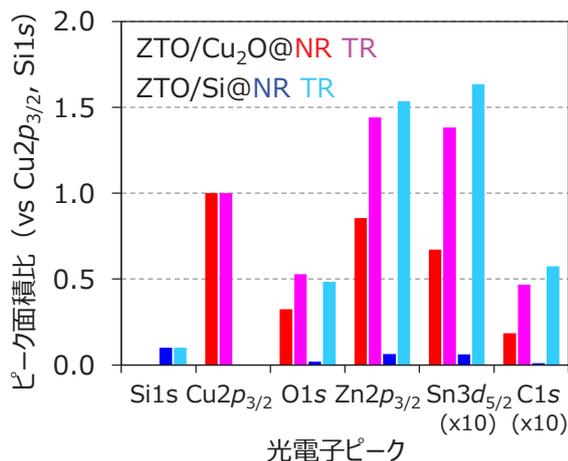


Fig. 4. Peak area ratios of ZTO/Cu<sub>2</sub>O and ZTO/Si measured at TR or NR.

条件(TR)で測定してもNRとの差は小さく、ZTO由来の9~12 eVは相対的に強くなるものの、肝心の0~4 eV付近はCu<sub>2</sub>Oの影響が強く、ZTOの価電子帯上端のエネルギーを決めることはできなかった。これに対し Fig. 3(b)のZTO/Si積層試料では、0~4 eVのスペクトルは強度が弱いもののCu<sub>2</sub>Oと明らかに異なっており、ZTO/Cu<sub>2</sub>OではTRにおいてもCu<sub>2</sub>Oのスペクトルの寄与が相対的に大きいことが分かった。このため、TRにおけるZTO/SiのスペクトルをZTO参照スペクトルとして用いることとした。なお、ZTO/SiもNRとTRでのスペクトルの変化は小さいが、これは下地のSi基板の価電子帯スペクトルの強度が元々弱いためと考えられる。

次にZTO/Cu<sub>2</sub>OとZTO/SiにおけるX線全反射の効果を確認するため、NRおよびTRにおけるピーク面積比の変化を比較した (Fig. 4)。ZTO/Cu<sub>2</sub>OではTRでZn、Sn由来のピークが高々2倍程度しか増加しないのに対し、ZTO/Siでは25倍以上に増加しており、前者では試料表面の一部でしかX線全反射が生じていないことが示唆された。透過電子顕微鏡による断面観察で、膜厚2 μmのCu<sub>2</sub>O層は1つ1つの結晶粒が膜厚方向に貫通した多結晶膜であることが確認されており、これによる表面ラフネスが部分的なX線全反射の原因と推定される。

Fig. 5にHAXPESスペクトルを用いたバンドオフセット解析により得られたZTO/Cu<sub>2</sub>O

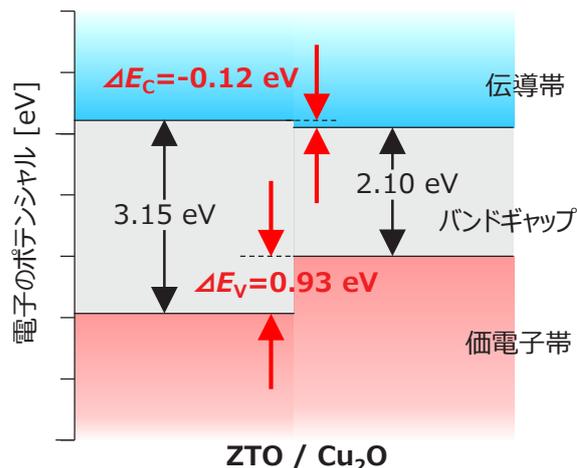


Fig. 5. Band offsets of ZTO/Cu<sub>2</sub>O interface derived from HAXPES spectra.

界面のバンド図を示す。伝導帯オフセット $\Delta E_c$ は、各参照試料の内殻ピークと価電子帯上端のエネルギー間隔および積層試料の内殻ピークの間隔から算出した価電子帯オフセット $\Delta E_v$ と、光吸収測定で求めたバンドギャップの値から算出した。なお、価電子帯上端のエネルギー位置はcut-off法により決定した。発電効率向上には $\Delta E_c$ を小さくする必要があるが、解析結果は-0.12 eVで負の値、すなわちZTOの伝導帯下端の方がCu<sub>2</sub>Oよりわずかに高いことを示した。これではn型層として電子を取り出すことはできないが、実際には発電できていることから、解析結果は本来よりも0.12 eV以上小さい値を示していると考えられる。この原因としては、 $E_v$ や $E_g$ を決定する際の不確かさ、あるいはHAXPES測定時のX線照射による界面変質の可能性が挙げられる。前者について、特に半導体の $E_v$ をcut-off法により求める場合はフィッティングに用いるエネルギー範囲の影響が大きく、ZTOでは最大0.5 eV程度の誤差が含まれる可能性がある。ただし、内殻ピーク間隔の精度は0.05 eV以下であり、n型層の材料やプロセスによる $\Delta E_c$ の相対変化については高精度な評価が可能である。また、後者については、X線照射によるCu<sub>2</sub>O層の酸化、還元などが考えられるが、n型層の材料やプロセスにも依存すると予想されるため、測定時のスペクトル経時変化やX線強度依存に留意する必要があることが分かった。

## まとめと今後

Cu<sub>2</sub>O セルと Si セルを組み合わせたタンデム型太陽電池の発電効率向上において重要な p 型 Cu<sub>2</sub>O と n 型層界面のバンドオフセットについて、HAXPES に用いた解析を検討した。厚膜化が困難な n 型の ZTO について、参照試料の代わりに ZTO/Cu<sub>2</sub>O 試料の ZTO 層のみを狙って X 線全反射条件での測定を試みたところ、Cu<sub>2</sub>O 結晶粒に由来する表面ラフネスにより部分的な X 線全反射となり、ZTO 単膜とみなせるスペクトルは得られなかった。このため、膜厚評価用に同時成膜された ZTO/Si を X 線全反射条件で測定することで、ZTO の参照スペクトルを得た。これらを用いたバンドオフセット解析により、ZTO/Cu<sub>2</sub>O 界面の伝導帯オフセットは -0.12 eV と求められたが、本来は正の値を取るはずであり、解析における価電子帯上端やバンドギャップの不確かさや、HAXPES 測定時の X 線照射による界面変質が原因と推定される。

今後は測定時の X 線照射による界面変質に留意しながら、高精度が期待できるバンドオフセットの相対評価に適用するとともに、絶対値の評価を目指して、下地を平坦な基板に変えた試料や XPS で求めた参照データと組み合わせた解析を検討する。

## 参考文献

- [1] 山本 和重 他：東芝レビュー **74**(1), 30 (2019).
- [2] 保西 祐弥 他：第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-Z35-11 (2021).
- [3] R. E. Brandt et al., Appl. Phys. Lett. **105**, 263901 (2014).
- [4] 吉木昌彦 他, サンビーム年報・成果集 **9**, 62 (2020).

## 深層学習による放射光 X 線 CT 画像中の構成要素の自動検出 Automatic Detection of Elements in Synchrotron X-ray CT Images by Deep Learning

藤井 景子, 堀川 裕史  
Keiko Fujii, Hirofumi Horikawa

株式会社 東芝  
Toshiba Corporation

樹脂材料内部のフィラーの分散を可視的な 3D イメージで把握するため、シリカフィラー充填エポキシ樹脂試料を作製し、原子番号と密度に比例したコントラストが得られる放射光 X 線 CT 測定を行った。得られた再構成像について、試料中の構成要素を自動的に弁別できれば画像解析時間の短縮などが期待できることから、畳み込みニューラルネットワークを用いた深層学習による画像中のフィラーの自動検出を行い、約 73% のフィラーが検出できることを確認した。

キーワード：イメージング, X 線 CT, 機械学習, ディープラーニング, ニューラルネットワーク

### 背景と研究目的

近年、弾性率や引張・曲げ強度などの機械的な性質の向上を図るためにフィラーを充填した樹脂が様々なところで使われている。このような複合材料では、フィラー充填樹脂材料内部のフィラーの分散性が上記の特性を左右するため、材料内部の状態を把握してプロセスにフィードバックする必要がある。

材料内部の構造を可視的な 3D イメージで把握するには非破壊で観察可能な X 線 CT 測定が有用である。特に放射光は高強度で単色化が可能であり、検出器に試料を近づけられることから、短時間の測定、高分解能、高い S/N 比が得られるといった利点がある。

また、これまでは得られた放射光利用 X 線 CT 画像に対し、手作業で構成要素の弁別を行っていたが、時間を要することと、既存の画像処理ソフトのフィルタ処理では二値化しても弁別が不十分であるといった課題があった。よって、構成要素の弁別の自動化ができれば、複雑な画像処理による CT 画像解析時間の短縮が期待でき、弁別性能の向上が期待できる。本研究では、取得したフィラー充填樹脂の CT 画像からフィラーを弁別すること

を目的に、CT 画像からフィラーを自動検出する深層学習を試みた。

### 実験

X 線 CT 測定には、Xsight LC (Zyla 4.2) に 10 倍レンズを設置したカメラを用いた (0.65  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )。この場合の視野は高さ約 1.3 mm  $\times$  幅 1.3 mm であり、この視野内に収まるように、幅が 1 mm 程度のシリカフィラー充填エポキシ樹脂試料を作製した。これらを用いて、入射 X 線のエネルギーを 15 keV、カメラ長は最短の 5 mm とし、露光時間は 1 秒、180 度を 0.1 度刻みで連続スキャンした透過像を取得した。



Fig. 1. X-ray CT measurement setup.

## 結果および考察

### (1) 深層学習による CT 画像中のフィラー検出

まず、 $2048 \times 2048$  画素で取得した再構成像 1800 枚から、 $100 \times 100$  画素のサイズに切り出したものを 32 枚用意した。これらの画像に対し、画像処理ソフトを用いてフィルタ処理を施した (Fig. 2 (b)) 後、輝度の閾値を設定してフィラー部分が白くなるように二値化した (Fig. 2 (c))。この時点では樹脂の一部も含まれていたため、二値化した画像に対して、前後の再構成像も確認した上で、明らかにフィラーではない部分を目視で判断し、手で樹脂部分を黒く塗りつぶして除去すると共に、フィラー部分の黒点を白く埋めた (Fig. 2 (d))。こうして、元画像と、元画像に対し手でフィラーと判断した画像のペアをまず 32 組作成し、これらを 90 度、180 度、270 度回転させた画像のペアを作成することで、合計 128 組をデータセットとして作成した。

作成したデータセットを使い、フレームワークとして Keras を用いた深層学習を試みた。まず 128 組のデータセットに対して学習用に 108 組、テスト用に 20 組に分け、画像を  $100 \times 100$  画素サイズの画像が読み込まれていることを確認した後、float32 (浮動小数点) 型に変換し 255 で割って 0~1.0 の範囲に変換した。これらの訓練用画像データに対して、ニューラルネットワークの一種であり、出力画像が入力画像と同じサイズにしたい場合に適用できる Autoencoder アルゴリズムを適用することとした。Autoencoder ではニューラルネットワークを通して入力データをサイズが小さな特徴表現へ圧縮 (エンコード) してから、出力時に元のサイズに復元 (デコード) し展開する。

この Autoencoder を使ってニューラルネットワークに特徴検出器を導入する “畳み込みニューラルネットワーク (Convolutional Neural Network、以下 CNN)” [1] を用いたモデルで深層学習を試みた。CNN では 1 画素ではなくある程度の広さの領域をまとめて入力することで、より精度の高い判定を行うことができる。具体的には、画像上にフィルタと呼ばれる小領域 (本報告では  $3 \times 3$  画素の領域) をとり、これを 1 つの特徴量として圧縮 (=畳み込み) する。この処理を、領域をスライドさせながら繰り返した。

エンコードとして、まず元画像の  $100 \times 100$  画素に対して  $3 \times 3$  画素の領域で畳み込んだ後、近傍  $2 \times 2$  画素の入力値の最大値を出力する最大プーリングというプーリング層 (CNN の性能を引き上げるために、畳み込み層や全結合層の間に挿入する) で特徴をより強調する工程を各 3 段階で行った。こうして最小サイズの特徴表現にした後、デコードとして、畳み込み及びデータ数を増やすアップサンプリングの各工程を 3 段階で行った。上記の工程の活性化関数にはそれぞれ relu を使い、デコードの出力データには活性化関数に sigmoid を用いた。損失関数の最小値とその時のパラメータを求める最適化アルゴリズム (optimizer) には adam を使い、まずエポック数 (学習数) を 500 にして深層学習を行った。

元画像と、学習後に元画像に対してフィラーの自動検出を試みた画像、元画像に対し手でフィラーを抽出した画像の比較を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より、深層学習によるフィラーの自動検出画像を見ると、手動のフィラー抽出画像をほぼ再現できていることがわかる。

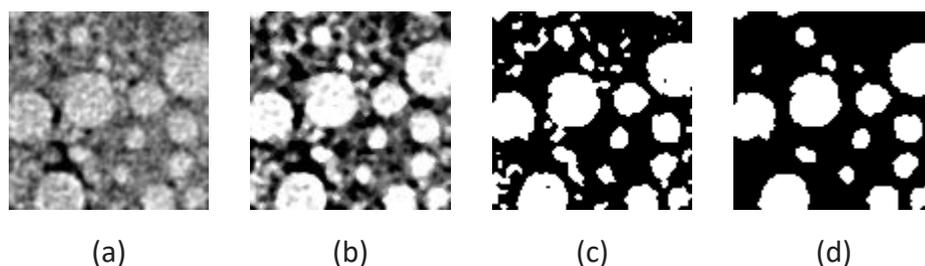


Fig. 2. The image processing of training data. (a) original image; (b) after filtering; (c) after binarization; (d) after manual correction.

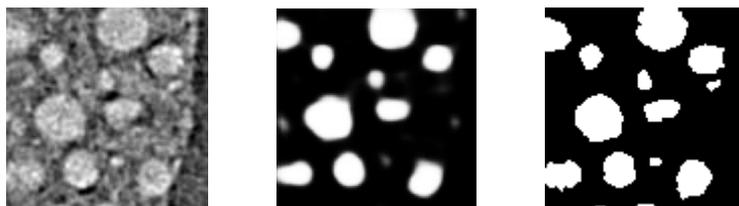


Fig. 3. The results of deep learning using CNN for CT image (original image (left), automatic detection of the fillers(center), manual extraction of the fillers(right)).

**(2) 深層学習による検出結果の評価**

テスト用のデータセットとして用いた元画像と、深層学習によりフィラーを自動で検出した画像、それらを輝度の閾値を設定し二値化後の画像、元画像から手動でフィラーを抽出した画像の4種類を比較した例を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 の黄色枠内に見られる、深層学習による自動検出後のフィラーについて、テスト用のデータセット 20 組を用いて手動により抽出したフィラーと比較したところ、大きいフィラーは拾えており、極小のフィラーでやや取りこぼしが見られたが、手動で抽出して

いないものをフィラーとして検出するような誤検出は見られなかった。また、検出されたフィラーの数を比較したところ、自動検出されたフィラーの個数は 276 個、手動で抽出したフィラーの個数は 379 個で、テストデータに対する検出率は 72.8%であった。また、深層学習を行った際の、学習回数に対する損失（不正解率）の推移を調べたところ、500 回学習時点では 0.1442、1000 回学習した場合の損失は 0.1215 であった。よって、今回試した学習モデルはフィラーの検出として概ね適切な設定であったことが考えられる。

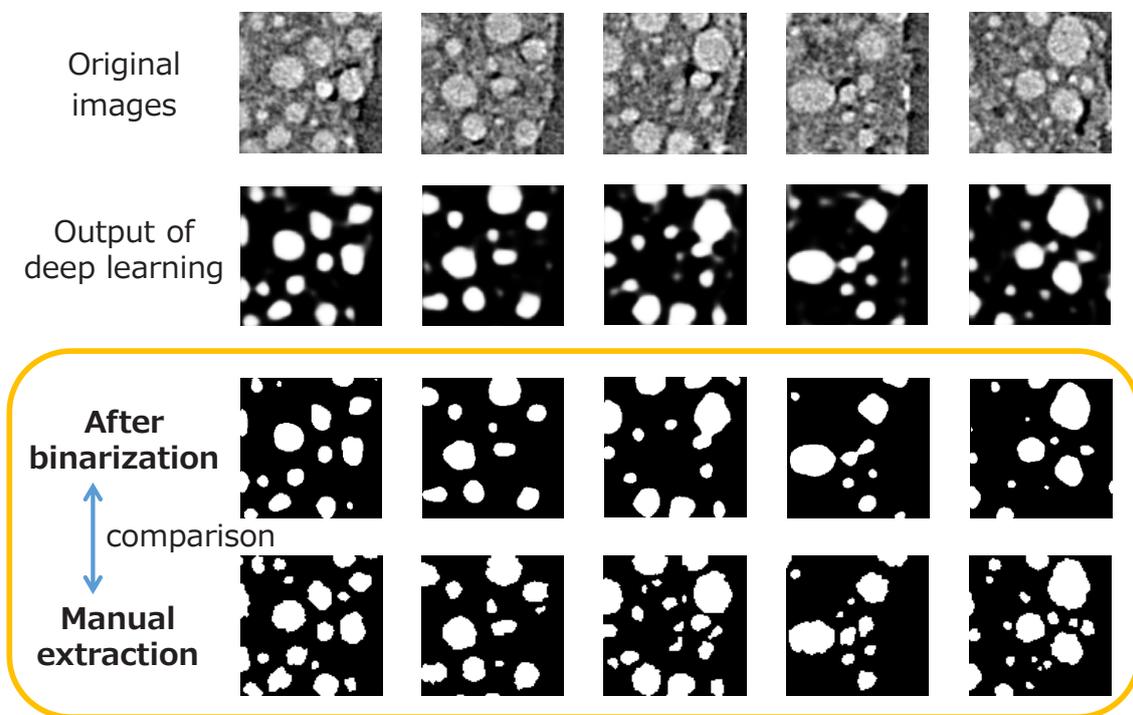


Fig. 4. Comparison of binarization images between detection by deep learning and manual extraction.

### まとめと今後の課題

CT 画像中の構成要素の弁別の自動化を目的に、SPring-8 で取得したシリカフィラー充填エポキシ樹脂の CT 像からフィラーを抽出するための深層学習を試みた。畳み込みニューラルネットワークを用いた **Autoencoder** を使って深層学習を行った結果、正解データとした手動によるフィラー抽出画像に対して 72.8%のフィラーが検出される結果が得られ、フィラーの自動検出ができることが分かった。今後は SPring-8 で得られた CT 像に対して複数の構成要素の弁別を自動で行い、注目した構成要素に対して非破壊で内部の様子を 3 次元的に把握することを目指す。

### 参考文献

- [1] チーム・カルポ著：物体・画像認識と時系列データ処理入門， p323-346.

## 脱灰処理が石炭中の鉄の化学形態に及ぼす影響 Effect of Demineralization Process on the Chemical Form of Inherent Iron in Coal

池田 敦<sup>a</sup>, 梶谷 史朗<sup>a</sup>, 山本 融<sup>a</sup>, 野口 真一<sup>b</sup>  
Atsushi Ikeda<sup>a</sup>, Shiro Kajitani<sup>a</sup>, Tohru Yamamoto<sup>a</sup>, Shinichi Noguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>電力中央研究所, <sup>b</sup>株式会社電力テクノシステムズ

<sup>a</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry, <sup>b</sup>Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

石炭に対して脱灰処理を施した際の、石炭に灰分として含まれる Fe の含有量と化学形態への影響を分析した。酢酸アンモニウム溶液を用いた脱灰処理では、Fe の含有量は変化せず、化学形態の変化も見られなかった。一方で、塩酸溶液を用いた脱灰処理では、Fe の含有量は大幅に低減されるとともに、化学形態も変化する可能性があることが示された。

キーワード： 石炭ガス化、チャー、脱灰処理、触媒、鉄

### 背景と研究目的：

近年、CO<sub>2</sub> 排出量の削減が求められている中、火力発電などで広く利用されている石炭について、更なる高効率な利用技術が重要視されている。石炭の高効率利用技術の一つとして、石炭を CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> などと反応させ、CO や H<sub>2</sub> などを主成分とした有用な可燃ガスに転換する石炭ガス化技術が挙げられる。石炭ガス化のプロセスは、初期に進行する熱分解反応と、熱分解後に残った未反応の固体であるチャーのガス化反応に大別される。後者の反応は、石炭ガス化プロセスの律速段階であり、ガス化炉の設計や効率的な運転を行う上で重要な評価因子である。チャーは、反応成分である C、H、N、O、S のほかに、灰分として Si、Al、Ca、Fe などのミネラル分を含んでおり、炭種によってその組成比は大きく異なる。Ca などのアルカリ成分、Fe などの遷移金属については、チャーのガス化反応速度を促進する触媒として作用する[1]。そのため、チャーのガス化反応速度は炭種によって大きく変わる。特に、炭素含有量の低い石炭については、チャーのガス化反応性において、ミネラル分による触媒作用の影響が大きく[2]、その触媒作用はミネラル分の元素やその化学形態によって大きく変わる。そのため、ガス化反応性を理解するためには、個々のミネラル分による触媒活性とその化学形態との関連性を詳細に調べるのが重要である。石炭中の Ca などのアルカリ成分に関しては、イオン交換性カチオンの量が触媒活性に強い関連があることが知られている[3]。しかし、Fe に関しては、触媒活性と化学形態との関連性があまり明らかになっていないため、詳しい検討が必要である。

Fe の触媒作用を評価するためには、Ca などその他の活性成分を含まない石炭を用いた検討が有効と考えられる。しかし、一般的に石炭中には複数のミネラル分を含むことから、Fe 単一の触媒作用を評価することは難しい。そこで、石炭から一部のミネラル分を除去する脱灰処理が、触媒作用の評価において有効と考えられる[3][4]。しかし、脱灰処理を行うにあたり、脱灰処理が Fe の化学形態に与える影響は明らかになっておらず、調査の必要がある。そこで本報では、脱灰処理時の Fe の挙動に着目し、分析を行った。

### 実験：

本実験で用いた石炭の性状を表 1 に示す。イオン交換性 Ca を取り除く脱灰処理は、三角フラスコに、200 メッシュに粉碎した石炭と、1M 酢酸アンモニウム溶液 100 mL を混合し、70 °C にて一晚攪拌した。攪拌した混合液は、吸引ろ過によって固体成分と溶液成分に分離した。得られた石炭は、ろ液の残留物を取り除くため、水で洗浄した。同処理を 2 回繰り返し、酢酸アンモニウムによる脱灰炭(脱灰炭 NH<sub>4</sub>OAc)を得た。また、Ca と Fe を取り除く脱灰処理は、同様の脱灰処理を 1M 塩酸溶液を用いて実施し、塩酸による脱灰炭(脱灰炭 HCl)を得た。脱灰処理にて溶出したカチオン

量を把握するため、それぞれの脱灰処理後において吸引ろ過で得たる液に含まれる Ca と Fe について、ICP-AES を用いて定量分析した。

石炭、脱灰炭  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 、脱灰炭  $\text{HCl}$  に対して、赤外線炉を用いて、Ar 雰囲気下、昇温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $900\text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温後、1 分間保持することで熱分解し、それぞれのチャーを調製した。その後、TG-DTA を用いて、得られたチャーに対して  $450\text{ mL}/\text{min}$  で  $100\%$   $\text{CO}_2$  を供給し、 $850\text{ }^\circ\text{C}$  におけるガス化反応速度を測定した。

石炭、脱灰炭  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 、脱灰炭  $\text{HCl}$  を、乳鉢で粉碎し、 $\phi 10\text{ mm}$  のペレットに成型し、XAFS 測定試料とした。また、Fe の標準試料として  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を選定し、BN と混合して  $\Delta\mu = 1$  となるようにし、同様にペレット成型し測定試料とした。XAFS 測定は、透過法および蛍光法で行った。透過 XAFS 測定では、Fe K 吸収端を含む  $6.8\text{ keV}\sim 8.3\text{ keV}$  の範囲で照射 X 線のエネルギーを変化させながら、試料の前後に配置したイオンチャンバーにより、照射 X 線強度、および透過 X 線強度を計測した。蛍光 XAFS 測定では、同範囲で照射 X 線のエネルギーを変化させながら、19 素子 SSD により、試料表面から放出される蛍光 X 線強度を計測した。測定では高次光除去のため、Rh コートミラーを  $5\text{ mrad}$  で使用した。XAFS スペクトルの解析には、解析ソフト Athena を使い、バックグラウンド除去、ならびに規格化等の一連の処理を行い、規格化された XANES スペクトルを抽出した[5]。

#### 結果および考察：

石炭中および脱灰炭中の Ca、Fe のカチオン量を図 1 に示す。ここで、脱灰処理後のろ液に含まれる Ca、Fe の定量分析を行い、石炭中のカチオン量から定量分析値を差し引いた値を脱灰炭中のカチオン量とみなす。図 1 に示すように、酢酸アンモニウム溶液で脱灰処理を施した場合、脱灰処理前後で Ca の量は 6 割程度にまで減少したのに対して、Fe の量はほとんど変化していない。触媒として高活性のイオン交換性 Ca が酢酸アンモニウム溶液で除去されるのに対して、Fe は同溶液に対してほとんど溶解しないことが確認された。一方で、塩酸溶液で脱灰処理を施した場合、脱灰処理前後で Ca は 1 割程度、Fe は 2 割程度にまで減少した。塩酸溶液には大半の Ca と Fe が溶解したといえる。以上より、酢酸アンモニウム溶液では、主に Fe が触媒として作用する脱灰炭を、塩酸溶液では触媒成分をほとんど含まない脱灰炭を調製できることが明らかとなった。

それぞれのチャーの  $\text{CO}_2$  ガス化反応速度を図 2 に示す。ここで、横軸の反応率はチャーの反応成分の全量に対する反応量、縦軸のガス化反応速度は単位時間当たりの反応率変化量を示している。図 2 に示すように、脱灰炭  $\text{HCl}$  チャーについては、石炭チャーと比べてガス化反応速度が大きく低下している。Ca と Fe の含有量が大幅に減少したことにより、触媒作用が大幅に低減されたためと考えられる。脱灰炭  $\text{NH}_4\text{OAc}$  チャーについては、石炭チャーと比べてガス化反応速度がやや低いものの、脱灰炭  $\text{HCl}$  チャーと比較すると高いガス化反応速度を維持しているといえる。図 1 に示すように、イオン交換性 Ca が除去されたことで Ca の含有量は減少したが、Fe の含有量は石炭と同等であることから、Fe による触媒作用が強く反映されていると考えられる。

透過法で測定した脱灰炭  $\text{HCl}$  の Fe K 端 XANES スペクトルを図 3 に示す。図 3 に示すように、Fe K 端における  $\Delta\mu$  は  $0.03$  程度であることから、脱灰炭  $\text{HCl}$  に対して、透過法による XAFS 測定は困難であると判断される。また、XAFS 測定に用いるためのサンプル量を十分に確保できなかったことから、脱灰炭  $\text{HCl}$  は蛍光法で測定することとした。

石炭、脱灰炭  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 、脱灰炭  $\text{HCl}$ 、標準試料の  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  の Fe K 端 XANES スペクトルを図 4 に示す。なお、脱灰炭  $\text{HCl}$  は蛍光法による測定結果、その他は透過法による測定結果である。図 4 に示すように、石炭と脱灰炭  $\text{NH}_4\text{OAc}$  の XANES スペクトルは類似しており、かつこれらは  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  の XANES スペクトルとも類似している。したがって、両者に含まれる Fe は主にカルボキシル基と結合していると考えられる。一方で、石炭と脱灰炭  $\text{HCl}$  の XANES スペクトルを比

表 1. 石炭の性状

工業分析 / % <sub>db</sub>	
揮発分	48.7
固定炭素	47.7
灰分	3.7
元素分析 / % <sub>daf</sub>	
C	75.1
H	5.1
O	20.8
N	1.0
S	0.04
灰組成 / %	
SiO <sub>2</sub>	40.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.3
CaO	13.7

較すると、脱灰炭<sub>HCl</sub>のXANESスペクトルには7145 eV付近にショルダーピークが確認できるのに対して、石炭のXANESスペクトルにはそれが不鮮明であることから、両者は異なるXANESスペクトルの形状であると考えられる。このように、酢酸アンモニウム処理は、Feの化学形態にほとんど影響を及ぼさないが、塩酸処理は、Feの化学形態に影響を及ぼす可能性が示唆された。酢酸アンモニウム溶液による脱灰処理は、Feに対して温和な条件であり、化学形態にも影響を及ぼさないと考えられるのに対して、塩酸溶液による脱灰処理では、一部の石炭中のFe化合物が変化する可能性、また石炭中のFe化合物が部分的に塩酸と反応し、全体のFe化合物の組成が変化する可能性が考えられる。ただし、このXAFSスペクトルの形状の違いは、XAFS測定法の違いに起因する可能性も否定できず、詳細は不明である。

以上より、酢酸アンモニウム溶液による脱灰処理は、Feの含有量および化学形態に対してほとんど影響を及ぼさないこと、塩酸溶液による脱灰処理は、Feの含有量を大幅に低減し、化学形態に影響を及ぼす可能性があることが明らかとなった。

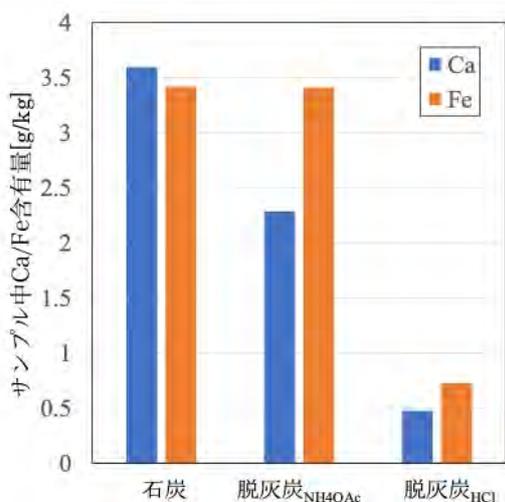


図 1. サンプル中のカチオン量

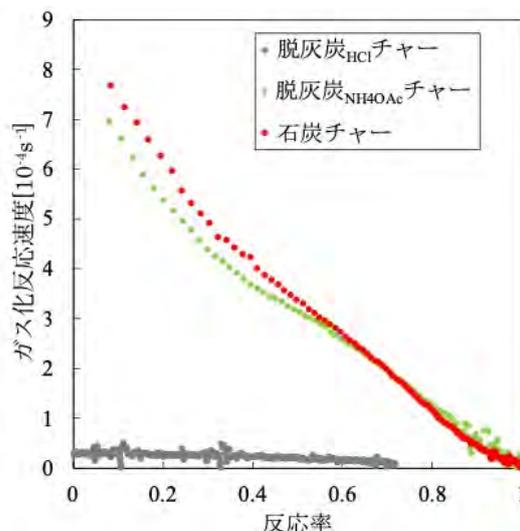


図 2. CO<sub>2</sub> ガス化反応プロファイル

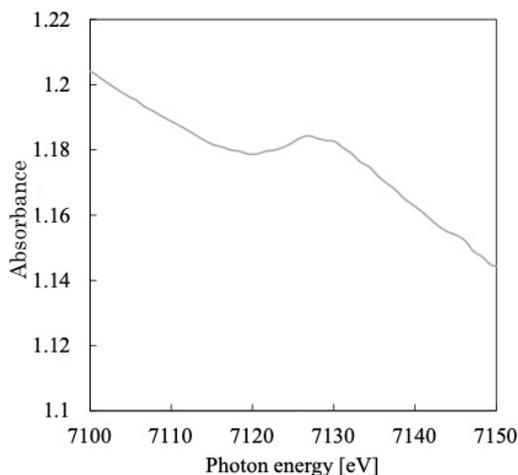


図 3. 透過法による脱灰炭<sub>HCl</sub>の Fe K 端 XANES スペクトル

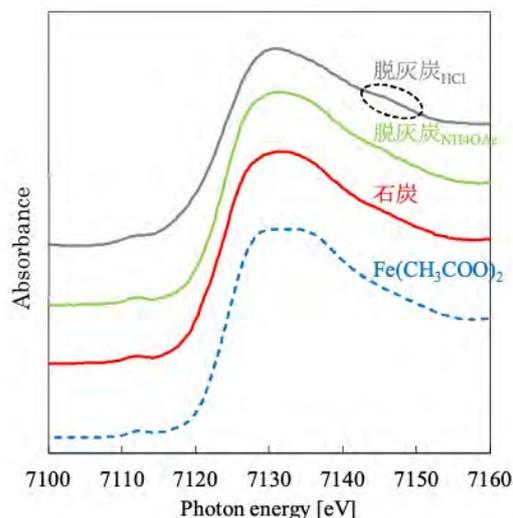


図 4. Fe K 端 XANES スペクトル

今後の課題：

本実験では、1炭種での検討にとどまっており、他の炭種における脱灰処理の影響についてデータを蓄積し、傾向を把握する必要がある。Feの化学形態についてより詳細な解析を進め、ガス化反応性の結果とともに考察し、石炭中Feの触媒作用のメカニズム解明を目指す。また、今回の測

定データは、鮮明さが不十分であり、EXAFS の解析に至らなかった。引き続きデータの蓄積を進め、EXAFS 解析に着手する。

**謝辞：**

この成果の一部は、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)の委託業務の結果得られたものです。

**参考文献：**

- [1] 大塚康夫、*J. Jpn. Inst. Energy*, **91**, 317 (2012).
- [2] 三浦孝一 他、燃料協会誌、**66**, 264 (1987).
- [3] T. Takarada *et al.*, *Fuel*, **64**, 1438 (1985).
- [4] S. A. Benson, P. L. Holm, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 145 (1985).
- [5] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).

---

(Received: November 19, 2019; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

池田他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 229(2021) より転載

## 蛍光 X 線装置を用いた灰中重金属類の成分分析 Component analysis of heavy metals in ash using X-ray fluorescence

野田 直希<sup>1</sup>, 山本 融<sup>1</sup>, 野口 真一<sup>2</sup>, 大野 泰孝<sup>2</sup>, 出口 博史<sup>3</sup>

Naoki Noda<sup>1</sup>, Tohru Yamamoto<sup>1</sup>, Shinichi Noguchi<sup>2</sup>, Yasutaka Ohno<sup>2</sup>, Hiroshi Deguchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>一般財団法人電力中央研究所, <sup>2</sup>株式会社電力テクノシステムズ, <sup>3</sup>関西電力株式会社

<sup>1</sup>CRIEPI, <sup>2</sup>DENTEC. Co. Ltd, <sup>3</sup>KEPCO. Co. Ltd.

石炭燃焼プロセスの様々な箇所から排出される石炭灰に含有する重金属類の特性を把握するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を使って、石炭燃焼排ガスからの採取方法や採取条件を変えて捕集した石炭灰に含まれる重金属類の蛍光 X 線測定を行った。測定は、同一の石炭を燃焼させ粒子径毎、および採取温度を変えて捕集した石炭灰を対象に行い、石炭灰中の重金属類の含有率に及ぼす影響を評価した。その結果、石炭灰に含まれる重金属類の蛍光 X 線スペクトルには粒子径による大きな違いは見られず、含有する重金属濃度に対する粒子径の影響は小さいことがわかった。また、石炭灰の採取温度が低いほど、比較的揮発性が高い重金属類 (Hg, As 等) の蛍光 X 線スペクトル強度が高くなっており、これらの成分は、排ガス温度が低いほど石炭灰中の含有率が高くなることが明らかとなった。

キーワード：石炭灰, 重金属類, 排ガス温度, 粒子径

### 背景と研究目的

石炭燃焼プロセスには、燃焼時に発生する石炭灰の排出抑制対策として高性能な集じん装置が設置されている[1]。集じん装置で捕集された石炭灰は、様々な分野で有効利用されており、国内外で利用拡大に向けた検討が進められている。石炭灰を利用する場合には、石炭灰の粒子径や主要な組成（灰中の未燃分濃度や Si 含有率等）が有効利用の判断基準となっている[2]。さらに、人体や環境への影響を踏まえ、安全性の基準として含有する重金属類の濃度等が定められている。

石炭燃焼プロセスでは、同一ユニットにおいても、排出する箇所によって、石炭灰の粒子径や性状が異なり、石炭灰中の重金属類の濃度は排ガス温度にも大きく依存すると考えられる。そのため、石炭灰の有効利用拡大を図るためには、含有する重金属類の種類や濃度に及ぼす石炭灰の粒子径や採取温度等の影響を把握することが重要である。しかしながら、石炭灰に含まれる一部の重金属類は含有濃度が非常に低く、汎用測定装置では十分な

特性把握が困難であった。これに対して、輝度が高い SPring-8 の放射光を用いることで、石炭灰に含まれる低濃度の重金属類に対しても高精度で信頼性の高い分析が可能となる。

本測定では、同一の石炭を燃焼させ粒子径や採取温度が異なる複数の石炭灰を捕集し、蛍光 X 線測定を行うことで、各石炭灰採取条件下における石炭灰に含有する成分の特徴の評価を試みた。

### 実験

蛍光 X 線スペクトルの測定は Fig. 1 に示す BL16XU の実験ハッチ内最下流部に設置した蛍光 X 線装置を用いて行った。石炭灰の試料採取は、電力中央研究所の横須賀地区に設置された石炭燃焼特性実証試験装置 (Fig. 2) で行い[3]、電気集じん装置の出口において石炭燃焼排ガスを等速吸引し、フィルタで捕集した。この際、粒子径が異なる石炭灰を採取するため、ロープレッシャーインパクト[4]を用いて、排ガス中の石炭灰を粒子径別に捕集した。また、粒子径毎の試料採取とは別に、排



Fig. 1. X-ray fluorescence analyzer at BL16XU.

ガス中石炭灰の採取装置[5]のろ紙を設置した部分をヒータによって加熱し、採取温度が異なる2種類の石炭灰（高温採取灰、低温採取灰）を採取した。

石炭灰の蛍光X線測定では、Fig. 3のように石炭灰を捕集したフィルタをシリコンウエハ上に貼り付け、二結晶単色器（液体窒素冷却）で単色化した20 keVのX線をベンドシリンドリカルミラー（前置ミラー：2mrad）で集光し、試料に照射した。石炭灰には、揮発性が高い成分が含有している可能性があり、真空での測定が難しいことから、Heにて試料室内ならびに分光室内を常圧に置換して測定を行うとともに、入射X線が減衰しないように実験ハッチ上流部から蛍光装置入射部まで真空パスを設置した。測定ビームサイズは蛍光X線測定装置上流部の入射4象限スリットにて

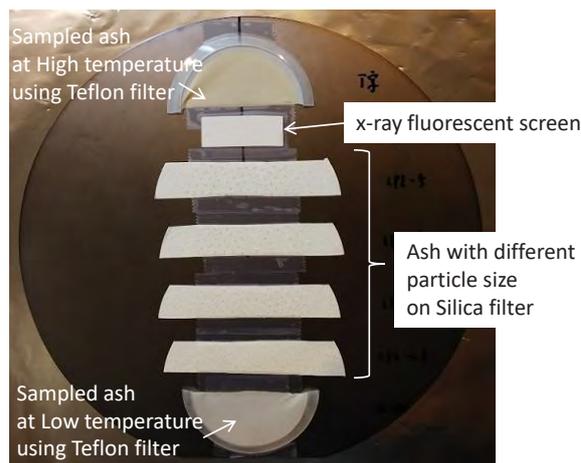


Fig. 3. Appearance of the ash samples on filters.

縦0.1mm、横0.3mmに成形し、直入射配置（90°）および斜入射配置（1°）で測定した。試料から放出される蛍光X線を測定する検出器として、エネルギー分散測定では単素子SDD半導体検出器を、波長分散測定ではシンチレーションカウンタ（SC）を用いた。また、蛍光X線スペクトルの分解能を高めるため、測定試料と分光結晶の間にソーラーズリットを設置し、分光結晶にはLiF（200）を使用した。

### 結果および考察

粒子径が異なる石炭灰を対象に測定した蛍光X線スペクトルを比較したところ、得られたスペクトルに大きな違いは見られなかった。この結果から、本検討において、石炭灰に含有する重金属類に対して粒子径はほとんど影

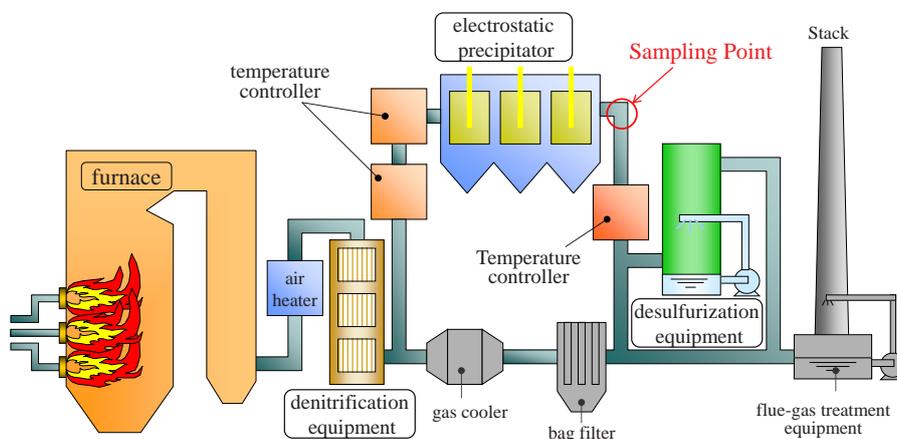


Fig. 2. Coal combustion test facility in CRIEPI.

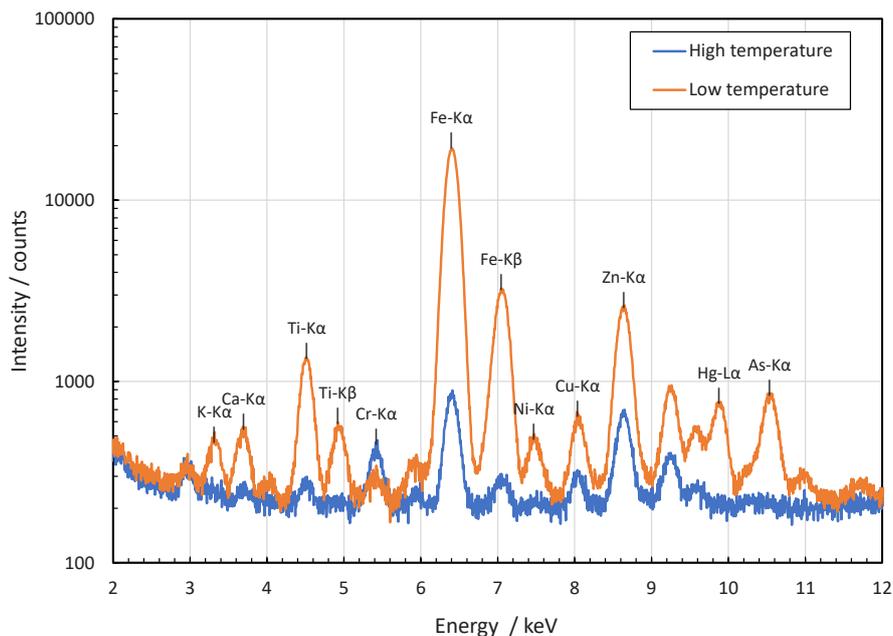


Fig. 4. X-ray fluorescence spectra of ash sampled at different temperature.

響しないことがわかった。

排ガスの採取温度を変えて捕集した2種類の石炭灰を対象に測定した蛍光X線スペクトルをFig. 4に示す。高温で採取した試料と低温で採取した試料のスペクトルを比較したところ、低温採取灰については、高温採取灰には見られなかったHgやAs等が検出され、採取温度の低下に伴い、これら成分の含有率が高くなることがわかった。石炭燃焼プロセスにおいて、石炭中重金属類の燃焼に伴う揮発特性や排ガス中での石炭灰への移行特性は、重金属類の揮発性に大きく依存する。本検討において、採取温度の低下によって濃度が高くなったHgやAs等は、石炭中重金属類の中でも比較的揮発性が高い物質である[6]。これら物質は、石炭燃焼によってほぼ全量が揮発して、排ガス温度の低下によって凝縮や未燃炭素への吸着等が生じて石炭灰に移行すると考えられている[7]。このことから、採取温度が低い石炭灰において、比較的揮発性が高いHgやAs等の物質が検出されたと考えられる。

#### 今後の課題

石炭灰の有効利用方策の検討には、石炭灰中に含まれる重金属類の含有量の他にも、各物質の化学形態を把握して毒性や安定性を把握することが重要である。そこで、蛍光X線分析に加え、石炭灰中の重金属類の化学形態

を把握するためXAFS測定も試みたものの、石炭灰に含まれる重金属類の濃度が極めて低く、かつ、石炭灰には様々な成分が混在しているため、重金属類の良好なXAFSスペクトルが得られなかった。その改善策として、湾曲分光結晶(BCLA)やフィルタの設置、測定条件の最適化、さらにはサンプル作製の工夫等を行い、石炭灰に含有する重金属類の化学形態の変化をXAFS測定にて検討していく計画である。

#### 参考文献

- [1] 電中研レビュー:第46号(2002).
- [2] 日本産業規格:JIS A 6201(2015).
- [3] 白井裕三他:電力中央研究所報告書, W03025(2003).
- [4] 日本産業規格:JIS K 0302(1989).
- [5] 日本産業規格:JIS Z 8808(2013)
- [6] Clarke, L.B. and L.L. Sloss: IEACR/49, IEA Coal Research(1992)
- [7] N. Noda and S. Ito: Journal of Powder Technology, **180**, 227-231(2008).

2018B5340, 2019A5340

BL16B2

## X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN単一量子井戸の解析 X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction Analysis of GaInN/GaN Single Quantum Wells

稲葉 雄大, 水島 啓貴, 工藤 喜弘Yuta Inaba, Hirotaka Mizushima, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社\*

Sony Corporation\*

\* 現社名：ソニーグループ株式会社

\* Current company name: Sony Group Corporation

発光デバイスに用いられるGaInN/GaN量子井戸のIn凝集と発光特性の関係を、X線吸収微細構造解析、X線回折、フォトルミネッセンス、蛍光顕微鏡観察を組み合わせ解析した。発光波長が青～黄色帯のIn組成のc面GaN基板上の単一量子井戸を解析したところ、発光波長が長波長化するに従って、発光スペクトルの半値幅、空間的な発光強度むらが増加することは確認できたが、In凝集の状態を特定することは出来なかった。

**キーワード：** 発光ダイオード、レーザダイオード、X線回折、XAFS

### 背景と研究目的：

GaInN系発光デバイスの発光層である $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 量子井戸(以降、GaInN)はIn組成xによって発光波長を調整できるが、青色帯よりも長波長域で発光効率が低下するという課題がある [1]。この現象にはIn凝集(組成ゆらぎを含む相分離の一種)と格子ひずみが大きな影響を与えていると考えられており、今回はこのうちIn凝集の影響に着目した。In凝集は、GaNとInNが混晶になりにくいことによって生じ、均一なGaInNを得るためには高温での結晶成長が必要である [2]。一方、一般的にGaInNは有機金属気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)によって作製されるが、反応の平衡定数の関係で高温ではInの取り込みが悪くなる [3]。つまり、相分離の観点では高温成長が必要だが、生成反応の観点では低温成長が必要というトレードオフの関係がある。以上の事情から、高In組成域の均質なGaInNを得ることは難しく、GaInN層中でIn凝集が生じやすい。この凝集やそれに伴う結晶性の低下は長波長域での発光効率の低下の一因と言われている。すなわち、発光特性改善の指針を得るには、GaInN/GaN井戸層の中のInの凝集状態を明らかにし、発光特性と比較を行う必要がある。

GaInN/GaN量子井戸層におけるInの凝集状態の解析手法としては、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy; TEM) [4]や3次元アトムプローブ(3-Dimensional Atom Probe; 3DAP) [5-6]、X線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)による方法[7-8]が提案されている。このうちTEMと3DAPは数nm～数十nm程度のミクロな解析領域の中の凝集を直接観察できる強力な手法だが、発光特性は通常数百nm以上のマクロな領域で観測するものであり、これらの比較は難しい。一方、XAFSによる解析では別途X線回折(X-ray Diffraction; XRD)測定等から平均In組成を得る必要があるが、数nm以上のマクロな領域の平均的な情報が得られるので発光特性との比較が容易である。発光特性の評価では試料の層構造も重要である。実際のデバイスで用いられる井戸層は膜厚が2～3nm程度であり、かつ井戸層(GaInN)をバリア層(GaN)で挟んで何層か繰り返した多重量子井戸構造(Multi Quantum Wells; MQW)となっている。In凝集が生じると発光の面内ばらつきが顕著になると想定されるが、MQWでは積層方向に平均化されるため、面内分布を正しく評価することが出来ない。すなわち、発光特性との比較という点では単一量子井戸(Single Quantum Well; SQW)で、かつ膜厚が2～3nm程度のものが解析対象として望ましい。ここで、SQWで発光とIn凝集の関係を議論したものとしてはMiyanagaらの報告[8]があるが、平均In組成はPL発光波長から算出しており、精度に疑問がある。より精密な平均In組成はXRDから得られるが、SQWのIn凝集に用いられた例は未だ無い。これは、実験室系の装置では、SQWのXRDプロファイルを得るためにはX線の強度が不十分であることが要因の一つと思われる。

今回の実験では以上のような背景のもと、青～黄色帯の発光波長の GaInN/GaN 単一量子井戸を対象とし、放射光 XRD, XAFS を組み合わせた In 凝集状態解析を行い、In 凝集と発光特性との関係を調査した。

#### 実験：

測定試料は MOCVD により作製された発光波長が青、緑、黄緑、黄色帯の c 面 GaN 基板上的 GaInN/GaN 単一量子井戸であり、縦構造の設計値は図 1 に示すとおりである。測定には 5 mm 角程度の大きさに切り出した試料片を用いた。本報告では試料名は発光波長に対応する色（青、緑、黄緑、黄）で呼ぶこととし、以降の図の凡例では英語の頭文字を取って B, G, YG, Y と表記する。

キャップ層 GaN 100nm
井戸層 GaInN 3nm
下地層 GaN 600nm
c面GaN 基板

図 1. 測定試料の縦構造

In-K 端 XAFS スペクトルは 19 素子 Ge 固体検出器(Solid State Detector; SSD)を用いた蛍光収量法によって測定した。測定方式はステップスキャンであり、1 ステップあたりの積算時間は EXAFS 領域の高波数側ほど長くし、スペクトル全体の測定時間を 8 時間程度になるように調整した。入射 X 線は Si(111)分光結晶で単色化し、ベンドシリンドリカル形状の Rh コートミラーに 1.5 mrad の角度で入射することで高次光を除去した。また、XAFS スペクトル測定中は入射 X 線強度の安定化のために MOSTAB (Monochromator Stabilization)を利用した。入射方向は GaN 基板の[11-20]方向からとし、X 線を試料表面に対してすれすれの角度(0.5° 程度)で入射することで基板の影響を低減した。これでもなお基板からの回折、蛍光 X 線(Ga-K $\alpha$ , K $\beta$ )が問題となったので、それぞれ面内揺動( $\pm 1.0^\circ$ )と SSD 前への Al アッテネータの配置によって低減した。また、スペクトルの積算では、SSD の素子のうち回折 X 線の影響が強いものを除いて計算した。

放射光 XRD 測定では、0004 対称反射と 11-24 非対称反射の測定を行った。測定には BL16B2 に設置されている HUBER 社製の大型 6 軸回折計を用いた。検出器は対称反射測定には YAP:Ce シンチレーション検出器を、非対称反射測定には Dectris 社製の 1 次元ストリップ検出器 MYTHEN を用いた。ダイレクトビームスキャンから計算された MYTHEN の検出器距離は 293.0 mm であった。入射 X 線のエネルギーは 8.003 keV(CeO<sub>2</sub>による較正值)であり、入射ビームサイズは 1.0×1.0 mm とした。YAP 検出器前には 1.0×1.0 mm のダブルスリットを、MYTHEN 前には 1.0 mm の散乱防止用スリット(2 $\theta$  軸と直交する方向を制限)を設置した。対称反射の測定ステップ間隔は 2 $\theta$  で 0.01° (運動して走査される  $\omega$  軸は 0.005°)、非対称反射の  $\omega$  軸のステップ間隔は 0.005° である。積算時間は対称・非対称反射ともに 1 ステップあたり 1 秒である。対称反射では基板ピーク付近のみ検出器の数の落としを避けるため、検出器前にアッテネータを配置して測定し、後からそれ以外の部分のデータとつなぎ合わせた。

発光特性の評価としては、PL 測定と蛍光顕微鏡観察を行った。PL 測定は励起光波長が 325 nm であり、室温での測定とした。蛍光顕微鏡は水銀ランプ光源のものを用い、PL 測定で得られた各試料の発光ピーク波長付近のバンドパスフィルタを入れて 100 倍レンズで観察した。

#### 結果および考察：

放射光 XRD 測定で得られた 0004 対称、11-24 非対称反射の結果を図 2 に示す。非対称反射については測定で得られた  $\omega$ , 2 $\theta$  に対する強度マップを、以下の式を用いて逆格子マップへと変換してある。ここで、 $Q_x$  と  $Q_z$  は逆格子空間の軸であり、それぞれ[11-20], [0001]方向と一致するようになってある。

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega))$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega))$$

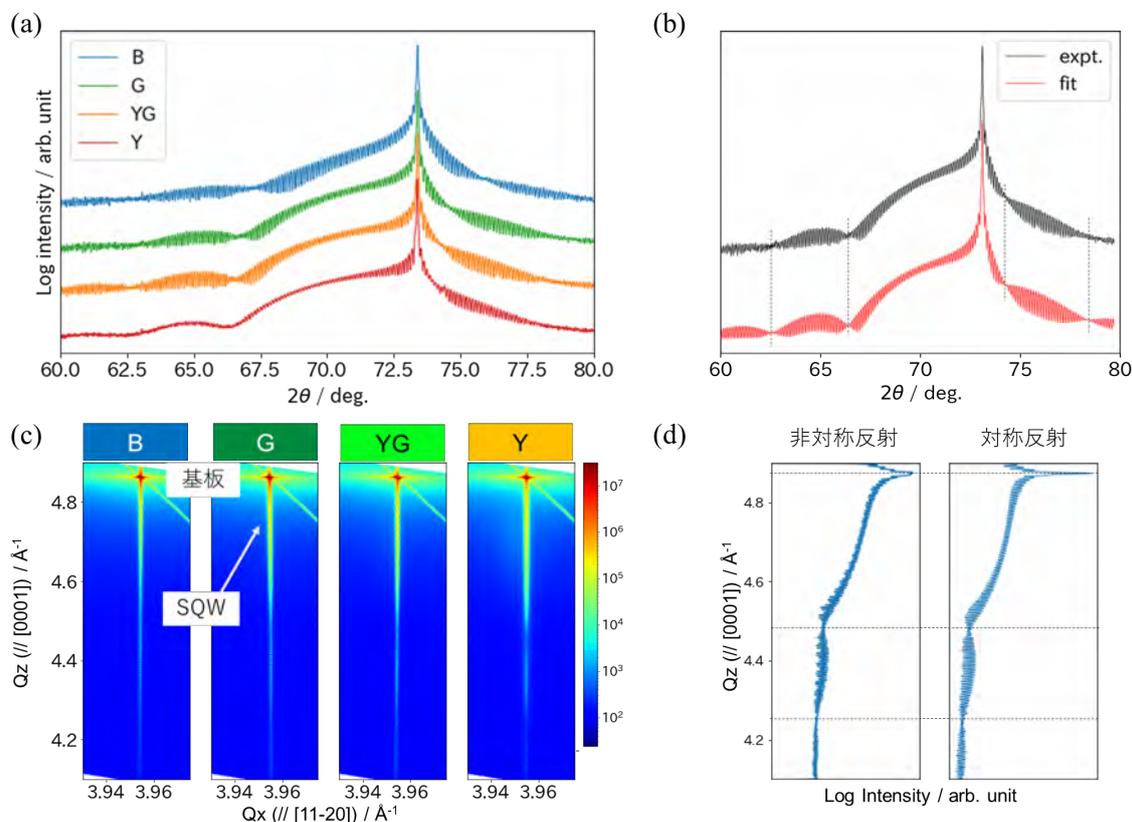


図 2. 放射光 XRD 測定結果。(a)0004 対称反射プロファイル全体像、(b)緑試料の 0004 対称反射に対するフィッティング結果、(c)11-24 非対称反射の逆格子マップ、(d)緑試料の非対称反射の CTR 上強度分布 (左) と 0004 対称反射プロファイル (右) の比較

図 2(a) を見ると、0004 対称反射プロファイルには  $73^\circ$  付近の鋭い基板ピークと共に、3 nm の井戸層に由来する緩やかなフリッジと、100 nm の表面層由来の細かいフリッジが存在する。また、 $2\theta=70^\circ$  付近のブロードな膨らみが井戸層のブラッグピークである。一方、11-24 非対称反射の逆格子マップは図 2(c)に示すとおりであり、基板ピークから垂直に CTR(Crystal Truncation Rod)が伸びている。CTR 上の強度プロファイルと対称反射のプロファイルを図 2(d)で比較したが、ほぼ同等な形状であり、CTR には SQW 由来の信号が含まれていることが確認できる。ここで、SQW の信号が基板ピークから  $Q_x$  方向にずれていないことから、全ての試料で格子緩和が生じていないことが分かる。そこで、格子緩和率を 0 と仮定し、0004 対称反射の結果に対して動力学理論の一種である再帰行列法[9]を用いたモデルフィッティングを行うことで、各層のパラメータを求めた。フィッティングには Bruker 社製のソフトウェア LEPTOS を用いた。最適化したパラメータは、井戸層およびキャップ層の膜厚と、井戸層の In 組成の計 3 つである。フィッティング結果をまとめたものを表 1 に、緑試料に対するフィッティング結果を図 2(b)に示す。井戸層・キャップ層の膜厚はほぼ図 1 の設計値であり、また発光が長波長になるほど In 組成が高くなっていることが分かる。

表 1. フィッティングで得られた各試料の In 組成と膜厚

試料	井戸層 In 組成 $x_{ave}$	井戸層膜厚(nm)	表面層膜厚(nm)
青	0.153(5)	2.55(9)	94.4(3)
緑	0.213(9)	2.75(10)	93.8(5)
黄緑	0.223(2)	2.82(10)	94.0(7)
黄	0.249(3)	2.86(3)	94.1(3)

次に、XAFS 測定で得られた EXAFS 振動と動径構造関数を図 3(a),(b) に示す。ただし、動径構造関数は図 3(a) に示した EXAFS 振動（高波数側を強調するために光電子の波数  $k$  の 2 乗を掛けてある）を、 $k$  が  $3 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲を Hanning の窓関数( $dk=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ )を用いてフーリエ変換することで導出した。

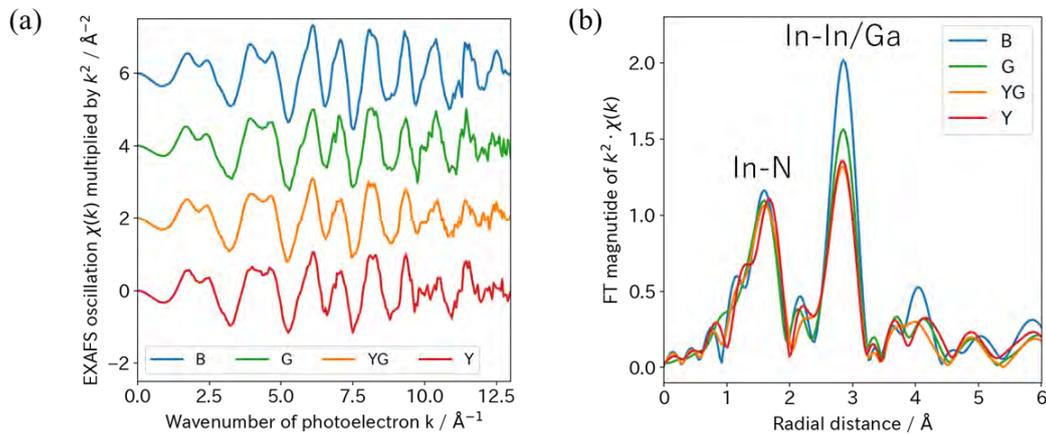


図 3. (a)EXAFS 振動の比較、(b)動径構造関数の比較

動径構造関数の第 1 ピークは In-N に、第 2 ピークは In-In もしくは In-Ga に対応する。発光波長が長波長化するに従って In-In/Ga の第 2 ピークが減少していることが分かる。ここで、定量的な評価を行うために、FEFF6[10]により計算された散乱パスを用いたフィッティングを行い、以下のよう

$$x_{local} = N_{In} / (N_{In} + N_{Ga})$$

に定義した In 周りの In 配位数比率  $x_{local}$  を算出した。ただし、 $N_{In}$  および  $N_{Ga}$  はそれぞれ In 周りの第 2 配位圏における In、Ga の配位数である。フィッティングには Larch[11]を使用した。フィッティングモデルは 2 シェルモデルとし、吸収端エネルギーのずれ  $\Delta E_0$ 、スケール因子  $s$  は第一・第二配位で共通とした。XRD より結晶性が良いことが分かったため、配位数は結晶構造から予測される値に固定し、第 2 配位圏では上記の  $x_{local}$  をパラメータとした。配位距離  $r_{In-N}$ ,  $r_{In-In/Ga}$  およびデバイワラー因子の二乗  $\sigma_{In-N}^2$ ,  $\sigma_{In-In/Ga}^2$  は第一・第二配位で独立に設定した。フィッティングは  $1 \sim 3.5 \text{ \AA}$  の範囲の動径構造関数に対して行った。以上のようなフィッティングで得られた各パラメータと R 因子を表 2 に、緑試料に対するフィッティング結果をグラフとして図 4 に示した。R 因子は全試料で 1% 程度であり、形状としても概ね実験結果を再現できている。

表 2. EXAFS に対するフィッティングで得られた R 因子とパラメータのまとめ

試料	R 因子 (%)	$\Delta E_0$ (eV)	$S$	$r_{In-N}$ (Å)	$\sigma_{In-N}^2$ (Å²)	$r_{In-In/Ga}$ (Å)	$\sigma_{In-In/Ga}^2$ (Å²)	$x_{local}$
青	1.14	6(1)	1.09(9)	2.083(9)	0.004(1)	3.220(6)	0.0065(9)	0.05(7)
緑	0.52	6.6(8)	1.0(1)	2.079(5)	0.0036(7)	3.222(4)	0.0057(7)	0.19(4)
黄緑	1.17	8(1)	1.1(2)	2.099(8)	0.005(1)	3.228(7)	0.007(1)	0.20(5)
黄	2.23	9(1)	1.0(2)	2.11(1)	0.003(1)	3.230(9)	0.005(1)	0.26(5)

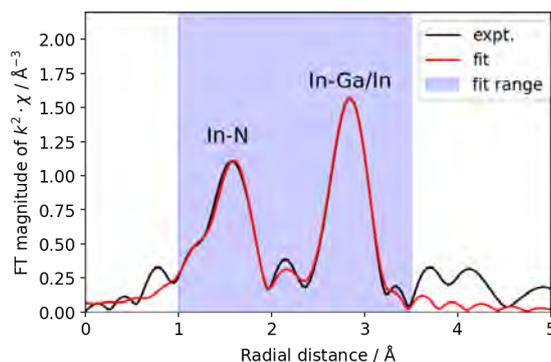


図 4. 緑試料の動径構造関数に対するフィッティング結果

In 凝集が生じると In の周りに In が存在する確率が高くなるため、 $x_{local}$  は XRD の平均 In 組成  $x_{ave}$  よりも大きくなると考えられるが、今回得られた結果では黄色以外の水準で  $x_{ave}$  よりも  $x_{local}$  の方が低い。局所的な In 組成が平均的な In 組成よりも低くなることは、結晶である限りはあり得ない状況なので、測定結果のノイズ等の影響で正しい値が得られていない可能性がある。正しい結果が得られれば  $x_{ave}$  からの  $x_{local}$  の乖離具合で凝集度を指標化できると思われるが、今回の結果では困難である。

PL 測定で得られた井戸層のバンドギャップ（発光ピーク波長から計算）に対してスペクトルの半値全幅(Full Width Half Maximum; FWHM)をプロットしたものを図 5 に示す。

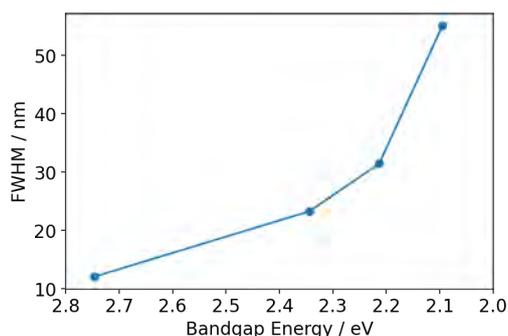


図 5. PL 測定で得られたバンドギャップおよび半値全幅

In 組成が増加してバンドギャップがせまくなるほど FWHM が増加していることが見て取れる。

最後に、蛍光顕微鏡観察によって空間的な発光強度むらを評価した結果を図 6 に示す。ただし、強度は以下の式で計算した相対輝度  $L_{rel}$  であり、 $L_{expt}$ ,  $L_{ave}$  はそれぞれ画像各点の輝度とその平均値である。

$$L_{rel} = (L_{expt} - L_{ave})/L_{ave}$$

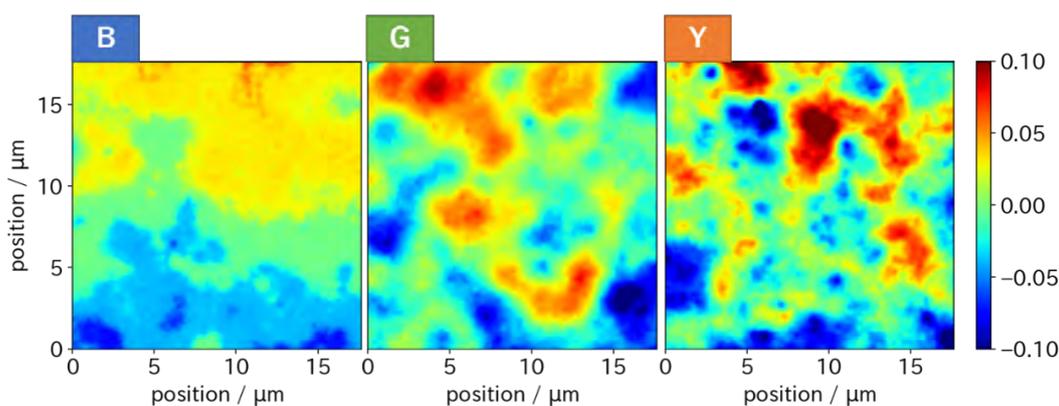


図 6. 青、緑、黄試料の蛍光顕微鏡像

発光波長が長波長のものほど、発光強度むらが細かくなっていることが分かる。

#### まとめ：

GaInN SQW における In 凝集に対応するパラメータを導出し、発光特性と比較することを目的として放射光 XRD、XAFS、PL 測定および蛍光顕微鏡観察を行った。放射光 XRD、PL および蛍光顕微鏡測定から、青～黄色帯の発光波長の SQW では発光波長が長波長になるほど In 組成が高くなり、それに従って発光スペクトルの半値幅が増加し、面内発光強度むらが細かくなることが分かった。一方、XAFS 解析から得られた局所的な In 組成は XRD から得られた平均 In 組成よりも小さい値であり、物理的にあり得ない値であった。このため、凝集状態を一意に特定することは出来ず、凝集に関する議論を行うことは出来なかった。この原因としては、今回の XAFS 測定結果の S/N や測定範囲が十分でない、もしくは配位数とデバイワラー因子の相関が強いために XAFS では正確な値が得られないといった可能性が挙げられる。前者に関しては今回の測定でも 1 水準あたり 8 時間程度を要しているため、現実的な測定時間の範囲での改善は困難と思われ、後者についても原理的な問題であるので、今回のような GaInN SQW の In 凝集を XAFS から議論するのは困難と思われる。

#### 参考文献：

- [1] M. A. Maur *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 027401 (2015).
- [2] I. Ho *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2701 (1996).
- [3] 長谷川文雄 ら著, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, p.362
- [4] A. Rosenauer *et al.*, *Ultramicroscopy*, **111**, 1316 (2011).
- [5] F. Tang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **125**, 225704 (2019).
- [6] Y. Kanitani *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 05FM04 (2016).
- [7] T. Miyajima *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **228**, 45 (2001).
- [8] T. Miyanaga *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 035314 (2007).
- [9] S. A. Stepanov *et al.*, *Phys. Rev. B*, **57**, 4829 (1998).
- [10] S. I. Zabinsky *et al.*, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995).
- [11] M. Newville, *Journal of Physics: Conference Series*, **430**, 012007 (2013).

(Received: March 30, 2020; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

稲葉他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 223(2021) より転載

2018B5031

BL16XU

## 銅鉄合金の歪変化解析 Strain Change Analysis of Cu-Fe Alloy

後藤 和宏, 徳田 一弥, 佐藤 一成  
Kazuhiro Goto, Kazuya Tokuda, Issei Satoh

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

銅 (Cu) に鉄 (Fe) を添加した合金を対象として、熱処理と加工による強度変化要因を調べるために、X 線回折とプロファイル解析で得られる不均一格子歪を解析した。測定試料には Cu と Fe の二相が共存する合金を用い、各相から観測される回折ピークを用いて評価した結果、加工前の熱処理温度に依存して Fe の歪および Cu と Fe の結晶子サイズが変化していることを確認した。

キーワード： 銅合金、加工硬化、回折、Williamson-Hall 法、歪

### 背景と研究目的：

銅 (Cu) はコストと導電率のバランスに優れた金属であり、工業的に最も重要な材料の一つである。機械強度が必要な用途では加工硬化等により高強度化させることが一般的で、電線用ではダイスを用いた引抜き加工がよく用いられる。近年高まる環境負荷低減のニーズに従い、特に自動車向けの電線等では従来にも増して細く切れにくい材料、即ち高導電率かつ高強度な材料を実現するプロセス設計の重要性が高まってきている。純金属に添加元素を加えた合金では加工硬化の効果が高まるが、高い導電率を持つ Cu に対して異種元素を置換固溶させると著しい導電率低下が生じるため、電線用の導体材料として必要な強度と導電率を両立させるには複数の特性因子を把握し制御することが必要不可欠である。

これに関連して、多結晶金属材料の強度因子である転位密度などマイクロ組織の情報を X 線回折 (XRD) や中性子回折で得たプロファイルから解析する研究が従来から報告されている[1, 2]。強度因子を直接評価可能とすることでプロセス設計へのフィードバックがしやすくなるため、このようなプロファイル解析技術は産業応用上極めて重要である。

本研究では、Cu に比較的安価な鉄 (Fe) を添加した二元系合金の中でも母相の Cu 中に Fe を析出させた二相合金を対象として、面心立方格子 (fcc) の Cu と体心立方格子 (bcc) の Fe それぞれのマイクロ組織が加工と熱処理によってどのように変化するのか明らかにすることを試みた。本合金では鋳造から細線に加工する途中で中間熱処理を加えた場合にその温度によって強度と導電率が大きく変化することが知られており、製造条件最適化に向けては強度変化に対する加工硬化の大きさを評価する必要があるが、一般的な引張試験による特性評価から Cu と Fe の加工硬化を切り分けることは困難である。そこで、XRD を実施して Cu と Fe それぞれの回折線を捉え、X 線プロファイル解析により Cu と Fe それぞれのマイクロ組織の変化を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

試料は図 1 に示す試作フローに従って準備した。Cu に Fe を約 9wt% 添加した合金を直径 8.0 mm にて鋳造し、鍛造と引抜き加工により直径 1.8 mm とし、次に真空中で 500°C 及び 600°C で 8 時間保持し徐冷した後に、引抜き加工により細径化した。試料の強度は引張試験機で、導電率は四端子法を用いてデジタルマルチメータでいずれも室温にて調べた。強度や導電率は不純物量の影響を受けて変化するため、本実験の原料溶解時には Cu に Fe 以外の添加元素を添加していない。サンプリング箇所によって若干の成分差があるものの、8.74~9.11wt% の Fe 含有量であること、不純物としてリン、硫黄、炭素がいずれも 0.01wt% 以下となることを誘導結合プラズマ発光分析により確認した。表 1 に本研究において解析を行った試料一覧を強度と導電率と共に示す。以降は表 1 中の試料名を用いる。

XRD 測定は BL16XU にて実施した。入射 X 線は Si 111 二結晶分光器を用いて 18.0 keV に単色

化し、Rh コートミラー（入射角 3.0 mrad）を用いて高次光をカットした。検出器には Huber 製 8 軸回折計の  $2\theta$  アーム上に設置した YAP (Ce) シンチレーションカウンタを用いた。試料に対する入射角( $\omega$ )は $\omega = \theta$ となるように設定し、走査軸は  $2\theta - \omega$ 、走査範囲は低角側では Cu 111 反射の回折角度付近から高角側では Fe 211 反射の回折角度付近までとし、入射スリットの縦横の開口幅を 0.05 mm、受光スリットの縦横の開口幅を 0.5 mm とした。

XRD 測定時には試料の表面からの反射を観測できるように、 $\omega = 0^\circ$ の時に入射 X 線の方角に対して試料の長手方向が平行となるように試料を固定した。試料の長さは 30 mm に切り揃えた。

なお、本研究では Fe 添加 Cu 合金と純 Cu と純 Fe について直径約 2.0 mm の試料を比較解析する計画としていたが、結晶粒の粗さに起因すると思われる回折プロファイルの変化があり解析に適さない試料があり、代替として準備した 0.32 mm の Cu 合金試料を測定し解析した。また昇温その場測定の実施も検討していたが、結晶粒がより粗くなると考えられたため断念し、全ての測定を室温で実施した。

X 線プロファイル解析によりマイクロ組織の情報を得る手法はいくつか報告があり、本研究では弾性変形の異方性を考慮しない Williamson-Hall 法[3]を用いた。

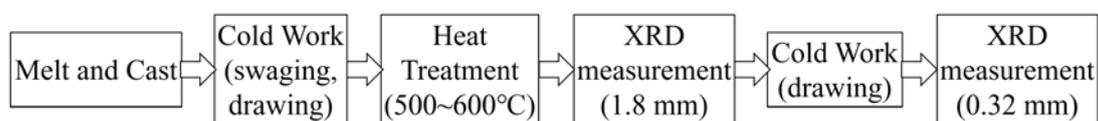


図 1. 試料の試作及び評価フロー.

Sample	Diameter (mm)	Heat Treatment Temperature (at 1.8 mm)	Tensile Strength (MPa)	Conductivity (%IACS)
A000	1.8	-	571	24.5
A500	1.8	500°C	432	63.1
A600	1.8	600°C	367	52.5
B500	0.32	500°C	817	56.3
B600	0.32	600°C	765	52.5

表 1. XRD 測定用試料一覧 (%IACS (International Annealed Copper Standard) は純銅の導電率を 100%としたときの相対値を%で表した数値) .

### 結果および考察：

図 2 に試料 A000 の XRD 測定結果を示す。Cu と Fe の回折線が観測されており、Cu は fcc 構造、Fe は bcc 構造であり、それぞれに対応する面指数を図中に記している。図 2(a)では Cu に対する Fe のピーク強度が低いため図 2(b), (c), (d)に Fe からの回折線を個別に抜き出して示す。図 3 に試料 A000, A500, A600 における回折線の変化を示す。図 3(a)に示す Fe 110 反射では熱処理を加えると半価幅が小さくなり、Fe の回復又は再結晶が進んでいることを示唆している。図 3(b)に示す Cu 111 反射では熱処理後にピーク位置が高角にシフトしており、これは Cu よりも原子半径が大きい Fe の固溶量が減ることで格子定数が小さくなったためと推定できる。Cu 中の Fe 固溶量は導電率にも影響を与えると知られており、表 1 の導電率変化もこの結果と合致している。図 3(a)の Fe 110 反射においても Cu 111 反射と同様に熱処理後のピーク位置が高角へシフトしている点については、bcc 構造の Fe 中における Cu の有効原子半径が大きく Fe 中の Cu 固溶量が減ると格子定数が小さくなる先行研究報告[4]とも合致する。試料 A000 について今回確認された Cu 中への Fe 固溶と Fe 中への Cu 固溶のいずれも、溶解鑄造時に過飽和に固溶していたものと考えられる。図 3(c)には熱処理前後の Fe 211 反射を示しており、A600 の 600°C 熱処理では再結晶が進み粒子統計が低下したと思われるなめらかなピーク形状となった。本研究のために準備した純 Cu と純 Fe の試料においても同様に解析できるプロファイルが取得できなかった。熱処理を施した A500 と A600 を引抜き加工により直径 1.8 mm から 0.32 mm へ細径化した試料について XRD 測定を行った。細径化して得た B500 と B600 のいずれも Cu は fcc 構造、Fe は bcc 構造であり、回折ピークの半価幅は加工後に広がった。各試料について Williamson-Hall 法[3]による不均一格子歪（以下、歪）を

算出した。式 (1) における  $\varepsilon$  の値を歪とし、 $\varepsilon$  は Stokes らの定義した maximum stress[5]、 $\beta$  は積分幅、 $\theta$  はブラッグ角、 $\lambda$  は X 線波長 (0.0689 nm)、 $D$  は結晶子サイズとした。

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{D} \cdot \dots \cdot (1)$$

図 4 には Cu と Fe それぞれの Williamson-Hall プロットを示す。Cu について低角側の 111 反射から高角側の 222 反射までの 5 つの回折プロファイルを用い、Fe について 110 反射から 211 反射までおよび 220 反射の 4 つの回折プロファイルを用いた。Cu と Fe のいずれにおいてもジグザグのプロットとなり、既知の通り弾性変形の異方性に起因する変化が認められる。弾性異方性の影響を懸念して、Cu については 111 反射と 222 反射を用い、Fe については 110 反射と 220 反射を用いてプロットした結果が図 5 であり、これらと対応して得られた  $D$  と  $\varepsilon$  を表 2 に示す。なお、今回の試料におけるピークの積分幅に対する光学系起因のピーク広がりには十分に小さいことから、 $\beta$  は観測された回折プロファイルの積分幅を用いた。

試料 B500 と B600 を比較すると表 1 の引張強さ増大は表 2 の Fe における  $\varepsilon$  増大と対応するため、引張強さが異なる要因の一つとして Fe の加工硬化が考えられる。これはナノインデンテーション試験による Fe の硬さを調べることで検証可能なため、今度実施予定である。また、表 2 の  $D$  は Fe と Cu いずれでも B500 に対して B600 の方が大きい。これらの試料は直径 0.32 mm へ引抜き加工後ではあるが、加工前の直径 1.8 mm の時点で熱処理温度が高かった A600 の方が A500 よりも再結晶が進んでいたはずであり、その影響が残っているためだと思われる。ただし、引抜き加工により径方向や長手方向に分布が生じる可能性は高いため、当該試料の断面から電子顕微鏡観察による結晶組織の比較観察を行い、今回得られた結果と比較することは今後の研究課題である。

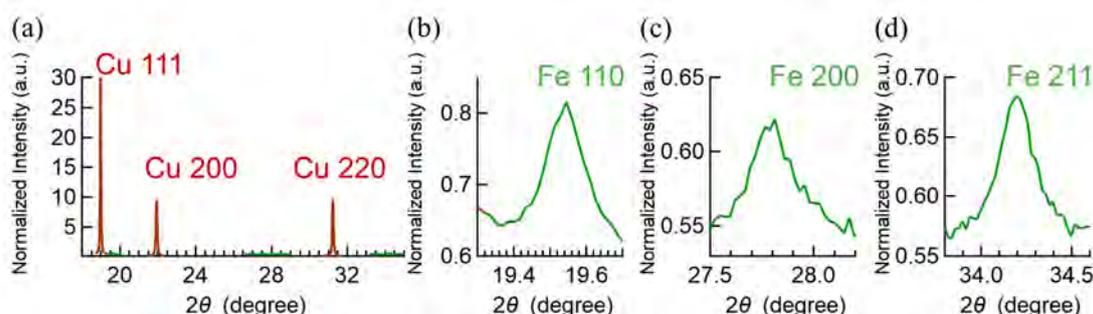


図 2. A000 の XRD 測定結果 ((a)Cu と Fe、(b)Fe 110 反射、(c)Fe 200 反射、(d)Fe 211 反射) .

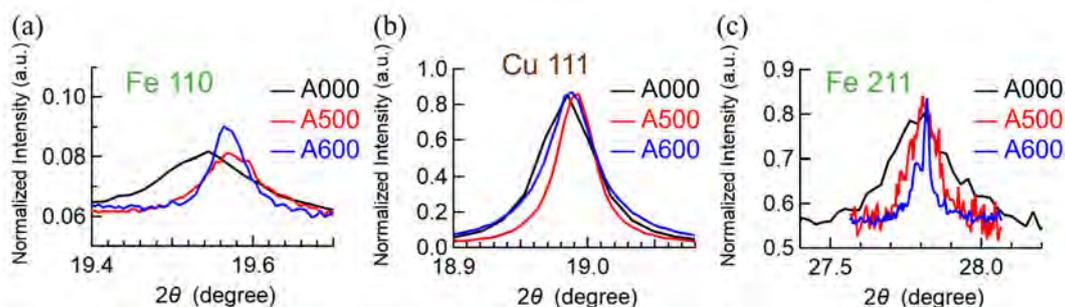


図 3. 熱処理による変化 ((a)Fe 110 反射、(b)Cu 111 反射、(c)Fe 211 反射) .

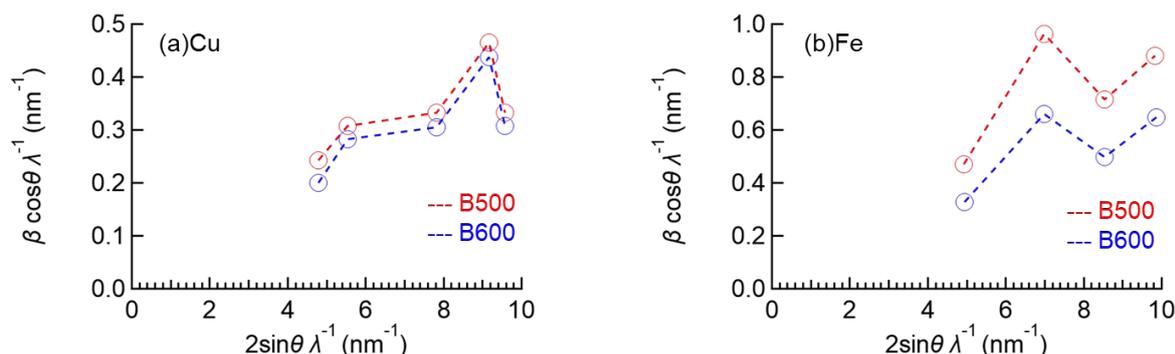


図 4. Williamson-Hall プロット ((a)Cu、(b)Fe) .

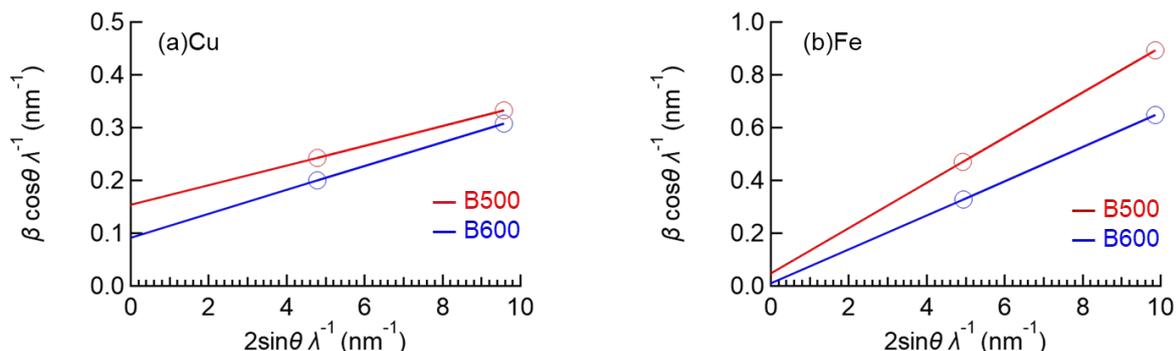


図 5. Williamson-Hall プロット ((a)Cu 111 反射と 222 反射、(b)Fe110 反射と 220 反射) .

表 2. Williamson-Hall 法で求めた歪.

Sample	Heat Treatment Temperature (at 1.8 mm)	Tensile Strength (MPa)	Strain		Crystallite Size	
			Cu	Fe	Cu	Fe
B500	500°C	817 MPa	0.09%	0.43%	65 nm	214 nm
B600	600°C	765 MPa	0.11%	0.32%	109 nm	1007 nm

まとめ及び今後の課題：

今回の実験により、X 線プロファイル解析を用いることで Cu 中に Fe を析出させた二相合金において各相の歪と結晶子サイズを評価することを試みた。しかし弾性変形の異方性があるため解析に用いることができるピークは限定的であり、Cu と Fe のいずれも 2 つの特定の回折ピークのみを用いた評価に留まっている。今後、弾性異方性を考慮した解析モデルを今後検討することが必要不可欠と考える。また、熱処理を施すことで結晶粒径が粗大となり回折に寄与する粒子数が減少するため、熱処理後かつ加工前の試料については試料を揺動させることで回折に寄与する粒子数を増やす対策などが必須であり、今後実施すべき検討事項である。

参考文献：

[1] B. E. Warren *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595 (1950).  
 [2] T. Ungar *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173 (1996).  
 [3] G. K. Williamson *et al.*, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).  
 [4] Junaidi Gyarif *et al.*, *Tetsu-to-Hagane*, **86**, 558 (2000).  
 [5] A. R. Stokes *et al.*, *Proc. Phys. Soc.*, **56**, 174 (1944).  
 [6] 稲数直次ら、塑性と加工、**34**、508 (1993).

(Received: November 22, 2019; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

後藤他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 219(2021) より転載

2017B5010, 2018A5010, 2018B5010

BL16XU

## X線回折法によるNi基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価 Creep Damage Evaluation of Ni-base Single Crystal Superalloys by X-ray Diffraction

根上 将大<sup>a</sup>, 日比野 真也<sup>a</sup>, 水間 秀一<sup>a</sup>, 黒松 博之<sup>b</sup>, 尾角 英毅<sup>a</sup>  
Masahiro Negami<sup>a</sup>, Shinya Hibino<sup>a</sup>, Shuichi Mizuma<sup>a</sup>, Hiroyuki Kuromatsu<sup>b</sup>, Hideki Okado<sup>a</sup>

<sup>a</sup>川崎重工業(株), <sup>b</sup>川重テクノロジー(株)

<sup>a</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>b</sup>Kawasaki Technology Co., Ltd.

ガスタービンのタービン動翼は、高温、高応力の運転環境に晒されるため定期的な交換が必要であり、適切な寿命管理のためにはタービン翼材料の損傷評価技術が不可欠である。タービン動翼に用いられるNi基単結晶合金を対象に、X線回折法によるクリープ損傷評価を試みた。その結果、 $\omega$  ロッキングカーブの半値全幅の変化が、クリープ寿命消費率と良い相関性を持っていることが確認でき、本手法がNi基単結晶合金のクリープ劣化評価に有効である可能性が示された。

**キーワード：** ガスタービン、耐熱合金、クリープ、寿命評価

### 背景と研究目的：

ガスタービンエンジンのタービン動翼は、運用中に高温、高応力に晒されるため、経時的な材料の劣化であるクリープ損傷を受ける。タービン翼は定期的なメンテナンスにより寿命を迎える前に交換されるが、信頼性確保やライフサイクルコスト削減のためには適切な交換時期を決定する必要がある。したがって、クリープ損傷に代表されるタービン翼材料の劣化診断、および余寿命評価法はガスタービンの運用にあたり重要な技術であり、ガスタービンメーカーや電力会社等によって様々な手法が開発、提案されている[1-3]。

タービン動翼に使用されるNi基耐熱合金のクリープ損傷の診断法としては、実機使用部品から微小試験片を採取して機械試験を行う方法や、金属組織の $\gamma'$ 析出相の形状変化(ラフト化)を利用したものがあるが、いずれも破壊的手法であるという欠点を有する。一方、X線回折法により、結晶の転位増加などに伴う結晶方位の「乱れ」を検出できれば、表面の耐熱・耐酸化コーティングや高温酸化層の除去は必要ではあるが、母材は非破壊でタービン翼のクリープ劣化診断を行うことができる。これまでに、Ni基一方向凝固合金を対象に、 $\omega$  ロッキングカーブ測定法によりクリープ損傷評価が行われており、ロッキングカーブ全半値幅とクリープ寿命消費率に良好な関係があることが示されている[4]。また近年、発電用ガスタービンの分野においては、従来のNi基一方向凝固合金に代わりNi基単結晶合金の適用が進みつつある。単結晶合金に対してもX線回折法による損傷評価の事例が報告されており[5]、一方向凝固合金と同様に寿命評価が可能であると示唆されるが、クリープ条件(温度、応力)の影響についてはいまだ十分に検討されていない。そこで、本研究では、様々な温度、応力条件でクリープ試験を行った試験片を対象に、X線回折法による損傷評価を試み、本手法が単結晶Ni基合金の寿命評価に適用できる可能性についての検討を行った。

### 実験：

測定対象とした材料は、第二世代Ni基単結晶合金であるCMSX-4 [6] である。引抜鋳造法で単結晶化した部材に対し、溶体化処理、時効処理を施し、平行部が直径4mmのクリープ試験片を採取した。また、試験片は引張応力負荷方向と[001]方向が一致するように作製した。

クリープ試験は、表1に示す条件で実施した。表1中の数字は寿命消費率(同条件でのCMSX-4の予想破断時間 $t_f$ に対するクリープ試験時間 $t$ の比、 $t/t_f$ )である。

クリープ試験を終了した試験片は、(100)面で2分割し、樹脂包埋を行った。その後試験片を鏡面となるまで研磨し、X線回折試験に供した。

X線回折試験は大型放射光施設SPring-8のビームラインBL16XUにて実施した。BL16XUにはHUBER製8軸回折計が設置されており、今回の実験では $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ の各軸を使用した。試験片と回折計の軸の位置関係を図1に示す。試験片は $2\theta = 0^\circ$ の時のX線入射方向と[001]方向(クリー

試験時の応力負荷方向) が一致するように配置した。

回折実験には、Si(111) 分光結晶にて単色化した X 線を用い、X 線エネルギーは 10 keV とした。入射ビームサイズは 0.4 mm×0.4 mm とした。また、検出器には 0 次元検出器 (YAP シンチレーション検出器) 及び補助的に 2 次元検出器 (DECTRIS Pilatus 100K) を用いた。2 つの検出器は回折計の同じアーム上に設置し、また、2 次元検出器はその検出器中心が、0 次元検出器に対して 2θ 角で +20° となる位置に設置した。受光側 0 次元検出器のスリットは 0.4 mm×0.4 mm のダブルスリット (スリット間隔約 400 mm) とした。2 次元検出器の回折中心から検出面の距離は 200 mm に設定した。

試験片は単結晶であるため、回折スポットは空間的に離散的に現れる。したがって、まず、2 次元検出器の中央に回折スポットが現れるように ω 軸及び χ 軸を調整した。図 2 に 2 次元検出器で撮影した 200 反射の回折スポット像を示す。次に、検出器の乗った 2θ 軸を +20° 移動し、0 次元検出器で回折信号を検出した。さらにこの位置では必ずしも完全に Bragg 条件を満たしているとは限らないため、ω, χ, 2θ 軸のスキャンを繰り返して各軸の角度を順次微調整し、検出する回折信号強度が最も強くなる角度を決定した。そして、この時の ω 及び 2θ 角度を ω<sub>0</sub> 及び 2θ<sub>0</sub> と定義した。測定は、2θ 角を 2θ<sub>0</sub> に固定し、ω 軸をスキャンして、回折光の強度プロファイルを測定した (ω ロッキングカーブ測定)。また測定ピークプロファイルの半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を用いてクリープ損傷評価を試みた。FWHM は疑フォークト関数を用いたピークフィッティングにより求めた。また、複数のピークが重畳していると考えられる場合には、ピーク分離を行い最大ピークの FWHM を採用することとした。この際、各ピーク幅は個別のフィッティングパラメータとして取り扱った。CMSX-4 は母相の γ 相と析出相である γ' 相 (Ni<sub>3</sub>Al) の 2 相からなる合金であるが、γ/γ' 格子定数の違い (ミスフィット) は 0.1% 以下であることが報告されており [7]、{200} 面等からの基本格子反射では γ 相と γ' 相の回折ピークは重なりあい、両者の分離は困難である。一方、{300}、{210}、{310} 等の回折面では、同回折面が規則格子反射となる γ' 相からは回折が生じるが、不規則格子反射となる γ 相からは回折が生じない。したがって γ' 相からの情報のみを選択的に取得可能であり、結果の解析に有利であることから [4]、本実験の ω ロッキングカーブ測定回折面には (300)、(210)、(310) を利用した。

表 1. クリープ試験条件

		Applied Stress [MPa]		
		222	250	300
Temp. [°C]	880	-	0.25, 0.38, 0.50	-
	910	0.25, 0.38, 0.50	0.25, 0.38, 0.50	0.25, 0.38, 0.50
	940	-	0.25, 0.38, 0.50	-

Values in table: Creep life fraction ( $t/t_f$ ),  $t$  = testing time,  $t_f$  = estimated rupture life

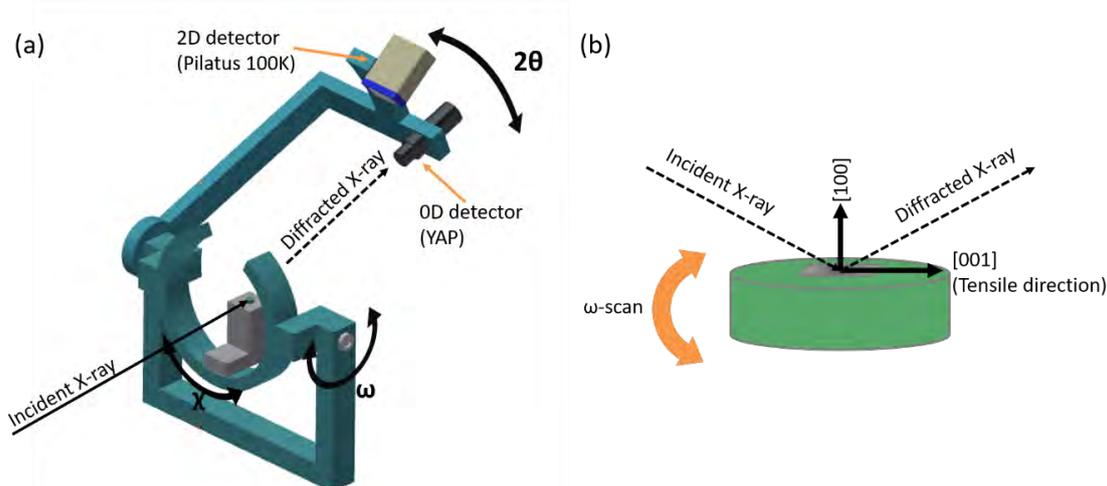


図 1. (a) Huber 製 8 軸回折計の各軸の配置、(b) 回折実験時の試験片の位置関係

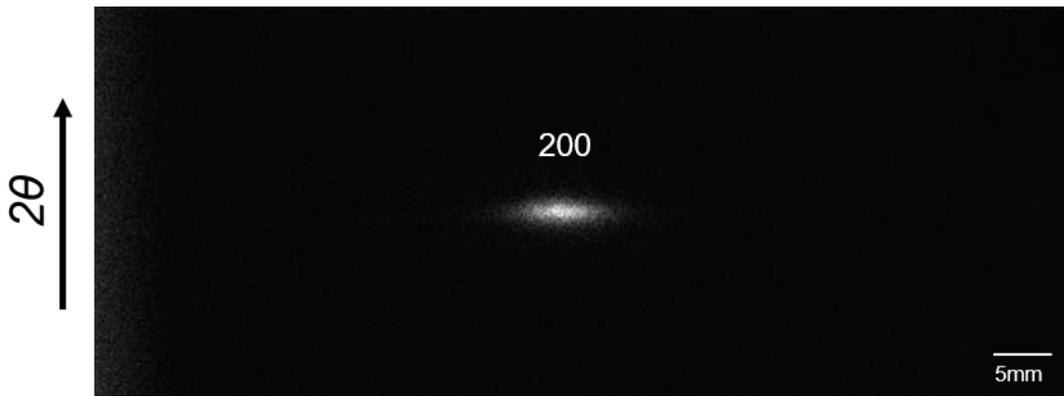


図2. 2次元検出器で撮影した 200 回折スポット 検出器中心の  $2\theta$  角:  $40.4^\circ$ , 回折計軸中心と検出器の距離: 200 mm

### 結果および考察:

図3に、 $910^\circ\text{C}$ 、250 MPa でクリープ試験した試験片の  $\gamma'$  300、 $\gamma'$  210 および  $\gamma'$  310 の回折ピークの  $\omega$  ロッキングカーブ測定結果を示す。 $t/t_f=0.38$  と  $0.50$  で逆転がみられるものの、おおむねクリープ寿命消費率の増加に伴ってピークの FWHM も増加する傾向が見られた。また、300 回折、210 回折と 310 回折において、傾向に大きな違いは見られなかった。なお、 $t/t_f=0$  と  $0.25$  においては、 $\omega-\omega_0=0.3^\circ$  及び  $0.6^\circ$  付近にサブピークがみられる。鑄造組織内には、数%~数十%程度の残留共晶析出組織がデンドライト組織間隔 (数百  $\mu\text{m}$ ) 程度の距離で分散して存在しており、この共晶析出物からの回折が影響している可能性が考えられるが、確認できていない。このように複数ピークが検出された場合には、最大ピークの FWHM を採用した。また、2つのピークが重なり合っていると推測される場合 (例えば図3 (a)  $t/t_f=0.38$ ) には、実験方法に示した通りピーク分離を行いピーク高さが最大のピークの FWHM を採用した。図3 (a)  $t/t_f=0.38$  のピークフィッティング結果を図4に示す。

図5に、各条件でのクリープ試験後の 300、210 および 310 回折ピークの  $\omega$  ロッキングカーブ FWHM 値を  $t/t_f$  に対してプロットしたグラフを示す。がたつきは大きいものの、いずれの回折においてもおおむね  $t/t_f$  の増加に伴い FWHM も増加する傾向が見られる。また、同一温度 ( $910^\circ\text{C}$ ) 条件では、いずれの応力でもほぼ同様の挙動をとっている一方で、同一応力 (250 MPa) 条件で比較した場合、特に低温 ( $880^\circ\text{C}$ ) で FWHM の増加が小さい傾向が見られた。これは、 $880^\circ\text{C}$ 、250 MPa 条件での各  $t/t_f$  でのクリープひずみ量が他の試験条件に比べ小さいことが影響している可能性がある。また、 $910^\circ\text{C}$  条件では、 $t/t_f=0.25$  から  $t/t_f=0.38$  にかけて FWHM が急激に増大しているが、クリープ試験において  $t/t_f=0.25$  以降はクリープひずみが急激に増大する領域 (3次クリープ領域) となっており、これと対応しているものと考えられる。しかし、引き続きクリープひずみが増えている  $t/t_f=0.38$  から  $t/t_f=0.50$  において FWHM が若干ではあるが減少している点に関しては理由が不明であり、今後の検討課題である。

なお、向井らは、単結晶合金のクリープ劣化による  $\gamma'$  相の微視的ひずみ量について、001、003、005、007 回折の  $\omega-2\theta$  カーブの広がりにより評価し、その変化がおおむね  $t/t_f=0.2\sim 0.3$  程度で飽和することを示している[5]。一方、今回の結果での  $\omega$  ロッキングカーブの FWHM は  $t/t_f=0.5$  まで増加し続けている。これは、両者の測定方法の違いに起因すると考えている。すなわち、 $\omega-2\theta$  カーブ広がり増大は、 $\gamma'$  相内の転位密度等の欠陥増加に起因するのに対し、 $\omega$  ロッキングカーブの広がり増大は、 $\gamma'$  相の配向のばらつき (ミスオリエンテーション) を反映する[4]。

Ni 基の単結晶合金において、 $\gamma'$  相欠陥 (転位、積層欠陥) が生じるのは主にクリープ初期に生じる 1次クリープ挙動においてであり、 $\omega-2\theta$  カーブの FWHM 増加はこれを反映していると考えられる。一方、後半のひずみ増大領域である 3次クリープ領域では、クリープ転位は  $\gamma$  相及び  $\gamma/\gamma'$  界面に集中する[8]。母相である  $\gamma$  相の転位増加は分散層である  $\gamma'$  相の配向性を低下させると考えられ、これが  $\omega$  ロッキングカーブの FWHM の増大要因であると推定される。クリープひずみ量が小さい  $880^\circ\text{C}$ 、250 MPa 条件で FWHM の増加量が小さいことも、上記のメカニズムにより FWHM が変化しているとすれば妥当な結果であると考えられる。

また、井頭の一方向凝固合金 MM247 の結果[4]と比較すると、 $t/t_f=0.5$  付近での  $\omega$ -ロッキングカ

ープの FWHM は同程度であり、一方向凝固合金と単結晶合金で、クリープ進展に伴う  $\gamma'$  相の配向ばらつきが増大挙動に大きな違いはないと考えられる。なお、井頭は主に、 $t/t_f > 0.5$  の領域でデータを取得しているが、今回の試験ではよりガスタービンの寿命管理として現実的な  $t/t_f < 0.5$  の範囲において、 $\omega$  ロッキングカーブの FWHM との相関が得られた点で有意義であったと考えている。

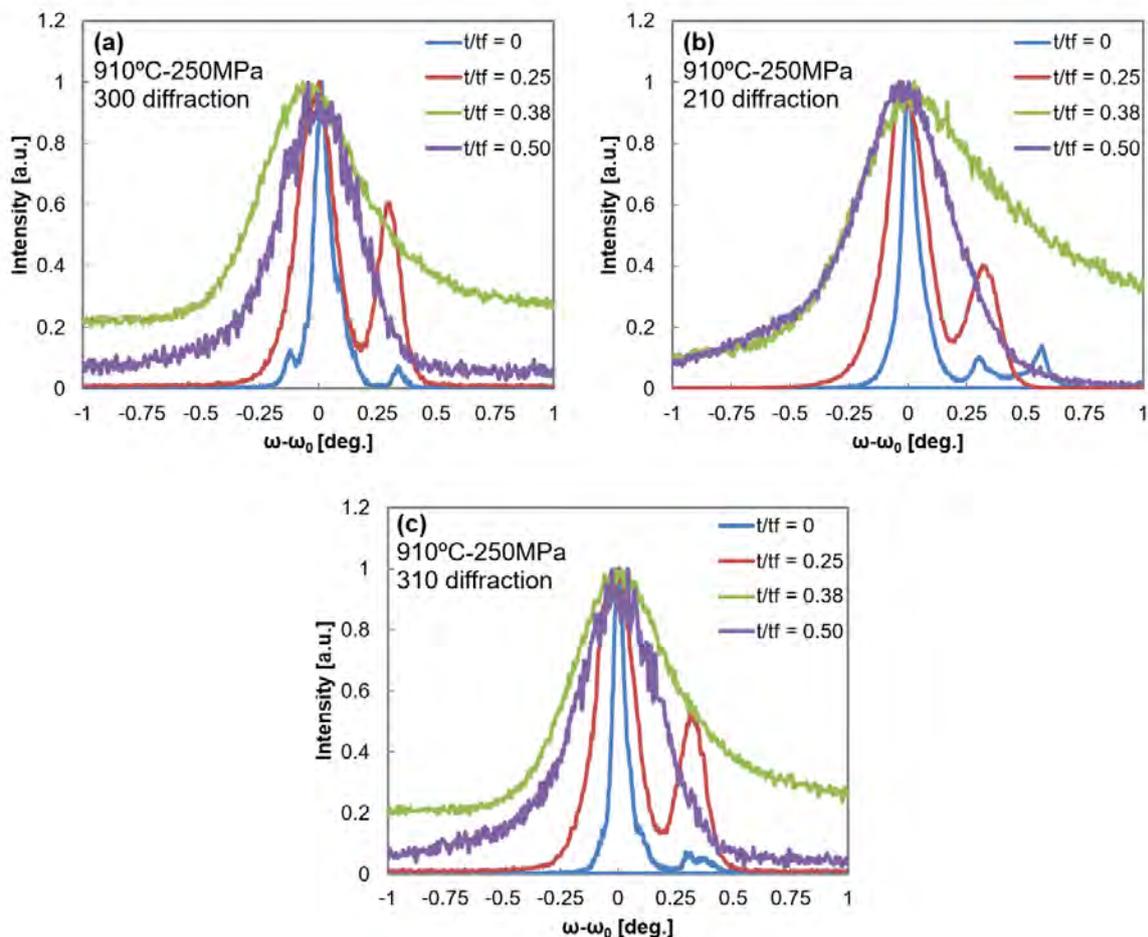


図 3. (a)  $\gamma'$  300、(b)  $\gamma'$  210、(c)  $\gamma'$  310 回折による  $\omega$  ロッキングカーブ

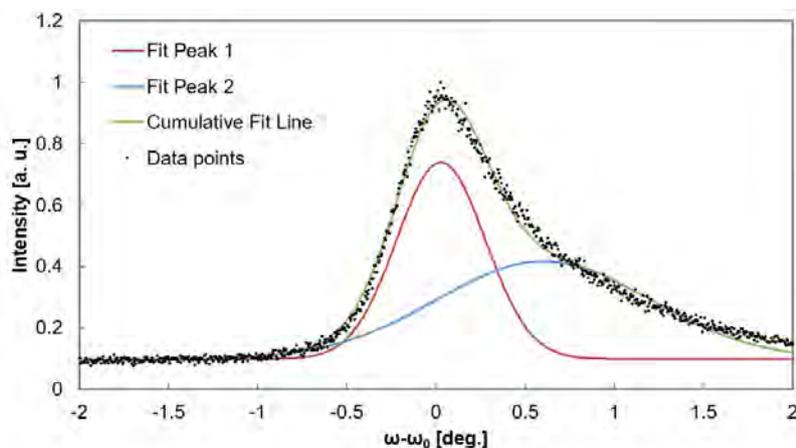


図 4.  $\omega$  ロッキングカーブのピークフィッティング結果 (910°C、250 MPa、 $t/t_f = 0.38$ 、210 回折)

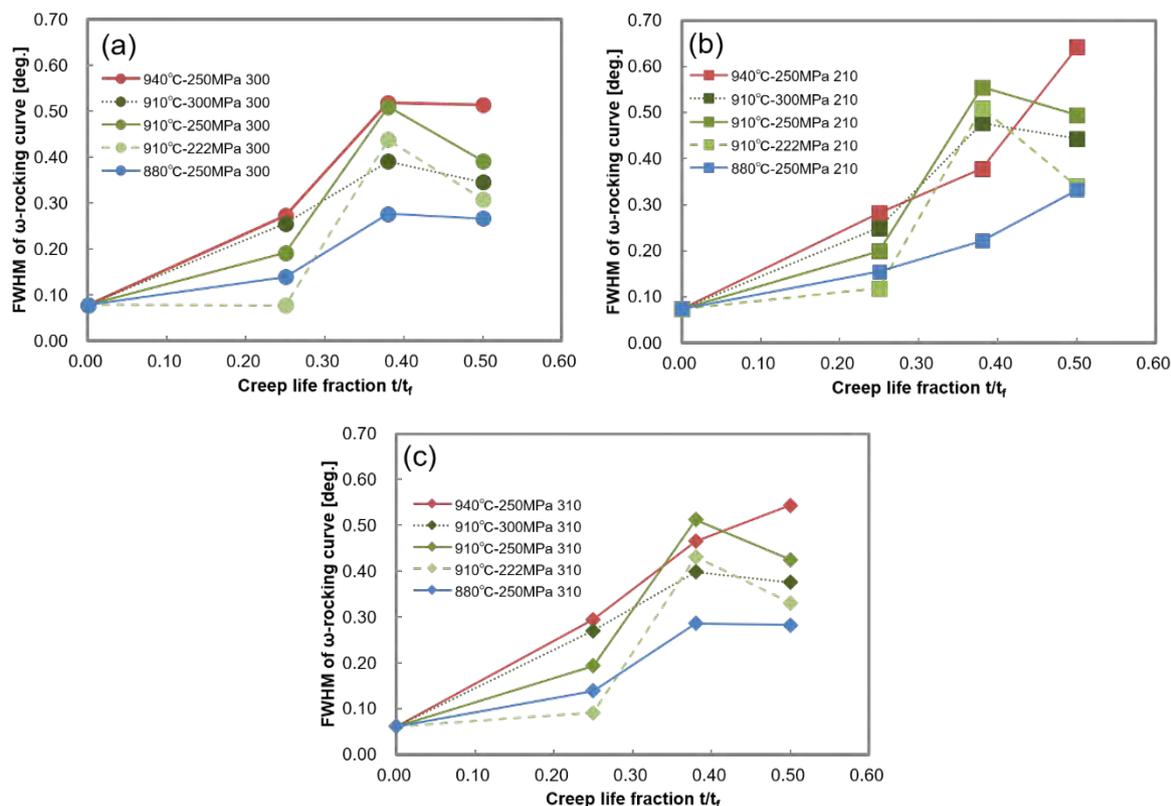


図5.  $\omega$  ロッキングカーブの半値全幅とクリープ寿命消費率の関係 (a) 300 回折、(b) 210 回折、(c) 310 回折

#### まとめと今後の課題：

今回の実験において、Ni 基単結晶合金のクリープ寿命消費率の増加に伴い、 $\omega$  ロッキングカーブの FWHM が増加する傾向があることが示された。この手法は今後、ガスタービンのタービン翼等のクリープ劣化評価に適用できる可能性がある。一方、今回の測定では、 $\omega$  ロッキングカーブに非対称形状のピークが現れることがしばしばあり、FWHM の測定誤差を生じる原因となっていることが推測される。実際の寿命評価への適用には、非対称ピークの由来を明らかにし、測定精度を向上させることが必要と考えられる。

#### 参考文献：

- [1] 堀口雅樹、日本ガスタービン学会誌、**38** (2), 97 (2010).
- [2] 渡邊肇 ら、日本機械学会論文集 B 編、**77** (776), 949 (2011).
- [3] 田中智大、溶接学会誌、**75** (8), 658 (2006).
- [4] 井頭賢一郎、日本機械学会論文集 A 編、**74** (739), 308 (2008).
- [5] 向井康博 ら、サンビーム年報・成果集、**7**, 90 (2015).
- [6] K. Harris *et al.*, Paper presented at the TMS-AIME Fall Meeting, Philadelphia, The Metallurgical Society, Oct. 1983.
- [7] 横川忠晴 ら、溶接学会誌、**67** (2), 140 (1998).
- [8] R. C. Reed, "The Superalloys", Cambridge University Press, Cambridge, 2006, Chapter 3, P. 170.

(Received: July 6, 2020; Accepted: May 18, 2021; Published: June 30, 2021)

根上他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集, 9(4), 206(2021) より転載

ハイブリッドナノシート自己修復触媒における  
電気化学的触媒層形成プロセスの検討  
**Investigation of the electrochemical process of catalyst layer formation with  
the self-repairing hybrid nanosheet catalyst**

谷口 達也<sup>1</sup>, 中嶋 律起<sup>2</sup>, 佐々木 雄太<sup>1</sup>, 永島 郁男<sup>1</sup>, 猪股 昭彦<sup>1</sup>, 錦 善則<sup>3</sup>, Zaenal Awaludin<sup>3</sup>,  
中井 貴章<sup>3</sup>, 加藤 昭博<sup>3</sup>, 光島 重徳<sup>2</sup>, 黒田 義之<sup>2</sup>

Tatsuya Taniguchi<sup>1</sup>, Ritsuki Nakajima<sup>2</sup>, Yuta sasaki<sup>1</sup>, Ikuo Nagashima<sup>1</sup>, Akihiko Inomata<sup>1</sup>,  
Yoshinori Nishiki<sup>3</sup>, Zaenal Awaludin<sup>3</sup>, Takaaki Nakai<sup>3</sup>, Akihiro Kato<sup>3</sup>,  
Shigenori Mitsushima<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kuroda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>川崎重工業株式会社, <sup>2</sup>横浜国立大学, <sup>3</sup>デノラ・ペルメレック株式会社

<sup>1</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>2</sup>Yokohama National University, <sup>3</sup>De Nora Permelec Ltd

我々が開発したアルカリ水電解向けハイブリッドナノシート自己修復触媒に関して、触媒層の形成手法について比較検討を行った。電気化学的評価および X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) を用いて、定電流電解と電位掃引操作が触媒層の形成に与える影響について評価した。その結果、触媒層形成途中で電位掃引を行うサイクル法では、電位掃引によって触媒層が溶解または剥離してしまうことが分かり、定電流電解操作を連続して行う連続法が触媒層形成手法として適していることが分かった。また、電極上に堆積した自己修復触媒は、触媒層の表面だけでなく触媒層全体が活性点として機能していることが示唆された。

キーワード：アルカリ水電解，自己修復触媒，アノード，XAFS，コバルト (Co)

### 背景と研究目的

脱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。また、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。水電解はそのようなエネルギー変換技術のひとつであるが、中でもアルカリ水電解は、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 (Ni) 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、頻繁な起動停止や急速な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懸念される。

そこで我々は Fig. 1 に示すように、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) からなる OER (Oxygen evolution reaction) 触媒を開発した[1]。本触媒を電解液中に分散させ、電解操作を実施することで、劣化した電極表面に触媒を担持し、電極を修復することができる。しかしながら、触媒層の形成や自己修復プロセスのメカニズムは未解明な部分が多い。触媒層の作製・修復の適正条件を把握し、高性能な触媒を開発するためには、これらの動的挙動の理解が不可欠である。そこで今回、触媒層形成方法として定電流電解 (連続法) と電位掃引を含むサイクリックな電解 (サイクル法) の 2 つを比較し、触媒層の構造及び電極性能との関係を調べた。

また、転換電子収量法による X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) 測定にてサンプル電極の表面状態の解析を行った。

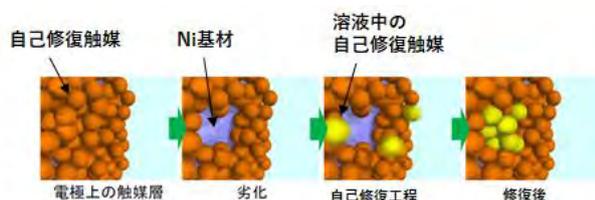


Fig. 1. Image of self-repairing hybrid nanosheet catalyst.

## 実験

Co-ns 分散液は参考文献[2]に従い合成した。電気化学測定は PFA (perfluoro alkoxy alkane) 製の三電極セルを用い、作用極に沸騰塩酸でエッチングした Ni 板、参照極に可逆水素電極 (RHE)、対極に Ni コイル、電解液に  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , 1.0 M の KOH 水溶液 250 mL を用いた。前処理として定電位電解 ( $-0.5 \text{ V vs. RHE}$ , 3 min) を繰り返し、その後、電解液に Co-ns 分散液を 40 ppm 相当添加した。

Co-ns を基材 Ni 上に堆積させる方法としては 2 パターン検討した。一つ目の方法はサイクル法と呼称し、以下の①～④の操作を所定の回数 ( $\sim 30$  回) 繰り返す。①定電流電解 (Chronopotentiometry (CP),  $800 \text{ mAcm}^{-2}$ , 30 min)、②電位掃引 (Cyclic voltammetry (CV),  $0.5\text{-}1.8 \text{ V vs. RHE}$ ,  $5.0 \text{ mVs}^{-1}$ )、③CV ( $0.5\text{-}1.6 \text{ V vs. RHE}$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ )、④交流インピーダンス測定 (Electrochemical impedance spectroscopy (EIS),  $1.6 \text{ V vs. RHE}$ ,  $10^{-1}\text{-}10^5 \text{ Hz}$ )。ここで、①は触媒を Ni 基材上に堆積させる操作であり、②～④については電気化学的な計測を実施するための操作である。また、もう一方の方法は、CP ( $800 \text{ mAcm}^{-2}$ ) を 4 時間または 15 時間連続で行い、その後、②～④の電気化学測定を実施するものであり、これを連続法と呼称する。

上記の 2 手法にて製作した電極サンプルについて、SPRing-8 の BL16B2 にて、転換電子収量法を用いた XAFS による測定を行い、Co-K 吸収スペクトル、および Ni-K 吸収スペクトルを取得した。得られたスペクトルは

Athena[3]で解析し、バックグラウンド補正及び規格化を行った。また、標準試料を用いてフィッティングを行い、各サンプル中の Co および Ni の平均価数を求めた。

## 結果および考察

Fig. 2 に分極曲線のグラフを示す。サイクル法で調製した電極よりも連続法で調製した電極の方が、総じて同じ電位における電流密度が高く、性能が高い結果となった。

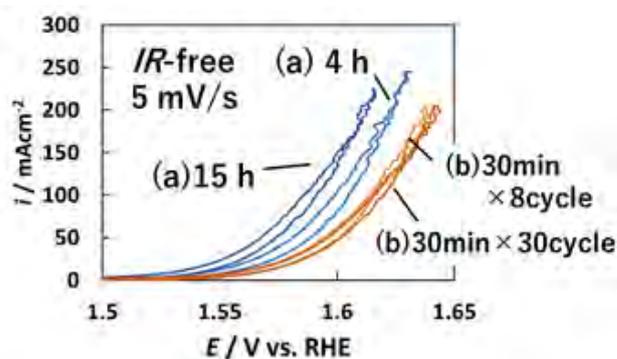


Fig. 2. Polarization curves of the Co-ns coated Ni electrodes at  $5 \text{ mV}^{-1}$ : (a) the continuous method, (b) the cycled method.

Fig. 3 に規格化した Co の X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) スペクトルを示す。サイクル法と連続法で Co の XANES スペクトルには大きな違いは見られず、いずれの電極においても、触媒中の Co の平均価数は触媒活性の高い 3 価付近であり、Co の酸化数には違いがないことが分かった。

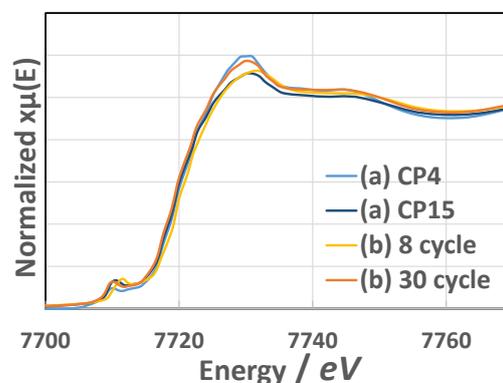


Fig. 3. Co K-edge XANES spectra: (a) the continuous method, (b) the cycled method.

次に Fig. 4 に CV 測定におけるサイクリックボルタモグラムを示す。サイクル法と連続法で  $\text{Co}^{2+/3+}$  のレドックスピークの電位に違いが見られ、触媒層の組成または構造に違いがあることが示唆された。

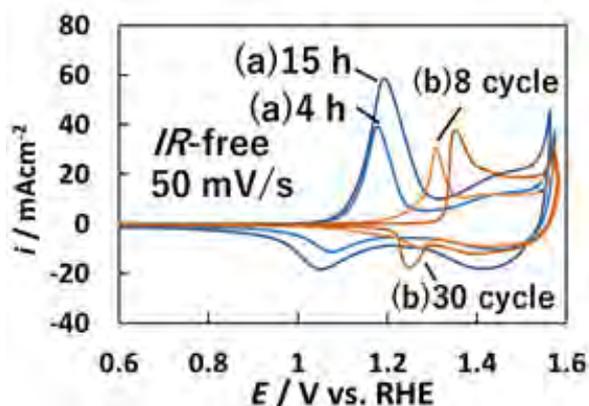


Fig. 4. Polarization curves of the Co-ns coated Ni electrodes at  $50 \text{ mV}^{-1}$ : (a) the continuous method, (b) the cycled method.

また、サイクリックボルタモグラムから得られる  $\text{Co}^{2+/3+}$  に起因するアノードピーク面積 ( $Q_a$ ) は活性点の量 (電極上に堆積している触媒の堆積量) を示している。Fig. 5 に、連続法にて CP 時間を変えた電極、およびサイクル法にてサイクル数を変えた電極における  $Q_a$  と  $1.6 \text{ V vs. RHE}$  における電流密度 ( $i_{1.6\text{V}}$ ) の関係を示す。連続法によって作製した電極の  $Q_a$  と  $i_{1.6\text{V}}$  には正の相関が見られており、これにより本系の性能は、Co-ns 触媒の堆積量が大きく影響していることが示唆された。

一方で、サイクル法で作製した電極についても連続法と同様の近似直線上に位置しているが、15 cycle までは  $Q_a$  が単調に増加しているのに対して、15 cycle 以降はサイクルを重ねるごとに  $Q_a$  の値は減少している。また、15 cycle を超えた付近から、同じ  $Q_a$  の値の電極でもサイクル数が高いと電極性能がやや低下している傾向が見られる。

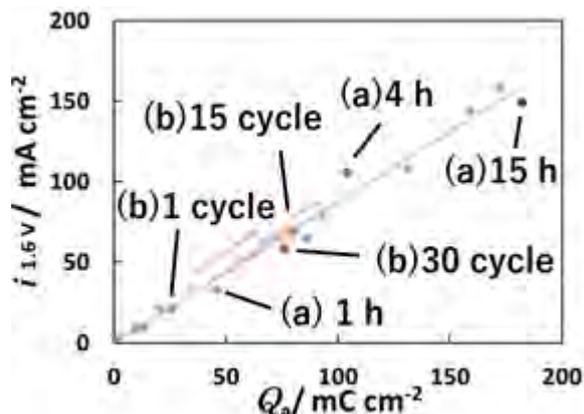


Fig. 5. The current density at  $1.6 \text{ V vs. RHE}$  as a function of anode peak electric quantity. : (a) the continuous method, (b) the cycled method.

Ni 基材上に堆積する Co-ns 触媒層を詳細に評価するために、Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) を実施し、Co 元素のマッピングによって Ni 基材表面における Co-ns 触媒層の表面被覆率を算出した。その結果、Fig. 6 に示す通り、EDS によって見積もられた表面被覆率と  $i_{1.6\text{V}}$  には相関関係が見られた。表面被覆率が増加するとともに  $i_{1.6\text{V}}$  が増加しており、性能が向上していることが分かる。さらに、連続法の場合は、触媒層が電極表面を完全に被覆したあとにおいても、CP 時間の増加とともに  $i_{1.6\text{V}}$  の増加が続いている。このことから、触媒層が電極を被覆した後も、触媒層の厚みが増加し、かつ、触媒層の表面だけでなく触媒層全体が活性点として機能していることが示唆された。それに対して、サイクル法の場合は、8 cycle 目で被覆率が 88% に達したのち、30 cycle 目では 71% まで低下した。これは、サイクル法の中の電位掃引を行う②③の操作が影響して、触媒層が溶解または剥離している可能性を示唆している。また、Fig. 5 において、15 cycle 付近から  $Q_a$  の値が減少したのは、被覆率の低下が影響していると考えられる。

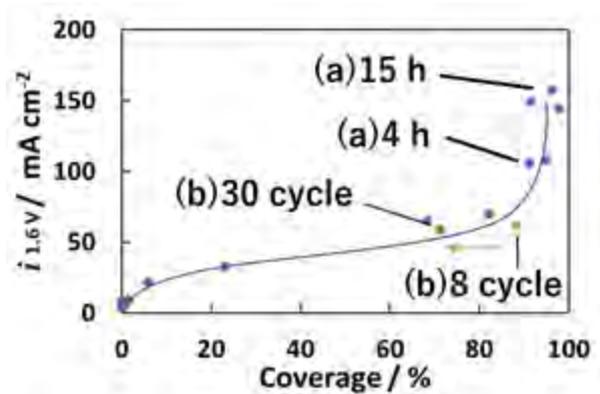


Fig. 6. The current density at 1.6 V vs. RHE as a function of catalyst coverage. : (a) the continuous method, (b) the cycled method.

次にサイクル法で作製した 8 cycle と 30 cycle の電極サンプルの規格化した Ni の XANES スペクトルを Fig. 7 に示す。なお、今回検出された Ni は基材に由来するものと考えられる。8 cycle から 30 cycle にサイクル数が増加すると、Ni の吸収端が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。標準試料を用いたフィッティングによって平均価数を求めると、8 cycle は 1.09 であるのに対して 30 cycle では 1.42 と平均価数が増加していた。この結果より、サイクル数が高くなると、触媒層に被覆されていない露出部の基材 Ni の腐食が進行していることが示唆された。このことより、Fig. 5 において、サイクル法で、 $Q_a$  の値が同じものでもサイクル数が高いと  $i_{1.6V}$  がやや低下する傾向が見られたのは、基材 Ni の腐食の影響を受けて、電子伝導性や活性が低下した可能性が考えられる。

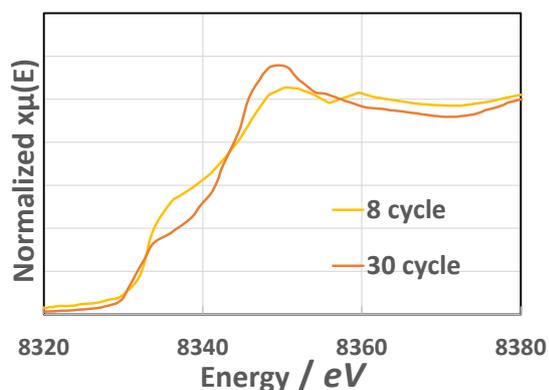


Fig. 7. Ni K-edge XANES spectra : the cycled method.

### まとめと今後の課題

Co-ns を用いた自己修復触媒の研究によって、本系における電極性能は Co-ns 触媒の堆積量に大きく依存していることが分かった。また、Co-ns 触媒層の形成方法として、サイクル法と連続法を比較した。その結果、サイクル法では電気化学的計測のために途中で実施する電位掃引操作 (CV) によって、触媒層が溶解または剥離し、また、Ni 基材の腐食が進むために、電極性能が途中で低下することが示されたため、本系においては、連続法が適していることが分かった。

また、今回の検討によって、電極性能を向上させるためには、基材上にいかに触媒を堆積させるかが重要なポイントであることが判明したので、今後は触媒堆積量と  $Q_a$  および性能との関係についてさらに詳しく検討を進めるとともに、他の触媒堆積・担持方法との比較についても検討を進める。

### 参考文献

- [1] Y. Kuroda, T. Nishimoto and S. Mitsushima: *Electrochim. Acta.* **323**, 13481 (2019).
- [2] Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada and K. Kuroda: *Chem. Eur. J.* **23**, 5023 (2017).
- [3] B. Ravel, M. Newville: *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).







## Part 3 2021 年度活動報告

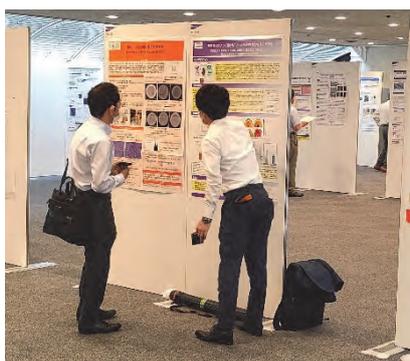
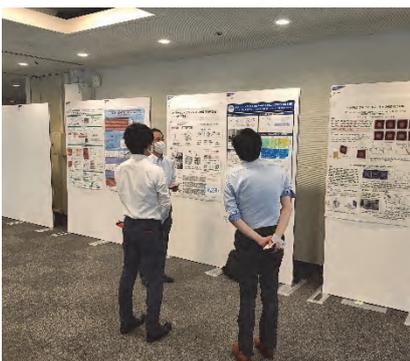
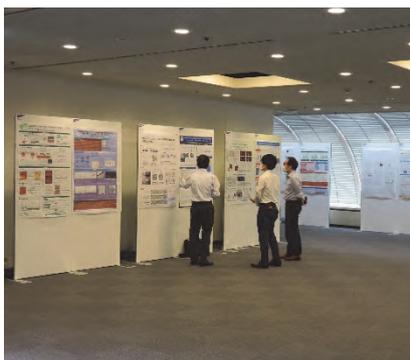
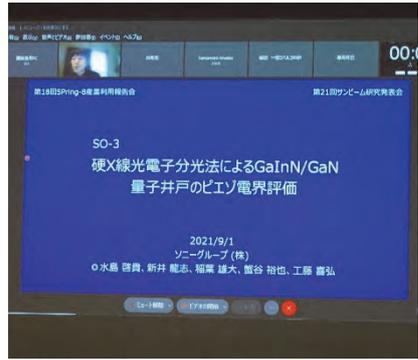
---

### 第 21 回サンビーム研究発表会 (第 18 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  
(WEB 発表とのハイブリッド開催)

開催日 2021 / 9 / 1, 2







$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の結晶欠陥の X 線トポグラフィによる評価

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

中村 勇、清井 明、今澤 貴史、川畑 直之、湯田 洋平

**はじめに:**  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶は次世代のパワーデバイス基板材料として期待されている[1]。しかしながら、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中には結晶欠陥が多く存在するため、これらがデバイスの動作や信頼性に悪影響を与えることが懸念される[2]。結晶欠陥を制御するためには、これらの構造の詳細を理解する必要がある。ここでは、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の結晶欠陥の構造について放射光 X 線トポグラフィおよび透過型電子顕微鏡により評価した結果を報告する。

**実験:** 市販の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001)基板およびエピタキシャル(以後、エピ)基板を試料とした。基板およびエピ層の厚さはそれぞれ約 650  $\mu$ m、5  $\mu$ m である。X 線トポグラフィ実験は BL16B2 の回折計を用いて、反射配置にて実施した。Si(111)二結晶単色器により単色化された 9.5 および 11 keV の X 線を使用した。 $g = 0\bar{2}6$ 、 $806$  の条件で撮像し、試料からの回折 X 線を X 線フィルムに記録した。

**結果と考察:**  $g = 0\bar{2}6$  の条件で取得した、基板の X 線トポグラフィ(Fig. 1(a))において、図中に A、B および C で示した三種の結晶欠陥が見られた。欠陥 A は[010]に沿った、明るい点がなす列である。この明るい点は、ボイドもしくは紙面垂直方向に走る転位である可能性がある。欠陥 B は[010]に沿った、長さ数 100  $\mu$ m の直線状の結晶欠陥である。この欠陥のコントラストは  $g = 806$  で消失したため、この欠陥は[010]に平行なバーガスベクトルを有するらせん転位であると考えられる。欠陥 C はランダムな方向に走る、転位と考えられる結晶欠陥であり(001)上に存在しているように見受けられる。また、エピ基板の特徴として、Fig. 1(b)の X 線トポグラフィに見られるように、測定領域全体においてざらざらとした質感のコントラストが存在することが分かった。この領域からサンプリングした薄片を TEM で観察したところ、Fig. 2 に示したようにエピ層の深さ方向中央の辺りに転位ハーフループが存在することが分かった。この転位はエピ層中に孤立して存在していることから、エピ成長工程中に生じた可能性がある。同様の領域からサンプリングした複数の薄片試料すべてにおいてエピ層中に転位が観察されたことから、エピ層中に高密度の転位が存在することで、これらに起因した歪が X 線トポグラフィにおいて、ざらざらとしたコントラストとして観測されたものと考えられる。以上の結晶欠陥はデバイス動作に悪影響を及ぼす可能性があるため、低減することが望ましいと考えられる。

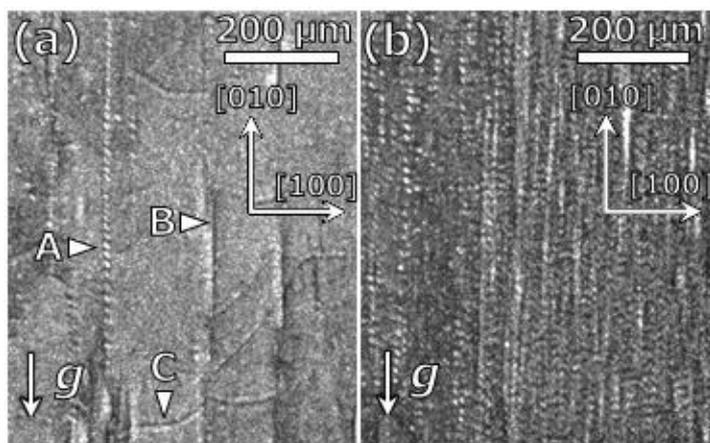
**参考文献**[1] M. Higashiwaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 013504 (2012).[2] M. Kasu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56** 091101 (2017).

Fig. 1. X-ray topography images of (a)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and (b) epitaxial wafer. Both images are taken under  $g = 0\bar{2}6$  condition.

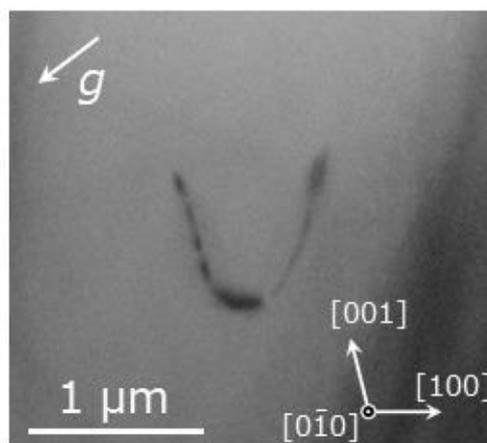


Fig. 2. Cross-sectional bright-field TEM image of a dislocation half-loop taken under  $g = 40\bar{1}$  condition.



# β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の結晶欠陥のX線トポグラフィによる評価

S-01

中村 勇、清井 明、今澤 貴史、川畑 直之、湯田 洋平

2019B5430  
2020A5430

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

## はじめに

- ▶β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はバンドギャップが広く(= 4.9 eV)、次世代のパワー半導体用基板として期待されている<sup>[1]</sup>
- ▶β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は融液成長が可能であるため、コストメリットがある
- ▶β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶中には多くの結晶欠陥が存在する<sup>[2]</sup>
- ▶基板中の結晶欠陥については多くの報告がある一方でエピタキシャル(エピ)成長層中の結晶欠陥については情報が少ない

## 実験

◆**試料** 市販のβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 基板およびエピ基板(2 inch径)

表1. 試料に関する情報

	基板			エピ膜		
	ドーパント	膜厚[μm]	N <sub>G</sub> -N <sub>A</sub> [cm <sup>-3</sup> ]	ドーパント	膜厚[μm]	N <sub>G</sub> -N <sub>A</sub> [cm <sup>-3</sup> ]
サンプル①(基板)	Sn	650	6.1E+18	-	-	-
サンプル②(エピ基板)	Sn	650	6.6E+18	Si	5.2	1.90E+16

◆**測定方法**

- ◆X線トポグラフィ(反射配置) @Spring-8 BL16B2
- ◆透過型電子顕微鏡(TEM)
- ・g = 026 (E=11 keV, θ=13.2°, 2θ=87.6°)
- ・g = 806 (E=9.5 keV, θ=10.5°, 2θ=93.4°)
- ・X線入射角を0.005°程度のステップで送り、多重露光
- ・装置: JEM-2010F (200 kV)

## 結果① X線トポグラフィ

- ▶基板中には3種の結晶欠陥が見られた
- A: 明るい点がなす列
- B: [010] に沿う直線
- C: ランダムに伝播する曲線
- ▶エピ基板にも欠陥Bが存在
- ▶欠陥Bはg=806で不可視
- バーガスベクトルが[010]に平行(らせん転位)
- ▶エピ基板では、ザラザラした質感のバックグラウンドが試料全体に見られた

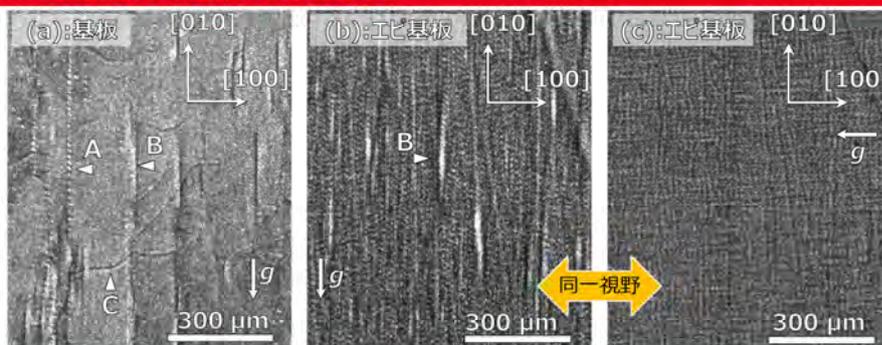


図1. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001)のX線トポグラフィ  
(a) 基板, g = 026, (b) エピ基板, g = 026, (c) エピ基板, g = 806

▶TEM観察でエピ層の状態を確認

## 結果② エピ層のTEM観察

- ▶作製した4個のTEM試料全てにおいて、エピ層中に転位が観察された
- ▶エピ層中には、高密度の転位が存在していると考えられる
- ▶孤立した転位ループが、エピ層の深さ方向中央付近に存在していた
- ▶転位はエピ成長工程で生じた可能性がある

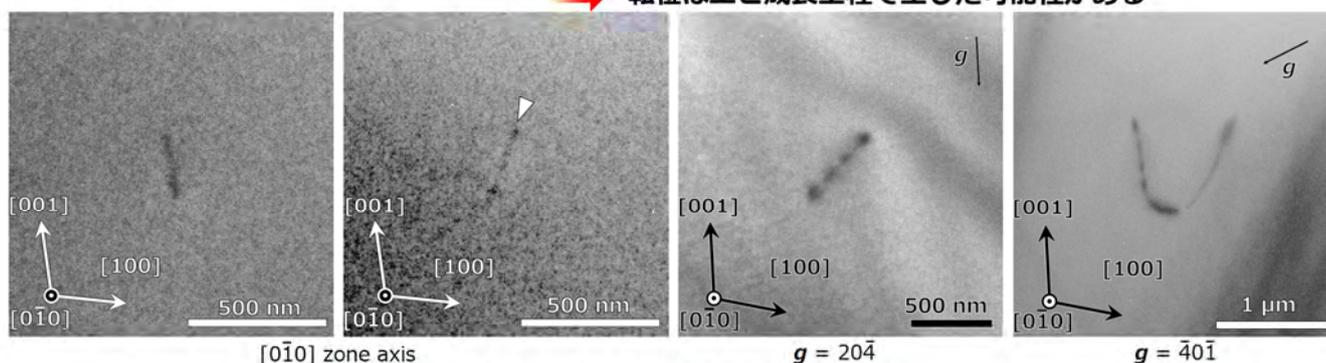


図2. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>エピ層の断面明視野TEM像  
(各像はそれぞれ異なるTEM試料から取得されたもの)

## まとめと今後

- ▶β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)基板およびエピ基板中の結晶欠陥に関する知見の蓄積のため、放射光X線トポグラフィおよび透過型電子顕微鏡による評価を実施した
- ▶基板には3種の結晶欠陥が存在することが分かった。同様の欠陥がエピ基板にも存在していた
- ▶エピ基板のX線トポグラフィにおいて、試料全体に特徴的なコントラストが観察された
- ▶エピ層には高密度の転位が存在しており、これらの一部はエピ成長中に生じた可能性がある
- ▶今回観察された結晶欠陥がデバイス動作に与える影響を評価する必要がある

## 参考文献

- [1] M. Higashiwaki et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 013504 (2012).
- [2] M. Kasu et al., Jpn. J. Appl. Phys. **56** 091101 (2017)

## HAXPES による AlGaIn/GaN 界面の 2DEG 生成メカニズム調査

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 南條拓真、清井明、今澤貴史、綿引達郎、三浦成久

**はじめに:** AlGaIn/GaN HEMT (high electron mobility transistor)は、携帯基地局やレーダーに用いられる増幅器や電力変換用のスイッチング素子として普及が進んでいる<sup>[1]</sup>。これは GaN 系ワイドバンドギャップ半導体が高い絶縁破壊電界を備えていることに加え、キャリアとなる AlGaIn/GaN ヘテロ界面に発生する 2 次元電子ガス (2DEG: two dimensional electron gas) が  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  を超える電子濃度と  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える電子移動度という優れた性能を持つことに起因する。2DEG は AlGaIn 層に発生する自発分極とピエゾ分極によって発生し、一般的にはエピ成長時に AlGaIn 層を所望の Al 組成と厚さとする事で誘起される。一方で最近、我々は、 $\text{SiO}_2$  膜堆積と高温熱処理を用いた新しい手法にて 2DEG 誘起を実証している<sup>[3]</sup>。今回、HAXPES を用いて、この 2DEG 生成のメカニズムを調査した。

**実験:** 図 1 は、今回の HAXPES による分析に用いたサンプルの断面構造図である。AlGaIn/GaN 層は半絶縁性 (SI: Semi-Insulated) SiC 基板上に MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 法にてエピ成長した。AlGaIn 層の Al 組成と厚さはそれぞれ 0.15 と 7 nm とした。as-grown のシート抵抗は、 $1 \text{ M}\Omega/\text{sq}$  以上の高抵抗であり 2DEG は誘起されていない。このエピ基板上に PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) 法にて 10 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を堆積した後、RTA 法にて窒素中で  $800^\circ\text{C}$  にて 30 秒間の熱処理を実施した。熱処理後のホール特性評価により、電子濃度と移動度がそれぞれ  $5.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  と  $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の 2DEG が誘起されたことを確認している。HAXPES による分析は、as-grown と熱処理後の 2 種類のサンプルを用いて SPring-8 BL16XU にて実施した。入射 X 線エネルギー、パスエネルギー、光電子取り出し角はそれぞれ、7948.2 eV, 200 eV,  $88^\circ$  とした。

**結果と考察:** 図 2 に HAXPES により得られた Al 1s スペクトルを示す。 $\text{SiO}_2$  膜を堆積し熱処理を施すことによって、ピーク位置は高エネルギー側に 0.8eV ほどシフトした。このスペクトルシフトが 2DEG 誘起に寄与していると考えられる。得られたエネルギーシフトと 2DEG 濃度の関係性を調査するために、USCB の M. Grundmann 等のグループが提供するバンド計算ソフト<sup>[4]</sup>にて、今回の測定に用いた AlGaIn/GaN ヘテロエピ構造におけるエネルギーバンド構造を計算した(図 3(a))。表面ピンング準位は S. Heikman 等の報告<sup>[5]</sup>を参考に as-grown の場合を 1.3 eV とした、また、 $\text{SiO}_2$  膜堆積と熱処理後では、HAXPES の結果をもとに 0.8 eV シフトした 0.5 eV とした。このバンド構造より導出された電子濃度( $N_s$ )は、実測値とよく一致する結果となった(図 3(b))。 $\text{SiO}_2/\text{AlGaIn}$  界面の電子状態や AlGaIn 層の分極が変化することによって、表面ピンング準位が変化し、その結果として 2DEG が誘起されたと考えられる。

### 参考文献:

- [1] T. Yamasaki et al., Int. Microwave Symp. Dig., 2010, p.1384.
- [2] T. Ueda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, (2014) 101214.
- [3] T. Nanjo et al., Electron. Lett. doi: 10.1049/ell2.12213
- [4] <http://my.ece.ucsb.edu/mgrundmann/bandeng.htm>
- [5] S. Heikman et al., J. Appl. Phys. 93, (2003) 10114.

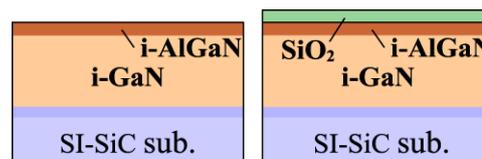


図1 測定に用いたサンプルの断面構造

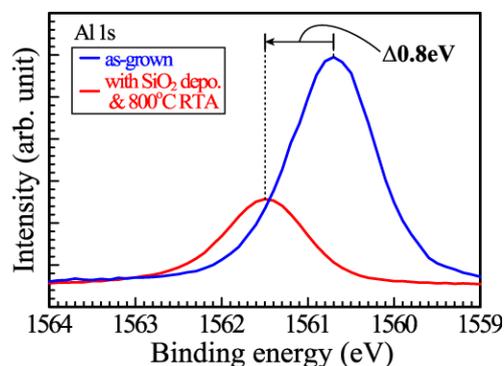


図2 HAXPES で得られた Al1s スペクトル

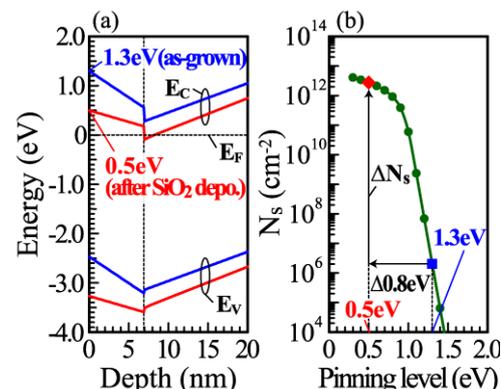


図3 計算により導出した(a)エネルギー・バンド構造と(b) $N_s$ の表面ピンングレベル依存性



S-02 HAXPESによるAlGaIn/GaN界面の2DEG生成メカニズム調査

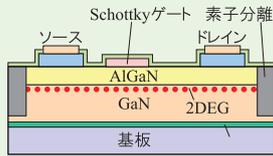
三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 ○南條拓真, 清井明, 今澤貴史, 綿引達郎, 三浦成久

2020A5131

Introduction

ノーマリオン型AlGaIn/GaN-HEMT

<従来型Schottkyゲート構造>

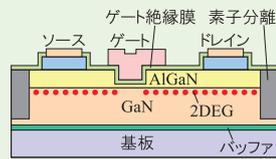


ソースドレイン間に一様に2DEG誘起  
→ノーマリオン動作

高周波用デバイスとして実用化  
カソード型パワー用デバイスとして実用化

ノーマリオン型AlGaIn/GaN-HEMT(パワースイッチング用デバイスとして期待)

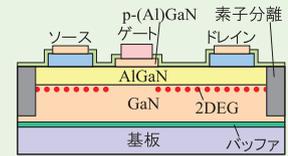
<リセス型絶縁ゲート構造[1]>



チャネル領域のAlGaInエッチング  
2DEGの選択的誘起には半導体層のエッチングが不可欠

GaN系半導体のエッチング  
→高エネルギードライエッチング

<p型(Al)GaInゲート(GIT)構造[2]>



アクセス領域のp-(Al)GaInエッチング

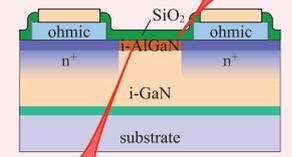
不均一性・・・特性バラつき  
エッチングダメージ・・・特性劣化

[1] M. Kanamura et al, IEEE EDL 31 (2010) 189

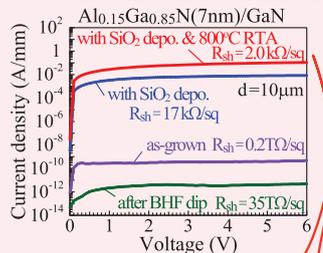
[2] Y. Uemoto et al, IEEE TED 54 (2007) 3393

Intentional 2DEG inducing technique

SiO<sub>2</sub>膜堆積&高温アニール  
→2DEGを再誘起



薄膜i-AlGaInバリア層  
→2DEG完全空乏化



Hall特性 電子移動度: 1270cm<sup>2</sup>/Vs  
電子濃度: 3.7×10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup>

2DEGの選択的誘起が可能⇒メカニズム調査

Experimental

分析用サンプル作製プロセス

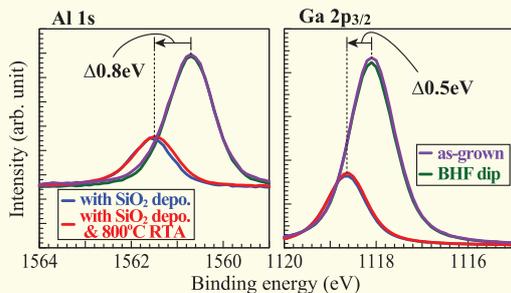


HAXPES分析

SPring-8 BL16XU 入射X線エネルギー:7948.2 eV  
パズエネルギー:200 eV  
光電子取り出し角:88°

Results

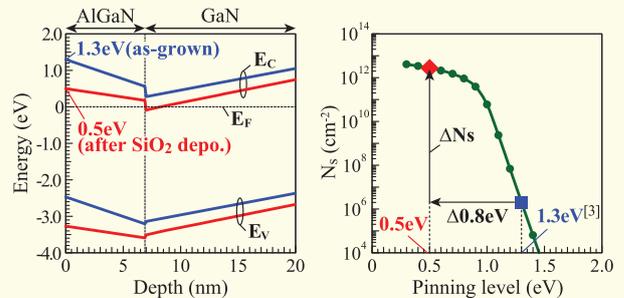
HAXPES core level spectra



- ◆SiO<sub>2</sub>堆積:スペクトルが共に高エネルギー側にシフト  
・・・ AlGaInの表面ピンギングエネルギーの変化[3]
- ◆高温熱処理:Al 1sスペクトルが僅かに低エネルギー側にシフト  
・・・ Alの結合状態の変化
- ◆BHF浸漬:スペクトルが共に初期状態に回復  
・・・ AlGaInの表面ピンギングエネルギーの変化[3]

[3]S.Heikman et.al, JAP, Vol93, p10114, 2003

エネルギーバンド構造計算[4]



SiO<sub>2</sub>堆積によるスペクトルシフト(0.8eV)  
表面ピンギングエネルギーの変化と仮定してバンド構造計算

AlGaIn/GaNヘテロ界面のEcがEf以下にシフト  
3.7×10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup>程度にシート電子濃度(Ns)が増加  
Hall特性から得られた電子濃度とほぼ一致

[4]Grundmann, M.: BandEng. University of California at Santa Barbara.  
http://my.ece.ucsb.edu/mgrundmann/bandeng.htm. Accessed Sept 2006

Summary

- ◆目的  
2DEGが空乏化された薄膜AlGaIn/GaNヘテロ構造におけるSiO<sub>2</sub>膜堆積と高温熱処理による2DEG誘起のメカニズム解明
- ◆検討内容  
・SPring-8 BL16XUのHAXPESにてAl 1s, Ga 2p<sub>3/2</sub>スペクトル観察  
・得られたスペクトルシフトを元にエネルギーバンド構造計算

- ◆結論  
・SiO<sub>2</sub>膜堆積によるAlGaIn表面ピンギングエネルギーの低エネルギー側へのシフトを実証  
・高温熱処理によりAlGaIn表面のAlの結合状態が変化している可能性を実証

2DEG誘起メカニズムの一端を解明

## インフォマティクスを活用した放射光データの解析

富士通株式会社<sup>1</sup>、FDK株式会社<sup>2</sup>、  
土井修一<sup>1</sup>、安岡茂和<sup>2</sup>

### はじめに:

SPring-8 の高輝度 X 線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫る分析データを取得することが可能である。一方で、近年、材料科学分野において、材料に関する種々の情報をデータベース化し、データマイニングや機械学習などのデータ科学手法を駆使して、新規の材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクス(MI)が推進されている。MI の本質は、研究者の先入観にとらわれず客観的にデータを取り扱うことで、従来手法では得ることが困難であった材料情報をデータから効率的に引き出す。現在、我々の研究グループでは、MI の実践例として、観測したスペクトル・画像といった分析データそのものから、データ科学手法を活用して材料開発に有効な情報を抽出するための技術の開発を進めている。

### 取り組み:

材料分析の現場において、試料条件を変えた複数の試料から得られた分析スペクトルは、例として図 1 に示すように、全体的に大きな違いがなかったり、逆に異なる部分が多すぎたりして、一見するとデータのどこを見るべきか分からないことがある。本研究において、我々はこのようなデータを解釈する際に、スパースモデリングの技術に着目・適用することで、材料特性や物性値などを指標として得られた分析データから着目すべきデータ領域を抽出した。抽出した結果を専門家が分析・解釈することにより、材料特性のメカニズムを知ることが可能である。報告会では、本技術の詳細に関連して、富士通が量子現象に着想を得た計算機アーキテクチャである「デジタルアニーラ」を活用した解析技術について報告する。

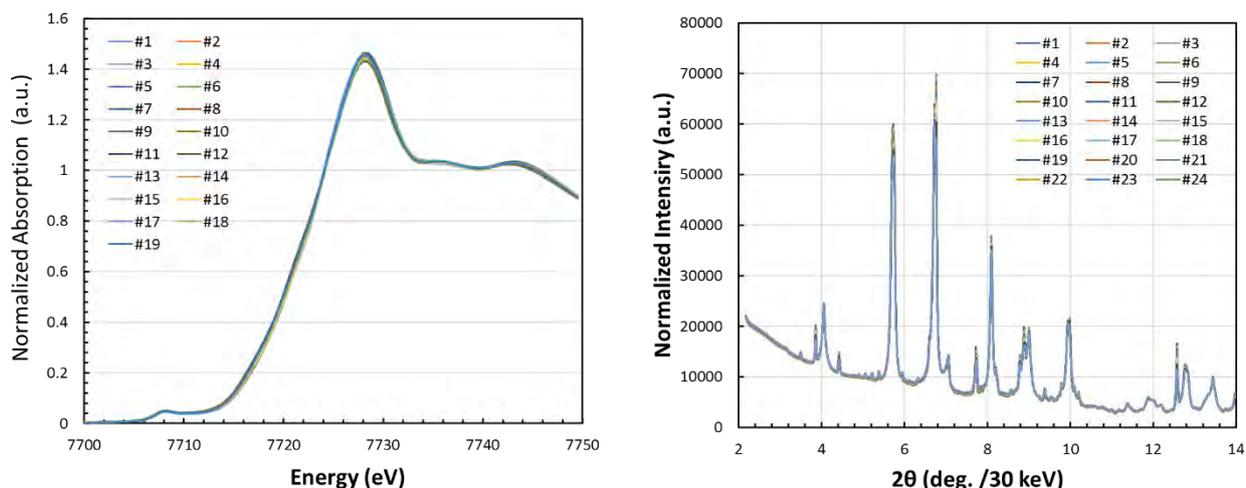


図 1. 試料条件を変えた一連の材料の分析スペクトルの例

(左) ニッケル水素電池正極材料について取得した Co K 吸収端近傍の XANES スペクトル

(右)  $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  を正極材料とする積層型全固体電池について取得した XRD スペクトル

# インフォマティクスを活用した放射光データの解析

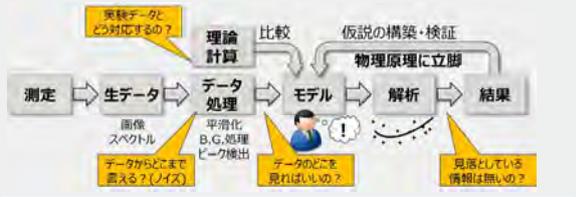
富士通株式会社 土井 修一  
FDK株式会社 安岡 茂和

## 1. Motivation

### 材料分析へのインフォマティクスの導入

- データ起点で客観的なデータ解釈・解析方法の確立
- 新しい視点でのデータの可視化 ⇒ 新たな気づき(埋もれた情報)
- 専門家の経験・ノウハウを、サービスに落とし込む

### 材料分析の従来フローと課題



インフォマティクスにより、分析データ解釈・解析のボトルネックを解消

## 2. Digital Annealer

- 量子現象に着想を得たデジタル回路で「組合せ最適化問題」を高速に解く新アーキテクチャー
- 富士通ではデジタルアニーラの材料分野への応用技術を開発中

## 3. L0 Normalization

### 組合せ最適化問題

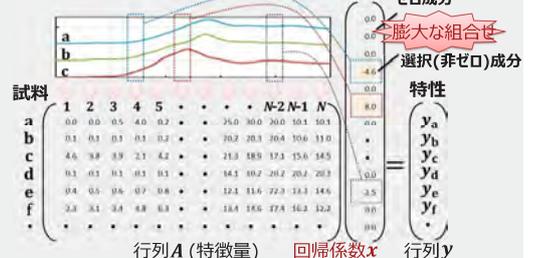
- ① あらかじめ **選択肢** が決まっている
- ② 選択肢から **複数** を選んで 組み合わせる
- ③ 組み合わせ方には **制約条件** がある
- ④ 組み合わせた結果は **評価** できる
- ⑤ 評価値が **最適な組合せ** を求めたい

多数の選択肢 → 膨大な組合せ

### L0正規化

評価関数  $\min_x \left\{ \frac{1}{2} \|y - Ax\|_2^2 + \lambda \|x\|_0 \right\}$   
 ハイパーパラメータ  $\lambda$   
 L0ノルム(非ゼロの成分の個数)に制約条件  
 ・優れた成分選択により、解釈しやすい解が得られる  
 ・回帰係数の過度の収縮を防ぐことが可能  
 ・組合せ最適化問題となるため、従来の計算機では計算困難

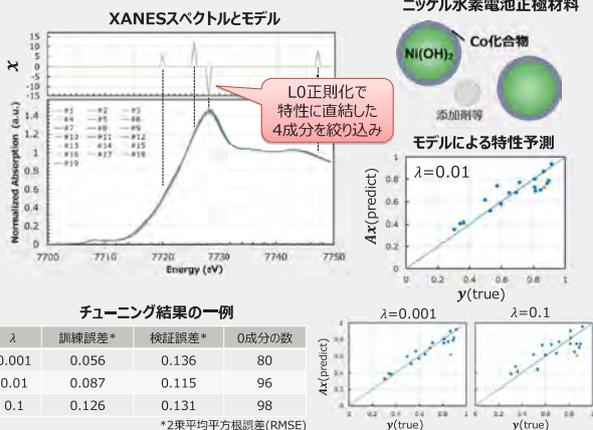
### 材料分析データへのL0正規化の適用



## 4. Results

### ニッケル水素電池用正極材料のXAFSスペクトルに適用

- 行列A: Co K吸収端近傍のXANES領域のスペクトル (19試料×100成分)
- 行列y: 劣化試験後の電池容量(0~1の値)
- 機械学習の要領で、データを訓練データと検証データに分割し、1個抜き交差検証によりハイパーパラメータλをチューニングしてモデル(回帰係数)xを決定



データそのものから客観的に特性に直結する成分を絞り込むことに成功

## 5. Summary

### L0正規化を活用したスペクトル解析のスキーム



- デジタルアニーラを用いたL0正規化により、材料特性に直結するデータ領域を、材料分析データ(スペクトル・画像)から素早く抽出
- 抽出成分を解釈することにより、特異な化学・結合状態、不純物や結晶成分を検知
- 抽出結果及びモデルを特性予測やスクリーニングに活用可能

抽出結果の分析により、見落としのない材料開発・品質管理が実現

### Acknowledgement

本研究を進めるために実施した実験は、SPring-8 BL16B2及びBL16XUにおいて、課題番号2020A5410、及び2020A 5111により行いました。関係各位に感謝致します。



Fujitsu Ltd.

shaping tomorrow with you



Technology creating a better future

## セクション・トポグラフィーを用いたパワーデバイスの3次元観察

(株)日立製作所研究開発グループ 米山明男、小西くみこ、高松大郊、島明生

SiC (Silicon Carbide)はSiと比較して絶縁破壊電界強度が約1桁、バンドギャップが約3倍大きいため、高耐圧・低損失のパワーデバイスが実現可能である。SiCを用いたパワーモジュールは、小型化・低コスト化に向けてSiC MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)の内蔵PNダイオードを還流ダイオードとして使用することが期待されている。しかし、内蔵PNダイオードの動作中に、SiC結晶内の基底面転位が積層欠陥へ拡張し、電気的特性の劣化を引き起こすため、これを抑制した信頼性の確保が必要である。積層欠陥の検査方法としてはPL (Photoluminescence)イメージング法が知られているが、観察は2次元であるために、積層欠陥がデバイス中のどの深さで発生しているか検出することは出来ないと問題があった。本研究では、同欠陥の発生位置を3次元的にミクロンオーダーで検出することを目的として、5ミクロンの極小開口のスリットと高分解能なX線カメラを用いた高分解能のセクション・トポグラフィーを試みた。

図1にセクション・トポグラフィーの装置構成を示す。従来のX線フィルムや原子核乾板に替えて高空間分解能のX線カメラを使用し、得られたデータセットから演算により3次元的なトポグラフィー像を算出した。X線カメラにはファイバーカップリングのZyla 5.5 HFを利用した。画素サイズは6.5ミクロン、画素数は2560×2160、視野は16×13mm<sup>2</sup>である。本法の空間分解能は主に入射側のスリット開口で決まるため、入手可能な最も開口が狭い5ミクロンのスリットを利用した。データセットは、固定したスリットに対して、サンプルとX線カメラ(2θアームに固定)を同時に上下方向にスキャンして取得した。

BL16B2にて、エネルギー16.5 keVの単色放射光を利用して取得したセクション・トポグラフィーのデータセットから、従来のトポグラフィー像及び再構成した断面像を図2に示す。使用したSiCの回折面はSiC(0-2210)、各トポグラフィー像の露光時間は2秒、サンプルの送り幅は1ミクロンである。断面像ではデバイス表面に形成したエピタキシャル層を明瞭に識別できることに加えて、基板から表面に伸びている積層欠陥も可視化できている。今後は、スリット幅やX線光学系の最適化、及び空間分解能のより高いX線カメラを利用することで、ミクロンオーダーの空間分解能で積層欠陥の可視化を目指す予定である。

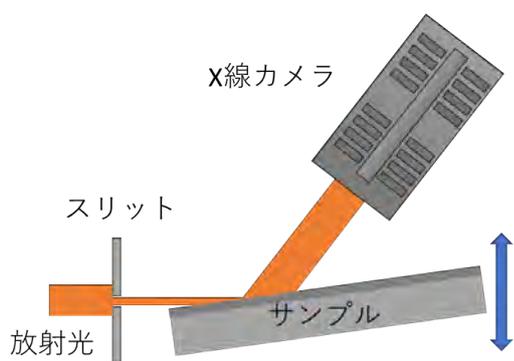


図1 セクション・トポグラフィーの装置構成

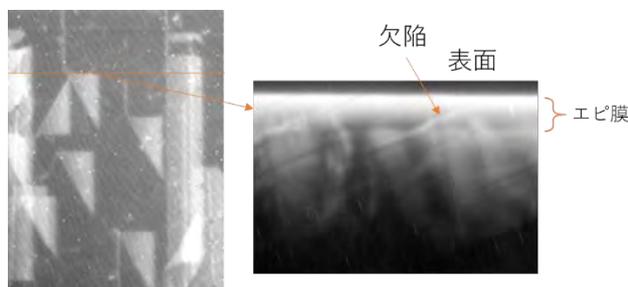
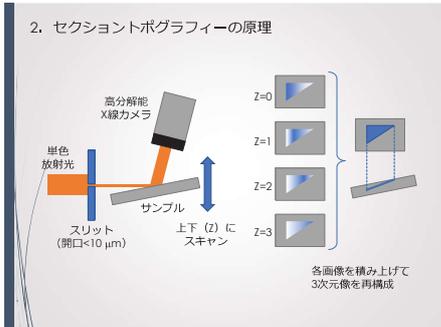


図2 通常のトポグラフィー像(左)と断面像(右)

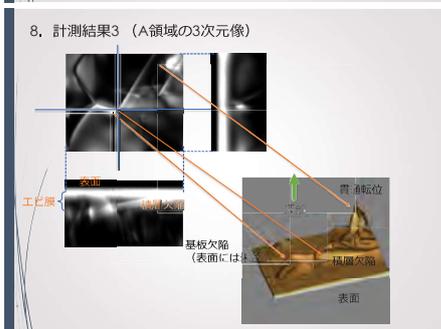
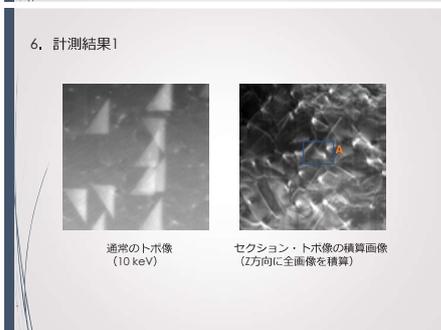
# セクション・トポグラフィーを用いた パワーデバイスの3次元観察

(株)日立製作所 研究開発グループ  
米山明男、小西くみこ、高松大郎、島明生



## 4. X線カメラ

方式	Zyla 5.5 HF	XSight
ファイバーカップリング	あり	なし
蛍光体	CsI	不明 (GAGG?)
観察視野	16 x 13 mm <sup>2</sup>	2.6 mm <sup>2</sup> @ x5レンズ 1.3 mm <sup>2</sup> @ x10レンズ
画素サイズ	6.5 $\mu\text{m}$	1.3 $\mu\text{m}$ @x5レンズ 0.65 $\mu\text{m}$ @x10レンズ
画素数	2560 x 2160	2048 x 2048
インターフェイス	Camera link	USB3



## 10. まとめ

高分解能X線画像検出器を用いたセクション・トポグラフィーにより、SiCデバイスの3次元観察を試みた。この結果、以下の結論を得た。

- 深さ40ミクロンまで鮮明な断面像を取得できた。
- 深さ分解能は入射スリット幅に依存し、今回の計測では10ミクロン以上であった。
- スリットを用いた光学系では深さ分解能が最高でも3ミクロン程度であることがわかった。

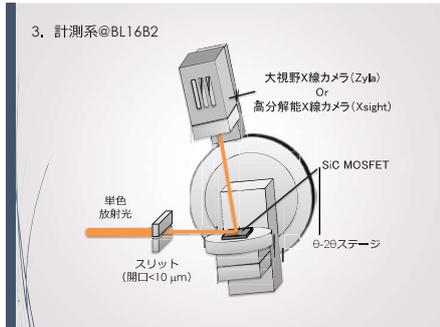
今後はX線集光光学系 (K Bミラーの片方) によりシート状に集光したマイクロビームにより、深さ分解能がミクロン以下のセクション・トポグラフィーを試みる予定である。

## 1. 概要

SiC (Silicon Carbide)はSiと比較して絶縁破壊電界強度が約1桁、バンドギャップが約3倍大きいため、高耐圧・低損失のパワーデバイスが実現可能である。SiCを用いたパワーモジュールは、小型化・低コスト化に向けてSiC MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)の内蔵PNダイオードを整流ダイオードとして使用することが期待されている。しかし、内蔵PNダイオードの動作中に、SiC結晶内の基底面転位が積層欠陥へ拡張し、電気的特性の変化を引き起こすため、これを抑制した信頼性の確保が必要である[1-2]。

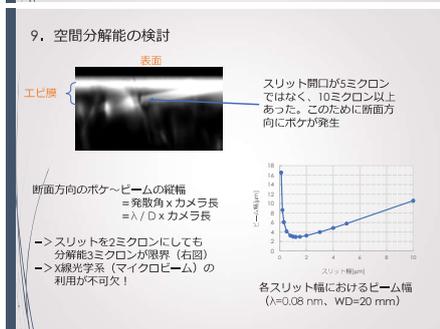
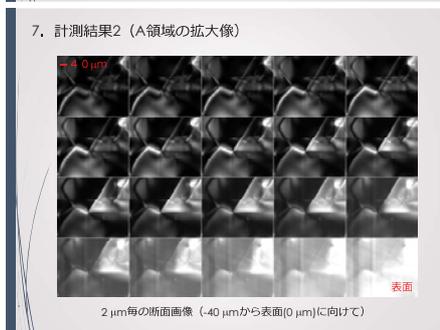
積層欠陥の検査方法としてはPL (Photoluminescence)イメージング法が知られているが、観察は2次元であるために、積層欠陥がデバイス中のどの深さで発生しているか検出することは出来ないと言う問題がある。本研究では、同欠陥の発生位置を3次元的にミクロンオーダーで検出することを目的として、5ミクロンの極小開口のスリットと高分解能なX線カメラを用いたセクション・トポグラフィーを試みた。

[1] M. Skowronski, S. Ha, J. Appl. Phys. 99, 01101 (2006).  
[2] T. Kimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 040103 (2015).



## 5. 計測条件

項目	条件
X線エネルギー	16.5 keV
スリット開口	5ミクロン (実際の開口は10ミクロンだった)
回折面	0-2 2 14
角度 (計算)	入射角 ( $\omega$ ): 8.05度 出射角 ( $2\theta$ ): 65度
露光時間	30秒
スキャン数	~500枚
スキャン幅	0.5 ミクロン



## X線顕微鏡を用いたマイクロ熱散漫散乱の検討

(株)日立製作所研究開発グループ基礎研究センター  
高松大郊、米山明男、深谷直人、藪内真

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。同回収には僅かな温度差を電気に変換する熱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。本研究では熱散漫散乱現象(Thermal diffuse scattering: TDS)によるフォノン状態評価の高空間分解能化を目的とし、集光マイクロビームをプローブ光とした TDS 計測が可能か原理的な検討を行った。

本実験では図1に示すように、BL16XUに常設されているマイクロビーム形成装置(KBミラー)[1]により集光したマイクロビーム(ビーム径は縦横とも1マイクロン以下)をサンプルに照射し、サンプルによって生じた TDS 像を下流に配置したフォトンカウンティング型 X 線画像検出器(PILATUS 100K)で検出した。X 線のエネルギーは 11 keV、TDS 像の取得時間(露光時間)は 1 秒とした。

図2(a)に、Si(100)ウェハを対象とした計測結果(TDS 像)を示す。平行ビームを利用して取得した TDS 像(図2(b))と同様に中心近傍に4点の明るいスポットが明瞭に現れていることが判る。したがって、数 mrad の角度発散を有したマイクロビームであっても TDS 像の取得が可能なのことがわかった。現在、TDS 像の強度分布から試料の温度やフォノン状態を求める計算手法の開発を進めており、今後マイクロビームを用いて取得した TDS 像に本計算法を適用することによって、ミクロンオーダーの空間分解能で温度やフォノン状態が計測可能になると期待される。

[1] Y. Hirai, et al., Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. Section A 521, 538-548 (2004).

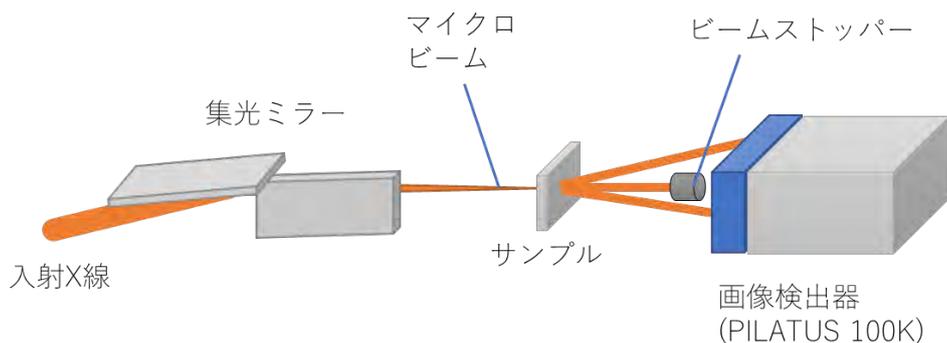


図1 KBミラーを利用した高空間分解能のTDS像計測系

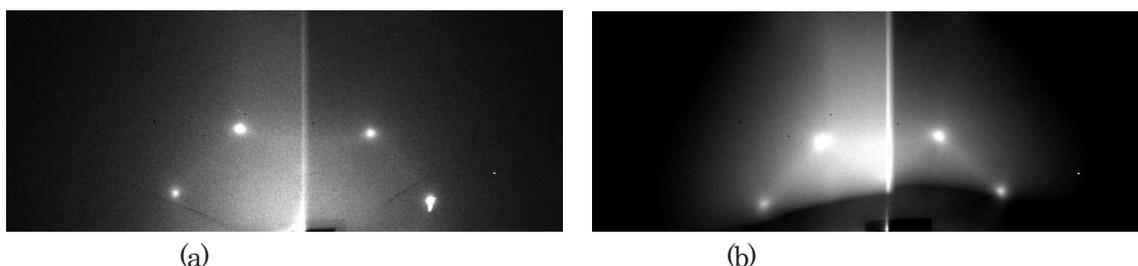


図2 (a)集光マイクロビームで取得した Si(100)の TDS 像と、(b)平行ビームで取得した TDS 像。

## X線顕微鏡を用いた マイクロ熱散漫散乱の検討

(株)日立製作所研究開発グループ  
基礎研究センター  
高松大郊、米山明男、深谷直人、藪内真

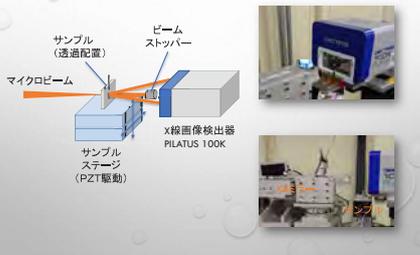
### 2. TDS(熱散漫散乱)

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、TiSe<sub>2</sub>及びh<sub>2</sub>結晶を対象として計測が行われている。

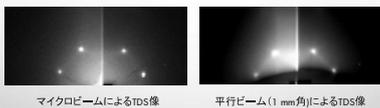
[1] M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, T. C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 83, 3317-3319 (1999).



### 4. TDS像の計測系

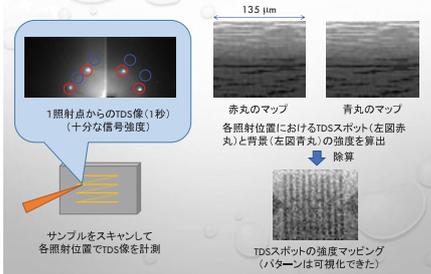


### 6. TDS像の計測結果1



エネルギー11 keVのX線によるSi(100)のTDS像。  
両者ともに明確なTDSスポットが現れている。

### 8. スキャンによるTDSスポットのマッピング



### 10. まとめ

熱散漫散乱現象 (Thermal diffuse scattering: TDS) によるフォノン状態評価の高空間分解能化を目的とし、集光マイクロビームをプローブ光としたTDS計測が可能か原理的な検討を行い、以下の結論を得た。

1. 集光ビーム (1ミクロン) を利用して、平行ビームと同様のTDS像を取得できた。
2. サンプルの2次元走査により取得した各照射位置のTDS像群から、TDS強度の空間的な分布像を取得できた。
3. 2. と配線に利用した金属の蛍光マッピングは良い一致を示した。このため、2. は結晶性の乱れを可視化していると考えられる。

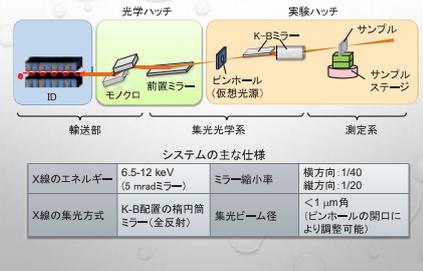
現在、TDS像の強度分布から試料の温度やフォノン状態を求める計算手法の開発を進めており、今後はマイクロビームを用いて取得したTDS像群に本計算法を適用することによって、ミクロンオーダーの空間分解能で温度やフォノン状態を試みる予定である。

### 1. 概要

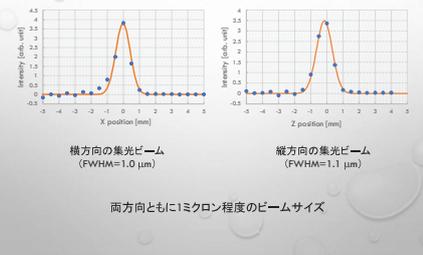
持続可能な低炭素社会の実現には、省エネルギー化や再生可能なエネルギー源への転換に加えて、未回収 (利用) 廃熱の利用も不可欠である。回収には僅かな温度差を電気に変換する**熱電発電**が期待されているが、効率よく変換を行うためには高い電気伝導率と低い熱伝導率という相反する物理特性を有した熱電変換材料が要求される。このため、「**熱 (フォノン)**」という基本的な物理量の解明とその活用「**フォノンエンジニアリング**」が実現へのキーポイントになる。

本研究では熱散漫散乱現象 (Thermal diffuse scattering: TDS) によるフォノン状態評価の高空間分解能化を目的とし、集光マイクロビームをプローブ光としたTDS計測が可能か原理的な検討を行った。

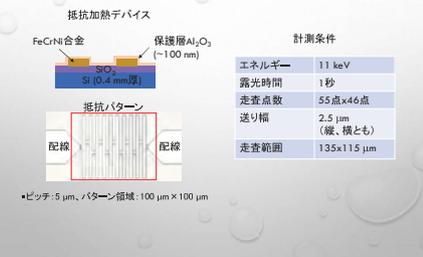
### 3. マイクロビームの形成



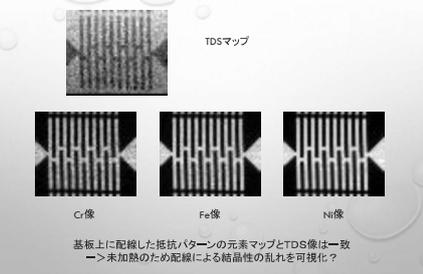
### 5. ビーム形状の確認



### 7. サンプル及び計測条件



### 9. 蛍光マッピングとの比較



## 放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の 熱安定性および構造選択的な化学状態観測

パナソニック(株) 山田 周吾

**研究の背景と目的** :リチウムイオン二次電池の熱暴走による破裂・発火は、正極活物質が過度の熱・電気負荷を受けて分解し酸素を放出することが起因であると考えられている。本研究では、この酸素放出メカニズムを正極活物質からの酸素放出に伴う構成元素の価数変化や結晶構造の変化として捉えるため XAFS と XRD 測定を行い、分析結果を迅速に評価する手段として、Cauchy-Wavelet 変換を用いて隣接元素種の化学状態を表現することを試みた。

**実験** :一般的な正極材料である  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  と  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  をそれぞれ電極化して充電した後、窒素雰囲気下で 25 °C、350 °C、500 °C で 1 時間の加熱処理を行い、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  については XAFS と XRD、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  については XRD 測定を実施した。

**結果と考察** : $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  についての 25 °C と 500 °C 処理後における Ni K-edge の XANES 測定から、500 °C では 25 °C に比べて吸収端の低エネルギー側への明瞭なシフト(図1a)が見られ、加熱による酸素放出に伴って Ni の還元が起こっていることを示している。ここでこの現象を迅速かつ直感的に把握する試みとして、得られたデータに対して連続 Cauchy-Wavelet 変換を行い、R 空間と k 空間の二次元での表記を行った(図1b, c)。各元素の包絡線形状からそれぞれの信号の元素への帰属を実施したところ、その結果は、FEFF によりフィッティングして得られた帰属と矛盾がなく、加熱により層状岩塩型から岩塩型への構造変化と Ni の還元によるものと解釈されることがわかった。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、エネルギーを操作しながら DAFS 測定を実施することで構造選択的に吸収端を捉え、岩塩型とスピネル型 Ni の温度変化による吸収端シフトを観測することができた(図1d)。

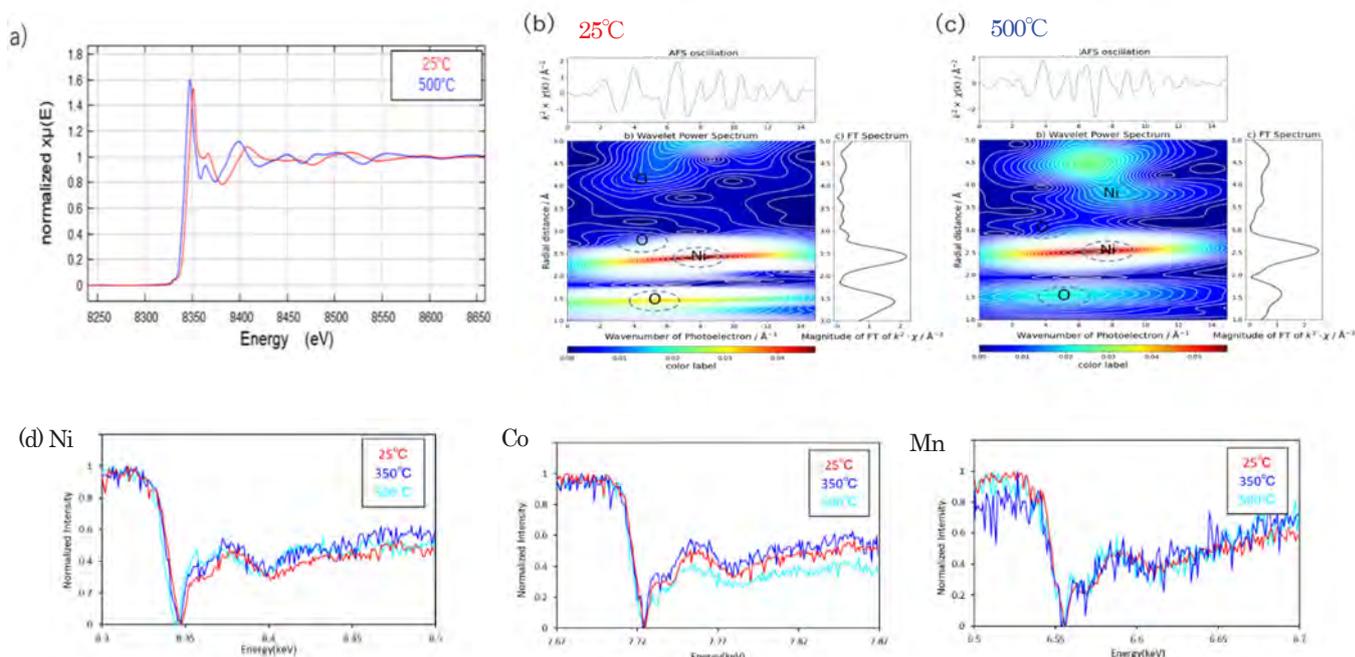


図1  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  の XAFS スペクトル (a, b, c) および  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の DAFS スペクトル (d)

# 放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の熱安定性および構造選択的な化学状態観測

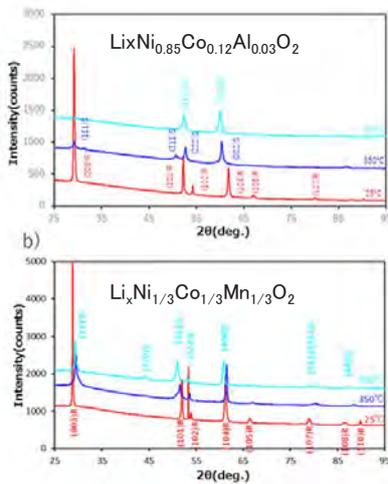
パナソニック株式会社 プロダクト解析センター 山田周吾

## 背景・目的・アプローチ

リチウムイオン二次電池の熱暴走による破裂・発火は、正極活物質が過度の熱・電気負荷を受けて分解し酸素を放出することが起因であると考えられている。本研究では、この酸素放出メカニズムを正極活物質からの酸素放出に伴う構成元素の価数変化や結晶構造の変化として捉えるためXAFS・XRD・DAFS測定を行い、また分析結果を迅速に評価する手段として、Cauchy-Wavelet 変換を用いた隣接元素種の化学状態の視覚的表現を試みた。

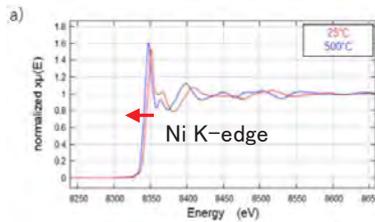
## 結果

### XRD測定

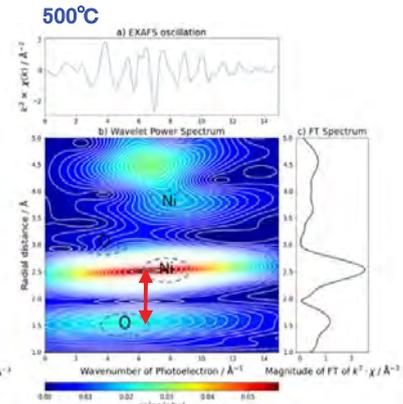
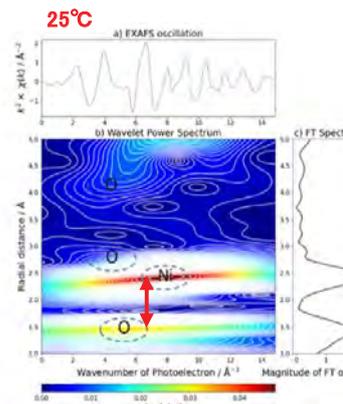


加熱による結晶構造変化  
層状R3m→スピネルFd3m→岩塩Fm3m

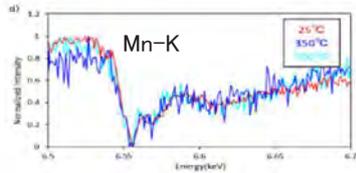
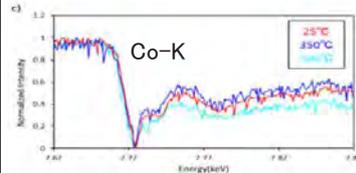
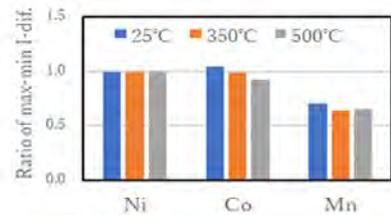
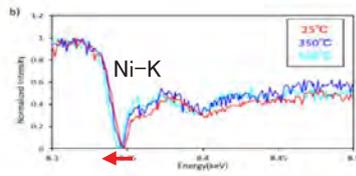
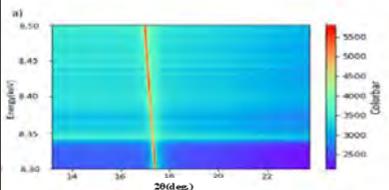
### XAFS測定 ( Cauchy-Wavelet 変換) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$



25°C 第3近接 O 第4近接 O  
500°C 第3近接 O 第4近接 Ni or Co  
→層状から岩塩型に変化  
25から500°C Ni-K端が低Eへシフト  
第1近接Oの距離増加  
→Niの還元を示唆



### DAFS測定: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$



加熱でDAFSのNi-K端のみ低Eシフト  
→構造選択的にNiの還元を示唆  
加熱でCo回折ピーク面積比(対Ni)低下  
→加熱によるCoの偏析を示唆

## まとめ

連続Cauchy-Wavelet変換を用いることで目的元素の局所構造を視覚的に把握  
DAFS測定により構造選択的にNiの酸素脱離を補足



放射光測定になじみのない開発メンバーとの情報共有に有効活用

## HAXPES によるセラミック担体 Pt 触媒の界面相互作用解析

日産アーク1、山梨大学2

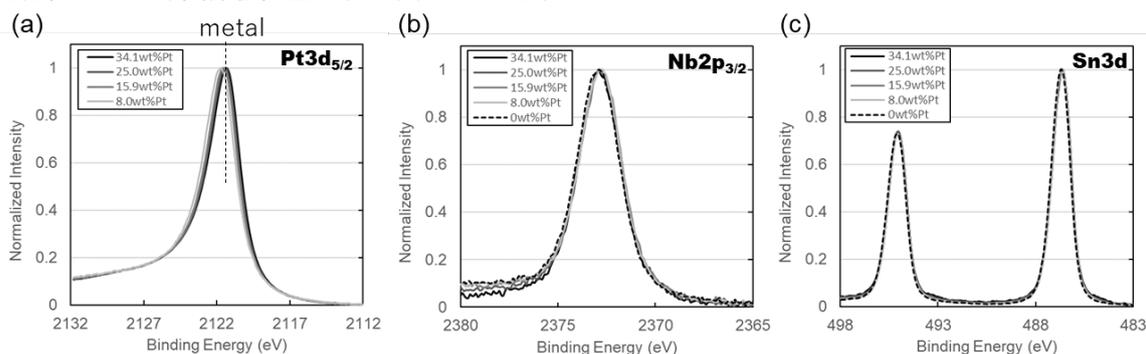
松本 匡史1、苑 秋一1、稲葉 雅之1、今井 英人1、犬飼 潤治2、柿沼 克良2

**はじめに:** 燃料電池自動車に用いられる固体高分子形燃料電池の一層の高効率化、および、高耐久化を目指し、高温運転にも対応した電極触媒として、耐久性に優れた  $\text{SnO}_2$  や  $\text{TiO}_2$  などのセラミックナノ粒子を担体に用いた Pt 触媒の開発を進めている。半導体的なセラミック担体と Pt 触媒粒子の界面ではショットキー障壁が形成され、電子抵抗が増大し、セル性能の低下が懸念されるが、山梨大学で開発したセラミック担体 Pt 触媒は従来のカーボン担体 Pt 触媒と同等のセル抵抗や発電性能が得られている。本研究では、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いてセラミック担体 Pt 触媒のセラミック担体と Pt 触媒粒子の界面の電子状態を観測し、界面に発現する触媒—担体相互作用とその効果について検証した。

**実験:** セラミック担体に Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子を用い、Pt 担持量を担持率 8、16、24、35wt%に調整した Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体 Pt 触媒を水素フローによる還元処理により吸着酸素を除去し、そのまま大気に曝さずに、HAXPES ( $h\nu=8$  keV)測定を行った。

**結果:** Fig. 1(a) に、Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体 Pt 触媒の Pt 成分の電子状態を表す  $\text{Pt}3d_{5/2}$  スペクトルを示す。ピークは金属 Pt よりも高い結合エネルギーに位置し、Pt 担持量が多いほど低エネルギー側にシフトし金属 Pt に近づく事が確認された。このことから、Pt 粒子から Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体へ電子供与が起っており、Pt 担持量が増えると Pt の受ける電子供与の影響が緩和すると考えられる。Nb $2p_{3/2}$  スペクトル(Fig. 1(b))より、Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体の Nb は Pt 担持量にかかわらず 5 価で存在していると考えられる。Sn $3d$  において 487 eV 付近の  $\text{SnO}_2$  ピークは Pt 担持量が増加すると低エネルギー側にシフトしていた(Fig. 1(c))。このことから Pt 担持量の増加により、 $\text{SnO}_2$  担体への電子供与も増加していると考えられる。また Pt 担持により 485.5 eV 付近の PtSn 合金に起因するショルダーの強度は Pt 担持量の増加に伴い増えており、PtSn 合金が Pt 担持で生成し、Pt 担持量の増加で生成量も増えると考えられる。このように Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体 Pt 触媒において電子移動を伴う触媒—担体相互作用の存在を直接的に示す結果が得られた。電子伝導度は Pt 担持量を 8wt%から 35wt%に増やすと 2 桁増大することが確認されており、Pt から Nb ドープ  $\text{SnO}_2$  担体への電子供与により、担体の電子空乏層が緩和され、電気伝導度が大幅に向上すると考えられる。

**謝辞:** 本研究は、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/I 共通課題解決型基盤技術開発/小項目:高効率・高出力・高耐久 PEFC を実現する革新的材料の研究開発事業」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 Pt/Nb- $\text{SnO}_2$  触媒の HAXPES (a)  $\text{Pt}3d_{5/2}$ , (b)  $\text{Nb}2p_{3/2}$ , (c)  $\text{Sn}3d$  スペクトル

本発表は現地掲示のみとなり、本ポスター集には含まれません

## 硬 X 線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価

日亜化学工業株式会社 小林 裕、宮野 宗彦、榊 篤史

はじめに：幅広い分野で応用が考えられる深紫外発光 LED 材料の有力な候補として、AlGaIn が期待されている。しかし、ワイドギャップ半導体である AlGaIn と電極の界面においては高いコンタクト抵抗が生じやすく、低抵抗のオーミック接触形成のため、種々の電極材料や表面処理が精力的に検討されている。オーミック接触形成の達成のためには、コンタクト抵抗の起源となる接合界面のバンドプロファイルに関する知見が必要不可欠となる。バンドプロファイルの評価には、光電子分光が有力な手段であり、特に検出深度が深く試料深部の情報が得られる HAXPES が活用されている。以上を踏まえて本研究では、AlGaIn 上に電極を積層した試料について HAXPES 測定を行い、接合界面での AlGaIn のバンドプロファイルの評価を試みた。

実験：試料には、Mg ドープ p 型 AlGaIn、およびその上に金属層を 5 nm 積層したものを用いた。測定は、BL16XU に設置された HAXPES 装置を用いて、必要に応じた内殻準位の光電子スペクトルを取得した。測定時、励起光には約 8 keV の X 線を用いた。得られた光電子スペクトルから、試料内部でのバンドプロファイルの導出を行った。価電子帯の曲がりを考慮したバンドモデルを基に、異なる深さから放出される運動エネルギーの異なる光電子を、光電子の脱出深さに応じて強度を減衰させたうえで深さ方向に積分し、計算値の光電子スペクトルを得た。これを実測のスペクトルと合致するようモデルを最適化し、バンドプロファイルを算出した。

結果：図1に、Ni 5nm/AlGaIn 構造の試料から取得した N 1s 光電子スペクトルと、光電子スペクトルを基に算出した接合界面の AlGaIn のバンドプロファイルを示す。なお、バンドプロファイル算出時、AlGaIn のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、GaIn および AlN の  $E_g$  と混晶組成より見積もった値を用いた。測定により得られた N 1s スペクトルは、高束縛エネルギー側に裾を引く形状であることから、AlGaIn はバルクから接合界面に向かって高束縛エネルギー側(内殻側)にバンドが曲がっていると考えられる。バンド曲がりの定量的な評価のため、実測のスペクトル形状を再現するバンドモデルを導出した。得られたモデルより、接合界面でのバンドの曲がり幅  $V_{bi}$  は 1.2 eV、空乏層厚  $z_D$  は 7.7 nm と算出された。この高束縛エネルギー側方向のバンド曲がりは正孔移動の障壁となり、Ni 層成膜時にコンタクト抵抗値の増大を引き起こすことが示唆された。発表では、別種の電極を用いた場合のバンドプロファイルを併せて報告する。

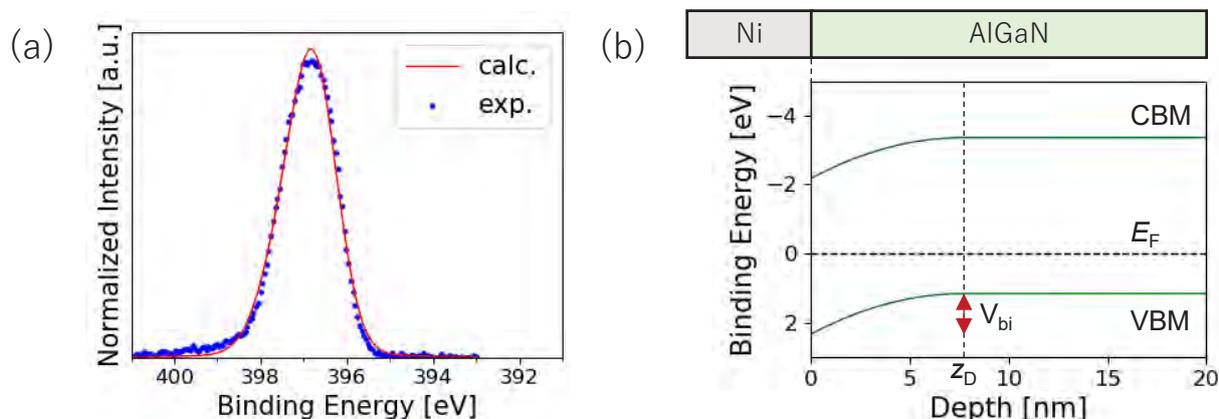


図1 Ni/AlGaIn 構造の試料について (a) N 1s スペクトルの実測値とバンドモデルより算出される計算値

(b) (a)より推定される電極接合界面での AlGaIn のバンドプロファイル

P07/S-08

硬X線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価

日亜化学工業株式会社  
○小林裕 宮野宗彦 榊篤史



緒言：深紫外発光材料としてのAlGaIn

**特徴**

- 深紫外領域で波長を調整可能
- 深密度光応答光導へ利用、環境汚染物質の分解
- 新型コロナライティングの応用 (@280 nm)

**本開発**

- 電極表面での正孔に対する障壁は、コンタクト抵抗に大きな影響を与える。
- 電極の種類、表面処理の有無、電極の高さの違いにより、障壁の高さが変わる。
- これらが音響でできるば、デバイス特性向上の指針が得られる。

http://www.nichia.co.jp/AboutUs/0202/0202\_12\_1701.html



スペクトル形状からのバンド曲がり評価

**解析**

Electron Energy

Count

Depth z

空乏層厚  $z_0$

バンド曲がり重  $V_0$

測定光電子スペクトル

真Voig関数ピーク

$E(z) = \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r} (z-z_0)^2 + E_{bulk} (z \leq z_0)$

$E(z) = \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r} (z-z_0)^2 + E_{bulk} (z > z_0)$

○解析手順

- ① 試験深さに対する内殻単位の結合エネルギーをE(z)で仮定
- ② 異なるzから発生した光電子ピークの重畳で計算値のピークを算出
- ③ ②の計算値と実際の光電子スペクトルが合致するようにE(z)のパラメータを最適化



AlGaIn単体のバンド曲がり推定

Normalized Intensity [a.u.]

Binding Energy [eV]

z [nm]

$N_A$ は結晶密度と一致

$N_A = 2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

空乏層厚  $z_0 = 7.2 \text{ nm}$

バンド曲がり重  $V_0 = 11 \text{ eV}$

○最適化後のパラメータ

スペクトル形状をもとに深さに対するN1s軌道の束縛エネルギー変化を推定

○推定されるAlGaInのバンド構造



電極/AlGaInのバンド構造推定

Normalized Intensity [a.u.]

Binding Energy [eV]

z [nm]

○推定されるAlGaInのバンド構造

$N_A$ の値を固定してAlGaIn単体の場合と同様にN1s軌道の束縛エネルギー変化を推定

→  $\Delta E$ の値から電極/半導体位置に変換



電極ごとのバンド曲がり量

**要約**

○最適化後のパラメータ

	$V_0$ [eV]	$z_0$ [nm]
AlGaIn only	1.1	7.2
NI/AlGaIn	1.2	7.7
PI/AlGaIn	1.8	9.6

**課題**

電極種の違いによりバンド曲がり量に差異

データ不足のため傾向の把握は難しい

→ 試料の追加測定が必要

同じAlGaInを用いているが、フェルミ準位とVBM間のエネルギー差が不一致

NI/AlGaInの測定では、電極の影響により実際よりも高結晶エネルギー側に検出された可能性を示唆



まとめ・今後の課題

○まとめ

- 光電子スペクトル形状をもとに、バンド形状を推定
- 電極種の違いにより表面付近のバンド曲がり量に違いを確認
- デバイス特性向上を導出するための電極選択の指標となることを期待
- 帯電対策が不十分であることが示唆された
- 正確な解析のため帯電対策の必要性が判明

○今後の課題

- 帯電対策の徹底
- 可能な限りX線強度を減衰させて測定
- 試験固定法の検討
- シミュレーションを用いた断片的なX線照射
- 解析精度向上
- 複数の光電子取出角で測定した結果を含めた解析
- データ蓄積
- 別種の電極を成長した試料の追加測定



補足：光電子取出角と検出深度

測定時配置

アナライザー (エネルギー分析器)

試料表面

検出X線

光電子

TOA

検出深度

検出深度 =  $3 \times d \times \sin(\theta)$  (d:平均自由行程,  $\theta$ :光電子取出角)

→ TOAを変化させることで、検出深度の制御が可能

TOAの変更で試料表面またはバルクの情報を取得することが可能



## DAFS 測定を用いた窒化物半導体の活性層評価(2)

日亜化学工業株式会社 宮野 宗彦, 小林 裕, 榊 篤史

## はじめに:

窒化物半導体 LED (Light Emitting Diode) の特性向上において、発光層である InGaN の局所構造を把握することは非常に重要であり、これまでも XAFS (X-ray absorption fine structure) 法による解析が進められてきた。しかしながら、XAFS 法ではバッファ層中に存在する Ga と InGaN 層中に存在する Ga の信号を区別することができず、InGaN 層中の Ga 原子の局所構造解析を行うことは困難であった。そこで、結晶学的サイト選択性を有する DAFS (Diffraction anomalous fine structure) 法を利用し、窒化物半導体への適用を試みた。InGaN 薄膜の予備検討として、AlN バッファ層上に成長させた AlGaIn 層の DAFS 解析を行い、蛍光 XAFS スペクトルと比較することにより本手法による窒化物系半導体ヘテロ構造の局所構造解析の可能性について検討した。

## 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。検出器は二次元検出器 PILATUS100K を使用し、機械的原点から約 600 mm 離れた 2θ アーム上に設置した。また、蛍光 X 線を検出するため、SDD 検出器を入射ビームに対して約 90° の位置に構えた。試料は通常の MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 法を用いて、Sapphire 基板上に AlN を 2 μm、Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N を 89 nm 成長させたウエハ片を使用した。測定は、Ga-K 吸収端近傍でエネルギーを走査しながら、各エネルギーで AlN と Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N の 0004 反射の  $\omega$  スキャン測定を実施した。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。

## 結果:

図 1 に DAFS 測定から得たスペクトルと蛍光 XAFS スペクトルを示した。吸収端近傍のプロファイル形状は蛍光 XAFS と一致しており、DANES 解析は可能と考えられる。図 2 に図 1 から得た EXAFS 振動を示した。Ga が含まれる層は AlGaIn 層のみであるため、解析手法が妥当であれば DAFS から得たスペクトルと XAFS スペクトルは原理的に一致するはずである。DAFS 測定から得たスペクトルは蛍光 XAFS スペクトルよりノイズが大きいが、8 Å<sup>-1</sup> までの範囲では DAFS スペクトルと蛍光 XAFS スペクトルはおおよそ一致していることから本解析手法が妥当であることを示している。8 Å<sup>-1</sup> 以降ではノイズの影響が大きく、EXAFS に対応する局所構造解析を行うためには DAFS スペクトルにおけるノイズ低減が必要であると思われる。ノイズの起源に関しては現時点では明確ではないが、空気散乱に起因するバックグラウンドの増加、試料の不均一構造の存在などが考えられ、今後さらなる検討が必要と思われる。

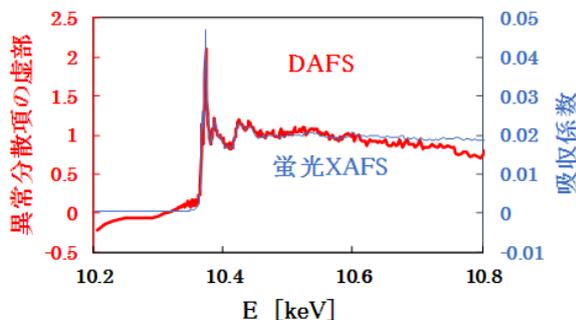


図1 DAFS 測定から得たスペクトルと同時測定で得た  
蛍光 XAFS スペクトル

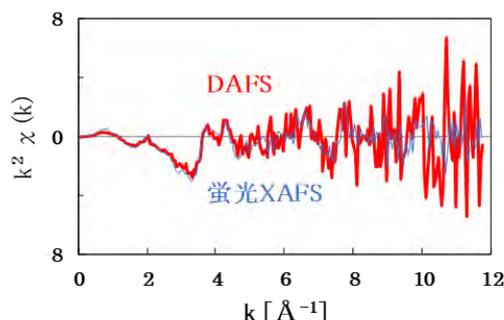


図2 DAFS 測定と蛍光 XAFS 測定で得た EXAFS 振動

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

P05/S-09

### DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価(2)

日亜化学工業株式会社 ○宮野宗彦, 小林裕, 橋篤史

#### < 動機 >

窒化物半導体LEDは照明用や殺菌用等、広く普及  
更なる特性改善には**発光層の局所構造把握**が重要

局所構造の把握に**XAFS法**が使用されるが  
バッファ層と発光層に**同一元素**が含まれる場合、  
**情報は平均化**される  
ex.) InGaN/GaN薄膜のGa-XAFS  
AlGaN/AlN薄膜のAl-XAFS

**結晶学的サイト選択性、相選択性**を有する  
DAFS(Diffraction anomalous fine structure)法の  
測定及び解析を検討した

#NICHIA 1

### DAFSの解析方法について

**プロファイル形状**

図5-2 異常分散項の虚部(a)と実部(b)の概式図およびDAFSスペクトルの概式図(c)  
日本XAFS研究会編, "XAFSの基礎と応用", 講談社サイエンティフィク, (2017) p.290から引用

DAFSスペクトル形状は**異常分散項の実部と虚部の両方**を反映した  
複雑な形状⇒解析により**実部と虚部を分離し、取り出す**必要がある

↓

**対数分散関係 (Logarithmic dispersion relation, LDR) を使い、  
直接XAFS振動と等価である異常分散項の虚部**を求める方法で解析を実施  
DANES領域及びEDAFS領域の両方で任意性のないスペクトルが取得可能

#NICHIA 3

### 測定条件

ビームライン: SPring-8 BL16XU  
前置ミラー角度: 5 mrad  
エネルギー: 10.2 keV~10.8 keV  
Ga-K吸収端 (10.367 keV)近傍  
入射側スリット: 縦1 mm横1 mm  
検出器: **二次元検出器PILATUS**  
(カメラ長: 606 mm, 分解能: 0.016°/pixel)  
SDD検出器  
試料: **Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N/AlN薄膜**  
測定面: (0004)

二次元検出器 (SDD)  
入射ビーム  
試料  
SDD検出器 (蛍光)

Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N 89 nm  
AIN 2 μm  
sapphire 800 μm  
E=10.39 keV  
AIN  
Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N

回折と蛍光X線を同時に検出し  
蛍光XAFSスペクトルとの比較により  
DAFS測定及び解析の妥当性を検討

#NICHIA 5

### 構造因子の絶対値と異常分散項

**構造因子 |** **異常分散項の虚部**

構造因子の絶対値  
E [keV]  
Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N計算値  
実測値

異常分散項の虚部  
E [keV]  
DAFS  
蛍光XAFS  
吸収係数

計算値(※)とベースラインが一致

吸収端近傍は**蛍光XAFSと一致**  
⇒**DANES解析は可能**

※計算値は下式を用いて算出  
$$F_{hkl}(E) = \sum_{n=1}^N [f_n^r + f_n^i(E) + i f_n^i(E)] e^{-M_n} \sin[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

#NICHIA 7

### まとめ

- AlGaN/AlN薄膜のGa-K DAFS測定を実施し、AlNバッファ層とAlGaN層の回折強度プロファイルが個別に取得できることを確認した。
- DAFS測定で得られたスペクトルと蛍光XAFSスペクトルがほぼ一致していることから、反射配置で測定した**薄膜試料**に対しても**対数分散関係を利用した解析が有効**であることを示すことができた。
- DAFS測定で得られたスペクトルは蛍光XAFSスペクトルよりもノイズの影響が大きく、局所構造解析を行うには**ノイズ低減が必要**。  
要因の候補: 信号強度不足、各種のバックグラウンドの影響、試料依存など

#### <今後の予定>

- ノイズ対策 (MOSTAB使用、複数回測定)
- InGaN/GaNのGa-DAFS測定やAlGaN/AlNのAl-DAFS測定の検討

#NICHIA 9

### DAFS測定の実施例

InGaN層に含まれるGaの局所構造[1]

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の8aサイトに存在するFeと16dサイトに存在するFeの価数[2]

Figure 5  
Left: Fe at the 8a tetrahedral site (red) and Fe at the octahedral site (black) extracted from the DAFS spectra. The deconvolution operation is carried out from the DAFS method (red) and the refined from XAFS method (black) with an offset of 0.1.

[1] G. Catto et al., Appl. Phys., 124, 165709 (2018).  
[2] Kawaguchi et al., Synchrotron Radiat., 21, 1247 (2014).

#NICHIA 2

### 対数分散関係(LDR)を用いた解析

対数分散関係を用いた解析手法[2-5]を使用し、**反射配置で適用可能**が検討した

**積分強度から構造因子の算出**

$$|F(E)|^2 \propto I_0(E)P(Q)L(Q,E)A(Q,E,t)S(E)$$

F: 構造因子, I: 回折積分強度, L: 入射線強度, A: 吸収因子, S: 検出器感度係数  
P: 偏光因子, L: ローレンツ因子, A: 吸収因子

**反射配置での計算式**

$$P(Q) = 1 - \frac{1}{E^2 \sin^2 \theta}$$

$$A(Q, E, t) = \frac{1}{2\pi(E)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\pi E t}{\sin \theta}\right) \right]$$

**対数分散関係LDR**

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

Kramers-Kronigの関係

**構造因子**

$$F_{hkl}(E) = \sum_{n=1}^N [f_n^r + f_n^i(E) + i f_n^i(E)] e^{-M_n} \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] = |F_{hkl}(E)| e^{i\varphi_{hkl}}$$

**異常分散項の虚部 f<sup>i</sup> の抽出**

$$|F_{hkl}(E)| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_{n=1}^N [f_n^r + f_n^i(E)] e^{-M_n} \sin[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] + \sum_{n=1}^N f_n^i e^{-M_n} \cos[2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

XAFSスペクトルと等価

[2] Kawaguchi et al., Synchrotron Radiat., 21, 1247 (2014). [3] 藤田日か, サンデー毎日, 2014年10月19日, 184 (2014).  
[4] 松澤英一, 東北シンクロトロン放射線センター研究委員会(2014) [5] 日本XAFS研究会編, "XAFSの基礎と応用", 講談社サイエンティフィク(2017)

#NICHIA 4

### ωプロファイルと積分強度

**ωプロファイル**

Intensity (Counts)  
ω [degree]  
AlN  
Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N

**積分強度 / I<sub>0</sub>**

Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N  
AIN  
Ga\_K吸収端(10.367 keV)  
AlGaInはGa\_K吸収端近傍の積分強度が低下

エネルギー

#NICHIA 6

### EXAFS振動

kχ(k)  
k [Å<sup>-1</sup>]  
DAFS  
蛍光XAFS

8 Å<sup>-1</sup>までの範囲ではDAFS測定とXAFS測定から得られたプロファイルが一致  
⇒**解析方法は妥当と考えられる。**

DAFS測定から得られたプロファイルはノイズが大きく、EXAFSに対応する局所構造解析を行うには**ノイズ低減が必要**

#NICHIA 8

### 備考: 元素比率とプロファイル形状

**積分強度 / I<sub>0</sub>**

AIN  
Al<sub>0.77</sub>Ga<sub>0.23</sub>N  
(In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N/GaN)<sub>20nm</sub>  
GaN

目的元素の比率が多い場合は、プロファイルのSN比は良好  
ただし、潜在的にノイズの影響が懸念される

#NICHIA 10

## オージェ電子収量 XAFS による絶縁膜/GaN 界面の原子構造解析

(株)豊田中央研究所 磯村 典武、菊田 大悟、高橋 直子、小坂 悟、片岡 恵太

**はじめに:** GaN パワーデバイスにおいて、しきい値電圧やキャリア移動度などの主要な電気特性は、絶縁膜/半導体界面の影響を大きく受ける。そのため、界面の状態や構造を特定することは、電気特性を向上する上で重要である。X線吸収分光における拡張X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)解析は、着目原子まわりの配位状態などの局所原子構造を得ることができる手法である。これを絶縁膜/GaN 界面の分析に適用することにより、界面の原子構造を特定できる可能性がある。ところが、界面を選択的に捉えるには、内部の情報が相対的に少なくなるように、分析深さを極浅くしなければならない。そこで、K吸収端においてもナノメートルオーダーの分析深さが期待できる、LMM オージェ電子検出による表面敏感測定法を開発した[1]。これを、分析深さ程度に薄い絶縁膜を配した GaN 基板に適用した[2]。ゲート絶縁膜として有望な原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ に着目し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /GaN における GaN 側界面の分析を試みる。

**実験:** SPring-8 のアンジュレータ型ビームライン BL16XU(サンビーム)にて実験を行った。硬 X 線光電子分光のアナライザを検出器として用いることにより、オージェ電子検出による Ga K 吸収端の EXAFS スペクトルを取得した。

**結果:** GaN 基板に対して、K 吸収によって連鎖的に発生する LMM オージェ電子を捉えることができ、EXAFS 振動も確認することができた。EXAFS 解析により得られた Ga 周りの動径構造関数では、報告されている GaN の結果と一致する第1近接と第2近接ピークが認められた(図1)。これは、LMM オージェ電子検出 K 吸収端 EXAFS の妥当性を示す。また、酸化膜厚 10 nm の熱酸化 GaN を用いて同測定を行ったところ、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  とほぼ一致するスペクトルが得られ(図2)、本手法の分析深さは 10 nm 以内であると考えられた。なお発表では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /GaN の結果についても報告する。

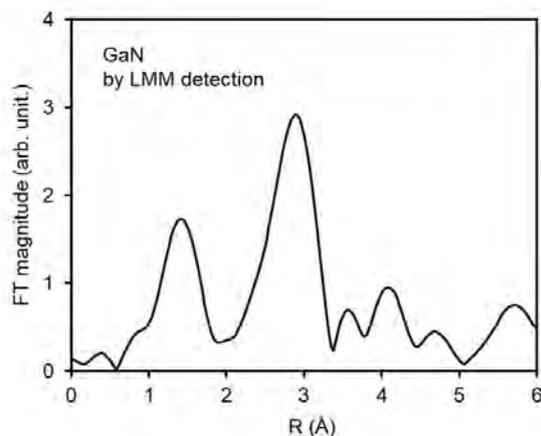


図1. LMM オージェ電子検出 K 吸収端 EXAFS から得られた GaN の動径構造関数(Ga 周り)

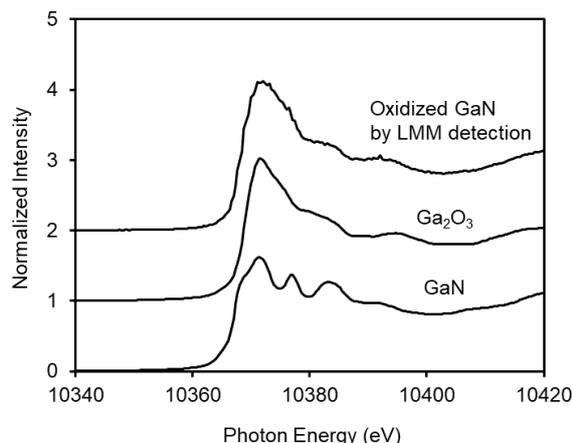


図2. 酸化膜厚 10 nm の熱酸化 GaN および標準試料の XANES スペクトル

[1] N. Isomura, D. Kikuta, N. Takahashi, S. Kosaka, K. Kataoka, J. Synchrotron Rad. 26, 1951 (2019).

[2] N. Isomura, D. Kikuta, N. Takahashi, S. Kosaka, K. Kataoka, Appl. Surf. Sci. 515, 146058 (2020).



# オージェ電子収量XAFSによる絶縁膜/GaN界面の原子構造解析

(株)豊田中央研究所 磯村 典武\*, 菊田 大悟, 高橋 直子, 小坂 悟, 片岡 恵太

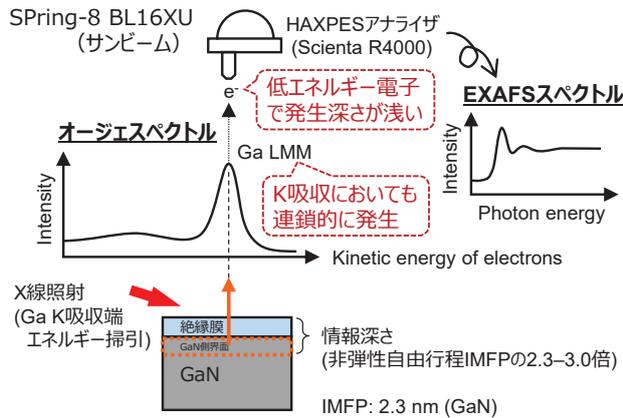
TOYOTA CRDL, INC.

## 背景・目的

GaNパワーデバイスにおいて、しきい値電圧やキャリア移動度などの主要な電気特性は、絶縁膜/半導体界面の影響を大きく受ける。界面の状態や構造を特定することは、電気特性を向上する上で重要である。  
X線吸収分光における拡張X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)解析は、着目原子まわりの配位状態などの局所原子構造を得ることができる手法である。これを絶縁膜/GaN界面の分析に適用することにより、界面の原子構造を特定できる可能性がある。

ところが、界面を選択的に捉えるには、内部の情報が相対的に少なくなるように、分析深さを極浅くしなければならない。そこで、K吸収端においてもナノメートルオーダーの分析深さが期待できる、LMMオージェ電子検出による表面敏感測定法を開発した[1]。  
これを、分析深さ程度に薄い絶縁膜を配したGaN基板に適用した[2]。ゲート絶縁膜として有望な原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaNにおけるGaN側界面の分析を試みる。  
[1] J. Synchrotron Rad. 26, 1951 (2019).  
[2] Appl. Surf. Sci. 515, 146058 (2020).

## LMMオージェ検出K吸収端EXAFS (表面敏感測定法)



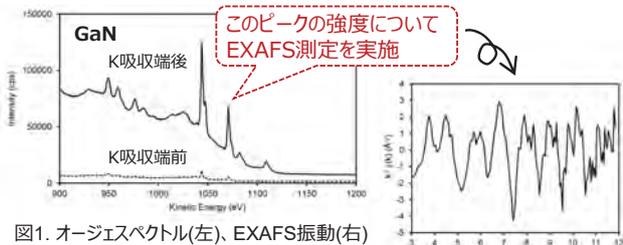
## 絶縁膜/GaN界面への適用



電気特性(破壊電界強度)は650°Cで高く、800°Cで低下

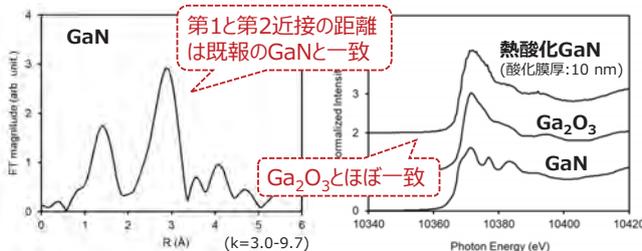
## 測定法の開発 (試料: GaN, 熱酸化GaN)

### K吸収によるLMMオージェ電子の検出

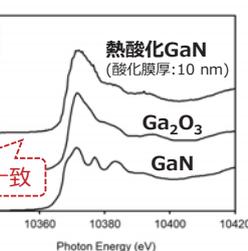


K吸収によるLMMオージェ電子を検出でき、EXAFS振動も確認

### 妥当性の検証



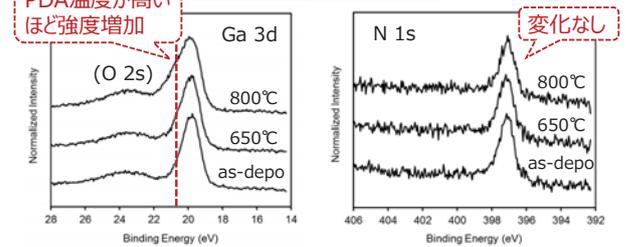
### 分析深さの検証



本手法の分析深さは 10 nm 以内 (原理的には 数nm)

## 結果と考察

### GaN側界面の化学状態



PDAによるGa酸化成分の生成を示唆

### GaN側界面の原子構造解析

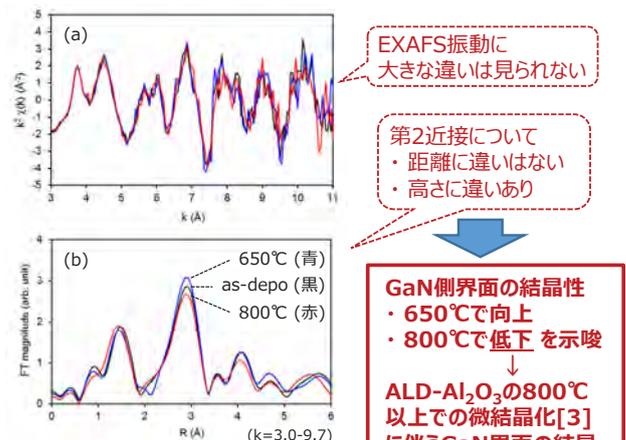


図5. LMMオージェ電子検出によるK吸収端の (a) EXAFS振動、(b) 動径構造関数(Ga周り)

[3] Y. Hori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 080201.

本手法により、GaN側界面の原子構造変化を捉えることに成功

## 結論

1. K吸収によって連鎖的に発生する低エネルギーLMMオージェ電子を検出することにより、K吸収端においても表面敏感EXAFS測定法を確立
2. 本手法をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN界面の分析に適用することにより、GaN側界面の原子構造変化を捉えることに成功

## 放射光を用いた反射 X 線トポグラフィによる GaN 基板の評価

名古屋大学 兼近将一

(株)豊田中央研究所 山口聡、北住幸介、岸田佳大、木本康司

はじめに: 窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界が高く(3.3 MV/cm)、ドリフト層の電子移動度が高い( $\geq 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )ため次世代パワーデバイス用半導体の1つとして期待されている。低オン抵抗・高耐圧・大電流向けには、GaN 基板を用いた縦型デバイスが研究されている。

縦型デバイスの特性向上には、曲率半径が大きく(反りが小さく)、転位密度が低い GaN 基板が必要である。これまで市販された GaN 基板は HVPE 法(Hydride Vapor Phase Epitaxy)により製造されており、主に国産が多かった。2016 年頃より中国の nanowin 社からも同製造法による GaN 基板がリリースされている。今回、最新の同社製基板を入手し放射光を用いた反射 X 線トポグラフィにより結晶品質を調べた。

実験: nanowin 製の GaN 基板の仕様を Table 1 に示す。評価法は、単色 X 線を用いた反射トポグラフィ法である。高い空間分解能で結晶性を評価するため、SPRing-8 BL16B2 において、入射 X 線は Si(111)モノクロメータで 9.16 keV に単色化した X 線を用いた。Fig. 1 に概略図を示す。回折反射面は(11-24)として、X 線の入射角  $\theta_{in} \sim 3^\circ$ 、 $2\theta_B = 84.6^\circ$  を用いることで、表面から 4  $\mu\text{m}$  程度の結晶性を観察することができる。解像度の高い像を得るため、トポグラフィ像は工業用高分解能 X 線フィルムに記録した。

結果: Fig. 2 に、反射 X 線トポグラフィ像(連続スキャン)を、Fig. 3 に拡大図を示す。白点は転位 1 つに対応し、多数存在した。白色枠内の転位密度は  $10^5/\text{cm}^2$  程度であった。国産の GaN 基板は  $10^6/\text{cm}^2$  程度であり、やや転位が少ない可能性がある。今後、他の方法(エッチピット法など)で転位密度を評価する必要がある。一方、結晶の曲率半径は 7.6 m 程度であり、国産の市販 HVPE 法 GaN 基板と同程度であった。

Table 1 nanowin 製 GaN 基板の仕様

入手年	2019
極性	N型
不純物	Si
サイズ	10mmx10.5mm
転位密度	$<5 \times 10^6/\text{cm}^2$
比抵抗	$\leq 0.5\Omega\text{cm}$

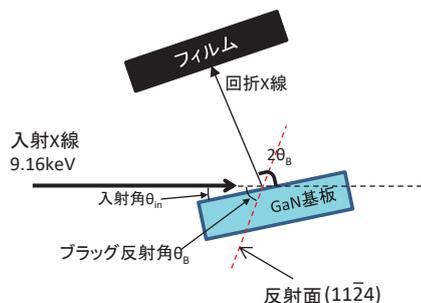


Fig.1 反射 X 線トポグラフィの測定系の概略図



Fig.2 トポグラフィ像 (連続スキャン)

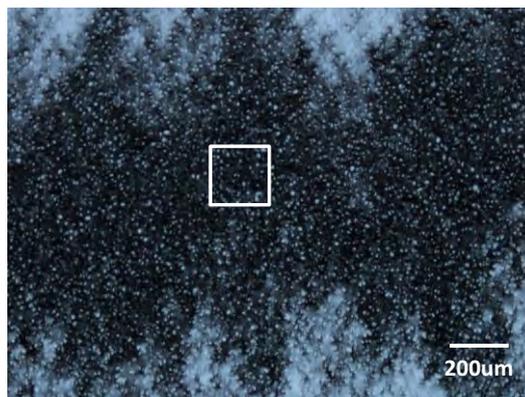


Fig.3 トポグラフィ像 (拡大)

2019A5370, 2019B5370, 2019B1692  
BL16B2, BL20B2

## 放射光を用いた反射X線トポグラフィによるGaN基板の評価

Evaluation of a GaN substrate by reflective X-ray topography using synchrotron radiation

名古屋大学 兼近将一

(株) 豊田中央研究所 山口聡 北住幸介 岸田佳大 木本康司

Masakazu Kanechika, Nagoya University

Satoshi Yamaguchi, Kousuke Kitazumi, Yoshihiro Kishida, Yasuji Kimoto, Toyota Central R&D Labs., Inc.

### 背景・課題

【背景】窒化ガリウム(GaN)は次世代パワーとして有望

- ①絶縁破壊電界が高い (Siの約10倍)
- ②チャネル移動度が高い (Siの約2倍)

【課題】GaN基板中は未だ転位が多い

- ( $\sim 10^6/\text{cm}^2$ , 1個/10 $\mu\text{m}^2$ に相当)
- 転位は漏れ電流の発生原因の1つ (図1)

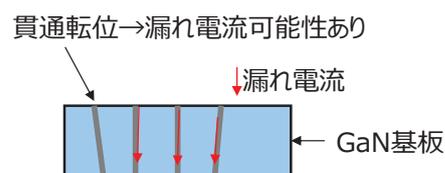


図1. GaN基板中の貫通転位

### 実験

- ・ GaN結晶 (図2)  
nanowin (中国) 製結晶
- ・ 測定 (図3)  
BL16B2, BL20B2  
フラットパネル検出器で調整後、  
X線フィルムで記録。

入手年	2019
極性	N型
不純物	Si
サイズ	10mmx10.5mm
転位密度	$< 5 \times 10^6/\text{cm}^2$
比抵抗	$\leq 0.5\Omega\text{cm}$



図2. nanowin製GaN結晶

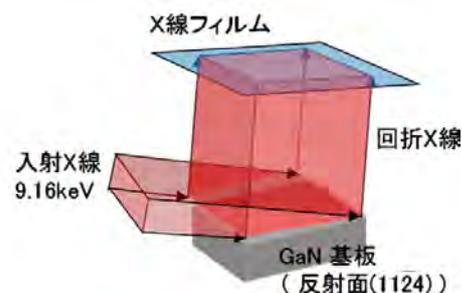


図3. X線トポグラフィの測定系

### 結果

- ・ 図4に、結晶全体のトポグラフィ像を示す (連続:  $0.0075^\circ/\text{sec}$ 、ステップ:  $0.015^\circ/1\text{step}$ )  
→ 格子の曲率半径は7.6m程度、国産の市販HVPE法GaN基板と同程度。
- ・ 図5に、トポグラフィ像 (拡大) を示す。(白点は転位1つに対応)  
→ 白色枠内の転位密度は $10^5/\text{cm}^2$ 程度。国産のGaN基板の転位( $10^6/\text{cm}^2$ )より、少なめ。
- ・ 今後は、パワーデバイスを試作し、結晶品質を評価。



(a)連続スキャン

(b)ステップスキャン

図4. トポグラフィ像 (全体)

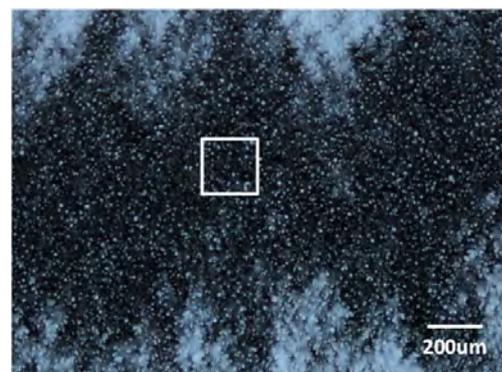


図5. トポグラフィ像 (拡大)

## タンデム型太陽電池向け pn 接合界面のバンドオフセット解析

(株)東芝 吉木 昌彦、藤井 景子、保西 祐弥、山本 和重

**はじめに:** タンデム型太陽電池は、Si 太陽電池の上にワイドギャップ半導体を用いた太陽電池を形成したもので、それぞれが長波長、短波長の光を吸収するため、Si 太陽電池だけの場合に比べて 1.5~2 倍の発電効率が得られる。すでに GaAs などの化合物半導体をトップセルに用いた製品が開発されているが、Si 太陽電池の数 100 倍以上と高価な点が課題である。我々が着目した亜酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)は、低コストな反応性スパッタリング法による成膜が可能で、吸収波長も 600 nm から短波長側のため、Si 太陽電池の発電効率を大きく下げることなくタンデム型太陽電池を実現できる[1]。これまでに 26.1%の発電効率を達成しているが[2]、さらに効率を上げるには、p 型半導体である Cu<sub>2</sub>O 層と組み合わせる n 型層の材料や構造、成膜プロセスを最適化し、pn 接合界面における伝導帯のバンドオフセット  $\Delta E_c$  を小さくする必要がある (Fig. 1)[3]。バンドオフセットの評価には検出深さが数 10 nm と大きい HAXPES (硬 X 線光電子分光法) が有効で、デバイス構造と同じ厚さ 10 nm 程度の n 型層越しに埋もれた界面を評価できる。一方で、参照試料にはバルクとみなせる 50 nm 以上の厚膜が必要となるが、原子層堆積法により成膜される n 型層は厚膜化が困難なため、代わりに積層試料の n 型層表面を X 線全反射条件で測定して検出深さを小さくする方法を検討した。

**実験:** 評価試料として、Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O (ZTO) を n 型層とする ZTO(8.9 nm)/Cu<sub>2</sub>O(2  $\mu$ m)/ITO/ガラス基板、Cu<sub>2</sub>O 参照試料として Cu<sub>2</sub>O(2  $\mu$ m)/ITO/ガラス基板を用いた。HAXPES 測定は BL16XU に設置された電子分光器 SCIENTIA R4000 Lens 1 10 keV を用いて、励起エネルギー 8 keV、パスエネルギー 200 eV で行った。また、光電子検出角度は検出効率を高めるため 89.1 度の斜入射配置とし、ZTO の参照スペクトルを狙った X 線全反射条件では 89.6 度とした。

**結果:** Fig. 2 に通常条件で測定した ZTO/Cu<sub>2</sub>O と Cu<sub>2</sub>O および全反射条件で測定した ZTO/Cu<sub>2</sub>O の価電子帯スペクトルを示す。バンドオフセットの相対値は内殻ピークの Zn2p<sub>3/2</sub> と Cu2p<sub>3/2</sub> ピーク間隔  $\Delta E_{core}$  の変化から求められるが、絶対値の算出にはそれぞれのピークから価電子帯上端  $E_v$  までのエネルギーも必要である。しかし、 $E_v(\text{Cu}_2\text{O})$  は Cu<sub>2</sub>O のスペクトルから cut-off 法で求められるものの、 $E_v(\text{ZTO})$  については、全反射条件で測定した評価試料のスペクトルでも下地 Cu<sub>2</sub>O の価電子帯スペクトルが重なるため決定できないことが分かった。発表ではその原因についての考察、および別の方法を用いた参照スペクトルの取得について報告する。

[1] 山本和重ほか, 東芝レビュー 74(1), 30 (2019).

[2] 保西 祐弥ほか, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-Z35-11 (2021).

[3] R. E. Brandt et al., Appl. Phys. Lett. 105, 263901 (2014).

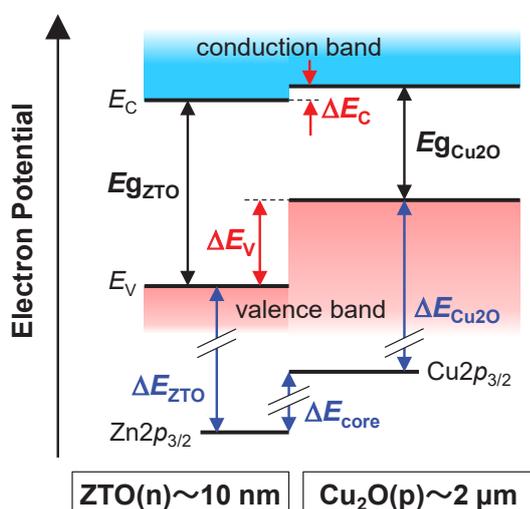


Fig. 1. Band diagram of ZTO/Cu<sub>2</sub>O interface.

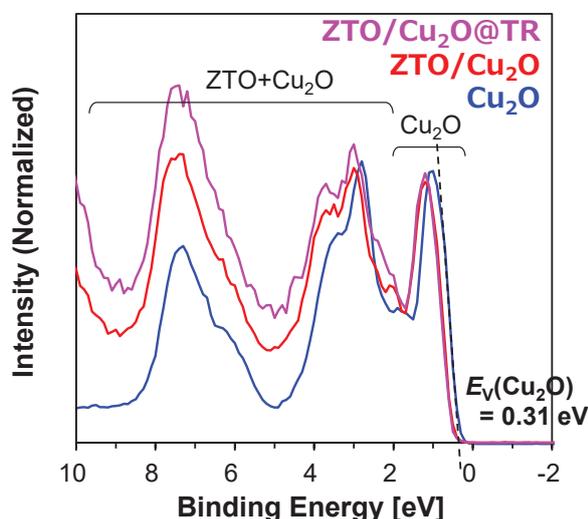


Fig. 2. Valence spectra measured at x-ray total reflection or not.



# タンデム型太陽電池向けpn接合界面のバンドオフセット解析

(株) 東芝 研究開発センター 吉木 昌彦、藤井 景子、保西 佑弥、山本 和重

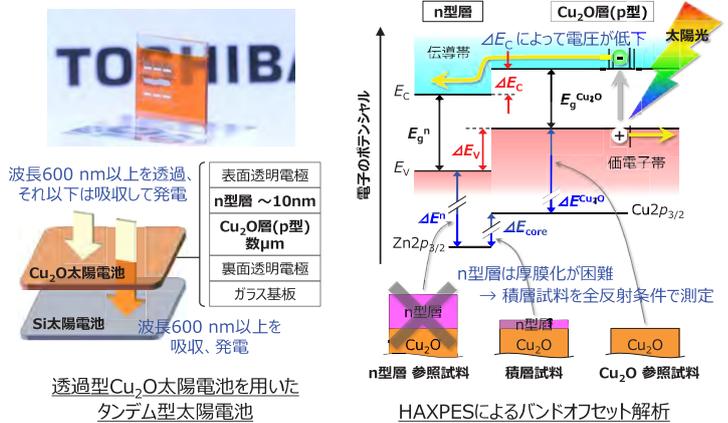
## はじめに

タンデム型太陽電池は、Si太陽電池の上にワイドギャップ半導体を用いた太陽電池を形成したもので、Si太陽電池単体の1.5~2倍の発電効率が得られるが、GaAs系太陽電池を用いる現行品では、Si太陽電池の数百倍以上の高い製造コストが課題である。

これに対し、亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) 太陽電池は低コスト成膜が可能<sup>1)</sup>、発電効率26.1%を達成しているが<sup>2)</sup>、さらなる効率向上には、p型半導体であるCu<sub>2</sub>O層と組み合わせるn型層の材料や成膜プロセスを最適化し、pn接合界面の伝導帯バンドオフセット $\Delta E_c$ を小さくする必要がある<sup>3)</sup>。

バンドオフセットの解析には、厚さ10 nm程度のn型層越しに界面を検出できるHAXPES (硬X線光電子分光法) が有効だが、原子堆積法により成膜されるn型層は参照試料に必要な50 nm以上の厚膜化が困難である。このため本研究では、積層試料をX線全反射条件で測定して検出深さを小さくすることで、n型層の参照スペクトルを得る方法を検討した。

- Ref. 1) 山本和重ほか, 東芝レビュー 74(1), 30 (2019).  
 2) 保西 祐弥ほか, 第68回応用物理学会春季学術講演会, 17p-Z35-11 (2021).  
 3) R. E. Brandt et al., Appl. Phys. Lett. 105, 263901 (2014).



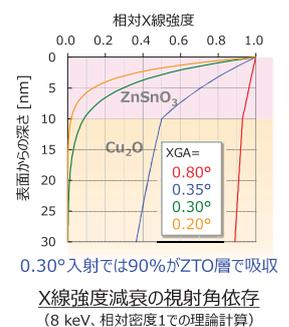
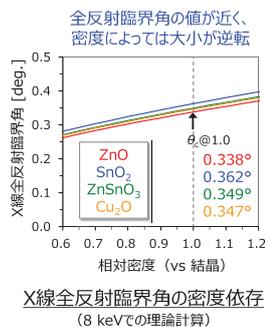
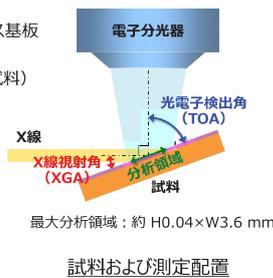
## 実験

### ■ 試料

積層試料: Zn<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (10 nm)/Cu<sub>2</sub>O (2 μm)/SnO<sub>2</sub>/ITO/ガラス基板  
 参照試料: Cu<sub>2</sub>O (2 μm)/SnO<sub>2</sub>/ITO/ガラス基板  
 ZTO (10 nm)/SiO<sub>2</sub> (2 nm)/Si基板 (膜厚評価用試料)  
 \* 以後それぞれ、ZTO/Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>2</sub>O、ZTO/Siと表記

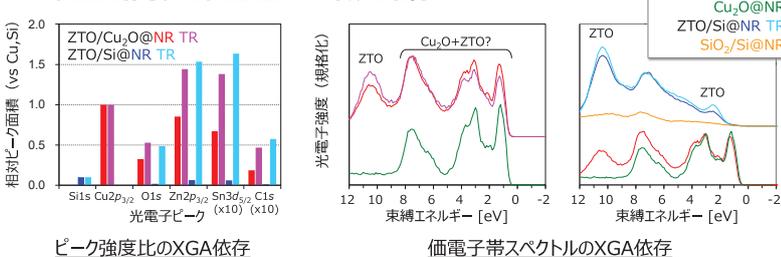
### ■ HAXPES測定条件

ビームライン: SPring-8 BL16XU (サンデーMID)  
 電子分光器: SCIENTA R4000 Lens 1 10 keV  
 励起エネルギー: 7948.08 eV (Au4f<sub>7/2</sub> ピークで較正)  
 光電子検出角: 89.2° (0.8°) @通常条件 NR  
 (X線視射角) 89.7° (0.3°) @全反射条件 TR  
 パスエネルギー: 200 eV (スリット curved 0.5 mm)

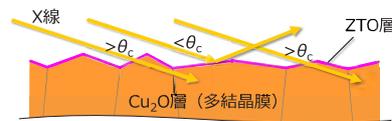


## 結果と考察

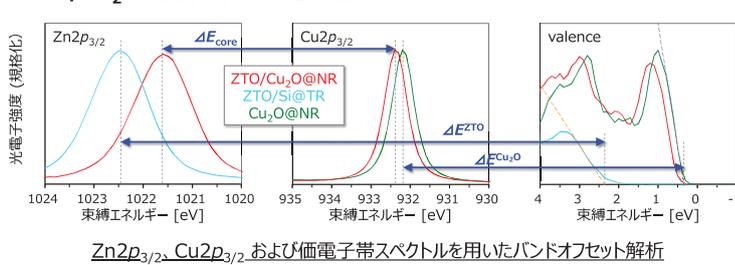
### ■ X線全反射を利用した参照スペクトルの取得



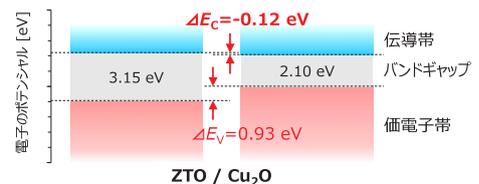
・ ZTO/Cu<sub>2</sub>Oは全反射条件でもZTO由来のピークが強調されず、価電子帯スペクトルもCu<sub>2</sub>Oの影響が強いため、 $E_v$ を決定不可  
 ・ 膜厚評価用として同時成膜されたZTO/Siでは、ZTO表面での全反射によりZTO単体に近いスペクトルが得られ、 $E_v$ を決定可能  
 ⇒ Cu<sub>2</sub>O層は結晶粒が膜厚方向に貫通した多結晶膜のため、ZTO表面の平坦性が低く、全面均一には全反射が生じない



### ■ ZTO/Cu<sub>2</sub>O界面のバンドオフセット解析



・ HAXPESで求めた $\Delta E_v$ と光吸収測定で求めた $E_g$ から算出した $\Delta E_c$ は負の値 (Cu<sub>2</sub>Oの伝導帯の方が低く、n型層として機能しない)  
 ⇒  $E_v$ 、 $E_g$ の決定の不確かさや、X線照射による界面変質の可能性



## 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

- ・ ZTO/Cu<sub>2</sub>O積層試料では、Cu<sub>2</sub>O多結晶膜による表面ラフネスで十分な全反射が起こらず、ZTO単膜とみなせる参照スペクトルは取得不可
- ・ 膜厚評価用に同時成膜されたZTO/Siでは、X線全反射により検出深さが減少し、ZTO単膜とみなせる参照スペクトルを取得可能

### ■ ZTO/Cu<sub>2</sub>O界面のバンドオフセット解析

- ・ ZTO/Cu<sub>2</sub>O積層試料の伝導帯バンドオフセット解析値は、n型層として機能しないはずの負の値となり、スペクトルの立ち上がりから $E_v$ 、 $E_g$ を決定する際の不確かさ、あるいはHAXPES測定時のX線照射によるZTO/Cu<sub>2</sub>O界面の変質が原因と推定

## 金属カチオン含有水溶液中でカソード分極した発錆炭素鋼のさびの構造

大阪大学 大学院工学研究科<sup>1</sup>、関西電力株式会社<sup>2</sup>、株式会社京都マテリアルズ<sup>3</sup>

大本篤<sup>1</sup>、出口博史<sup>2</sup>、土谷博昭<sup>1</sup>、花木宏修<sup>1,3</sup>、山下正人<sup>1,3</sup>、藤本慎司<sup>1</sup>

**はじめに:** インフラ構造物に多く用いられる鉄鋼材料は大気環境下で腐食し、さび層を形成する。大気腐食により形成するオキシ水酸化鉄は、乾湿繰り返しをともなう大気腐食プロセスの湿潤過程においてマグネタイトに還元され、マグネタイトの増加により酸素還元反応が加速される<sup>[1]</sup>ため地下鉄の溶解が促進される。それにより、鋼材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を調査することは重要である。これまでに当研究グループは、発錆炭素鋼を金属カチオン含有水溶液に浸漬することでさびの構造が変化し、腐食速度が低下することを報告している<sup>[2]</sup>。本研究では、発錆炭素鋼のカソード分極挙動およびさび層の構造に及ぼす金属カチオンの影響を調査した。

**実験:** 炭素鋼を海浜環境で3カ月大気暴露し、さび層を育成した。さび層を有する炭素鋼のカソード分極挙動を評価するために、定電位カソード分極を行った。電気化学測定には三電極セルを使用し、溶液に  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$  水溶液(濃度はそれぞれ 0.1 M または 1.0 M)を、参照電極に  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極、対極に  $\text{Pt}$  を用いた。 $\text{N}_2$  脱気環境下で自然電位を測定し、次に自然電位から -800 mV まで 0.5 mV/s で掃引し、さらにさび層の還元時間 ( $t_c$ )として 1000 s ~ 10000 s 間 -800 mV に定電位保持し、この間のカソード電流密度を測定した。還元されたさび層を有する炭素鋼上での酸素還元速度を評価するため、-800 mV での定電位分極を継続しながら、空気を導入して 1000 s 間電流密度を測定した。還元前後のさび層を粉末状にした後、SPring-8 の BL16XU と BL16B2 において、XRD 測定および XAFS 測定を行った。

**結果:** 定電位カソード分極では、カソード電流密度は時間経過とともに小さくなった。また、脱気状態から通気状態に切り替えた際にカソード電流密度は増加した。これは酸素還元反応によると考えられ、この増加量を酸素還元電流密度( $\Delta i_c$ )とした。濃度 0.1 M の  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  含有水溶液において、 $t_c$  を変化させて得られた  $\Delta i_c$  の最大値は  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下であり、 $\text{Na}^+$  含有水溶液中で得られた  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と比べ小さな値であった。また、1.0 M の場合においても  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  含有水溶液では  $\text{Na}^+$  含有水溶液と比べて  $\Delta i_c$  の最大値は小さくなった。

さび層の還元前後の XRD 測定結果の一例を Fig. 1 に示す。さびの主成分は  $\alpha$ -、 $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  およびマグネタイトであり、 $t_c$  の増加とともにマグネタイトの割合が増加した。また、マグネタイトのピークに着目すると、還元前と比べて還元後ではわずかに高角度側にシフトしている。一方、EDS 測定では、さび層の内部に水溶液中のカチオンに由来すると考えられる  $\text{Zn}$  の分布が認められた。これらのことから、生成したマグネタイトには  $\text{Zn}^{2+}$  が含有されていると推測した。すなわち、これらのカチオンを含有することでマグネタイトの特性は変化し、 $\Delta i_c$

が低下したと考えられる。以上より、金属カチオン含有水溶液中で発錆炭素鋼をカソード分極すると、金属カチオンの影響で構造や性質が変化したマグネタイトがさび層中に形成し、酸素還元が抑制されることが示唆された。

**参考文献:**[1] 山下正人, 藤本慎司, 第 64 回材料と環境討論会講演集, D-112 (2017).

[2] K.-T. Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita and S. Fujimoto, Corrosion, 76 [4], pp. 335-343 (2020).

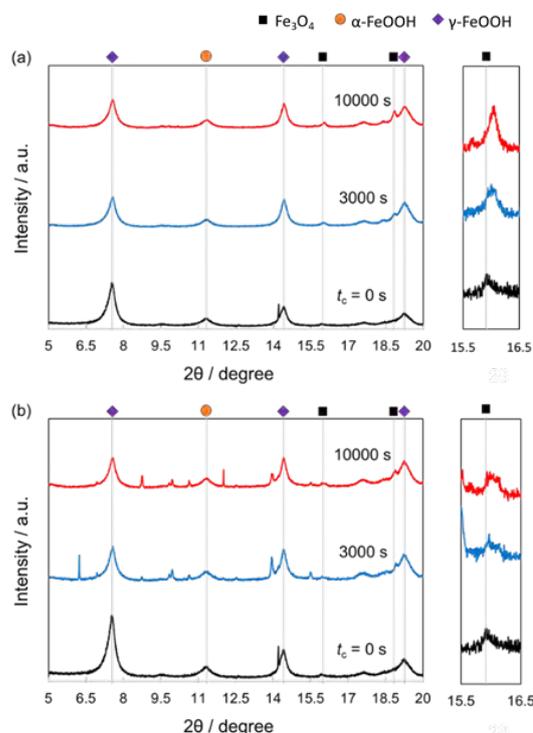


Fig. 1 XRD測定結果(a)0.1 M  $\text{ZnSO}_4$  (b)1.0 M  $\text{ZnSO}_4$ 水溶液で還元

# 金属カチオン含有水溶液中でカソード分極した発錆炭素鋼のさびの構造

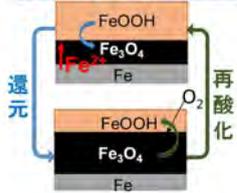
○大本篤<sup>1</sup>, 出口博史<sup>2</sup>, 土谷博昭<sup>1</sup>, 花木宏修<sup>1,3</sup>, 山下正人<sup>1,3</sup>, 藤本慎司<sup>1</sup> 大阪大学<sup>1</sup>, 関西電力株式会社<sup>2</sup>, 株式会社京都マテリアルズ<sup>3</sup>

## 背景

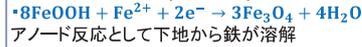
### 鉄鋼材料

機械的特性に優れ、加工が容易で多くのインフラ構造物に使用しかし、大気環境で腐食し、さびを生成  
→乾湿繰り返しに伴い、さびの構造が変化

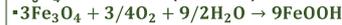
### さび層の酸化還元サイクル



### FeOOHの還元反応(湿潤過程)



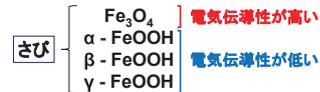
### Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の再酸化反応(乾燥過程)



乾湿繰り返し過程でAl<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>溶液に浸漬  
→鋼材の腐食速度が小さくなると報告<sup>[1]</sup>

### さび

大気環境下で発生するさびは種類によって、結晶構造や電気伝導率が異なる



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面では酸素の還元が起こる  
→さび層上で、さび・酸素の還元が起こる

さび層におけるさび・酸素の還元挙動を調査することは重要

### 本研究の目的

金属カチオンを含有した水溶液中でカソード分極測定を行う  
→発錆炭素鋼におけるさび・酸素の還元挙動を調査する

[1]K-T Kim, H. Tsuchiya, K. Hanaki, M. Yamashita, S. Fujimoto, Materials Transactions, 61(3), pp. 506-514, (2020).

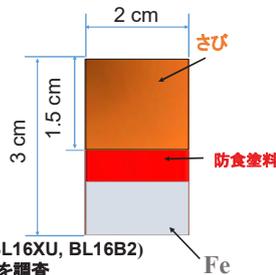
## 実験方法

### 試料

SS400 炭素鋼を小浜市(海岸気候)で  
3か月大気暴露(発錆炭素鋼)  
→20 × 30 × 3 mm<sup>3</sup>に切断

### 評価方法

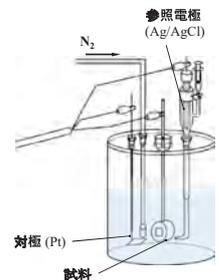
- ◆ 定電位カソード分極測定
- ◆ 断面SEM&EDS測定  
還元後の試験片を観察
- ◆ 放射光XRD, XAFS測定(Spring-8 BL16XU, BL16B2)  
カソード分極測定前後の試験片を調査



### ◆ 定電位カソード分極測定

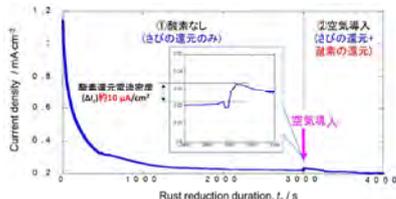
溶液: Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>  
濃度: 0.1 M, 1.0 M  
参照電極: Ag/AgCl電極  
対極: Pt板 面積: 3 cm<sup>2</sup>

脱気条件	試験内容	測定条件
N <sub>2</sub> 脱気	①自然電位測定	自然電位測定
	②動電位カソード分極	自然電位~-800 mV
	③定電位カソード分極	-800 mV保持、 1000~10000秒
空気導入	④酸素還元電流測定	-800 mV保持、 1000秒



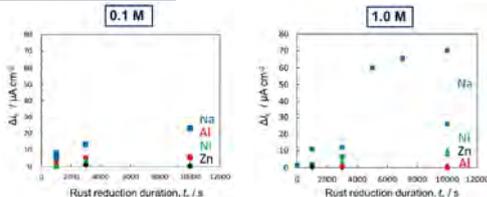
## 結果

### 定電位分極測定 (-800 mV)



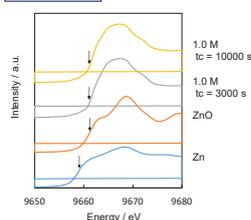
- ① 酸素なし:  $\text{Fe}^{2+} + 8\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- ② 空気導入: 電流密度増加した  
 $\text{Fe}^{2+} + 8\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (さびの還元)  
 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$  (酸素の還元) → 酸素還元電流密度( $\Delta I_c$ )

### 酸素還元電流密度( $\Delta I_c$ )



- 還元時間増加に伴い、さび層が還元された  
→さび層の内層に存在するFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が増加し、 $\Delta I_c$ も増加
- Na<sup>+</sup>水溶液に比べ、Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>水溶液の方が $\Delta I_c$ の値は小さい

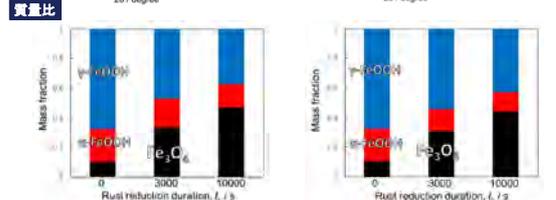
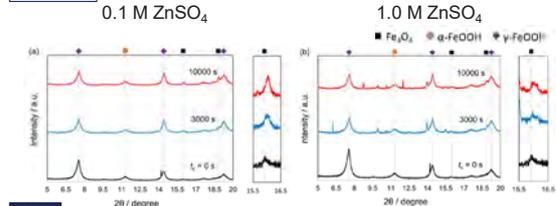
### XAFS測定



ZnとZnOの吸収端を比較  
( $\mu = 0.5$ のエネルギー位置を吸収端とした)

吸収端の位置はZnOとほぼ等しい  
→2価の状態(Zn<sup>2+</sup>)でさび層に存在  
→Zn単体では存在しない

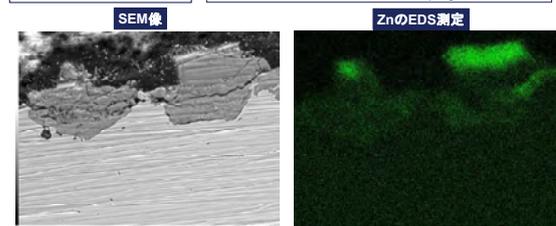
### XRD測定



- 還元時間増加に伴い、FeOOHがFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に還元される
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークが還元前に比べ、還元後の方が高角度側に存在  
→ 金属カチオンによるものだと考えた

### 断面SEM&EDS測定

測定サンプル: 1.0 M ZnSO<sub>4</sub>, t<sub>r</sub> = 10000 s



- さび層(白枠内)全域にZnが存在していることがわかった  
→内層であるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の領域にもZnが存在

### まとめ

- t<sub>r</sub>の増加に伴い、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が増加→  $\Delta I_c$ が増加
- 生成したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の内部に金属カチオンが含有されている可能性  
→電気伝導性が小さくなり、 $\Delta I_c$ が低下

## リチウムイオン電池の電極における二次元 XAFS 測定・解析

電力中央研究所 小林剛、藤原優衣、大野泰孝、野口真一

はじめに:リチウムイオン電池は、高い充放電効率、高エネルギー密度や高出力密度の特徴を有するため、電力貯蔵用蓄電池への活用が始まりつつある。電力貯蔵用蓄電池では、ポータブル電源以上に長い寿命性能が要求されるため、リチウムイオン電池の長寿命化を目指した劣化機構の解明が必要である。特に高容量化した電池では、電極における不均一な劣化挙動が報告され<sup>[1]</sup>、解明が必要である。そこで本発表では、リチウムイオン電池の通電後に二次元 XAFS 測定を行い、電極の価数分布を評価し、不均一挙動が生じる因子について調べることにした。

実験:45 mm × 60 mm の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO)正極、50 mm × 65 mm  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)負極を用い、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比 50:50)に  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/L の濃度で溶解させた電解液を用いて、ラミネート電池を作製した。外装材には透明フィルムを用いた。電圧範囲 2.0 - 2.7 V、電流 29.7 mA で放電容量 17.5 mAh が得られる電池に対して、17.5 mAh を 100%として充電前(0%)、充電容量 7.4 mAh (42%)、充電容量 14.8 mAh (84%)で二次元 XAFS 測定を行った。充電前(0%)の電池は、電池試作後に 2 回充放電を行い、電流 5.94 mA で 2 V まで放電し、その後同じ電圧で 0.3 mA まで電流値を絞り込んで用意した。

二次元 XAFS 測定を SPring-8 BL16B2 にて行った。試料に対して透過法で試料前後のイオンチャンバー(IC)でデータを計測した。IC のガス濃度は、試料前  $\text{I}_0$ :60% $\text{N}_2$ ガス+40% $\text{He}$ ガス、試料後  $\text{I}_1$ :95% $\text{N}_2$ ガス+5% $\text{Ar}$ ガスとした。X線サイズは縦 1 mm × 横 3 mm とした。二次元 XAFS 測定では、Mn-K 吸収端および吸収端前後のエネルギー (6530 eV、6551 eV、6584 eV) で、電池全体に対してそれぞれ透過率を計測・解析することで、電極全体における Mn の価数を求めた。

結果:充電前(0%)、電流 29.7 mA で充電容量 7.4 mAh (42%)および充電容量 14.8 mAh (84%)における二次元 XAFS 測定により求めた Mn の価数分布を Fig. 1 に示す。充電容量の増加に伴って、LMO正極全体で Mn の価数が高くなった。さらに充電前(0%)で円状の模様が観察された。充電を進めると、その円状の模様が増え、かつその模様も大きくなった。そこで、通電と XAFS 測定が終わった後のセルの外観写真を Fig. 2 に示す。セル内で多数のガスが発生し、そのガスがセル内に留まっていた。一方充電容量 14.8 mAh (84%)で得られた円状模様の大きさや電極内の位置が、Fig.2 のガスだまりの大きさや配置と概ね一致していた。そのため本測定手法は、通電によりセル内で発生したガスだまりの大きさや配置を検出する手法として有効であることがわかった。またガスの発生が電極の価数分布に影響していることが示唆された。

参考文献:[1] J. Sieg, et al., *J. Energy storage*, **30**, 101582, 2020.

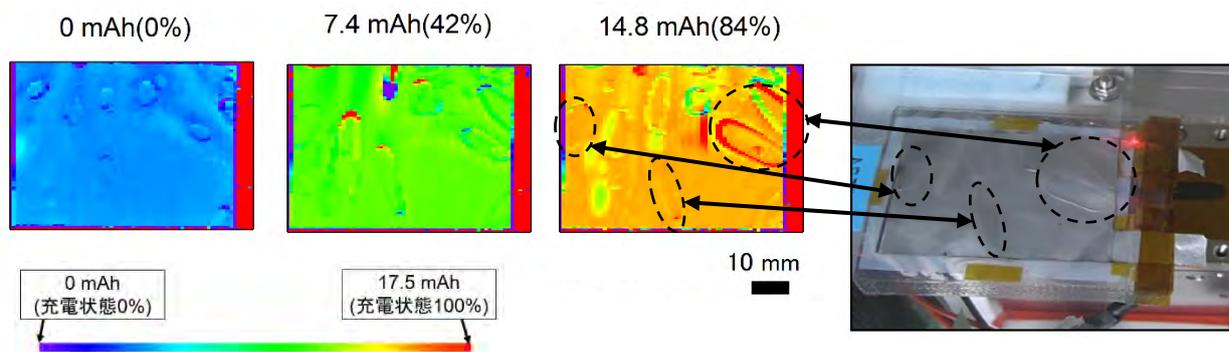


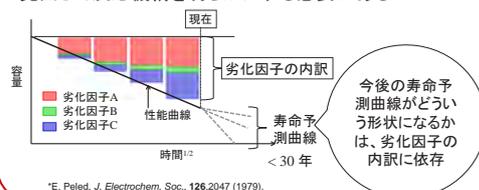
Fig. 1 二次元 XAFS 測定による Mn の価数分布  
(点線円弧内の模様大きさや配置(Fig. 1)がガスだまりの大きさや配置(Fig.2)に対応)

Fig. 2 通電/XAFS 測定後  
のセルの外観写真

**研究背景**

リチウムイオン電池の劣化挙動の解明

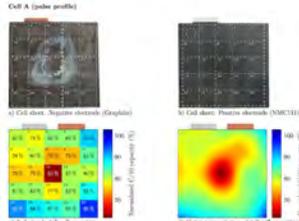
- ◆電池は利用時間に応じて容量低下する
- ◆容量低下量 ∝ (電池使用時間)<sup>1/2</sup> \*
- ◆容量低下には、複数の劣化因子が影響している
- ◆劣化因子の内訳が変われば、寿命予測式も変わる可能性がある
- ◆これまでに明らかにされていない劣化因子を見出して反応機構を明らかにする必要がある



\*E. Peled, J. Electrochem. Soc., 126,2047 (1979).

電極面内での不均一反応挙動と本発表の目的

- ◆パルス的な充放電の繰り返しによる電極面内で不均一反応\*\*
- ◆不均一反応による電池容量の低下
- ◆不均一反応の因子は定かではない
- ◆本発表の目的: 不均一反応の因子を明らかにすること



\*\*J. Sieg, et al., J. Energy storage, 30, 101582 (2020).

**結論**

- ◆名刺サイズの電極 (45 mm x 65 mm) を用いたリチウムイオン電池を対象として二次元XAFS測定を行った。
- ◆充放電により正極の充電状態を変化させると、充電状態の変化に対応して正極に含まれるMnの価数変化が観測された。
- ◆セル内に発生したガスだまりの大きさや配置を二次元XAFS測定により検出できることがわかった。
- ◆充電状態が高くなるほどセル内でガスが多く発生し、それが不均一に溜まっていることを評価でき、不均一反応の一因子としてガス発生が考えられた。

**実験**

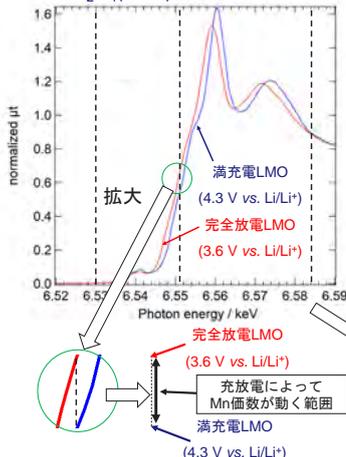
リチウムイオン電池の仕様と充放電試験

- ◆電極形状: 縦45 mm x 横60 mm (正極) 縦50 mm x 横65 mm (負極)
- ◆電極: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) 正極、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 負極
- ◆電解液: 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC=50:50 vol.% (EC:炭酸エチレン、DMC:炭酸ジメチル)
- ◆電池容量: 17.5 mAh (29.7 mA通電時)
- ◆電圧範囲: 2.0 - 2.7 V
- ◆通電電流: 29.7 mA, 148.5 mA

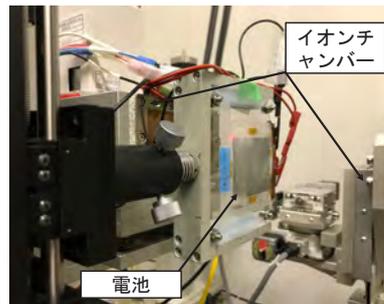
XAFS測定

- ◆SPring-8 BL16B2にて透過法により実施
- ◆試料前後のイオンチャンバーでデータ計測
- ◆ガス濃度は、試料前I<sub>0</sub>: 60% N<sub>2</sub>ガス+40% Heガス 試料後I<sub>1</sub>: 95% N<sub>2</sub>ガス+5% Arガス
- ◆X線サイズは縦1 mm x 横3 mm
- ◆Mn-K吸収端、吸収端前後のエネルギー (6.530 keV, 6.551 keV, 6.584 keV) でそれぞれ透過率を計測・解析することで、電極全体のMn価数算出

満充電と完全放電した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) 正極のXAFSスペクトル



測定配置図



Mn価数に相当する値  $n$  (0.616 ~ 0.849)

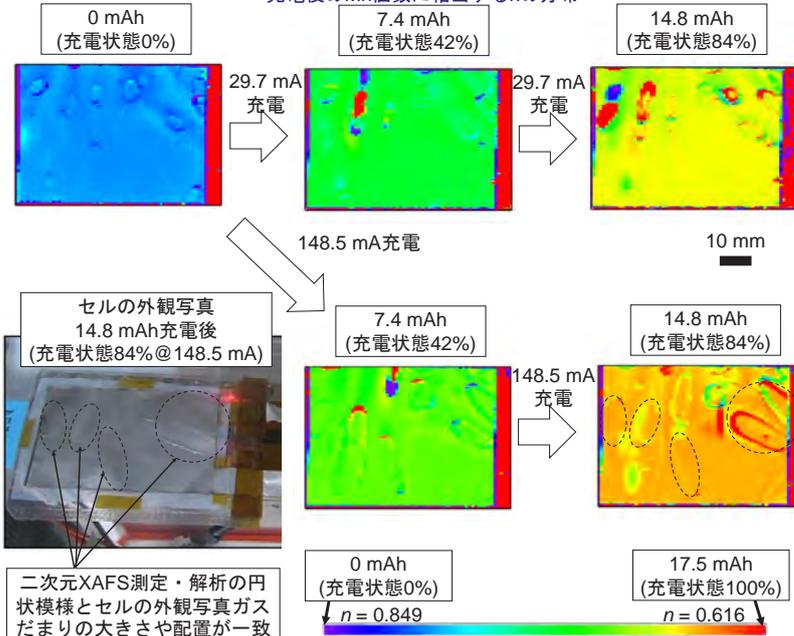
$$n = \frac{(\mu[\text{edge}] - \mu[\text{pre-edge}])}{(\mu[\text{post-edge}] - \mu[\text{pre-edge}])}$$

**実験結果と考察**

Mn価数に相当する  $n$  の変化

- ◆29.7 mA, 148.5 mAの電流に依らず、充電容量 (充電状態) が7.4 mAh, 14.8 mAhに変化するにつれて、Mn価数に相当する  $n$  が変化した。
- ◆セル組み立て後に、充放電試験を3回行ったため、セル内には円状模様が観察された。(0 mAh, 充電状態0%)
- ◆29.7 mA充電・放電後に148.5 mAで充電を行った結果、円状模様が大きくなっていった。
- ◆148.5 mAで14.8 mAh (充電状態84%) 充電したセルの外観写真と比較して、円状模様はセル内で発生したガスであることがわかった。
- ◆セルの外観で観察されておらず、 $n$  の分布で観察された円状模様は正負極間のセパレーターにたまったガスと推定された。
- ◆本測定手法が、セル内で発生したガスを検出でき、かつ不均一にたまったガスの大きさや配置も評価できる手法として有効であることがわかった。

充電後のMn価数に相当する  $n$  の分布



## 2次元検出器を用いた3次元逆格子マップ法の検討

ソニーグループ株式会社 稲葉 雄大, 水島 啓貴, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘

### 背景:

近年、X線回折測定の実験では2次元検出器を用いた測定が一般的となり、検出効率の向上および情報量の増加が実現されている。特にX線回折手法の一つである逆格子マップ法では、2次元検出器を用いることで原理的には3次元の逆格子マップを高速で取得でき、従来よりも多くの情報を取得できるはずである。そこで、3次元逆格子マップの測定および解析法を立ち上げ、GaInN/GaN超格子構造に対して適用することで、どのような情報が得られるかを検討した。

### 実験:

BL16B2に設置されている6軸回折計と2次元検出器PILATUS100Kを用いて、c面GaInN基板上に形成したIn組成の違いのGaInN/GaN超格子構造の逆格子マップを測定した。X線の波長は1Åとした。PILATUS100Kは試料と検出器間の距離が805mmとなり、また長辺が2θ方向と一致するように2θアーム上に固定した。検出器の2θ角度を0004反射および11-26反射近辺に固定し、試料回転角 $\omega$ をGaInN基板の回折が生じる周辺で走査しながら1点あたり5秒積算で検出器画像を取得した。基板の強い回折X線で検出器がダメージを受けるのを避けるために、入射側にはアッテネータを挿入した。

### 結果:

測定で得られた一連の検出器画像は、試料回転角 $\omega$ および散乱角 $2\theta_z, 2\theta_{xy}$ と図1(a)に示すような対応にある。これらの角度から逆格子空間の座標を計算するプログラムをPythonで作成した。このプログラムを用いて、高In組成の超格子構造の測定結果を2次元逆空間マップ(通常の0次元および1次元検出器で測定されるものと同等)に変換したのが図1(b)、3次元逆格子マップに変換してボリュームレンダリングしたものが図1(c)である。図1(b)ではQz方向に基板および超格子ピークが並んでいること、および結晶性の乱れに起因すると思われる散漫散乱がQx方向に伸びていることが確認できる。図1(c)ではそれに加えて、散漫散乱の3次元的な形状が明らかになり、結晶性の乱れに方位依存性が存在することが明らかになった。測定時間は原理的に1次元検出器を用いた測定と同等であり、結晶性の乱れを解析する際には、3次元逆格子マップ法は強力な手法になると思われる。

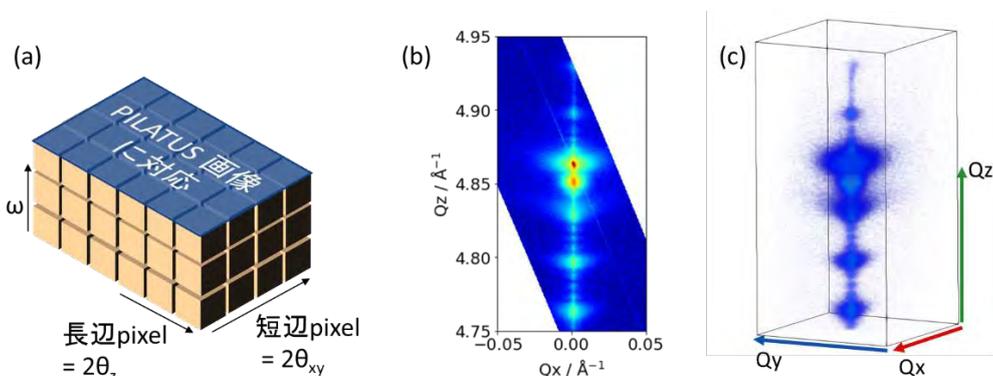


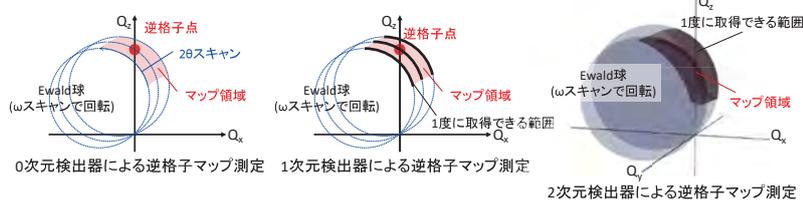
図1(a) 2次元検出器PILATUS100Kの画像と試料回転角および散乱角の対応、(b) 2次元検出器を用いて測定した2次元の逆格子マップ、(c) 2次元検出器を用いて測定した3次元逆格子マップのボリュームレンダリング画像

# 二次元検出器を用いた3次元逆格子マップ法の検討

ソニーグループ株式会社 稲葉 雄大, 水島 啓貴, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘

## 背景

◆ 二次元検出器を利用することで、3次元逆格子マップを高速で測定することが可能である。



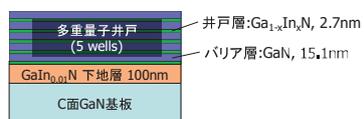
### 3次元逆格子マップ測定の特徴

- ・ 厳密な軸立てが不要  
→ 調整まで含めた実験時間の短縮
- ・ 高輝度X線光源と十分なカメラ長が必要  
→ 実験室系装置では困難であり、放射光を活かした測定
- ・ 全方位の情報が取得可能  
→ 量子ドット・ナノロッド等の先端材料への応用が期待

## XRD測定

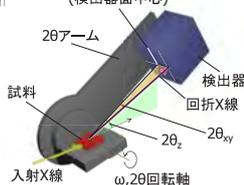
### ◆ 試料

以下に示す構造のc面GaIn基板上に形成したGaInN/GaN多重量子井戸を測定した。In組成違いで、発光波長帯が緑帯・赤帯の2種類を用意した。



### ◆ 測定条件

- 検出器 : PILATUS100K
- 検出器距離 : 805mm
- X線の波長λ : 1Å
- ミラー角度 : 3mrad
- ビームサイズ : 0.3 × 0.3mm (入射スリットの値)
- ωステップ : 0.002°
- ω走査範囲 : ±0.5° (基板に対する相対値)
- 測定反射 : 0004(対象反射), 11-26(非対称反射)
- 積算時間 : 1点あたり5秒, 1測定45分程度
- アッテネータ : Al 1.5mm (透過率5 × 10<sup>-3</sup>程度)



## データ変換

◆ プログラミング言語Pythonを用いて、以下の式に基づいて検出器画像群を3次元逆格子マップに変換するプログラムを作成した。

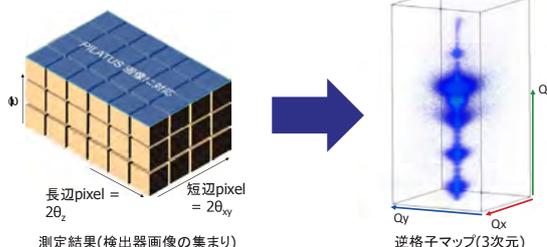
### 逆格子空間座標と角度の対応

$$Q_x = k(\cos(2\theta_z - \omega) \cos(2\theta_{xy}) - \cos(\omega))$$

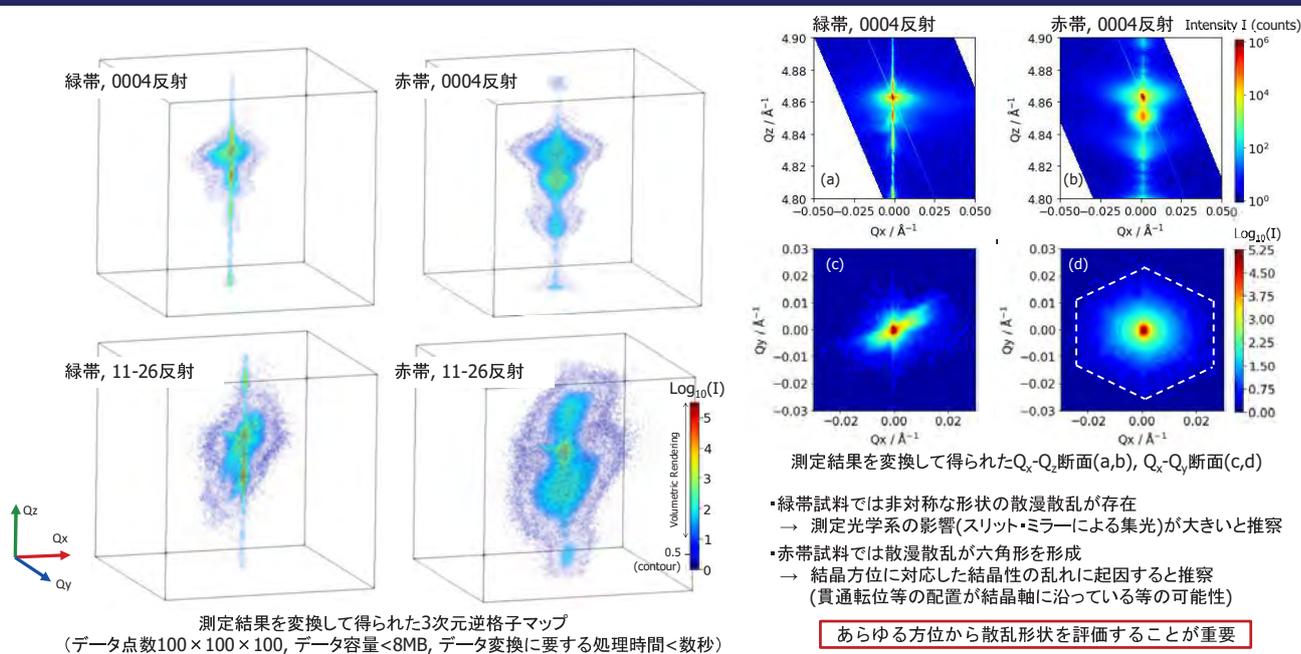
$$Q_y = k\cos(2\theta_z - \omega) \sin(2\theta_{xy})$$

$$Q_z = k(\sin(2\theta_z - \omega) + \sin(\omega))$$

ただし、 $k = 2\pi/\lambda$



## 解析結果



## 今後の展望・課題

### ◆ 今後の展望

今後は、nmオーダーの3次元構造を持つ試料に対して本手法を適用し、構造解析に活用していきたい。

### ◆ 課題

- ・ 現状では数え落としおよび検出器へのダメージを避けるためにアッテネータを挿入しており、放射光の強度を活かしきれていない。  
→ ダメージレス、高計数率(+高分解能)の検出器の利用が望ましい。
- ・ 原理的にはOn-The-Fly測定によって更なる高速化(~数分程度)が可能と思われる。  
→ BL16B2における制御ソフトウェアの制約から現在はステップスキャンでの測定となっているが、必要に応じて検討したい。

S-16/SO-3

2019B5040, 2019B5340, 2020A5040, 2020A5340

BL16XU, BL16B2

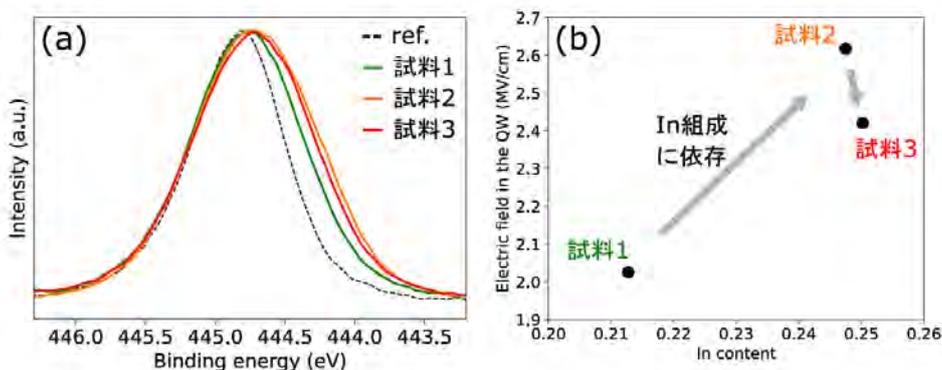
## 硬 X 線光電子分光法による GaInN/GaN 量子井戸のピエゾ電界評価

ソニーグループ株式会社 水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、蟹谷 裕也、工藤 喜弘

はじめに: GaInN/GaN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは、活性層 GaInN の In 組成が増すほど発光波長が長くなるが、それに従って発光効率が低下するといった課題がある<sup>[1,2]</sup>。この原因の一つには、GaN と InN の格子不整合に伴って導入される格子歪に起因したピエゾ電界による影響が挙げられる。今回我々は、GaInN/GaN 量子井戸構造のピエゾ電界を評価するため、硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy; HAXPES)とスペクトルシミュレーションを組み合わせた評価を検討した。また、X 線回折(X-ray Diffraction; XRD)による結晶構造解析を用いて GaInN 層の In 組成を見積もり、HAXPES スペクトルの解析から見積もられるピエゾ電界との相関を調査した。

実験: 試料は c 面 GaN 基板上的 5 周期の  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$  層で構成された多重量子井戸であり、その上にキャップ GaN 層が形成された構造である。また、試料 1、2、3 の順に、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  の In 組成  $x$  を増加させて発光色を緑から赤まで変化させた。HAXPES 測定はエネルギー 7948 eV の X 線と光電子アナライザーは VG Scienta 社の R4000 を用いて、In  $3d_{5/2}$  準位の測定を行った。XRD 測定はエネルギー 124 keV の X 線と Dectris 社の 2 次元検出器 Pilatus 100K を用いて、カメラ長が 906 mm となるようにゴニオメータの散乱角  $2\theta$  軸に設置し、GaN0004 反射および 11-26 反射近傍の逆格子マップの測定を行った。

結果: 図 1(a)に 3 試料の In  $3d_{5/2}$  準位の HAXPES の測定結果を示す。発光波長が短く、In 組成の小さな試料 1 に比べて、In 組成の大きな試料 2、3 のスペクトル幅は広がることを確認でき、ピエゾ電界の大きさを反映した結果であると考えられる。続いて、図 1(b)には、GaInN 層の In 組成に対してスペクトルフィッティング<sup>[3]</sup>より見積もったピエゾ電界の大きさを示す。試料 1 に対する試料 2 の変化としては、GaInN 層の In 組成が増加するにつれてピエゾ電界が増加するという傾向であるのに対し、試料 3 では試料 2 と比べてピエゾ電界が低下することがわかった。これは In 組成の増加に伴って、GaInN 層の格子歪の緩和の影響が大きくなるためであると考えられる。当日は、スペクトルシミュレーションを用いたバンドベンディング解析や結晶構造解析についても報告する。

図 1 (a)  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  層の In  $3d_{5/2}$  準位の HAXPES スペクトル (b) In 組成に対するピエゾ電界の大きさ

## 参考文献

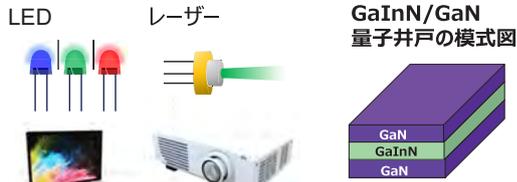
- [1] Y. Narukawa *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1084 (2006).  
 [2] Y. Narukawa *et al*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 1081 (2008).  
 [3] H. Mizushima *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 121603 (2021).

# 硬X線光電子分光法によるGaInN/GaN量子井戸のピエゾ電界評価

ソニーグループ株式会社 水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、蟹谷 裕也、工藤 喜弘

## 背景・目的

### GaN系発光デバイス

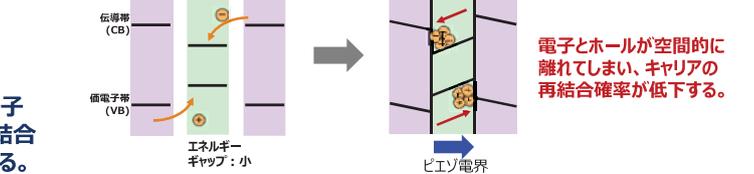


GaN系発光デバイスでは、量子井戸活性層で発生する格子ひずみに起因した電界(ピエゾ電界)によって、キャリアの再結合確率が低下し、発光効率が低下してしまうことが課題である。

### 結晶格子



### エネルギーダイアグラム



電子とホールが空間的に離れてしまい、キャリアの再結合確率が低下する。

ピエゾ電界やそれに伴うバンドベンディングを評価することはデバイス設計にとって重要である。

## 実験・解析

### ■ 試料

c面GaN基板上に形成したGaInN/GaN多重量子井戸(MQW)を測定した。In組成の違いで、発光波長帯が緑帯、橙帯、赤帯の3種類を用意した。

多重量子井戸 (MQW, 5 wells)	井戸層: Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> N, 2.7nm	バリア層: GaN, 15.1nm
GaIn <sub>0.01</sub> N 下地層 100nm		
C面GaN基板		
水準	PL発光波長 (nm)	
緑	536	
橙	584	
赤	610	

### ■ 測定条件

#### HAXPES

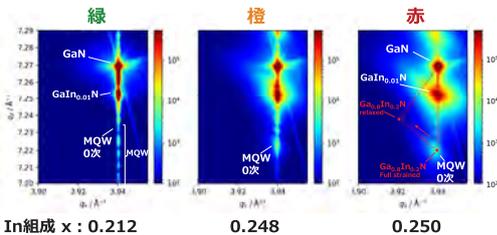
- ビームライン : SPring-8 BL16XU
- 励起エネルギー : 7948.1 eV
- エネルギー分解能 : 300 meV (Auのフェルミエッジより算出)
- ビームサイズ : 40μm×160μm
- 光電子アナライザー : Scienta Omicron社 R4000
- 光電子の放出角θ : 試料面に対して88°

#### XRD

- ビームライン : SPring-8 BL16B2
- X線の波長λ : 12.4 keV
- ミラー角度 : 3 mrad
- 検出器 : Dectris社 PILATUS100K
- 検出器距離 : 906.24 mm
- ビームサイズ : 300μm×300μm (入射スリットの値)

### ■ XRDによる結晶構造解析

#### 11-26 非対称反射 逆格子マップ

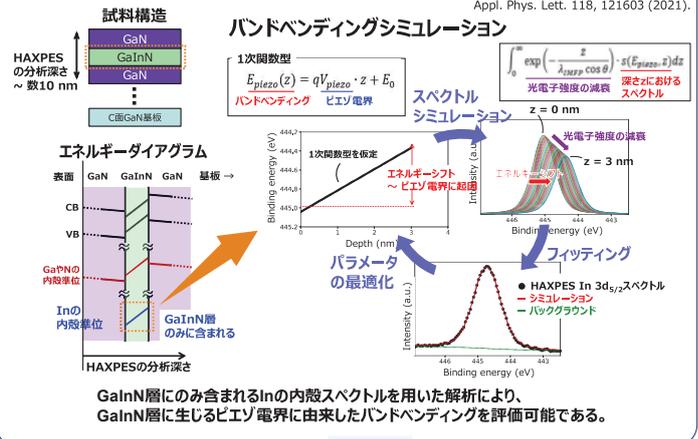


In組成 x : 0.212      0.248      0.250

- 全試料でMQWの面内方向の格子はGaNにほぼ整合している。
- 赤帯試料ではMQWのピークが緩和方向に広がっていることがわかった。部分的に格子ひずみの緩和が発生していると推測される。

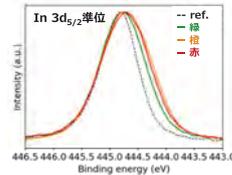
### ■ バンドベンディング抽出方法[\*]

[\*] H. Mizushima et al., Appl. Phys. Lett. 118, 121603 (2021).



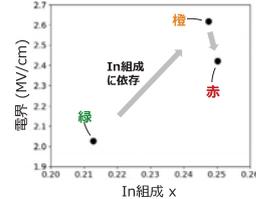
### ■ ピエゾ電界の評価

#### HAXPESの測定結果



スペクトル幅 緑 < 赤 < 橙

#### In組成とピエゾ電界の対応



緑 → 橙: In組成の増加でピエゾ電界が増加する。  
 橙 → 赤: In組成はわずかに増加するが、ピエゾ電界は減少した。  
 赤帯試料では、XRDで確認された格子ひずみの緩和の影響が表れていると思われる。

HAXPESとスペクトルシミュレーションを組み合わせたバンドベンディング解析を用いて、GaInN量子井戸に生じるピエゾ電界の評価を検討した。XRDによる格子ひずみの評価結果とHAXPESによるピエゾ電界の評価結果は互いに矛盾せず、密接に関係していることが分かった。

## 放射光と中性子分析を組み合わせた硫酸系水溶液の構造解析

住友電気工業(株) 斎藤 吉広, 徳田 一弥, 董 雍容, 飯原 順次

**はじめに:**太陽光など再生可能エネルギーの普及には、不安定な出力を平準化するための大容量2次電池が重要な役割を果たす。レドックスフロー電池はその有力候補の一つであり、当社では電解液に硫酸系水溶液、負極側活物質にチタン( $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ )、正極側にマンガン( $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ )を用いるタイプを開発中である[1]。電解液の性能向上を図るには液中イオンの配位構造の把握が基本的に重要であり、本研究では放射光分析(XAFS 及び X 線散乱)に加え、主成分元素である水素に関する情報を得るため中性子(広角)散乱も組み合わせて硫酸水溶液の構造解析を行った。

**実験および結果:** XAFS と X 線散乱測定は、それぞれ SPring-8 の BL16B2 と BL19B2 で実施した。結果については文献[2]に詳述しており、液中の  $Ti^{4+}$  及び  $Mn^{2+}$  にはいずれも 6 個の O 原子が配位していることなどを確認している。また、第一原理 MD シミュレーションでも、放射光分析の結果と整合する構造モデルが得られている[3]。中性子散乱では、重水素(D)で置換した硫酸溶液(濃度 5M)の他、Mn 添加(1M)、Ti 添加(0.5M)、TiMn 共添加の合計 4 試料を用意し、J-PARC の BL21(NOVA, 課題番号 2018A0088)にて積算 2 時間/試料 (@加速器出力 500W)で測定した。得られた散乱スペクトルに対してバックグラウンドなどの補正を行った後、全相関関数  $T(r)$  を算出した。

**結果と考察:** 結果の例として、純硫酸(5M)と Mn 添加硫酸の X 線及び中性子の  $T(r)$  を図 1 に示す。X 線では S-O (@0.15 nm)、Mn-O (@0.22 nm)、O-O (@0.26~0.29 nm)の各ピークが明瞭に現れているのに対し、中性子では O-D (@0.10 nm)と D-D (@0.16 nm)のピークが確認された。同図には、MD シミュレーションによる構造モデルから計算した  $T(r)$  も併記してあるが、X 線だけでなく中性子でも実測結果と良く整合していることが分かる。今回の結果から、シミュレーションによるモデルは、水素の構造についても妥当なものであると考えられる。

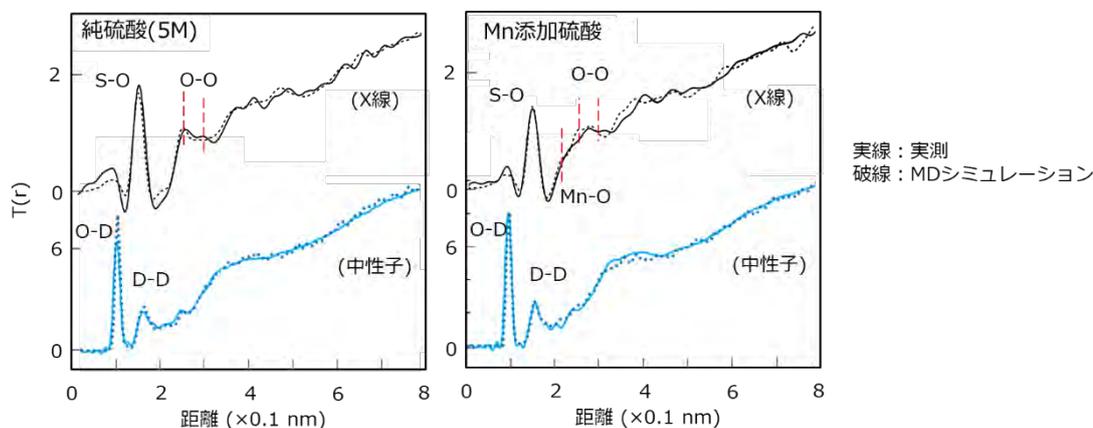


図1 X線及び中性子散乱による全相関関数

(謝辞) X線及び中性子散乱分析は東京大学の井上博之先生、第一原理 MD シミュレーションは産総研の崔隆基先生、土田英二先生との共同研究で実施しました。また、中性子散乱測定とデータ処理で多大なるご助力を頂きました KEK の大友季哉先生、池田一貴先生に深謝いたします。

## 参考文献

- [1] 董 他, SEI テクニカルレビュー 第 190 号 p.27.  
 [2] Tokuda et al : J. Chem. Phys., 149, 014503 (2018).  
 [3] Choe et al : AIP Advances 11, 035224 (2021).

# 放射光と中性子を組み合わせた硫酸系水溶液の構造解析

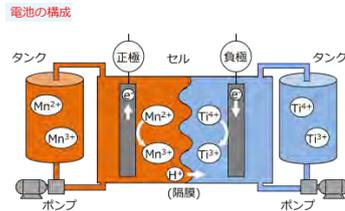
住友電気工業(株) 齋藤 吉広 2015B1963, 2017A5330

## 背景：レドックスフロー電池

- ・大容量二次電池 (再生可能エネルギー出力平準化用など)
- ・電解液 = 硫酸水溶液、活物質 = Ti/Mn を開発中

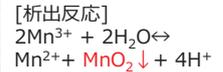
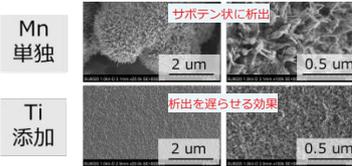


(\*)写真はバナジウム系RF電池のものです。



## 技術課題と研究の目的

- ・課題 = 高充電時に正極側でMnO<sub>2</sub>が析出
- ・Ti共添加による析出抑制メカニズムの解析



Ti<sup>4+</sup> を共添加 → 析出をある程度抑制

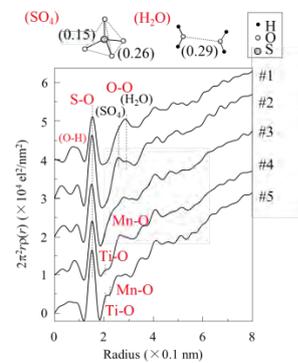
## 結果(1) 放射光分析

SPring-8, BL19B2(散乱), BL16B2(XAFS)

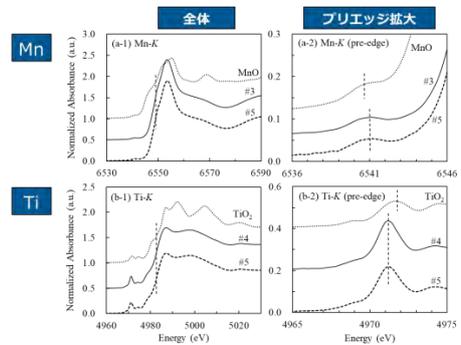
サンプル：5種類の硫酸溶液

試料	濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	TiOSO <sub>4</sub>	
#1	3M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	0	0
#2	5M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	0	0
#3	1M-Mn	3	1	0
#4	1M-Ti	3	0	1
#5	1M-TiMn	3	1	1

(X線散乱) 各ペアの結合距離を確認



(XAFS) Mn/Tiいずれも6配位を確認



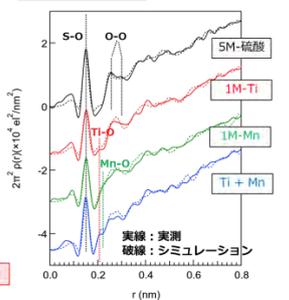
## 結果(2) MDシミュレーション

### 計算モデル

試料名	原子数					合計
	S	O	D	Ti	Mn	
5M-硫酸	30	384	588	0	0	1002
1M-Ti	24	384	600	6	0	1014
1M-Mn	24	378	600	0	6	1008
Ti + Mn	30	396	576	6	6	1014

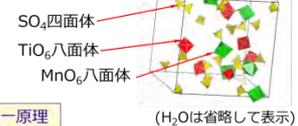
- ・ソフト：CP2K (PBE基底)
- ・初期配置は古典MDで作製 (簡易パラメータ使用)
- ・1000Kで攪拌→423Kで構造緩和
- ・計算時間：1~2か月/モデル (スバコン利用)

### 全相関関数T(r)



実測T(r)を概ね再現

### 構造モデルの例：Ti+Mn

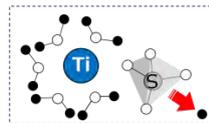


### 配位数に関する結果

項目	古典	第一原理
Mn-O配位数	6.0	6.0
Ti-O配位数	5.2	6.0
Tiに配位する硫酸イオン	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

XAFS分析結果と整合

Ti添加でH<sup>+</sup>濃度増加 (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>) → MnO<sub>2</sub>析出を抑制する効果と推定



## 結果(3) 中性子散乱分析

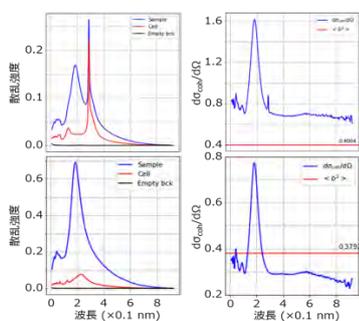
J-PARC, BL21(NOVA) 課題番号=2018A0088

### テフロンセル

- ・ババウム管
- ・テフロン管(市販品)
- ・肉厚 = 0.5 mm
- ・内径 = 3.0 mm

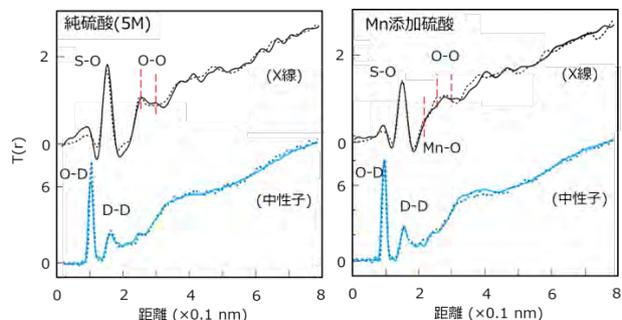
### 石英セル

- ・石英管(特注)
- ・肉厚 = 0.3 mm
- ・内径 = 8.7 mm



セル材質とサイズの工夫でBG低減 (cf. 積算 = 2時間/試料@加速器出力500kW)

全相関関数の例 (X線 & 中性子) 実線：実測 破線：MDシミュレーション



X線&中性子の実測T(r)と整合 (構造モデルの妥当性を示唆)

## CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析 3

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おり、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考察可能な「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 [1]、引張ステージごと試料揺動をすることで統計精度改善を行ってきた[2]。従来は、二次元検出器を引張方向、及びそれに垂直な二方向の 111/200 回折線の Debye ring が含まれる位置に設置して、配向変化を重視した条件で実施してきたが、今回は引張方向のみに焦点を当てて、応力/歪の変化をより詳細に捉えるべく配置を変更した。

**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、Rh コートミラーで高次光カットした放射光を、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<sup>2</sup>)。試料は 0.3 mm 厚の純銅板を真空雰囲気中で熱処理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 512 mm の位置で図 1 のように Debye ring が含まれるように設置した。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  $1 \times 10^{-3}$  / s とした。試料揺動は引張方向と平行に実施し、露光時間 2 秒で連続して測定を行った。

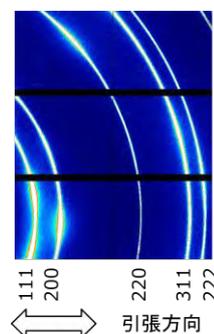


図 1. 二次元検出器像の例

**実験方法**

不均一歪は、引張に水平方向(方位角  $\pm 10^\circ$ )の 111/200/220/311/222 の 5 本の回折線に対してフィッティングを行い、得られたピーク位置と積分幅に古典的 Williamson-Hall 法で算出した。図 2(a)は実験で得られた荷重曲線と不均一歪を比較したものであり、荷重曲線が弾性域から塑性域に移るあたりで不均一歪が急激に上昇している。次に応力は、引張方向から  $0^\circ$ (水平)/ $10^\circ$ / $20^\circ$ / $30^\circ$ / $40^\circ$ の方位角に対してそれぞれ  $\pm 5^\circ$ のデータに対してフィッティングを行い、220 回折線(使用回折角: $15.2^\circ$ )位置から  $\sin^2 \psi$ 法を用いて算出した。今回用いた PILATUS 300K では図 1 の通り複数のモジュールで構成されており、モジュール間の微妙な傾き等の影響で正確な応力値を算出するには補正が必要とされる[3]。今回はまず傾向を把握するために補正は行わず、応力に対応する、 $\sin^2 \psi$ 線図の傾きを、図 2(b)のように荷重曲線と比較した。なお標準試料  $\text{CeO}_2$ (NIST 674a、使用回折角: $15.6^\circ$ )で得た勾配は 0.013 であった。結果として、弾性域に対応して勾配が負方向(引張方向)に変化し、塑性域では一定になることが確認できた。今後条件間比較を進める予定である。

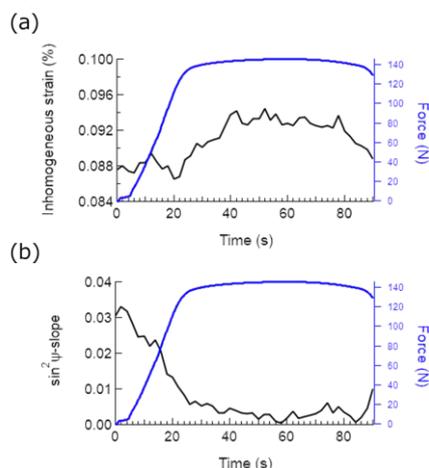
不均一歪は、引張に水平方向(方位角  $\pm 10^\circ$ )の 111/200/220/311/222 の 5 本の回折線に対してフィッティングを行い、得られたピーク位置と積分幅に古典的 Williamson-Hall 法で算出した。図 2(a)は実験で得られた荷重曲線と不均一歪を比較したものであり、荷重曲線が弾性域から塑性域に移るあたりで不均一歪が急激に上昇している。次に応力は、引張方向から  $0^\circ$ (水平)/ $10^\circ$ / $20^\circ$ / $30^\circ$ / $40^\circ$ の方位角に対してそれぞれ  $\pm 5^\circ$ のデータに対してフィッティングを行い、220 回折線(使用回折角: $15.2^\circ$ )位置から  $\sin^2 \psi$ 法を用いて算出した。今回用いた PILATUS 300K では図 1 の通り複数のモジュールで構成されており、モジュール間の微妙な傾き等の影響で正確な応力値を算出するには補正が必要とされる[3]。今回はまず傾向を把握するために補正は行わず、応力に対応する、 $\sin^2 \psi$ 線図の傾きを、図 2(b)のように荷重曲線と比較した。なお標準試料  $\text{CeO}_2$ (NIST 674a、使用回折角: $15.6^\circ$ )で得た勾配は 0.013 であった。結果として、弾性域に対応して勾配が負方向(引張方向)に変化し、塑性域では一定になることが確認できた。今後条件間比較を進める予定である。

**参考文献**

[1]徳田 一弥 他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Volume 8, pp 427-431 (2020).

[2]徳田 一弥 他 第 20 回サンビーム研究報告会

[3]平野辰巳 他 平成 26 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 ([http://support.spring8.or.jp/Report\\_JSR/PDF\\_JSR\\_26B/2014B1941.pdf](http://support.spring8.or.jp/Report_JSR/PDF_JSR_26B/2014B1941.pdf))

図 2. 荷重曲線と(a)不均一歪(b) $\sin^2 \psi$ 法の勾配

# CdTe二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析3

住友電気工業(株) 徳田 一弥 後藤 和宏

2020A5031,2021A5031

## 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、  
原理原則に基づいた改善へ

## 3.取組み経緯

- ・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二次元検出器使用<sup>[1]</sup>
- ・前回: 試料揺動で粒子統計改善<sup>[2]</sup>

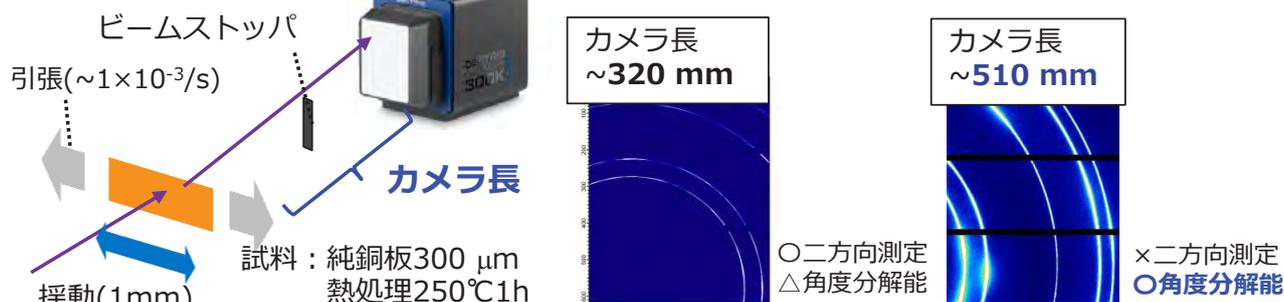
[1]徳田 一弥 他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol.8 No.2 427.  
[2]徳田 一弥 他 第20回サンビーム研究報告会.

## 4.今回実施事項

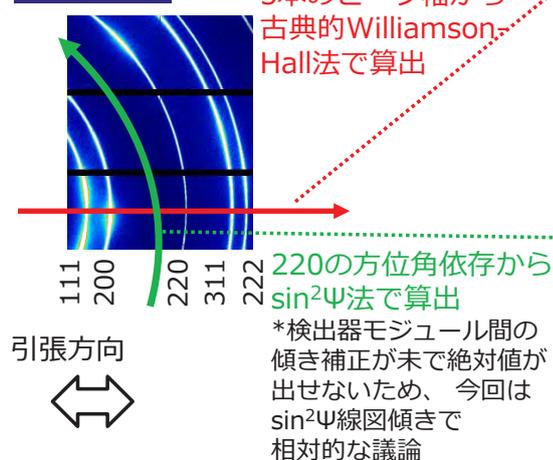
- ・BL16XU
- ・E=37 keV
- ・Si 111、Rh コートミラー1.5 mrad
- ・入射スリット 0.2 mm□

検出器:  
PILATUS 300K  
CdTe

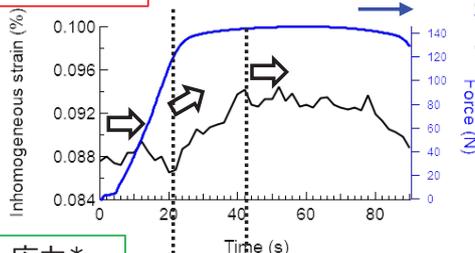
・前回: カメラ長を近づけて配向を含めた調査を行ったが応力/歪の精度が不十分  
⇒今回: 離して実施



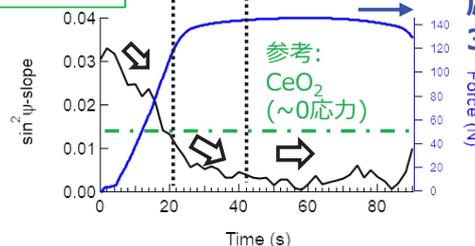
## 5.結果



不均一歪



応力\*



## 6.まとめと今後

応力と歪を同時に取得できることを確認  
⇒解析高精度化、引張条件依存検証を進め、  
原子配列と強度特性の相関を明確化

## イメージング XAFS・XRD によるさびの構造解析

(株)神戸製鋼所 小澤敬祐

(株)コベルコ科研 森 拓弥

## はじめに

鉄鋼材料を社会インフラに適用するにあたり、持続可能かつ安心・安全な社会実現の観点から耐食性に優れた材料に対するニーズはますます強くなっている。鉄鋼材料の腐食は、材料の置かれる環境や材料組織、表面に生成するさびの状態により複雑に変化することが知られており<sup>[1,2]</sup>、これらの現象を解明し材料開発に反映させるため、放射光源を用いた腐食現象解析が実施されている<sup>[3,4]</sup>。しかしながら、通常の放射光計測・解析では、さび層内の構造変化を二次元的にとらえることは困難であり、さびが腐食に及ぼす影響については完全に明らかになっていない。そこで本研究では、腐食させた鉄鋼材料において、イメージング XAFS 計測及びイメージング XRD 計測を同一箇所で行い、得られたデータに対して機械学習による解析を適用することで腐食挙動について検討を行った。

## 実験及び解析

試験片には大気腐食環境にて暴露した炭素鋼を用いた。試験片は中心付近を切り出し、樹脂埋めの後、マイクロームを用いて約 10  $\mu\text{m}$  に薄片化し放射光測定に供した。イメージング XRD 測定は、SPring-8 BL16XU(サンビーム ID)にて、イメージング XAFS 測定は、SPring-8 BL16B2(サンビーム BM)にて行った。得られた X 線回折像は XRD パターンに変換の上、腐食進展箇所の一部データを用いてニューラルネットワークにより学習モデルを構築の上、全データの解析を行った。イメージング XAFS 画像はノイズ処理<sup>[5]</sup>ののち、成分数を 3 として線形系都合フィッティングを行った。成分数は lab-XRD による定量解析結果から決定した。

## 結果及び考察

XRD 及び XANES データから再構築したさび層における各さび成分の map を Fig. 1 に示す。XRD での map は各場所における存在の有無を、XANES では各場所におけるさび成分の総和を 1 とした時の比率を示す。 $\alpha$ -FeOOH 及び  $\gamma$ -FeOOH では手法による大きな分布の差は認められなかったのに対し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は XANES による解析では全面に分布し、深さ方向に勾配を持つのに対し、XRD では局所のみ分布となった。すなわち、短期間の大気腐食においては、Evans model<sup>[2]</sup>における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は非晶質さびが主成分であり、さび表層からの酸素拡散支配で反応が進行すると推定された。

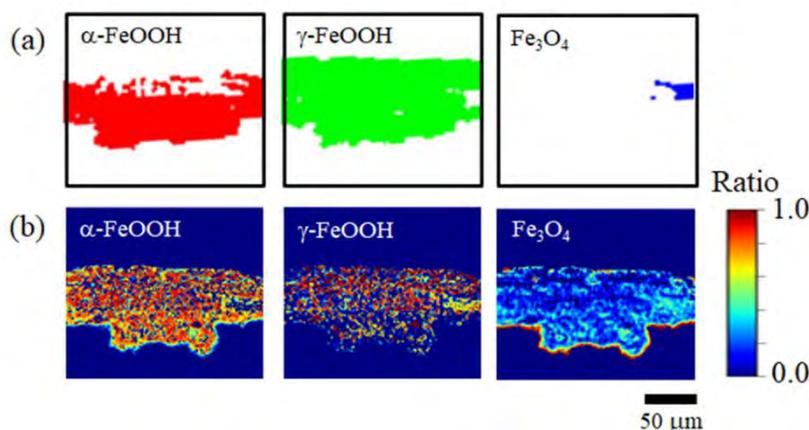


Fig. 1 Reconstruction crystal structure maps of rust layer; (a) using predicted images analyzed XRD patterns. (b) using XANES spectra ratio.

## 参考文献

- [1] R. T. Foley, *Corrosion*, **26**, pp.58–70 (1970).
- [2] U. R. Evans, C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.*, **12**, pp.227–246 (1972).
- [3] M. Yamashita, T. Shimizu, H. Konishi, J. Mizuki, H. Uchida, *Corrosion Sci.*, **45**, pp.381–394 (2003).
- [4] S. Hara, M. Yamashita, T. Kamimura, M. Sato, *J. Japan. Inst. Metals.*, **71**, pp.346–353 (2007).
- [5] J. Lehtinen, J. Munkberg, J. Hasselgren, S. Laine, T. Karras, M. Aittala, T. Aila, arXiv:1803.04189v3 (2018).

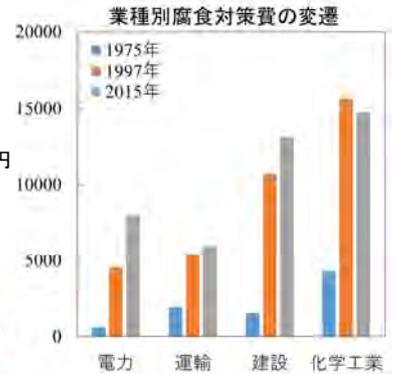
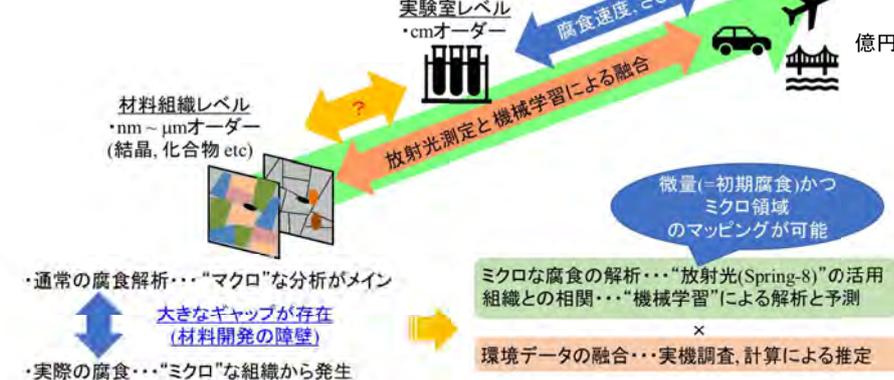
# イメージングXAFS・XRDによるさびの構造解析

小澤 敬祐\*、森 拓弥\*\*  
 \*株式会社神戸製鋼所  
 \*\*コベルコ科研



## Motivation

- ・予知保全技術の高度化
- ・検査MPの削減
- ・メンテナンスフリー(低CO<sub>2</sub>)材料開発

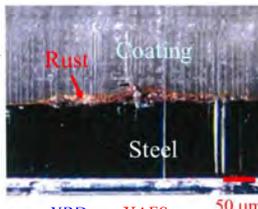


調査報告書「わが国における腐食コスト」(非公開)  
 (公社)腐食防食学会及び(一社)日本防錆技術協会(2020)から作成

## Experimental & Analysis method

	imaging XRD	Imaging XAFS
得られる情報	結晶構造	価数変化, 結合距離
分解能	μmオーダー	サブmmオーダー
課題	定量分析困難 非晶質物質解析不可	スペクトル分離性(鉄さび固有)

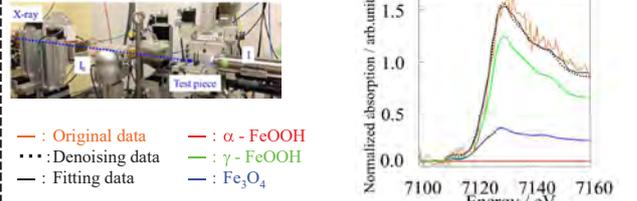
- ・同一箇所を計測することで、各計測単体では足りない部分を補完。
- ・解析に機械学習を適用することで、膨大なデータを解釈。
- ・XAFSデータに画像処理を適用し、ノイズを除去することで、高分解能な解析(サブμm)を実現。



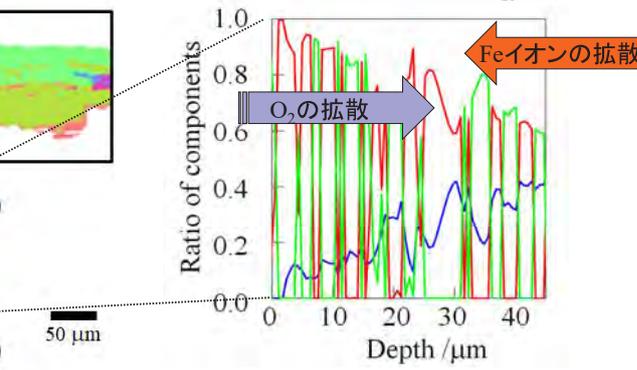
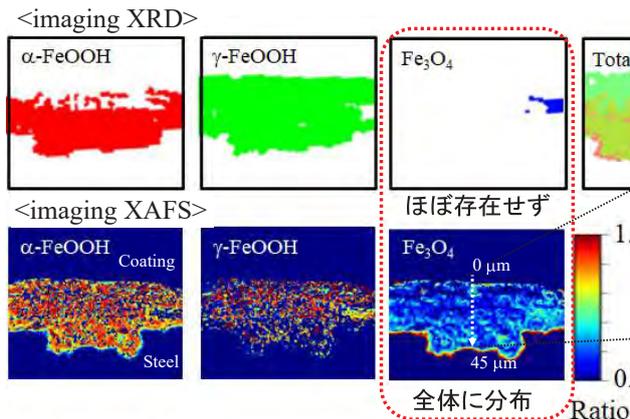
## <imaging XRD> 人手と機械を適切に組み合わせる。



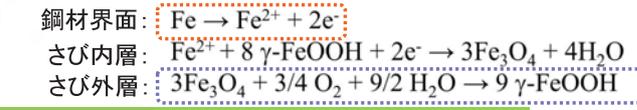
## <imaging XAFS> ノイズ除去により解析可能なスペクトルへ。



## Results & Discussions



XRDとXANESの結晶構造マップは大きく異なる。  
 非晶質/結晶質のさび分布を可視化できている可能性が高い。



## Conclusion

短期間の大気腐食においては、Evans modelにおけるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は非晶質さびが主成分であり、さび表層からの酸素拡散支度で反応が進行すると推定された。

## Acknowledgements

・本研究の一部はISMAプロジェクト(革新的新構造材料等研究開発・革新鋼板の開発)の一環として実施されました。

## XRD による亜鉛めっき／地鉄合金化反応の高温その場測定

株式会社 神戸製鋼所 大友 亮介

株式会社 コベルコ科研 北原 周

### はじめに:

自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板は高強度化のために Si が添加される場合がある。鋼板への Si 添加はその製造工程に影響し、めっき合金化不足などの表面品質不良を発生させるため、亜鉛めっき層と素地鋼板の合金化反応に及ぼす Si の影響が種々研究されている<sup>[1,2]</sup>。本報告では放射光を用いた XRD で高温その場測定によりめっき層／地鉄界面のごく微量の合金相の生成を検出し、固溶 Si および試料内で選択酸化された Si が合金化反応に及ぼす影響を調査した。実験ではめっき層として電気亜鉛めっきを用い、溶融亜鉛めっき中の Al、および溶融めっき前の焼鈍工程で Si が選択酸化される影響を排除した<sup>[3]</sup>。

### 実験:

純鉄、Fe-1.0wt%Si 合金、および Fe-1.0wt%Si 合金を熱処理して Si を選択酸化した材料に電気亜鉛めっき層を形成し、表1の試料(EG1~EG3)を得た。これらを Ar ガス雰囲気中で 450 °C の加熱処理を行い、その間のめっき組成を高温 XRD で同定した。X 線は入射エネルギー E = 20 keV、測定は 2 次元検出器 PILATUS 100K を用い、入射角 5°、2θ = 10.3° ~ 23.5° の範囲固定で 0.4 秒露光、0.5 秒間隔で測定した。ピーク同定はデータベース ICDD-PDF4 を参照した。

表 1 供試材

symbol	Base material	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )
EG1	Pure iron	104
EG2	Fe-1.0%Si (As polished)	106
EG3	Fe-1.0%Si (heat treatment)	103

### 結果:

ζ 相に対応するピークの発生は EG1~EG3 全試料で違いはなかった。一方、δ 1k 相に対応するピーク発生は EG1、EG3 に対して EG2 だけが遅延した(図 1)。この結果から、EG2 に含まれる固溶 Si は ζ 相の生成には関与せず、一方で ζ 相中の Fe の外方拡散は固溶 Si によって阻害されてその成長が抑制されたと推定される。一方で EG2 は δ 1k の発生が遅延しており、δ 1k 相の発生に必要な Fe 濃度が Si により増加した可能性があるが、この結果は Fe-Zn-Si3 元系計算状態図<sup>[3]</sup>の傾向と一致するものである<sup>[4]</sup>。

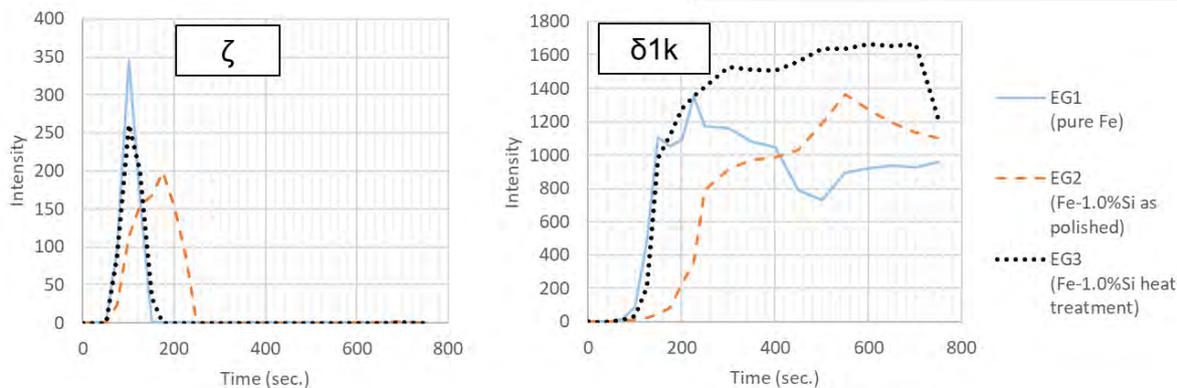


図 1 合金相 ζ、δ 1k の回折強度の時間変化

- (1) 桜井ら: CAMP-ISIJ, 9(1996), p513.
- (2) Takeshi Yasui et al, Proc. of Galvatech'07, Osaka, (2007), p493.
- (3) 高田ら, 鉄と鋼, Vol.105 (2019), No.7.
- (4) 大友ら KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS/Vol. 71, No. 1 (Jul. 2021).

P22/S-20

課題番号2016A5020,  
2016A5320  
実施BL16XU, BL16B2

## XRDによる亜鉛めっき／地鉄合金化反応の高温その場測定

株式会社 神戸製鋼所 大友 亮介  
株式会社 コベルコ科研 北原 周

## はじめに

自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板は高強度化のためにSiが添加される場合がある。鋼板へのSi添加はその製造工程に影響し、めっき合金化不足などの表面品質不良を発生させるため、亜鉛めっき層と素地鋼板の合金化反応に及ぼすSiの影響が種々研究されている<sup>1), 2)</sup>。本報告では放射光を用いたXRDで高温その場測定によりめっき層／地鉄界面のごく微量の合金相の生成を検出し、固溶Siおよび試料内で選択酸化されたSiが合金化反応に及ぼす影響を調査した。実験ではめっき層として電気亜鉛めっきを用い、溶融亜鉛めっき中のAl、および溶融めっき前の焼鈍工程でSiが選択酸化される影響を排除した<sup>3)</sup>。

## 実験

純鉄、Fe-1.0wt%Si合金、およびFe-1.0wt%Si合金を熱処理してSiを選択酸化した材料に電気亜鉛めっき層を形成し、表1の試料(EG1~EG3)を得た。これらをArガス雰囲気中で450°Cの加熱処理を行い、その間のめっき組成を高温XRDで同定した。加熱パターンを図1に示す。  
X線は入射エネルギーE = 20 keV、測定は二次元検出器PILATUS 100Kを用い、入射角5°、2θ = 10.3°~23.5°の範囲固定で0.4秒露光、0.5秒間隔で測定した。測定系の外観を図2に示す。ピーク同定はデータベースICDD-PDF4を参照した。

symbol	Base material	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )
EG1	Pure iron	104
EG2	Fe-1.0%Si (As polished)	106
EG3	Fe-1.0%Si (heat treatment)	103

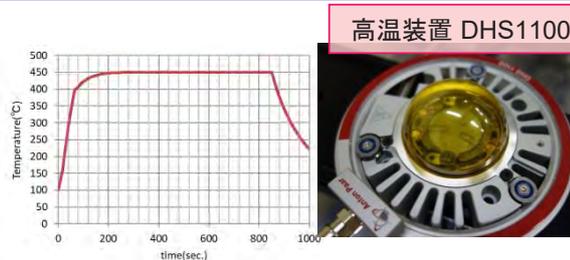


図1 温度履歴

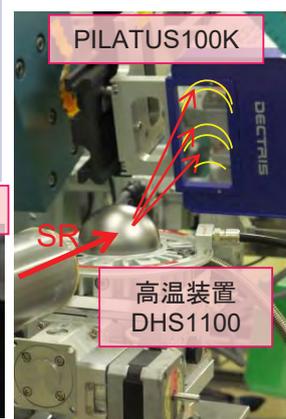


図2 測定系外観

## 結果

XRDプロファイルの測定例を図3に示す。図3に示したζ、δ1k、Γのピーク強度を用いて、時間変化(図2の温度変化と対応)に伴う各相の強度変化を調査した結果を図4に示す。Γ相は強度が低かったため、図4ではζ、およびδ1k相について示す。ζ相に対応するピークの発生時間はEG1~EG3全試料で違いはなかったことから、EG2に含まれる固溶Siはζ相の生成には関与していないと推定される。しかし、ζ相のピーク強度の増加はEG1、EG3に対してEG2だけが遅延したことから、ζ相中のFeの拡散は固溶Siによって阻害されるとその成長が抑制されたと推定される。一方、δ1k相の発生もEG1、EG3に対してEG2だけが遅延した。ζ相中のFe拡散が阻害されるとζ相中のFeとの界面のFe濃度が高くなる傾向になるはずであるにも関わらず、δ1kの発生が遅延していることになる。これは熱力学的にδ1k相の発生に必要なFe濃度がSi添加により増加した可能性があるが、これはFe-Zn-Si3元系計算状態図<sup>4)</sup>の傾向と一致するものである。

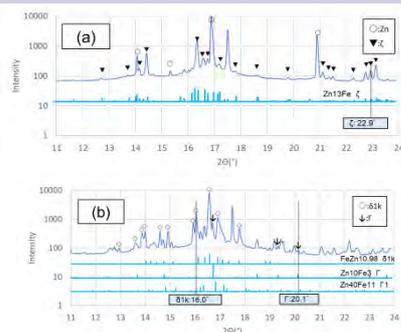


図3 各合金相の解析対象ピークの選定

図5に加熱後のめっき層断面SEM像を示す。EG1, EG3ではδ1、Γ2相構造であるが、EG2はδ1相のみが確認され、固溶Siによる合金化遅延が生じた結果、加熱後のめっき形態に違いが生じていることがわかる。

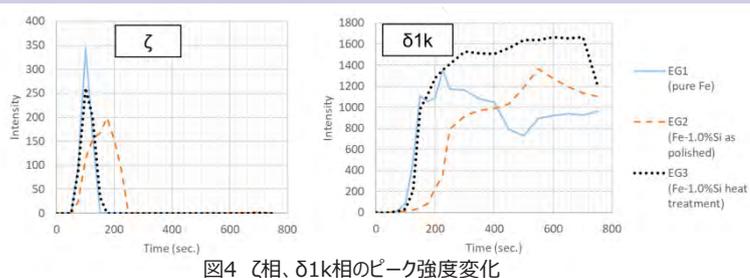


図4 ζ相、δ1k相のピーク強度変化

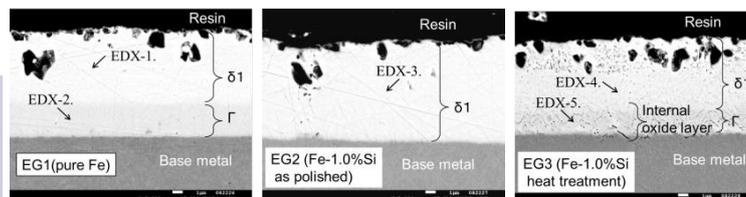


図5 加熱終了後の試料断面SEM像

- (1) 桜井ら: CAMP-ISIJ, 9(1996),p513.
- (2) Takeshi Yasui et al, Proc. of Galvatech'07, Osaka, (2007), p493.
- (3) 大友ら KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS/Vol. 71 No. 1 (Jul. 2021)
- (4) 高田ら, 鉄と鋼, Vol.105 (2019),No.7

## X線回折法によるNi基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価

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

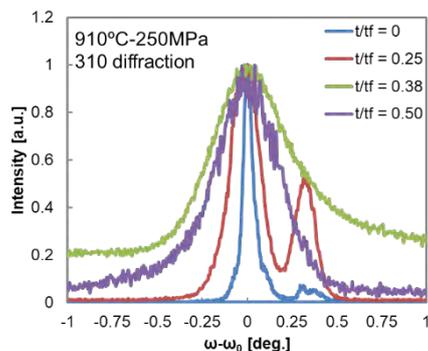
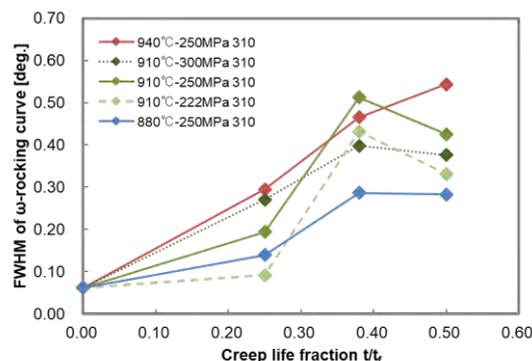
川重テクノロジー株式会社 黒松 博之

**はじめに:** ガスタービンのタービン動翼は、高温、高応力の運転環境に晒されるため定期的な交換が必要であり、適切な寿命管理のためにはタービン翼材料の損傷評価技術が不可欠である。タービン動翼に用いられる Ni 基単結晶合金を対象に、X線回折法によるクリープ損傷評価を試みた。

**実験:** 第二世代 Ni 基単結晶合金である CMSX-4 を測定対象とした。種々の条件でクリープ試験を実施し、破断前に中断した試験片を用意した。回折実験には、Si(111) 分光結晶にて単色化した X 線を用い、X 線エネルギーは 10 keV、入射ビームサイズは 0.4 mm×0.4 mm とした。また、検出器には 0 次元検出器 (YAP シンチレーション検出器) を用い、検出器側のスリットは 0.4 mm×0.4 mm のダブルスリット (スリット間隔約 400 mm) とした。試験片は  $2\theta = 0^\circ$  の時の X 線入射方向と [001] 方向 (クリープ試験時の応力負荷方向) が一致するように配置した。測定は、検出器中央に回折スポットが現れるように  $2\theta$  軸、 $\omega$  軸及び  $\chi$  軸を調整した後、 $2\theta$  角を  $2\theta_0$  に固定し、 $\omega$  軸をスキャンして、回折光の強度プロファイルを測定した ( $\omega$  ロッキングカーブ測定)。この  $\omega$  ロッキングカーブ測定でのピークプロファイルの半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を用いてクリープ損傷評価を試みた。

**結果:** 図1に、910 °C、250 MPa でクリープ試験した試験片の  $\gamma'$  310 の回折ピークの  $\omega$  ロッキングカーブ測定結果を示す。なお、 $t/t_f$  は試験片の寿命消費率、すなわち同条件での CMSX-4 の予想破断時間  $t_f$  に対するクリープ試験時間  $t$  の比を示す。 $t/t_f = 0.38$  と  $0.50$  で逆転がみられるものの、おおむねクリープ寿命消費率の増加に伴ってピークの FWHM も増加する傾向が見られた。なお、複数のピークが検出された場合には、最大ピークの FWHM を評価に使用した。図2に、各条件でのクリープ試験後の 310 回折ピークの  $\omega$  ロッキングカーブ FWHM 値を  $t/t_f$  に対してプロットしたグラフを示す。おおむね  $t/t_f$  の増加に伴い FWHM も増加する傾向がみられた。また、同一温度 (910 °C) 条件では、いずれの応力でもほぼ同様の挙動をとっている一方で、同一応力 (250 MPa) 条件で比較した場合、特に低温 (880 °C) で FWHM の増加が小さい傾向が見られた。これは、880 °C、250 MPa 条件での各  $t/t_f$  でのクリープひずみ量が他の試験条件に比べ小さいことが影響している可能性がある。また、910 °C 条件では、 $t/t_f = 0.25$  から  $t/t_f = 0.38$  にかけて FWHM が急激に増大しているが、クリープ試験において  $t/t_f = 0.25$  以降はクリープひずみが急激に増大する領域 (3 次クリープ領域) となっており、これと対応しているものと考えられる。

以上の結果より、本手法はタービン翼のクリープ損傷評価に有用であると考えられる。

図1  $\omega$  ロッキングカーブ測定結果図2  $\omega$  ロッキングカーブの FWHM

# S-21 X線回折法によるNi基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価

川崎重工業(株) 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) 黒松博之

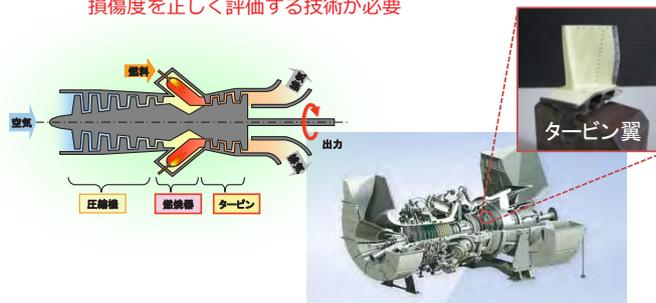
課題番号: 2017B5010, 2018A5010, 2018B5010

## 背景

### ◆ ガスタービンを取り巻く環境

発電用ガスタービンのタービン翼は高温、高応力に晒されクリープ損傷するため、寿命消費前に交換が必要

⇒メンテナンス適正化のため、  
損傷度を正しく評価する技術が必要



### ◆ 従来のタービン翼寿命評価方法

- ◆ **ミニチュアクリープ試験**  
実機から切り出した微小試験片でクリープ試験を行い、残寿命を評価  
欠点: 破壊的、形状に制約あり
- ◆ **組織評価法**  
金属組織の変化(ラフト化)の状況から残寿命を評価  
欠点: 破壊的、早期に変化が飽和する

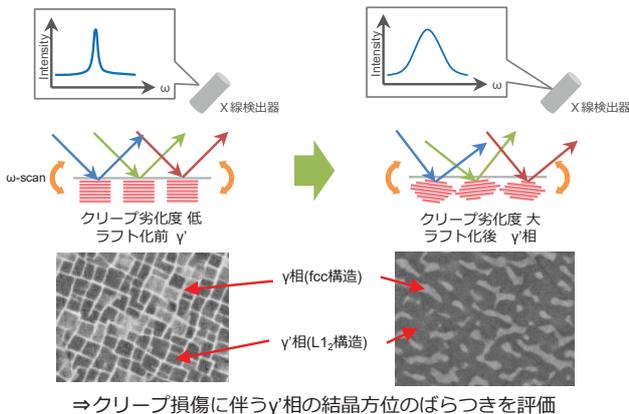
### ◆ 本研究の目的

非破壊かつ局所的な評価が可能なクリープ損傷評価手法の構築

## 実験方法

### ◆ 測定原理

ωロッキングカーブ測定: 検出器固定で試料角度をスキャン



### ◆ 評価材料

第二世代Ni基単結晶合金 CMSX-4

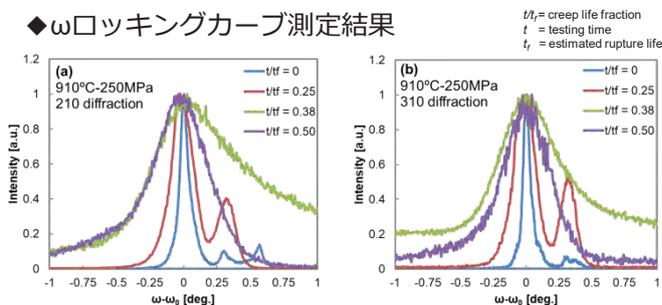
### ◆ X線回折測定

BL16XU 8軸回折装置  
X線エネルギー: 10 keV  
入射スリット: 0.4×0.4mm<sup>2</sup>  
受光スリット: ダブルスリット(0.4×0.4mm<sup>2</sup>)  
スリット間隔 約400mm  
測定面: γ'-Ni<sub>3</sub>Al (210), (310)  
⇒規則格子反射であり、γ相からの回折がなくγ相の情報のみを取得可能



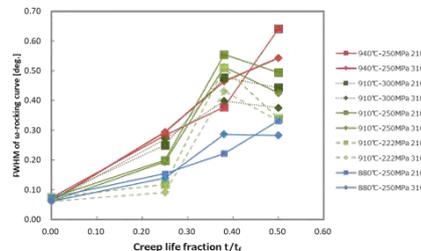
## 結果

### ◆ ωロッキングカーブ測定結果



- ・クリープ損傷増加に伴い、ピーク幅が広がる傾向あり
- ・回折面による差異は大きくない

### ◆ クリープ寿命消費率との関係



- ・クリープ損傷増大に伴い、半値全幅(FWHM)増加
- ・やや温度依存性あり?

### まとめ:

- ・Ni基単結晶合金のクリープ寿命消費率の増加に伴い、ωロッキングカーブのFWHMが増加する傾向がある  
⇒クリープ損傷度の評価に活用できる可能性が示された

### 今後の課題:

- ・ωロッキングカーブの非対称ピークやダブルピークが精度に影響している恐れあり  
⇒由来を明らかにし、適切に分離することが必要

## アルミ合金の引張その場放射光単色X線CT

株式会社コベルコ科研 福田一徳、住友電気工業株式会社 後藤和宏  
株式会社東芝 藤井景子、三菱電機株式会社 中村勇、電力中央研究所 野口真一

### 緒言

X線CTに放射光を用いる場合、入射X線が高強度であることから測定時間が短くなる、また単色化したX線を用いることで、X線CT像において、ビームハードニングアーティファクト[1]が生じることがなく、同じ材質を持つ部位のCT値が等しくなるといった利点がある。前者はその場測定に、後者はX線CT像の解釈や解析に対し有効である。今回我々はサンビームにおいて、X線CT用引張試験機(Deben CT500)を用いたアルミ合金の引張その場X線CT測定を実施した。

### 実験

試料は6000系および8000系のアルミ合金である。X線CT測定はSPring-8 BL16B2にて行った。入射X線のエネルギーは20 keVに単色化した。その場測定では、試料に印加する伸び量を変化させるが、それぞれのX線CT測定では、試料に与える伸び量を一定とした。試料のX線透過像はX線検出器(リガク Xsight Micron LC)により収録しており、実行ピクセルサイズは1.3  $\mu\text{m}$ である。

### 結果と考察

図1は、引張前と破断前の試料断面のX線CT像であり、後者では、試料内部に空隙が多数観測されている。図2は引張試験の結果である。図2では、引張試験より得た荷重-試料伸び曲線について、荷重を引張前のX線CT像より得た試料断面積で割った公称応力を黒線で、また各X線CT測定より得た試料の最小断面積で割った真応力を赤破線で示している。なお、図において丸印をつけた伸び位置でX線CTを測定している。図1左は図2での伸びが0 mmである時の、図1右は伸びが0.8 mmである付近の破断直前のX線CT像である。各測定点でのX線CT像には、例えば、図2の公称応力が最大となる伸び量を過ぎると試料がくびれるような、均一塑性変形から不均一組成変形への変化が観測された。研究発表会では、引張により試料内に生じる空隙のサイズ変化を追跡した結果なども報告したい。

### 引用文献

[1] X線CT 産業・理工学でのトモグラフィー実践活用, 2019年発行, 共立出版

### 謝辞

X線CT用引張試験機は株式会社フレックスサービス様よりお借りしました。ご貸与いただきありがとうございました。

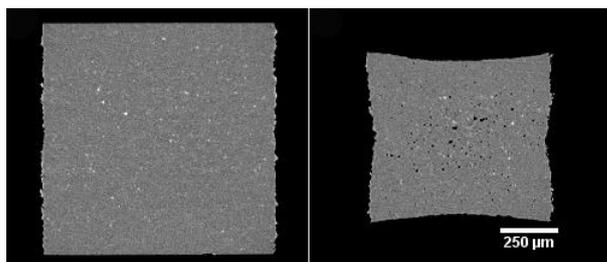


図1 X線CT像(引張前:左, 破断前:右)

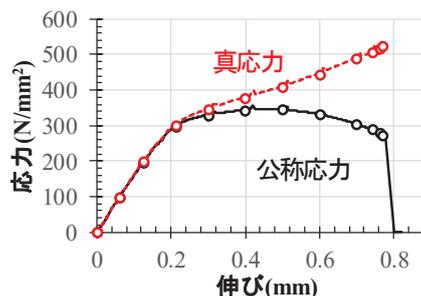


図2 応力-試料伸び曲線

# アルミ合金の引張その場放射光単色X線CT

SO-05

課題番号: 2021A5510 (BL16B2)

株式会社コベルコ科研 福田一徳、住友電気工業株式会社 後藤和宏  
株式会社東芝 藤井景子、三菱電機株式会社 中村勇、電力中央研究所 野口真一

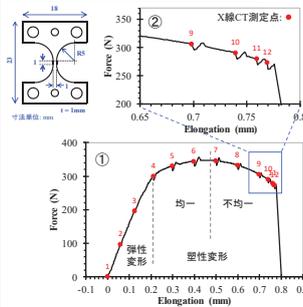
### 【緒言】

X線CTに放射光を用いる場合、入射X線が高強度であることから測定時間が短くなる、また単色化したX線を用いることで、X線CT像においてビームハードニングアーティファクトが生じることがなく、同じ材質を持つ部位のCT値が等しくなるといった利点がある。前者はその場測定に、後者はX線CT像の解釈や解析に対し有効である。今回我々はサンビームにおいて、X線CT用引張試験機(Deben CTS00)を用いたアルミ合金の引張その場X線CT測定を実施した。その結果を報告する。

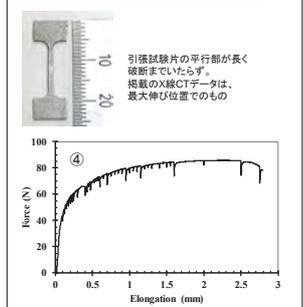
### 実験配置とX線CT測定条件



### 6000系アルミ合金 (Al-Mg-Si系、市販品)

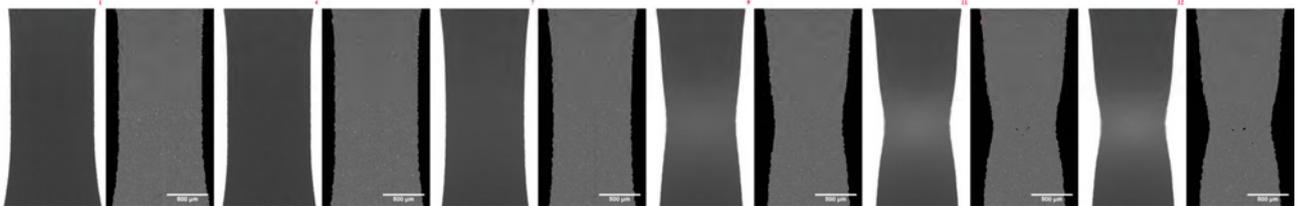


### 8000系アルミ合金 (Al-1wt%Fe, 調整品)

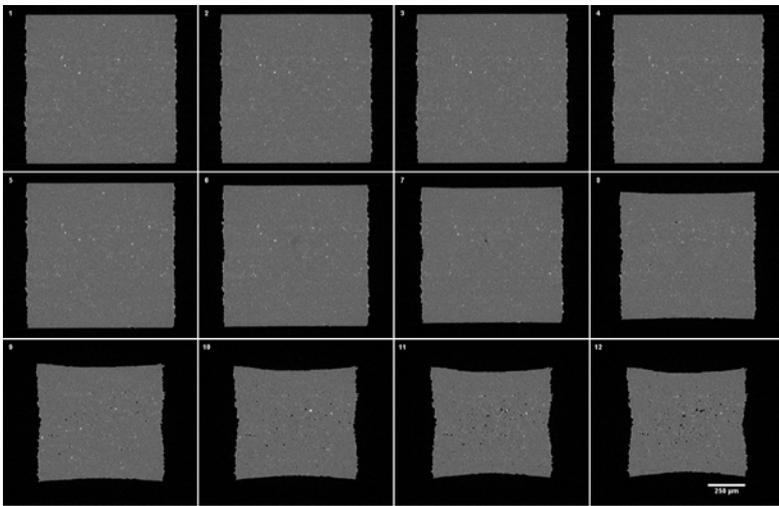


引張試験片と荷重-伸び曲線 ①6000系アルミ、②は①の一部拡大、③は①をX線CTによる観測結果より変換したもの、④8000系アルミ

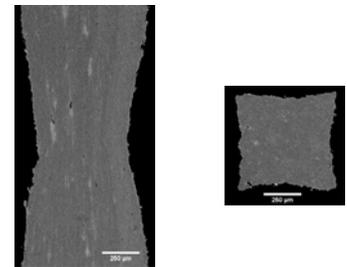
### 6000系アルミ合金 各測定点でのX線透過像(左)とX線CT像(右): 引張方向に平行な面



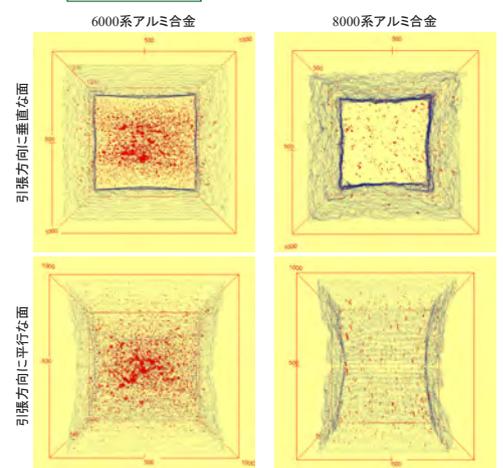
### 6000系アルミ合金 各測定点でのX線CT像: 引張方向に垂直な面(くびれ付近)



### 8000系アルミ合金のX線CT像 引張方向に平行な面(左)と引張方向に垂直な面(右:くびれ付近)



### 空隙の透過像 表示範囲: 引張方向 1 mm 分、くびれ付近



### まとめ

- ・引張試験中のアルミ合金の構造を放射光単色X線CTを用いてその場観測した。
- ・6000系アルミ合金について、荷重-伸び曲線に応じた外形の変化、特に、不均一変形領域におけるくびれの発生と成長が明瞭に観測された。また、破断前には、くびれ近傍に局所的に空隙が発生しその形状が大きくなることが観測された。
- ・8000系アルミ合金について、破断にいたるまでの構造変化を追跡することはできなかったが、空隙がくびれ近傍に局在化する様子は観測されていない。またその空隙について、引張方向に細長い形状をもつものが存在していることが観測された。

### 謝辞

X線CT用引張試験機は株式会社フレックスサービス様よりお借りしました。ご貸与いただきありがとうございました。

## サンビーム HAXPES 装置 SG 活動報告: X 線シャッターの効果検証

ソニーグループ株式会社 新井 龍志

**はじめに:** サンビーム共同体(産業用専用ビームライン建設利用共同体)は BL16XU において硬 X 線光電子分光(HAXPES: HArD X-ray PhotoElectron Spectroscopy)の各社利用を 2014 年 B 期に開始した。現在では、BL16XU の各社利用時間のおおよそ 50 %を HAXPES が占めており、産業ニーズに合致した有用な放射光利用分析技術であることが伺える。HAXPES 装置サブグループでは、HAXPES の利便性や適用範囲を広げるために装置の改善や周辺機器の導入を継続的に進めている。

今回、HAXPES 測定で発生する帯電現象を抑制するために X 線シャッターを設置した。一般的には、光軸上に挿入したアッテネータにより入射 X 線強度を低減することで帯電を抑制できるが、導電性が悪い試料では不十分な場合がある。そこで、アッテネータ以外の帯電抑制方法として、X 線シャッターの効果を検証した。

**実験:** 図 1 に示すようにアッテネータの上流側に X 線シャッター(Vincent Associates 社 Uniblitz XRS6)を設置した。シャッター開/閉の Duty 比は 50%で、1 秒間に開/閉を 10 回繰り返す。HAXPES の測定時間はシャッターの開閉周期よりも十分に長いいため、試料に照射される X 線強度は半分となる。試料は帯電が大きいとされる酸化物粉体 SnO<sub>2</sub> powder を用い、カーボンテープに塗布した。HAXPES 測定は単色化されたエネルギー 7948 eV の X 線を試料表面から 5° の角度で入射し、発生する光電子を 85° の角度で電子エネルギー分析器(VG Scienta 社 R4000)に取り込み、Sn 2p<sub>3/2</sub>準位を測定した。また、比較として、Al 製アッテネータを挿入した測定も実施した。

**結果:** 図 2 に、[X 線シャッター未使用、アッテネータ未使用]、[アッテネータのみ使用]、[X 線シャッターのみ使用]で測定した Sn 2p<sub>3/2</sub>準位スペクトルを示す。[アッテネータのみ使用]では、入射 X 線強度が半減する Al 膜厚のアッテネータを使用した。[アッテネータのみ使用]、[X 線シャッターのみ使用]ともに光電子強度は[X 線シャッター未使用、アッテネータ未使用]の半分程度で、入射 X 線強度の比と一致した。また、ピーク位置が低束縛エネルギー側にシフトしており、入射 X 線強度の低下により帯電が緩和したと考えられた。シフト量は[アッテネータのみ使用]が 0.87 eV、[X 線シャッターのみ使用]が 1.37 eV で、[X 線シャッターのみ使用]が 0.5 eV 大きかった。したがって、SnO<sub>2</sub> powder ではアッテネータよりも X 線シャッターの方が帯電緩和の効果が大きい。また、Si 基板上的 SiO<sub>2</sub> 膜に対する実験でも同様の結果が得られた。以上より、X 線シャッターは HAXPES 測定時の帯電緩和に一定の効果があることが分かった。

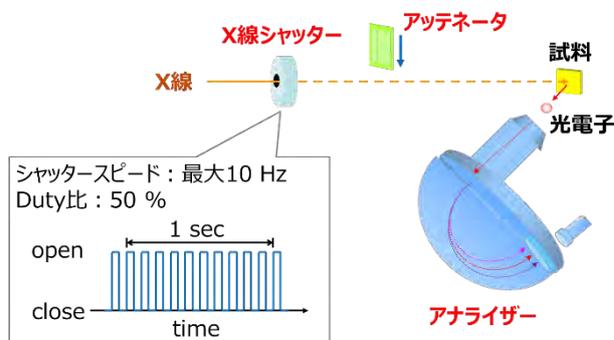
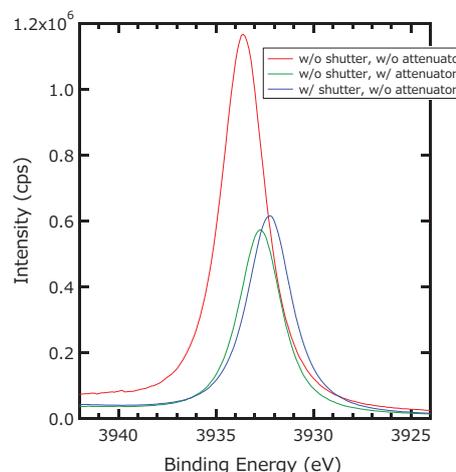


図 1 実験構成

図 2 Sn 2p<sub>3/2</sub> スペクトル

# サンビームHAXPES装置SG活動報告：X線シャッターの効果検証

ソニーグループ株式会社 新井 龍志

## 背景

### BL16XUの硬X線光電子分光 (HAXPES:Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy)

- 2014年B期より利用を開始し、BL16XUの利用時間の約50%を占める。
- HAXPES装置サブグループでは、利便性や適用範囲を広げるために装置の改善や周辺機器の導入を進めている。
- 今回、HAXPES測定で発生する帯電現象を抑制するためにX線シャッターを設置したので、その効果を検証した。

### サンビームHAXPES概略図



## X線シャッター

Vincent Associates  
Uniblitz XRS6

X線シャッター アッテネータ 試料  
X線 光電子  
アナライザー

シャッタースピード：最大10 Hz  
Duty比：50 %

1 sec  
open  
close  
time

未使用時は  
下方に退避

## 実験条件

### 測定条件

ビームライン	Spring-8 BL16XU
励起光エネルギー	7948 eV
ビームサイズ	40 μm×40 μm
ビーム入射角度	試料面から5°
光電子アナライザー	Scienta Omicron社 R4000
パスエネルギー	200 eV
光電子の検出角度	試料面から85°
エネルギー分解能	240 meV
アッテネータ	Al製、入射X線強度比：50%, 7%, 2%

### 測定試料

- ・Au
- ・Si基板/SiO<sub>2</sub> (30 nm)
- ・SnO<sub>2</sub> powder (カーボンテープに塗布)
- ・non-doped GaN基板

## 実験結果

### Au

shutter	step time [msec]	4f <sub>7/2</sub> peak position [eV]	4f <sub>7/2</sub> FWHM [eV]	4f <sub>7/2</sub> 強度比
なし	200	83.84	0.48	1.00
あり	200	83.84	0.49	0.49
あり	57	83.83	0.49	0.51
あり	100	83.83	0.49	0.49
あり	400	83.83	0.48	0.50
あり	1000	83.83	0.48	0.50

w/o shutter, 200 msec  
w/ shutter, 200 msec  
w/ shutter, 57 msec  
w/ shutter, 100 msec  
w/ shutter, 400 msec  
w/ shutter, 1000 msec

・X線シャッター使用時と未使用時のスペクトル位置・形状は一致し、強度は半減した。  
⇒ HAXPES測定時、X線シャッターの開閉は悪影響を及ぼさない。

### Si基板/SiO<sub>2</sub>

Si 1s (+4) normalized  
Si 1s (0) normalized

peak position of Si (+4)  
帯電シフト +0.4 eV

peak position of Si (0)  
帯電シフト +0.3 eV

Legend:  
— w/o shutter, w/o att  
— w/o shutter, w/ att 50%  
— w/o shutter, w/ att 7%  
— w/o shutter, w/ att 2%  
- - - w/ shutter, w/o att  
- - - w/ shutter, w/ att 50%  
- - - w/ shutter, w/ att 7%  
- - - w/ shutter, w/ att 2%

・SiO<sub>2</sub>膜(+4価)では、X線シャッター使用時は僅かに帯電シフトが緩和した。

### SnO<sub>2</sub> powder

Sn 2p<sub>3/2</sub> normalized

peak position of Sn 2p<sub>3/2</sub>  
帯電シフト +2.8 eV  
帯電シフト +0.5 eV

Legend:  
— w/o shutter, w/o att  
— w/o shutter, w/ att 50%  
— w/o shutter, w/ att 7%  
— w/o shutter, w/ att 2%  
- - - w/ shutter, w/o att  
- - - w/ shutter, w/ att 50%  
- - - w/ shutter, w/ att 7%  
- - - w/ shutter, w/ att 2%

・X線シャッター使用時は最大0.5 eV 帯電シフトが緩和した。

### GaN基板

Ga 2p<sub>3/2</sub> normalized

peak position of Ga 2p<sub>3/2</sub>  
帯電シフト +0.3 eV  
帯電シフト +0.2 eV

Legend:  
— w/o shutter, w/o att  
— w/o shutter, w/ att 50%  
— w/o shutter, w/ att 2%  
- - - w/ shutter, w/o att  
- - - w/ shutter, w/ att 50%  
- - - w/ shutter, w/ att 2%

・X線シャッター使用時と未使用時で帯電シフト量に顕著な差異はなかった。  
⇒ GaNはSiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>と帯電挙動が異なる可能性がある。

## まとめ

- ・X線シャッター使用時のスペクトル形状に異常はなく、HAXPES測定に悪影響はない。
- ・SiO<sub>2</sub>膜, SnO<sub>2</sub> powderでは、X線シャッターはアッテネータよりも帯電抑制効果があった。特に、SnO<sub>2</sub>ではアッテネータのみよりも帯電シフトを最大0.5 eV抑制することができた。
- ・GaNでは、X線シャッターとアッテネータの帯電抑制効果に顕著な差異はなかった。
- 以上より、X線シャッターはHAXPES測定時の帯電緩和に一定の効果があり、アッテネータ以外の選択肢として活用することができる。
- ※今後の課題：X線シャッターによる帯電抑制メカニズムや材料依存性の調査

## サンビームにおける XAFS 測定の高度化

サンビーム XAFS 装置 SG 主査 株式会社東芝 沖 充浩

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。ここでは、サンビームにおけるXAFS測定の高度化の事例として、二次元XAFS測定用ソフトおよび蛍光XAFSデータ解析用ソフトについて紹介する。

**二次元XAFS測定用ソフト:** 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、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。そこで、10 cm角程度の大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、専用ソフトを作成した(Fig. 1)。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[1]、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。

**蛍光XAFSデータ解析用ソフト:** 25素子半導体検出器およびデジタルアンプ、高速カウンタ・タイマなどの多素子検出器システム一式の導入により、蛍光収量XAFS測定において全素子のスペクトルデータ転送が可能となった。さらに、スペクトル全取り込みにより得られたデータを解析するためのソフトを作成し、ROIを再設定してXAFSスペクトルを出力することができるようになった。これにより、ピーク分離およびフィッティングによるスペクトルの高精度化や、複数元素(吸収端)の一括測定が可能になった。

[1] M. Tabuchi et al., Radiation Physics and Chemistry 175, 108257 (2020).

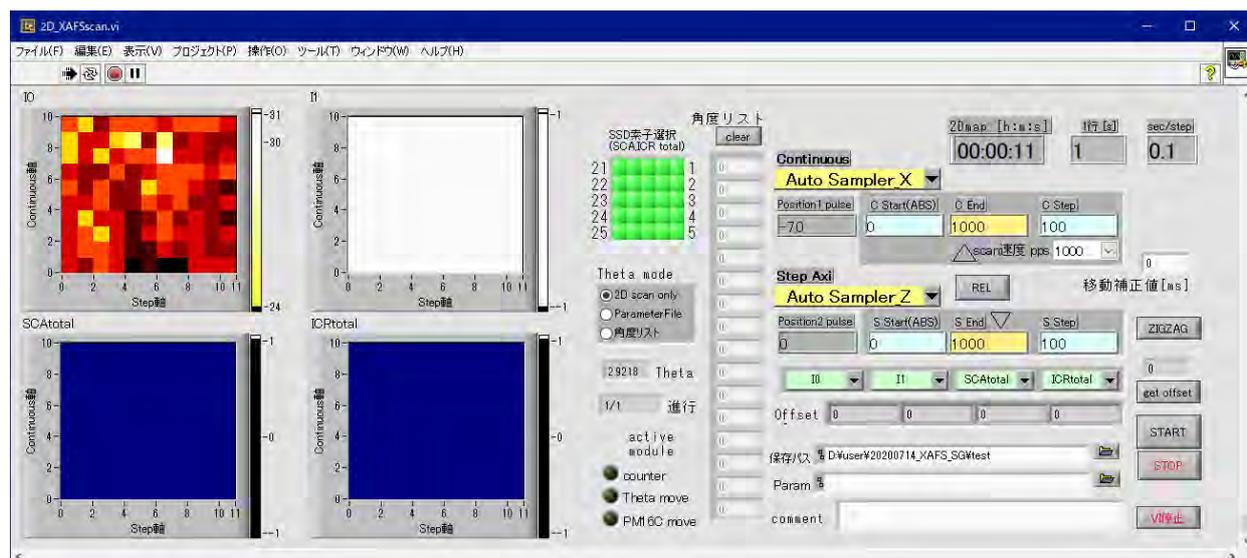


Fig. 1. 2D XAFS Measurement Software

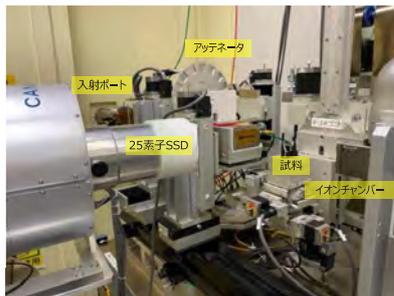
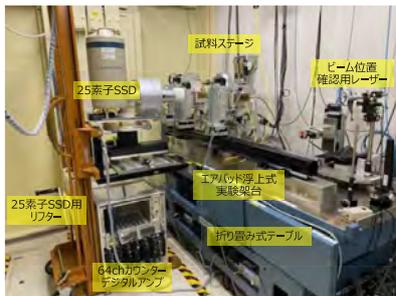
# サンビームにおけるXAFS測定の高度化

サンビーム XAFS装置SG主査 株式会社東芝 沖 充浩



## 概要

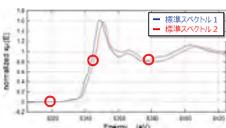
XAFS (X線吸収微細構造) はX線吸収スペクトルに現れる特徴的な構造で、着目する元素の化学結合状態やその周辺の局所構造に関する情報を得ることができる。サンビームでは触媒、電池、半導体材料などの解析に幅広く利用されており、一般的な透過法による測定のほか、蛍光収量法による薄膜・微量元素の測定、ガス反応や加熱中の変化など各種のその場 (*in-situ*) 測定が可能である。2018年度からの設備更新において、蛍光X線の高感度検出が可能な25素子半導体検出器とデジタルアンプを導入し、極微量元素に対する感度向上や測定時間の短縮だけでなく、蛍光X線スペクトル全取り込みによる干渉ピークの分離やバックグラウンド除去などの応用が可能となった。ここでは、サンビームにおけるXAFS測定の高高度化の事例として、二次元XAFS測定用ソフトおよび蛍光XAFSデータ解析用ソフトについて紹介する。



- 測定可能元素  
Ti~U (4.5 ~ 60 keV)
- XAFS測定用検出器  
25素子SSD, 19素子SSD, 大面積SDD, ライト検出器, 転換電子検出器, イオンチャンバー, フラットパネル検出器
- その他設備  
64ch高速カウンターシステム, 自動ガス混合器, 冷凍機 (8K~RT), ガス供給・除害装置

## 高度化事例

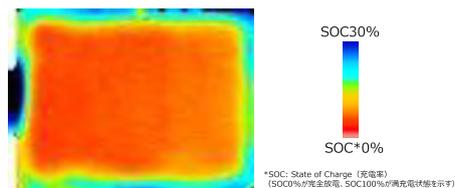
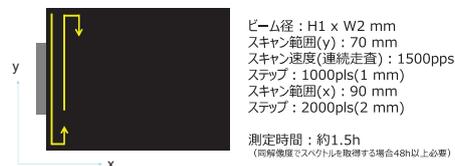
### ■ 二次元XAFS測定用ソフト ~大面積の反応分布等を短時間で可視化~



2種類以上の標準スペクトルを用いて等吸収点など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手法を採用  
エネルギーを固定した状態で試料を走査して測定することで二次元分布評価が可能  
試料を連続走査しながらデータも連続取り込みが可能であり高速測定を実現

### リチウムイオン電池の反応分布測定の例

試料: リチウムイオン電池用三元系正極材料 Li(Ni-Co-Mn)<sub>2</sub>  
サイクル試験により劣化した電極を準備してNi-K吸収端の二次元XAFS測定を実施



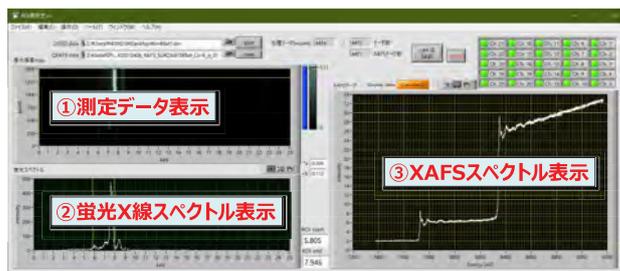
電極面内の反応分布を短時間で可視化可能



- ① 任意の2つの走査軸を選択しスキャン範囲を設定/連続およびステップ状に走査する軸を選択可能
- ② カウンターから出力されるデータのうち4ch分を選択/透過法だけでなく蛍光収量法にも対応
- ③ 二次元スキャンを行う際のX線エネルギーを設定/パラメータファイルの使用も可能
- ④ ②で選択した4ch分の測定結果をリアルタイムに確認可能

### ■ 蛍光XAFSデータ解析(ROI再設定)用ソフト ~複数吸収端の一括測定や干渉ピークの分離などが可能~

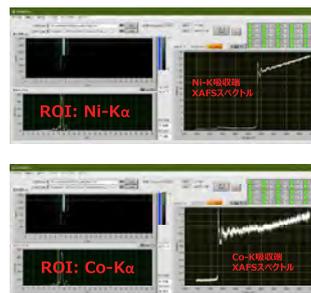
クイックXAFS測定における蛍光X線スペクトルを全て取り込んだデータを読み込み測定後にROIを再設定し解析するためのソフトを作成



- ① 測定データ(蛍光X線強度マップ)を表示/黄線にてスペクトルを表示したい測定ポイントを指定
- ② ①で指定した測定ポイントにおける蛍光X線スペクトルを表示/2本の黄線でROIを指定
- ③ ②で指定したROIのみを反映したXAFSスペクトルを表示

### 複数吸収端一括測定の例

試料: リチウムイオン電池用三元系正極材料 Li(Ni-Co-Mn)<sub>2</sub>  
NiおよびCo-K吸収端の一括測定を実施  
測定後にROIを再設定し異なる吸収端のスペクトルを抽出



それぞれ指定したROIの各吸収端XAFSスペクトルを簡単に抽出可能

BL16XU、BL16B2

## 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 黒岡 和巳(パナソニック株式会社)

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三期利用を開始した。

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 年度以降は大型設備の導入はなく、既設装置の機能向上や老朽化装置の更新・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。

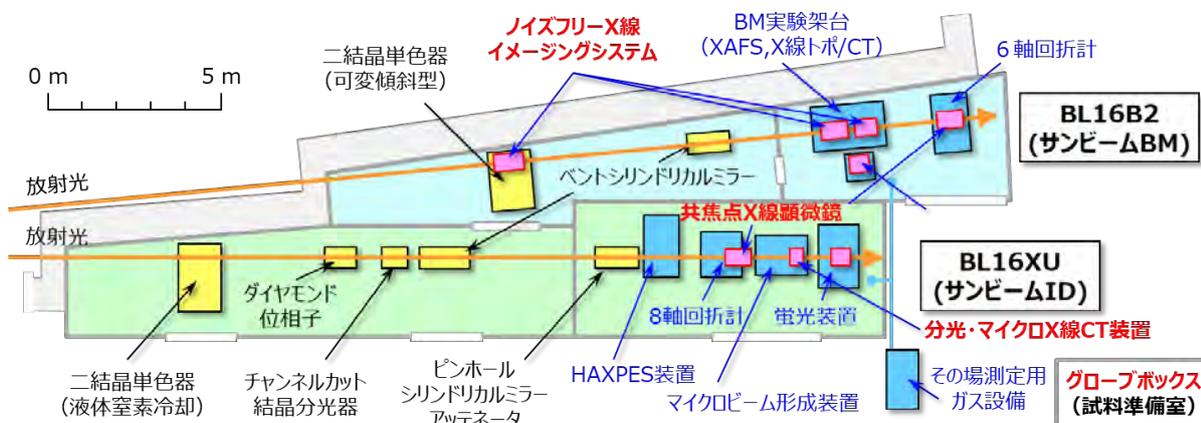


図 1 サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

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。

2019 年度以降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. 2020 年度測定対象別の利用割合(BL16XU)

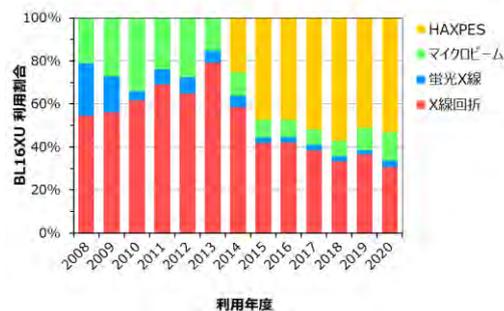


図 3. サンビームの分析手法の推移(BL16XU)



# 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 黒岡 和巳 (パナソニック株式会社)

## 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、2021年度は第Ⅲ期4年目を迎える。

### ■サンビーム共同体 参加企業・グループ (50音順)

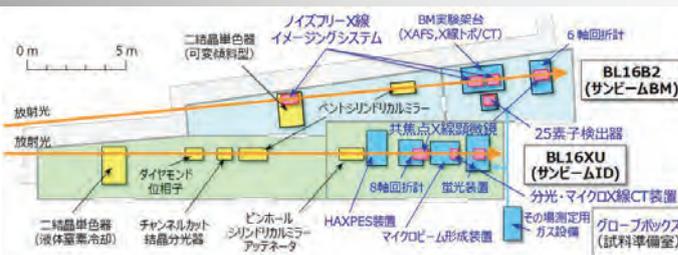
川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニーグループ、電力グループ [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニック、日立製作所、富士通、三菱電機

### ■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

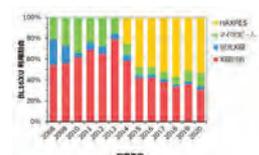
サンビームが保有する2本のビームラインでは、産業界の幅広いニーズに応えるため、様々な実験手法を効率的に切り替えられるよう考慮している。さらに、設置契約の更新などの節目には、大型設備投資を行ない、変化するニーズに対応している。2018年度には、25素子Geピクセルアレイ検出器、PILATUS 300K(CdTe)、共焦点X線顕微鏡等を導入するとともに、既設置の性能向上、老朽化設備の更新等を図りながら、各社ニーズにあわせ、既設設備を最大限有効活用している。



## 利用状況

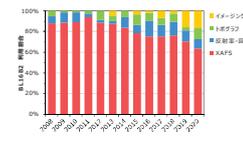
### ■BL16XUの利用分野および測定手法の推移

・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ランダ測定や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。

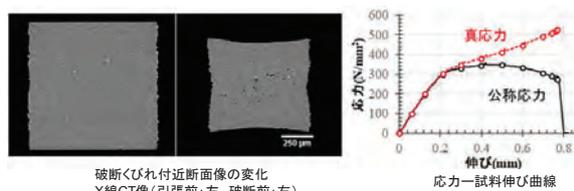


## 技術開発・共同実験

### ■放射光単色X線CTによるアルミ合金のその場引張試験観察

X線CTに放射光を用いる場合、入射X線が高強度であることから測定時間が短くなるため、その場測定に有効である。今回我々はサンビームにおいて、X線CT用引張試験機(Deben CT500)を用いたアルミ合金のその場引張CT測定の開発を進めている。

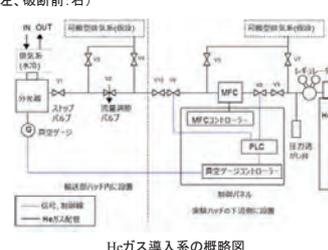
※ X線CT用引張試験機は株式会社フレックスサービス様からご貸与



### ■BL16B2分光結晶へのカーボン汚染低減のためのHe導入システムの検討

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へのカーボン汚染低減のためのHe導入システムの開発を進めた。

■ 本技術開発あたり、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、古川様、石澤様、上杉様に感謝いたします。



### ◆JASRI-サンビームラウンドロビン試験

2020年に、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。BL14B2にて同様にXAFSラウンドロビン試験を実施。

## 成果公開

■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)

■第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会として合同開催): 2021/9/01-02 @神戸国際会議場

口頭5件、ポスター25件を発表。

■サンビーム年報・成果集 Vol.10(公開技術報告書): 2021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/> 13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

---

## 2020 年度下期～2021 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]		
10	1366	42050	2017B5010, 2018A5010 2018B5010	X線回折法による Ni 基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価		根上 将大  川崎重工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 206-210.		
10	1340	41123	2017B5020	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		北原 周  (株)コベルコ科研
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 1 (2021) 104-109.		
1	1354	41585	2018A5020, 2018B5020	分光法による金属—接着剤界面相互作用の直接分析		高橋 佑輔  (株)神戸製鋼所
				表面技術 (Journal of the Surface Finishing Society of Japan), 72 (4), 238-240 (2021).		
1	1327	40885	2019A5330	プロトン伝導BaZr <sub>0.8-x</sub> Ce <sub>x</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> :NiOによる結晶構造、水和挙動、および伝導特性への影響		Han Donglin  Soochow Univ., 京都大学 (住友電気工業(株))
				ChemSusChem [2020/11/4].		
1	1328	40924	C03B3002	傾斜機能硬質材料の開発		津田 圭一  住友電気工業(株)
				粉体および粉末冶金(Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy), 67 (10), 545-552 (2020).		
1	1339	41083	2015A1974, 2016A1530 2016B1619, 2016B1629 2017B1835, 2018A5030 2018B5030	An Investigation to Determine the Interface Condition between Graphene and Aluminum Oxide		舘野 泰範  住友電気工業(株)
				Japanese Journal of Applied Physics, 59 (12), 124001 (2020).		
1	1345	41368	2016B1845, 2016B5030 2020A5030	Changes in the Chemical State of Metallic Cr during Deposition on a Polyimide Substrate: Full Soft XPS and ToF-SIMS Depth Profiles		久保 優吾  住友電気工業(株)
				Applied Surface Science, 553, 149437 (2021).		
10	1361	42038	2018B5031	銅鉄合金の歪変化解析		後藤 和宏  住友電気工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 219-222.		
1	1348	41430	2017A5040, 2017B5040 2018A5040, 2018B5040 2019A5040, 2019B5040	Impact of Oxygen on Band Structure at the Ni/GaN Interface Revealed by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy		水島 啓貴  ソニー(株)
				Applied Physics Letters, 118 (12), 121603 (2021).		
10	1362	42039	2018B5340, 2019A5340	X線吸収微細構造とX線回折による GaInN/GaN 単一量子井戸の解析		稲葉 雄大  ソニーグループ(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 223-228.		
10	1369	42227	2019B5040, 2019A5340 2020A5040, 2020A5340	硬X線光電子分光法によるGaInN/GaN量子井戸のピエゾ電界評価		水島 啓貴  ソニーグループ(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 5 (2021) 351-355.		
10	1363	42040	2018B5350	脱灰処理が石炭中の鉄の化学形態に及ぼす影響		池田 敦  (一財)電力中央研究所
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 229-232.		
1	1368	42097	2020A5050	Corrosion Behavior of Carbon Steel Coated with a Zinc-Rich Paint Containing Metallic Compounds under Wet and Dry Cyclic Conditions		高橋 正充  大阪大学 (電力G (関電))
				Materials and Corrosion, 72 (11), 1787-1795 (2021).		
1	1372	42277	2017B5350, 2018A5350 2018B5350, 2019A5350	含窒素ヘテロ環構造をもつルテニウムおよび銅触媒の開発と炭素—酸素不飽和結合の水素化反応への応用		亘理 龍  東京工業大学 (電力G (電中研))
				Doctoral Thesis (Tokyo Institute of Technology)		

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	1359	41920	2019B5060, 2019B1033	Total reflection hard x-ray photoelectron spectroscopy: Applications to strongly correlated electron systems	水谷 天勇 東芝ナノアナリシス(株)
				Physical Review B. 103 (20), 205113 (2021).	
10	1319	40785	2014B5372, 2015A5372 2015B5371	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	西村 友作 (株)豊田中央研究所
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 8, No. 3 (2020) 522-526.	
1	1326	40875	2018A5371, 2018B5371	Electrochemical CO <sub>2</sub> Reduction over Nanoparticles Derived from an Oxidized Cu-Ni Intermetallic Alloy	鈴木 登美子 (株)豊田中央研究所
				Chemical Communications, 56 (95), 15008-15011 (2020).	
1	1350	41487	2019B5070, 2020A5070 2020A5071, 2020A5371	Eutectic Salt Mixture-Assisted Sodium-Vapor-Induced Synthesis of Pt-Ca Nanoparticles, their Microstructural and Electrochemical Properties	板原 浩 (株)豊田中央研究所
				Chemical Communications, 57 (35), 4279-4282 (2021).	
1	1355	41638	2020A5071, 2020A5371	Dependence of the Interfacial Atomic Structure of SiO <sub>2</sub> /Ga <sub>N</sub> upon SiO <sub>2</sub> Deposition Methods and Post-deposition Annealing, as Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				Japanese Journal of Applied Physics, 60 (5), 050902 (2021).	
1	1360	42013	2018B5370, 2019A5370 2019B5370, 2020A5370 2019B1042, 2020A1039	Increase of Reverse Leakage Current at Homoepitaxial GaN p-n Junctions Induced by Continuous forward Current Stress	成田 哲生 (株)豊田中央研究所
				Applied Physics Letters, 118 (25), 253501 (2021).	
1	1367	42074	2019A5070	Local Atomic Structure Analysis around Mg Atom Doped in GaN by X-ray Absorption Spectroscopy and Spectrum Simulations	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				Journal of Synchrotron Radiation, 28 (4), 1114-1118 (2021).	
1	1384	42390	2019B7038, 2020A7038 2020A5071	Electrochemical CO <sub>2</sub> Reduction Improved by Tuning the Cu-Cu Distance in Halogen-Bridged Dinuclear Cuprous Coordination Polymers	坂本 直柔 (株)豊田中央研究所
				Journal of Catalysis, 404, 12-17 (2021).	
10	1341	41124	2019A5501	BL16B2ビームイメージにおける分光結晶熱負荷の影響	川村 朋晃 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 1 (2021) 110-114.	
10	1342	41125	2019A5502	BL16B2における入射ビーム品質向上の検討	川村 朋晃 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 1 (2021) 115-119.	
1	1344	41245	2019B5080, 2020A5082	Influence of Substrate Misorientation on the Emission and Waveguiding Properties of a Blue (In,Al,Ga)N Laser-Like Structure Studied by Synchrotron Radiation Microbeam X-ray Diffraction	Kafar Anna 京都大学 日亜化学工業(株)
				Photonics Research, 9 (3), 299-307 (2021).	
11	1351	41496	2018B5080, 2019A5080 2019B5080	Measurement DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol. 10, 2021, pp. 54-57.	
11	1352	41497	2018B5380, 2019A5380 2019B5380	マイクロ逆モンテカルロ法によるInGa <sub>N</sub> 結晶内の結合距離の揺らぎ評価	小林 裕 日亜化学工業(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol. 10, 2021, pp. 50-53.	

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]	
10	1364	42041	2020A5080	硬X線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価	小林 裕 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 233-236.	
10	1365	42043	2020A5500	サンビーム BL16XU における結像光学系実験の構築と高度化	榊 篤史 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 241-246.	
10	1370	42228	2020A5083	X線異常散乱分光を用いた半導体材料評価	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 4 (2021) 356-361.	
1	1343	41188	2016B7907, 2017A1035 2017B5390, 2018A7840 2018B7907	In Situ X-ray Absorption Spectroscopy to Monitor the Degradation of Fe/N/C Cathode Catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells	難波江 裕太 東京工業大学 (株)日産アーク
				Journal of the Electrochemical Society, 168 (1), 014513 (2021).	
11	1349	41439	2019B5090	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	松本 匡史 (株)日産アーク
				サンビーム年報・成果集 Vol. 10, 2021, pp. 58-61.	
11	1320	40841	2018A5100, 2018B5100 2019A5100	X線顕微鏡による細胞内元素・イオン分布の液中in vitro計測	高松 大郊 (株)日立製作所
				サンビーム年報・成果集 Vol. 9, 2019, pp. 41-44.	
11	1321	40842	2018A5400, 2018B5400 2019A5400	SiC MOSFET 積層欠陥のリアルタイム観察に向けたオペランド・トポグラフィ法の高度安定化の試み	米山 明男 (株)日立製作所
				サンビーム年報・成果集 Vol. 9, 2019, pp. 37-40.	
11	1317	40732	2017A5110, 2017A1612 2017B1815, 2017B5410 2018A5410	水素/空気二次電池用Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 触媒の放射光分析	土井 修一 (株)富士通研究所
				サンビーム年報・成果集 Vol. 9, 2019, pp. 29-32.	
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	土井 修一 (株)富士通研究所
				サンビーム年報・成果集 Vol. 9, 2019, p.33-36.	
11	1347	41423	2018B5130, 2018B5430 2019A5130, 2019A5430	光デバイス用積層誘電膜のバルク層及び界面層の解析	今澤 貴史 三菱電機(株)
				サンビーム年報・成果集 Vol. 10, 2021, pp.78-82.	
1	1357	41795	2019B5130, 2020A5131	Generation of Two-dimensional Electron Gas to Normally Depleted AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> Hetero-interface by SiO <sub>2</sub> Deposition and Subsequent High-temperature Annealing	南條 拓真 三菱電機(株)
				Electronics Letter, 57 (17) 670-671 (2021).	
10	1371	42229	2020A5430	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶中の結晶欠陥のX線トポグラフィ観察	中村 勇 三菱電機(株)
				SPring-8/SACLA利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), Volume 9, No. 5 (2021) 362-365.	

## 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]	
9	1322	40843	2019B5311	XAFSによるアルカリ水電解用電極の表面解析	谷口 達也
				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-01(S-01)[2020/9/3-4]	川崎重工業(株)
9	1323	40844	2017A5311, 2017B5311	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	根上 将大
				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-02[2020/9/3-4]	川崎重工業(株)
9	1379	42342	2017B5010, 2018A5010 2018B5010	X線回折法によるNi基単結晶耐熱合金のクリープ損傷評価	根上 将大
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会)S-21 [2021/9/1-2]	川崎重工業(株)
5	1334	41022	2018A5020, 2018B5020 2019A5020	Silane-based Pre-treatment of Aluminium Alloy for Durable Adhesive Joining	Takahashi Yusuke
				1st International Conference on Industrial Applications of Adhesives 2020 (IAA 2020) /Funchal, Portugal The Best Oral Presentation Award	(株)神戸製鋼所
5	1335	41023	2018A5020, 2018B5020 2019A5020	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Analysis of the Interface Bonding between Aluminium Alloy and Epoxy Adhesive	山本 慎太郎
				1st International Conference on Industrial Applications of Adhesives 2020 (IAA 2020) /Funchal, Portugal The Best Poster Presentation Award	(株)神戸製鋼所
5	1329	40926	C03B3002	Development of Functionally Graded Hard Material	津田 圭一
				粉体粉末冶金協会 平成30年度 技術功績賞 [2018]	住友電気工業(株)
5	1330	40945	2017B5330, 2018A5330	X線吸収分光を用いた銅合金中の添加元素状態解析	後藤 和宏
				第17回 SPring-8産業利用報告会優秀発表賞	住友電気工業(株)
8	1338	41061	2015B5030, 2015B1870 2016A5031, 2016B1845 2016B5030, 2017A5030 2017B1801, 2017B1928 2017B5030, 2018A5030	硬X線光電子分光による金属/樹脂界面の化学状態解析	久保 優吾
				日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム [2021.01.08-01.10]	住友電気工業(株)
9	1353	41500	2017A5330	中性子散乱とシミュレーションによる硫酸系水溶液の構造解析	斎藤 吉広
				2020年度 液体・非晶質研究会 [2021/3/16]	住友電気工業(株)
9	1383	42375	2015B1963, 2017A5330	放射光と中性子を組み合わせた硫酸系水溶液の構造解析	斎藤 吉広
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会)S-17 [2021/9/1-2]	住友電気工業(株)
9	1385	42394	2020A5031, 2021A5031	CdTe二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析3	徳田 一弥
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会)S-18 [2021/9/1-2]	住友電気工業(株)
5	1336	41025	2018B5340, 2019A5340	X線吸収微細構造とX線回折によるGaInN/GaN 単一量子井戸の解析	稲葉 雄大
				第16回 SPring-8産業利用報告会優秀発表賞	ソニー(株)
9	1324	40852	2019A5050, 2019B5050 2020A5050	金属化合物を添加したジンクリッチペイント塗布鋼材の腐食生成物の構造	高橋 正充
				第67回 材料と環境討論会 [2020/10/26-28]	大阪大学,長瀬産業(電力G(関電))
9	1325	40853	2019B5050, 2020A5050	Cathodic Polarization Behavior of Rusted Carbon Steels Exposed to Atmospheric Environment for Different Duration	阿賀 一朗
				The Electrochemical Society, PRiME 2020 [2020/10/4-9]	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	1356	41662	2019B5351, 2019B5050 2020A5351, 2020A5050	濃度の異なる金属カチオン含有水溶液中での発錆炭素鋼のカソード分極挙動	大本 篤 大阪大学 (電力G (関電))
				日本金属学会 春期大会 Online [2021.03.16-03.19]	
9	1358	41834	2020A5050	塩化物を含む硫酸ミスト環境における金属化合物含有樹脂被覆炭素鋼の腐食生成物の構造	高橋 正充 大阪大学 (電力G (関電))
				材料と環境2021 Online [2021.05.19-05.21]	
9	1374	42332	2020A5050, 2020A5351	金属カチオン含有水溶液中でカソード分極した発錆炭素鋼のさびの構造	大本 篤 大阪大学 (電力G (関電))
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-13 SO2[2021/9/1-2]	
9	1386	42431	2021A5351	リチウムイオン電池の電極における二次元XAFS測定・解析	小林 剛 (一財)電力中央研究所
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-14 [2021/9/1-2]	
5	1331	40978	2016A5360	出入力性能と安全性に優れた長寿命大型二次電池の開発	高見 則雄 (株)東芝
				令和2年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞	
5	1332	40979	2016A5360	リチウムチタン酸化物負極を大型二次電池の開発と実用化	高見 則雄 (株)東芝
				第52回 市村産業賞 功績賞	
9	1373	42303	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	加藤 悟 (株)豊田中央研究所
				触媒討論会 Online	
9	1378	42337	2018B5071, 2019A5071	オージェ電子収量XAFSによる絶縁膜/GaN界面の原子構造解析	磯村 典武 (株)豊田中央研究所
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-10 [2021/9/1-2]	
9	1381	42345	2020A5080	硬X線光電子分光を用いた窒化物半導体のバンドプロファイル評価	小林 裕 日亜化学工業(株)
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-08 [2021/9/1-2]	
9	1382	42364	2019B5080, 2020A5081 2020A5083	DAFS測定を用いた窒化物半導体の活性層評価(2)	宮野 宗彦 日亜化学工業(株)
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-09 [2021/9/1-2]	
9	1375	42333	-	サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状	黒岡 和巳 パナソニック(株)
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-25 SO[2021/9/1-2]	
9	1376	42334	2019A5120	放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の熱安定性および構造選択的な化学状態観測	山田 周吾 パナソニック(株)
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-06 [2021/9/1-2]	
5	1337	41028	2018A5400, 2018B5400	SiCパワーデバイスの高信頼化に向けたSiC結晶欠陥に関する研究	小西 くみこ (株)日立製作所
				応用物理学会 女性研究者研究業績・人材育成賞(小館香椎子賞)	
5	1333	41015	2017B5130, 2018A5130	電圧印加硬X線光電子分光法によるMOS界面準位評価	清井 明 三菱電機(株)
				第15回SPring-8産業利用報告会優秀発表賞	

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	1346	41407	2019B5430, 2020A5430	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶中の結晶欠陥の観察	中村 勇
				The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology [2021.03.01-03.03]	三菱電機(株)
9	1377	42336	2019B5430, 2020A5430	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中の結晶欠陥のX線トポグラフィによる評価	中村 勇
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-01 [2021/9/1-2]	三菱電機(株)
9	1380	42343	2020A5131	HAXPESによるAlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> 界面の2DEG生成メカニズム調査	南條 拓真
				第21回サンビーム研究発表会(第18回 SPring-8産業利用報告会) S-02 [2021/9/1-2]	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の影響が続いた2021年度は、サンビームにおいてもオンラインによるリモート実験、調整作業など新しい利用形態が本格的に始まった年でした。また、第Ⅲ期中間評価でサンビームにおける産業利用成果について無事報告し、第Ⅲ期契約後半の3年間の初年度として、サンビームの今後の在り方についてもサンビーム内で議論を本格的に進めた1年でした。この1年のまとめとして「サンビーム年報・成果集」Vol.11を発刊いたします。

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活動報告の場として公開技術報告書に認定されています。これらを踏まえ、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、尾角様はじめ編集委員の方々、本当にお疲れ様でした。

2022年4月を迎えると第Ⅲ期もあと2022年度、2023年度の2年となります。第Ⅲ期計画書で掲げた目標達成し、各社事業への貢献、ゆとりある豊かな社会の実現に貢献する産業利用成果を広く社会に発信して参りたいと思います。また、サンビーム共同体をはじめ産業界にとってより良い放射光利用の在り方について、関係機関と密に協議を進めながら考えていきたいと思っています。

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 2021年度合同部会長・編集委員長  
パナソニック株式会社 プロダクト解析センター 黒岡 和巳

# サンビーム年報・成果集 Vol.11 2021

2022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	黒岡 和巳	パナソニック(株)
副編集委員長	林 和志	(株)神戸製鋼所
	尾角 英毅	川崎重工業(株)
編集委員	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