

Part 2 サンビーム成果集

～2019年度上期



2016A5431, 2016B5431, 2017A5430

BL16B2

半導体基板及び冷凍された食品の X 線イメージング Evaluation of Semiconductor Substrates and Frozen Foods using X-ray imaging

川畑 直之, 中村 勇, 須藤 和幸

Naoyuki Kawabata, Yu Nakamura, Kazuyuki Sudo

三菱電機株式会社

Mitsubishi Electric Corporation

本研究では、放射光 X 線イメージングを用いて、1) 反射 X 線トポグラフィによる厚膜 SiC エピタキシャル成長層中の結晶欠陥観察、2) X 線 CT による冷凍食品中の氷結晶の三次元可視化を行った。反射 X 線トポグラフィでは、回折条件と X 線のエネルギーを選択することで、エピタキシャル層の深い位置から基板表面まで伝搬する基底面転位を観察できることが分かった。また、X 線 CT では軟質組織だけではなく骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった。

キーワード : X 線トポグラフィ, X 線 CT, 半導体, 冷凍食品

背景と研究目的

放射光を用いた X 線イメージングは、非破壊で内部構造を詳細に評価できるため、産業上においても非常に有用な技術である。試料の加工による形態変化を考慮する必要がない非破壊評価は、現象とデータを紐づけしやすい。さらに、画像として視覚的にデータを捉えられるため、理解しやすいといった利点がある。我々はこれまで X 線イメージングを用いて、半導体デバイス[1]と冷凍時の食品の評価[2,3]を行ってきた。

従来の Si デバイスに比べて、電力損失低減が可能なパワーデバイス材料として、SiC(Silicon Carbide)の適用が進められている。しかしながら、SiC 基板中には結晶欠陥が数百個/cm²レベルで存在している。その中でも、基板からエピタキシャル層に延びる基底面転位 (BPD) は、デバイスへの通電によりエピタキシャル層内で積層欠陥へと拡張し、デバイス特性に悪影響を及ぼすことが知られている[4-6]。これら結晶欠陥を詳細に把握することは、材料科学的見地に加え、デバイス製造の観点からも重要である。しかしながら、SiC 基板には高密度で結晶欠陥が存在するため、ウエハの厚み情報をすべて取得する透過 X 線トポグラフィ法では、SiC 基板とエピ層の切り分けが困

難である。デバイス特性と結晶欠陥の相関を調べるためには、エピ層のみの情報を抽出することが可能である反射 X 線トポグラフィ法を用いる必要がある。一方で、デバイスの高耐圧化のため、SiC 基板上に形成するエピタキシャル成長 (エピ) 層の厚膜化が求められている。Fig. 1 に示すように、X 線の侵入長の関係から通常の反射 X 線トポグラフィでは、エピ層の深い位置の結晶欠陥を観察することができない。そのため、厚膜エピ層中の結晶欠陥像取得を目的に、高いエネルギーを持つ放射光を用いて、反射 X 線トポグラフィを行った。

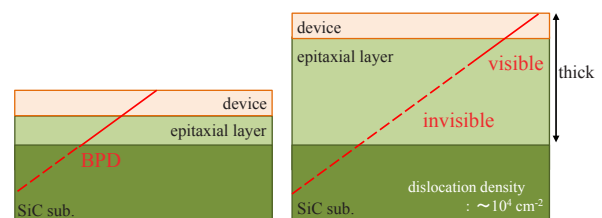


Fig. 1. Schematic of crystal defect (BPD) in SiC device (left: conventional, right: thick epi layer).

家庭用冷凍冷蔵庫の重要な機能の一つに、冷凍前後における食品の食感維持がある。冷凍による食品の食感の劣化は、冷凍時の氷核成長による細胞膜や細胞壁の破壊が主要因であるとされている[7]。固体の内部構造観察に

広く用いられる実験室系の X 線透視・コンピュータ断層撮影 (CT) は、食品中の氷結晶など X 線吸収率の差異が小さい物質の観察は困難であった。そこで我々は、幅広い波長領域の X 線を用いることができる放射光 X 線 CT を用いて、X 線吸収率の異なる波長領域を適用して評価を行った。その結果、従来の冷凍と温度プロファイルを制御した冷凍において、牛肉内部に形成される氷核成長の違いを可視化することに成功した[2,3]。今回は、タンパク質と氷結晶のみで構成される単純な試料系だけではなく、骨などの硬質組織を含む試料系において、同様に氷結晶の画像が取得可能かを検証した。

実験

今回報告する SiC 結晶の X 線トポグラフ及び冷凍食品の X 線 CT に用いた実験系を以下にそれぞれ示す。いずれも BL16B2 を用いた。

【X線トポグラフ】

表面反射法にて X 線イメージ像を取得した。測定には Si(311) モノクロメーターにより単色化した X 線を用いた。Table 1 に測定条件を示す。X 線の入射角を 9.6° に固定し、X 線のエネルギーは 8、16 keV とし、それぞれ $g = -1-128$ 、 $2-24\ 16$ の回折 X 線を検出した。これらの分析深さ (計算値) は、39 μm 、280 μm である[1]。評価サンプルは、4° オフ n 型 4H-SiC 基板上に 280 μm のエピ層を形成したものをを用いた。

Table 1. List of measurement conditions.

g	X-ray energy [keV]	Incident angle [°]	Analysis depth ^[1] [μm]
-1-128	8	9.6	39
-2-24 16	16	9.6	280

【X線CT】

評価系は過去の報告[2,3]で構築したものをを使用した。Fig. 2 に冷却ステージ系を示す。観察に使用した X 線のエネルギーは 12.4 keV で、分光器デチューンにより高調波を除去した。入射強度モニター用電離箱手前のスリットにより、試料位置におけるビームサイズを幅 15 mm、高さ 7 mm に成形した。下記に述べる試

料台を、実験ハッチ常設の θ - 2θ ゴニオメータ上に設置し、CT 撮像には同ゴニオの水平面内回転機構を用い、0.5° ステップで 180° 回転させて透過像を取得した。試料の X 線透過像は、試料台後方のカメラ長約 200 mm の位置に設置した X 線 CCD カメラで取得した。評価サンプルは、牛肉と骨組織付きの冷凍サバを用いた。評価サンプルは、5 × 5 × 10 mm^3 程度に保冷パック上で切り出したものを使用した。

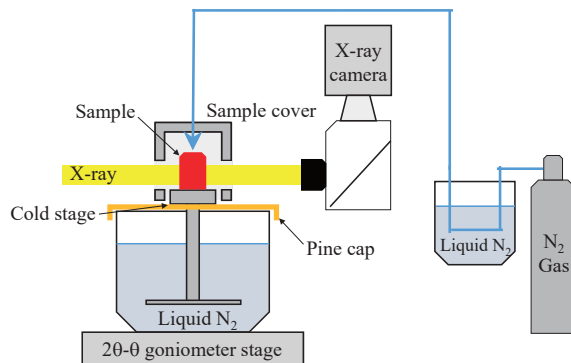


Fig. 2. Schematic of the sample cooling system for X-ray CT.

結果および考察

【X線トポグラフ】

Fig. 3 に異なる回折条件 [(a) $g = -1\ -1\ 2\ 8$, (b) $g = -2\ -2\ 4\ 16$] で撮像した同一箇所の X 線トポグラフ像を示す。両方のイメージ像で白点として観測されているのは、貫通らせん転位 (TSD) である。Fig. 3(b) では、Fig. 3(a) では観察されない黒いコントラストが観察される。これは、高次の回折を用いたことにより TSD や貫通刃状転位に起因する微小な歪を捉えていると考えている。一方、BPD は、白色の破線で示している。図の右側が SiC 基板のオフ方向に対応することから、図の縦方向に伸びる BPD は、エピ層の最表面に到達していることがわかる。Fig. 3(a) 及び (b) で観察される BPD の長さをそれぞれエピ層の最表面から測長した。その結果、Fig. 3(a) では、0.47 mm であったのに対し、Fig. 3(b) では、2.83 mm 程度まで転位のコントラストが確認できた。Fig. 4 に示すように、BPD は基底面に沿って伝搬するため、観察された転位の長さ l から深さ x を算出できる。画像から読み取れる BPD の転位線の長さ l より、観察深さ x を算出した。式(1)に導出式を示す。

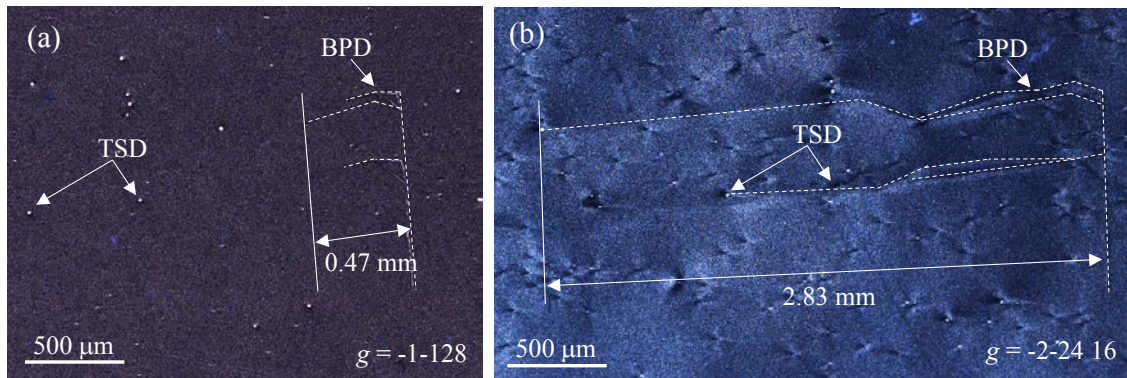


Fig. 3. Reflected X-ray topographic images of the same position (a) $g = -1-128$ (b) $g = -2-24 16$.

$$x = l * \tan\theta \quad (1)$$

θ はオフ角である。式(1)を用いて、測長したBPDの長さから求まる表面からの深さ x は、Fig.3(a)から $33 \mu\text{m}$ 、Fig. 3(b)から $200 \mu\text{m}$ と算出される。Fig. 3(a)の反射X線トポグラフィ像から算出された深さと文献値はほぼ一致することがわかる。一方、Fig. 3(b)から算出された深さは、文献値と比べて浅くなることがわかった。これは、BPDが $200 \mu\text{m}$ 深さで発生し、エピ層の最表面まで伝搬していることを示唆する。以上の結果より、放射光反射X線トポグラフィを用いることにより、SiC エピ層の深い位置までBPDを観察できることがわかった。

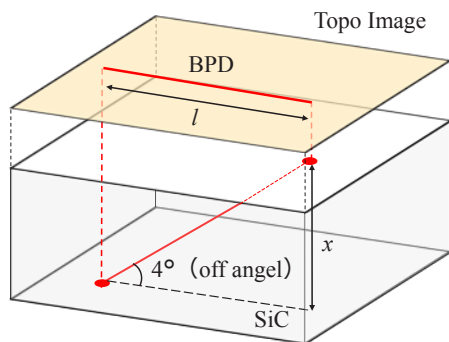


Fig. 4. Schematic of the depth calculation using BPD length of X-ray topographic image.

【X線CT】

Fig. 5にX線CTを用いて撮像した牛肉のXY断面像を示す。X線に対する透過率が低い箇所ほど明るいコントラストが得られる。今回用いたX線波長領域では、X線透過率が牛肉よりも氷結晶の方が高い。したがって、Fig. 5中の明部は牛肉部であり、暗部が氷結

晶部である。牛肉部と氷結晶部が明瞭に得られており、試料への結露氷結の付着や観察中の試料溶解もないことが伺える。一方、今回は通常の冷凍であるにも関わらず、温度プロファイルを制御した冷凍時を適用したような細かい氷結晶が得られている。これは、試料の牛肉が小さく冷凍に要する時間が短くなったためと考えている。Fig. 6に、X線CTを用

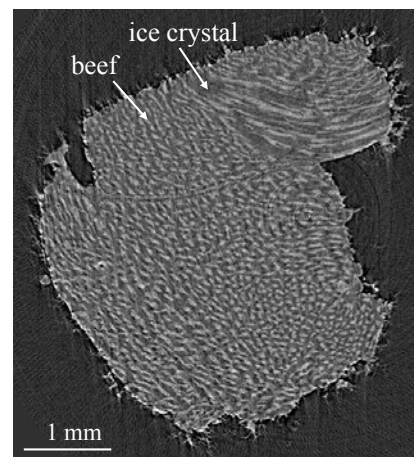


Fig. 5. X-ray tomogram (X-Y cross section) of frozen beef.

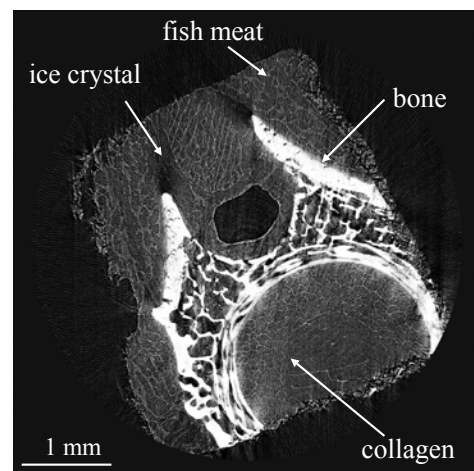


Fig. 6. X-ray tomogram (X-Y cross section) of frozen fish containing bone.

いて撮像した冷凍鯖の XY 断面像を示す。最も明るいコントラストが魚骨、暗いコントラストが氷結晶、氷結晶中のわずかに明るいコントラストが魚肉部をそれぞれ示している。軟質組織のみではなく、骨等の硬質組織を含む試料においても氷結晶を可視化できることが分かった。また、魚骨関節部分に存在しているコラーゲン質の形態も判別可能であることが明らかとなった。

まとめと今後の課題

本研究では、反射 X 線トポグラフ法を用いて、SiC 厚膜エピ層の深部に存在する基底面転位を評価できることを明らかとした。

また、これまで構築した冷却ステージ機構を用いた X 線 CT により、軟質組織のみではなく骨等の硬質組織を含む試料でも氷結晶を可視化できることを明らかとした。

今回得られた評価技術を用いて、半導体プロセス中における結晶欠陥発生メカニズムの解明や冷凍時における食品劣化評価に活用していく予定である。

参考文献

- [1] 中村勇, 今澤貴史, 本谷宗 : SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 3, 7, 130 (2017).
- [2] 松本 真理子, 添田 舞子, 本谷 宗 : 冷凍 5 月号, **94**(1099), 9 (2019).
- [3] 須藤和幸, 本谷宗, 上原康 : SUNBEAM Annual Report with Research Results, Part 2, 6, 132 (2016).
- [4] M. Skowronski, and S. Ha: J. Appl. Phys. **99**, 011101 (2006).
- [5] J. D. Caldwell, Robert E. Stahlbush, Mario G. Ancona, Orest J. Glembocki, and Karl D. Hobart : J. Appl. Phys. **108**, 044503 (2010).
- [6] S. Yamamoto, Y. Nakao, N. Tomita, S. Nakata, and S. Yamakawa: Materials Science Forum, **778-780**, 951 (2014).
- [7] 小林りか, 兼坂尚宏, 渡辺学, 鈴木徹 : 日本冷凍空調学会論文集, **31**(3), 297-303 (2014).

2017A5110, 2017A1612, 2017B1815
2017B5410, 2018A5410

BL16XU, BL16B2, BL46XU

水素/空気二次電池用 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒の放射光分析 Synchrotron X-ray study of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ Catalysts for Metal Hydride Air Batteries

土井 修一¹, 滋野 真弓¹, 勿野木 昇平², 梶原 剛史², 遠藤 賢大², 安岡 茂和²
Shuuichi Doi¹, Mayumi Shigeno¹, Shohei Unoki²,
Takeshi Kajiwara², Takahiro Endo², Shigekazu Yasuoka²

¹株式会社富士通研究所, ²FDK 株式会社
¹Fujitsu Laboratories Ltd., ²FDK Corporation

正極活物質に大気中の酸素を用いる次世代二次電池「水素/空気二次電池」の開発に向け、酸素還元・発生の二元活性を持つ $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ パイロクロア型酸化物触媒の充放電サイクル試験前後の結晶・化学状態を調査した。放射光 X 線回折及び X 線吸収微細構造分析の結果、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒は充放電サイクルに対して高い耐久性を有することが分かった。また、充放電において酸素を還元・酸化（発生）させる役割を担う空気極について、放射光を利用した高分解能 X 線 CT を用いて内部構造の非破壊観察を試みた。その結果、空気極内部に $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒粒子の凝集物や大きな空隙が存在しており、空気極の課題を抽出することができた。

キーワード：水素/空気二次電池，酸化還元触媒，空気極，XRD，XAFS，放射光 X 線 CT

背景と研究目的

水素/空気二次電池は、正極活物質に空気（酸素）、負極活物質に水素吸蔵合金、電解液にアルカリ水溶液を用いた新しい二次電池であり、ニッケル水素電池の水酸化ニッケル正極を空気極に置き換えた電池となる (Fig. 1)。ニッケル水素電池の場合、エネルギー密度がリチウムイオン二次電池に劣るという課題があるが、水素/空気二次電池の場合、正極に容量制限がなくなるため高エネルギー密度化が期待できる。水素/空気二次電池の電池反応は、放電反応を→、充電反応を←として以下の反応式、



で表され、放電時に大気中の酸素を取り込んで水を生成し、充電時に水を分解して酸素を発生させる。このように充放電時に金属の溶

解析出反応を伴わないため、Li や Zn のような金属デンドライト成長による内部短絡がなく、水素/空気二次電池は他の空気二次電池に比べて安定した電池特性が期待できる。

水素/空気二次電池の正極（空気極）には、放電時に酸素を取り込み還元し、充電時にアルカリ電解液中の水酸化物イオンを酸化し酸素を発生させる機能を向上させるため、触媒を付与したガス拡散電極が使用されている。

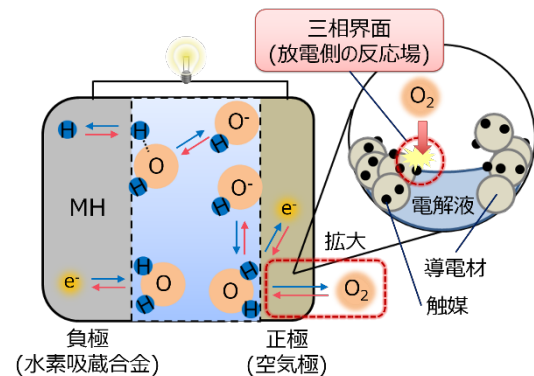


Fig. 1. Schematic image of the Metal Hydride (MH)-Air secondary battery.

我々が開発中の水素/空気二次電池では、酸素の還元・発生反応の二元活性を持つとともにアルカリ水溶液中で安定な新規触媒であるパイクロア型酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (BRO) 微粒子[1]、導電剤のNi粉末、及び結着剤のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を混練してシート状に整形した空気極を用いている。

今回、実用化に向けて課題となっている放電時の過電圧やサイクル寿命の改善に向けて、BRO 触媒微粒子の活性低下や触媒粒子を含む空気極の構造変化が電池の劣化原因と推定し、BRO 触媒粒子や空気極の内部構造を分析する放射光分析技術の検討・開発を行った。

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒微粒子の分析

水素/空気二次電池の充放電に伴う BRO 微粒子の触媒活性の低下について調査するため、X線回折 (XRD) 測定による BRO 微粒子の結晶状態及び不純物・析出物の分析、及びX線吸収微細構造 (XAFS) 測定による BRO 微粒子の化学結合状態の分析を実施した。本研究では、充放電サイクル試験評価前の電池 (未評価) と充放電を200サイクル繰返した電池 (200サイクル後) の空気極から採取した BRO 微粒子を分析用試料とした。

Fig. 2に、ビームラインBL16XUにおいて、 $E=20$ keVの条件で多次元検出器PILATUS 100Kを用いて測定した BRO 試料の XRD プロ

ファイルを示す。どちらの試料においても、BRO (立方晶、空間群 $Fd-3m$) と導電剤であるNi以外の回折ピークは確認されなかった。また、Fig. 2b)で示す通り、BROのピークプロファイルは、未評価と200サイクル後ではほぼ重なる。実際、得られた回折線から評価した BRO の格子定数は 10.273 \AA 、Scherrerの式で見積もった結晶子サイズも $260 \sim 270 \text{ \AA}$ で変わらず、サイクル前後で BRO の結晶状態は変化していないことが分かった。

Fig. 3に、Bi L_3 吸収端及び Ru K 吸収端で取得した BRO 微粒子の XAFS スペクトルの結果を示す。XAFS測定は、ビームラインBL16B2において、BRO粉末をペレット状にして透過法で実施した。分光結晶面として Bi L_3 吸収端は Si(111)面、Ru K 吸収端は Si(311)面を選択した。Fig. 3は、得られた XAFS スペクトルのうち、価数など触媒活性に密接に関わると考えられる化学状態を反映する X線吸収端近傍構造 (XANES) 領域を示しているが、XRD プロファイルと同様に、未評価と200サイクル後で両吸収端のスペクトルはほぼ一致している。このことから、BROを構成するBi原子とRu原子の化学状態の変化は小さいと考えられる。従って、XRD測定の結果と併せて考えると、BRO微粒子は200サイクル後でも結晶構造や化学状態が安定しており、充放電サイクルに対して高い耐久性を有することが分かった。

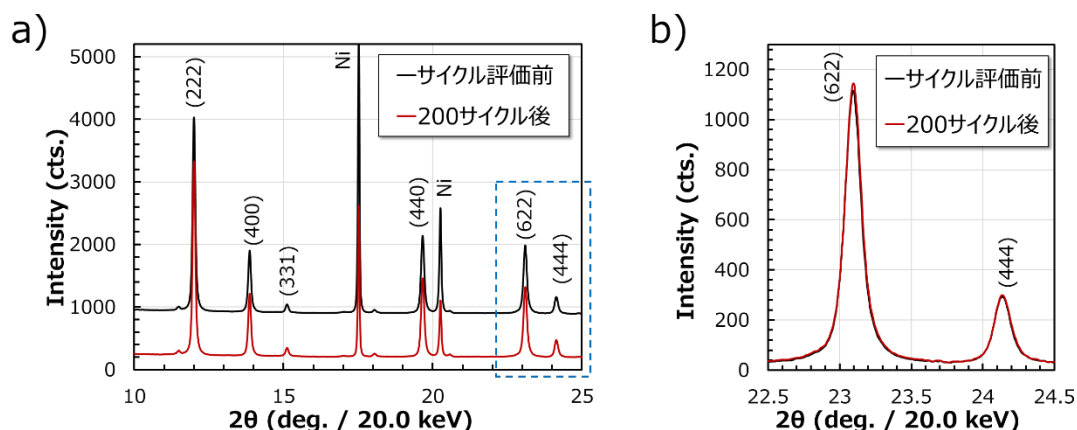


Fig. 2. XRD profiles of BRO samples obtained from air electrodes before cycling and after 200 times of charge-discharge cycles. a) Whole XRD profiles of BRO samples. Indexes correspond to BRO with the pyrochlore-type crystal structure (cubic, $Fd-3m$). b) Enlarged view of dotted square region in Fig. 2a).

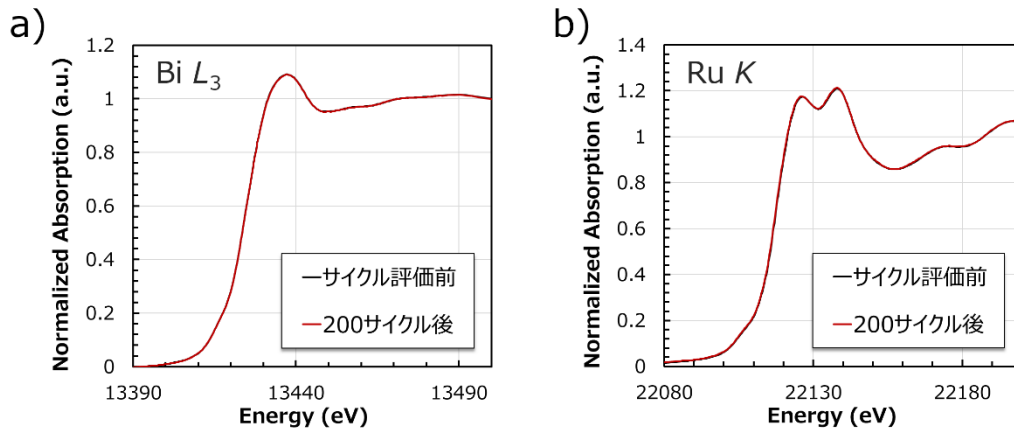


Fig. 3. XANES spectra of BRO samples obtained from air electrodes before cycling and after 200 times of charge-discharge cycles. a) Bi L_3 -edge XANES spectra. b) Ru K -edge XANES spectra.

空気極の内部構造の分析

Fig. 1で示したように、水素/空気二次電池の安定した放電反応には、空気極の内部に気相（空気）、液相（アルカリ水溶液）、固相（触媒）の三相界面が形成されることが鍵となる。従って、空気極の内部構造が水素/空気二次電池の過電圧やサイクル特性に与える影響は大きいと考え、本研究では高分解能で物質・材料の内部構造を非破壊観察することが可能な放射光X線CT測定技術を空気極の観察に適用した。

ビームライン BL46XUにおいて、放射光X線CT測定を実施した。水素/空気二次電池の空気極には、X線吸収の大きいBi、Ru及びNi等の元素が含まれるため、空気極シートを200~300 μm の短冊状に加工するとともに、X線エネルギーを30 keVに設定した。加工した空気極試料を内径300 μm のガラスキャピラリーに充填して支持（固定）し、 0° から 180° まで 0.2° ずつ回転させながら透過X線画像をCCDカメラ（画素サイズ0.37 μm ）で取得した。

Fig. 4に、取得した透過X線画像データから、Filtered Back Projection法により再構成した空気極試料の断層画像の例を示す。Fig. 4において、明るい領域がX線吸収係数の大きい領域、暗い領域がX線吸収係数の小さい領域を表している。また、X線吸収係数の小さいリング状の領域はガラスキャピラリーである。Fig. 4から、空気極内部に10~数10 μm のX線吸収係数の大きい円・楕円状の領域やその近傍にX

線吸収係数の小さい領域が確認された。前者はBRO触媒微粒子の凝集物、後者は空気極内部に存在する比較的大きな空隙と考えられる。また、空気極の他の領域は、吸収係数が大きい箇所と小さい箇所が細かく入り混じっており、BRO触媒微粒子、Ni粉末、PTFE及び空隙が複雑に存在していることを示唆している。これらの結果から、放射光X線CTを利用することにより、水素/空気二次電池の空気極の内部構造を非破壊的に可視化することができることが分かった。

Fig. 4で確認されたようなBRO触媒微粒子の凝集物の存在は、空気極中にBRO触媒微粒子が均一に分散されておらず、BRO触媒が水素/空気二次電池の充放電反応に有効に活用されないことを意味している。従って、BRO

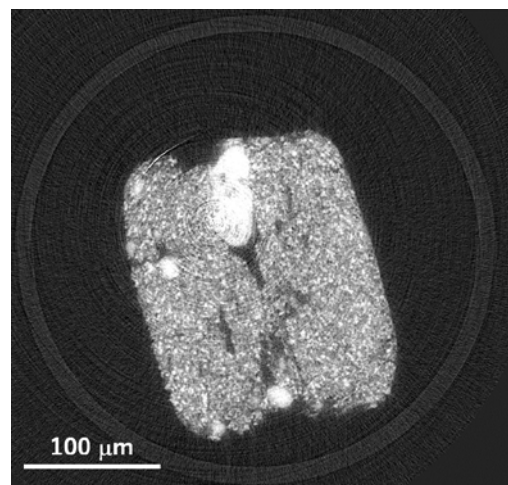


Fig. 4. Synchrotron radiation X-ray CT image of the air electrode sample.

触媒微粒子が凝集しないように、空気極の製造工程の改良を行った。製造工程を改良した後の空気極について、Fig. 4と同じ測定条件で放射光X線CT測定を行った。Fig. 5に示した空気極試料の断層画像から、製造工程改良後の空気極の内部には、BRO触媒微粒子の凝集物はほとんど確認されず、電池特性も向上することが分かった。以上の結果から、放射光X線CTによる空気極の内部構造の非破壊観察によって、開発中の空気極の課題を抽出するとともに特性改善につなげることができた。

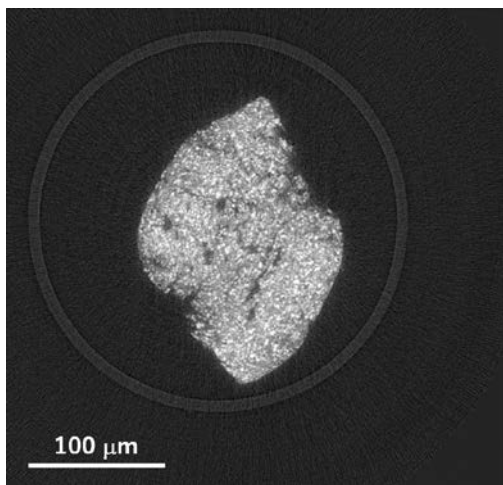


Fig. 5. CT image of an air electrode after improving manufacturing process.

今後の課題

本研究により、開発中の水素/空気二次電池に使用する BRO 触媒微粒子について、充放電サイクルに対して高い耐久性を有することを確認できた。今後は、BRO 触媒微粒子の製造条件と結晶・化学状態、及び電池特性との関係を詳細に調査し、BRO 触媒微粒子の製造条件の適正化を行う。

BRO 触媒を付与した空気極に関しては、今回有効性を示した放射光 X 線 CT 技術を発展させ、電解液中の空気極の観察を試みる計画である。空気極の組成と電解液の浸透の様子の違いから、安定した放電反応に必要な空気極に関する知見を得たいと考える。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)・戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano: *Electrochemistry*, **78**, 493 (2010).

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 Crystal Truncation Rod Analysis of the Silicon Interface Structure Induced by Low-energy Argon Ion Beam Bombardment

土井 修一, 片岡 祐治
Shuuichi Doi, Yuji Kataoka

株式会社富士通研究所
Fujitsu Laboratories Ltd.

イオンビーム照射で誘起される表面のリップルの形成に与える非晶質/結晶界面構造の影響を Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して調査した。Ar⁺ビームを Si(001)単結晶表面に照射した試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布を解析した結果、以前 O₂⁺ビームを照射した試料で得た結果と同様に、リップルが形成される斜入射条件で照射した場合、Si 界面に厚い歪み Si 層が多く存在することが分かった。この特異な界面構造はイオン種に因らず、リップル形成に参与している可能性がある。

キーワード：イオンビーム照射，リップル構造，非晶質/結晶界面，界面構造，CTR 散乱

背景と研究目的

数～数 100 keV のエネルギーのイオンビームを固体表面に斜入射条件で照射した場合、Fig. 1 で示すように照射表面において表面ラフニングが発生し、イオンビームの入射面に垂直な方向にナノメートルスケールの“リップル”が自己組織化的に形成されることが知られている[1-3]。このリップルの形成メカニズムに関しては、スパッタリングと原子の表面拡散を扱った Sigmund のモデル[4]をベースに様々な理論が提案されているが、現在でも完全には解明されていない。近年、非晶質 (a-Si)/結晶(c-Si)界面がリップル形成に関連しているというモデルが提案され[5]、最表面のリップル形成は非晶質層内部の非圧縮性の固体の流れによって誘起された a-Si/c-Si 界面の再配置の結果であることが示唆されている。

我々は、以前の研究において、イオンビーム照射に伴う a-Si/c-Si 界面の構造変化に着目し、単結晶 Si(001)表面に 5 keV の O₂⁺イオンビームを照射した試料について、結晶界面の構造に敏感な Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を利用して a-Si/c-Si 界面の構造を調査した[6]。解析の結果、リップル形成条件で照射

した場合、形成条件でない場合に比べて、Si 界面に厚い歪み Si 層が多く存在することが分かった。我々は、この特異な界面構造がリップル形成を促すような界面構造の再配置を発生させる可能性があると考え、今回 Ar⁺イオンビームを照射した試料で同様の分析を行うことにより、この特異な界面構造がイオン種に因らない現象であることを検証する実験を行った。

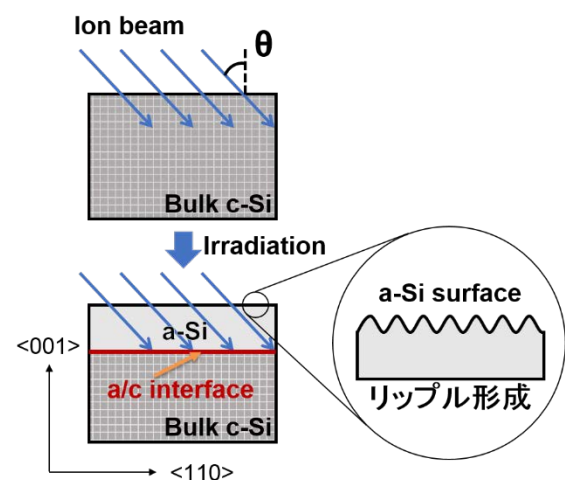


Fig. 1. Schematic view of ion beam-induced surface ripples under the oblique incidence condition.

試料

Fig. 1 で示したジオメトリにおいて、3 インチサイズの Si(001) ウェハ表面に 25 keV の Ar⁺ イオンビームを表面垂直方向に対して $\theta = 0^\circ$ (表面垂直入射条件) 及び $\theta = 60^\circ$ (斜入射条件) の入射角度で照射することで、測定試料を作製した。また、イオンビーム照射に伴う界面構造の変化を評価するため、ドーズ量をそれぞれ 1.0×10^{16} 、 5.0×10^{16} 、及び 1.0×10^{17} ions/cm² に調整した試料を準備した。

実験

Ar⁺ ビーム照射試料の測定は、以前の O₂⁺ ビーム照射試料と同じ測定条件で実施した[6]。200×200 μm² サイズの放射光 X 線を、入射面が Ar⁺ ビームの入射面に一致するように試料上から見て <110> 方向に照射し、Si(111) 回折点から Si(001) 表面垂直方向に伸びる Si(11L) CTR 散乱を測定した。CTR 散乱の測定には BL16XU の多軸 X 線回折計を使用し、X 線波長を 1.16 Å とした。測定時、Si(111) 結晶アナライザを用いて複数の L 値に対して Si(11L) ロッドを横切るようにロッキングスキャンを行い、ピークプロファイルの積分強度を評価することで CTR 散乱の強度を計測した。

結果および考察

Fig. 2 に 5.0×10^{16} ions/cm² の Ar⁺ ビームを照射した Si(11L) CTR 散乱の強度分布を示す。比較のため、以前の実験[6]で取得した 5 keV O₂⁺ ビームを同じジオメトリで照射した試料 (5 keV O₂⁺@0° 及び 5 keV O₂⁺@60°) に加えて、Si(001) 自然酸化膜付き試料 (native oxide)、及び 1 nm 厚熱酸化膜試料 (thermal oxide) の測定データもプロットした。CTR 散乱強度の減衰の速さから、Ar⁺ ビーム照射試料の a-Si/c-Si 界面の凹凸は著しく大きいことが分かった。O₂⁺ ビーム照射試料に比べても減衰が速いことから、この凹凸の大きさは Ar⁺ イオンの大きさやエネルギーによるものと考えられる。

取得した各 Ar⁺ ビーム照射試料の Si(11L) CTR 散乱の強度分布の違いを示すため、表面垂直入射条件と斜入射条件のそれぞれの試料について、 $L=0.7 \sim 1.3$ の領域の強度をプロッ

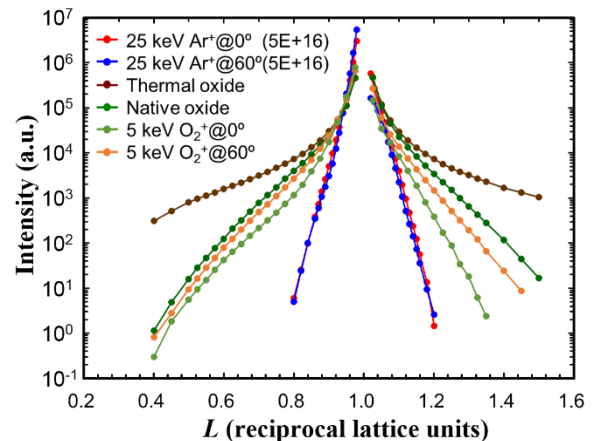


Fig. 2. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering.

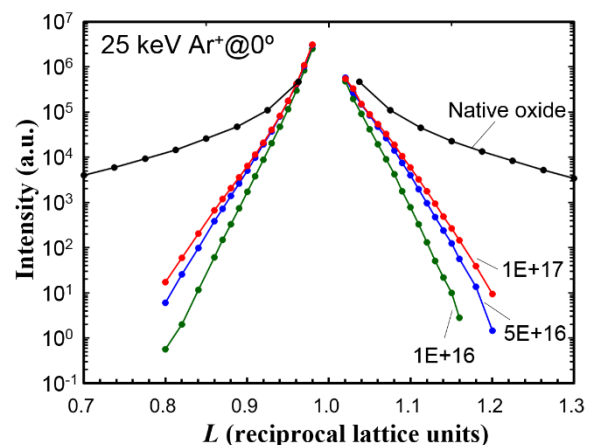


Fig. 3. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering obtained from Ar⁺ beam bombarded samples under the normal incidence condition.

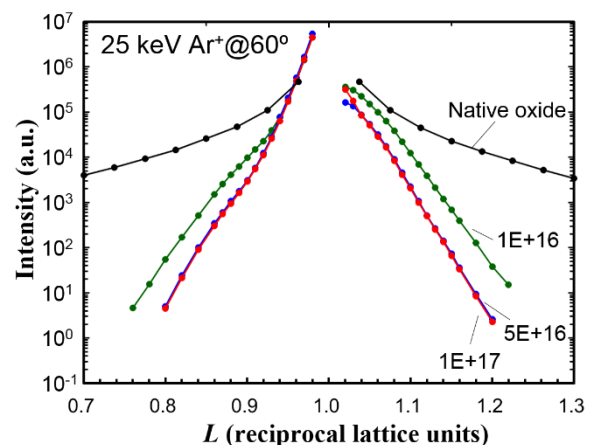


Fig. 4. Intensity distribution of Si(11L) CTR scattering obtained from Ar⁺ beam bombarded samples under the oblique incidence condition.

トした図を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。表面垂直入射条件試料においては、Ar⁺ビームのドーズ量に対応して、Si(11L) CTR 散乱の強度の減衰速度が変化し、ドーズ量が多いほど a-Si/c-Si 界面の凹凸が小さくなることが分かる。一方、斜入射条件試料においては、逆に最もドーズ量が少ない試料で凹凸が小さく、残りの 2 試料は変化が小さい。また、斜入射条件試料は、直入射条件試料と異なった強度分布形状を示し、強度分布上に強度のうねり・振動構造が存在する。このうねり構造は、O₂⁺ビーム照射試料でも観測された、a-Si/c-Si 界面に存在する歪み Si 層に起因するものと考えられる[6]。

a-Si/c-Si 界面の歪み Si 層からの CTR 散乱強度信号を抽出するため、観測された Si(11L) CTR 散乱の強度分布に対して以下の構造因子の式、

$$F_{\text{total}}(1,1,L) \propto f_{\text{c-Si}}(1,1,L) \cdot \left\{ \frac{1}{1 - \exp(2\pi i L)} + \exp[-2\pi i(1+U)L] \right\} \cdot \exp(-2\pi^2 \Delta p_i^2 |1-L|^2) \quad (1)$$

で表される c-Si 界面格子緩和モデルを用いて CTR 散乱強度分布の解析を行った。(1)式において、 $f_{\text{c-Si}}$ はバルクの c-Si 相の結晶構造因子、 U は a-Si/c-Si 界面における最表面の c-Si の格子緩和量をそれぞれ表す。また、 Δp_i は界面凹凸を表し、 $L=1$ から数値が離れると速やかに強度が減衰する効果を表す。非線形最小二乗法による解析で得られた格子緩和量 U 及び界面凹凸 Δp_i を Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。各数値をドーズ量に対してプロットした。各図から、Ar⁺ビームの照射条件によって、最表面 c-Si の格子緩和量及び界面凹凸はドーズ量に対して異なる振る舞いを示すことが分かった。表面垂直入射条件の場合、ドーズ量とともに界面の c-Si が速やかに非晶質化することで、a-Si/c-Si 界面が徐々にはっきりして界面凹凸が小さくなると考えられる。また、非晶質化が進むとともに非晶質層の体積が変化することで結果的に界面の応力が緩和し、格子緩和量が小さくなるものと推測される。一方、斜入射条件の場合、ドーズ量とともに界面の

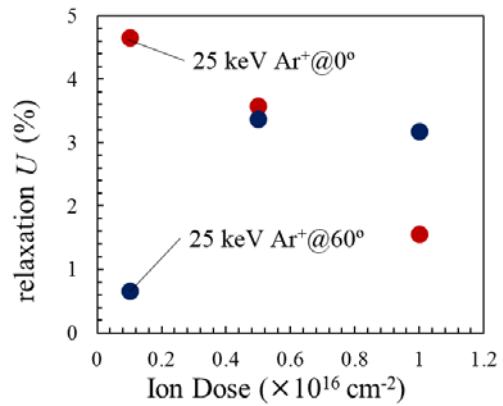


Fig. 5. Analysis results of the lattice relaxation of the topmost c-Si crystal derived from the lattice-relaxation model on the intensity of Si(11L) CTR scattering.

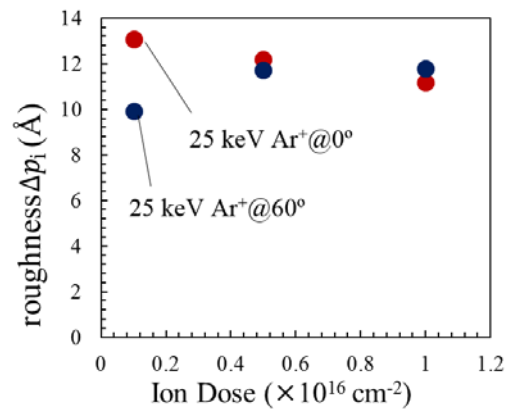


Fig. 6. Analysis results of the interface roughness derived from the lattice-relaxation model on the intensity of Si(11L) CTR scattering.

c-Si の非晶質化も進行するも同時に a-Si/c-Si 界面に上述の歪み Si 層が形成されるため、 5.0×10^{16} 及び 1.0×10^{17} ions/cm² のドーズ量では格子緩和量及び界面凹凸の変化が小さくなると考えられる。

Fig. 7 に c-Si 界面格子緩和モデルを用いて得られた Si(11L) CTR 散乱強度の計算値と実験値との比を示す。これは、実験で得られた Si(11L) CTR 散乱に含まれる、a-Si/c-Si 界面の歪み Si 層に由来するうねり成分を表している。また、以前の実験[6]で得られた O₂⁺ビーム照射試料について、同様の解析を行った結果も示した。Fig. 7 の結果から、O₂⁺ビーム及

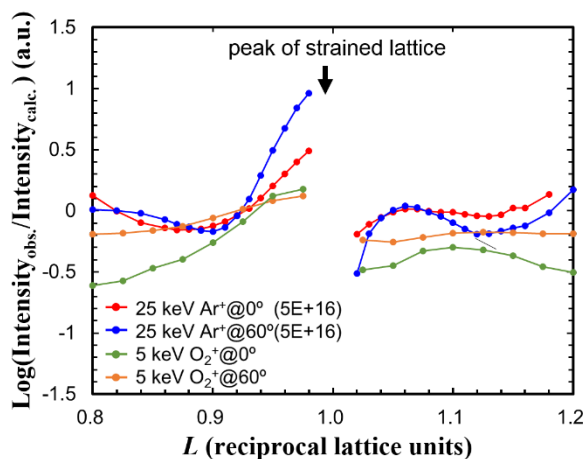


Fig. 7. Intensity ratio of observation to calculation on Si(11L) CTR scattering. The arrow in the figure corresponds to the peak of strained Si at the a-Si/c-Si interface.

び Ar^+ ビームのどちらの場合でも、イオンビームを照射して形成された a-Si/c-Si 界面には、c-Si 格子よりも c 軸長の大きい歪み Si 層が存在することが分かった。また、表面垂直入射条件よりも斜入射条件の方が、歪み Si 層の強度が強く振動周期も短い傾向があることから、界面での歪み Si 層の被覆率と膜厚が大きいと解釈できる。従って、イオンビームを斜入射条件で照射した場合、a-Si/c-Si 界面において厚い歪み Si 層が多く形成されることは、イオン種に因らない現象であると考えられる。一方、 O_2^+ ビーム照射試料よりも Ar^+ ビーム照射試料の方が歪み Si 層は同様に厚い。ただし、歪み Si 層の強度自体には歪み Si 内に取り込まれたイオン種に依存する可能性もあるため、歪み Si 層の量に関しては単純には比較できない。

まとめと今後の課題

本研究では、斜入射条件でイオンビームを照射した際に出現するリップルの形成メカニズム解明のため、イオンビーム照射に伴う a-Si/c-Si 界面構造の変化に着目し、Si(11L) CTR 散乱による界面構造の調査を行った。今回、 Ar^+ ビームを照射した試料において、以前調査した O_2^+ ビーム照射試料と同様に、a-Si/c-Si 界面において厚い歪み Si 層が多く存在することを示す観測結果を得た。従って、斜入射条件で生じるこの特異な界面構造は、イオン種に依存しない現象と考えられるとともに、表面のリップル形成に関与していると推測される。今後、今回得られた Si(11L) CTR 散乱に関し、より詳細な界面構造モデルに基づく定量的な解析を実施する。

参考文献

- [1] A. -L. Barabasi and H. E. Stanley: *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, 1995).
- [2] P. M. Bradley and J. M. E. Harper: *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2390 (1988).
- [3] T. Yamazaki, Y. Kotaka, T. Itani, K. Yamazaki, and Y. Kataoka: *Phys. Rev. B* **86**, 085438 (2012).
- [4] P. Sigmund: *J. Mater. Sci.* **8**, 1545 (1973).
- [5] T. Kumar, A. Kumar, D. C. Agarwal, N. P. Lalla, and D. Kanjilal: *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 336 (2013).
- [6] 土井修一, 片岡祐治 : *サンビーム年報* **8**, 99 (2018).

2018A5400, 2018B5400
2019A5400

BL16B2

**SiC MOSFET 積層欠陥のリアルタイム観察に向けた
オペランド・トポグラフィー法の高度安定化の試み
Stability improvement of operando X-ray topography
for real-time observation of stacking faults in SiC MOSFET**

米山 明男, 小西 くみこ, 藤田 隆誠, 小林 慶亮, 島 明生
Akio Yoneyama, Kumiko Konishi, Ryusei Fujita, Keisuke Kobayashi, Akio Shima

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

概要

オペランド・トポグラフィー法は、X線カメラを用いて連続的に取得したトポグラフィー像から結晶欠陥や転位の経時変化を可視化する方法であり、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥などをリアルタイムで観察することができる。本研究ではデバイス動作に伴う温度上昇の影響を低減して高度に安定した計測を実現するために、デバイスを効率よくかつ安定して冷却する水冷機構を設けると同時に、熱ドリフトによって生じる入射角のずれをアクティブに補正するフィードバック機構を新たに導入した。BL16B2 にて 10 keV の単色放射光を用いて試用観察した結果、デバイス動作中でも熱ドリフトに起因したトポグラフィー像の強度変動を大幅に抑制可能で、微小な積層欠陥のリアルタイム観察や、通電条件を途中で変更するトポグラフィーにおいて安定した計測を実現することができた。

キーワード：トポグラフィー, SiC, デバイス, オペランド, リアルタイム観察, フィードバック

背景と研究目的

炭化ケイ素（以下 SiC）はその優れた電気特性から、パワーデバイスの次世代材料として注目されている。しかし、らせん転位や基底面転位など多くの結晶欠陥が内部に残存し、デバイスの性能に大きな影響を及ぼしている。特に基底面転位から発生する積層欠陥はデバイスの動作に伴って徐々に拡張し、最終的には性能低下を引き起こすため、信頼性確保の観点からその抑制は極めて重要である。

トポグラフィー法は結晶による X 線の回折現象を利用して、結晶に含まれる転位や欠陥などを高い感度で検出する方法であり、SiC やシリコンだけでなくダイヤモンドや窒化ガリウムなどの結晶性材料の評価に広く利用されている。一般的な転位のサイズは数 μm 程度と微小である一方で、検査対象となるウェハーやデバイスの大きさは数 mm 角から数イン

チになるため、高い空間分解能かつ大視野の撮像が不可欠であり、通常は X 線フィルムや原子核乾板が利用されている。このため、静的な観察に限定されていた。

一般的ならせん転位等と比べて積層欠陥のサイズ(横幅)はサブ mm と非常に大きく、高精細な X 線画像検出器により十分に解像(観察)することができる。そこで、SiC デバイスの動作に伴い拡張する積層欠陥のリアルタイム観察を可能とするオペランド・トポグラフィー法を開発し[1,2]、各種の経時的な観察を行ってきた。本研究ではより安定した計測を実現するために、水冷及びフィードバック機構を新たに導入した。以下、両機構とオペランド・トポグラフィー計測系の概要、安定性の評価結果、及び経時的なトポグラフィー像の撮像結果について報告する。

オペランド・トポグラフィー観察系

Fig. 1に本研究で開発した水冷機構とフィードバック機構を追加したオペランド・トポグラフィー撮像システム (BL16B2) の模式図を示す。本装置は、主に試料位置決め機構、X線画像検出器、試料冷却機構、デバイス動作電源から構成されており、二結晶分光器 [Si(111)]により単色化したX線をQスリットにより試料サイズ程度に成形し、試料に入射している。そして、試料で回折されたX線を2 θ アームに取り付けられたX線画像検出器で検出している。X線画像検出器(Andor製Zyla HF)は、蛍光体 (厚さ100 μm のCsI)、オプティカル・ファイバー、及び可視光用sCMOSから構成されており、入射したX線を蛍光体により可視光に変換し、ファイバーによりsCMOSに伝送して検出している。オプティカル・ファイバーのテーパー比は1:1、sCMOSの画素サイズは6.5 μm 、画素数は2560 \times 2160、観察視野は16.6 mm \times 13.5 mmである。

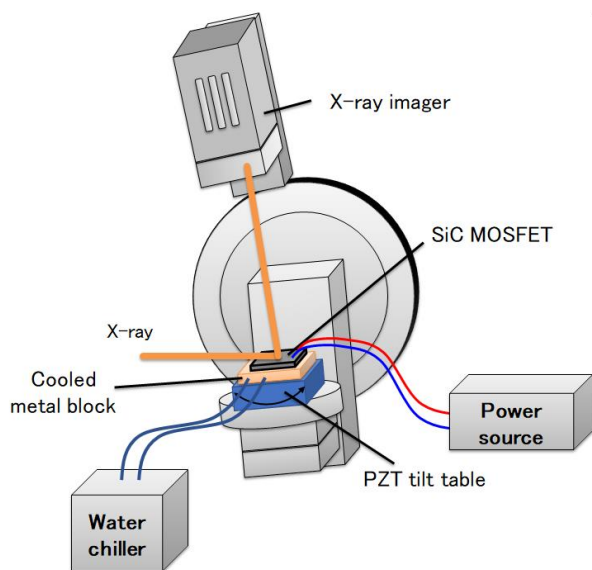


Fig. 1. Schematic view of operand topography system using X-ray imager. Water chiller and feedback system with PZT tilt table were added.

水冷機構は高精度なチラーと金属製ホルダー (銅ブロック) から構成されており、チラーの冷却水により低温に保持されたホルダーにSiCデバイスを密着させることで効率よくデバイスを冷却することができる。

フィードバック機構は、圧電素子 (ピエゾ)

を用いたチルトステージ、ステージコントローラ、デジタルアナログインターフェイス (DAQ) に、上記X線画像検出器と制御PCを加えた構成になっている。デバイス動作に伴う温度上昇によりX線の入射角がドリフトすると、一般にはFig. 2のようにトポグラフィー像における強度分布が変化する。本フィードバック機構ではこの現象を利用し、取得したトポグラフィー像の強度分布から強度が均一 (本例では左右対称) となるような角度 (ピエゾの補償電圧) を制御用PCで計算し、DAQ及びステージコントローラを介してステージの角度、すなわち入射角の補正を行っている。補償電圧の計算方法やパラメータの設定には、結晶分離型X線干渉計のprad制御で培ってきた技術を応用している[3]。

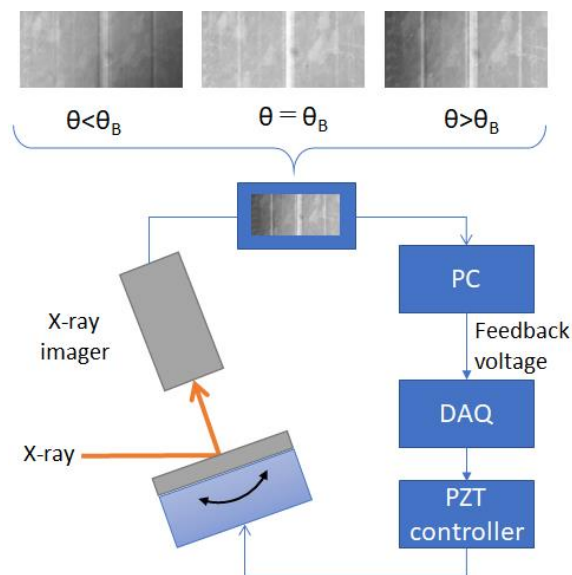


Fig.2. Dialog of feedback system for stabilizing incident angle of X-ray.

チルトステージには、角度ストロークが熱による角度ドリフトより十分大きい、 ± 0.15 度のステージを採用した。本ステージの位置決め精度 (角度分解能) は1/100角度秒以下であり、ブラッグ角を満たすようにX線の入射角を十分精度良く制御することができる。トポ像の露光時間は通常1~3秒に設定しているので、フィードバックの動作周波数は1 Hz以下となる。熱ドリフトは数分から数時間にわたる非常にゆっくりとした変動のため、本動作周波数でも十分に抑制することができる。

測定条件及び試用観察結果

観察は、従来と同様にサンビーム BL16B2にて、エネルギー10 keVの単色放射光を用いて、積層欠陥が帯になってはっきりと現れているSiC(0-2210)面を対象として行った。本条件における入射角は17.4度、反射角は83.6度（いずれも計算値）である。

はじめにフィードバック機構の評価として、同機構の未動作時と動作時で、通電状態のSiCデバイスのトポグラフィ像を計測した。Fig. 3に得られたトポグラフィ像の一例、像から算出したトポ・チャート[2]（像に赤色で示したラインの時間的な強度変化）、及びチャートの中央付近における強度プロファイルを示す。計測時間は20分、各像の露光時間は1秒である。

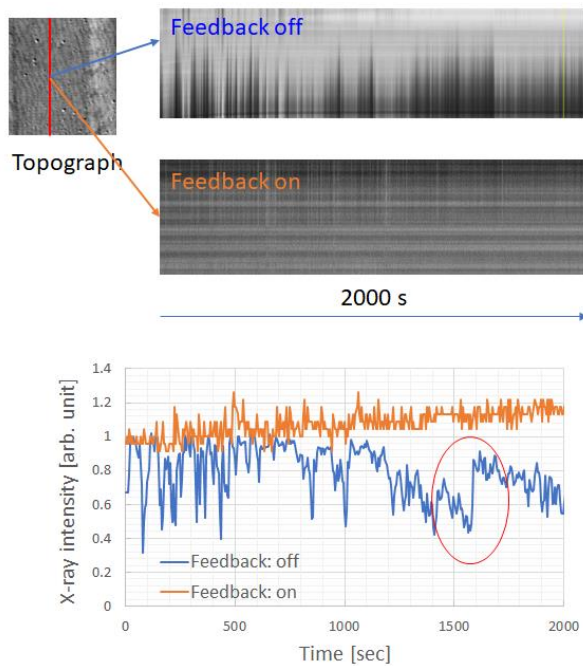


Fig. 3. Topographic image of SiC (upper-left), topographic chart (Topo-chart, upper-right), and time chart of X-ray intensities at center of topo chart (lower). X-ray intensity was stabilized by feedback system.

この結果から、フィードバック機構の未動作時は熱ドリフトにより強度が大きく変動しながら、次第に減少することがわかる。なお、赤丸で示した急激な強度の増加（復元）は、手動による入射角の補正であり、本補正がな

ければ最短 10 分程度で回折条件から外れて強度が 0 になると予想される。一方、動作時は強度を常に一定に保持しており、安定した計測を実現できることがわかる。

冷却及びフィードバック機構により安定した撮像が可能になったので、通電状態のSiCデバイスをリアルタイムで観察し、各積層欠陥の詳細な動的な変化（拡張）の可視化を試みた。Fig. 4に計測に成功した積層欠陥の拡張過程を示す経時的なトポグラフィ像を示す。像の時間間隔は20秒である。この一連の画像から、はじめは平行四辺形の上辺A（オレンジ色）が徐々に成長し、B点が表面に到達すると辺Aと同時に辺C（赤色）も左側に成長し、最後はA辺が表面まで成長して積層欠陥に特有な三角形が完成することがわかる。像の間隔が20秒であることから、欠陥の形成に要した時間は600秒となる。

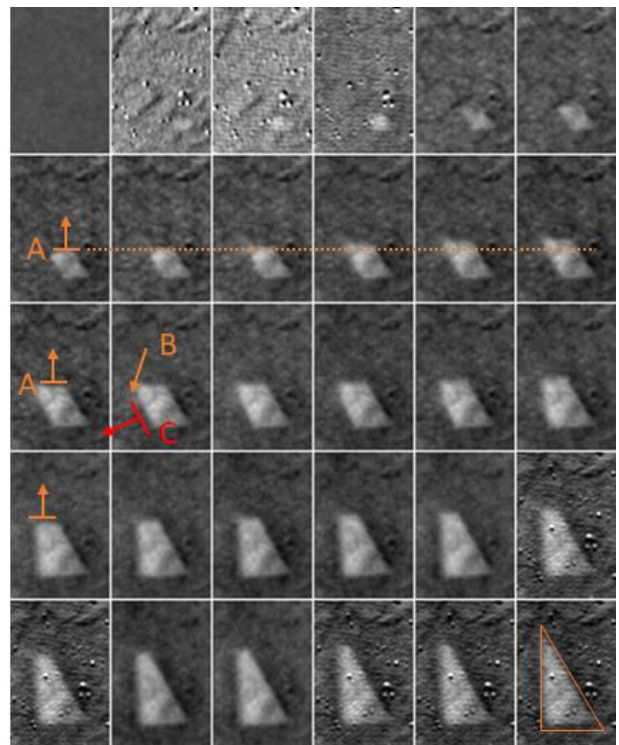


Fig. 4. Time-resolved topographic image of stacking fault in operating SiC MOSFET. Time interval was 20 s.

次にデバイスの通電条件を途中で変更した計測を行い、各通電条件において発生した積層欠陥の可視化を試みた。Fig. 5に2段階に通電条件を変更した計測で得られたトポグ

ラフィー像を示す。各像は通電条件に設定直後と変更直前で取得したトポグラフィー像の差分（割り算）から求めた。なお、欠陥の視認性を向上するために、バンドパスフィルターを施してある。この結果から、安定した撮像の恩恵により、各通電条件において生じた積層欠陥を鮮明に可視化できており、条件 1 では多くの欠陥が発生して面状まで成長しているのに対して、条件 2 では発生がなく、条件 3 でも発生は 1 カ所に留まっていることがわかる。

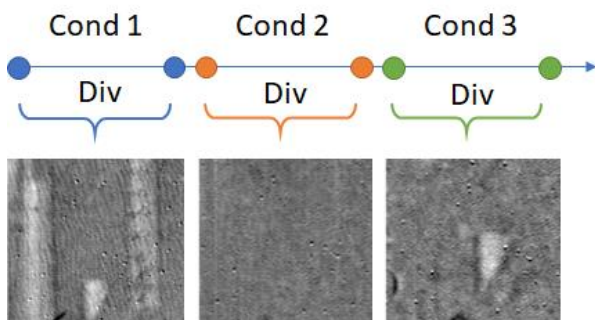


Fig. 5. Topographic images of stacking fault generated by different operating conditions.

まとめと今後の課題

チラーを用いた冷却機構とフィードバック機構によりオペランド・トポグラフィーの安定性を大幅に向上することができた。この結果、SiC MOSFET デバイスの動作に伴って拡張する積層欠陥をリアルタイムで詳細に観察することが可能になった。

今後は各種のパワーデバイスを対象として、電圧や電流と、拡張速度との関係評価を進めると同時に、積層欠陥の起点となる基底面転位との関連について、通常の高空間分解能なトポグラフィーによる転位観察や、X線顕微鏡を用いた元素マッピング[4]などと併用して進める予定である。

[1] K. Konishi, R. Fujita, A. Yoneyama, and A. Shima: 12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2018), TU.P.ED5.

[2] 米山 明男, 小西 くみこ, 藤田 隆誠, 島 明生、サンビーム年報・成果集、**8**, 90 (2018)

[3] A. Yoneyama, et al.: Journal of Physics: Conference Series, **425**, 192007 (2013).

[4] 米山明男、横山夏樹、山田廉一、第 17 回サンビーム研究発表、S-06.

2018A5100, 2018B5100
2019A5100

BL16XU

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

In vitro Visualization of Elemental and Ion Distribution in Single Cells by X-ray Fluorescence Microscopy

高松 大郊, 米山 明男, 久田 明子

Daiko Takamatsu, Akio Yoneyama, Akiko Hisada

(株) 日立製作所 研究開発グループ

Research & Development Group, Hitachi, Ltd.

鉄などの微量金属元素の細胞内における増減・分布を解析することは、生体代謝の理解や生命機能の解明に重要である。本研究では、鉄代謝に起因する細胞内の鉄濃度分布の高精細な可視化を目的に、BL16XUに構築したマイクロビーム形成システムによる走査型X線顕微鏡計測を検討した。蛍光X線計測が可能な薄膜ディッシュの表面処理法を検討し、ラット肝細胞を低密度かつ単層細胞膜となるような培養条件を見出した。水を満たしたディッシュ内およびイオン液体に埋覆した肝細胞からの蛍光X線を計測し、細胞内元素・イオン濃度分布の液中 *in vitro* 計測を実現した。その結果、細胞内鉄代謝による鉄濃度分布が細胞内で偏在化している様子を可視化することができた。

キーワード：走査型X線顕微鏡，細胞，元素分布，鉄代謝，液中 *in vitro* 測定，イオン液体

背景と研究目的

生体にとって、鉄、亜鉛、銅、マンガンなどの微量元素は、欠乏しても過剰でも疾患の原因につながるため、これらの微量金属元素の細胞内における増減・分布を解析することは、生体代謝の理解や生命機能の解明に重要である。例えば、鉄は、生体において赤血球のヘモグロビン合成、各種細胞内の酸化還元反応、細胞の増殖・細胞死などに関与する重要な金属である。細胞内で、鉄イオンは2価イオン (Fe^{2+}) と3価イオン (Fe^{3+}) を行き来するが、その過程で活性酸素を産生する。細胞内に2価の自由鉄が過剰に存在すると極めて毒性が強く細胞障害の原因になることが知られている(フェロトキシシス) [1]。最近では、細胞内の2価鉄過剰と発がんの関連性も指摘されている [2]。このように、細胞内鉄イオン濃度は細胞鉄代謝の恒常性を規定しているため、細胞のどの部位にどのように鉄イオンが局在化するのかといった細胞内の元素・イオン濃度の可視化が重要である。

細胞内の元素分布の可視化技術として、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)、走査電子顕微鏡付属エネルギー分散型X線分析 (SEM-EDX: Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Microanalyzer)、走査型X線顕微鏡 (SXF: Scanning X-ray Fluorescence Microscopy) が知られている。なかでも、放射光硬X線を用いたSXFはサブミクロンという高い空間分解能で微量元素を検出できることから、細胞1個内の元素分布の高感度・高分解能計測が報告されている [3-5]。さらに、エネルギーが可変という放射光の特徴を活用したX線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) を併用すれば、将来的には細胞内の元素・イオンの価数分布の可視化も期待できる。細胞を観察する際に留意すべきことは、いかに自然な状態の細胞形態を維持できるかであり、従来のホルマリン固定&樹脂包埋ではなく、瞬間凍結法などが検討されている。我々は、培養

液に満たされた細胞培養中の生細胞その場計測を目指しており、その第一段階として、まずは水を満たした細胞培養ディッシュ内の細胞に対する液中での計測を試みた。

本研究では、細胞内鉄代謝の様子を細胞レベルで計測することを目指して、細胞培養と試料作製、ならびに SXFM による液中 *in vitro* での細胞内元素・イオン濃度分布の高精細な可視化を検討した。なお、生体内での鉄貯蔵に重要な臓器は肝臓であることから、本研究では肝細胞を試料とした。

実験

実験は、SPring-8 BL16XUに構築したマイクロビームSXFMシステムにて行った[6]。Fig. 1に、本研究の実験レイアウト写真と形成したマイクロビームプロファイルを示す。X線エネルギー：11 keVの入射光を、モノクロ（2結晶分光器）で単色化し、全反射前置ミラー、ピンホール（仮想光源）、Kirkpatrick-Baez配置の楕円筒ミラー（KBミラー）にて、焦点位置でのビームサイズを、サブミクロン（縦：0.7 μm、横：0.8 μm）に集光した。

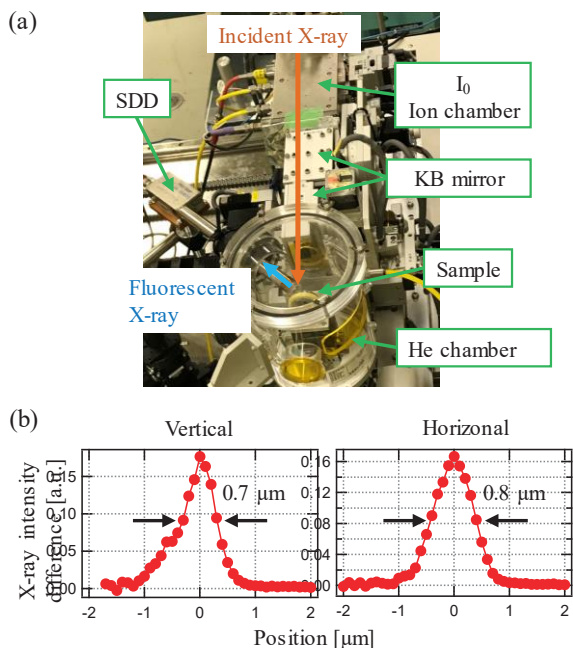


Fig. 1. (a) Schematic view of SXFM system at BL16XU. (b) Obtained microbeam profiles.

試料からの蛍光X線検出には、最大8元素の同時検出が可能な半導体検出器（SDD: Silicon

Drift Detector、Vortex社製Amptek）を用いた。試料とSDD先端をHeフローさせたアクリル製の密閉チャンバー内に設置し、大気による蛍光X線の吸収を低減した。高速駆動可能なピエゾスキャナステージ上に設置した試料を二次元走査することで、各位置での各元素の蛍光X線を計測した。

細胞の播種はクリーンベンチ内にて実施し、培養は37°C、CO₂濃度5%のインキュベーター内で行った。細胞は、ポリスチレン製シャーレの底面に、厚み100 nmのSiN薄膜部分を有する薄膜ディッシュ（JEOL製）に培養した。細胞接着させる前処理として、ディッシュにCellmatrix（Sigma-Aldrich）溶液を滴下・乾燥し、コラーゲンフィルムを形成させた。ラット肝細胞（凍結肝細胞、Biopredic）を解凍後、細胞懸濁液を薄膜ディッシュに播種し、培地（Biopredic）で培養を開始した。4時間後に培地をマトリゲル（BioCoat）に入れ替えて、単層密着した上皮組織形態にした。その後、鉄代謝を活性化するためにトランスフェリンを添加した培地に入れ替えて7日間培養した。細胞をグルタルアルデヒドで固定し、オスニウム（Os）で染色後、ディッシュ内を水で満たして試料セルを作製した。

結果および考察

細胞1個からの蛍光X線計測を実現するために、以下の三点を考慮した。1) 細胞が重なりあって凝集しないように、低密度かつ単層細胞膜となるような培養条件にする、2) 細胞を乾燥させずに細胞形態を維持できるように液体で満たした細胞培養ディッシュの状態でのX線計測する、3) 光学顕微鏡で観察した細胞と同じ細胞を蛍光X線計測できるようにする。

Fig.2に、試料セルの模式図と液中*in vitro*でのSXFM測定方法を示す。1)に関しては、細胞からの蛍光X線を検出する際にX線の光路方向（試料の厚み方向）に複数の細胞が存在すると、全ての細胞からの蛍光X線の足し合わせを検出することになり、1細胞内の元素分布を取得できない。播種する細胞濃度を検討した結果、Fig. 2(a)の低倍（倍率5倍）の光学顕微鏡像のように、細胞がない領域が存在するくらい低密度で、細胞がいる領域では単

層の細胞膜を形成している培養条件を見出した。2)に関しては、水を満たした試料セルを垂直に立てて設置することで、250 μm 角のSiN薄膜を介して入射X線をセル内の細胞に照射し、細胞からの蛍光X線もSiN越しにSDDで検出するようにした。3)に関しては、上下左右が一意に決まる8窓タイプの薄膜ディッシュを用いて、ナイフエッジと同じ高さにSiN薄膜窓がくるような取付治具を用いることで、光学顕微鏡での観察場所と同じ場所をSAXFM測定できるようにした。

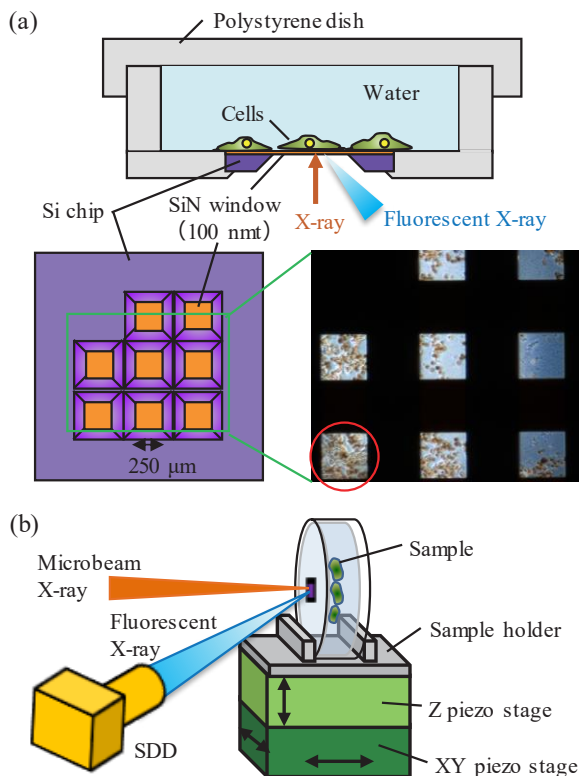


Fig. 2. (a) Cross-sectional schematic of the thin-film dish filled with water, and optical microscope image ($\times 5$) of the SiN windows. (b) Schematic view of in vitro SAXFM measurement.

Fig. 3 に、Fig. 2(a)の赤丸で囲った SiN 窓の光学顕微鏡像 (倍率 20 倍) と、同一領域のリン (P-K α)、硫黄 (S-K α)、カルシウム (Ca-K α)、鉄 (Fe-K α)、オスニウム (Os-L α) の各蛍光 X 線強度の強弱をコントラストにした SAXFM 像 (走査範囲 250 μm \times 250 μm 、分解能 1 μm ピッチ、走査速度 1 秒間に 2 点) を示す。Fig. 3(b)(c)の P と S の SAXFM 像にて、黄色矢印より下側でそれぞれの蛍光像が取得できていな

いのは、S-K α 、P-K α の X 線エネルギーが低く、窓枠部分の厚い Si を透過できないからである。Fig. 3(b)の P の SAXFM 像のコントラストは Fig. 3(a)の光学顕微鏡における細胞位置で強く、これは細胞膜の主構成成分であるリン脂質を可視化したためと考えられる。Fig. 3(b)-(d)の P、S、Ca と、(f)の Os の SAXFM 像のコントラストはどれも一致しており、細胞全体に均一に分布していた。Os は細胞内の脂質を固定することから P と同じ分布になったと考えられる。一方、Fig. 3(e)の Fe だけはコントラストが他の元素と異なっていた。Fig. 3(f)の Os と Fig. 3(e)の Fe の赤矢印の場所に着目すると、Os における細胞と細胞の境界付近に Fe のコントラストが強く出ていることがわかる。このことは、Fe は他の元素のように細胞全体に分布するのではなく、細胞の特定箇所 (細胞の境界付近) に偏在化していることを示唆している。

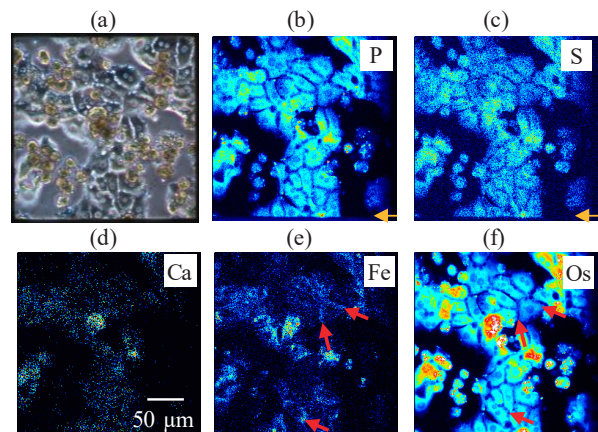


Fig. 3. (a) Optical microscope image ($\times 20$) of cells on SiN window of red circle in Fig. 2(a), and (b)-(f) corresponding SAXFM images of each element.

この結果から、液体を満たした培養ディッシュ内の細胞に対して、光学顕微鏡と同じ場所での SAXFM 計測を実現し、細胞内の各元素・イオンの濃度分布を取得することに成功した。しかし、細胞位置を分かりやすくするために細胞を Os 染色したため、細胞由来の元素からの蛍光量に比べて Os からの蛍光量が強く、微量な細胞由来の元素の蛍光検出の S/N が良くなかった。

そこで、無染色での細胞からの SXFM 測定を試みた。ここでは、細胞由来の微量の蛍光 X 線を高感度に検出するために、SiN 窓越しではなく、イオン液体 (IL: Ionic Liquid、日立ハイテク製) で埋覆した細胞からの SXFM 計測を検討した。Fig. 4 に、光学顕微鏡像 (倍率 10 倍) と、同一領域 (赤枠) の P-K α 、S-K α 、Ca-K α 、Fe-K α の SXFM 像 (走査範囲 250 μm \times 250 μm 、分解能 1.25 μm ピッチ、走査速度 1 秒間に 1 点) を示す。P は核と細胞質でのコントラストが小さく、S は核/細胞質コントラストが大きかった。これは、P が脂質に多く含まれ、核にも存在すること、S はタンパク質に多く含まれ、核には存在しないことを反映していると考えられる。Ca は培地やバッファの塩由来と考えられる。一方、Fe は S や P とは異なる分布であった。Fig. 4 の緑丸領域に注目すると、Fe は細胞内の核外の特設箇所凝集して偏在している様子が明瞭に観察された。Fe 分布が観察されたのは、ごく一部の細胞だったことから、細胞内の余分な鉄を細胞外に排出しようとする鉄代謝反応の結果を反映していることが示唆された。

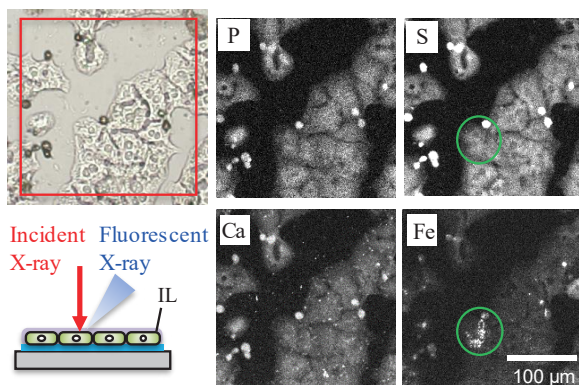


Fig. 4. Optical microscope image ($\times 10$) of the cells covered by IL layer, and corresponding SXFM images at red square region.

まとめと今後の課題

以上の結果から、マイクロビーム SXFM を用いた細胞の液中 *in vitro* 計測を検討し、鉄代謝反応を反映した細胞内鉄イオン濃度分布の高精細可視化に成功した。今後は、XAS による鉄の価数分布の同時測定を予定している。上述したように、生体内で鉄イオンは 2 価と

3 価を行き来しており、細胞内に 2 価の自由鉄が過剰になると活性酸素が産生されて細胞障害 (フェロトーシス) の原因になる。本実験では、Fe 含有量 (Fe イオン濃度) を蛍光 X 線強度分布として測定したが、同時に 2D-XAS を測定できれば、鉄の価数分布が取得できる。これにより、細胞のどこにどの価数の Fe が局在化するのかを解明したい。

参考文献

- [1] M.W. Hentze, et al.: *Cell*, **117**, 285 (2004).
- [2] B. R. Stockwell, et al.: *Cell*, **171**, 273 (2017).
- [3] K. M. Kemner, et al.: *Science*, **22**, 686 (2004).
- [4] L. Finney, et al.: *PNAS*, **7**, 2247 (2007).
- [5] 志村まり他: *放射光* **23** (4), 230 (2010).
- [6] 米山明男他: *サンビーム年報・成果集 vol 2, Part3*, 138 (2012).

2018B5420, 2019A5420

BL16B2

XANES 測定によるマグネシウムイオン固体電池の駆動検証 Demonstration of Magnesium Ion Solid State Battery using XANES Measurement

矢部 裕城, 村田 充弘, 相良 暁彦, 吉川 住和, 黒岡 和巳

Hiroki Yabe, Mitsuhiro Murata, Akihiko Sagara, Sumikazu Yoshikawa, Kazumi Kurooka

パナソニック株式会社

Panasonic Corporation

マグネシウムイオン電池はリチウムイオン電池に比べ、理論容量、安全性、資源供給で優位であり、実用化が期待されている。しかしイオン伝導度が低いため室温での駆動が困難であった。我々はメソポーラスシリカとイオン液体を複合化し、室温で 2.3 mS/cm という高いマグネシウムイオン伝導度を有する新規マグネシウムイオン伝導体の開発に成功した。本伝導体を用いマグネシウムイオン固体電池を試作し室温での充放電動作を実証した。充放電の動作の検証には大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を活用した。充放電前後における正極 V_2O_5 薄膜の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行った結果、放電前後のバナジウムの価数変化を確認し、マグネシウムの正極活物質への挿入による電池動作を確認した。

キーワード : X 線吸収端近傍構造 (XANES), マグネシウムイオン伝導体

背景と研究目的

近年、多価イオン伝導性を有する二次電池の実用化が期待されている。その中でも、マグネシウム二次電池は、従来のリチウムイオン電池に比べて、理論容量、安全性、資源供給の点で優位であり研究開発が進められている[1]。

多価イオン伝導体の課題は、周囲のアニオンとの強い静電相互作用により、カチオンの伝導が束縛され、伝導度が低くなることにある。特に、固体電解質ではこの問題が顕著となり、室温での電池駆動は困難である[2]。

一方、近年メソポーラスシリカをマトリックスとしてイオン液体を複合化した固形状の伝導体が、イオン液体の液状電解質と同等以上の高いイオン伝導を発現することが報告されている[3]。本固体イオン伝導体の断面イメージを Fig. 1 に示した。

本研究では、上記技術を応用し、メソポーラスシリカとイオン液体を複合化した新規のマグネシウムイオン高速伝導体の開発に取り組んだ。更に、伝導体を用いたマグネシウム

イオン二次電池を試作し、室温での駆動検証を行った。正極に用いた層状構造を有する酸化バナジウム薄膜に対し大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を使って、放電前後における X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行った。

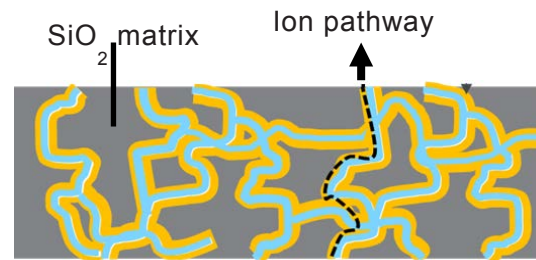


Fig. 1. Schematic diagram of porous silica-based solid nanocomposite electrolytes.

実験

＜マグネシウムイオン伝導体の作製＞

原料として、水、1-メトキシ-2-プロパノール (PGME)、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、イオン液体として1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビストリフルオロメタン

スルホニルイミド (EMI-TFSI) 及び、マグネシウム塩として過塩素酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OTf})_2$) を用意した。

これらの原料をガラス製のバイアル瓶に入れて混合し、混合液を作成した。バイアル瓶容器を密閉して、 25°C で11日間保管した。密閉容器内で、TEOSが加水分解して縮重合し、ゾルゲル反応によりイオン液体やマグネシウム塩を含んだ湿潤ゲルが得られた。

次に、湿潤ゲルを 40°C にて96時間乾燥させた。この結果、水及びPGMEが除去され、イオン液体とマグネシウム塩がメソポーラスシリカ内部に保持されたシリカナノコンポジットマグネシウムイオン伝導体を得た。

<マグネシウムイオン伝導度の測定>

交流インピーダンス法によって、イオン伝導度を測定した。測定装置として、電気化学測定システム (バイオロジック社製; 型番VMP-300) を用いた。交流電圧を50-100 mVとし、周波数範囲0.01 Hz~1 MHzとした。測定は、相対湿度0.0005%、温度 $22\sim 23^\circ\text{C}$ の環境下で行った。

また、Bruce法を用いて、マグネシウムイオンの輸率を測定した[4]。イオン伝導度にマグネシウムイオンの輸率を掛け合わせることで、マグネシウムイオンの伝導度を算出した。

<マグネシウムイオン固体電池の試作>

固体電池セルの作製は、相対湿度が0.0005%以下のグローブボックス内で行った。

まず、正極集電体として、ステンレス箔 (SUS316) を用意した。スパッタリング法を用いてステンレス箔の上に五酸化バナジウム (V_2O_5) 膜を厚さ200 nm成膜した。次に、負極として厚さ0.1 mmのマグネシウム板を用意した。

マグネシウムイオン伝導体を固体電解質として正極と負極の間に約0.05 g程度挟み、圧力 500 N/cm^2 でプレスした。固体電解質の厚さは約0.3 mmであった。正極、固体電解質、及び負極の積層体を、内径10 mmのポリプロピレン製の筒で成形し電池セルを作製した。

<マグネシウムイオン固体電池の評価>

[サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定] 作製した固体電池セルに対して、CV測定を行った。測定には、上述の電気化学測定システムを用いた。電圧範囲は $1.0\sim 3.2\text{ V}$ (vs Mg^{2+}/Mg) とし、スキャンレートは 0.1 mV/s とした。

[XANES測定] 作製した固体電池セルの放電する前と、 0.1 C の放電レートで放電した後における、 V_2O_5 膜のバナジウムの電子状態を、XANES分析を用いて調べた。測定には、大型放射光施設SPring-8のビームラインBL16B2を用いた。

まず、標準物質として V_2O_5 (V: 5価)、 V_2O_4 (V: 4価)、 V_2O_3 (V: 3価) を用意した。これらの標準物質を蛍光法で測定し、バナジウムの価数とバナジウムK端のプリエッジピークシフトの関係を明らかにした。次に、電池セルの放電前と放電後における V_2O_5 膜に対して、同様の測定を行った。 V_2O_5 膜のスペクトルにおけるプリエッジピークの位置と強度を、標準物質と比較することにより、放電前後における V_2O_5 膜中のバナジウムの価数を調べた。

XAFS測定は以下の条件で行った。

- ・実施ビームライン : SPring-8 BL16B2
- ・対象元素 : V-K 吸収端
- ・ミラー角度 (Tx) : 5.0 mrad
- ・測定手法 : 蛍光法
- ・ビームサイズ : $1.3\text{ mm}\times 2.7\text{ mm}$

結果および考察

作製したマグネシウムイオン伝導体は Fig. 2 の写真に示す透明な自立する固形状のゲルであった。



Fig. 2. Photograph of Mg ion solid electrolyte.

このゲルを交流インピーダンス測定によって測定した伝導度は 7.2 mS/cm であった。またマグネシウムイオンの輸率を Bruce 法を用

いて測定すると 0.32 であったことから、この電解質のマグネシウムイオン伝導度は 2.3 mS/cm であることが分かった。

Fig. 3 に電池の CV を示す。図に示されるように、1.4 V 付近にカソード反応によるピークが観測され、2.5 V 付近にはアノード反応によるピークが観測された。前者は、マグネシウムイオン伝導体から正極（すなわち V_2O_5 ）へのマグネシウムイオンの挿入反応に対応し、後者は、マグネシウムイオン伝導体から負極表面上へのマグネシウム金属の析出反応に対応していると考えられる。

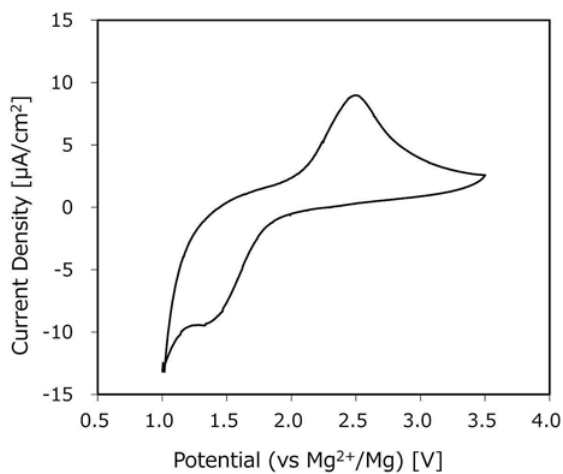


Fig. 3. Cyclic voltammogram measurement of magnesium solid battery.

Fig. 4 に電池の放電前後における、バナジウム K 端の XANES スペクトルを示す。図に示される通り、放電前の V_2O_5 膜は、5468 eV 付近に 1s から 3d への遷移に相当するプリエッジピークが観測され、放電後の V_2O_5 膜は、5467 eV 付近に同プリエッジピークを観測した。すなわち、放電前後において、プリエッジピークのエネルギーがシフトし、その強度が変化している。

放電前後における V_2O_5 膜中のバナジウムの価数を、標準物質を利用して同定した。その結果、バナジウムの価数は、放電前において 4.5 であり、放電後において 3.0 であることがわかった。これは、放電動作において、マグネシウムイオンがマグネシウムイオン伝導体から V_2O_5 中に挿入され、バナジウムの価数が減少したことを示している。

以上の結果から、新規マグネシウム固体電解質が室温においてマグネシウムイオン固体電池として駆動したことが確認された。

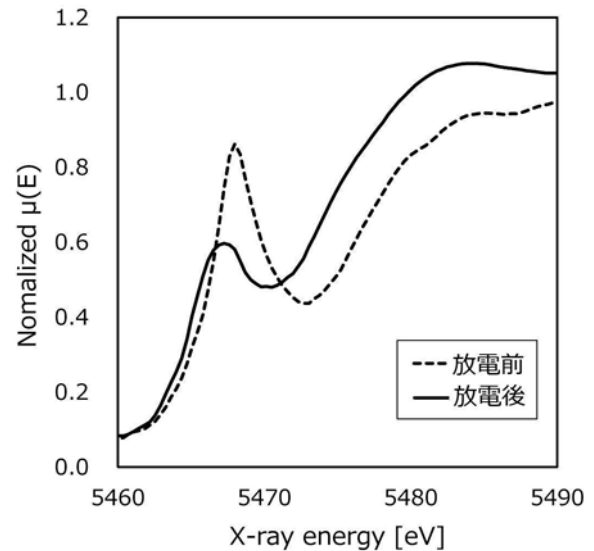


Fig. 4. XANES spectra of vanadium K -edge before (broken line) and after (solid line) discharge.

今後の課題

マグネシウム固体伝導体の高伝導化に向け、ゲルのナノ構造を明確にする。また、マグネシウムイオン固体電池の実用化に向け、正極材料の開発とともにレート特性やサイクル特性を把握し向上を目指していく。

参考文献

- [1] H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour and D. Aurbach: *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265 (2013).
- [2] N. Imanaka, Y. Okazaki, and G. Adachi: *Electrochem. Solid St. Lett.* **3**, 327 (2000).
- [3] P. M. Vereecken, X. Chen, K. B. Gandrud, B. Put, A. Sagara, M. Murata, M. Tomiyama, Y. Kaneko, M. Shimada, J. Steele, M. Roeyffers, M. Debucquoy and M. J. Mees: *ECS Meeting Abstracts*, **470**, MA2018 (2018).
- [4] P. G. Bruce and C. A. Vincent: *J Electroanal Chem.* **225**, 1 (1987).

2018B5390, 2018B1585, 2018B1843

BL16B2, BL14B2

Pd 系触媒の反応メカニズム解析 (第 2 報) In-situ X-ray absorption spectroscopic analysis of Pd nanoparticle catalysts

宋 哲昊^{1,3}、苑 秋一^{1,3}、高尾 直樹¹、荒尾 正純^{1,3}、松本 匡史^{1,3}、今井 英人^{1,3}
田巻 孝敬^{2,3}、Anilkumar Gopinathan^{2,3}、山口 猛央^{2,3}

Chulho Song¹, Qiuyi Yuan¹, Naoki Takao¹, Masazumi Arao¹, Masashi Matsumoto¹, Hideto Imai¹,
Takanori Tamaki², Gopinathan M Anilkumar², Takeo Yamaguchi²

(株)日産アーク¹、東京工業大学²、JST-CREST³

¹NISSAN ARC, LTD., ²Tokyo Institute of Technology, ³JST-CREST

アルカリ溶液中において高いギ酸酸化性能を示す PdNi ナノ粒子触媒の高活性メカニズムを検討するため、電位制御下の in-situ XAS の測定を行い、吸着 CO および O (O または OH) の配位数の電位依存性を求めた。これまで報告した Pd ナノ粒子と同様に PdNi 合金ナノ粒子においても、ギ酸の部分酸化に伴い、表面で CO 被毒が起こるが、共吸着している OH による CO 酸化がより低電位から進行することが見出された。Ni 添加の効果により、bi-functional メカニズムがより効果的に起こっており、これが高活性要因の一つと考えられる。

キーワード：燃料電池、ギ酸酸化反応、Pd 触媒、CO 吸着、in-situ XAS

背景と研究目的

再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の開発が行われている。

ギ酸（およびギ酸塩）は、キャリア生成、キャリアからの電気エネルギーの取り出しのエネルギーサイクルの効率性において、水素に次ぐ潜在的優位性がある。この優位性を活かすためには、エネルギーキャリアから電力を取り出すパートでは、水素型燃料電池に匹敵する高性能な直接ギ酸燃料電池の開発が必要である。我々はギ酸直接型燃料電池のひとつとして、Pd 系アノード触媒を用いた高性能なアルカリ型燃料電池を想定し、アルカリ溶

液中において Pd ナノ粒子を用いた高活性なギ酸酸化触媒の開発を進めている。これまでに放射光を用いたその場 X 線吸収分光法 (in-situ X-ray absorption spectroscopy, in-situ XAS) により、アルカリ溶液中における Pd ナノ粒子表面で起こるギ酸塩の分解反応の解析を行った。CO や OH などの表面反応種の吸着量を電位の関数として求め、ギ酸アニオン酸化反応のメカニズムを解析したところ、アルカリ溶液中においても、いわゆる CO 被毒は存在し、それを低減させることが触媒活性の増大に有効であることを示した[1]。

本研究では、Pd 触媒(Pd/C)より低電位から反応が開始し、更に高い反応電流密度を持つ PdNi ナノ粒子触媒(PdNi/C)に対して、同様の in-situ XAS の測定を実施し、Ni 添加による高活性要因について検討した。

実験

粒径5-6 nm程度のPdNi合金ナノ粒子をカーボン担体に担持したPdNi/Cの構造、および、水溶液中の構造変化はPd K吸収端XASにより測定、解析した。電位制御下でXAS測定が可能なin-situ XASセル (Fig. 1) を用いて、測定を行った。N₂を飽和した1 M KOHおよび0.1 M HCOOKを混合した 1 M KOH溶液中で、PdNi/C電極の電位を制御した。

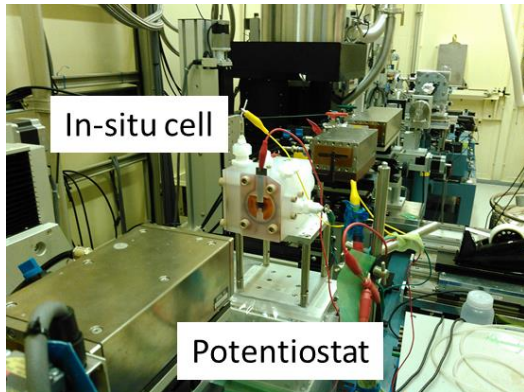


Fig. 1. In-situ XAFS cell

まず、ギ酸アニオンを含まない KOH 溶液中で PdNi/C 触媒の電気化学的表面酸化挙動を解析した。電極電位を可逆水素電極基準 (RHE)で 0.05 V から 1.1 V の所定電位で保持し、XAS 測定を実施した。次にギ酸アニオン (HCOOK) を混合した溶液中において同電位で XAS 測定を実施し、ギ酸アニオン酸化反応に伴う吸着状態・触媒表面状態の変化を調べた。

Pd K 吸収端の XAS 測定は、透過法で、SPring-8 産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2 において測定した。X 線光源は Si 311 二結晶分光器によりミラー角度 1.7 mrad で単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm × 横 3 mm 角に調整した。入射光強度の計測には 50% Ar 及び 50% N₂ ガスで満たした 17 cm のイオンチャンバー、透過光強度の計測には 100% Ar ガスで満たした 31 cm のイオンチャンバーを用いて行った。得られた XAFS スペクトルの解析は Athena および Artemis を用いて行った[2]。

結果および考察

まず、ギ酸アニオンを含まない 1 M KOH 溶液中で測定した in-situ XAS より求めた動

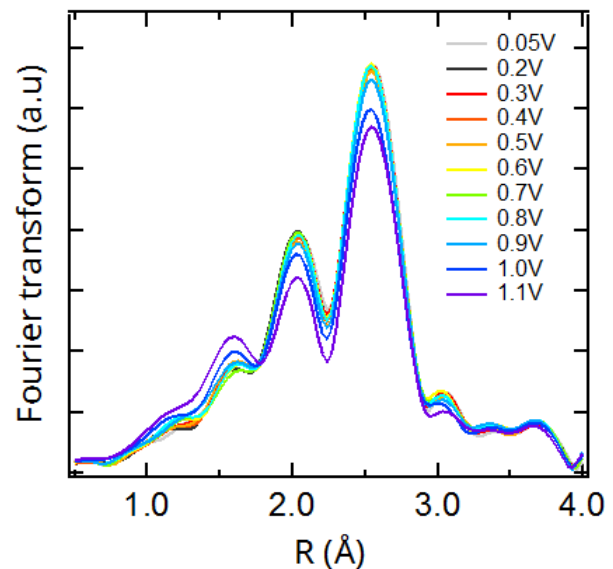


Fig. 2. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for PdNi/C in 1 M KOH

径分布関数を Fig. 2 に示す。2.5 Å 及び 2.0 Å 付近に観測されるピークは PdNi 粒子の Pd-Pd 結合及び Pd-Ni 結合、1.5 Å 付近のピークは Pd 表面へ吸着した OH 種及び O 種 (OH_{ad}, O_{ad}) に相当する[3-6]。電位を増加させると OH_{ad}, O_{ad} のピーク強度が増大する傾向が見られた。

次に、ギ酸アニオンを含む溶液中において in-situ XAS の測定を行い、求めた動径分布関数の電位依存性を Fig. 3 に示す。1.5 Å 付近のピークの挙動が異なっており、Ni 添加により、

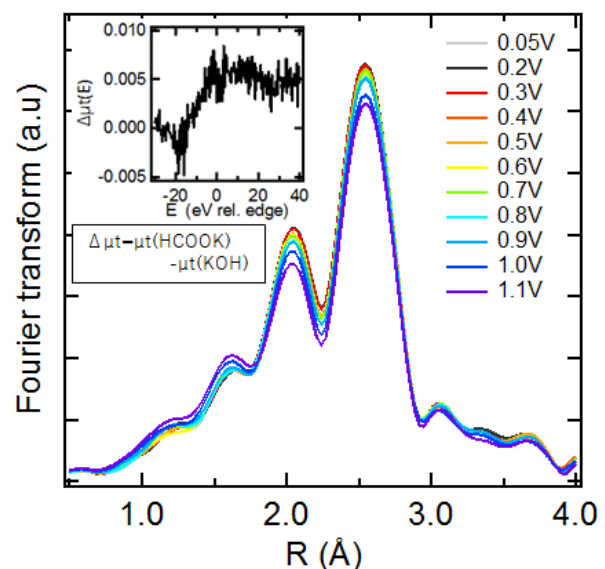


Fig. 3. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS for PdNi/C in 1 M KOH + 0.1 M HCOOK

ギ酸酸化のメカニズムが異なっていることが示唆される。Fig. 3 挿入図には、0.05 V における Pd K XANES 差スペクトルを示している。この電位では、O、OH 種は吸着していないので、この差は、CO 単独の吸着の影響を示しているものと考えられる。

EXAFS フィッティングにより、酸化物吸着種 OH_{ad} 、 O_{ad} の配位数を求めた結果を Pd/C の結果とともに Fig. 4 に示す。

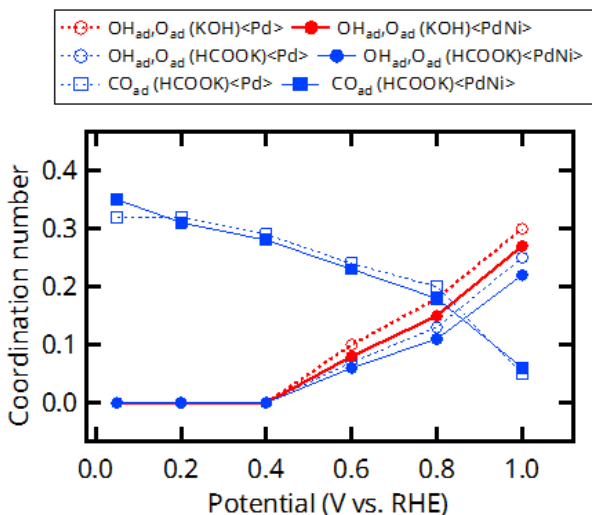


Fig. 4. Potential variations in the coverage for OH_{ad} , O_{ad} and CO_{ad} for Pd/C and PdNi/C in 1M KOH and 1M KOH + 0.1M HCOOK

ギ酸塩を含まない場合は、第1報で報告した Pd/C と同様に 0.4 V 以上の電極電位で OH_{ad} 、 O_{ad} の配位数が増加しており、Pd 表面は酸化反応 ($\text{Pd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-OH} + \text{e}^-$, $\text{Pd-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) により、Pd 表面に OH が吸着し、吸着 OH、吸着 O の形成・増加していると考えられる。

ギ酸塩を含む場合には、CO 吸着も存在しフィッティングが複雑になるが、0.05 V における CO 単独吸着状態から、CO の結合距離を求めて、フィッティングを行った[7]。

吸着 CO は 0.2V から高電位で減少し、Pd/C の 0.4 V より低電位側から減少していた。また吸着 OH、吸着 O の配位数は HCOOK を含まない溶液に対して減少していた。これより、高活性の要因は Ni の効果により CO 被毒種が、共吸着している OH と反応し、 CO_3^{2-} を生成する ($\text{OH}_{\text{ad}} + \text{CO}_{\text{ad}} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) 反応がより低電位から進行しているためと考えられる。また、CO 酸化が開始する電位は、

Pd 単体よりも低電位となっており、これが高活性要因のひとつと考えられる。

まとめ

アルカリ溶液中において高いギ酸酸化能を示す PdNi/C についてギ酸塩酸化反応の in-situ XAS 測定を実施し、高活性要因について検討した。Pd/C と同様に PdNi 合金ナノ粒子表面に CO 被毒が発生するが、より低い電位から CO 吸着量の減少が観測された。Ni の効果により CO 被毒種が、共吸着している OH と反応し、 CO_3^{2-} を生成する反応がより低電位から進行していると考えられる。この吸着 CO の酸化が低電位から起こることが高活性要因のひとつと考えられる。

謝辞

本研究は JST-CREST、JPMJCR1543 の支援を受けて行われました。関係者各位に深く感謝します。

参考文献

- [1] 松本匡史、高尾直樹、今井英人、田巻 孝敬、Anil Kumar Gopinathan、山口 猛央：サンビーム年報・成果集 **8**, 77 (2018).
- [2] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- [3] J. S. Filhol, M. Neurock: Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 402 (2006).
- [4] Y. Cao, Z.-X. Chen: Surf. Sci. **600**, 4572 (2006).
- [5] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler: J. Phys. Chem. B **108**, 14477 (2004).
- [6] J. Zhang, H. Jin, M. B. Sullivan, F. C. H. Lim, P. Wu: Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1441 (2009).
- [7] A. O. Pereira, C. R. Miranda: Appl. Surf. Sci. **288**, 564 (2014).

2014B5094, 2015A5391, 2016A5093,
2016B5090, 2016A7602, 2016B7610,
2017A7610

BL16XU, BL16B2, BL28XU

充放電サイクル中のリチウム過剰層状酸化物正極の構造変化過程と その電気化学劣化メカニズム

Process of Structural Change and Its Electrochemical Degradation of Li-Rich Layered Oxide Cathodes during Charge–Discharge Cycles

高橋 伊久磨, 大間 敦史, 秦野 正治

Ikuma Takahashi, Atsushi Ohma, Masaharu Hatano

日産自動車株式会社

Nissan Motor Co., Ltd.

Li 過剰層状酸化物正極の充放電における遷移金属 (TM) イオンの移動を伴った構造変化過程と、その電気化学劣化について、XDS と Cs-STEM による構造解析および第一原理計算を用いて検討を行なった。XDS と Cs-STEM の結果から、充放電サイクルにより、主に活物質粒子表層領域で Mn と Ni イオンが TM 層から Li 層へ移動し、NaCl 型の MnO、NiO を生成していることが分かった。これら実験結果と第一原理計算から、酸素欠陥の有する活物質表層において、Mn と Ni イオンが TM 層/Li 層間で不可逆な移動を起こし、NaCl 型の MnO、NiO が生成する構造変化の反応を推定した。充放電サイクルによる放電電位低下を伴う電気化学劣化は、活物質表面に生成した NiO、MnO が要因と考えられる。

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, X-ray Diffraction Spectroscopy, 第一原理計算

背景と研究目的

地球温暖化の要因の一つと考えられている CO₂ の自動車からの排出量抑制を目的として、電気自動車の普及が民間企業はもちろん各国の政策レベルで積極的に行われている。電気自動車のさらなる普及のためには多くの課題があるが、電源であるリチウムイオン電池のエネルギー密度向上もその一つで、そのために電池の正負極の活物質材料の研究開発が行われている。高容量正極活物質の候補として Li 過剰層状酸化物 (Li-rich)、Ni 濃度を高めた層状酸化物をはじめとしたさまざまな材料が注目されている。その中で、本報告で着目した Li-rich 正極は、250 mAh/g 以上の容量を示し、コスト、熱安定性に優れることから、次世代高エネルギー密度正極の候補として期待されている[1]。一方で、入出力特性、充放電サイクル耐久性の向上が実用化に向けた課題である。この入出力特性やサイクル耐久性

等の電気化学特性は、電池作動下における活物質の結晶構造と強い相関があり、そのため充放電サイクル中の結晶構造解析に関して多くの研究報告がある[2-4]。Li-rich 正極の充放電中の構造解析に関するこれまでの研究では、活物質の一部で、充電時に遷移金属 (TM) 層の TM イオンが Li 層に移動し、Li 層に移動した TM イオンが放電時に戻る可逆的な変化をすることが報告されている[5-7]。この TM イオンの移動は遅い過程であり、結果として入出力を低下させるとの報告もある[8]。また、充放電サイクル特性の劣化、つまり充放電サイクルにより放電時の容量/電位低下させる電気化学的劣化に関しては、活物質表面での酸素の放出と TM イオンの移動を伴いながら、初期構造の層状岩塩型から、スピネル型または岩塩型への変化により生じることが報告されている[9, 10]。このように過去の多くの研究から、Li-rich 正極における TM イオンの移

動は、入出力特性やサイクル特性の電気化学特性を支配する現象と考えられる。しかしながら、これまでの多くの研究は、劣化後の構造のみに着目した報告例が多く、劣化構造へ至る劣化過程、劣化時の構造と電気化学特性の関係を包括した劣化メカニズムはいまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、TM イオンの移動に着目し、放射光による構造解析と計算科学を組み合わせて、充放電サイクル中の Li-rich 正極の構造変化過程と、それに伴った電気化学劣化について詳細に検討した。TM イオンの移動により変化した構造については、X-ray Diffraction Spectroscopy (XDS) により解析を行ない、Li 層中の TM イオンの移動量の変化と化学状態を推定した。加えて、第一原理計算により、移動により変化した構造のポテンシャルエネルギーを算出し、充放電サイクルによる Li-rich 正極の構造変化過程の検証を行ない、その構造変化に伴った電気化学劣化について考察した。

実験

本検討では、Li-rich 正極活物質として $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (日下レアメタル製)を用いた。この活物質に対して、BL16B2、BL16XUにおいて、X線吸収分光とX線回折測定により、一般的なLi-rich正極の構造を有することを確認した[11,12]。本Li-rich活物質と導電助剤とバインダーを94:4:2 (wt%) の比率で混合したものを正極合材電極とし、Li金属を負極、電解液に1.0M LiPF_6 in ethylene carbonate : diethyl carbonate (3:7 vol%)で構成したコインセルを作製した。このコインセルに対し、活性化処理として電流値0.1C、電位範囲は2.0 - 4.8 Vの条件で充放電サイクルを1回行ない、その後電流値1.0 C、電位範囲は2.0 - 4.6 Vの条件で充放電サイクル試験を行なった。この充放電サイクル中の電気化学特性評価として、活性化後、50サイクル後、100サイクル後において、電流値0.1C、電位範囲2.0 - 4.6 Vの条件で容量確認を行ない、その後解体しBL28XU においてXDS測定と球面収差補正電子顕微鏡 (Cs-STEM) による活物質の構造解析を行なった。XDSの測定

条件は、入射エネルギーをMn, Co, Ni K-edgeの吸収エネルギーとし、透過XAFSを測定しながら、空間群 $R\text{-}3m$ における003、104の回折プロファイルを同時に取得した。得られた回折強度から異常分散項を求め、 f'' に対応するX-ray Absorption Fine Structure (XAFS)-likeスペクトルを抽出した。

結果および考察

Fig. 1 に活性化後 (LR-1)、50 サイクル後 (LR-50)、100 サイクル後 (LR-100) における0.1 Cの放電曲線を示す。100 サイクル後には約90%の容量維持率まで劣化が進行する。このときの放電曲線は、容量/電位低下が起こっており、本検討で用いた正極活物質は結晶構造と同様に典型的な Li-rich 正極の劣化挙動を示している [2]。

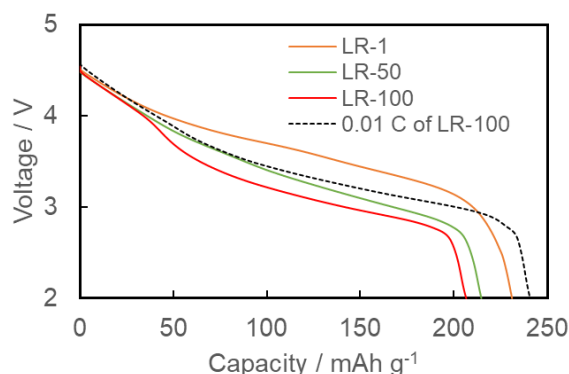


Fig. 1. Discharge curves of Li-rich cathode at 0.1C at after activation, 50 cycles, and 100 cycles (solid lines); Discharge curve at 0.01C after 100 cycles (dotted line).

次に XDS によって得られた電極塗布後 (LR-0) の電極を加えた各状態における TM 層中の Mn, Co, Ni の XAFS-like スペクトルを Fig. 2、Li 層中の Mn, Co, Ni の XAFS-like スペクトルを Fig. 3 に示す。Mn のスペクトルに関して、TM 層中の Mn は、活性化後から 100 サイクル後まで強度を含めスペクトル変化はほとんどなく、サイクルによる TM 層中の Mn の化学状態変化はないと言える。一方、Li 層の Mn のスペクトル強度は、充放電サイクル数増加に従い高まる。この挙動は、Mn イオンの TM 層から Li 層への移動による Li

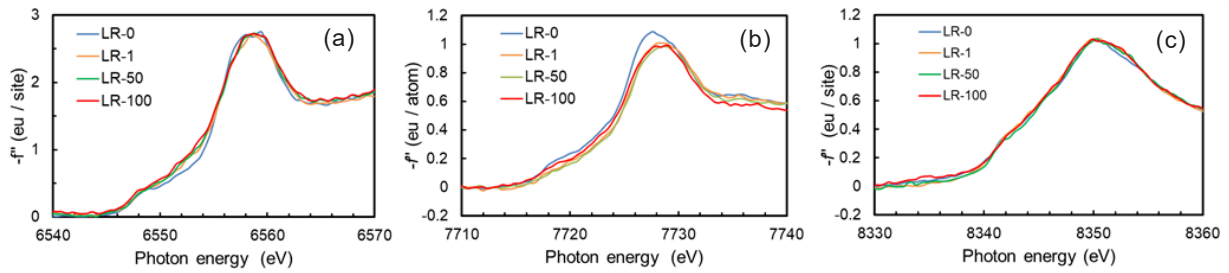


Fig. 2. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the TM layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.

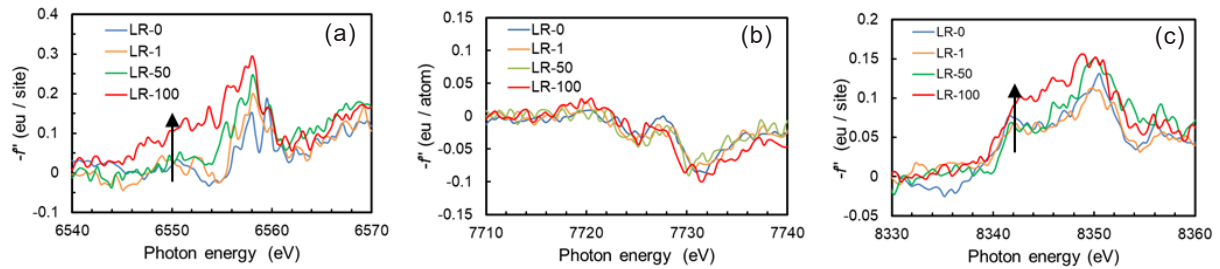


Fig. 3. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the Li layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.

層の Mn 量の増加を示唆する。同時に、LR-100 における約 6550 eV での Mn のスペクトル強度は LR-1 の強度より高く、これは Li 層中の Mn イオンの価数が低下し Mn^{2+} に近いことを示唆する [13]。Co のスペクトルに関しては、電気化学測定前の状態から 100 サイクル後まで、TM 層中、Li 層中ともにほとんど変化しておらず、TM 層に Co イオンが安定して存在することを示している。Li 層中の Ni スペクトルに関して、LR-1 と LR-100 を比較すると、 Ni^{2+} に対応する約 8341 eV のピーク強度が増加している [14]。これは、充放電サイクルにより、Ni イオンが TM 層から Li 層に移動し、かつ 2 価の状態になっていることを示唆する。

続いて、LR-1 と LR-100 における Cs-STEM 像を Fig. 4 に示す。初期においては、活物質の全体領域で層状岩塩型構造であるが、サイクル後には、バルクでは初期構造の層状岩塩型を維持しているものの、活物質表層領域では NaCl 型の相の生成が観測されており、構造変化は主に活物質表層領域で起こることが分かった。

ここで Li-rich 正極の充放電時の TM イオンの Li 層と TM 層間の移動現象 [5-7] と本実験結

果に基づき、Li-rich 正極における劣化メカニズムに関して考察する。充放電サイクルによる構造変化過程については、活物質の表層領域において、充電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンが、放電時に TM 層へ戻らず、不可逆な反応となり、Li 層中へ蓄積していく。この時、本来 Li サイトである 3b サイトは Mn、Ni イオンに置換され、3a サイトの TM イオン、6c サイトの O と交互に配列されると、Cs-STEM で観測した MnO、NiO の NaCl 型へ変化する過程を推定した。この構造変化過程について、第一原理計算を用い、Mn イオンと Ni イオンが TM 層と Li 層それぞれに置換された構造のポテンシャルエネルギーを比較して検証を行なった。計算には、充放電状態を表す充電状態 (SOC) と、活物質表面を模擬するために酸素欠陥の有無を表す酸素欠陥量の 2 つのパラメータを用いた。この酸素欠陥については、Li-rich 正極は充電中に酸素を脱離し、活物質表面に酸素欠陥を形成することを多くの文献で報告されていることから [9, 10, 15]、活物質表面を模擬するために酸素欠陥量をパラメータとして用いた。つまり、活物質組成を $Li_{1.2-x}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.52}O_{2-y}$ として

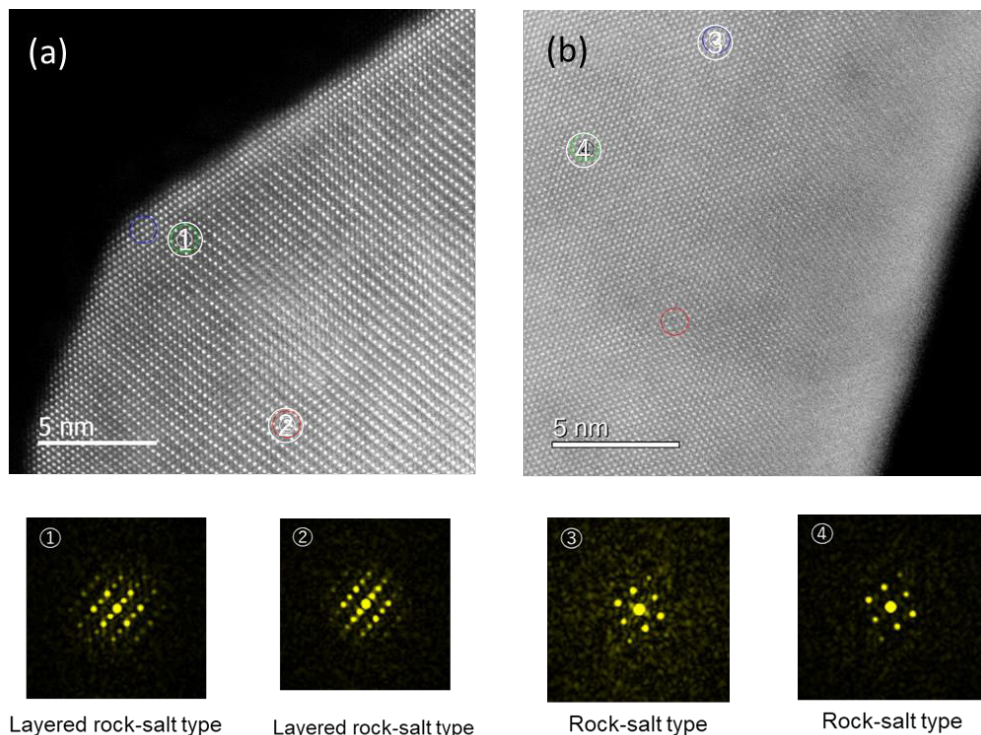


Fig. 4. Cs-STEM images and Fast Fourier Transformation patterns of the active materials on (a) LR-0 and (b) LR-100.

表し、SOC = 0 と 100 にそれぞれ対応した $x = 0, 0.9$ 、酸素欠陥の有無に対応した $y = 0, 0.17$ の数値を採用した。ここで、充電時の Li-rich 正極活物質の表層を模擬した $x = 0.9$ 、 $y = 0.17$ に関して得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを Fig. 5 に示す。Ni イオンは、Li 層に存在する構造のポテンシャルエネルギー

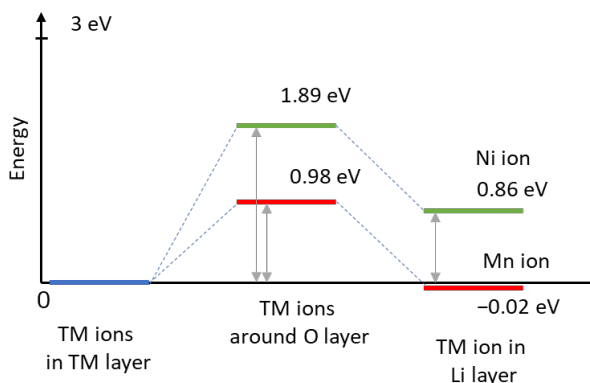


Fig. 5. Potential energy diagram of structures where Mn and Ni ions exist in the TM and Li layer in $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_{1.83}$.

ギーが TM 層に存在する構造のポテンシャルエネルギーよりも高く、放電時に TM 層に容易に戻り得る。一方、Mn イオンは、Li 層に存在する構造のポテンシャルエネルギーが TM 層に Mn イオンが存在する構造のポテンシャルエネルギーよりも低いため、Li 層に留まり蓄積される可能性を示している。この結果は、平衡論的に充放電サイクル中に TM 層と Li 層間で不可逆的な TM イオンの移動を引き起こすことを示している。ただし、酸素欠陥のないバルクを模擬した構造 ($y = 0$) の場合、TM 層の Mn および Ni イオンの両方のポテンシャルエネルギーは、Li 層の両イオンのポテンシャルエネルギーを上回ることはなかった。したがって、不可逆的な TM の移動は、酸素欠陥が存在する場所、つまり活物質表面で起こりやすいと言える。ちなみにこの計算例は、Li 層に移動した Mn イオンが放電中に TM 層に留まりやすい可能性を示した 1 つのケースにすぎず、不可逆な Mn および Ni イオンの TM 層と Li 層間の移動は、SOC、酸素欠陥量、電解質への溶解に伴う TM 組成の変化

など、他のパラメータ、条件に影響されると推察されるため、さらなる検討が必要である。これらの検討の中から、TM の移動の不可逆性を抑止し、可逆的にできる条件を見つけ出すことができれば、Li-rich 正極の劣化抑制の指針となるであろう。

最後に、劣化構造と電気化学特性の関係についてさらに考察するために、100 サイクル後のセルに対して 0.01 C 入出力の放電試験結果を確認する (Fig. 1 中に 0.01 C of LR-100 で示す)。容量は 0.1 C での初期容量と同等であるが、放電電位は低下している。0.01 C の非常に低い入出力における放電電位は、酸化還元電位に近い擬似平衡電位を示すことから、この放電電位低下は平衡電位の低下を表す。一般に、NaCl 型の MnO および NiO 活物質はアノード材料として使用され、0 - 3.0 V vs. Li/Li⁺の電位範囲で lithiation/delithiation 反応が起こる[16, 17]。電位は活物質と電解質間の界面に依存するため、充放電サイクルにより劣化した Li-rich 正極の電位の低下は、Li-rich 正極活物質表面に形成された MnO および NiO に起因すると考えている。

まとめ

Li-rich 正極の充放電における TM イオンの移動を伴った構造変化過程とその電気化学劣化について、XDS と Cs-STEM による構造解析、第一原理計算を用いて検討を行なった。充放電サイクルによる構造変化過程として、酸素欠陥のある活物質表層領域において、充電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンは放電時に不可逆的に TM 層へ戻らず、Li 層へ蓄積することにより、NaCl 型の NiO、MnO の生成が進行する過程を推定した。これら NaCl 型の NiO、MnO は、層状岩塩型の活物質と比較して低電位で lithiation/delithiation 反応を示す。したがって、充放電サイクルにより活物質表面に生成した NiO、MnO が放電電位低下を伴う電気化学劣化要因と考えている。

謝辞

これらの一部は、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) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発

(RISING2) の支援を受け実施された。

参考文献

- [1] W. Li et al.: Chem. Rev. **46**, 3006 (2017).
- [2] D. Mohanty et al.: J. Power Sources, **229**, 239 (2013).
- [3] T. Kim et al.: Mater. Des. **98**, 231 (2016).
- [4] S. Muhammad et al.: Nano Energy, **21**, 172 (2016).
- [5] K. A. Jarvis et al.: J. Mater. Chem. **22**, 11550 (2012).
- [6] E. Lee et al.: Adv. Energy. Mater. **4**, 1400498 (2014).
- [7] J. R. Croy et al.: J. Phys. Chem. C **117**, 6525 (2013).
- [8] I. Takahashi et al.: J. Phys. Chem. C **120**, 27109 (2016).
- [9] N. Yabuuchi et al.: J. Am. Chem. Soc. **133**, 4404 (2011).
- [10] M. Gu et al.: ACS Nano **7**, 760 (2013).
- [11] J. R. Croy et al.: Chem. Mater. **23**, 5415 (2011).
- [12] T. Ohzuku et al.: J. Mater. Chem. **21**, 10179 (2011).
- [13] C.-H. Kuo et al.: Chem. Commun. **51**, 5951 (2015).
- [14] K. Kubobuchi et al.: J. Appl. Phys. **120**, 142125 (2016).
- [15] A. Boulineau et al.: Chem. Mater. **24**, 3558 (2012).
- [16] V. Aravindan et al.: J. Power Sources, **227**, 284 (2013).
- [17] D.-S. Liu et al.: Electrochim Acta, **264**, 292 (2018).

X線回折による照明用LED実装時の応力評価(2) Stress evaluation of lighting LED by X-ray diffraction (2)

宮野 宗彦, 小林 裕, 後野 秀幸, 岡崎 俊幸, 榎 篤史

Munehiko Miyano, Yutaka Kobayashi, Hideyuki Gono, Toshiyuki Okazaki, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社
NICHIA Corporation

白色LED (Light Emitting Diode) は、窒化物半導体結晶や蛍光体、樹脂等で構成されており、その性能は、構成材の品質及びLED実装による残留応力等に影響される。残留応力は非破壊で測定する必要があり、窒化物半導体結晶が樹脂に埋もれているため、ラボのX線回折装置では測定が難しい。そこで放射光を利用し、 ω スキャンマッピングによる応力評価を試みた。各実装段階の試料を測定し、結晶面の反りと半値幅の分布が応力評価に有効である事を明らかにした。

キーワード：白色LED, 実装, 応力評価, 非破壊測定, X線回折測定

背景と研究目的

1990年代にⅢ族窒化物半導体を使用した青色LEDが開発され、その後、青色LEDと蛍光体を用いた白色LEDが開発された。白熱電球や蛍光灯等の既存光源に対して高信頼・長寿命、高発光効率、低発熱量、小型・軽量、耐環境性等の利点があり、美術館の照明や植物育成等、活用範囲は更なる広がりを見せている[1]。白色LEDはLEDチップ、蛍光体、樹脂ケース、封止樹脂等によって構成されており、その性能は、構成部材の品質以外の要因によっても影響を受ける。一例として、LEDチップの実装方式そのものによる残留応力、実装基板や接合材料との線膨張係数の差異に起因する、熱的変化によって生じる応力が考えられ、半導体結晶に歪や欠陥が生じる可能性がある。これらの応力を定量的に評価することは重要であるが、樹脂や蛍光体によってチップが被覆された状態であるため、管球を用いたラボ型のX線回折装置においては、微小な測定位置を狙う事が困難であること、パッケージ材にてX線強度が吸収されること、などから放射光を用いた評価が必要不可欠となる。本件では、高輝度かつ微小サイズである放射光を利用する事により、最終製品に近い試料

形態でのX線回折測定を実施し、結晶面の反りや半値幅の分布から、非破壊での応力評価を試みた。

実験

BL16XUに設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射X線のエネルギーとして20 keVを用い、ミラー2 mradにてビームを調整した。ミラーを使用した条件での角度分解能は約17秒である。入射ビームとして上流側の4象限スリットを縦0.05 mm、横0.1 mmに設定した。検出器に2次元検出器PILATUSを用い、試料から約1150 mmの位置に設置した。各段階での応力を検討するため、チップをフリップチップ実装し、蛍光体および樹脂で封入された一次実装品、一次実装品を実装基板であるAINに実装した二次実装品、二次実装品に過負荷試験を実施した過負荷試験品を使用した。尚、過負荷試験後は半田の剥離が確認されている。チップのサイズは1 mm角、一次実装のパッケージ樹脂のサイズは2.5 mm角である(Fig. 1)。測定手法として、(0008)Bragg反射の ω スキャンマッピング測定を実施した。各実装品のマッピングステップは0.1 mmとした。PILATUS画像の数値化は画

像解析ソフトImageJ[2]を用いた。

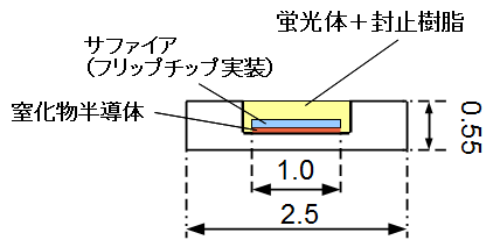


Fig. 1. Cross-sectional view of mounted samples.

マッピング範囲でのピークトップ値の平均を基準とし、ピークトップのシフト量 $\Delta\omega$ を求めた。ピークトップのシフト量から結晶面の可視化を実施し[3]、(1)式を用いて曲率半径 R_x を算出した[4]。

$$\frac{1}{R_x} = \frac{\Delta\omega_x}{\Delta X} \quad (1)$$

結果および考察

Fig. 2に各実装品のGaN(0008)Bragg反射のピークトップのシフト量 $\Delta\omega$ を示す。全試料で、試料位置 X が負の領域ではシフト量は正、 X が正の領域ではシフト量は負であり、Fig. 3

に示すシフト量 $\Delta\omega$ と Bragg 面の関係から、 X 方向の両端が上方向に反っていると考えられる。シフト量は二次実装品が最も大きく、過負荷試験品のシフト量は二次実装品より小さい。直交方向 (Y 方向) も同様に検証し、両端が上方向に反っていることを確認した。

入射方向及び直交方向のピークトップシフト量から可視化した結晶面を Fig. 4、曲率半径を Table 1 に示す。曲率半径の符号は、試料中央を基準とした反りの方向を示しており、本件の条件では、正の値では下方向の反り、負の値では上方向の反りとなる。各実装試料の結晶面は X 方向及び Y 方向の両端が上方向に反っており、曲率半径の符号と一致している。また、反りの大きさも、曲率半径の逆数と傾向が一致している。可視化した結晶面は定性的であるため、定量的な反りの評価は曲率半径が適していると考えられる。

GaN(0008)Bragg 反射の半値幅を X 方向に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。エラーバーは Y 方向の標準偏差を使用した。試料両端の半値幅はサンプル間差が小さく、反りによる応力緩和[5]や配向性向上の効果

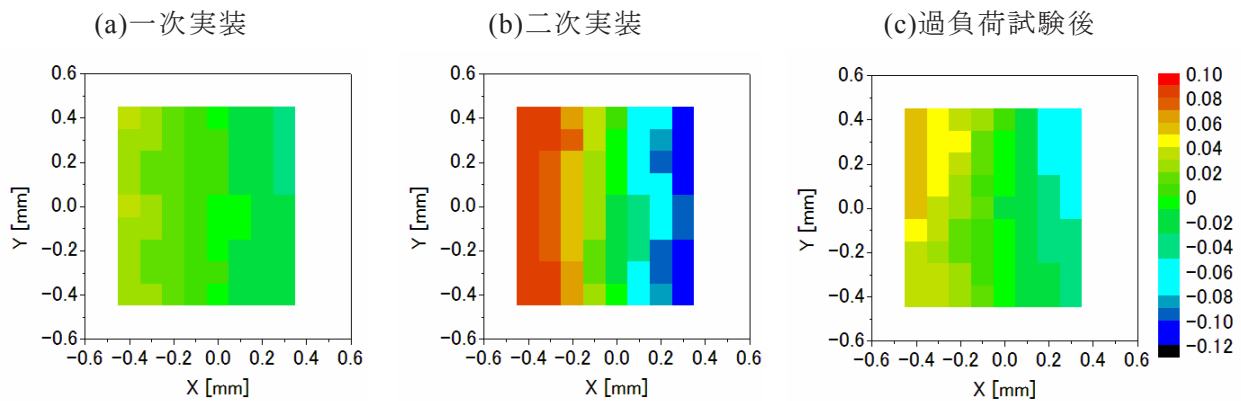


Fig. 2. Peak top shifts obtained by (0008) X-ray rocking curve: (a)First mounted sample, (b)Secondary mounted sample, (c)Secondary mounted sample with overload test, respectively.

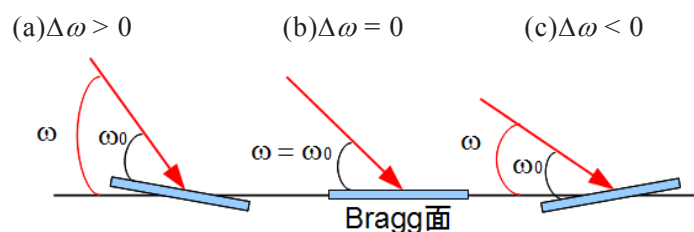


Fig. 3. Schematic views of the relationship between incident angle and Bragg plane.

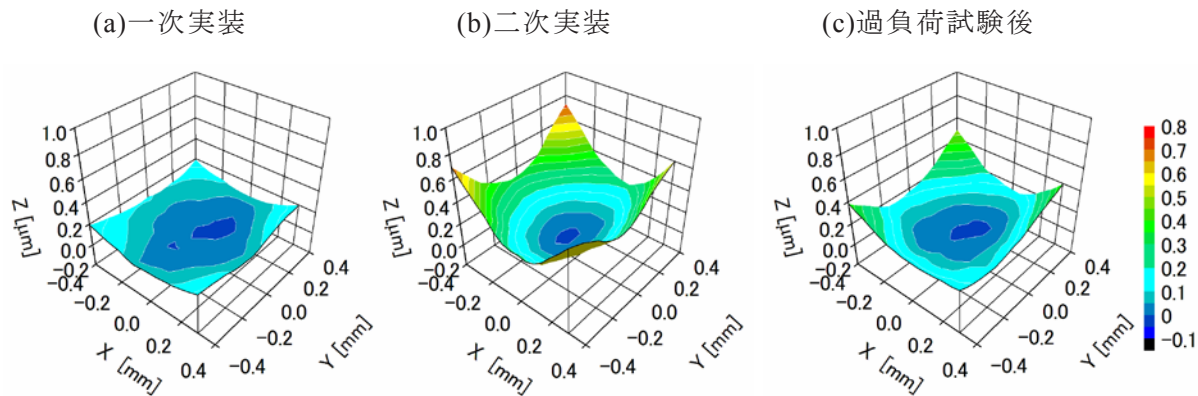


Fig. 4. Visualized crystal planes of GaN (0008): (a) First mounted sample, (b) Secondary mounted sample, (c) Secondary mounted sample with overload test, respectively.

Table 1. Curvature radii calculated from (0008) X-ray rocking curve.

	Rx : 入射方向		Ry : 直交方向	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
	m	-	m	-
一次実装	-0.70	0.23	-0.94	0.65
二次実装	-0.19	0.06	-0.33	0.11
過負荷試験後	-0.41	0.17	-0.48	0.39

推察される。一方、試料中央部は変化が大きく、二次実装品で最大となり、過負荷試験後は一次実装品と同等の値となる。結晶面の反りと同様に、半値幅からも二次実装品の歪みが最大である事が分かり、過負荷試験後の結果から、半田剥離による応力緩和の検出に成功したと考えられる。また、半値幅の値は、過負荷試験による窒化物半導体の劣化が小さいことを示唆している。

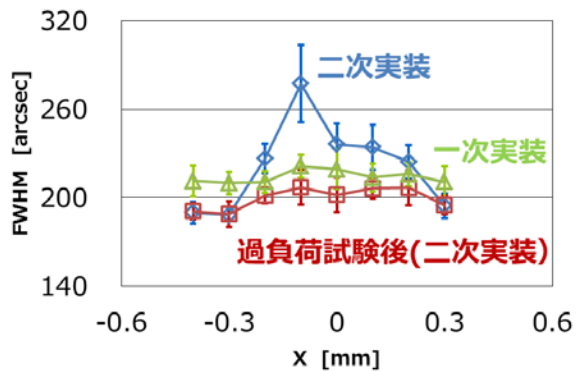


Fig. 5. FWHM of (0008) X-ray rocking curves as a function of sample positions.

以上の結果から結晶面の反り及び半値幅は、応力評価の指標として使用可能であり、製品に近い実装品の応力評価に成功したと考えられる。結晶面の可視化により、反りの状態が容易に判別可能となり、曲率半径を用いて数値化することに成功した。また、結晶面の反りと半値幅では変化量の大きい場所が相補的になっており、複数の項目で判断する事が重要である。本手法を使用し、歪みが少ない実装条件を検討することは、信頼性の高い製品の開発に有用であると考えられる。

今後の課題

パッケージ形態や実装方法の異なる試料を測定し、製品の特性と応力の対応について検討する。その後、加熱や通電時の挙動についても検討する予定である。

参考文献

[1] LED 照明推進協議会：LED 照明信頼性ハンドブック (日刊工業新聞社, 38, 2008).
 [2] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri: Nature Methods 9, 671 (2012).
 [3]宮野 宗彦：サンビーム年報・成果集 8, 66 (2018).
 [4]野村健二：第7回サンビーム研究発表会報告書, 77 (2007).
 [5]田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明：残留応力のX線評価 (養賢堂, 218, 2006).

2017B5380, 2018A5380, 2018B5380

BL16B2

偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(3) Visualization of Indium Coordination in InGaN Crystal Using Polarization XAFS and FEFF Method (3)

小林 裕, 宮野 宗彦, 吉成 篤史, 榊 篤史

Yutaka Kobayashi, Munehiko Miyano, Atsushi Yoshinari, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation

InGaN 系発光デバイスは、転位密度が他材料と比較して高いにもかかわらず、高い量子効率が得られる。その理由として、In の凝集が関係すると考えられており、発光特性向上には InGaN 結晶内の In 組成の揺らぎと量子効率の相関の解明が必要不可欠となっている。そこで我々は、In 組成の異なる二種類の InGaN について、BL16B2 にて In-K 吸収端の X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定し、FEFF を用いて、InGaN 結晶内の In 分布の可視化を行った。また、可視化の過程で得られたモデル群から、系の安定性、In の凝集の程度の数値指標を抽出し、試料間での比較を試みた。

キーワード：窒化物半導体, 偏光 XAFS, FEFF, LED

背景と研究目的

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

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

InGaN 系 LED のさらなる市場拡大には技術開発による性能向上が求められるため、In の凝集による組成揺らぎと、量子効率の相関の把握は急務である。

そこで我々は、偏光 XAFS 測定により InGaN 結晶の局所構造の取得に取り組んでいる。偏光 XAFS は偏光した X 線を高い結晶性を有する材料に入射した時、X 線の吸収確率が結合方向と偏光ベクトルのなす角 θ の関数となることを利用した測定法であり、有効配位数 N^* の偏光依存性は (1) 式で定義される。

$$N^* = 3\sum \cos^2 \theta_i \quad (1)$$

したがって、結晶に対して様々な角度で X 線を入射し、偏光依存性を測定することで、In 原子周囲の異方的な局所構造の取得が可能である。

また、我々は偏光 XAFS と多重散乱計算コード FEFF を組み合わせて、XAFS スペクトルシミュレーションを行い、結晶内の In 分布を可視化する手法を報告している[2,3]。

本課題では、In 組成の異なる二種類の InGaN について、三偏光方向から偏光 XAFS 測定を行い、局所構造を取得した。得られた結果から結晶内の In 分布の可視化を行うとともに、可視化の過程で得られたモデル群から系の安定性、In の凝集の程度の数値指標を抽出し、試料間での比較を試みた。

実験

偏光 XAFS 実験は、BL16B2 の XAFS 装置を用い、以下の要領で測定を行った。

試料は、サファイア基板の上に成膜された二種類の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (三周期成長、それぞれの In 組成は X 線回折測定より $x=0.13, 0.23$ と決定) を用いた。単色器結晶面は $\text{Si}(111)$ を用いた。測定時、試料に入射する X 線の偏光方向が $E//[1\bar{1}00]$ (m 面直交かつ c 面平行偏光)、 $E//[11\bar{2}0]$ (m 面平行かつ c 面平行偏光)、 $E//[0001]$ (m 面平行かつ c 面垂直偏光) となるよう試料を配置した (Fig. 1)。In-K 吸収端の蛍光 X 線を 19 素子半導体検出器により検出し、偏光 XAFS 測定を実施した。測定中は、回折光の混入を避けるため、試料を揺動した。質の高い実測データを取得するため、測定は複数回実施し、実測データを足し合わせたものを解析に用いた。実測データの解析には REX2000 (Rigaku) を用いた。

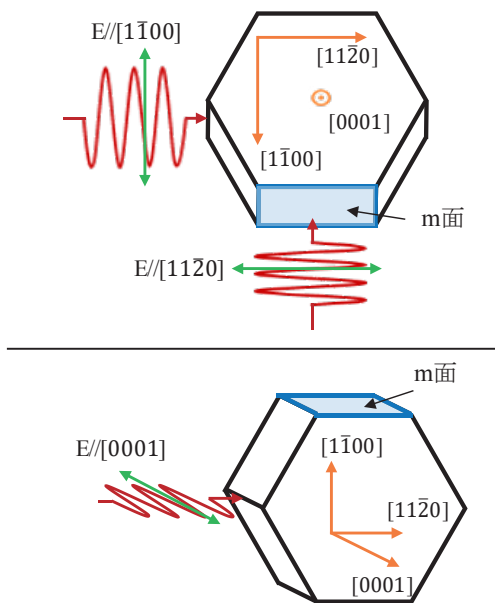


Fig. 1. Direction of the incident polarization.

InGaN 結晶中の In 分布可視化手法

結晶中の In 分布の可視化の流れを Fig. 2 に示した。①: GaN 結晶の Ga 原子に対する第二近接原子 (12 原子) それぞれについて、各偏光方向の有効配位数を算出した。②: 実際の発光層膜厚に相当する 249 原子の InGaN 結晶モデル内に無作為に In 原子を配置し、①から計算した有効配位数と、実測データの解析値に近いモデルを抽出した。③: この状態で

は、実測データを解析して得られた配位数しかモデルに反映されておらず、実測データにフィッティングさせるには原子間距離情報の反映が必要になる。計算の簡略化のため、組み上げた 249 原子モデルを、モデル内各 In 原子に対して第二近接原子までの 27 原子モデルに分解し、実測データを解析して得られた各原子間距離 (In-N、In-In、In-Ga) が、27 原子モデルの各偏光方向の原子間距離と合致するよう、原子位置を移動させ、原子間距離をモデルに反映した。④: ③で原子間距離を反映させた 27 原子モデルに対し、FEFF でスペクトルシミュレーションを実施し、平均スペクトルと実測データの比較を行い、組み上げた InGaN 結晶モデルの妥当性を判断した。

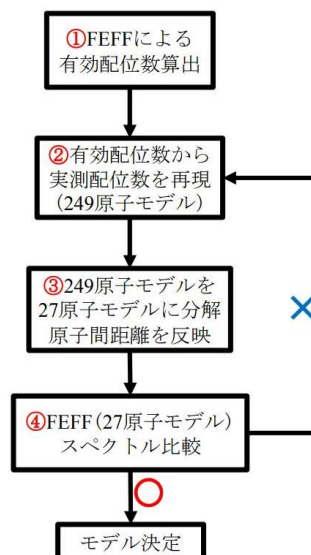


Fig. 2. Scheme of InGaN crystal visualization.

結果および考察

二種類の In 組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ について、EXAFS 干渉関数を Fourier 変換して得られた動径構造関数と、解析により得られた In-In 配位数を Fig. 3 に示す。Fourier 変換に用いた EXAFS 干渉関数の範囲は $k = 27.5 \sim 129 \text{ nm}^{-1}$ とした。動径構造関数の第二近接ピークは、In 組成が大きくなるほど強度が減少していた。また、同じ組成でも第二近接ピークの強度には偏光依存性が見られた。

解析により得られた In-In 配位数は、XRD から算出した In 組成から想定される値より大きい値が得られ、その傾向は $E//[0001]$ 偏光でより顕著であった。この結果は、InGaN 結

晶内では In の凝集が起こっており、特に成長方向で凝集の程度がより重いことを示唆している。

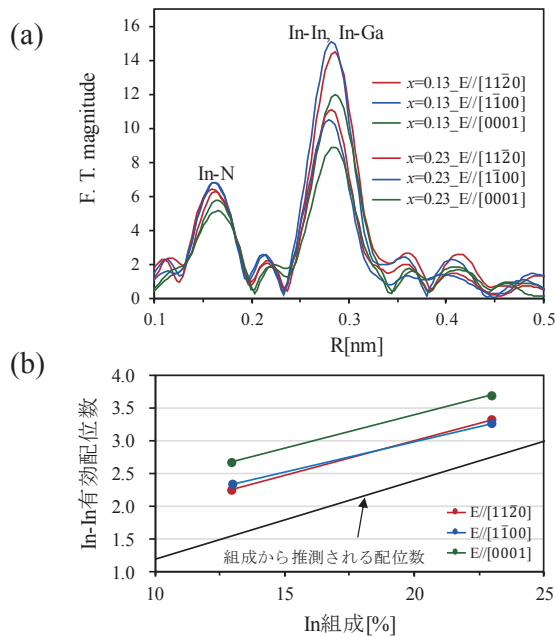


Fig. 3. (a) Radial structure function curves of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ measured by polarization-dependent XAFS (b) values of In-In coordination numbers.

偏光 XAFS の解析結果をもとに、 InGaN 結晶内の In 分布の可視化を実施した結果を Fig. 4 に示す。

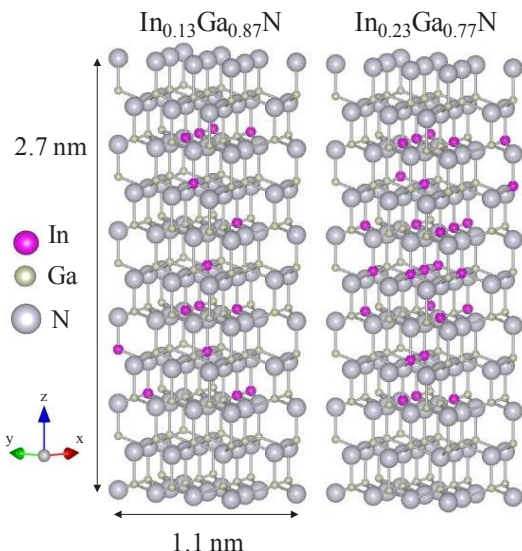


Fig. 4. Result of visualization of indium coordination in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crystal model on sapphire substrate.

解析結果を反映し、In は無秩序に四散しているのではなく、成長方向に連なっているように見える。ただ、見た目では主観的な判断

しかできず、試料間の比較が難しい。そこで、可視化の過程で得られたモデル群から結晶モデルの安定性、凝集の程度の数値化を試みた。その結果を Table 1 に示す。

Fig. 2 の②の過程で得られた InGaN 結晶モデルの配位数と、実測データの解析値との差を収束値として、モデル群での収束値の最頻値を安定性の指標とした。最頻値の値が大きいほど、解析値を与える In 配置は生成しにくく、構造が不安定であると判断できる。また、モデル内の各 In の原点からの平均距離の範囲は、In が取りうる配置の可能性となる。範囲が広いほど、In が原点に集まった状態とモデル内で四散した状態の差が大きく、In の凝集が緩やかであると考えられる。これらの数値指標より、異なる試料間での安定性、凝集の程度が比較可能と考えられ、今回の二試料の結果から、試料の In 組成が大きくなると、結晶の安定性が低下し、凝集の程度が重くなると判断できる。

Table 1. Numerical indicators obtained from simulation.

	$\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$	$\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$
収束値の最頻値	0.103	0.136
平均距離の範囲	3.97	1.52

まとめと今後の課題

本課題では、組成の異なる二種類の InGaN 試料について、偏光 XAFS を測定した。解析結果より、結晶内での In の凝集が示唆された。得られた解析結果より、結晶内での In の分布可視化を行い、得られたモデル群から抽出した数値指標により、In 組成が大きくなるほど、結晶の安定性が低下し、In の凝集の程度が重くなると判断できた。

今後は、種々の試料について、In の配位環境と量子効率を紐づけ、関連の把握の一助とし、高性能な製品の開発へ活用していきたいと考えている。

[1] H. Jeong, et al: Sci. Rep. **5**, 9373 (2015).

[2] 吉成篤史ほか: サンビーム年報・成果集 **5**, 67 (2015).

[3] 吉成篤史ほか: サンビーム年報・成果集 **6**, 88 (2016).

2018A5060, 2018B5060, 2018B5061

BL16XU

硬 X 線光電子分光法を用いた
ワイドギャップ半導体ヘテロ界面のバンドアライメント解析
**Band Alignment Analysis of Wide-Bandgap Semiconductor Heterointerface
by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

吉木 昌彦, 藤井 景子, 木村 重哉
Masahiko Yoshiki, Keiko Fujii, Shigeya Kimura

株式会社東芝
Toshiba Corporation

ワイドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術を確認するため、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて AlN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメントを解析した。参照試料向けに厚膜化が困難な材料に対し、積層試料そのものを X 線全反射条件で測定して参照スペクトルを得る方法を検討した。また、ワイドギャップ半導体積層構造で懸念される試料帯電に対し、光電子スペクトルの X 線強度依存を測定してバンドアライメント解析への影響を検討した。

キーワード : HAXPES, ワイドギャップ半導体, バンドアライメント, 試料帯電

背景と研究目的

AlN 系半導体は 6 eV 以上のバンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体材料で、AlN/SiC ヘテロ接合を用いたパワーデバイスや熱電子デバイスなど幅広い応用が期待されており、その実現には半導体積層構造におけるバンドアライメントの解析、制御を含むバンドエンジニアリングが不可欠である。特に AlN 系半導体と SiC は六方晶でいずれも 2 種類の極性面を持ち、これらのヘテロ界面におけるバンドアライメントは組成やドーパントだけでなく成膜条件や界面処理によっても変化するため、埋もれた界面の化学結合状態とバンドアライメントを同時に解析できる硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) が有効である[1]。AlN/SiC 界面のバンドアライメント解析については X 線光電子分光法 (XPS) による報告があるが[2]、検出深さが数 nm の XPS では上部層を実際のデバイス構造に比べて薄くする必要があり、数 10 nm の検出深さを持つ HAXPES の方がデバイスに近い構造の試料を解析できる。一方で、化合物半導体のエピタキシャル膜では膜厚の増加にともなって結晶性や組成が乱れやすく、HAXPES 向けに十分

な厚さの参照試料を作製できないケースが考えられる。また AlN、SiC とも高抵抗のため、HAXPES 測定時に試料帯電によって光電子ピークがシフトし、正確なバンドアライメントが得られない可能性もある。

本研究では、ワイドバンドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術を確認するため、HAXPES による AlN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメント解析を行い、X 線全反射を利用した積層試料による参照スペクトルの取得および半導体積層構造における試料帯電の影響を検討した。

実験

AlN/SiC 積層試料は、n-6H-SiC(0001)基板の Si 面上に Si 添加 AlN を MOCVD 法でエピタキシャル成長させたもので、AlN 膜厚は 30 nm、Si 濃度は $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。この試料は X 線全反射条件で測定することで AlN の参照試料としても用いた。一方、SiC の参照試料には n-6H-SiC(0001)基板を用いた。

HAXPES 測定には BL16XU のサンビーム HAXPES 装置を用いた[3]。測定条件は励起エネルギーが 7947.55 eV、パスイエネが 200

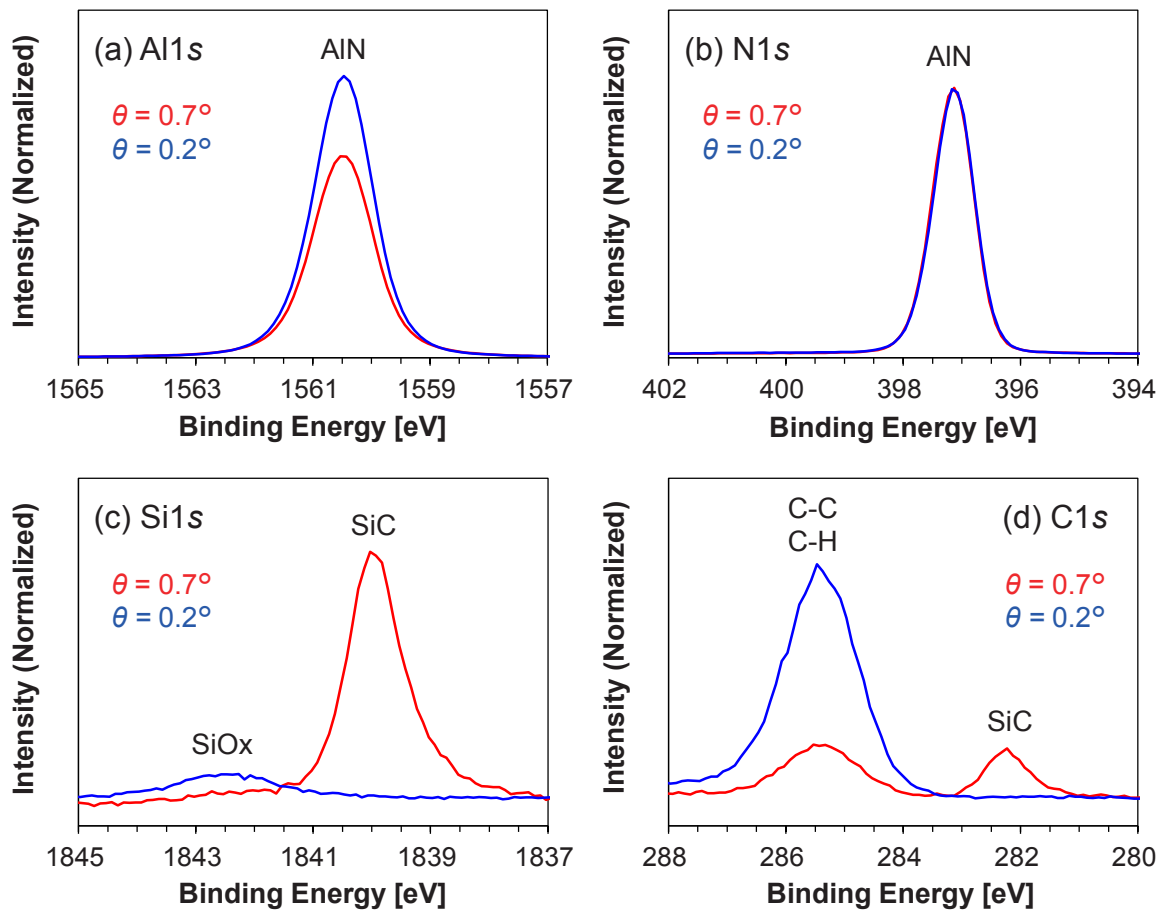


Fig. 1. HAXPES spectra for AlN/SiC acquired with normal (0.7°) and x-ray total reflection (0.2°) condition. The energy adjusted with C1s as 285.4 eV and the peak intensity normalized by N1s area.

eV、スリットがcurved 0.5 mmで、全エネルギー分解能は約0.25 eVである。また、X線視射角 θ は通常条件で 0.7° 、X線全反射条件で 0.2° とし、光電子検出角はそれぞれ 89.3° と 89.8° である。8 keVのX線に対する全反射臨界面角の理論計算値はSiCが 0.263° 、AlNが 0.260° で、 $\theta=0.2^\circ$ ではAlN/SiCのAlN表面で全反射が生じると期待される。なお、試料帯電の評価のため、AlフィルタのアッテネータでX線強度を調整するとともに、約 $3.6\text{ mm}\times 0.04\text{ mm}$ のライン状の分析領域を電子分光器の位置分解モードにより18分割で同時測定した。

結果および考察

Fig. 1に通常条件およびX線全反射条件で測定したAlN/SiCのスペクトルを示す。各スペクトルはN1sピーク面積で規格化してあり、Al1sピーク強度の違いは、X線全反射条件における検出深さが通常条件におけるN1s光電子の検出深さよりも小さいことを示している。通常条件では30 nmのAlNに埋もれたSiCか

らのSi1sおよびC1sピークを検出できること、また全反射条件ではこれらのピークは検出されず、AlNの参照試料として利用できることが分かる。この方法ではエピタキシャル膜の厚膜化が不要で、対象となる積層試料の膜そのものを参照試料とするためバンドアライメント解析の信頼性を向上できる。さらに化合物半導体で組成依存を解析する場合に、各組成ごとの参照試料作製を不要にできる。

次に試料帯電の影響評価のために測定したAlN/SiCにおけるAl1sおよびSi1sスペクトルのX線強度依存をFig. 2に示す。それぞれSi1sピーク位置を基準にエネルギー補正し、各ピーク面積で規格化したもので、SiCのSi1sピークは形状が一定であるのに対し、AlNのAl1sピークはX線強度が大きいほどピーク幅が広く、Si1sに対するピーク位置も変化している。Fig. 3にHAXPES分析領域の概略図、分割領域(スライス)ごとのAl1sピーク面積およびX線強度100%で測定したAl1sスペクトルを示す。Al1sピーク面積はX線強度を反

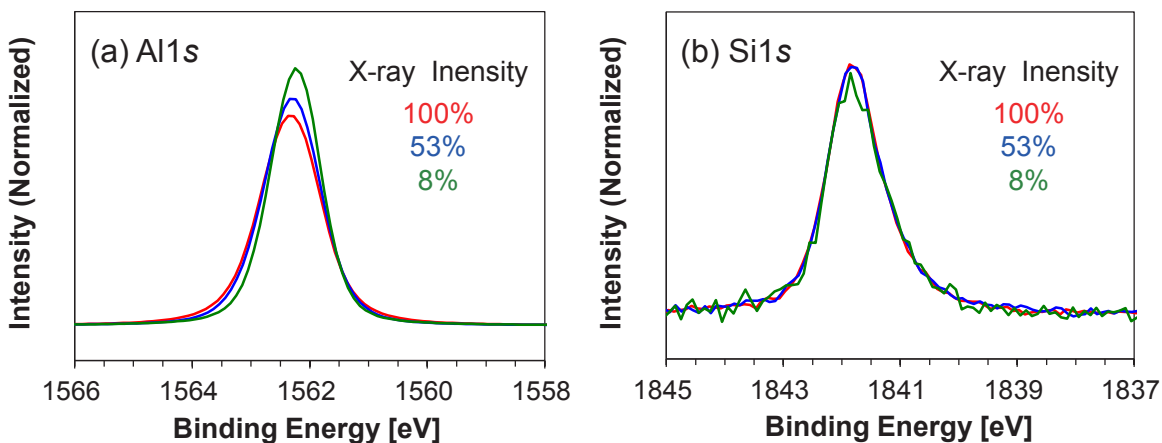


Fig. 2. X-ray intensity dependence of Al1s and Si1s spectra for AlN/SiC. The energy adjusted with Si1s as 1841.8 eV and the peak intensity normalized by each peak area.

映しており、中央から両端に向かって減少する X 線の強度むらがあることが分かる。また各スライスの Al1s スペクトルを比較すると、X 線が強い中央付近でピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、分析領域内で最大 0.1 eV 程度の変動が見られる。このように X 線強度むらによって面内の不均一帯電が生じており、X 線が強いほどピーク位置の変動が増大するため、積分スペクトルの Al1s ピーク幅が広がると考えられる。一方、Si1s ピーク形状は変化しないことから、AlN 層と SiC 基板間で深さ方向の不均一帯電も生じており、AlN/SiC 界面もしくは AlN 膜中に生成する正電荷がその原因と推定される。

Table 1 に参照試料から求めた内殻ピークと価電子帯上端のエネルギー間隔 ΔE を、Table 2 に積層試料から得た内殻ピークの位

置および ΔE から求めた AlN/SiC ヘテロ界面の価電子帯オフセット ΔE_v を示す。X 線強度による ΔE_v の変動幅は 0.07 eV と小さいが、AlN、SiC それぞれの内殻ピーク位置や E_v の変動は 0.18~0.29 eV と大きい。Fig. 4 は Al1s と Si1s のピーク位置および ΔE_v の X 線強度による相対変化で、Al1s と Si1s でシフト量が一致しておらず、AlN と SiC で帯電シフトが異なる、すなわち深さ方向の不均一帯電が生じていることが分かる。この Al1s と Si1s の変化の差分が、本来一定であるはずの ΔE_v の変化分として現れており、真の ΔE_v は X 線強度 8%における 1.91 eV 以下と推定される。Fig. 5 に得られた AlN/SiC ヘテロ界面のバンドアライメントを示す。ただし、AlN と SiC のバンドギャップはそれぞれ 6.2 eV、3.3 eV とし、試料帯電の原因となる正電荷はヘテロ界面に

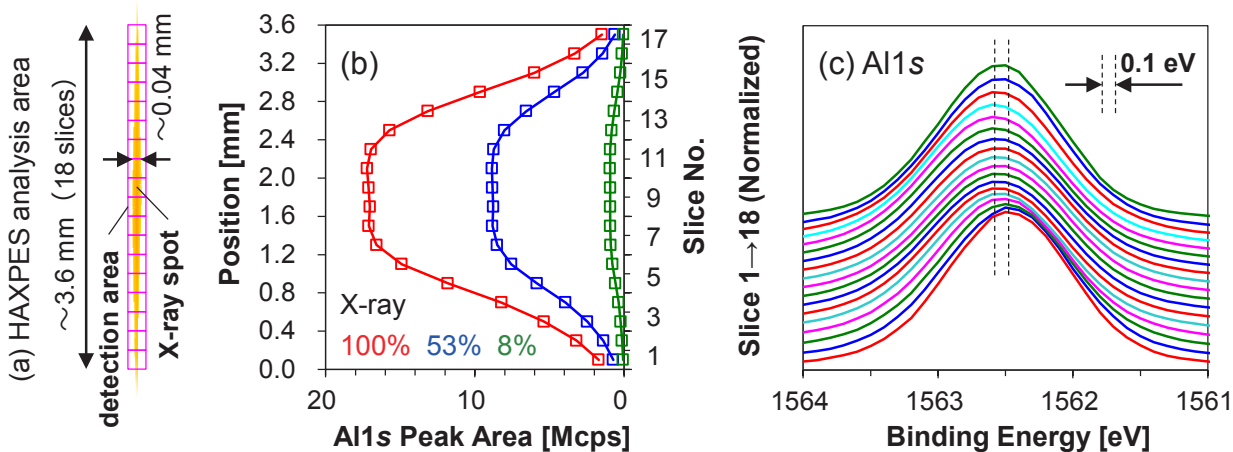


Fig. 3. (a) Schematic of HAXPES analysis area. (b) Al1s peak-area profile reflected nonuniformity of x-ray intensity. (c) Position dependence of Al1s spectra for AlN/SiC with 100% of x-ray intensity.

Table 1. Energy difference between core peaks and valence-band maximum for reference samples.

Reference Sample	Al1s	Si1s	E_V	$\Delta E(\text{Al1s}-E_V)$	$\Delta E(\text{Si1s}-E_V)$
AlN/SiC ($\theta=0.2^\circ$)	1562.31 eV	-	5.26 eV	1557.05 eV	-
SiC	-	1842.16 eV	3.62 eV	-	1838.54 eV

Table 2. X-ray intensity dependence of peak positions, E_V and ΔE_V for AlN/SiC.

X-ray intensity	Al1s	Si1s	$E_{V_{\text{AlN}}}$	$E_{V_{\text{SiC}}}$	ΔE_V
100%	1562.54 eV	1842.03 eV	5.49 eV	3.49 eV	1.97 eV
53%	1562.45 eV	1841.96 eV	5.40 eV	3.42 eV	1.98 eV
8%	1562.27 eV	1841.85 eV	5.22 eV	3.31 eV	1.91 eV

蓄積していると仮定した。バンドアライメント解析に影響を与える深さ方向の不均一帯電を抑制する方法として、裏面電極や薄い表面電極の形成が考えられるが、ヘテロ界面の欠陥準位に起因する電荷蓄積に対しては効果が薄い可能性が高い。X線強度をさらに小さくしたり間欠照射を行うなど、測定条件による帯電抑制も検討が必要である。

まとめと今後

ワイドギャップ半導体デバイスの開発に必要なバンドアライメント解析技術を確立するため、HAXPESを用いてAlN/SiCヘテロ界面のバンドアライメント解析を行った。エピタキシャル膜など厚膜化が困難な材料に対し、積層試料そのものをX線全反射条件で測定し、参照試料として利用できることを示した。また、試料帯電の影響を評価するためX線強度依存や位置分解測定を行い、X線強度むらに起因する面内の不均一帯電とヘテロ界面の正電荷による深さ方向の不均一帯電が生じることを確認した。後者はバンドアライメント解析の精度に影響するため、今後、表面および裏面電極による低抵抗化やX線照射条件による帯電抑制を検討する。

参考文献

- [1] 吉木 昌彦 他：放射光 **22** (1), 20 (2009).
- [2] J. Choi, R. Puthenkovilakam and J. P. Chang: Appl. Phys. Lett. **86**, 192101 (2005).
- [3] 吉木 昌彦：サンビーム年報・成果集 **4**, 14 (2014).

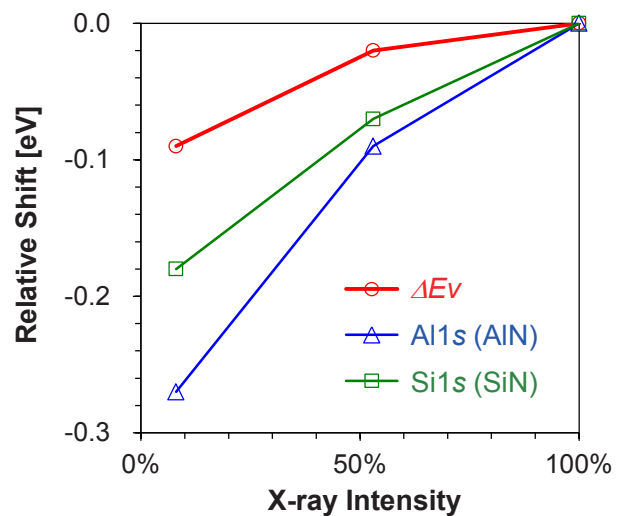
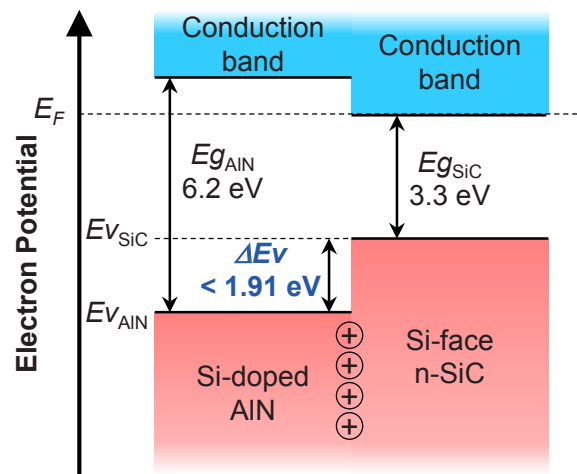
Fig. 4. X-ray intensity dependence of Al1s, Si1s peak positions and ΔE_V for AlN/SiC.

Fig. 5. Band diagram of AlN/SiC heterojunction.

2015A1982, 2015A5350, 2015B1570
2016A1551, 2016A5350, 2018A1596,
2018A1738, 2018A5350, 2018B1593,
2018B5350,

BL14B2, BL16B2, BL19B2,

市販リチウムイオン電池の正負極における容量評価 Capacity estimation of positive and negative electrodes in commercial lithium-ion batteries

小林 剛¹, 大野 泰孝², 野口 真一², 山本 融¹

Takeshi Kobayashi¹, Yasutaka Ohno², Shin-ichi Noguchi¹, Tohru Yamamoto¹

¹電力中央研究所, ²電力テクノシステムズ

¹Central Research Institute of Electric Power Industry, ²Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

市販リチウムイオン電池の正負極を SPring-8 の高輝度・高エネルギーの X 線を用いた各種分析により非破壊で特定した。市販電池の厚み方向で全ての正負極を網羅できるように、X 線を電池に対して透過させて得た X 線回折 (XRD) 測定から回折情報と電池容量との相関を得た。この相関に対して劣化電池の放電前後の回折情報を適用して、劣化電池の正負極の運用範囲を調べた。その結果劣化電池の正負極において利用できるリチウム量の減少が電池劣化の主因子であることを明らかにした。

キーワード：蛍光 X 線分析, X 線吸収微細構造測定, X 線回折測定

背景と研究目的

リチウムイオン電池は、モバイル機器、車載用電源、電力貯蔵用電池などの幅広い分野で利用されている。そのなかで 10 年間を超える長期間の使用が想定される電力貯蔵の場合、劣化した電池の交換をすぐに実施することはできないため、長期間にわたる電池寿命の予測が必要となる。そのため電池の劣化機構に基づく寿命予測が求められる。しかし電池の運転条件や材料の組み合わせにより、その劣化機構は異なるため、電池の種類や使用状況に応じた劣化分析・解析を行う必要がある。

劣化機構を調べるのに劣化電池を解体して取り出した材料に対して、詳細な分析がよく行われている。しかし、一度解体すると、再度その電池は利用できなくなるため、解体せずに非破壊分析で劣化挙動を評価できることが望ましい。そこで SPring-8 の X 線を用い、市販リチウムイオン電池の正負極活物質の同定ならびに劣化挙動の定量的な解析を実施し、非破壊で劣化挙動を評価することを研究目的とした。

実験

蛍光 X 線 (XRF) 分析を BL16B2 にて X 線エネルギー 8.5 keV および 13.0 keV により、ゲルマニウム型 19 素子半導体検出器を用いて実施した。また複数の電池電圧において、Mn および Ni の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を BL14B2 にて蛍光法により実施した。さらに電池の XRD 測定を X 線エネルギー 37.7 keV により BL19B2 にて実施した。Fig. 1 に装置構成を示す[1]。

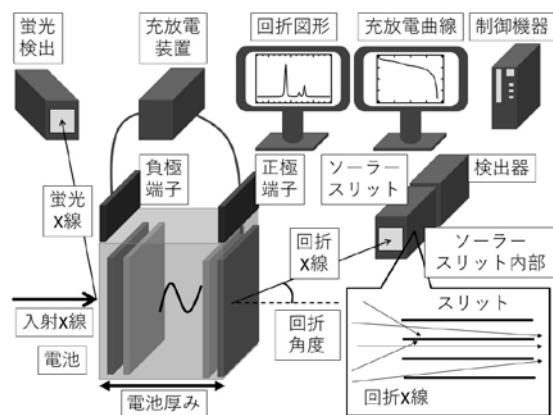


Fig. 1. Configuration diagram of XRF, XAFS, and XRD measurements.

定格容量3.6 Ahの10時間率である0.36 Aの定電流にて、電圧範囲2.7-4.2 Vで充放電試験を行った。ここで、n時間率とは、定格容量をn時間で充放電するのに必要な電流を示す。充放電間の休止時間は10分とした。充放電試験の結果、電池容量は3.8 Ahであった。

短時間で容量低下した劣化電池を得るための加速劣化試験として、45°C、3.6 A(1時間率)で充放電を繰り返した。本電池系では、45°Cで充放電試験した電池の劣化機構は、25°Cの劣化機構と同一であると仮定している[2]。単電池を45°Cの恒温槽中で6時間以上静置した後、1時間率で電圧範囲2.7-4.2 Vで充放電を700回繰り返した。充放電間の休止時間は10分とした。充電と放電の組み合わせを一回と数えた。加速劣化試験後に、その電池を25°Cの環境下に6時間以上静置した後に10時間率で充放電した。加速劣化試験前の電池を未劣化電池、試験後の電池を劣化電池とする。

結果および考察

Fig. 2にX線エネルギー(a)13.0 keVおよび(b)8.5 keVで測定したXRF分析スペクトルを示す。13.0 keVで測定した場合、電池に含まれていることが想定される3d金属であるCu、Ni、Co、Fe、MnのK α 線を確認できた。しかし、特にCuK α 線が他の元素に比べ大きい強度を有していたため、NiK α 線がCuK α 線のピーク裾と重畳し定量的な解析が困難であった。そこでCuK α 線を励起しないX線エネルギー8.5 keVにて再度XRF分析を実施した。8.5 keVの散乱線が確認されたものの、CuK α 線ならびにCuK β 線は検出されなかった。その結果13.0 keVに比べNi、Co、Fe、MnのK α 線が良好なS/Nで得られた。外装材のみのブランク測定によりFeK α 線が検出されたため、Ni、Co、Mnを含む電極活物質が電池内に含有していると想定された。

電極活物質に含有している元素の吸収端は、電池電圧に依存してシフトすることから、複数の電池電圧におけるNiおよびMnのXAFS測定を行った。満充電状態4.16 Vまたは4.17 Vにて測定したNiおよびMnのXAFSスペクトルをFig. 3(a)、Fig. 3(b)に示す。蛍光法により吸収端シフトを見積もるのに十分なS/N比

のスペクトルが得られた。そこで、他の電池電圧にて同様にXAFS測定を実施し、 $\mu t=0.5$ のエネルギーを電池電圧に対してプロットした。その結果をFig. 3(c)に示す。NiおよびMnの吸収端は電池電圧に対して依存したことから、これらの元素は電極活物質に含有されていることがわかった。

次にX線エネルギー37.7 keVにてX線が電池を透過する構成にてXRD測定を行った。完全放電した未劣化電池のXRD図形をFig. 4に示す。得られたXRD図形を同定した化合物のXRD図形もあわせてFig. 4に示す。Fig. 4(a)の回折ピークは、データベースの黒鉛002の回折ピーク幅よりも広いものの、そのピーク

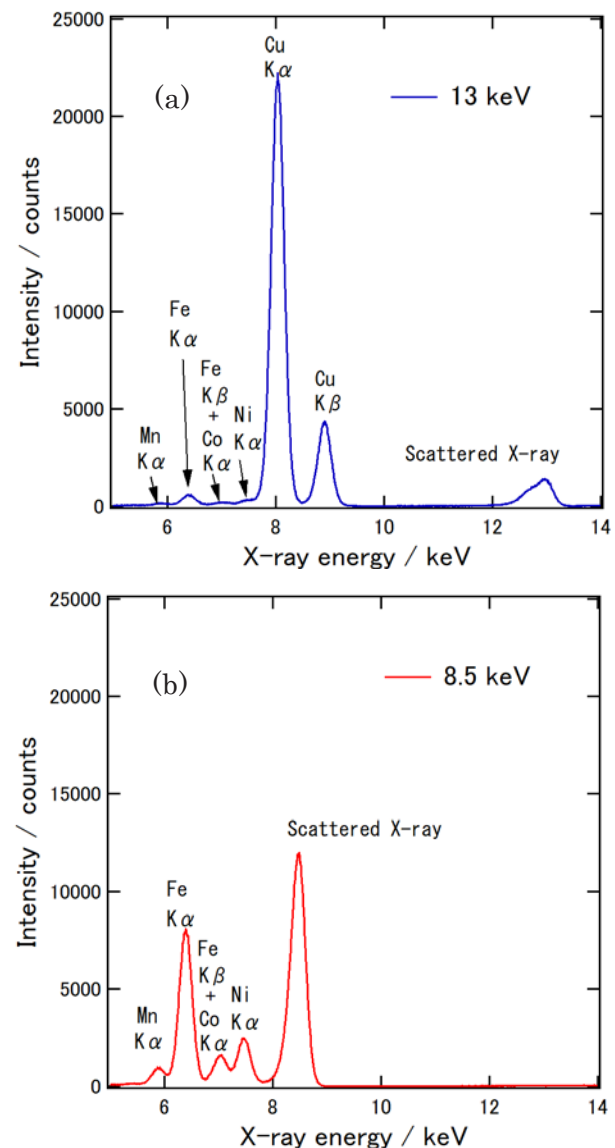


Fig. 2. XRF spectra measured by X-ray of 13.0 keV and 8.5 keV.

ク角度から黒鉛 002 と同定した[3]。ピーク幅が広い理由として、厚みがある試料を透過させて XRD 図形を得ているからである。また、Fig. 2 の XRF 測定の結果から、Ni、Co、Mn

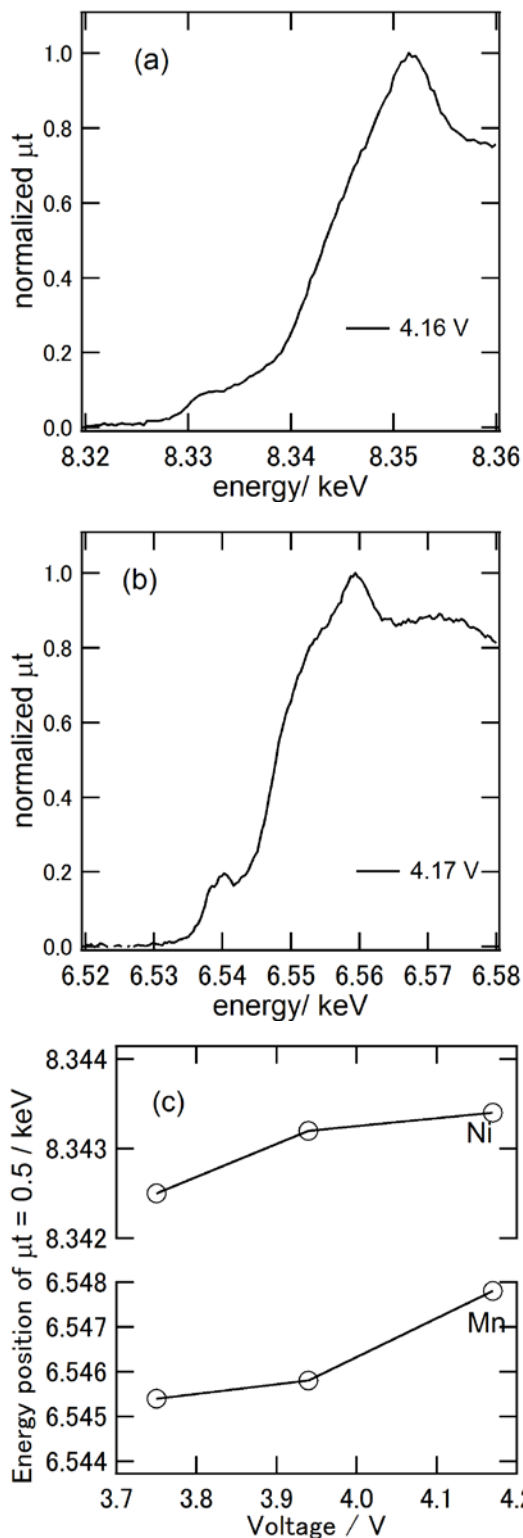


Fig. 3. (a)Ni, (b)Mn k-edge spectra of batteries at full charge voltage, and (c) energy positions of their elements k-edge versus battery voltages.

が電池内部に存在すること、Fig. 3 の XAFS 測定結果から Ni と Mn が電極活物質内に含有されていることとあわせて、Fig. 4(b)の回折ピークは、スピネル酸化物 LiMn_2O_4 (LMO)[4] と層状酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (LNC)[5]、金属 Al[6]と同定した。

次に単電池を 4.2 V まで充電した満充電状態から連続的に 10 時間率で放電しながら、2 時間ごとに XRD 測定を実施した。ここで、満充電状態を SOD (state of discharge) 0%、完全放電を SOD100%とする。例えば、満充電状態から 10 時間率で 4 時間放電すると、SOD40%となる。SOD20%ごとの X 線回折図形および放電曲線を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a)

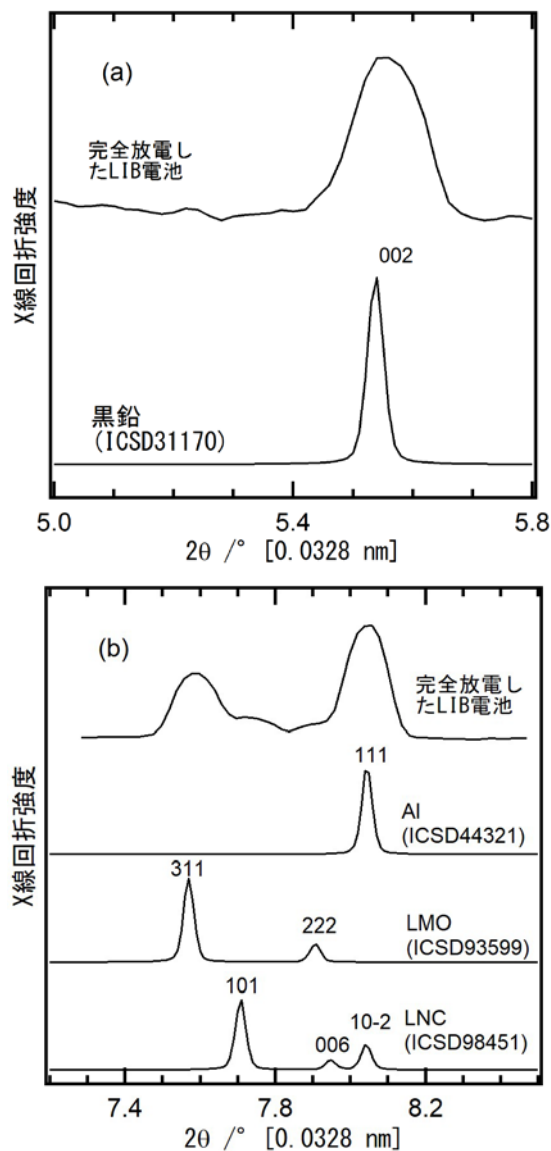


Fig. 4. XRD patterns of fully discharged battery at angle ranges of (a) $5.0^\circ - 5.8^\circ$, (b) $7.2^\circ - 8.5^\circ$.

および Fig. 5(b)はオペランド XRD 図形、Fig. 5(c)は放電曲線を示している。Fig. 5(a)、(b)の最下部の XRD 図形が、満充電の電池状態に対応する。SOD20%ごとに XRD 測定を実施し、得られた XRD 図形を時系列(SOD20%)ごとに上方方向にオフセットして矢印で示した。

Fig. 5(a)での放電開始から SOD20%まで、 5.0° 近辺には二つのピーク（ピーク 1 とピーク 2）が観測された。SOD40%からピーク 2 のみが観察され、SOD60%まで同じ角度で観察された。SOD80%では、ピーク 2 の角度が高角度側へシフトし、SOD100%でさらに高角度側へシフトした。SOD100%のピークは黒鉛と特定した。それ以外では、リチウムが黒鉛の層間に挿入した化合物とした。

次に Fig. 5(b)の正極の計測では、 8.0° 前後の角度に、LMO の回折ピーク 311、LNC の複数の回折ピークを確認した。低い角度から LNC のピーク 101、Al のピーク 111 と同定した。

Al の 111 に由来するピークは、角度およびピーク形状は放電容量に依存せず一定であった。満充電状態からの放電により LMO の 311、LNC の 101 のピークは低角度側にシフトした。正極内のリチウム含有量とピーク角度は SOD に対して連続的に変化した。

SOD に対して連続的に変化する LMO と LNC のピーク角度の関係が、電池の劣化状態によらず成り立つことを前提として、劣化電池の XRD 測定を同様に実施した。LMO の結晶系は岩塩型であり、回折ピーク 311 から LMO の格子定数 a を算出した。LMO の格子定数を Fig. 6 に示す。放電前後の格子定数をこのグラフに適用して、放電前後の SOD を見積もり、その差分を LMO の利用量と定めた。

劣化電池の LMO の格子定数 a (放電前では 0.807 nm 、放電後では 0.821 nm)を Fig. 6 に矢印で示した。放電前では 4%、放電後では 76% の SOD であった。これらの値から、劣化電池

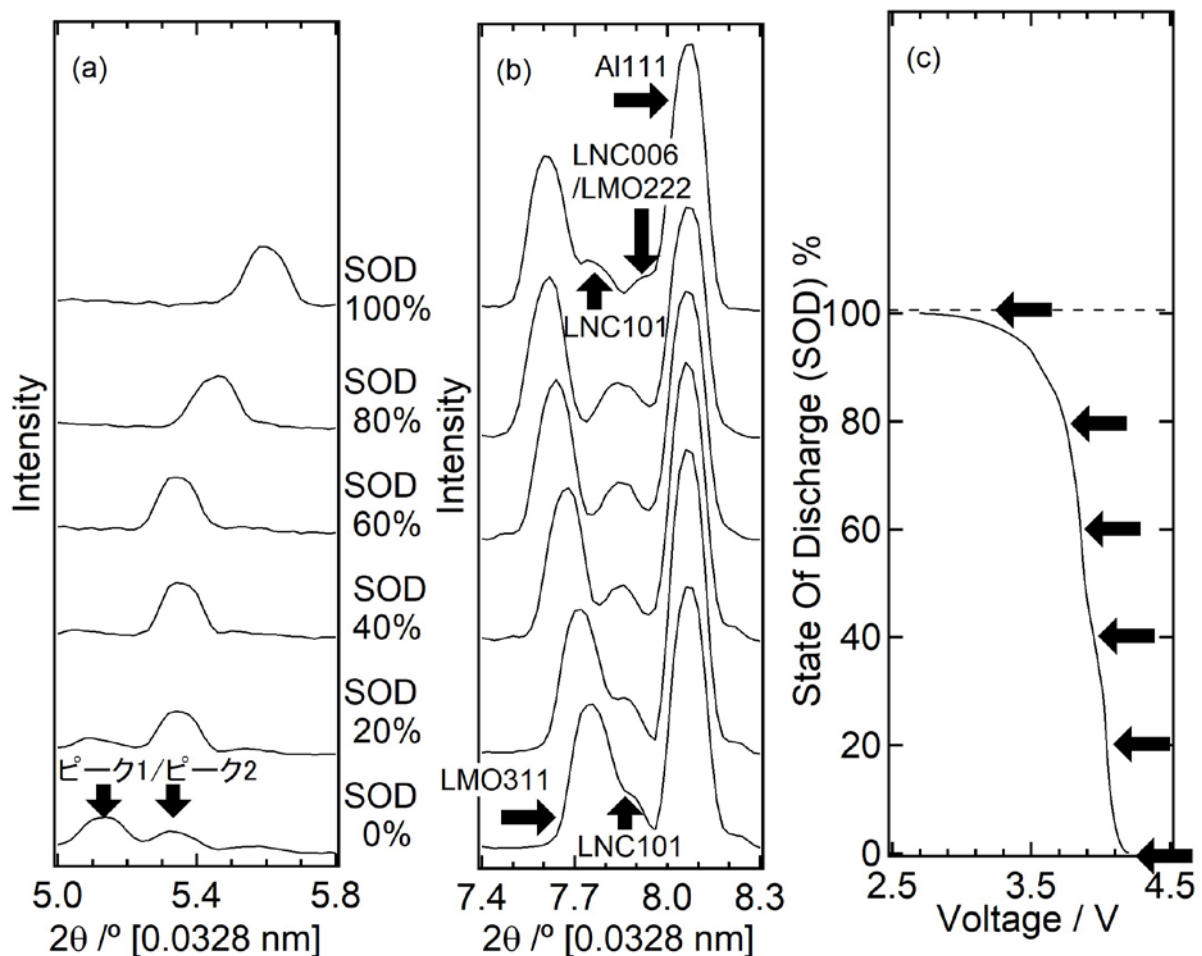


Fig. 5. Operand XRD patterns of battery during discharge process (a), (b). Diffraction peaks of Li-containing graphite indicate in (a), and diffraction peaks of LMO, LNC, Al indicate in (b). (c) Capacity curve (vertical axis) versus voltage (horizontal axis).

における LMO の利用量は 72%と求めた。LNC および負極の利用量を、ピーク角度・ピーク面積比から LMO と同様に見積もった。

電池の容量試験の結果、劣化電池の容量維持率は 76%であった。これに対して本手法で見積もった負極の利用量は 78%であり、電池の容量維持率と近い値となった。一方 LMO および LNC の利用量はそれぞれ 72%、88%となり、電池の容量維持率とは異なった。しかし対象電池は、LMO と LNC で構成された混合正極であるため、以下のように混合正極の利用量を見積もった。正極容量を LMO = 100 mAh/g、LNC = 170 mAh/g [7]と仮定し、XRF 分析結果により得られた重量比 LMO : LNC = 70 : 30 として、これらの活物質

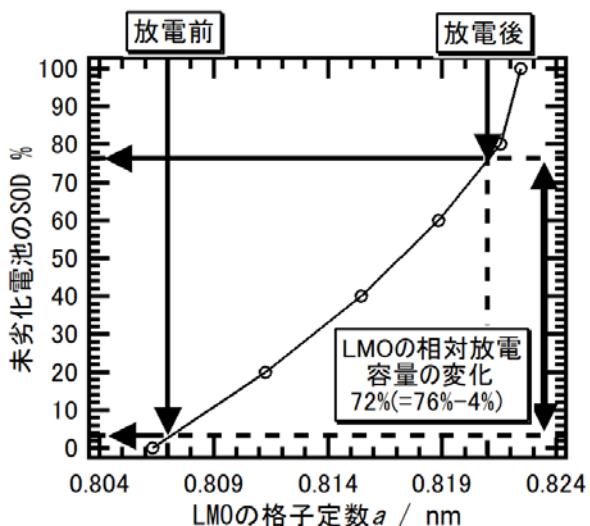


Fig. 6. SOD value versus lattice parameter a of LMO in non-degraded battery. A change in relative discharge capacity was obtained from the lattice parameters of LMO applied in the relationship between SOD value and the lattice parameter before and after discharge process.

Table 1. SOD values before and after discharge process, utilization capacity of positive and negative electrode materials, and capacity retention of degraded battery.

活物質	SOD/%		利用量 /%	容量維持率/%
	放電前	放電後		
電池	-	-	-	76
負極	黒鉛	16	94	78
	LMO	4	76	72
正極	LNC	8	96	88
	混合正極	-	-	79

の容量が単独電極および混合電極においても同じ前提で LMO と LNC の利用量を用いて、劣化電池における混合正極の利用量を見積もった。その結果劣化電池における混合正極の利用量は 79%と求められた。これらの計算で見積もられた結果を Table 1 にまとめる。

今回の劣化電池では、負極および混合正極の利用量は、ほぼ同一の値になり、両電極ともに電池容量に相当する、つまり正負極間を移動するリチウム量に規制されている可能性を示した。類似の正負極活物質を用いた劣化電池の解体分析により明らかになっている劣化の主因子は、正負極間でのリチウムの失活と報告されている [8]。そのため、本手法で得られた解析結果は、過去の解体分析結果[8]と同様な傾向で一致し、本手法の解析結果が妥当であると考えられる。そのため本測定手法が、厚み方向で電池全体の正負極を評価できることがわかった。

今後の課題

今後複数の劣化状態の電池を用いて、本手法の適用範囲を検証する予定である。

参考文献

[1] 小林剛、電力中央研究所 研究報告書、Q18008、(2018).

[2] Y. Mita, *et al.*: *Electrochemistry*, **78**, 384, (2010).

[3] J. Fayos: *J. Solid State Chem.* **148**, 278, (1999).

[4] J. Akimoto, *et al.*: *J. Crystal Growth*, **229**, 405, (2001).

[5] M. Guilmard, *et al.*: *Solid State Ionics*, **160**, 39, 2003.

[6] M. E. Straumanis: *J. Appl. Phys.* **30**, 1965, (1959).

[7] H. Y. Tran, *et al.*: *J. Electrochem. Soc.* **158**, A556, (2011).

[8] 小林剛、庄野久実、小林陽、宮代一、三田裕一、電力中央研究所 研究報告書、Q10026、2011.

2016A5050, 2016B5050, 2017A5050

BL16XU

X線回折によるガスタービン用 Ni 基超合金の塑性変形分布の評価 Plastic deformation distribution measurement of Ni-base superalloy for gas turbine blade using X-Ray Diffraction

向井 康博, 林 利彦, 出口 博史

Yasuhiro Mukai, Toshihiko Hayashi, Hiroshi Deguchi

関西電力株式会社

The Kansai Electric Power Company

ガスタービン動翼用 Ni 基超合金に 4 点曲げ試験により機械的に塑性変形分布を与えたサンプルに対して、SPring-8 放射光を用いた X 線回折測定を行い、回折 X 線の幅広がりから塑性変形分布を評価した。その結果、4 点曲げ試験により高い荷重が作用し、引張と圧縮の塑性変形を受けた領域ほど、回折 X 線のピーク幅は広がる傾向を示した。本測定から、塑性変形分布を回折 X 線のピーク幅測定から評価できる可能性が示唆された。

キーワード：ガスタービン，塑性変形，X 線回折

背景と研究目的

ガスタービン動翼は供用中に 1500°C を超える高温の燃焼ガスに晒されるため、高温強度に優れた Ni 基超合金鑄造材が使用されている。ガスタービン動翼では遠心力に加え、内部冷却を施しているため翼内外の温度差に起因する熱応力を受ける。このため、起動・運転・停止間で複雑な温度・応力履歴を受け、局所的にクリープ損傷や疲労損傷を受ける場合がある。ガスタービン動翼に生じる非弾性変形分布を測定する手法があれば、動翼の損傷・余寿命評価の高精度化や、実際に動翼に作用する温度・応力分布の推定精度向上が期待される。

結晶材料中に転位などの欠陥が存在すると欠陥周囲において格子間距離に乱れが生じるため、回折 X 線の幅広がり情報からこれらの欠陥密度を評価できることが知られている [1-4]。著者らはこれまでにクリープ変形や塑性変形を与えた Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施し、大きな非弾性変形を与えた試料ほど回折 X 線のピーク幅が増大することを報告している [5-7]。

本研究では、4 点曲げ試験により機械的に

塑性変形分布を与えた Ni 基超合金に対して、X 線照射位置を変化させながら X 線回折測定を行い、塑性変形分布と回折 X 線幅広がりとの関係性を評価した。

実験

ガスタービン動翼用 Ni 基超合金を供試材とし、板厚 10 mm、幅 10 mm、長さ 130 mm の角棒状の試験片を作製した。これに対して、内スパン 60 mm、外スパン 100 mm での 4 点曲げ試験を室温にて実施した。Fig. 1 に 4 点曲げ試験で得られた荷重-変位曲線を示す。変位 1.5 mm 程度から塑性変形が生じていることがわかる。4 点曲げ試験後の試料を切断、表面研磨を施した後に、X 線回折測定に供した。

Fig. 2 に 4 点曲げ荷重負荷後のサンプルを X 線回折における座標系と合わせて示す。Fig. 2 に示されるとおり、4 点曲げ試験で与えた塑性変形による反りが生じている様子がわかる。

X 線回折試験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL16XU で行った。サンプルと回折装置の光学系の座標関係は Fig. 2 の通りである。測定では、X 線波長が約 0.062 nm、スリットにより 0.2 mm × 0.2 mm に絞った X 線ビ

ームを用い、サンプルの引張変形側(y軸が+方向)から圧縮変形方向(y軸が-方向)まで、ビーム照射位置を変化させたX線回折測定を行い、塑性変形が発生した領域を回折X線の幅広がりから評価できるか否か検討した。回折面は(001)から(008)面まで測定した。

結果および考察

測定結果の一例として、(005)面および(008)面の回折X線ピークプロファイルを図. 3に示す。図の横軸は散乱ベクトル k の、ブラッグ角 θ_B における値 k_B からのずれを表している。 k および k_B は次式に回折角度 θ 、ブラッグ角度 θ_B を代入することで計算される。

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \tag{1}$$

λ は波長である。Fig. 3 より、曲げ試験片の両

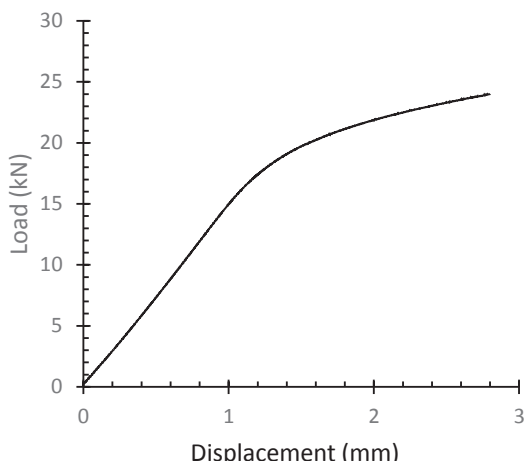


Fig. 1. Load and displacement curve of four-point bending test.

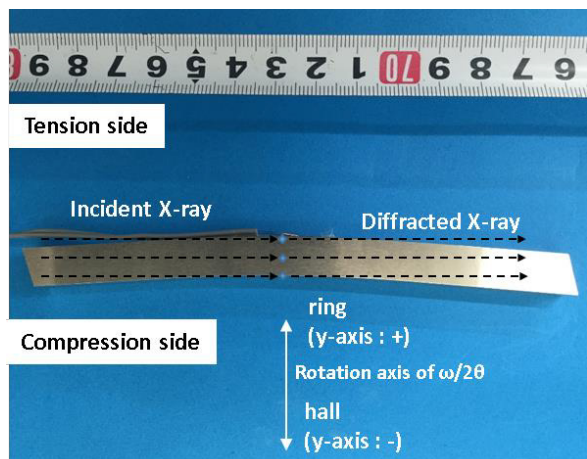
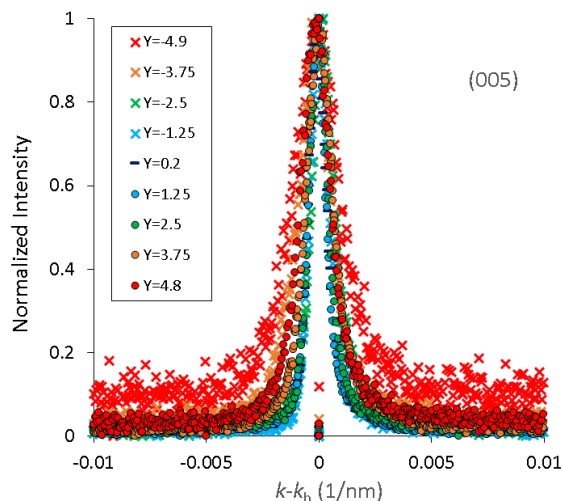
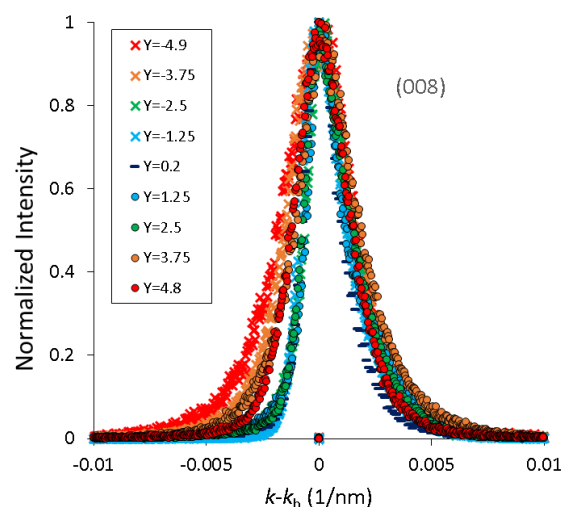


Fig. 2. Four-point bend specimen and geometry of X-ray diffraction analysis.



(a) (005) plane



(b) (008) plane

Fig. 3. Diffraction X-ray peak profile.

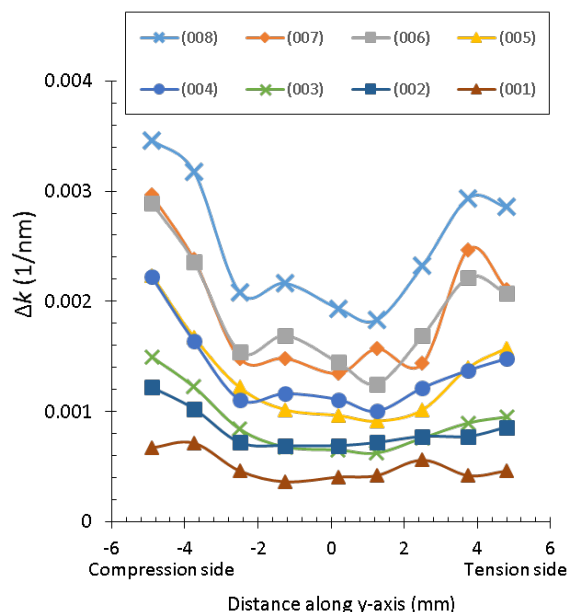


Fig. 4. Distribution of peak broadening of scattering vector, Δk (1/nm).

表面に近い場所ほど ω - 2θ スキャンの幅も増大していること、その傾向は回折面指数が高いほど明瞭であることがわかる。

Fig. 4 に測定位置と散乱ベクトルの半価幅 Δk の関係を示す。 Δk は次式で計算される値である。 $\Delta 2\theta$ は検出器角度の半価全幅である。

$$\Delta k = \frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta 2\theta \quad (2)$$

Fig. 4 より、板厚中央に比較して、両側面に近いほど散乱ベクトルの半価幅が増大している傾向があることがわかる。4 点曲げ試験では板厚中央に作用する荷重は小さく塑性変形を生じておらず、側面に近い領域ほど大きな塑性変形が発生していると考えられる。Fig. 3 や Fig. 4 に示される回折 X 線ピーク幅情報は塑性変形分布を捉えていると示唆される。

まとめと今後の課題

塑性変形分布を与えたガスタービン動翼用 Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を行い、ガスタービン動翼に生じる塑性変形分布を回折 X 線のピーク幅測定から評価できる可能性が示唆された。しかしながら、データのばらつきも認められたため、今後より詳細なデータ評価や測定手法検討を進めたい。

謝辞

実験に際して、ご協力いただいた㈱電力テクノシステムズ 野口真一氏に謝意を表します。

参考文献

- [1] B. E. Warren: *X-RAY DIFFRACTION*, Dover Publications, Inc. (1969).
- [2] S. K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K. B. S. Rao, and B. Raj: *Scripta Materialia*, **51**, 59 (2004).
- [3] 熊谷正芳, 菊地拓哉, 今福宗行, 大谷眞一: *鉄と鋼*, **99(5)**, 366 (2013).
- [4] 新谷剛志, 村田純教, 寺田芳弘, 森永正彦: *日本金属学会誌*, **74(12)**, 806 (2010).
- [5] 向井康博, 林利彦, 出口博史, 香川裕之: *123HiMAT-2015*, 210 (2015).
- [6] 向井康博: 平成 28 年度火力原子力発電大会論文集 (2017).
- [7] Y. Mukai: *Structural Integrity Procedia*, **2**,

895 (2016).

電極/p-GaN の硬 X 線光電子分光測定における帯電抑制検討 Study on suppression of charging of the electrode/p-GaN in HAXPES measurement

新井 龍志, 稲葉 雄大, 水島 啓貴, 工藤 喜弘
Ryoji Arai, Yuta Inaba, Hirotaka Mizushima, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社 R&D センター
R&D Center, Sony Corporation

窒化ガリウム(GaN)を用いた発光デバイスでは、駆動電圧の上昇の原因となる電極/p 型 GaN 界面のコンタクト抵抗を低減するうえで、界面バンド構造を正確に把握することが重要となる。硬 X 線光電子分光法で界面バンド構造を評価できるが、測定時の帯電が懸念されていた。そこで、帯電現象の検証とその抑制方法を検討した結果、光電子の脱出深さに依存した帯電現象が明らかとなり、アッテネータ挿入、入射角度振り、入射 X 線低エネルギー化が帯電抑制に一定の効果のあることが確認された。

キーワード：発光デバイス, GaN, 窒化物半導体, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的

窒化ガリウム(GaN)を用いた発光デバイスでは、GaN と金属電極との界面に生じるコンタクト抵抗の増大が駆動電圧の上昇につながる。コンタクト抵抗は界面に形成される障壁エネルギーや空乏層の幅が大きく影響している。特に、p 型 GaN (p-GaN)と電極の界面では、p-GaN の仕事関数が高いために正孔障壁エネルギーが大きく、コンタクト抵抗の低減が難しいという課題がある。したがって、コンタクト抵抗を低減するには、その起源となる界面のバンド構造 (バンドの曲がり) を解明し、制御することが重要となる。

硬 X 線光電子分光法 (HARd X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HAXPES)は、対象材料の価電子帯や内殻軌道といった占有電子の状態密度を直接的に観察する手法である。特に、励起源として硬 X 線を用いることで、励起される光電子の平均自由行程が大きくなるため、電極越しに GaN を観察し、界面のバンド構造を評価することが可能である。例えば、界面に向かってバンドが曲がっている場合、実験で得られる光電子スペクトルは異なる深さから放出された、エネルギーが連続的

に変化する光電子の重畳とみなすことができる。したがって、バンドのポテンシャルモデルを仮定し、非弾性散乱による光電子の減衰を考慮したスペクトルフィッティングにより、p-GaN のバンド構造を導出することができる。一方で、光電子分光では、往々にして光電子放出により試料が正に帯電し、観測される束縛エネルギーのシフトやピーク形状のブロードニングが発生することがある。このような帯電現象は電極/p-GaN 構造でも確認され、上述のようなバンド構造の導出精度に悪影響を及ぼす。一般的には、試料の接地や数 eV 程度の電子線照射により、帯電を補償することができる。しかしながら、HAXPES では高エネルギーかつ高強度の放射光 X 線の照射により、帯電が補償されにくい深い領域からも多量の光電子が脱出するため、通常の帯電対策では不十分である。

今回、電極/p-GaN 構造の帯電を抑制するために、アッテネータによる X 線強度の低減、X 線の入射角度振りによる放出光電子量の低減、X 線エネルギーの低下による深い領域の放出光電子量の低減を試み、その効果を検証した。

実験

評価試料はGaN基板上的Mgドープのc面p-GaNエピタキシャル膜上にITO、Ni、Pdをそれぞれスパッタ成膜したもので、電極膜厚は7 nmとした。Mgドープ量は $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を今回の試料の基準(以下、 $\times 1$ 品)として、その2.5倍、5倍、10倍(以下、 $\times 2.5$ 、 $\times 5$ 、 $\times 10$ 品)の4水準とした。5 mm角の試料の裏面を銀ペーストで試料ホルダーに貼り付け、さらにカーボンテープで試料表面と試料ホルダーを接地させた。

硬X線光電子分光測定はSPring-8のBL16XUで行った。Si二結晶分光器とSiチャンネルカット分光器で単色化した縦40 μm 、横150 μm 程度の放射光X線を試料に照射し、N1s軌道からの光電子をアナライザー(VG Scienta社R4000)で取り込んだ。

入射X線強度の低減はアルミニウム製のアッテネータ(膜厚25、50、100、200、300 μm)を用いた。イオンチャンバーで計測した光強度比はアッテネータなしに対して、それぞれ0.7、0.5、0.25、0.07、0.02であった。また、試料表面に対するX線入射角度を2~30°の範囲で変化させた。入射角度が大きくなるに従い、光電子の発生領域がより深くなるため、光電子の放出を抑制することができる。ただし、30°以上では光電子放出量が著しく低く、また、弾性散乱の影響が現れ始めるため、実際の実験には適さない。入射X線エネルギーは7.95 keVおよび5.96 keV(以下、8 keV励起、6 keV励起)とした。N1s光電子のGaN中の平均自由行程は8 keV励起で約9.8 nm、6 keV励起で約7.5 nmである[1,2]。これらの測定条件に対するピークの位置と形状の変化を観察し、帯電の抑制効果を検証した。

結果および考察

Fig. 1に、8 keV励起、2°入射、アッテネータなしの条件で得られたN1sスペクトルを示す。いずれも395.4 eVにメインピークが位置し、高束縛エネルギー側に肩構造が確認された。さらに、Mgドープ量が低くなるに従い、肩構造の強度が顕著に増加した。Ga 2p_{3/2}スペクトルでも同じ傾向が確認された。この特徴的なスペクトル形状はp型窒化物半導体で見られる界面に向かって下向きに曲がる

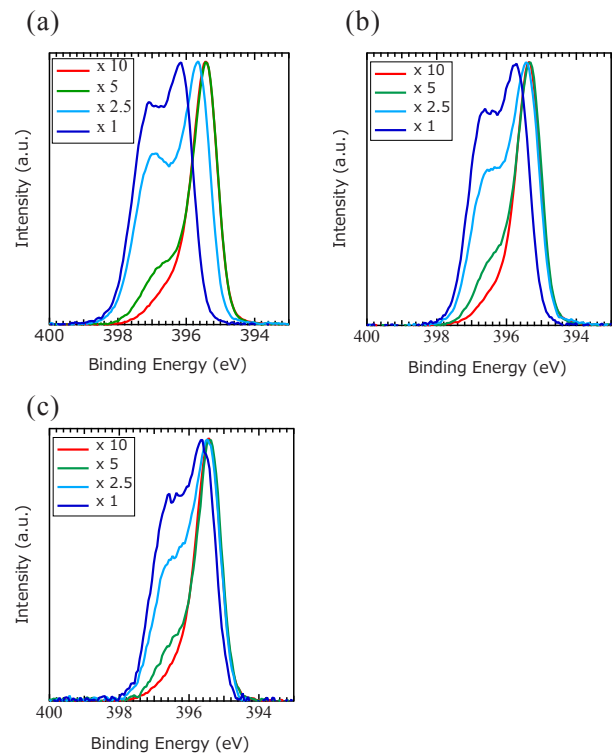


Fig. 1. N1s spectra of (a) ITO/p-GaN, (b) Ni/p-GaN, and (c) Pd/p-GaN measured with 8 keV excitation and 2° incidence angle without attenuators.

バンド構造によるものであり、メインピークがバルク側のフラットなエネルギー領域、肩構造が界面側のバンドベンディング領域を反映していると考えられた[3,4]。Mgドープ量の低下により肩構造が強くなるのは、空乏層幅が広く、バンドが緩やかに曲がるためと定性的に解釈できる。その他の大きな変化として、ITO/p-GaNのメインピークが $\times 2.5$ 品で0.3 eV、 $\times 1$ 品で0.8 eVシフトしている。一方、肩構造の位置に変化はなかった。また、Ni/p-GaN、Pd/p-GaNでは、 $\times 1$ 品のシフト量が小さく、 $\times 2.5$ 品はほとんどシフトしなかった。メインピークはエネルギーがフラットなバルク成分であり、Mgドープ量や電極種に関わらず同じ値を取るはずである。したがって、低Mgドープ量品のメインピークのシフトは導電性の低下による帯電が原因と考えられた。そこで、SPring-8に比べてX線強度が著しく弱く、帯電の影響がないと想定される実験室系HAXPES装置で検証を行った。

Fig. 2に実験室HAXPES装置(ULVAC-PHI社Phi Quantes)で測定したITO/p-GaNのN1s

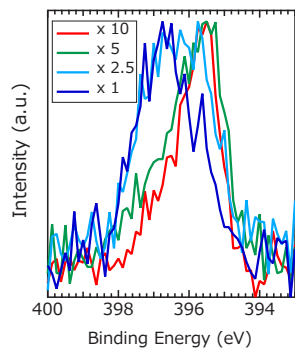


Fig. 2. N1s spectra of ITO/p-GaN measured using a laboratory-based HAXPES equipment.

スペクトルを示す。入射 X 線のエネルギーは 5.4 keV (Cr-k α) である。Fig. 1 よりもエネルギー分解能と S/N 比は悪いが、Fig. 1 の $\times 10$ 品とメインピークおよび肩構造のピーク位置が一致している。ただし、光電子の平均自由行程が小さいため、相対的にバルク成分のピーク強度が弱くなっている。また、低 Mg ドープ量でもメインピークの立ち上がり位置に変化はなく、Fig. 1 のようなピークシフトは確認されなかった。以上より、メインピークのシフトは帯電が原因と判断された。光電子の平均自由行程を考慮すると、 $\times 1$ 品のメインピークはおおよそ界面から深さ 10 nm 以上のバルクの寄与、肩構造は 10 nm 以下の界面近傍の寄与である。低 Mg ドープ p-GaN では、電極に近い界面近傍は帯電が補償されるが、界面から 10 nm 以上離れると帯電補償が不十分と考えられる。このような帯電補償の深さ依存性は HAXPES 特有の現象と言える。また、深さ方向で帯電シフト量が異なる場合、メインピークと肩構造のエネルギー差が小さくなり、導出されるバンドの曲がり量が過小評価され、バンド構造の定量的な評価が困難となる。そこで、各種条件振りによる帯電の抑制を検討した。

Fig. 3(a) に、ITO/p-GaN $\times 1$ 品の 8 keV 励起で得た N1s バルク成分ピーク位置の入射角度と光強度の依存性を示す。バルク成分のピーク位置は、Voigt 関数で記述したバルク成分と界面成分の 2 つのピークによるスペクトルフィッティングから簡易的に得た。また、リファレンスとして、 $\times 10$ 品の入射角度 2° の結果も示す。光強度が弱くなるにしたがって、ピ

ーク位置が低束縛エネルギー側に移動し、帯電シフト量が低減することが確認された。同様に、入射角度を大きくすることにより、帯電シフト量が低減することが確認された。しかしながら、依然として $\times 10$ 品よりも ~ 0.4 eV の差異があることから、帯電の抑制効果は限定的であった。

Fig. 3(b) に、ITO/p-GaN $\times 1$ 品について、 2° 入射の 8 keV 励起と 6 keV 励起の N1s バルク成分ピーク位置の光強度依存性を示す。6 keV 励起のピークは 8 keV 励起よりも低束縛エネルギー側に位置した。6 keV 励起では、深い領域からの光電子放出量が低減するため、帯電シフトが低下したと考えられる。

Fig. 3(c) に、ITO/p-GaN $\times 1$ 品、 $\times 2.5$ 品および $\times 10$ 品について、8 keV 励起、 2° 入射の N1s バルク成分ピーク位置の光強度依存性を示す。 $\times 2.5$ 品のピークは $\times 1$ 品よりも低束縛エネルギー側に位置し、 $\times 10$ 品との差異が 0.2 eV 以下にまで抑えられた。Mg ドープ量 $\times 2.5$ 品では、光強度の低下に加えて、入射角度振りや 6 keV 励起により帯電シフトを完全に抑制できることが見込まれる。

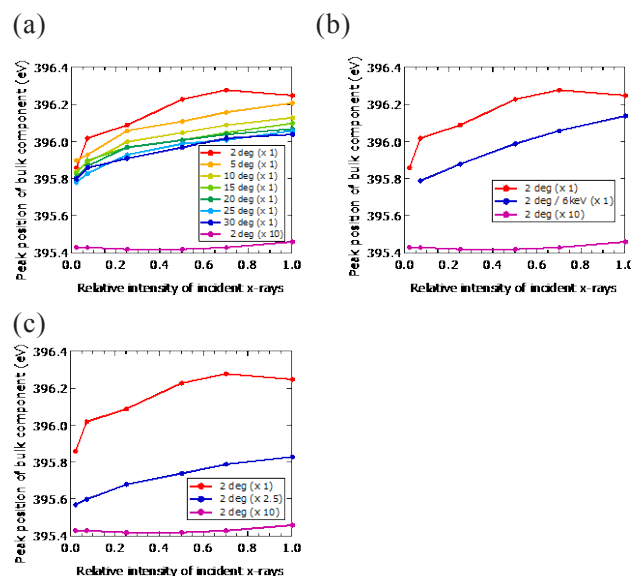


Fig. 3. Dependence of peak position of bulk component on (a) intensity of incident x-rays and incident angle, (b) intensity of incident x-rays and excitation energy, and (c) intensity of incident x-rays and Mg doping concentration.

以上、低 Mg ドープの p-GaN と電極の積層構造では、界面からおおよそ深さ 10 nm 以上で明瞭な帯電が発生し、特に ITO/p-GaN の帯電シフト量は 0.8 eV と最も大きかった。このような光電子の脱出深さに依存した HAXPES 特有の帯電シフトはバンド構造の導出に悪影響を及ぼす。アッテネータ挿入、入射角度振り、低エネルギー化で、それぞれ帯電抑制効果を定量的に把握した。それにより、Mg ドープ濃度 $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の p-GaN と電極の積層構造の帯電を完全に抑制できる見込みが得られた。

今後の課題

10^{19} cm^{-3} 前半の Mg ドープ濃度を有する p-GaN と電極の積層構造での有効な帯電抑制条件、手法がまだ見出されていない。光電子放出量をさらに低減することにより帯電は抑制するが、当然ながら長時間の測定が必要となり、現実的ではない。例えば、高エネルギー電子線照射など他の帯電抑制方法を検討したい。

参考文献

- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Surf. Interf. Anal. **21**, 165 (1994).
- [2] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: Surf. Interf. Anal. **47**, 871 (2015).
- [3] M. Imura, S. Tsuda, T. Nagata, H. Takeda, M. Y. Liao, A. L. Yang, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Koide, K. Kobayashi, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi: Appl. Phys. Lett. **103**, 162110 (2013).
- [4] M. Imura, S. Tsuda, H. Takeda, T. Nagata, R. G. Banal, H. Yoshikawa, A. Yang, Y. Yamashita, K. Kobayashi, Y. Koide, T. Yamaguchi, M. Kaneko, N. Uematsu, K. Wang, T. Araki, and Y. Nanishi: J. Appl. Phys. **123**, 095701 (2018).

マグネシウム合金における四点曲げ歪の深さ依存性評価 Depth Dependency Evaluation of the Strain of Magnesium Alloy in Four-Point Bending

平井 慧, 福永 由加, 山口 浩司, 後藤 和宏, 徳田 一弥, 佐藤 一成
Kei Hirai, Yuka Fukunaga, Koji Yamaguchi, Kazuhiro Goto, Kazuya Tokuda, Issei Satoh

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

マグネシウム合金は実用構造材料のうち最も軽い金属であり、現在、モバイル用電子機器の筐体で製品化されている。今後は、輸送機器分野への用途拡大が期待されているが、材料内部に生じる応力の Computer Aided Engineering(以下、CAE)解析およびその妥当性を検証する実験手法の確立が必要である。そこで本研究では、高エネルギー放射光を用いることで実製品の厚みにおいて歪スキャニング法による測定を実施し、CAE 解析結果が実験結果と一致するのかが検証を行った。結果として、CAE 解析で得た歪の深さ依存性は、実験値と一致することが確かめられた。

キーワード：マグネシウム合金，歪スキャニング法，CAE

背景と研究目的

マグネシウム(以下、Mg)合金は軽量かつ高強度が特徴の構造材料であり、現在普及している鉄やアルミニウムと比較して非常に高い比強度を有する金属材料である[1]。現在、当社の Mg 合金はモバイル用電子機器の筐体で製品化されており、今後は軽量化ニーズが高く市場拡大が見込まれる自動車、航空機などの輸送機器用途においても実用化が期待されている。一方で、輸送機器用途では複雑な使用環境が想定されるため、その材料設計には Computer Aided Engineering(以下、CAE)による材料内部に生じる応力解析が必須であるが、CAE 解析結果の妥当性を実験的に検証する手法も必要不可欠である。上記を検証する実験手法として、X 線回折(以下、XRD)を用いた歪スキャニング法に着目した。歪スキャニング法は材料の表面から内部にかけての歪や残留応力の深さ依存性を非破壊で評価可能な手法である[2,3]。

本実験では、実製品を想定した厚みの Mg 合金に対して四点曲げ治具を用いて応力勾配を形成し、全体の厚みを貫通可能な高エネルギー

の放射光を活用して、歪スキャニング法の測定を実施し、CAE 解析により得られる厚み方向の歪変化の深さ依存性が、実験的に得られる厚み方向の歪の深さ依存性と一致するのかが検証を行った。

実験

Mg を母相として添加元素 (Al:9wt%、Zn:1wt%) を加えた合金をロール圧延により厚み 0.50 mm とし、7 mm × 49 mm の板状に切り出した。その後 400°C で 2 時間の熱処理を行うことで、残留応力を緩和させた Mg 合金板を試験片とした。上記試験片に応力を負荷させるために、曲げた状態を保持する治具(以下、四点曲げ治具)を用いた。

上述の状況を再現する CAE 解析には構造解析ソフトウェア NX Nastran を用いた。四点曲げ治具は構造上 4 回対称を有しているため、Fig. 1 のように 1/4 領域のみをモデル化し、四点曲げ治具で負荷応力を掛けたときの試験片長手方向及び厚み方向の歪を CAE 解析により算出した。機械的な縦弾性係数は 45 GPa、ポアソン比は 0.304 とした。

XRD測定はBL16XU(サンビームID)で実施した。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて30.0 keVに単色化した。入射側4象限スリットの開口幅は、試料深さ方向の空間分解能を高くするため、縦50 μm \times 横1000 μm とした。試料からの回折線の検出には、Huber製8軸回折計の2 θ アーム上に設置したYAP(Ce)シンチレーション検出器を用い、ダブルスリットの開口幅は入射側4象限スリットと同様、縦50 μm \times 横1000 μm とした。また、測定深さ以外からの回折線を検出しないようにするため、2 θ アーム上にSi 111アナライザ結晶をセットし、アナライザ有無の効果も検証できるようにした。試料に対する入射角(ω)は $\omega = \theta$ となるように設定し、走査軸は2 θ - ω 、走査範囲はMg 004反射由来の回折角度周辺とした。歪スキヤニング法については、試験片最表面を0 mmとし、試験片の厚み0.50 mmを超える深さ0.60 mmまで、0.10 mm毎に計7水準の深さで2 θ - ω 測定を実施し、得られたピークを擬Voigt関数でフィッティングして面間隔を算出した。

四点曲げ治具は社内で設計したものを利用した。四点曲げ治具による負荷応力は、X線を入射する面の裏側に歪ゲージを貼り付けて歪を計測し、機械的な縦弾性係数45 GPaを乗じて算出した。上記歪の検出には、共和電業製歪ゲージ(KFG-3-120-C1-16L3M2R)を用いて、KEYENCE製データロガーNR-500及びひずみ計測ユニットNR-ST04によりデータ収集を行った。試験片の長手方向への負荷応力は、歪ゲージによる歪を元に決定し32 MPa (歪: 7.1×10^{-4} 相当)とした。

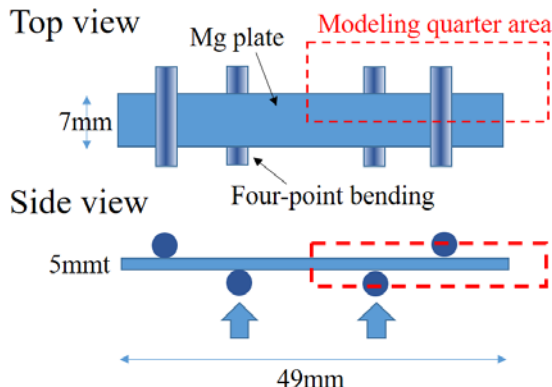


Fig. 1. CAE model in four-point bending.

結果および考察

Fig. 2(a)に CAE 解析によって求めた四点曲

げ治具で負荷応力を掛けたときの長手方向の歪の空間分布を示す。試験片の表面側で引張応力、裏面側に圧縮応力がかかる結果であり、表面側で歪は正、裏面側で歪は負の値を取る。CAE 解析結果より、表面側表層での長手方向の歪が 7.1×10^{-4} に相当するのは、四点曲げ治具による押し上げ量が 0.30 mm の条件であった。Fig. 2(b)に押し上げ量 0.15 mm と押し上げ量 0.30 mm における試験片長手方向の歪の深さ依存性を示す。歪は押し上げ量に比例し、表面側表層から裏面側に向けて直線的に減少する結果が得られた。

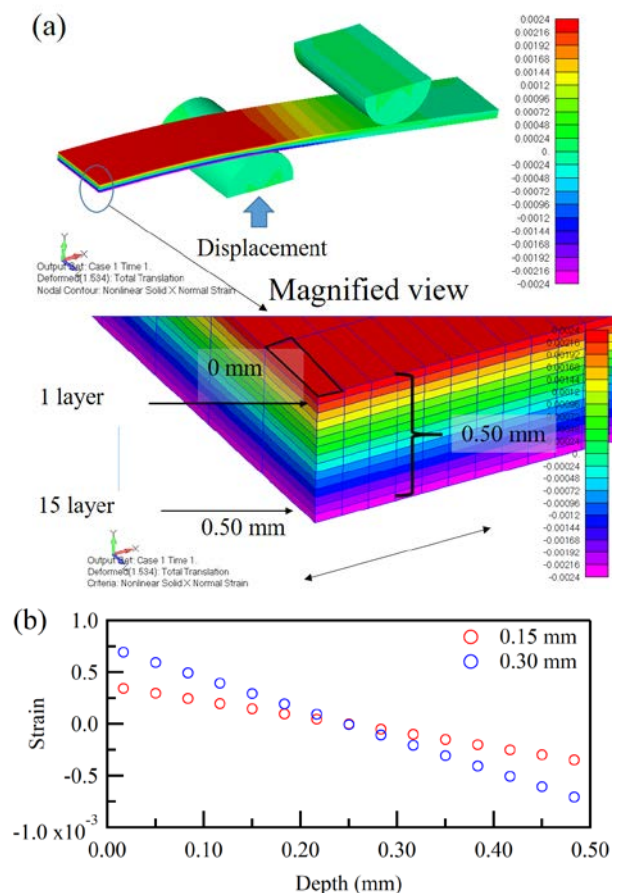


Fig. 2. The strain of Mg-alloy plate along longitudinal direction in four-point bending. (a) CAE results. (b) Depth dependence of the strain.

続いて、Fig. 3(a)に CAE 解析によって求めた四点曲げ治具で負荷応力を掛けたときの試験片厚み方向の歪の空間分布を示す。長手方向の結果とは異なり、表面側で圧縮応力が、裏面側に引張応力がかかる結果となり、表面側で歪は負、裏面側で歪は正の値となった。押し上げ量 0.15 mm、0.30 mm のそれぞれの厚み方向の歪の深さ依存性を Fig. 3(b)に示す。

長手方向で得られた傾向とは逆に、歪は表面側表層から裏面側に向けて直線的に増加するが、厚み方向の変化量の絶対値は長手方向の変化量の絶対値より小さく、ポアソン比である約 0.3 倍程度しかない。

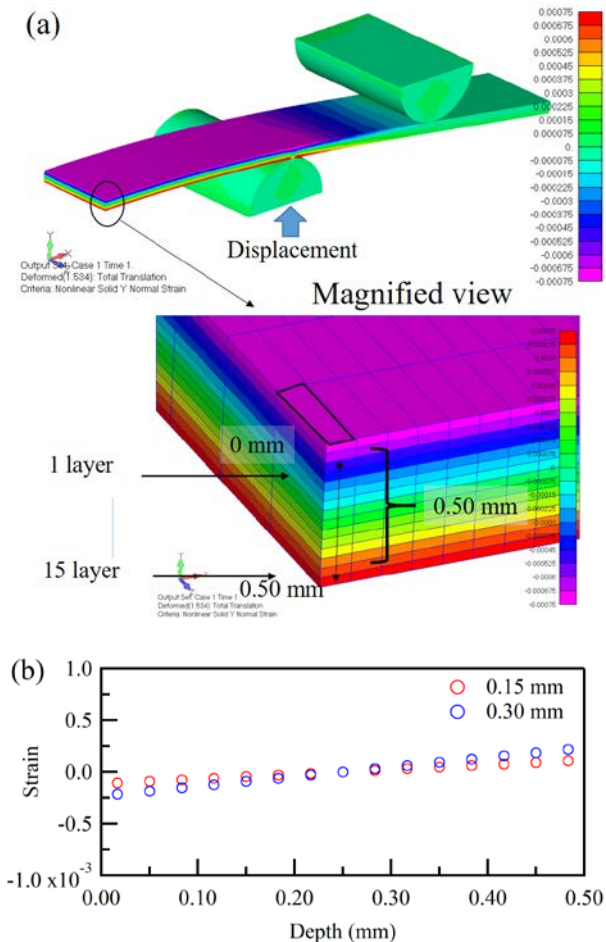


Fig. 3. The strain of Mg-alloy plate along thickness direction in four-point bending. (a) CAE results. (b) Depth dependence of the strain.

次に、Fig. 4 にアナライザ結晶を用いなかった場合の試験片表層からの深さ 0.20 mm、0.40 mm、0.60 mm における Mg 004 反射の回折プロファイルを示す。厚み 0.50 mm の試験片が存在しない深さ 0.60 mm においても Mg 004 反射由来のピークが観測された。

続いて Fig. 5 にアナライザ結晶を用いた場合の試験片表層からの深さ 0.20 mm、0.40 mm、0.60 mm における Mg 004 反射の回折プロファイルを示す。深さ 0.20 mm、0.40 mm においては Mg 004 反射由来のピークが観測されているものの、アナライザ結晶を用いなかった場合と異なり、厚み 0.50 mm の試験片

が存在しない深さ 0.60 mm においては Mg 004 反射由来のピークは観測されなかった。

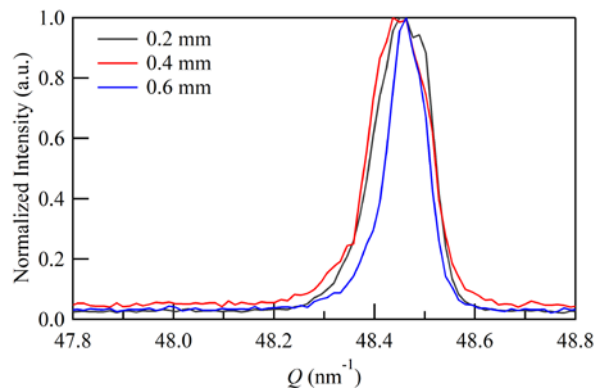


Fig. 4. The XRD profile diffracted from Mg 004 reflection without the analyzer crystal.

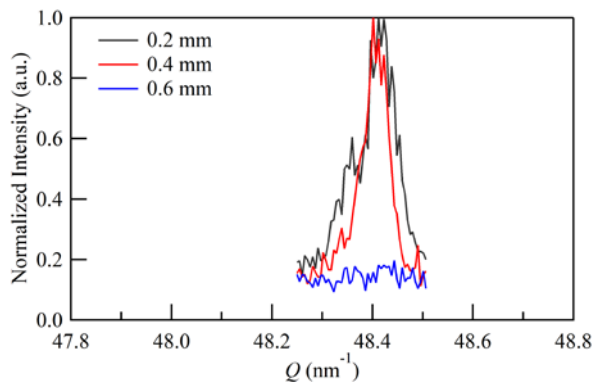


Fig. 5. The XRD profile diffracted from Mg 004 reflection with the analyzer crystal.

Fig. 6 に CAE 解析によって求めた歪の深さ依存性と、アナライザ結晶の有無それぞれにおける歪スキニング法によって求めた Mg (004)面間隔から算出した歪の深さ依存性の結果を示す。Mg (004)面間隔から歪を算出する時の d_0 の値は下記のように求めた。試験片厚み方向中央部において $\Delta d = 0$ と仮定することで、試験片厚み方向中央部における Mg (004)面間隔 0.129781 nm を d_0 の値とした。まず CAE 解析によって求めた歪は Fig. 3 ですでに示したように表面側で歪は負、裏面側で歪は正の値となる。次に、アナライザ結晶を用いなかった場合の歪スキニング法によって求めた Mg (004)面間隔から算出した歪は、表面側で歪は負であるものの、深くなるのに伴って歪は負のまま絶対値が大きくなる傾向が確認でき、これは CAE 解析の結果とは一致しない結果となった。一方で、アナライザ結晶

を用いた場合の歪スキャンニング法によって求めた Mg (004)面間隔から算出した歪は、表面側で歪は負、裏面側で歪は正の値となる振る舞いが確認できた。また、CAE 解析の結果は、アナライザ結晶を用いた場合の歪スキャンニング法の結果と良く一致していることも確認できた。

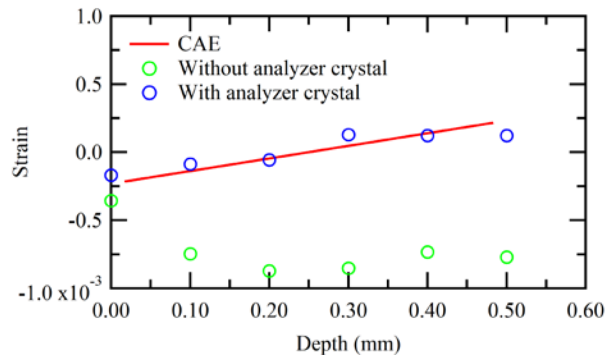


Fig. 6. Depth dependence of the strain of Mg-alloy plate along thickness direction. (Red line: CAE results. Green circle: Without analyzer crystal. Blue circle: With analyzer crystal.)

考察

アナライザ結晶を用いずに歪スキャンニング法による測定を実施した場合、試験片が存在しない筈の表面側表層から 0.60 mm の深さで Mg 004 反射由来のピークが観測された。一方、アナライザ結晶を用いた場合には、Mg 004 反射由来のピークは観測されなかった。アナライザ結晶の有無により、Mg 004 反射由来のピークの有無が異なる結果となった。これらの違いは深さ方向についての空間分解能によると考えられる。深さ方向についての空間分解能を考慮する上で重要なのは入射側 4 象限スリットとダブルスリットにより決定されるゲージ体積である[4]。アナライザ結晶を用いた場合は角度発散が抑制されるため、高さ 51 μm × 横 314 μm のひし形状のゲージ体積となる。一方、アナライザ結晶を用いなかった場合は、高さ 186 μm × 横 1156 μm の平行四辺形に近い形状のゲージ体積となる。これらのゲージ体積の違いが、深さ方向の空間分解能の差異となっていると考えられる。また、アナライザ結晶を用いなかった場合には、光学系中心とゲージ体積の重心位置とのずれが生じることによって、回折角 2θ に誤差が含まれ回

折ピークシフトが起こる[5]。この影響により、アナライザ結晶の有無で歪の深さ依存性の振る舞いが異なると考えられる。

CAE 解析で求めた歪の深さ依存性は、歪スキャンニング法により測定した歪の深さ依存性と良い一致を示していた。CAE 解析と実験で求めた歪の差異は最も大きいところでも 7.8×10^{-5} 程度であり十分小さく、弾性係数の妥当性などから考えると、CAE 解析による設計は実用上、妥当な値であると考えられる。

まとめと今後の課題

高い空間分解能が得られるアナライザ結晶及び放射光を用いた歪スキャンニング法により Mg 合金板の各深さでの歪を定量的に捉え、CAE 解析の妥当性を実験的に検証できた。Mg 合金の構造用実用材料としての用途拡大に向けて、今後は実使用の環境に即した応力状態での CAE 解析と実験的な検証を進めていく。

参考文献

- [1] 鎌土重晴, 小島陽: まてりあ **38**(4), 285 (1999).
- [2] P. J. Webster, G. B. M. Vaughan, G. Mills and W. P. Kang: Mater. Sci. Forum, **278-281**, 323 (1998).
- [3] 菖蒲敬久, 水木純一郎, 鈴木賢治, 鈴木裕士, 秋庭義明, 田中啓介: 材料 **55**(7), 647 (2006).
- [4] P. J. Withers, M. Preuss, P. J. Webster, D. J. Hughes, A. M. Korsunsky: Mater. Sci. Forum, **404-407**, 1 (2002).
- [5] 町屋修太郎, 秋庭義明, 鈴木賢治, 田中啓介, 栗村隆之, 小熊英隆: 日本機械学会論文集, **71**(711), 1530 (2005).

2016B5311, 2017A5311, 2017B5311

BL16B2

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 Analysis on Internal Residual Stress of Thermal Barrier Coating using High Energy X-Ray

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

^a川崎重工業(株), ^b川重テクノロジー(株)

^aKawasaki Heavy Industries, Ltd., ^bKawasaki Technology Co., Ltd.

ガスタービンエンジンに用いられる遮熱コーティングの剥離挙動の解明のため、高エネルギー放射光 X 線を用いたボンドコート内部応力測定を実施した。高温 in-situ 応力測定により、ボンドコートは室温では高い引張応力を示すが、高温環境では引張応力が減少することが分かった。また、運用中の劣化を模擬した種々の熱処理をおこなった試験片に対しても応力測定を実施し、ボンドコートの酸化劣化が内部応力に与える影響について検討した。

キーワード： X 線回折、応力測定、遮熱コーティング

背景と研究目的：

ガスタービンの高温部の部品には、高温ガス流から部品を保護するために遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings, TBC) が適用されている。TBC は、Ni 基合金の基材の上に MCrAlY 合金 (M = Ni or Co) のボンドコート層を施工し、その上にイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) を施工したものである。

TBC は各種のガスタービンに広く適用されているが、しばしば剥離損傷を起こすことが問題となる。TBC はトップコートとボンドコートの線膨張係数の違いから、ガスタービンの始動停止による加熱冷却サイクルによって内部に熱応力を生じ、損傷を受ける。また、高温での長時間の運用により、ボンドコートが酸化されトップコートとボンドコートの界面に酸化物層 (Thermally Grown Oxide, TGO) が生じる。TGO 層は非常に強い圧縮応力場となっていることが報告されており [1]、TBC の剥離き裂発生に影響を与えていると考えられる。したがって、TBC の剥離挙動の解明、寿命予測のためには、熱サイクルや酸化による TGO の生成と TBC 各層の内部残留応力挙動の関係性を理解する必要がある。

トップコートに対しては、X 線回折法 (ラボ機による X 線回折及び放射光ひずみスキャン法) による残留応力測定が試みられている [2]。また TGO の応力測定法としては、Cr³⁺ の蛍光ピークシフトを利用した方法が知られている [1]。さらに、ボンドコートの応力測定の試みとして、放射光施設での高エネルギー X 線を用いた残留応力測定が実施されている [3]。しかし、ガスタービンの運用中に与えられる種々の熱履歴によってボンドコート内部の応力状態がどのように変化するかについては、これまでの研究では十分に調べられていない。そこで本研究では、長時間の熱劣化を模擬した TBC の試験片を作製し、この試験片のボンドコートの応力状態を測定することを試みた。

実験：

Ni 基合金 CMSX-4 の基材の上にボンドコートとして NiCoCrAlY (Ni-23Co-17Cr-13Al-0.45Y) を高速フレーム溶射法で約 100 μm 施工した。その上に 8wt%-Y₂O₃-ZrO₂ を大気プラズマ溶射し、約 80 μm のトップコート層を施工した。これを幅 10 mm、長さ 20 mm、厚さ 1.5 mm の大きさに加工した後、真空中で後熱処理し試験片とした。

この試験片に対し、大気中で種々の熱処理を実施した。表 1 に試験片の熱処理条件を示す。IT75、IT500 の試験片は静的な条件での連続加熱をおこなったものである。それぞれ 1100°C の大気炉中で 75 h、500 h の連続的な熱処理をおこなった。CT75 は、試験片を自動で炉内に出し入れする機構を持った大気炉を用い、10 min 昇温、1100°C、30 min 等温加熱、10 min 空冷のサイクルを 150

回繰り返したものである。したがって IT75 と CT75 の 1100°C での保持時間はどちらも合計 75 h となる。

図 1 に今回測定した TBC 試験片の断面組織の SEM 写真を示す。測定前の大気中熱処理を実施していない試験片 VHT では、トップコートとボンドコート間の TGO 層はほとんど存在しない。一方、累計 75 hr 大気中熱処理おこなった試験片 CT75、IT75 には、ともに界面に TGO 層が成長していることが確認できる。さらに長時間の熱処理を受けた試験片 IT500 では、TGO 層がより厚く成長している。また、IT500 のトップコート/TGO 界面、TGO/ボンドコート界面及び TGO 内部には界面に平行なき裂が生じていることが確認された。

残留応力測定は、SPring-8 の BL16B2 にて実施した。図 2 に実験セットアップを示す。ボンドコートの回折を測定するためには X 線がトップコートを透過しなければならないため、透過力の高い高エネルギー X 線 (約 75 keV) を使用した。Si(311)分光結晶にて単色化した X 線を入射 X 線として用い、X 線エネルギーは CeO₂ 粉末の回折測定により校正した。各サンプルの測定時の X 線エネルギーを表 2 に示す。応力測定温度は 25°C、500°C、700°C、900°C、1100°C とし、高温残留応力測定は試料を高温ステージ (Anton Paar 社 DHS1100) に設置して実施した。高温測定では測定温度で 10 min 以上キープしてから応力測定を実施した。また実験中は試料チャンバー内に 100 ml/min の乾燥空気を通気した。

X 線回折測定は HUBER 製 6 軸回折計上で実施した。入射スリット幅は W2.0 mm×H0.5 mm とし、高エネルギー X 線の回折光を高い S/N で検出するため CdTe 検出器を用い、受光スリットにはソーラスリット (角度分解能: 0.08°) を用いた。また X 線エネルギーが高く回折角が小さくなるため、応力測定には側傾法を用いた。

応力測定には、 γ -Ni の(311)面回折のピークを用いた。応力計算に必要な室温での応力定数の値は、文献値 (実験的に求められた X 線の弾性係数及びポアソン比の値[2]) (表 2) を用いて算出した (表 2)。また、高温でのボンドコートの応力定数は、Ni 基超合金のヤング率の温度依存性をもとに比例計算により求めた。散乱角 (2 θ 角) の測定ステップは 0.001°、各ステップでの測定時間は 2 s とした。

表 1. 試験片の大気中熱処理条件

サンプル	酸化試験条件
①VHT	大気中熱処理なし (真空熱処理のみ)
②CT75	「10min昇温→1100°C,30min保持→10min空冷」×150回
③IT75	1100°C,75hr→炉冷
④IT500	「1100°C,200hr→炉冷」×2, 「1100°C,100hr→炉冷」×1

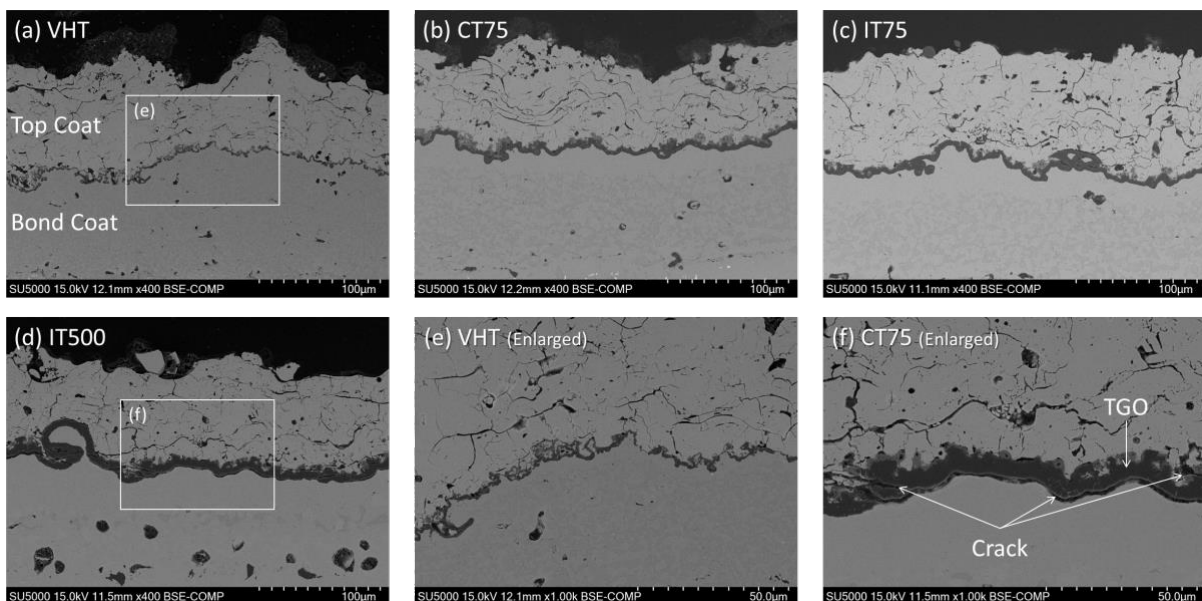


図 1. 応力測定に使用した試験片の断面組織 (a) VHT, (b) CT75, (c) IT75, (d) IT500, (e) VHT (トップコート-ボンドコート界面部拡大), (f) IT500 (トップコート-ボンドコート界面部拡大)

表 2. X線応力測定条件

X線エネルギー	77.763 keV (VHT, IT500測定時)
	75.470 keV (CT75, IT75測定時)
入射スリット	H 0.5 mm × W 2.0 mm
受光スリット	ソーラーズリット (発散角0.08°)
回折面	γ -Ni (311)
X線の弾性定数	ヤング率 223 Gpa
	ポアソン比 0.267

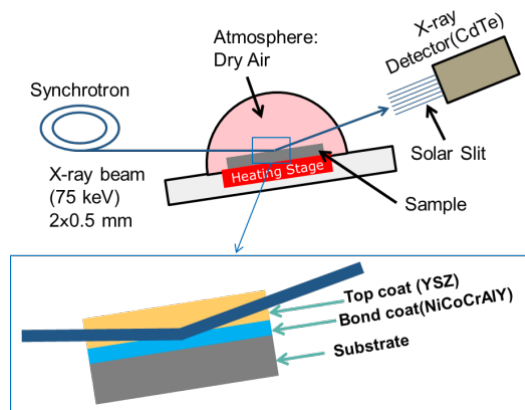


図 2. 応力測定セットアップ

結果および考察：

応力測定に先立ち、まず試験片の回折測定をおこなった。図 3 に IT500 試験片の X 線回折測定結果を示す。ZrO₂ に対応したピークだけでなく、 γ -Ni に対応したピークが確認された。つまり、75 keV の X 線を用いてトップコート層を透過してボンドコートの回折を測定可能であることを確認した。一方、IT500 を含むいずれの試験片においても、TGO の主成分である α -Al₂O₃[4]のピークは確認できなかった。これは、TGO 層の厚さがトップコートの 10 分の 1 程度しかないことに加え、Ni や Zr に比較して Al の原子散乱因子が小さいことに起因していると考えられる。次に、VHT の試験片の室温及び高温 (1100°C)での応力測定を実施したときの Ni(311)回折の測定結果を図 4 に示す。高温においては熱振動の影響により回折ピーク強度が低下しているが、ピーク自体の測定は可能であった。回折ピークをガウス関数でのフィッティングすることで回折代表角を求め、図 5 に示す 2θ - $\sin^2\psi$ 線図を作成した。さらにこのデータからボンドコートの内部応力の値を計算した。図 6 に 4 つの試験片の各温度での内部応力をまとめた。ボンドコートの内部応力は、いずれの試験片においても室温付近では引張応力を示した。トップコートの線膨張係数は $\alpha_{TC} \approx 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ボンドコートの線膨張係数は $\alpha_{BC} \approx 15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、トップコートに比してボンドコートの線膨張率が大きいこと、熱処理後室温に冷却される過程で引張応力が生じたと考えられる。高温になるに従い、ボンドコートの引張応力は減少し、圧縮側に推移していくが、これも線膨張率の違いによるものと考えられる。一方、700°C 以上では圧縮応力がほとんど増加しなくなるが、これはボンドコートの軟化によるものと推定される。一般的に、ボンドコート材の NiCoCrAlY は 500°C~850°C の間で急速に軟化し、弾性変形をほとんど生じなくなるとされており [5]、このために 700°C 以上の環境では応力が増加しなくなったと考えられる。

熱処理によるボンドコート応力の差異を比較してみると、高温酸化試験を行っていない VHT と高温熱処理をおこなった CT75、IT75、IT500 の試験片では挙動が異なり、特に室温での引張応力が VHT のみ著しく大きい。TGO の線膨張係数は $\alpha_{TGO} \approx 8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり [1]、トップコートの線膨張係数より小さいことから、熱膨張率の差のみからはこの残留応力の低下の説明がつかない。したがって、残留応力の低下は高温での熱処理によってトップコートもしくは TGO 内に欠陥やき裂が発生し、それによってボンドコートの応力が解放された効果によるものと考えられる。実際 IT500 の試験片には前述のとおりボンドコートと TGO、あるいは TGO 内部に多数のき裂が確認されている (図 1)。また大気酸化処理中の高温、長時間保持によるトップコートの焼結や、TGO 生成も応力を緩和する方向に働くと考えられる。これらの挙動は、残留応力の低下に影響を与えている可能性がある。

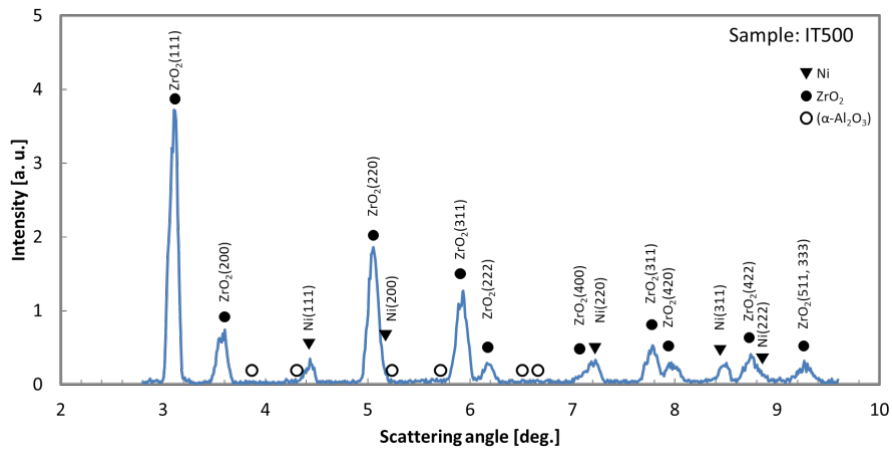


図 3. TBC 試験片 IT500 の X 線回折測定結果

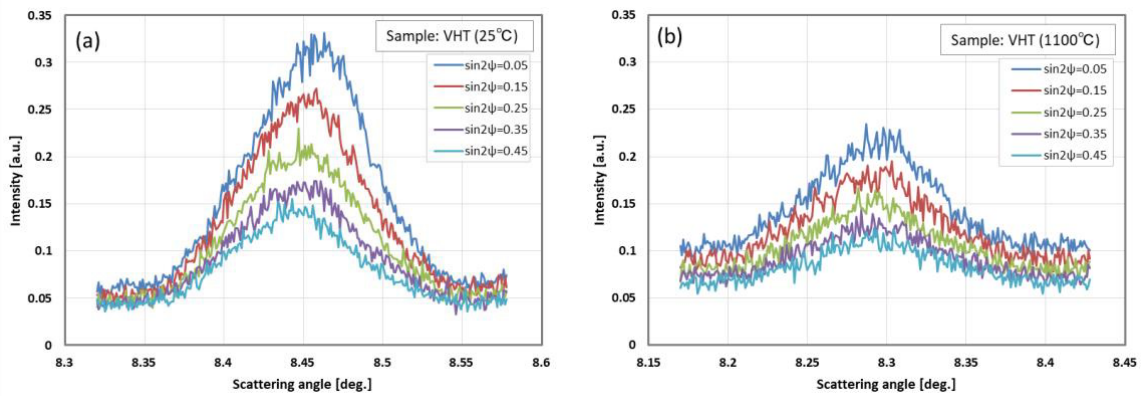


図 4. TBC 試験片 VHT ボンドコート の Ni(311) 回折測定結果

(a) 25°C, (b) 1100°C

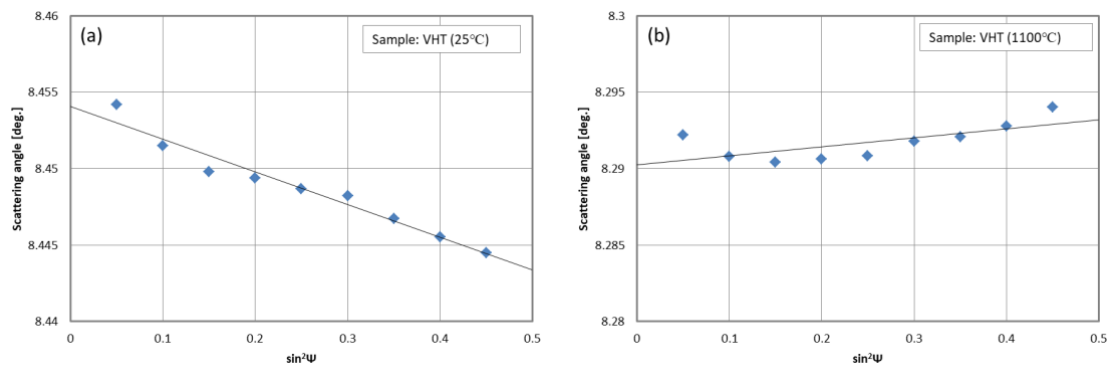


図 5. TBC 試験片 VHT ボンドコート の Ni(311) 回折に対する 2θ - $\sin^2\psi$ 線図

(a) 25°C, (b) 1100°C

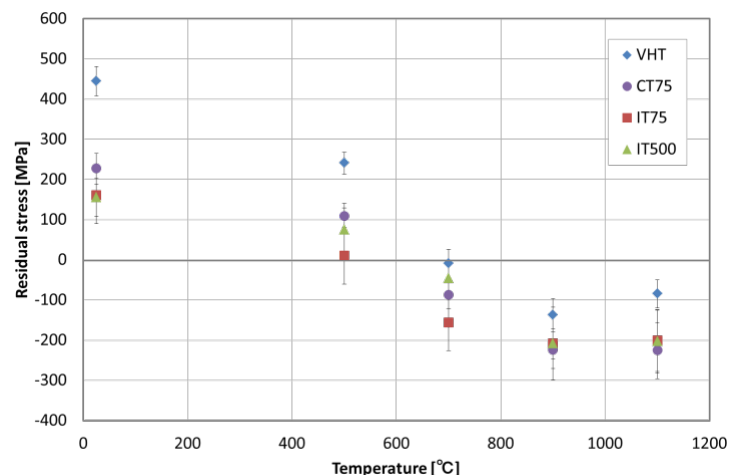


図 6. TBC 試験片のボンドコート残留応力の温度依存性

今後の課題：

今回の実験では、高温熱処理をおこなった3つの試験片、つまりIT75、IT500、CT75のボンドコートの応力変化挙動はほぼ同じ傾向を示した。つまり、高温酸化時のサイクル数や、酸化時間の違いによるボンドコート残留応力の変化は確認できなかった。一方、これまでの研究により、静的な高温酸化試験と熱サイクル試験でTBCの剥離寿命が大きく異なることが指摘されている[6]。酸化物成長挙動の違いや、冷却速度の違いが残留応力を大きくしていることが疑われたが、今回の試験結果では残留応力の観点からは差異が見いだせなかった。TBCの剥離には残留応力だけでなく、界面粗さの変化や界面き裂の成長等様々な要因が複合していると考えられ、これらの影響を理解することが今後の課題である。

また今回の測定ではボンドコートの応力のみを評価したが、TBCの損傷挙動を評価するためにはトップコート、TGOの応力評価手法についても検討する必要がある。そして今回の手法による応力測定では1点の測定に1時間以上かかってしまうが、より高速に応力評価することができるようになれば、加熱、冷却中の動的な応力変化の過程を評価することが可能になる。高エネルギーに対応した2次元検出機等を活用することで、このような測定が実現できる可能性がある。

参考文献：

- [1] 田中誠、香川豊、日本ガスタービン学会誌、**37**, 93 (2009).
- [2] 鈴木 他、日本機械学会論文集 (A 編)、**71**-711 A, 1523 (2005).
- [3] 鈴木 他、放射光、**15**(6), 347 (2002).
- [4] 高橋 他、日本金属学会誌、**71**, 47 (2007).
- [5] 武浩 他、日本材料学会学術講演会論文集、**46**, 206 (1997).
- [6] J. A. Haynes et al., *Surface and Coatings Technology*, **39**, 215 (2013).

(Received: April 22, 2019; Early edition: July 8, 2019;
Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019)

根上他、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集、**7**, 292 (2019) より転載