

Part 2 サンビーム成果集

～2015年度上期



2014B5130

BL16XU2

SrTiO₃ 単結晶の Ti-K 偏光 XANES および蛍光 X 線評価 X-ray absorption and emission study on SrTiO₃ single crystal

上原 康, 本谷 宗

Yasushi Uehara, Tsukasa Motoya

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp.

電子セラミクス材料の電子物性と局所構造との相関解明の一環で、構造異方性が明確なチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 単結晶に関し、Ti-K 吸収端 XANES および蛍光 X 線スペクトルの励起 X 線入射角度依存性を調べた。XANES に関し、励起 X 線の入射角度を変えても多重散乱領域のスペクトル形状変化は小さいが、四重極遷移に対応するプリエッジ吸収強度に入射角度依存性が認められた。Ti-Kβ₁ 蛍光 X 線の放出強度も、上記プリエッジ吸収強度の変化に対応したと考えられる入射角度依存性が認められた。蛍光 X 線の放出に、試料内原子結合の立体方位と励起 X 線の偏光方向との相互作用があると考えられる。

キーワード：チタン酸ストロンチウム、Ti-K 吸収端偏光 XANES、Ti-K 蛍光 X 線、Sr-L 蛍光 X 線

背景と研究目的

チタン複酸化物 (MTiO₃) は、その誘電特性を利用したキャパシタやコンデンサなど、広範囲に使用されている材料である。同材料は、チタンを6個の酸素が八面体状に取り囲み、対となる金属イオンはその八面体を取り囲むように配置されるいわゆるペロブスカイト構造を有している。結晶化学的にも実用上も重要な材料であることから、回折法や分光法での解析も広く行われているが、特に電子セラミクスとしての観点からは、電子物性の違いと材料構造との相関を明確且つ簡便に示すことができる解析手法の確立が望まれる。

我々はこれまでに、c軸方向に選択的に成長した酸化亜鉛薄膜の Zn-K 吸収端 XANES や Zn-K 蛍光 X 線スペクトルに、励起 X 線の偏光依存性があることを報告した [1]。電子軌道の非占有準位に関する情報を示す XANES だけでなく、占有状態を示す蛍光 X 線にも励起 X 線の偏光依存性があることが示されれば、結晶性バルク材料の電子状態に関する知見がより深まることが期待される。そこで今回、代表的なチタン複酸化物である SrTiO₃ (以下

STO) 単結晶について、Ti-K 吸収端 XANES および Ti-K と Sr-L の蛍光 X 線スペクトルの偏光依存性を調べ、それらの電子状態解析への適用可能性について調べた。

実験

測定に用いたのは市販の STO(100) 単結晶 (10 mm 角、厚さ 1 mm) で、鏡面研磨仕上げされた面を測定面とした。

実験は、BL16XU の蛍光 X 線分析装置を用いて行った。アンジュレータ光を Si(111) の 2 結晶分光器で単色化し、Rh コートミラーによって試料位置の約 0.3 mm 角に集光した。入射 X 線に対して約 45° の位置に配置された波長分散検出器 (分光結晶: LiF(200)) にて Ti-Kα 蛍光 X 線を捕らえ、入射光のエネルギーを変えることにより Ti-K 蛍光 XANES 測定を行い、また試料を鉛直軸に対して回転させることにより、結晶の c 軸方向と励起 X 線の偏光方向との関係を調べた。更に、励起エネルギーを 8 keV に固定し、Ti-K 蛍光 X 線スペクトル全体の入射角依存性を、また分光結晶に TAP を用い、Sr-L 線の入射角依存性も調べた。

結果および考察

Fig. 1 に STO 単結晶の Ti-K 吸収端 XANES の入射 X 線角度依存性を示す。また Fig. 2 には、Fig. 1 のプリエッジ領域拡大を示した。いずれのスペクトルも、4940~5040 eV での最大吸収強度で規格化したものを示している。吸収端後の、いわゆる多重散乱の影響が強く表れる領域のスペクトル形状は、既報[1]の ZnO とは異なり、入射角度依存性が小さい。これに対し、プリエッジ領域では、入射角度依存性が見られる。

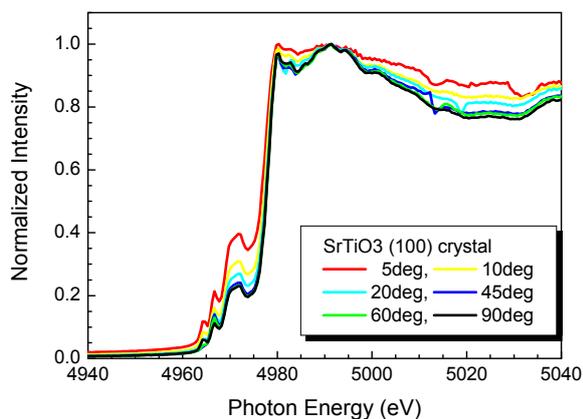


Fig. 1. Ti-K XANES of SrTiO₃ single crystal with different excitation angles.

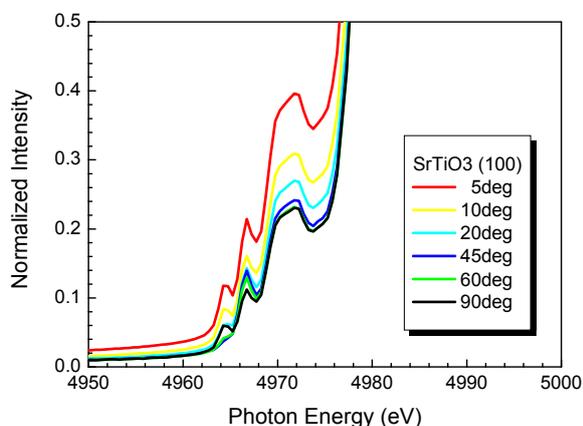


Fig. 2. Ti-K pre-edge spectra of SrTiO₃ single crystal with different excitation angles.

3d 遷移金属元素の K 殻 X 線吸収端微細構造については多くの研究がなされており、チタンのプリエッジに関しては、今回の測定スペクトルで 4964 eV に見られる最初の吸収は四重極遷移、4967 eV に見られる 2 番目の吸収は p-d 混合準位への遷移、4970~4973 eV の吸収は 3d 空軌道への遷移、とそれぞれ同定されており、特に 2 番目の吸収強度はペロブス

カイト構造の強誘電特性と定量的相関がある [2]。四重極遷移に対応する最初の吸収が、偏光の影響が無くなるとされる角度 (54.7°) 近傍で検出下限未満になること、STO 結晶の c 軸にほぼ平行に偏光 X 線を入射させると、いずれのプリエッジ吸収も大きくなることが確認された。今回得られた差異を基準として、STO 実材料の局所電子構造に関する知見を得ることができると考えられる。

Fig. 3 に、8 keV 単色 X 線で励起した STO 単結晶・Ti-K α 蛍光 X 線スペクトルの入射 X 線角度依存性を示す。縦軸は、入射 X 線強度で規格化した蛍光 X 線強度である。LiF(200) を分光結晶に用いた場合、Ti-K α_1 (4511 eV) と K α_2 (4505 eV) は分離できず、スペクトルは低エネルギー側に膨らんだ非対称形状である。ローレンツ関数を用いたフィッティングにより、それぞれ約 7 eV の半値幅で強度比が 2:1 の 2 本のピークに分離できることを確認した。Ti-K α_1 、K α_2 線の自然半値幅はそれぞれ約 1.2 eV とされており [3]、このエネルギー領域における蛍光 X 線分光器のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は約 600 と見積もられる。一方で Ti-K β_1 線は、対称ピークとして検出できた。それぞれのスペクトルをカーブフィッティングし、各入射角度で求めた Ti-K α_1 、K α_2 および K β_1 線の強度値を Table 1 にまとめた。入射角度を浅くすると、Ti-K α 線はほぼ線形に強度が増加するが、Ti-K β_1 線の増加は線形ではない。励起 X 線の偏光方向が、外殻が関与した蛍光 X 線に影響を与えることが予想される。

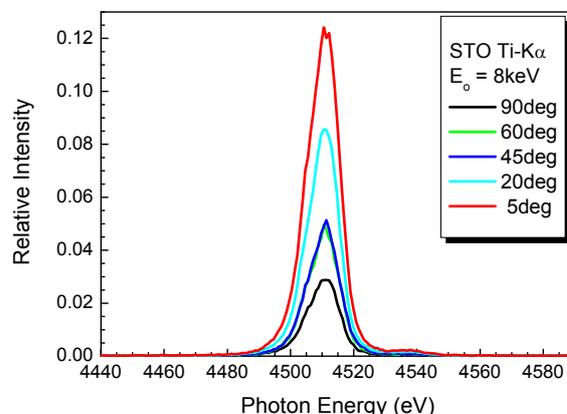


Fig. 3. Ti-K α spectra of SrTiO₃ single crystal by with different excitation angles excited 8 keV monochromatic X-rays.

Table 1. Ti-K emission intensities for SrTiO₃ single crystal, excited by 8 keV X-rays with different incident angles.

	90°	60°	45°	20°	5°
Kα ₁	0.0228	0.0457	0.0451	0.0669	0.1052
Kα ₂	0.0169	0.0171	0.0204	0.0491	0.0643
Kβ ₁	0.0061	0.0009	0.0086	0.0155	0.0210
Kβ ₁ /Kα ₁	0.2666	0.1982	0.1910	0.2316	0.2000

Fig. 4 に、8 keV 単色 X 線で励起した STO 単結晶・Sr-L 蛍光 X 線スペクトルの入射 X 線角度依存性を示す。縦軸は、各スペクトルで最強の Sr-Lα_{1,2} 線 (約 1800 eV) の強度で規格化した、蛍光 X 線強度である。スペクトル中に認められるピークは、低エネルギー側から順に Lγ₄ (L₃M₁, 1583 eV)、Lη (L₂M₁, 1650 eV)、Lα_{1,2} (L₃M_{4,5}, 1805 eV)、Lβ₁ (L₂M₄, 1872 eV)、Lβ_{3,4} (L₁M_{2,3}, 1942 eV) であり、最も高エネルギー側のピークは Ti-Kα (4507 eV) の高次回折線と推定される。1700 eV 以上の 4 本のピークに対してローレンツ関数でフィッティングを行い、それぞれのピーク位置と強度を求めたが、図からも推定できる通り、入射角度に対する Sr-L 線の各ピーク強度比に有意の違いは認められなかった。Ti-Kα 線の高次回折と考えられるピークのみ、すれすれ入射で強度が弱くなる、といった、Fig. 3 とは異なる傾向が見られたが、この要因は不明である。

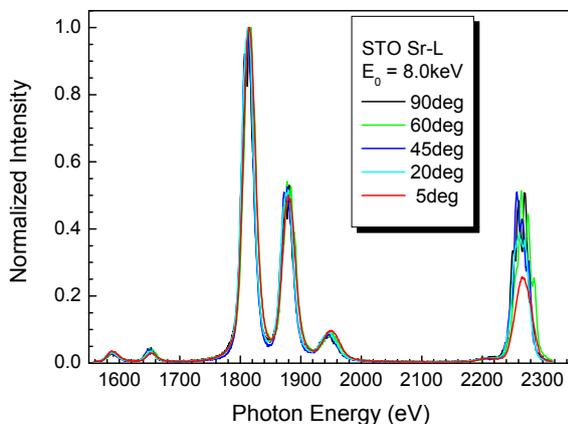


Fig. 4. Sr L emission spectra of SrTiO₃ single crystal excited by 8.0 keV X-rays of various incident angles.

一般に蛍光 X 線は、全立体角に当方的に放出されると言われているが、前報[1]に引き続き、STO 単結晶試料においても、励起 X 線の入射角度を変えて測定すると、Ti-Kα 線と Ti-Kβ₁ 線が、異なる傾向での強度変化を示すことが分かった。Kβ₁ 線は、STO の結合に関与した 3d 軌道からの緩和に伴うことから、結晶方位との向きに対する入射 X 線の偏光方向が励起状態に影響すれば、当該軌道が関係した緩和が変化すると考えられる。Fig. 2 において、四重極遷移に対応する吸収に入射角依存性が認められており、これと Ti-Kβ₁ 線強度変化との関係が予想される。

まとめ

電子セラミックスの代表であるチタン複酸化物 (MTiO₃) の電子物性の違いと材料構造との相関を示すことができる解析手法確立のため、チタン酸ストロンチウム SrTiO₃ 単結晶について、Ti-K 吸収端 XANES および Ti-K と Sr-L の蛍光 X 線スペクトルの偏光依存性を調べ、それらの電子状態解析への適用可能性について調べた。その結果、XANES のプリエッジ吸収と Ti-Kβ₁ 線の強度変化に、相互に関係すると考えられる入射角度依存性があることを見出した。

単一偏光励起での蛍光 X 線評価は、放射光の特長の 1 つを利用したものとするが、少なくとも国内では研究が進んでいない。電子特性との相関をより明らかにすることを進めていきたい。

参考文献

- [1] 上原, 本谷, 河瀬: サンビーム年報・成果集, Vol.3, 23 (2014).
- [2] R.V.Vedrinskii, et al.; J. Phys. Condens. Matter, **10**, 9561 (1998).
- [3] M.O.Krause, J.H.Oliver; J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (2), 329 (1979).

2012B5430, 2013A5430

BL16XU, BL16B2

2012B5131, 2013A5131, 2013B5131, 2014A5131

InAlN エピタキシャル薄膜の構造解析 Structural analysis of InAlN epitaxial growth thin films

本谷 宗, 中村 勇, 倉橋 健一郎, 上原 康

Tsukasa Motoya, Nakamura Yu, Kenichiro Kurahashi, Yasushi Uehara

三菱電機株式会社

Mitsubishi Electric Corporation.

情報通信量の増加を背景に、HEMT には InAlN バリア層の導入による高出力化が求められている。InAlN 層を導入した際、ソース/ドレイン電極の形成前熱処理温度に依存して接触抵抗値が最大 2 桁変動する現象が明らかになった。HEMT の省消費電力化指針を獲得するため、InAlN エピタキシャル薄膜表面の構造解析を、XAFS 測定と GIXD 測定により調査した。XAFS 測定では有効なデータ取得は困難であったが、GIXD 測定からは InAlN 中 InN の濃化と表面ラフネスの増加を示唆する結果が得られた。これらが接触抵抗減少に寄与していることが推察された。

キーワード：HEMT、InAlN、XAFS、GIXD

背景と研究目的

高電子移動度トランジスタ (HEMT) の優れた高周波特性・低雑音特性は情報通信用増幅素子として欠かすことができない。現在、窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) と窒化ガリウム (GaN) とのヘテロ接合構造を用いた HEMT が利用されているが、益々増加してゆく通信量に対応し続けていくために、HEMT の高出力化が求められている。高出力化検討案の一つに、窒化インジウムアルミニウム (InAlN) の導入が挙げられる。InAlN と GaN とのヘテロ接合構造には①In 組成によっては GaN と格子整合できる。②GaN と伝導帯不連続量が大きい。③AlGaIn に比べ自発分極が大きい。等の利点があり、これらは 2 倍以上 (従来比) 高い 2 次元電子ガス (2DEG) 濃度の実現に寄与し、結果大電流化による高出力化が期待されている[1-4]。

AlGaIn または InAlN/GaN ヘテロ接合構造を利用した HEMT 断面の概略図を Fig.1 に示す。Fig. 1 から、InAlN/GaN ヘテロ接合構造の導入時にはエピタキシャル成長下地である GaN との接合だけでなく、金属電極 (ソース/ドレイン) との接合界面の変化についても注視す

る必要があることが分かる。

ここでは電極形成前の InAlN 表面熱処理により生じた接触抵抗変動現象 (Fig.2) について、XAFS 測定と GIXD 測定とを用いた評価結果を報告する。

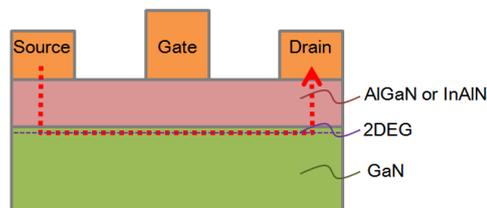


Fig. 1. Schematic cross section of the InAlN or AlGaIn/ GaN HEMT.

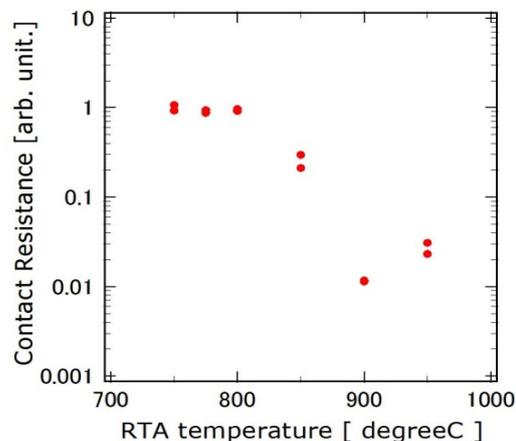


Fig. 2. RTA temperature dependence of Electrode / InAlN(001) contact resistance.

実験

XAFS 測定は、BL16B2 において、Ge19 素子検出器を用いた蛍光収量法により、In-K 吸収端に注目した測定を行った。InAlN 層は試料表面層(数 nm)のみに形成されているため、X線入射角を臨界角以下 (α : 0.3° 以下) に設定した。

GIXD 測定は、BL16XU においてハッチ内に設置された 8 軸回折計 (Huber 社製) を用い、検出器には 0 次元検出器 (NaI シンチレーションカウンタ) と 2 次元検出器 (DECTRIS 社製 Pilatus 100K) を用いた。X線入射エネルギーは Cu K α 相当の 8.045 keV を用いた。

測定試料には InAlN 層が最表面層に形成されたヘテロ接合エピタキシャル成長基板を準備し、表面熱処理温度を 4 水準 (775、850、900 および 950°C) 変化させたものを作製した。また、参照試料に表面熱処理を行わないものも準備した。試料の平面サイズは 12 mm 角程度を準備した。

結果と考察

Fig. 3 に InAlN 中 In-K 吸収端周りのエネルギー吸収プロファイルを示す。試料表面を計測するための臨界角以下として入射したが、信号強度は非常に弱く、また測定試料の結晶方位に起因したグリッジが多数観測され、サンプル間比較や動径分布関数を得ることが困難であった。

GIXD 測定結果を次に示す。Fig. 4 に $\omega_H - 2\theta_H$ スキャン結果を示し、Fig. 5 に InAlN(100) 配置における ϕ スキャン結果を示す。

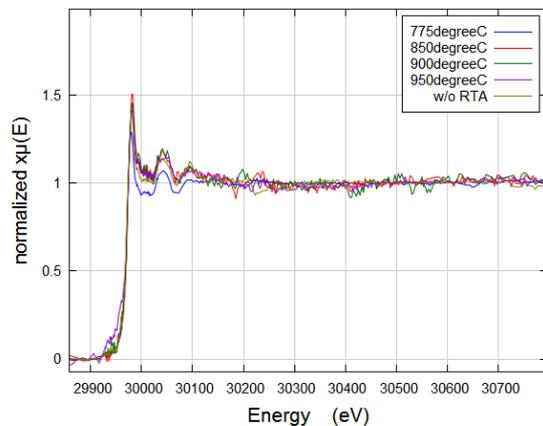


Fig. 3. K absorption edge of the Indium of the whole samples.

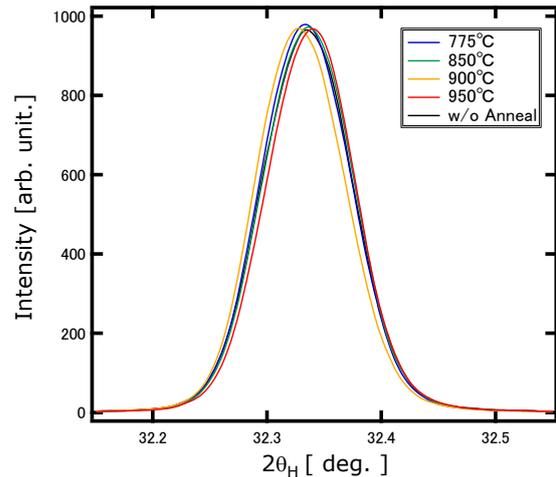


Fig. 4. X-ray diffraction of InAlN thin films measured in the inplane geometry. ($\omega_H - 2\theta_H$ scan)

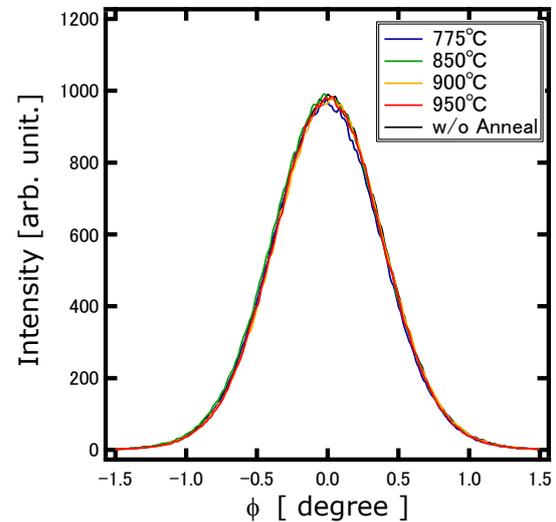


Fig. 5. X-ray diffraction of InAlN thin films measured in the inplane geometry. (ϕ scan)

Fig. 4 から InAlN(100) 回折ピーク得られること、処理温度に依存したピークシフトが生じることが確認された。Fig. 5 からは試料間差異を見出すことが出来なかった。Fig. 6 に Fig. 4 で確認されたピークシフトと RTA 処理温度の関係を示す。ピークシフト量は参照試料で規格化した。Fig. 6 から、温度上昇に伴い InAlN(100) ピークが低角側にシフトしていること、900°C を境に反転挙動を示していることが Fig. 2 の接触抵抗変化との類似性を示した。Fig. 6 のピークシフト量と Fig. 2 の接触抵抗変化の関係を Fig. 7 に示す。900°C までを \circ で示し、950°C を \bullet で示した。950°C 品 (\bullet) のみが、相関にのらず特異的な振舞を示していることが分かった。

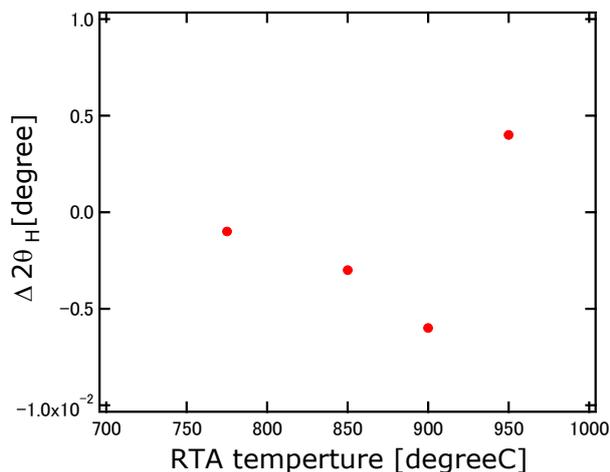


Fig. 6. RTA temperature dependance of InAlN(100) peak shift.

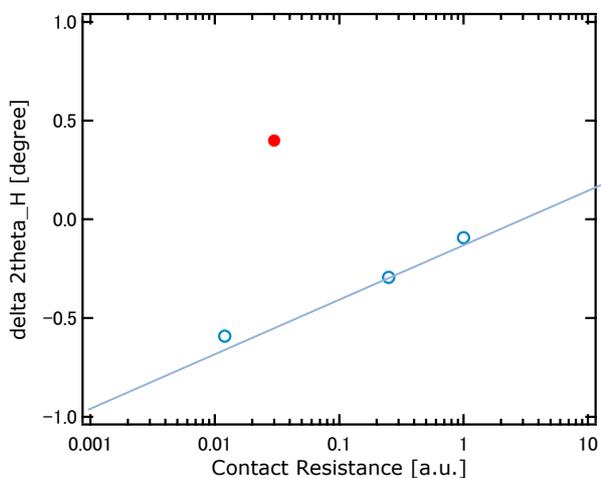


Fig. 7. Relationship between InAlN(100) peak shift and electrode / InAlN(001) contact resistance.

次に二次元検出器を用いた測定結果を示す。二次元検出器の前にはスリットを置かず、InAlN(100)回折配置で測定を行った。参照試料の測定結果をFig. 8に示す。Fig. 8(a)には加工なしの測定画像を、Fig. 8(b)には画像輝度値をLogスケール変換して表示した。両画像共に幅広のInAlN(100)回折スポットが確認でき、Fig. 8(b)には回折スポット上部(2θ増加方向)の散乱波に振動構造が確認された。測定試料の散乱プロファイルを図. 9にまとめた。熱処理温度に伴い散乱プロファイル振動振幅の縮小と振動周期の短縮が生じていることが明らかになった。またこれは接触抵抗の現象が顕在化する850°Cから顕著になっていることが分かった。また接触抵抗変化挙動が反転した950°C品では振動周期の短縮が顕著

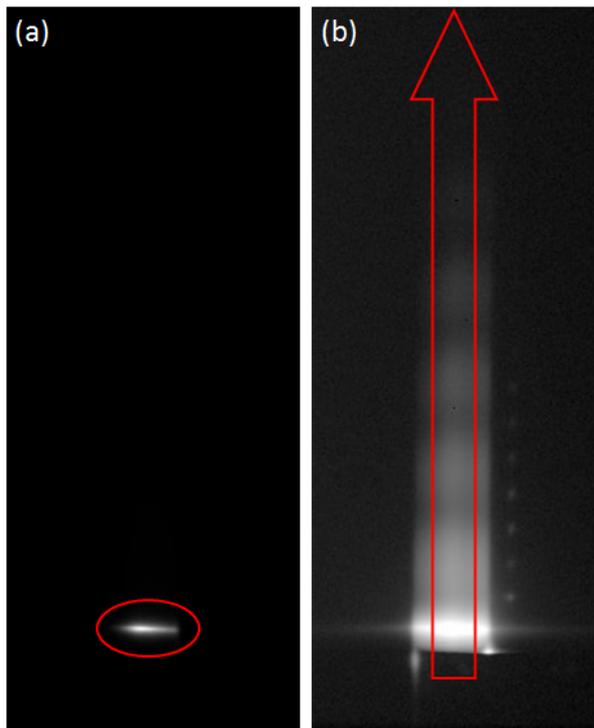


Fig. 8. InAlN(100) diffraction spot of Reference specimen by Pilatus 100K.

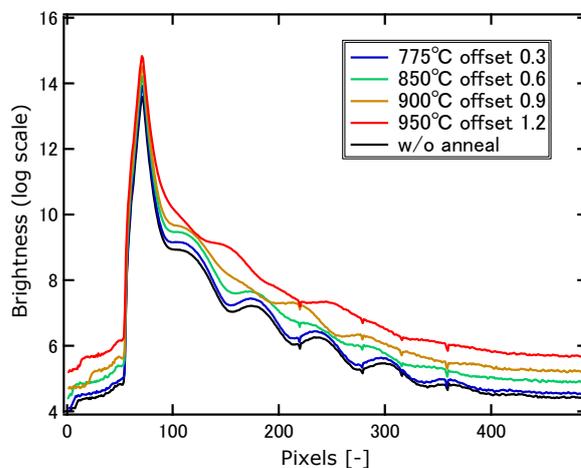


Fig. 9. Scattering profiles by Pilatus 100K.

で半分程度になっていることが分かった。

以上、電極形成前熱処理は表面結晶構造変化として、InAlN(100)面間隔の変化と表面ラフネスを変化させていることが推察された。またこれらに伴うIn周りの動径分布関数評価は、試料平面サイズ(平面12 mm角)が小さかったために困難であったと推察された。

InAlN(100)面間隔の変化をInAlN中のInN/AlN混晶比で考えれば、接触抵抗値が減

少しした範囲では、InNが高濃化した方向である。これに伴うショットキーバリア障壁高さは低くなるため、接触抵抗値の減少との相関は定性的に理解できる。しかし、InN量の増分は非常に僅かで、2桁減少する接触抵抗値とはオーダーが異なると推察される。一方で2次元検出器（Pilatus 100K）の広いダイナミクスレンジが捉えた回折スポット上部の散乱プロファイルに見られた変化は明瞭であった。表面ラフネスの増加により表面積が増加し、接触面積も増加したとすれば、これらの相乗により接触抵抗値が大きく減少したものと考えられる。

今後の課題

電極/半導体層間の接触抵抗は、デバイスの電力消費量や温度特性を左右する重要な因子であるが、電極形成前の熱処理有無やその温度によって大きく変化するなどその制御は困難である。これらの現象を解き明かし、積極的に利用することが、デバイス開発の持続的発展に繋がると考える。

ここで取り扱った現象の解明にはXAFS測定の達成と2次元データの詳細解析が必須で、これには試料サイズの最適化や2次元検出器用スリットの導入などの測定条件の適正化が必要である。例えば試料サイズが大きくなることで顕在化する『反り』の回避方法や、測定画像高精度化のためのスリット構成が挙げられる。これらを解決し、XAFS評価も組み合わせた多方面からの評価を用いて本現象を明らかにしたい。

参考文献

- [1] J. Kuzmik, IEEE Electron Devices Lett. **22**(11), 510 (2001).
- [2] M. Gonschorek et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 062106 (2006).
- [3] F. Medjdoub et al., The Open Electrical and Electronic Eng. J. **2**, 1 (2008).
- [4] J. Selvaraj et al., Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 04C102 (2009).

2012B1861, 2013A1797, 2014A5110, 2014B5110

BL16XU, BL46XU

硬 X 線光電子分光法を用いた GaN-HEMT のバンド構造解析技術開発 Energy Band Alignment of GaN-HEMT by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

野村 健二, 滋野 真弓, 土井 修一, 宮島 豊生, 淡路 直樹, 片岡 祐治

Kenji Nomura, Mayumi Shigeno, Shuuichi Doi, Toyoo Miyajima, Naoki Awaji, Yuji Kataoka

株式会社富士通研究所

Fujitsu Laboratories Ltd.

硬 X 線光電子分光の検出深度の大きさを利用し、障壁層/チャンネル層で構成される高電子移動度トランジスタ (HEMT) のバンド構造解析を試みた。障壁層に InAlN 膜、チャンネル層に GaN 膜を用いた InAlN/GaN 膜において、価電子帯スペクトルに加えて、InAlN 層のみに起因する In $3d_{5/2}$ 及び Al $1s$ 、GaN 層のみに起因する Ga $2p_{3/2}$ 、両方の層に起因する N $1s$ 内殻スペクトルを選定し、光電子の取出し角の異なる複数の内殻スペクトルのピーク位置及びピーク形状を考慮した同時解析により価電子帯上端のバンド構造を決定し、さらにロススペクトルを利用したバンドギャップ測定により伝導帯下端のバンド構造を決定することで、InAlN/GaN-HEMT のバンド構造解析に成功した。

キーワード : HEMT、GaN、HAXPES、バンド構造

背景と研究目的

高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor, HEMT) は、異種半導体からなるヘテロ接合界面に形成される 2 次元電子ガス (Two Dimensional Electron Gas, 2DEG) を電界効果により制御するトランジスタであり、1980 年に富士通/富士通研究所により開発された。製品化は電波望遠鏡の低雑音増幅器に始まり、その後、衛星放送受信器、衛星通信・携帯電話基地局、航空機・気象レーダーなど高周波用途で利用拡大が進んでいる。

Fig. 1 に示すように、HEMT は電子を供給する障壁層と電子が走行するチャンネル層で構成される。障壁層とチャンネル層の異種半導体の接触によりバンド構造が曲がり、伝導帯下端 (Conduction Band Minimum, CBM) がフェルミエネルギー (Fermi Energy, E_F) よりも高結合エネルギー (Binding Energy, B.E.) 側に沈み込んだヘテロ接合界面のチャンネル層側に 2DEG が発生し、この 2DEG が HEMT デバイスの動作を支配する。

窒化ガリウム (GaN) をチャンネル層に用い

た GaN-HEMT は、障壁層とのヘテロ接合界面に $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の高濃度の 2DEG が発生する。この高いキャリア濃度と、Table 1 に示したような GaN 特有の高い飽和電子速度、絶縁破壊電界により、低オン抵抗、高速、高耐圧デバイスの実現が可能となる。近年、電気エネルギーの高効率利用が課題となっており、現状の Si パワーデバイスに変わる新しいパワーデバイスの導入が期待されている。そのため GaN-HEMT においては、従来からの高周波用途に加えて、ハイブリッドカー、電気自動車、各種家電等のパワーデバイス用途などでの利用拡大が見込まれている。

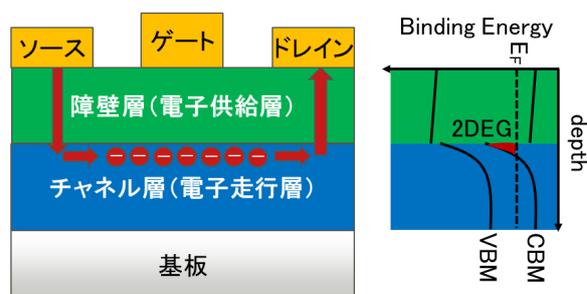


Fig. 1. Simplified HEMT structure and corresponding energy band diagram.

Table 1. Material properties of common semiconductors.

材料	破壊電界 (MV/cm)	飽和電子速度 (cm/s)	移動度 (cm ² /Vs)	熱伝導率 (W/cm/K)
Si	0.3	1.0×10^{12}	1350~1500	1.3~2.0
GaAs	0.4	2.0×10^{12}	8500	0.5~0.6
SiC	2.8~3.0	2.0×10^{12}	650~1020	4.5~5.0
GaN	3.3	2.5×10^{12}	900~2000	1.0~2.1

GaN-HEMT の開発においては、ヘテロ接合界面や障壁層と電極/絶縁膜界面に形成される界面準位等の影響によりバンド構造が変化し、デバイス特性が大きく変わることが知られている。それ故、2DEG が発生するヘテロ接合界面も含めた各種界面のバンド構造を知ることが、デバイス開発の促進に大きく貢献すると考えられる。X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) は、価電子帯上端 (Valence Band Maximum, VBM) のバンド構造を観測可能な手法として知られている。しかし、実験室 XPS は表面敏感な測定手法であり、20~30 nm の分析深さを必要とする GaN-HEMT のバンド構造解析に適用することは困難である。そこで、硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) の検出深度の大きさを活用し、GaN-HEMT のバンド構造解析技術開発を試みた。

実験方法およびサンプル

SPring-8 の BL16XU 及び BL46XU に設置された HAXPES 装置を用いて測定を行った。光電子アナライザはいずれも VG Scienta 製 R4000 であり、励起エネルギーはおよそ 7.95 keV である。解析技術開発のために、Table 2 に示した計 10 サンプルを準備した。

Table 2. The samples prepared for measurements.

基板種類	GaN層				スペーサ層		In _x Al _{1-x} N層		電極/絶縁膜	
	種類	添加元素	濃度	膜厚	種類	膜厚	濃度	膜厚	種類	膜厚
Si	p-GaN	Mg	$4E+19 \text{ cm}^{-3}$	1 μm	-	-	-	-	-	-
	n-GaN	Si	$2E+19 \text{ cm}^{-3}$							
			$2E+18 \text{ cm}^{-3}$							
	i-GaN									
				AlN	1 nm	x=17 %	7 nm	Ni	5 nm	
								AlO		
								SiN		

結果および考察

バンド構造解析は、Fig. 2 に示した 4 つのステップに従って実施された。簡単のため、まず GaN 単層膜における解析事例を示した後、HEMT へと展開する。

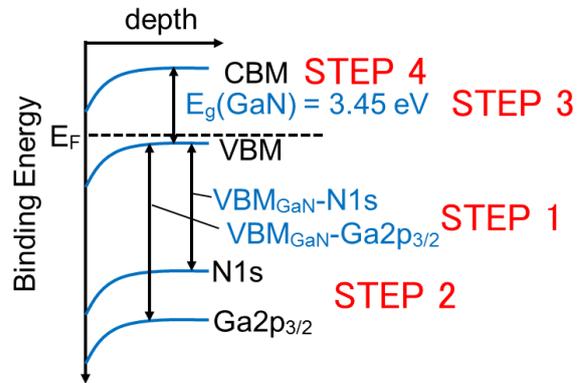


Fig. 2. The four steps for energy band alignment.

STEP 1 において、VBM スペクトル、内殻スペクトル N 1s、Ga 2p_{3/2} の測定を行い、その差 VBM_{GaN-N 1s} 及び VBM_{GaN-Ga 2p_{3/2}} を導出し、材料固有のパラメータとしてデータベース化を行った。STEP 2 では、バンド曲がりに伴う内殻スペクトルの非対称性を解析することで、内殻 N 1s 及び Ga 2p_{3/2} の深さ依存を求め、STEP 1 の値を利用することで、VBM の深さ依存を導出した。Fig. 3 及び Fig. 4 に、STEP 2 の解析事例を示す。

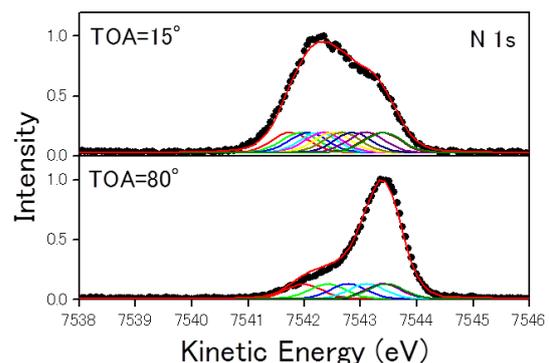


Fig. 3. Peak fitting of the N 1s core-level spectra at two different take off angles of p-GaN.

Fig. 3 は、p-GaN (Mg: $4E+19 \text{ cm}^{-3}$) における内殻スペクトル N 1s のフィッティング結果である。深さ依存を詳細に解析するために、光電子の取出し角 (Take Off Angle, TOA) の異なる 2 つのスペクトルを使用した。本解析

においては、Fig. 3 に示したように、深さ毎に異なるピーク位置であるとして、TPP2M (Tanuma-Powel-Penn) 式より算出した非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP) を考慮して、其々のピークを積算することでフィッティングを行った。

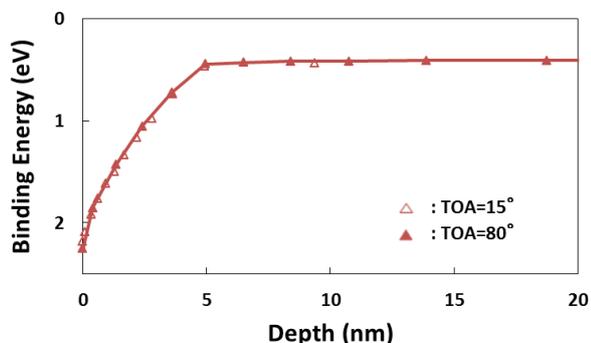


Fig. 4. The depth profile of valence band maximum resulting from the curve fitting of figure 3.

Fig. 4 は、フィッティングの結果得られた VBM の深さ依存である。TOA が 15°の結果は 5 nm より浅いバンド曲がり領域、80°の結果は 5 nm より深いバンド一定領域の決定に寄与していることが分かる。STEP 3 では、CBM と VBM のエネルギー差、即ちバンドギャップ (Energy Gap, E_g) を Fig. 5 に示したロススペクトル測定より導出した。STEP 4 では、STEP 1, 2 で求めた VBM の深さ依存と、STEP 3 で求めた E_g により、CBM の深さ依存を得た。

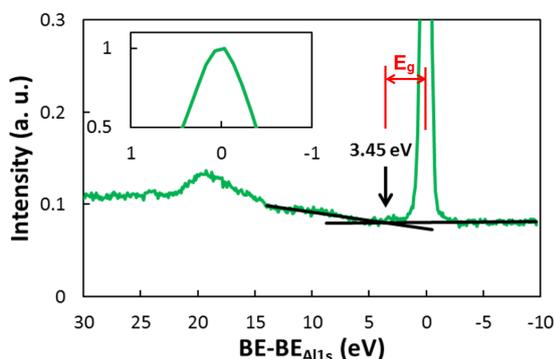


Fig. 5. Measurement of the bandgap of GaN using onset of electron energy loss spectra.

GaN 単層膜の解析方法を拡張し、 $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}(13 \text{ nm})/\text{GaN}$ 膜の解析を行った。

まず、内殻スペクトルの選定においては、障壁層である InAlN 層のみに起因するスペクトルとして $\text{In } 3d_{5/2}$ 及び $\text{Al } 1s$ 、チャンネル層である GaN 層のみに起因するスペクトルとして $\text{Ga } 2p_{3/2}$ 、両方の層に起因するスペクトルとして $\text{N } 1s$ を選択した。VBM の深さ依存を詳細に解析するために、80°、30°、15°、8°の4つの TOA で測定を行った。測定した全てのプロファイルと同時に解析することで、VBM の深さ依存を得た。Fig. 6 は、測定で得られたプロファイル及びフィッティング結果である。Fig. 6 のフィッティングで得た内殻の深さ依存に加えて、あらかじめデータベース化した、GaN における $\text{VBM}_{\text{GaN-N } 1s}$ 、 $\text{VBM}_{\text{GaN-Ga } 2p_{3/2}}$ 及び、InAlN における $\text{VBM}_{\text{InAlN-N } 1s}$ 、 $\text{VBM}_{\text{InAlN-In } 3d_{5/2}}$ 、 $\text{VBM}_{\text{InAlN-Al } 1s}$ を使用することで、Fig. 8 に示した VBM の深さ依存を導出した。さらに、Fig. 7 に示した InAlN における $\text{Al } 1s$ のロススペクトル測定より取得した $E_g(\text{InAlN})=4.35 \text{ eV}$ 及び、Fig. 5 と同様の GaN における $\text{Ga } 2p_{3/2}$ のロススペクトル測定より取得した $E_g(\text{GaN})=3.45 \text{ eV}$ を用いることで、Fig. 8 の CBM の深さ依存を得た。本バンド構造解析より、ヘテロ接合界面において CBM が E_F より高 BE 側に沈み込んでおり、2DEG の発生及び、本 InAlN/GaN -HEMT がノーマリーオン状態であることが確認できる。また、

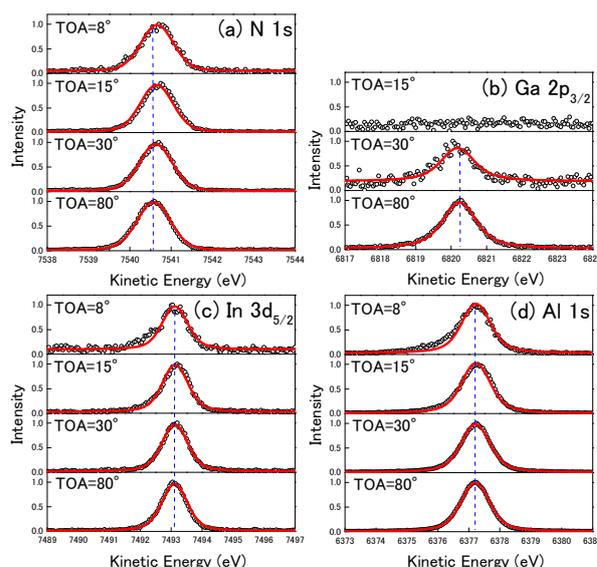


Fig. 6. (a)N 1s, (b)Ga 2p_{3/2}, (c)In 3d_{5/2}, (d)Al 1s core-level spectra, with curve fitting, recorded for InAlN/GaN.

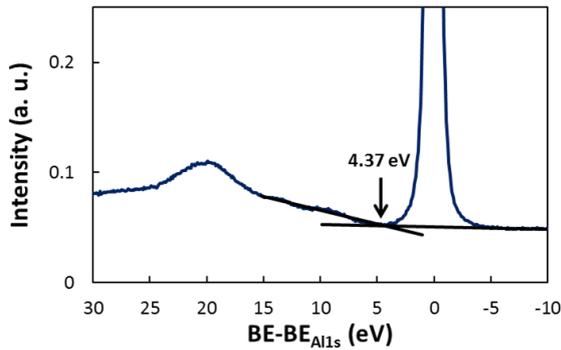


Fig. 7. Measurement of the bandgap of InAlN using onset of electron energy loss spectra.

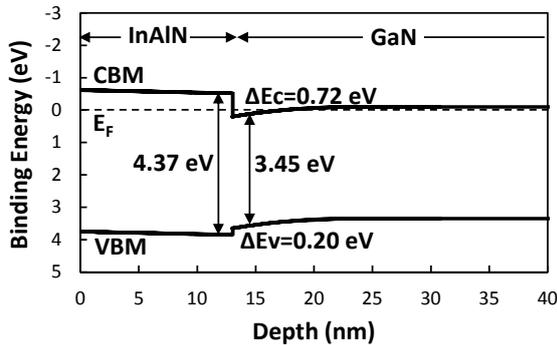


Fig. 8. Energy band diagram of InAlN/GaN.

得られた価電子帯及び伝導帯のバンド不連続量は各々、 $\Delta E_v=0.20$ eV、 $\Delta E_c=0.72$ eV と見積もられる。

実デバイスにおいては、障壁層上にゲート電極（ショットキー電極）及び、ソース・ドレイン電極（オーミック電極）が形成される。また、パッシベーション膜として障壁層上に絶縁膜が形成される。さらに、障壁層とチャネル層の界面に薄いスペーサ層が挿入されることも多い。そこで、上記のような実デバイスに近い膜構造の HEMT への適用を試みた。事例として、ゲート電極に良く用いられる Ni 電極を形成した Ni/InAlN/AlN/GaN 膜及び、パッシベーション膜に良く用いられる絶縁膜 AlO を形成した AlO/InAlN/AlN/GaN 膜の解析結果を示す。

Ni/InAlN/AlN/GaN 膜の解析より得られたバンド構造を Fig. 9 に示す。Ni $2p_{3/2}$ で Ni 電極、Ga $2p_{3/2}$ で GaN チャネル層、In $3d_{5/2}$ で InAlN 障壁層のバンド構造が独立に決定された (Ni のバンド構造は不図示)。また、In $3d_{5/2}$ で決定された InAlN のバンド構造を考慮し、

Al $1s$ で InAlN/AlN 層を解析することで、AlN 層のバンド構造が決定された。最後に、N $1s$ で InAlN/AlN/GaN 層の解析に矛盾がないことが確かめられた。Ni 電極形成前後のバンド構造を比較すると、障壁層の表面状態の変化に伴い、障壁層のバンド構造の大きな変化を観測した。Ni 電極形成後のショットキー障壁は $\phi_B=2.3$ eV であり、Ni の仕事関数 $\phi_{Ni}=5.2$ eV、InAlN の電子親和力 $\chi_{InAlN}=2.7$ eV から予想される $\phi_B=5.2-2.7=2.5$ eV と略一致している。

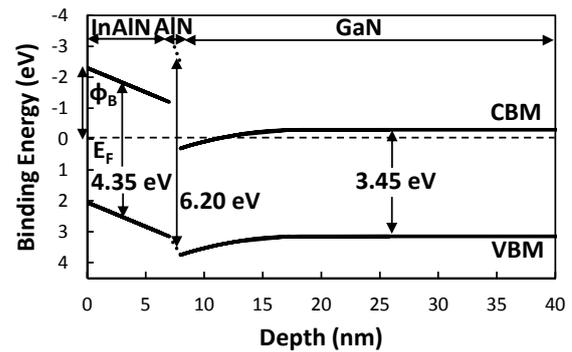


Fig. 9. Energy band diagram of Ni/InAlN/AlN/GaN.

AlO/InAlN/AlN/GaN 膜における Al $1s$ のロススペクトルの測定及び解析結果を Fig. 10 に、内殻スペクトルの測定及び解析結果を Fig. 11 に、解析の結果得られたバンド構造を Fig. 12 示す。

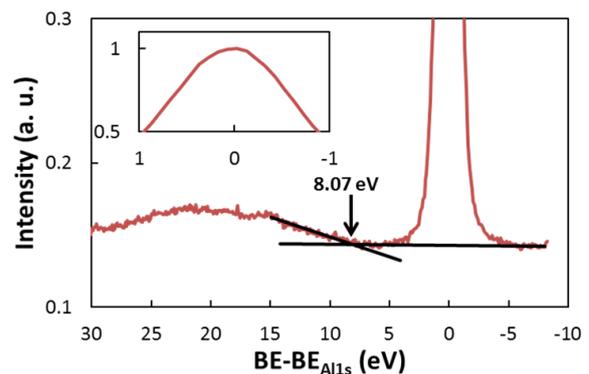


Fig. 10. Measurement of the bandgap of AlO using onset of electron energy loss spectra.

O $1s$ で AlO パッシベーション層、Ga $2p_{3/2}$ で GaN チャネル層、In $3d_{5/2}$ で InAlN 障壁層のバンド構造を独立に決定した後、Al $1s$ で AlN 層を決定し、N $1s$ で InAlN/AlN/GaN 層の

解析に矛盾がないことを確かめた。絶縁膜 AIO 形成前後のバンド構造を比較すると、絶縁膜 AIO によりチャンネル部の電位 (GaN の CBM) の持ち上がりを観測した。本結果は、HEMT デバイスにおける 2DEG の減少を示唆する。

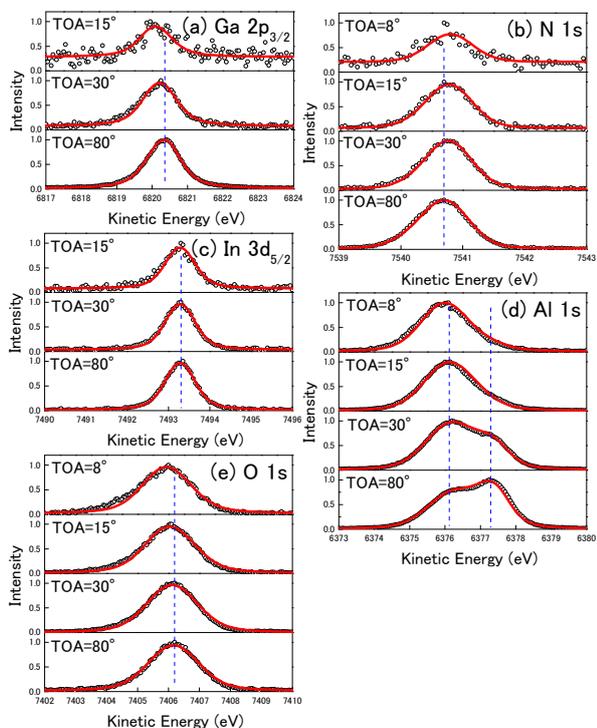


Fig. 11. (a)Ga $2p_{3/2}$, (b)N $1s$, (c)In $3d_{5/2}$, (d)Al $1s$, (e)O $1s$ core-level spectra, with curve fitting, recorded for AlO/InAlN/AlN/GaN.

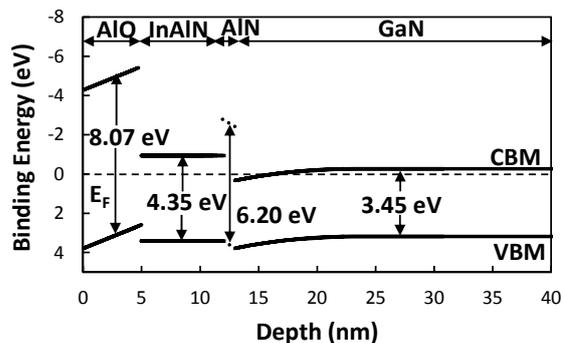


Fig. 12. Energy band diagram of AlO/InAlN/AlN/GaN.

以上のように、HAXPES の検出深度の大きさを利用し、TOA の異なる複数の内殻スペクトルのピーク位置及び形状を考慮し、同時解析を行うことで、価電子帯上端のバンド構造を決定し、さらにロススペクトルを利用したバンドギャップ測定により伝導帯下端のバンド構造を決定することで、InAlN/GaN-HEMT のヘテロ接合界面を含めたバンド構造を得た。また、より実デバイスに近い電極や絶縁膜形成後の膜にも適用可能なことを示した。

2014A5110, 2014B5110
2014A5410, 2014B5410

BL16XU, BL16B2

ニッケル水素電池正極用高次 Co 化合物被膜の放射光分析 Synchrotron X-ray Study of Highly Conductive Co Compound Layer on Ni(OH)₂ for Positive Electrode of Ni-MH Battery

土井 修一¹, 井本 雄三², 伊藤 武², 矢野 尊之², 安岡 茂和², 武野 和太², 柳川 浩章²
Shuuichi Doi¹, Yuzo Imoto², Takeshi Ito², Takayuki Yano²,
Shigekazu Yasuoka², Kazuta Takeno², Hiroaki Yanagawa²

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

ニッケル水素電池正極用の高次Co化合物被膜Ni(OH)₂について、放射光を用いたXRD及びXAFS測定を実施し、Ni(OH)₂表面上のCo化合物層を直接分析した。XRD測定において、多次元検出器PILATUSを用いた高効率な計測によって、今回初めて表面Co化合物層に起因する回折ピークを観測することに成功した。高次Co化合物のXRDピーク位置から、高次Co化合物の結晶構造は電池での充放電で生成したβ-CoOOHと異なっていることが分かった。またCo K吸収端のXAFS測定の結果、高次Co化合物のXAFSスペクトルは、β-CoOOHと異なる固有の形状を持っており、高次Co化合物層内のCo原子の電子状態はβ-CoOOHと異なっていること、及び価数も3価よりも大きいことが分かった。

キーワード : Ni-MH 電池、Ni(OH)₂、高次 Co 化合物被膜、CoOOH、XRD、XAFS

背景と研究目的

近年、ニッケル水素 (Ni-MH) 電池は、乾電池互換用途に加えて、車載用途や蓄電用途等、屋内外に利用範囲を拡大している。その中で我々独自の低自己放電タイプのNi-MH電池は、2つのキーテクノロジーにより特徴づけられる[1]。1つは負極用の「超格子型水素吸蔵合金」[2]、もう1つは正極用の「高次Co化合物被膜水酸化ニッケル (Ni(OH)₂)」であり[3,4]、これらの技術の導入によって、従来よりも高容量・長寿命・高耐久のNi-MH電池が達成されている。

現在、我々の研究グループでは、Ni-MH電池の更なる高性能化に向けて、放射光分析技術を利用して材料開発を進めている。負極の水素吸蔵合金に関しては、放射光粉末X線回折による結晶構造解析によって、超格子型水素吸蔵合金の結晶構造と水素の吸蔵放出特性との関係を調査している[5]。一方、正極用の高次Co化合物被膜に関しては、これまでCo化合物単体での分析によって結晶構造や物理的特性について議論してきた[3,4]。今後の材

料開発のためには、電池に使用したNi(OH)₂粒子表面の高次Co化合物被膜を直接分析し、高次Co化合物に関して得た知見と電池特性を併せて議論する必要がある。そこで本研究では、放射光分析技術を用いて、高次Co化合物被膜Ni(OH)₂の分析を試み、その特徴と従来技術との違いについて調査を行った。

高次Co化合物被膜Ni(OH)₂

Ni-MH電池正極の主要材料であるNi(OH)₂は導電性が低いため、通常、活物質の利用率向上を目的に、導電材としてCo化合物が使用される。Fig. 1にNi(OH)₂の導電性付与技術について模式図を示す。従来、別添加された水酸化コバルト (Co(OH)₂) を電池の充電反応によって、導電性を有するオキシ水酸化コバルト (β-CoOOH) へ電気化学的に酸化させる方法が用いられてきた。それに対し、我々独自の「高次Co化合物被膜Ni(OH)₂」技術では、Ni(OH)₂表面に被覆したCo(OH)₂をアルカリ存在下で高温加熱処理することにより、Ni(OH)₂表面にアルカリカチオンを含んだ厚

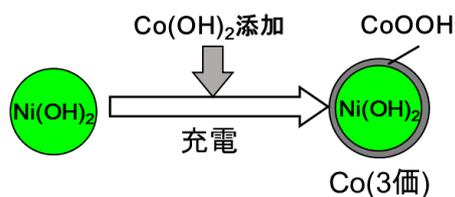
さ100 nm程度の高次Co化合物層を化学的に形成させる。高次Co化合物層内においてCo原子の価数はアルカリカチオンの影響によって3価よりも大きくなるため、Co化合物層の導電性が増大し、従来よりも活物質の利用率が向上する。

実験

試料として、高次Co化合物被膜Ni(OH)₂と、従来技術であるCoOOH被膜Ni(OH)₂について、それぞれの粉末と充放電を繰り返した電池から採取した正極活物質を準備した。

今回、Ni(OH)₂粒子表面の高次Co化合物被膜を分析するため、X線回折 (XRD) 及びX線吸収端微細構造 (XAFS) 測定を実施した。XRD測定は、高輝度X線を利用できるBL16XUにおいて、E=20 keVの条件で多次元検出器PILATUS 100K (カメラ長1156 mm) を用いて行った。一方、XAFS測定は、BL16B2においてCo K吸収端について行った。厚さ100 nmのCo化合物被膜からの吸収シグナルを感度良く測定するため、測定方法として転換電子収量法を採用した。

a) CoOOH被膜(電気化学酸化)



b) 高次Co化合物被膜(化学酸化)

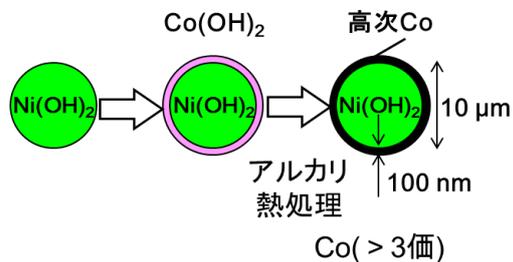


Fig. 1. Schematic illustration of methods for improving conductivity of Ni(OH)₂.

- a) CoOOH-coated Ni(OH)₂. (conventional method)
- b) Highly conductive Co compound-coated Ni(OH)₂. (FDK original technology)

測定結果と考察

Fig. 2に、充放電を繰り返した電池から採取した高次Co化合物被膜Ni(OH)₂及びCoOOH被膜Ni(OH)₂について得られたX線回折パターンを示す。Fig. 2a)は一例として高次Co化合物被膜Ni(OH)₂について取得したPILATUSの回折像を表す。Fig. 2a)で示した回折像に数値処理を施し、角度と回折強度のデータに変換したものがFig. 2b)である。Fig. 2b)の結果から、観測された回折ピークはほぼ母相であるNi(OH)₂に帰属することが分かった。しかし、Fig. 2a)のPILATUS像でもわずかに確認できるように、回折角度25度付近にCo化合物に起因する回折ピークを発見した。Fig. 2c)に24.5~26.0度領域の回折プロファイルを拡大したものを示す。CoOOH被膜Ni(OH)₂の回折ピークは、β-CoOOHの(110)ピークに対応しており、添加されたCo(OH)₂が電池反応によってβ-CoOOHに酸化されたことが確認できる。一方、高次Co化合物被膜Ni(OH)₂の回折ピークは、CoOOH被膜Ni(OH)₂に比べて高角度側にあることが分かった。これは、アルカリ雰囲気での熱処理によってCo(OH)₂が単純に酸化されるのではなく、Co化合物層内にアルカリカチオンを取り込むことによって、β-CoOOHと異なる結晶構造を持っていることを意味している。高次Co化合物がβ-CoOOHと類似した結晶構造を持っていると仮定すると、(110)回折ピークが高角度側にシフトしたと捉えることも可能であり、アルカリカチオンが結晶中にインターカレーションすることによりc軸方向に格子が膨張した結果、a軸方向に結晶格子が収縮したことを示唆する。

Fig. 3に高次Co化合物被膜Ni(OH)₂及びCoOOH被膜Ni(OH)₂について、それぞれの粉末と電池から採取した活物質のCo K吸収端におけるX線吸収端近傍構造 (XANES) 領域のXAFSスペクトルを示す。Fig. 3a)及びb)は、それぞれの試料の粉末と電池採取試料の比較、Fig. 3c)は電池採取試料についての高次Co化合物被膜Ni(OH)₂とCoOOH被膜Ni(OH)₂の比較を示す。一般に、XAFSスペクトルの立ち上がりのエネルギー位置やピーク位置は着目元素の価数に敏感であり、高価数であるほど

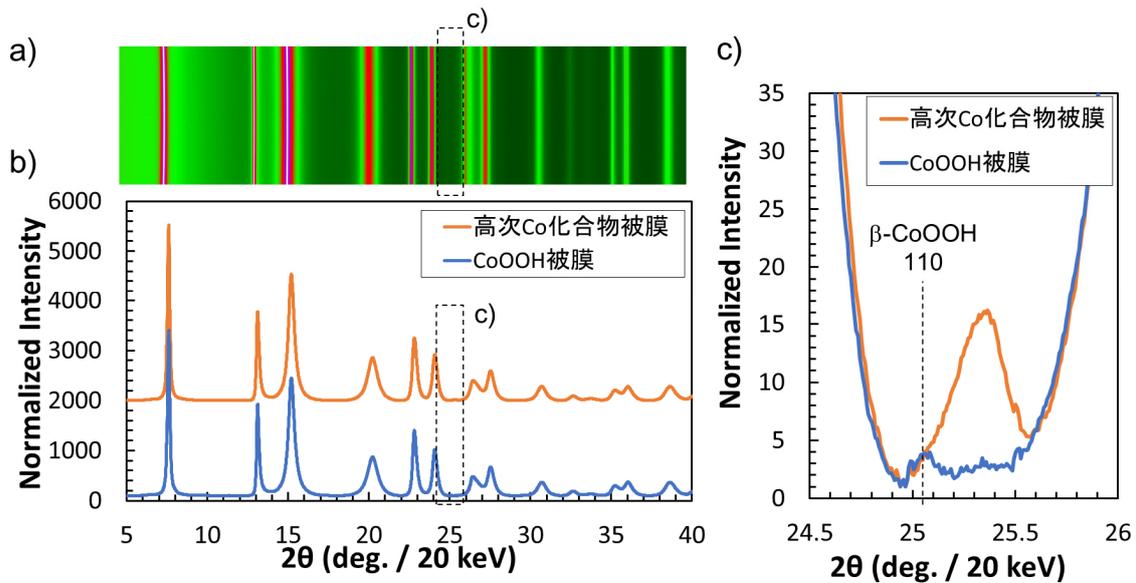


Fig. 2. XRD profiles of positive electrode by charged and discharged cell

- The PILATUS image obtained from Highly conductive Co compound-coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$,
- XRD profiles calculated from PILATUS images,
- Enlarged figure on XRD peaks from Co compound layer.

高エネルギー側にシフトすることは良く知られている。Fig. 3a)から、高次Co化合物被膜については、電池による充放電前にアルカリ熱処理によって予め酸化されているため、充放電後においてもほとんど価数の変化がない。スペクトル形状にもほとんど変化がなく、構造的に安定していることが分かる。一方、Fig. 3b)のCoOOH被膜については、初期の $\text{Co}(\text{OH})_2$ の2価の状態から、充放電後に $\beta\text{-CoOOH}$ へ酸

化されるのに伴って、XAFSスペクトルが高エネルギー側にシフトするとともに、スペクトル形状も大きく変化していることが分かる。一見、Fig. 3a)及びb)からは、充放電後のXAFSスペクトルにおいて、高次Co化合物被膜とCoOOH被膜の違いが小さいように見えるが、Fig. 3c)から両者の違いは明らかである。高次Co化合物被膜の方が、CoOOH被膜に比べてXAFSスペクトルが高エネルギー側にシフト

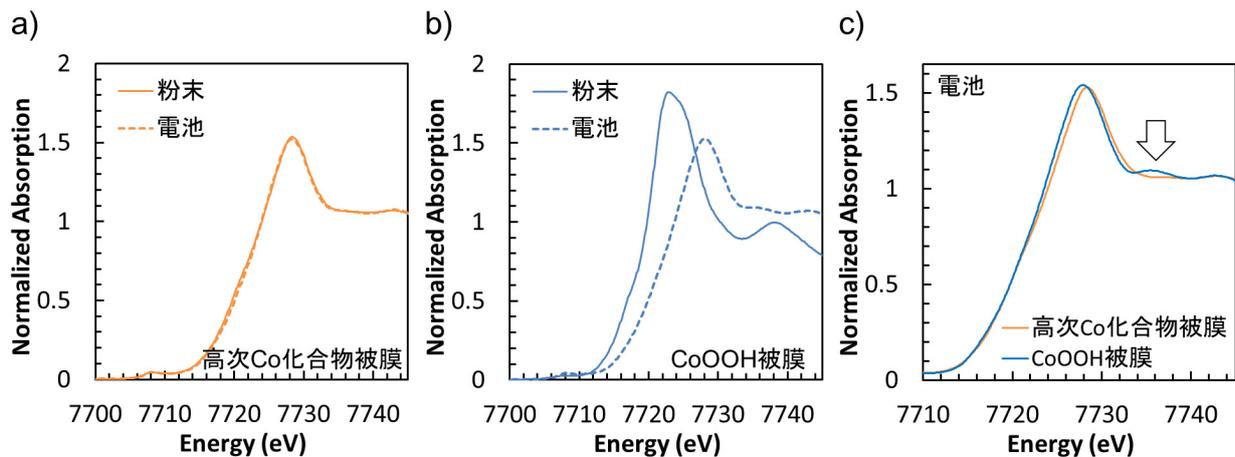


Fig. 3. XANES spectra at Co K-edge obtained from

- Highly conductive Co compound-coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$,
- CoOOH -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$,
- Comparison of Highly conductive Co compound-coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and CoOOH -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

しており、高価数である。標準試料として $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Co価数=2) と $\beta\text{-CoOOH}$ (Co価数=3) スペクトルを用いて価数を算出すると、 CoOOH 被膜中のCo価数はほぼ3であるのに対して、高次Co化合物被膜中のCo価数は3.1~3.2であり、Co化合物単体においてヨードメトリ法を用いて評価されたCo価数とよく一致することが分かった[3]。さらに、Fig. 3c) 中の矢印で示したように、 CoOOH 被膜には存在する7736 eV近傍のピーク状の構造が、高次Co化合物被膜には存在しないことも分かった。これは、XRDプロファイルで確認されたピークの変化と同様に、Co化合物層内に取り込まれたアルカリカチオンの影響によって、Co原子の電子状態が変化していることを直接反映している、高次Co化合物特有の現象と考えられる。

以上の結果から、放射光を用いたXRD及びXAFS分析によって、電池から取り出したNi-MH正極用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面上の高次Co化合物被膜を直接分析することが可能であることを示した。我々独自の高次Co化合物被膜は、これまで化合物単体で議論されてきたように、従来の CoOOH 被膜とは異なる固有の結晶構造及び電子状態を持っていることが明らかとなった。

まとめと今後の展開

本研究により、放射光を用いたXRD及びXAFS分析を利用することで、電池の充放電後に採取したNi-MH電池用正極活物質において、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面上の高次Co化合物被膜層を直接分析することが可能であることが分かった。特に、XRD測定においては、多次元検出器PILATUSを利用した高効率な測定によって、これまで困難であったCo化合物層からの微弱な回折シグナルを捉えることに成功した。XRD及びXAFS測定の結果、我々独自の高次

Co化合物層は、アルカリカチオンの影響によって、従来の CoOOH 被膜と異なる結晶構造及び電子状態を持っていることが明らかとなった。また、Co原子の価数は3価よりも大きく、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極活物質の利用率向上に寄与していることを裏付ける結果となった。今回の測定手法を用いて、種々の電池状態から取り出した高次Co化合物被膜 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を分析することにより、高次Co化合物に関して得た知見と電池特性を併せて議論することが可能であり[6-8]、今後、Ni-MH電池の高性能化に向けて材料開発を促進させる。

参考文献

- [1] S. Yasuoka, Y. Magari, T. Tanaka, M. Kihara, T. Endo and H. Yanagawa, Proceeding of ECS meeting Oct,2009 268 (2009).
- [2] S. Yasuoka, Y. Magari, T. Murata, T. Tanaka, J. Ishida, H. Nakamura, T. Nohma, M. Kihara, Y. Baba and H. Teraoka, Journal of Power Sources, **156**, 662 (2006).
- [3] T. Ogasawara, M. Yano, Y. Baba, M. Tadokoro and S. Nakahori, SANYO Technical Review **34**, 94 (2002).
- [4] A. Yamawaki, S. Nakahori, T. Hamamatsu and Y. Baba, US Patent 6632568 (2003).
- [5] S. Yasuoka, J. Ishida and T. Kai, SPring-8/SACLA Research Report **3**, 20 (2015).
- [6] 井本雄三、伊藤武、矢野尊之、安岡茂和、武野和太、柳川浩章、土井修一、第55回電池討論会 (2014).
- [7] S. Yasuoka, T. Kai, Y. Imoto, T. Ito, T. Yano, K. Takeno, H. Yanagawa and S. Doi, 227th ECS Meeting (2015).
- [8] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions **66** (8) 19 (2015).

2013A5100, 2013B5100, 2014A5100

BL16XU

硬 X 線磁気顕微鏡による焼結ネオジム磁石の磁化反転過程の観察 Hard x-ray magnetic-circular dichroism microscope imaging of micro size sintered Nd-Fe-B magnet

上田 和浩, 米山 明男, 南部 英, 菅原 昭

Kazuhiro Ueda, Akio Yoneyama, Akira Numbu, Akira Sugawara

株式会社日立製作所 研究開発グループ

Hitachi, Ltd., Research & Development Group

ネオジム磁石の微小領域での磁化反転過程を明らかにすることを目的に、焼結ネオジム磁石から FIB で薄膜化した試料の透過観察での元素別磁気ヒステリシス (ESMH)、及び磁化反転分布像を X 線磁気顕微鏡で測定した。その結果、焼結ネオジム磁石の結晶粒毎の ESMH ループ測定がサブミクロンの分解能で可能となった。また、測定された磁化反転分布像や ESMH ループは粒界や結晶粒毎に異なる磁化反転状態が起こっていることを示唆していた。これは磁壁移動による磁化反転モデルとは異なる様相であり、粒界から磁化反転が起こり、粒内に反転領域が移動していくことが分かった。

キーワード : X 線磁気円二色性、XMCD、ネオジム磁石、Nd-Fe-B、元素識別磁化測定、ESMH

背景と研究目的

現在、最も高性能な磁石材料は、1982 年に佐川らにより開発された Nd-Fe-B 磁石である [1]。しかし、ネオジム焼結磁石の保磁力は、異方性磁界の 30%程度となっている。この差の原因は、多結晶組織内での粒界間相互作用と主相最外部での異方性低下に起因すると考えられている。また、Nd-Fe-B 磁石は、高温環境下では、保磁力が低下する問題がある。この対策として、Dy の添加により磁気異方性向上させ、高温での保磁力を維持する方法が知られている。

ネオジム焼結磁石の材料組織に関しては、従来、非磁性と考えられていた粒界相が Fe リッチの強磁性層であり、粒間相互作用が増加する懸念が示され [2-4]、粒界の Fe 低組成化、非磁性化が課題となっており、粒界近傍での組成と磁化反転過程の可視化はネオジム磁石の保磁力発現を理解する上で重要である。

微小領域の磁化測定をする方法として、走査型 X 線顕微鏡 (Scanning X-ray Microscope) による X 線磁気円二色性 (X-ray magnetic-circular dichroism: XMCD) 測定がある。

XMCD は試料を構成する個々の元素の磁性に関する情報を与える分光法である。Photon in-Photon out の性質から、外部磁場に影響されることなく、X 線の照射領域の磁気情報だけが測定できることに特徴がある。このため、入射 X 線を絞り込むことで、微小領域の磁気情報を強磁場中の試料から得ることが可能な顕微鏡技術である。この顕微鏡を、ここでは X 線磁気顕微鏡と呼ぶ。

特に本報告では、FIB で薄膜化した試料を用い磁化反転空間を限定し、さらに透過観察を行うことにより、磁石の磁化反転部位すべてを可視化することを目的とした。

本稿では、走査型透過 X 線磁気顕微鏡を用い、Nd-Fe-B 焼結磁石の微小部 XMCD 測定した結果を報告する。

実験

実験は、SPring-8 BL16XU に構築した硬 X 線磁気顕微鏡システムに ±2.3 T の外部磁場を入射 X 線と平行な方向に印加可能な電磁石を設置して行った [5]。Fig. 1 にその実験装置の概略を示した。測定に用いた X 線のエネルギー

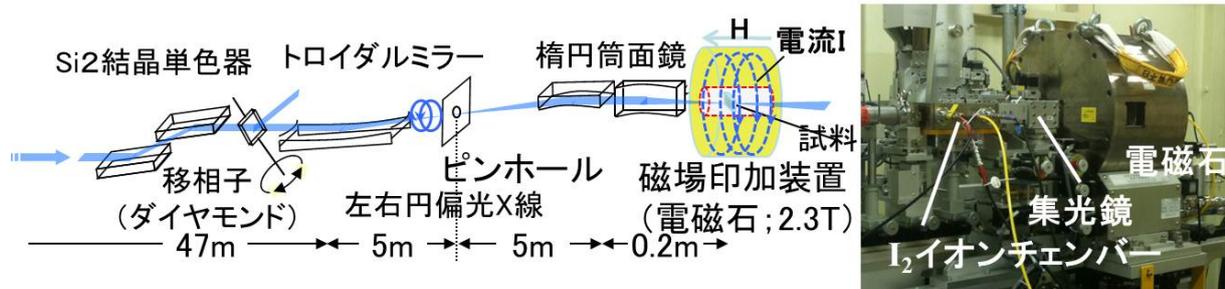


Fig. 1. Schematic drawing of experimental set up of scanning XMCD microscope at BL16XU of SPring-8.

ギーはNd-L₂のXAFSとXMCDから6.712 keVとし、Kirkpatrick-Baez配置の楕円筒ミラーにより、試料位置に集光した。このときの集光サイズは半値幅で縦0.5 μm×横0.4 μmであり、マッピング測定は0.5 μm/pixelとした。XMCDはダイヤモンド透過型X線位相子により左右回り円偏光を22 Hzで切り替え、試料前後に配置したイオンチェンバー(IC)の電流から試料吸収、磁気吸収を測定した[6]。

磁気吸収スペクトルと減磁曲線、磁化分布像を測定する試料として、Nd-Fe-B焼結磁石から日立ハイテク製NB5000 FIB装置を用いて、34.5 μm×27.5 μm、t=7 μmに切り出し、TEM用Cuメッシュにタングステンデポで固定し、試料とした。XMCDで得られる磁気情報は、入射X線の進行方向への射影成分であるため、試料の厚さ方向を容易磁化方向とした。

Fig. 2に試料のSEM像と蛍光X線像を示した。矢印で示した。試料はイオンビーム(Ga)加工の影響で、若干台形型になっている。Fig. 2(a)のSEM像からは、析出物等は明瞭には観察できなかったが、Fig. 2(c)に示した、Nd-Lα蛍光X線の強度分布像、(d)にFe-Kα蛍光X線の強度分布像には、矢印で示した、Ndリッチ、Feプアなネオジム酸化析出物が計測できた。ネオジム酸化物は、主に結晶粒界の3重点に大きな析出物として存在することが知られている。試料が7 μmと厚いため、試料の厚み方向には、複数の結晶粒が重なっていると考えられることから、Fig. 2(a)の表面から見えない裏面や内部に大きなネオジム析出物があると考えられる。

結果および考察

X線磁気顕微鏡中に固定した試料に、電磁石で外部磁場を変えながら、Nd-L₂端での磁気吸収像を測定した。その結果をFig. 3に示した。外部磁場の大きさは、電磁石中に設置したホール素子の出力で制御した。Fig. 3(a)~(h)は外部磁場+1.0 T、+0.4 T、+0.2 T、0.0 T、-0.2 T、-0.4 T、-0.8 T、-1.5 Tの結果である。Fig. 3(i)は(h) -1.5 TでのNd-L₂端での試料透過強度像である。なおFig. 3は、測定結果を等高線マップで表示している。Fig. 3(a)の右側緑色の領域は、試料の無い領域であり、上側緑色の領域は、試料をCuメッシュに固定するためのWデポにより、強磁性ではなくなった領域と考えられる。Fig. 3(a)の試料全体はオレンジ色であり、試料面直方向に磁化があり、緑色や黄色の領域は、磁化の大きさが小さいことから、ネオジム析出物が存在する領域と考えられる。Fig. 3(a)から(h)へ外部磁場を変えると、

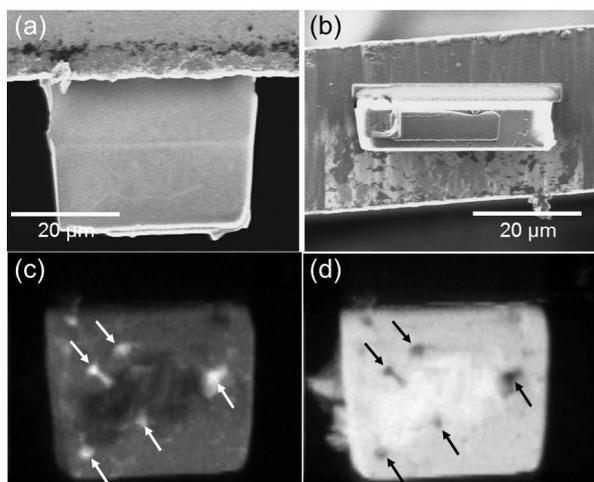


Fig. 2. FIB pick-up sample of sintered Nd-Fe-B permanent magnet sample. SEM images were front view (a) and top view (b). Fluorescence images were Nd-Lα (a) and Fe-Kα (b).

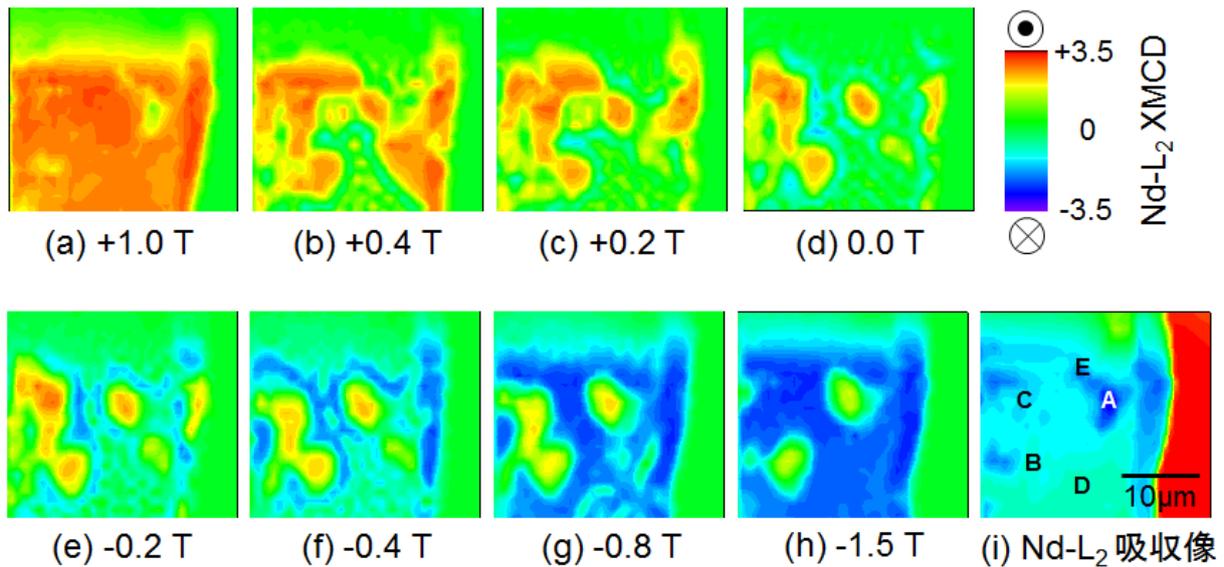


Fig. 3. Element specific magnetic hysteresis maps of Nd-Fe-B sintered magnet at Nd-L₂ edge.

Fig. 3(b)~(d)でと後に述べる磁化チルトがあり、光軸方向への射影成分が減少し、Fig. 3(e)~(f)で磁化反転が起こったと考えられる。Fig. 3(h)では、2か所を除いて磁化反転していることから、ほとんどのネオジウム磁石結晶が0.8~1.5 Tで磁化反転したと考えられる。Fig. 3(h)にある磁化反転しない領域は、容易磁化方向が厚さ方向からずれているため、1.5 Tの外部磁場では、磁化反転させるのに十分な磁場を与えられないためである。Fig. 3(b)の+0.4 Tの外部磁場状態でも、XMCD強度が0近く（緑色）になっている領域があった。これは周辺から磁化反転が徐々に結晶内部に進んでいき、状態 Fig. 3(h)になったと考えられる。

次に、試料の各場所で磁気ヒステリシスがどのようになっているのかを調べるため、Fig. 3(i)にA~Eで示した領域に入射X線を固定して、外部磁場を+2 Tから-2 T、-2 Tから+2 Tまで掃引し、ESMHループを測定した。Bの領域は2 Tでは磁化反転しなかったため、外部磁場を+2.3 Tから-2.3 T、-2.3 Tから+2.3 Tまで掃引してESMHループを測定した。その結果をFig. 4に示した。

Fig. 3(i)の領域AはFig. 3(a)でXMCD信号がほぼ0の領域で、大きなネオジウム酸化析出物がある領域である。Fig. 4のESMHカーブは、縦軸が磁化Mに比例することからMHカーブと

なりAは常磁性、または、困難磁化方向となる。Fig. 3(i)において、Nd-L₂端でのX線吸収が周辺のNd-Fe-B領域より大きいことから、Ndリッチ（Feプア）領域の常磁性のネオジウム酸化粒であることが分かる。領域BはFig. 3(h)において-1.5 Tの外部磁場でも反転しなかった領域であり、領域CはFig. 3(g)と(h)の間で反転している領域である。Fig. 4のBのESMHカーブより、保磁力（H_c）≒2 Tの強磁石領域であること、同様に、Fig. 4のCのESMHカーブよりH_c≒1 Tの強磁石領域であることが分かる。+0.5 TからXMCD強度の減少が始まる

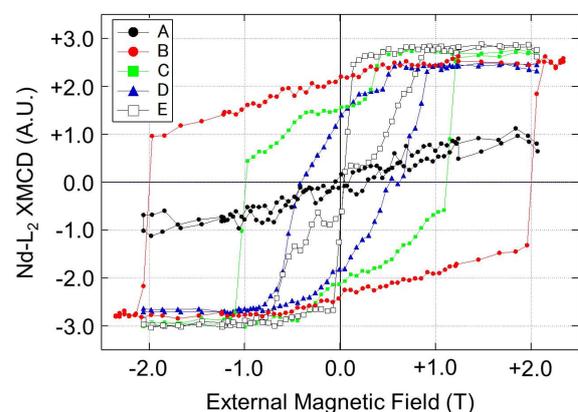


Fig. 4. ESMH loop measurement using sub-micron focused beam. The measurement points A~E indicated in Fig. 3(h).

ことから、結晶の容易磁化方向と外部磁場の印加方向は平行ではなく、+0.5 Tより小さい外部磁場では、結晶の磁化ベクトルが容易磁化方向にチルトしていると考えられる。領域Dは、Fig. 4のDのMHカーブから外部磁場印加方向と容易磁化方向が大きく傾いていること示しており、 $H_c \approx 0.5$ Tと弱い磁石領域であることを示唆している。

これらの結果より、この焼結ネオジム磁石には、保磁力の異なるNd-Fe-B結晶の集合体であることが分かった。

またFig. 3の磁化反転の状況は、島状の強磁石領域周辺がライン状に減磁して、減磁領域が広がり、島状の強磁石領域が磁化反転しているように観測された。この領域は結晶粒界ではないかと考えられたので、島状の強磁石（保磁力大）領域周辺がライン状に減磁した領域を領域Eとして、ESMH測定をした。Fig. 4にEのESMHカーブとして示した。このESMHカーブのNdは、軟磁性的に振る舞い、外部磁場が+0.1 Tで減磁し、0 T付近で反転している。磁化反転後は、ネオジム磁石のように磁化がチルトしているようにふるまっている。この結果は、この測定領域の粒界は、軟磁性であり、磁化反転の起点となって、周辺のNd-Fe-B結晶粒の磁化反転を誘起していることを示唆している。

以上の結果より、FIB加工で取り出すことで、ネオジム焼結磁石の透過XMCD測定が可能であり、結晶粒毎のESMH測定やESMHマップ測定が可能であることが分かった。また、今回測定したネオジム焼結磁石の場合、結晶粒界が軟磁性的に振る舞い、最初に磁化反転し、隣接するネオジム結晶の減磁を進めると考えられることが分かった。

今後の課題

今回、FIB加工で取り出した試料の磁化反転過程の可視化と微小領域のESMH測定が透過法で可能であることが分かったことから、ネオジム焼結磁石の微結晶1個の磁化反転過程のイメージングやMH測定により、結晶サイズとの相関などを計測し、ネオジム磁石の保磁力の理解を進める計画である。

参考文献

- [1] M. Sagawa, N. Fujimura, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**(1984) 2083.
- [2] Y. Murakami, T. Tanigaki, T.T. Sasaki, Y. Takeno, H. S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono and D. Shindo, *Acta Mater.* **71**, 370 (2014).
- [3] T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi and S. Hirosawa, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232408 (2014).
- [4] T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono and S. Hirosawa, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 202404 (2014).
- [5] K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki, and M. Komuro, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 022510 (2010).
- [6] M. Suzuki, N. Kawamura, S. Goto, M. Mizumaki, M. Kuribayashi, J. Kokubun, K. Horie, K. Hagiwara, K. Ishida, H. Maruyama and T. Ishikawa, *SPRING-8 Annual Report 1997*, 235 (1998).
http://www.spring8.or.jp/pdf/en/ann_rep/97/P235-237.pdf.

サブピクセルシフト法を用いた超解像 X 線 CT の開発 Super-resolution X-ray CT using sub-pixel shift method

米山 明男, 上田 和浩

Akio Yoneyama, Kazuhiro Ueda

株式会社日立製作所 研究開発グループ

Hitachi, Ltd., Research & Development Group

X 線 CT における空間分解能の向上を目的として、サブピクセルシフト (SPS) 法を用いた超解像 X 線 CT を新たに開発した。本法は、画像検出器を画素サイズの $1/n$ ずつシフトして取得した複数の CT データセットから、断面像を再構成する方法である。通常の測定に比べて n 倍の測定時間を要するが、検出器の空間分解能を超えた高精細な断面像を取得することができる。サンビーム BL16B2 において、画素サイズ $172 \mu\text{m}$ のフォトンカウンティング型画像検出器を用いて、電解コンデンサー等を対象とした試用イメージングを行った。この結果、通常の X 線 CT では観察が難しかった電解紙とアルミ箔の層構造等を高精細に可視化することができた。

キーワード : X 線 CT、超解像、サブピクセルシフト

背景と研究目的

X 線と物質の相互作用は可視光や電子線に比べて小さく、透過能が高いことが X 線の大きな特徴の一つである。この特徴を利用して、レントゲンや X 線 CT (Computed Tomography) 等のイメージング法は、被写体内部を非破壊に観察する方法として医療診断から製品の不良検査に至る様々な分野で幅広く利用されている。本イメージング法における空間分解能は、集光素子を用いた X 線顕微鏡を除き、X 線を検出する画像検出器の分解能に主に依存している。このため、高精細な観察には、より高い空間分解能を有した画像検出器が必要になる。

X 線画像検出器は、検出方法によって積分型と光子計数 (フォトンカウンティング) 型に大きく分類することができる [1]。前者は CCD やフラットパネル検出器等のように、入射 X 線によって生じた電荷を露光時間中に蓄積し、検出する方法である。各撮像素子のサイズが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ と小さいことが特徴で、高い空間分解能を必要とする計測に適している。しかし、暗電流やアナログ読み出しによるノ

イズにより低線量 X 線に対する感度が低く、さらにダイナミックレンジが狭いという問題がある。

後者はシンチレーションカウンターや SDD (シリコンドリフト検出器) 等のように、入射 X 線によって生じた電荷をパルスとしてカウント (計数検出) する方法である。パルス高が X 線のエネルギーに対応しているためにエネルギー分別が可能で、さらにデジタル読み出しによりノイズが小さく、かつダイナミックレンジも広いという特徴がある。このため、高い濃度分解能を必要とする計測に適している。しかし、画素毎にアンプと信号処理系が必要になるために、素子を 2 次元的に配列した場合、サイズが $100 \mu\text{m}$ 角以上になるという問題がある。以上から、空間と濃度分解能はトレードオフの関係にあり、現状の画像検出器では高い濃度分解能で高精細な測定を行うことはできなかった。

上記課題を原理的に解決するために、画像検出器を X 線に対して「平行」にずらして複数の像を取得し、演算により高分解能の像を再生するイメージング法「X 線サブピクセル

シフト法 (X-ray Sub-pixel Shift Method : SPS 法)」を用いた超解像 X 線 CT を新たに開発した[2]。以下、本法の原理と方法、装置構成、及び電解コンデンサーと金属ワイヤを対象とした試用実験の結果について報告する。

原理と方法

デジタルX線画像検出器では、各画素に入射したX線の総和を画素中心位置における強度として検出している。このため、強度プロファイル上ではFig. 1のように離散的な点となる。仮に、検出器を画素サイズ Δ の $1/n$ (n は任意の整数)だけ相対的に横方向 (X_d) に動かして同様の測定を行うと (Fig. 1では $n=2$, $X_d = \Delta/2$)、X線の検出領域も横にシフトし、プロファイル上では別の点となる (Fig. 1の右図)。したがって、検出器を同幅 ($1/n$) ずつ n 回動かして強度を検出していけば、画素サイズ $1/n$ の検出器で測定したデータに「近い」データを取得することができる。ここで、「近い」としたのは、得られたデータには Δ に相当する装置関数 (ぼけ) が加味されているからである。このため投影像におけるSPS法では、装置関数を取り除くデコンボリューション処理が必要であり、本法により高精細な画像を取得している。

一方、X線CTでは断面像を再構成する過程においてShepp-Loganなどのフィルター関数を用いる (コンボリューション) させるが、この作用は高周波領域を強調するためにデコンボリューション処理に相当し、結果として自動的に高い空間分解能の断面像が再構成される。

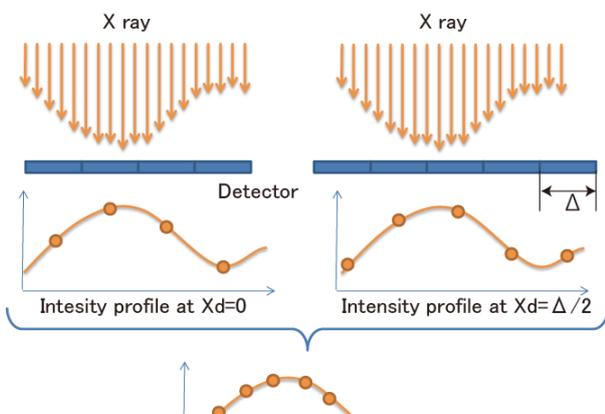


Fig. 1. Schematic diagram of sub-pixel shift method ($n=2$).

ることになる[2]。分割数 n における具体的な測定手順はFig. 2に示すように

1. 試料回転の180度或いは360度毎に検出器の位置 (X_d) を画素サイズ Δ の $1/n$ シフトして n 個のCTデータセットを取得する。(Fig. 2. left)
2. 取得したデータセットをシフトの順番で合成し、画素サイズ Δ/n 相当のサイノグラムを作成する。(Fig.2 right)
3. 通常の再構成処理 (フィルタードバックプロジェクション (FBP) 法) により、サイノグラムから断面像を再生する。

の順に行う。これにより、画素サイズ $1/n$ 程度の高精細な断面像をある意味自動的に再生することができる。なお、検出器の代わりに試料を回転ステージごと一緒に動かすことでも、同等の高分解能化を行うことができる。

試用実験と結果

本法を用いた試用実験はサンビームBL16B2において、Fig. 3の配置でフォトンカウンティング型検出器PILATUS 100K検出器を用いて行った。本システムは、入射X線強度モニター用イオンチャンバー、試料回転ステージ、試料位置決めステージ (退避用)、及びX線画像検出器から構成される。光源から放射された白色のX線 (放射光) は、2結晶分光器で単色化した後、イオンチャンバーを経て試料に照射した。そして、試料を透過したX線は直下流に設置したPILATUSで検出した。なお、本実験においてCTのデータセットは検出器ではなく試料ステージ系を回転毎に動かして取得した。

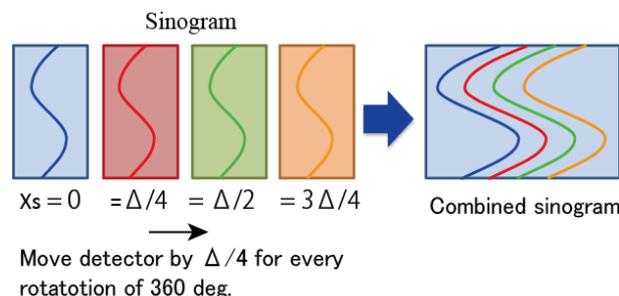


Fig. 2. Synthetic method of a sinogram of obtained CT datasets

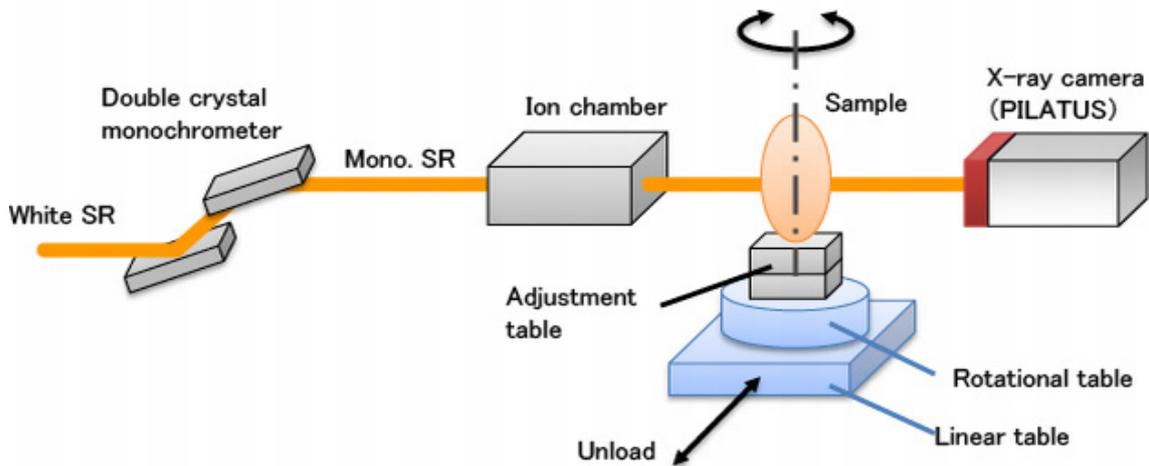


Fig. 3. Schematic view of experimental set up of SPS at BL16B2 of SPring-8

X線のエネルギー20 keV、投影数720、各角度における投影像の露光時間1秒、分割数 $n = 4$ の条件で、電解コンデンサーを観察した実験をFig. 4に示す。左が従来法 ($n = 1$)、右が本法 ($n = 4$) で測定した断面像である。この結果から、従来法では観察が難しかった内部の電解紙とアルミ箔の層構造を、本法では鮮明に可視化でき、巻き線のよれなども判別可能なことがわかる。また、同断面像のラインプロファイルを用いて空間分解能の定量的な評価を行った結果、最も急激に強度が変化している箇所では1 pixelで75%から25%に低下していた。 $n = 4$ の画像では1 pixel (画素) のサイズは43 μm であることから、空間分解能は50 μm 程度であり、SPS法を用いた本超解像X線CTによりほぼ計算通りにPILATUSの分解

能 (画素サイズ) である172 μm の約1/4 (1/分割数) まで向上できていることがわかる。Fig. 5にはX線のエネルギー70 keV、投影数720、投影像の露光時間2秒、分割数 $n = 4$ の条件で、全体の直径が15 mmの金属ワイヤを観察した結果を示す。Fig. 4と同様に左が従来法、右が本SPS法で測定した断面像である。 $n = 1$ の従来像ではロープ内部の構造がぼけており、どのように素線等が構成されているのか判別することができないが、 $n = 4$ の像では各よれ線が中心と外周部は太い素線で、その中間は細かい素線で構成されていることや、その配置や本数などについても正確に確認することができる。以上から、高いエネルギーのX線を用いた測定でも本法は有効に機能することがわかる。

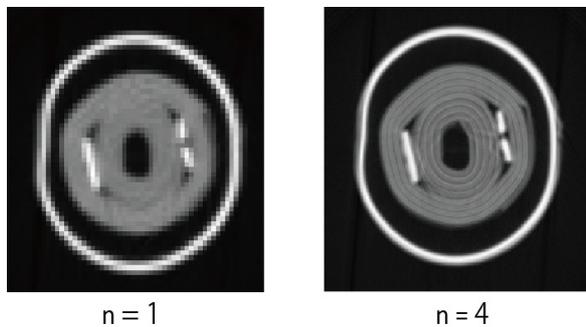


Fig. 4. Sectional images of electrolytic capacitor obtained by normal CT (left) and SPS method (right).

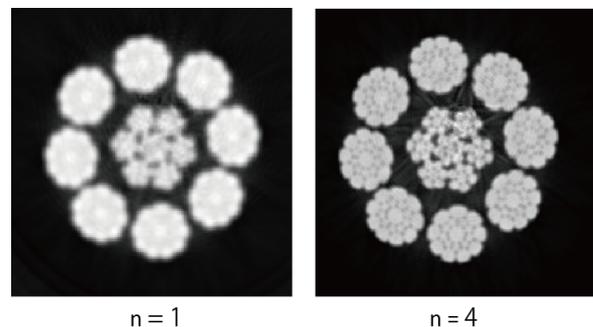


Fig. 5. Sectional images of metal wire obtained by normal CT (left) and SPS method (right).

まとめ

SPring-8のサンビームBL16B2において、電解コンデンサーと金属ワイヤを対象として、PILATUS 100Kを用いた試用実験を行った。この結果、サブピクセルシフト (SPS) 法を用いた超解像X線CTにより、コンデンサーの内部層構造やワイヤの素線構成を高精細に可視化することができた。また、断面像のラインプロファイルから空間分解能を算出した結果、約50 μm でありほぼ計算通り (1/分割数) に空間分解能が向上することがわかった。

今後は分割数 n と空間分解能の関係評価や、逐次法 (繰り返し計算により断面像を求める方法) と組み合わせた高精細な断面像の再構成などを試みる。また、リチウムイオン電池や各種のソフトマテリアル材料などへの適用を進めて行く予定である。

参考文献

- [1] 豊川秀訓, 放射光, **22**, 256 (2009).
- [2] A. Yoneyama, R. Baba, K. Sumitani, and Y. Hirai, Appl. Phys. Lett. **106**, 084102 (2015).
- [3] <https://www.dectris.com/products.html>.

2014B5120, 2015A5120

BL16XU

**硬 X 線光電子分光法による
保存試験前後におけるリチウムイオン二次電池の負極表面解析
Study of Graphite Anode Surface in Li Batteries Using Hard X-ray
Photoelectron Spectroscopy: during storage test**

大川 真弓, 神前 隆, 中堤 貴之, 北條 伸彦

Mayumi Ohkawa, Takasi Kouzaki, Takayuki Nakatsutsumi, Nobuhiko Hojo

パナソニック株式会社
Panasonic Corporation

大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を使い、大気非暴露サンプル導入による硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行うことで、保存試験前後におけるリチウムイオン二次電池の負極表面解析を実施した。本解析により、HAXPES を用いて負極表面状態の変化を解析可能なことが確認できた。また、保存時の負極被膜の増加要因として、 Li_2CO_3 や R-COOLi、LiF、P-F 結合を有する化合物等の生成が考えられた。

キーワード : HAXPES、リチウムイオン電池、グラファイト負極、SEI

背景と研究目的

リチウムイオン電池のグラファイト負極表面上では、初充電の際、電解液の還元分解によって負極上に被膜 : SEI (Solid electrolyte interface) が形成されることが知られている [1]。この被膜はイオン伝導性を持つが電子伝導性を持たないことで、負極/電解液界面での Li イオンの挿入脱離を可能にし、電解液の過剰分解を抑制するというものである。

被膜評価に XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いた場合には、検出深さは X 線のエネルギーに依存し、 $\text{AlK}\alpha$ (1.5 keV) による X 線では表面数 nm の情報しか得られない。また、スパッタリングによる depth 分析では被膜構成成分の結合状態が変化し、被膜/負極界面付近の正確な情報が得られない可能性がある。

そこで、エネルギーの高い放射光を用いた硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) 測定により非破壊で被膜全体の深さ方向の情報を得ることが可能か、また、負極被膜形成添加剤ビニレンカーボネート (VC) 添加の有無、および保存試

験前後における負極表面状態の変化を明らかにすることを目的とした。

実験

下記の材料を用いたラミネート型リチウムイオン電池を 4.2 V に充電した後放電し、取り出した負極を用いた。

また、保存試験内容も合わせて示す。

- 正極 : $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、負極 : 黒鉛
- 電解液 :
 - (a) VC 添加なし
[1M-LiPF₆/EC+DMC(1:4 in vol)]
 - (b) VC 添加あり
[1M-LiPF₆/EC+DMC(1:4 in vol)+
VC(4wt%)]
- 保存試験 :
 - (i) 初期
 - (ii) 25°C 3日保存 (4.2 V-CV充電保持)
 - (iii) 60°C 3日保存 (4.2 V-CV充電保持)

Ar-グローブボックス内で電池を解体し、取り出した黒鉛負極をベッセルにより大気非

暴露で HAXPES 内に導入後、スペクトル測定を行った。

- ・ 使用装置 : HAXPES
- ・ 測定条件 : 8 keV、85° TOA、
0.05 eV ステップ
- ・ 測定内容 : ワイドスペクトルおよび、
Li1s、C1s、O1s、F1s、P2p

結果および考察

Fig. 1 に C1s 軌道の HAXPES スペクトルを示す。VC 添加なしの場合、25°C 3 日保存品、60°C 3 日保存品と試験条件が厳しいほどの C-C (283.5 eV 付近、黒鉛由来) のピークに対する CH_n (285 eV 付近)、C=O (287 eV 付近)、CO₃ (290.5 eV 付近) などのピーク強度が強くなった。一方 VC を添加した場合、初期品と 25°C 3 日保存品は大きな差がなく、60°C 3 日保存品でも VC 添加なしの場合ほど

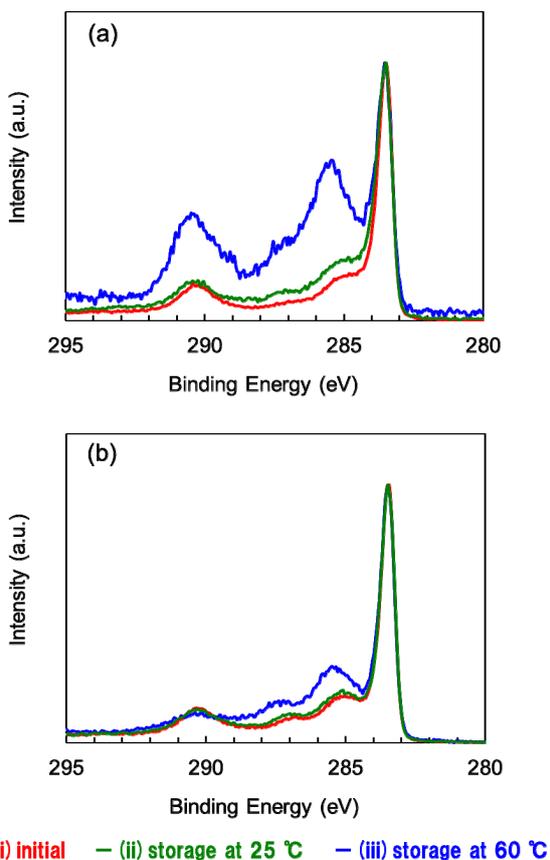


Fig. 1. HAXPES Spectra near C1s binding energy from (a) graphite anode samples without VC and (b) graphite anode samples with VC.

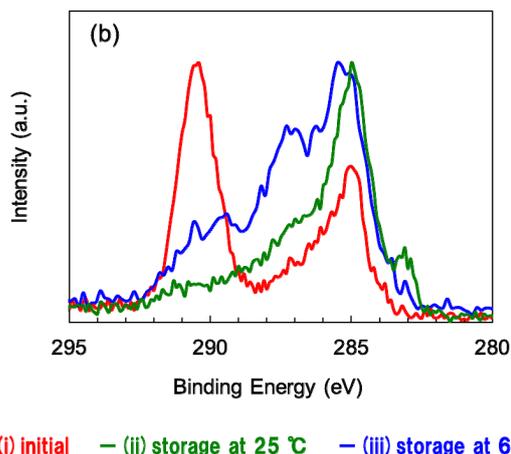


Fig. 2. XPS Spectra near C1s binding energy from (b) graphite anode samples with VC.

ピーク強度が強くならなかった。VC 添加ありの場合、保存における CH_n や C=O、CO₃ などの構造を有する化合物の生成が抑制され、被膜の厚み増加が少なくなったと考えられる。

Fig. 2 に VC を添加した場合の C1s 軌道の XPS スペクトルを示す。XPS スペクトルでは初期品でも C-C (283.5 eV 付近、黒鉛由来) のピークは見られず、主に CH_n(285 eV 付近)、CO₃ (290.5 eV 付近) のピークが見られた。初期における表面被膜の主成分は Li₂CO₃ であることがわかる。一方、25°C 3 日保存品においては、CO₃ (290.5 eV 付近) のピーク強度よりも、CH_n (285 eV 付近)、60°C 3 日保存品においては、CH_n (285 eV 付近)、C=O (287 eV 付近) のピーク強度が強く検出された。保存により CH_n や C=O、CO₃ などの構造を有する化合物が生成し、表面に堆積したと推定される。また、VC 添加ありの HAXPES スペクトルでは初期品と 25°C 3 日保存品にほとんど差が見られなかったことから、最表面の被膜組成は異なるが、被膜深さ方向全体の組成は同等であることが確認できた。

Fig. 3 に Li1s 軌道の HAXPES スペクトルを示す。VC 添加なしの場合、初期品と比べ 25°C 3 日保存品、60°C 3 日保存品では 56 eV 付近のピークがブロードニングすることが観測された。一方 VC を添加した場合、初期品と比べ 25°C 3 日保存品が同等、60°C 3 日保存品のみで 56 eV 付近のピークがブロードニングする傾向が見られた。この結果は、保存による

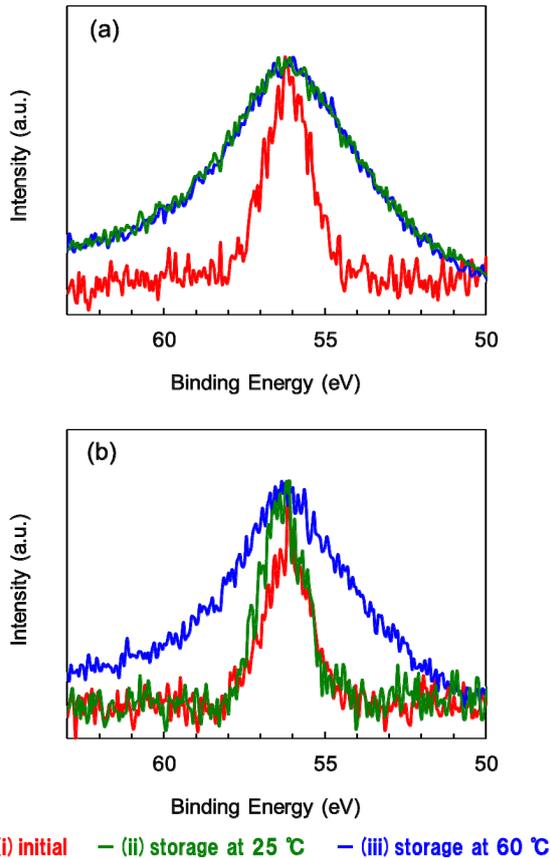


Fig. 3. HAXPES Spectra near Li1s binding energy from (a) graphite anode samples without VC and (b) graphite anode samples with VC.

LiF、 Li_2CO_3 、R-COOLi 等の生成が示唆され、C1s 軌道の HAXPES スペクトルとも矛盾しない。

Fig. 4 に F1s 軌道の HAXPES スペクトルを示す。VC 添加なしの場合、25°C 3 日保存品、60°C 3 日保存品の順で LiF (685.5 eV) のピークに対して P-F と考えられるショルダーピーク (688 eV 付近) の増加が見られた。一方、VC を添加した場合、60°C 3 日保存品のみでショルダーピークがわずかに見られた。VC 添加ありの場合では、 LiPF_6 の分解物生成も抑制されている可能性がある。

これらの結果から、25°C および 60°C 保存時の被膜の増加要因として、 Li_2CO_3 や R-COOLi、LiF、P-F 結合を有する化合物等の生成が考えられる。また、VC 添加によりこれらの被膜生成が抑制されたと考えられる。

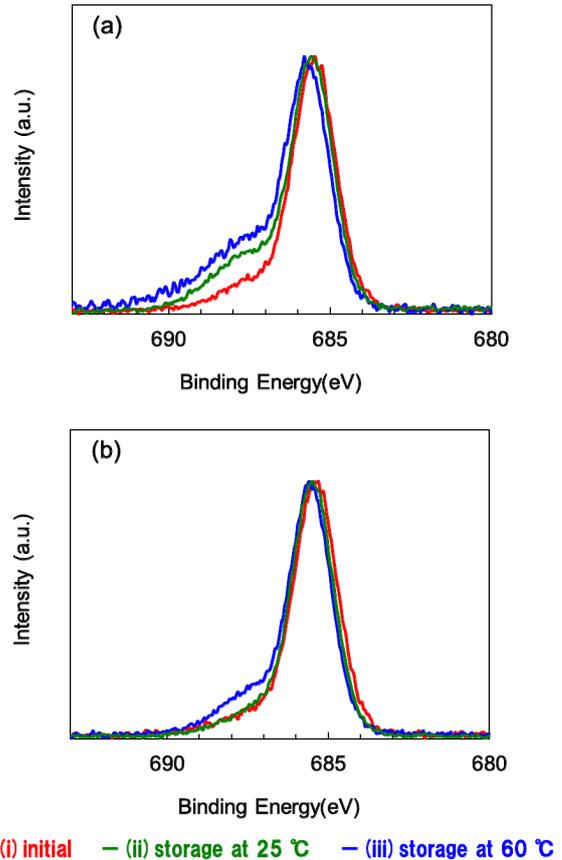


Fig. 4. HAXPES Spectra near F1s binding energy from (a) graphite anode samples without VC and (b) graphite anode samples with VC.

今後の課題

これまで XPS では被膜厚み方向に十分な情報を得ることが困難であったが、本検討での HAXPES 測定は黒鉛負極表面被膜全体の成分解析が可能であり、非常に有効であることがわかった。

今後、角度分解 HAXPES 測定や XPS 測定等を合わせて行うことにより、被膜の深さ方向における成分の違い、特に表面と被膜/黒鉛界面付近の被膜成分の違いを明確にしていく予定である。

参考文献

- [1] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1423.

XAFS を用いた新規ニオブ窒化物中のニオブ価数分析 Valence Analysis of Niobium in a Noble Niobium Nitride by using XAFS

藏 淵 孝 浩, 宮 田 伸 弘, 野 村 幸 生, 羽 藤 一 仁

Takahiro Kurabuchi, Nobuhiro Miyata, Takaiki Nomura, Kazuhito Hatoh

パナソニック株式会社
Panasonic Corporation

Nb が+5 価のニオブ窒化物は、可視光に応答する半導体光触媒候補として期待される。しかし、還元されやすいというニオブの特性上、従来の窒化プロセスでは合成が困難であった。本実験では、有機ニオブ化合物を原料とした低温窒化を試み、合成試料中のニオブ価数分析を大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 で行った。その結果、Nb⁺⁵ を有する新規ニオブ窒化物が得られたことが示された。

キーワード：ニオブ窒化物、半導体光触媒、価数分析、XAFS

背景と研究目的

地球の表面には、世界全体のエネルギー消費量をはるかに上回る太陽光エネルギーが降り注いでいる。この莫大な自然エネルギーを植物の光合成の如く効率的に使うことができたなら、人類は化石燃料に依存した現在の社会システムから脱却することができる。光触媒を用いた水分解水素生成は、このような再生可能エネルギー社会を具現化させる可能性を秘めた技術分野として注目されている。

当該分野研究の黎明期に数多く報告されてきた遷移金属酸化物半導体光触媒は、そのほとんどが 3 eV 以上のバンドギャップ幅を持つため、紫外光のみにしか応答しないという弱点を有していた[1,2]。太陽光から水素への変換効率を実用化レベルにまで向上させるためには、エネルギー換算で太陽光の半分以上を占める可視光を利用することが必須要件となる。こうした観点から、2000 年代初頭より可視光に応答する水分解光触媒の開発が盛んに行われている。

その一例として、タンタル窒化物: Ta₃N₅ が挙げられる[3]。Ta₃N₅ の価電子帯上端の主成分である N2p 軌道は、同じタンタルの酸化物である Ta₂O₅ の価電子帯上端をなす O2p 軌道よりも浅い準位に位置する[4]。このため、

Ta₂O₅ のバンドギャップ幅が約 3.9 eV であるのに対して、Ta₃N₅ のそれは約 2.1 eV と小さくなり、波長約 600 nm 以下の可視光まで応答が可能になる。さて、ここから更なる長波長化を狙って、今度は伝導帯下端の準位に着目する。一般的に、タンタル化合物半導体の伝導帯下端をなす Ta5d 軌道よりも、ニオブ化合物半導体のそれをなす Nb4d 軌道の方が深い準位にあることが報告されている[5-7]。故に、Fig. 1 に示すように、Ta₃N₅ の Ta を Nb に置換したニオブ窒化物: Nb₃N₅ が合成できれば、バンドギャップ幅が更に縮小し、可視光のほぼ全領域(波長 400-780 nm)を活用する新規光触媒と成り得ることが予測される。

しかし、一般的な窒化物合成法である「金属酸化物をアンモニア雰囲気中で焼成することで、当該金属窒化物を得る」という方法では、Nb₃N₅ を得ることは非常に困難である。これは、ニオブが「還元されやすい」という特性を持つためである。実際に上記の方法でニオブ窒化物合成を試みると、アンモニアの解離によって生じた水素がニオブを還元し、Nb 価数が+3 価である NbN が合成される[8]。だが、ニオブ窒化物が半導体光触媒としての機能を発現するためには、Nb4d 軌道が空の状態、すなわち Nb が最高価数である+5 価の

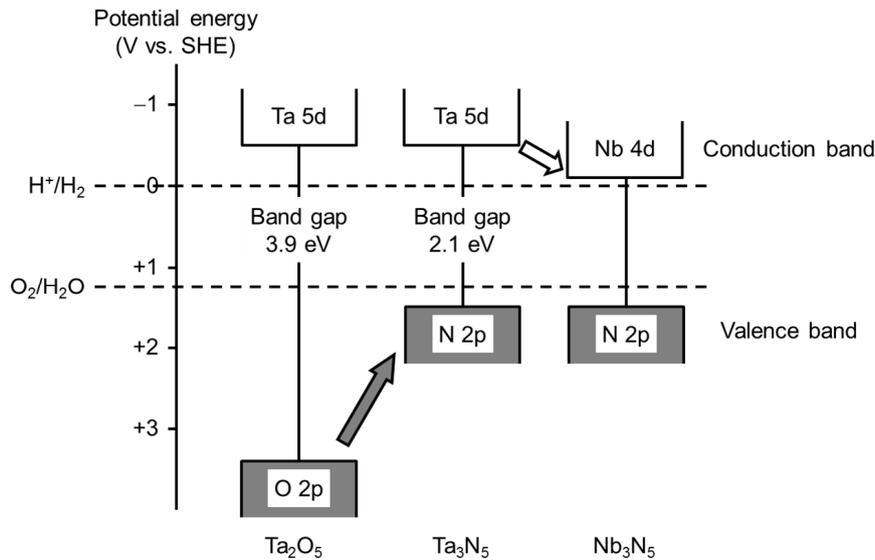


Fig. 1. Schematic band structures of Ta_2O_5 , Ta_3N_5 and Nb_3N_5 .

状態であることが必要条件となる。

そこで本研究では、Nbの価数を+5価に保持した上での窒化物合成を可能にするため、原料に化学的反応性の高い有機ニオブ化合物を用いて低温で窒化プロセスを進行させる方法を試みた。この合成試料について、バルク中のNb価数を分析するため、X線吸収スペクトル (XAFS) 測定を実施した。

実験

本実験では、合成原料としてペンタキスジメチルアミノニオブ ($Nb(N(CH_3)_2)_5$ 、Strem Chemicals 社製、純度 99%) を用いた。この $Nb(N(CH_3)_2)_5$ 粉末 1.0 g をアルミナボート上に置き、 1.0 L min^{-1} のアンモニアを流通させた管状炉にて室温で 8 hr 保持した。その後引き続き同じ雰囲気下にて、433K、8 hr の焼成を行い、ニオブ窒化物試料を得た。

XAFS 測定は、SPring-8 の BL16B2 ビームラインを用いて行った。合成したニオブ窒化物試料粉末、および各種参照試料粉末は、所定量の窒化ホウ素粉末と混合、ペレット化することで測定用試料とした (ただし参照試料のうち Nb 金属のみは、金属箔を測定用試料とした)。いずれの試料も、透過法を用いて XAFS 測定を行った。

また、合成したニオブ窒化物試料中の Nb の化学結合状態を調べるため、X 線光電子分

光分析 (XPS) も併せて実施した。

結果および考察

Fig. 2 には、各試料の Nb-K 吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES 領域) を示す。合成したニオブ窒化物の吸収端は 18.992 keV にあり、Nb の価数が +5 価である Nb_2O_5 のそれと非常に近い位置にあった。また、これらのスペクトル吸収端は、Nb の価数が +3 価である NbN と比較して、数 eV 高エネルギー側にシフトしていた。これは、Nb の価数が大きくなるに従って、Nb-N 結合の共有結合性が小さくなるためであると考えられる。この結果から、本実験で合成したニオブ窒化物中の Nb 価数は +5 価に近いと結論した。

Fig. 3 は同じニオブ窒化物試料における $Nb3d_{5/2}$ の XPS スペクトルである。このスペクトルの主成分は 205.6 eV にピークを持ち、これは、 Nb_2O_5 のピークが現れるエネルギー (207.5 eV) と NbN のそれ (203.8 eV) との間に位置していた。N 原子は O 原子に比べて電子を強く引きつける。このため、N と結合している Nb の XPS ピークは、O と結合しているときよりも低エネルギー側にシフトする。また、一般的に Nb の価数が大きいほど XPS ピークは高エネルギー側にシフトする傾向にある。前述の XANES による Nb 価数分析結果と合わせて考察すると、合成したニオブ窒化

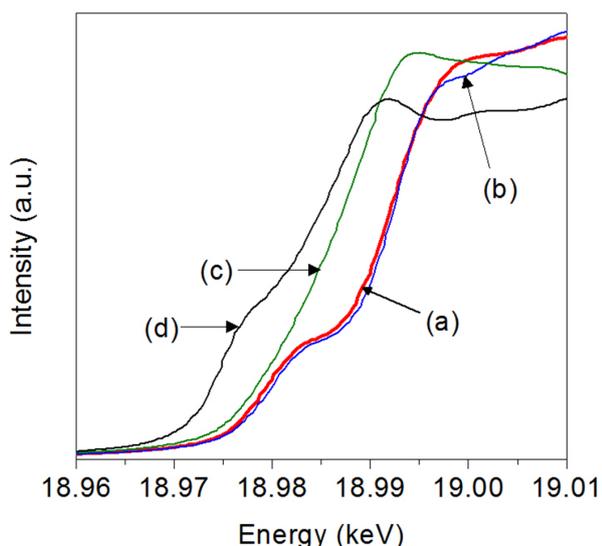


Fig. 2. XANES spectrum of prepared samples: (a) Prepared niobium nitride powder, (b) Nb_2O_5 powder, (c) NbN powder, (d) Nb foil.

物においては Nb^{5+} -N 結合が支配的であり、このため、 Nb^{5+} -O 結合からなる Nb_2O_5 のピークよりも低エネルギー、かつ、 Nb^{3+} -N 結合からなる NbN のピークよりも高エネルギーの位置に XPS ピークが現れたと考えられる。

以上の分析から、Nb が最高価数の+5 価を有する新規ニオブ窒化物が本実験の方法を用いることで合成可能であり、この材料が半導体光触媒としての必要条件を満たすことが示された。

今後の課題

本実験で合成したニオブ窒化物はアモルファス状態である。これを結晶化させることにより、光励起キャリアの再結合中心となり得る材料中の欠陥密度が低減され、高活性な水分解光触媒として機能する可能性が期待される。今後の合成プロセス開発においては、まずは微小領域における試料の結晶化を捉えるため、放射光を用いた X 線回折分析を活用していきたい。

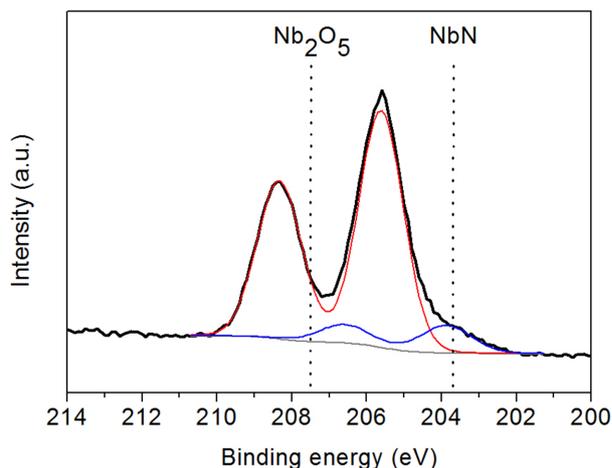


Fig. 3. XPS spectrum of Nb3d peaks for a prepared niobium nitride sample. (Black line) Total, (Red line) Major component, (Blue line) Minor component.

参考文献

- [1] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **20** (2008) 35.
- [2] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 253.
- [3] G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.* **31** (2002) 736.
- [4] W-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1798.
- [5] G. Hitoki, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)* **70** (2002) 463.
- [6] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 571.
- [7] Y. Hosogi, K. Tanabe, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Lett.* **33** (2004) 28.
- [8] A. Takagaki, Y. Takahashi, F. Yin, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) B811.

2013A5090, 2014B5090

BL16XU

***In situ* XRD を用いた充放電中の SiO/C 電極における各活物質の反応挙動解析**
Analysis of the behavior of each active material in SiO/C electrode
during charge and discharge by *in situ* XRD

高橋 伊久磨, 光山 知宏, 秦野 正治
 Ikuma Takahashi, Tomohiro Mitsuyama, Masaharu Hatano

日産自動車株式会社
 Nissan Motor, Co., Ltd.

高容量化に向けたリチウムイオン電池負極であるカーボン(C)と SiO 活物質の混合電極において、充放電中の C と SiO の各活物質の反応挙動を明らかにするために、SPring-8 の BL16XU を使った *in situ* X-ray Diffraction (XRD) 測定を行なった。*In situ* XRD により得られた充放電中の黒鉛 (Gr) の (002) ピークのシフトから見積もった C におけるリチウム (Li) 量とセル容量を比較することで、充放電中の各活物質の反応挙動を解析した。その結果、充電においては、充電初期に SiO とリチエーションし、充電末期で C とリチエーションする。一方で放電においては、放電初期では主に C から Li 脱離し、放電末期で SiO から Li 脱離していく現象が明らかになった。

キーワード：リチウムイオン電池、負極、*In situ* XRD

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (LIB) の負極材料の一つである SiO 活物質は、2000 mAh/g 以上の容量を持つことから、高容量化に向けた LIB の負極として、C と SiO 活物質の混合電極の検討が行われている[1]。この混合負極を用いることは、重量あたりの容量増加だけでなく、定格容量あたりの使用活物質量を低減による電極の薄膜化が可能となり、電極中の Li イオン移動度の向上による出力特性、急速充電特性に関わるレート特性の向上が期待されている。しかしながら、要求されるレート特性を満たす電極設計において、混合電極とした際の C と SiO 活物質材料自体の充放電レート特性が明らかではないため、電極厚や SiO/C の電極組成比に関して、現状トライアンドエラーによる設計に留まっている。今後、最適な電極設計を行なうためには、混合電極における充放電中の C と Si 系活物質の各材料の反応特性の理解が必要である。

これまでに、LIB の正極活物質材料の LiCoO₂ や、LiFePO₄、あるいは負極活物質の C 等の単体活物質電極に関しては、*in situ*

XRD や、*in situ* X-ray Absorption Spectroscopy 測定により、結晶構造変化、価数変化を測定することで、充放電中の反応量を観測されている[2,3]。しかしながら、異なる活物質を用いた混合電極においては、各活物質の充放電反応は活物質材料間での競争反応であることから、現象解析が困難であり、これまでに報告例も少ない。

そこで本研究では、SiO/C 混合電極において、充放電中の各活物質の反応挙動を理解することを目的とし、*in situ* XRD 測定により得られた充放電中の Gr (002) ピークのシフトから、C における Li 反応量を見積もり、混合電極を用いたセル容量と比較することで、充放電中の各活物質の反応挙動を解析したので報告する。

実験

サンプル作製

負極活物質には、市販の黒鉛系のカーボン (C) と SiO を用い、

C 電極: C/バインダー/助剤=94/3/3

SiO 電極: SiO/C/バインダー/助剤=10/84/3/3

の2種類の薄塗り電極を作製した。

この電極を作用極とし、参照極、対極にLi金属を用い、PPセパレータ、電解液には1M LiPF₆ EC/DEC (3:7 vol%)を用いた3極式ラミネートセル(ハーフセル)を作製し、*in situ* XRDの測定サンプルとした。

In situ XRD 測定

光学測定系は、SPring-8 BL-16XUにおいて、入射ビームのエネルギーは12.4 keV (λ=0.1 nm)とし、透過したGr(002)ピークを2次元検出器であるFlat Panel Detectorを用いて、露光時間1 s、測定間隔30 sで測定した。

電気化学測定条件は、電位範囲0.05 V–1.5 V vs. Li/Li⁺において、設計容量に対して1.0 C Constant Current (CC) Constant Voltage (CV) 充電、1.0 C CC 放電を行なった。*In situ* XRD 測定前には、活性化処理として1.0 Cの充放電を数サイクル行なった。

結果および考察

充電反応：

カーボンの理論容量である378 mAh/g 充電された時をLiC₆として求めたLi反応量をxとした充電曲線をFig. 1 (a)に、*in situ* XRDで

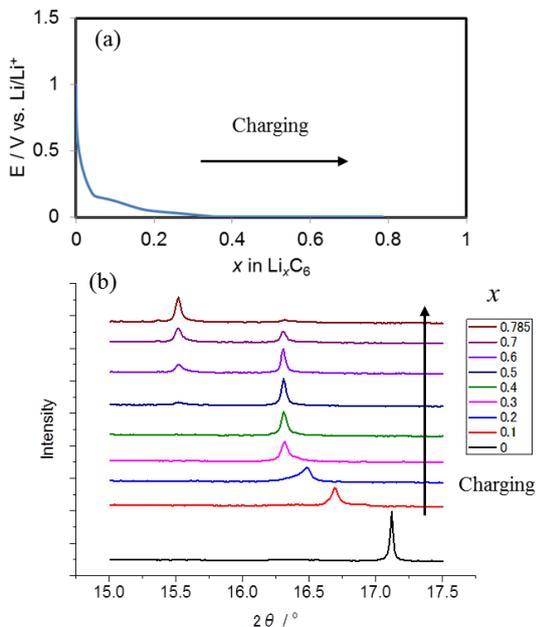


Fig. 1 (a) Charge curve of C electrode at 1.0 C CC CV charging.
(b) *In situ* XRD patterns are assigned to Li_xC₆ during 1.0 C CC CV charging.

測定したx値に対応するGr(002)ピークパターンをFig. 1 (b)に示す。Fig. 1 (b)から、充電が進むにつれ低角側にシフトし、x>0.5の領域では2相共存状態となりながら、15.5°付近のピーク強度が高くなっていくことがわかる。次にSiO電極において、電極設計容量である563 mAh/g 充電された時のLi反応量をx=1とした充電曲線をFig. 2 (a)に、*in situ* XRDで測定したx値に対応するGr(002)ピークパターンをFig. 2 (b)に示す。Fig. 2 (a)より、設計値に対する1.0 Cの電流値では、設定時間内ではカットオフ電位まで達せず、CV制御には至らなかった。ここで、Fig. 1 (b)とFig. 2 (b)から、同じx値に対するピーク角、形状変化を比較した。x=0.1、0.2において、SiO電極のピークは、C電極のピークと比較して高角側に現れている。これは、SiO電極中のCのリチエーションが進んでいないことを示唆している。しかしx=0.3では、ピーク角が同程度となり、それ以降ピーク形状も類似の形状となっている。この結果から、SiO電極において、充電初期(0<x<0.2)の領域では、SiOに優先的にリチエーションされ、x=0.3以降ではCにもリチエーションされていく。

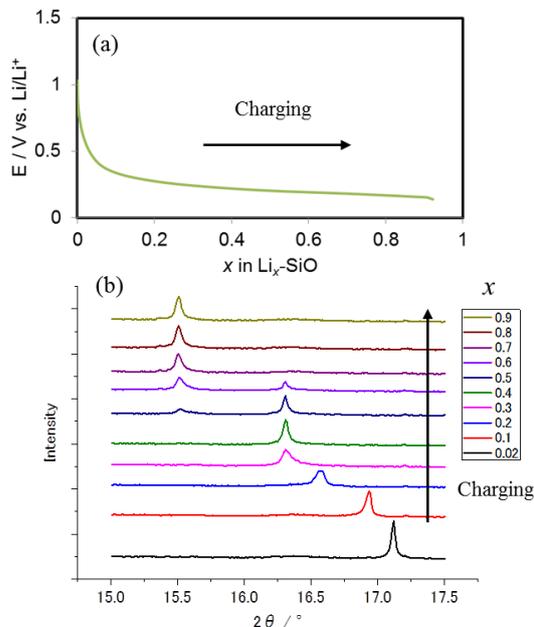


Fig. 2 (a) Charge curve of SiO electrode at 1.0 C CC CV charging.
(b) *In situ* XRD patterns are assigned to Li_x-SiO during 1.0 C CC CV charging.

放電反応：

放電に関しても、カーボンの理論容量である 378 mAh/g 充電された時を LiC_6 として、C から脱離した Li 量を y とした放電曲線を Fig. 3 (a)、*in situ* XRD で測定した y 値に対応する Gr (002) ピークパターンを Fig. 3 (b) に示す。Fig. 3 (b) から、放電時には、充電時とは逆方向に低角側から高角側にピークがシフトしていくことが分かる。続いて、SiO 電極放電において、Li 脱離量を y とした放電曲線を Fig. 4 (a) に、*in situ* XRD で測定した y 値に対応する Gr (002) ピークパターンを Fig. 4 (b) に示す。ここで、初期充電容量が C 電極は 0.86、SiO 電極は 0.87 とほぼ同量であることから充電時と同様に、Fig. 3 (b) と Fig. 4 (b) から、同じ y 値に対するピーク角、形状変化を比較した。 $0 < y < 0.5$ の領域では、ピーク角、形状とも両電極とも類似しており、SiO 電極においては C からの放電反応がメインで起こっている。しかし、 $y > 0.6$ になると、SiO 電極のピークがより高角側にシフトしており、 $y=0.7$ では、Fig. 1 (b) の $x=0$ のピーク、つまり Gr (002) のピーク角、形状に近くなる。これは、 $y < 0.7$ で SiO 電極中の C からは Li が全て脱離していることを意味しており、これ以降の放電容

量は SiO からの Li 脱離による容量である。

以上の結果から、充放電時の SiO 電極における SiO、C の各活物質の反応は、充電初期では Li は SiO とリチエーションし、充電末期で C とリチエーションしながら充電が進む。一方で、放電反応においては、初期では主に C から Li は脱離していき、末期で SiO から Li 脱離反応が起こることがわかった。

この要因としては、C 活物質における Li の充放電反応電位は約 0.1V vs. Li/Li^+ 、一方で SiO 活物質における Li の充放電反応電位は約 0.3V vs. Li/Li^+ と報告されており [4]、そのため充電時においては、初期の高電位領域では反応電位の高い SiO とリチエーションし、充電が進み低電位になると反応電位の低い C とリチエーションする。一方、放電時においては、初期の低電位領域では、反応電位の低い C から Li は脱離し、放電末期の高電位領域で SiO から Li が脱離する。1.0 C の電流制御した充放電条件では、SiO/C 混合電極における各活物質の充放電反応は、各活物質の Li との反応電位に依存し、優先的に進む反応はセル電位により決まると考えられる。

このように、SiO/C 混合電極において、*in situ* XRD を使い、充放電中の Gr (002) ピーク

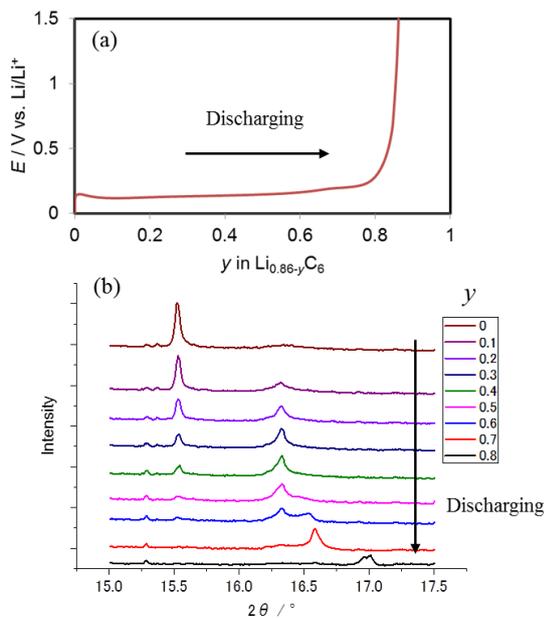


Fig. 3 (a) Discharge curve of Gr electrode at 1.0 C CC discharging.
(b) *In situ* XRD patterns are assigned to $\text{Li}_{0.86-y}\text{C}_6$ during 1.0 C CC discharging.

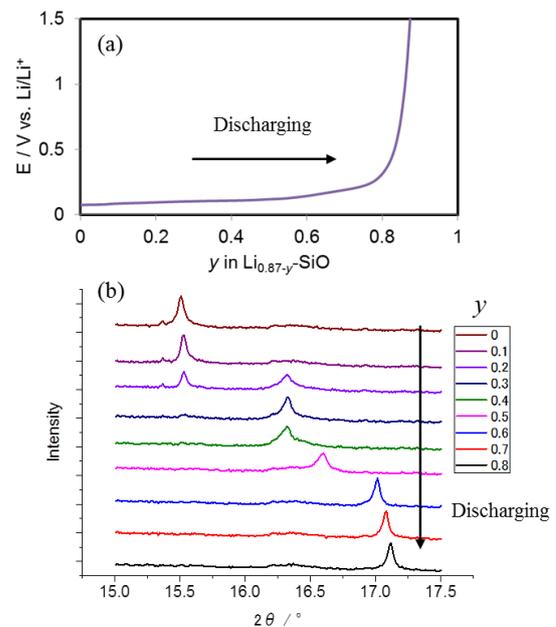


Fig. 4 (a) Discharge curve of SiO electrode at 1.0 C CC discharging.
(b) *In situ* XRD patterns are assigned to $\text{Li}_{0.87-y}\text{SiO}$ during 1.0 C CC discharging.

シフトから C における Li 反応量を見積もり、混合電極を用いたセル容量と比較することで、充放電中の各活物質の反応挙動が明らかになった。

今後の課題

本検討では、XRD パターンのピークシフトから反応量を見積もったため、定性的な現象理解に留まっている。今後は、セル構造、光学測定条件を検討し、バックグラウンドの低減を行なうことで、ピークパターンのフィッティング精度を上げることができ、定量的な観測が可能となると考えている。

参考文献

- [1] J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A156.
- [2] W.-S. Yoon, K.-B. Kim, M.-G. Kim, M.-K. Lee, H.-J. Shin, J.-M. Lee, J.-S. Lee and C.-H. Yo, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 2526.
- [3] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 5497.
- [4] Jae-Hun Kim, Hun-Joon Sohn, Hansu Kim, Goojin Jeong, Wanuk Choi, *J. Power Sources*, **170** (2007) 456

2014A5080 ,2014B5080, 2015A5080

BL16XU

放射光マイクロビーム X 線による高効率 LED 発光層の評価 Evaluation of the High Efficiency LED's Active Layer by X-ray Microbeam with using the Synchrotron Radiation

榊 篤史, 宮野 宗彦, 吉成 篤史, 川村 朋晃

Atsushi Sakaki, Munehiko Miyano, Atsushi Yoshinari, Tomoaki Kawamura

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation

放射光マイクロビーム X 線により、高効率 LED の要である InGaN 発光層の蛍光 X 線マップ測定を実施した。He 雰囲気中で測定する事で、非常に低エネルギーの In_L 蛍光 X 線の測定に成功した。結果、InGaN 発光層の状態を直接的かつ視覚的に、 μm レベルにて非破壊で評価する事が可能になった。更に FIB マーキングを施し、In 蛍光マップと PL 波長マップの同一箇所を評価する事に成功した。構造評価と波長評価との重ね合わせは従来行われておらず、本試行によって、発光機構や InGaN 成長メカニズムを明確にできる可能性を示した。

キーワード：マイクロビーム X 線、蛍光 X 線マップ、LED、InGaN

背景と研究目的

III-V 族窒化物半導体の中で InGaN 系半導体を中心とする材料は、LED (Light Emitting Diode) や LD (Laser Diode)、太陽電池などのオプティカルデバイスのキーマテリアルとなり得る[1]。特に、LED 光源について言えば、今や照明やバックライトを始めとする、環境に優しいグリーンデバイスとして世の中に充分浸透している。これは、1993 年に弊社が青色 LED の実用化に成功してからというもの、世界中で精力的な研究が進められ、急速なスピードで発光効率の向上、高出力化が実現してきた事に依存する。そして、青色 LED の発明が産業界に貢献した成果として、2014 年ノーベル物理学賞を受賞した事は記憶に新しく、今後ますますの発展が、化石燃料の節約と温暖化ガスの削減に大きく貢献出来る事は想像に難くない。

青色に限らず LED の発光原理は、発光層に注入された電子 (エレクトロン) と正孔 (ホール) が結合する事によるが、過去、青色 LED の実現が困難であった背景には、発光層に用いられる InGaN 層の作製自体が困難であった

事が挙げられる[2]。更に、青色 LED の商用化から 20 年以上が経た現在も尚、温度特性 (ジャンクション温度が上昇した際の効率低下) や、ドループ現象 (高電流注入時の効率低下) などの課題が残されており、それらを解決した LED を実現する為には、やはり発光層である InGaN 層の成長状態を詳細に把握する事が重要であるのは明白である。

従来発光層の評価には、TEM (Transmission Electron Microscopy) や、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) などが広く用いられて来た。TEM は、断面構造を高分解能で観察する事が可能であり、発光層の膜厚や組成、結晶欠陥の様子などについても評価する事ができる非常に有力なツールである。しかしながら試料作製に手間がかかる、奥行き方向の情報が得られない、破壊測定である、等の問題がある。一方 SIMS の場合は、深さ方向の分布評価を専門とし、非常に高感度で不純物や軽元素の濃度勾配を評価する事が可能であるが、こちらも破壊測定である事、また面内の 2 次元分布の評価には難しい解釈を伴う、などの問題が内在している。

そこで本研究においては、発光層である InGaN 層の面内 2 次元の成長状態を直接的に、かつ、視覚的に確認する事を目的とし、放射光マイクロビーム X 線による In の蛍光マッピング測定を実施した。また PL (Photo Luminescence) 測定により、InGaN 層からの発光波長特性を取得し、マイクロビーム蛍光 X 線マッピングの結果と併せて評価する事で、新たな知見が得られる可能性を検証した。

実験

実験は BL16XU のマイクロビーム形成装置を用い、以下の要領にて実施した。

ID より放射された光を 2 結晶モノクロにて単色化し、前置ミラーにて集光した後にピンホールに通す。このピンホールを仮想光源とし、そこから発散する光を KB (Kirkpatrick-Baez) ミラーにより、鉛直/水平方向共に集光した光を試料に照射(直入射)させる。試料を 2 次元走査しながら、その時に試料から発生する蛍光 X 線を大口径 SDD (検出面積 80 mm²) で検出する。

標準装備の KB ミラーは Rh コートの 5 mrad であり、その反射率の関係から In_K 蛍光 X 線エネルギーを利用するのは不可能である。そこで、In_L 蛍光 X 線を利用する事とした。In_L 蛍光 X 線は非常に低エネルギーであり、空气中 Ar からの影響を排除する為、チャンバを作成し、試料と検出器先端を He 雰囲気にした状態にて測定を行った[3]。入射 X 線のエネルギーは、マトリクス元素である Ga の K 線を励起しない 9 keV を選択した。ビームサイズをナイフエッジ法により評価し、鉛直方向 \approx 0.6 μ m、水平方向 \approx 0.8 μ m の集光ビームが得られた。Table 1 に関係する蛍光 X 線のエネルギーを示す。

Table 1. Fluorescence X-ray energy of related elements.

In_K α 1	24.21 keV
Ga_K α 1	9.25 keV
In_L α 1	3.29 keV
Ar_K α 1	2.96 keV

本実験に用いた試料について、以下説明する。試料 A、試料 B の 2 種類を準備した。サファイヤ基板上に n-GaN を成長させ、その上に発光層の基本構造となる、InGaN/GaN 多重量子井戸構造を 9 ペア成長、続いて p-GaN 層を成長させた。両試料間の相違点は、試料 A が、n-GaN 層を 5 μ m 成長させたのに対し、試料 B は、n-GaN 層を 13 μ m 成長させた所にある。また、n-GaN 層まで成長させた状態での X 線ロックアップカーブの半値幅は、試料 A が、(002) 面 250 秒、(102) 面 250 秒であったのに対し、試料 B は、(002) 面 50 秒、(102) 面 140 秒と求められ、試料 B の方が良い結晶性である事があらかじめ確かめられている。尚、後の光学特性測定など同一箇所を測定する担保の為に、FIB (Focused Ion Beam) 装置により、L 字型のマーキング処理を施した。

結果および考察

Fig. 1 に In_L 蛍光 X 線を取得する際に、試料と検出器先端を He 雰囲気に満たした効果を示す。空气中で測定した場合には、Ar ピークの裾に In_L の信号が隠れてしまっているが、He 雰囲気にて測定した場合には、Ar ピークが、ほぼゼロにまで落ちており、In_L の信号が明確に取得出来ている事が判る。

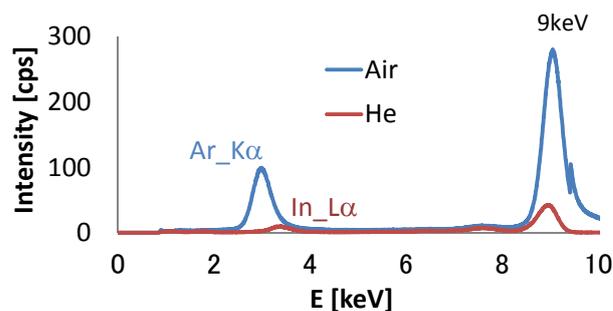


Fig. 1. Effect of He chamber which was confirmed by comparing the spectra.

次に、Fig. 2 にマイクロビーム X 線による InGaN 層からの In_L 線蛍光マップを示す。尚、測定は 1 点あたり 5 秒積算にて信号を収集し、試料は 2 μ m ステップで 2 次元走査 (X-Z) させた。In 蛍光 X 線強度のスケールバーは揃えてある。試料 A、試料 B 共にパターン (ムラ)

が出現するが、その様子は大きく異なっている事が即座に判断できる。試料 B については特異的な模様を有しており、面内での分布が均一では無いと判断できる。直感的には、In の強度分布が存在する事から、20~30 μm サイズの In 元素凝集を持つ事が推察される。

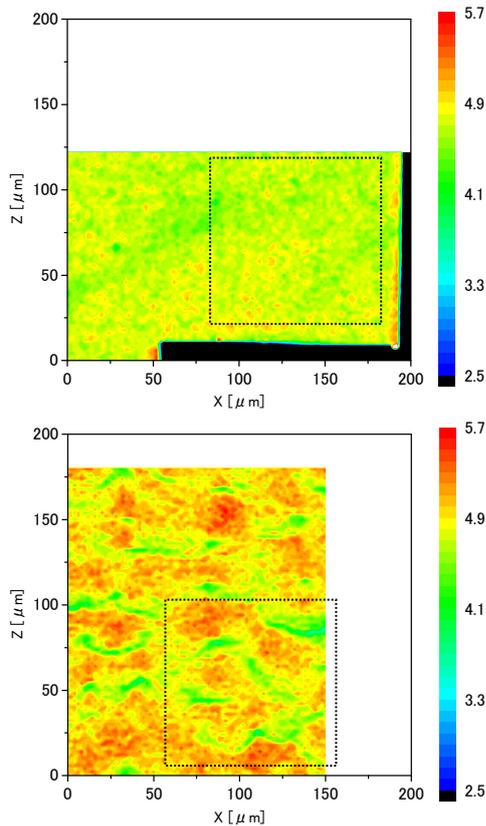


Fig. 2. The results of In_L X-ray fluorescence mapping, sample A (above), sample B (down), respectively.

続いて、Fig. 3 に PL 測定による、波長分布を表したマップを示す。試料は横置きにし、1 μm ステップにて2次元走査 (X-Y) 測定した。 λ (PL 発光波長) の範囲幅を揃えて表示してある。空間分解能は約0.5 μm 、励起レーザーの波長は405 nmで出力2 mW、室温にて測定を行った。

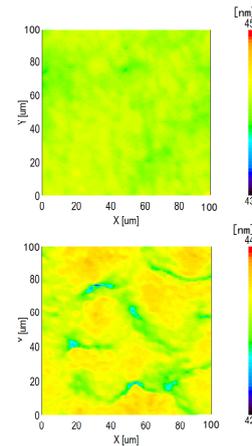


Fig. 3. The results of PL mapping, sample A (above), sample B (down), respectively.

Fig. 2 と Fig. 3 を併せて見てやることで、マイクロ蛍光 X 線マップによる In の強度分布と PL による波長の分布が試料 A、試料 B 共に全く一致する事が確かめられた。これらの結果より確認された、試料 A と試料 B の差異を下表 Table 2 に示す。

Table 2. Differences between sample A and sample B obtained by these experiments.

A		B
高い 0.13	InGaN 組成 【XRD】	低い 0.11
長い (441~446nm) $\Delta 5\text{nm}$	波長 λ 【PL】	短い (425~438nm) $\Delta 13\text{nm}$
全体的に均一 強度差 少 大きいうねり	In 蛍光 X 線強度 【マイクロ XRF】	局所的なムラ 強度差 多 小さな揺らぎ
(OOL) 広い (1OL) 広い	半値幅 【XRD】	(OOL) 狭い (1OL) 狭い

今回実施した、マイクロ X 線による蛍光マップ、PL 測定、XRD 測定の複合分析により、In 強度の強い箇所と波長の関係、In 組成と波長の関係が明らかになった。また、試料 A、試料 B 間で In 強度の面内ばらつき (分布) の様子が異なる事については、下地の結晶性が関係している事が示唆され、高効率 LED の発光層である InGaN 層の成長メカニズムに影響を及ぼしている事が明確にされた。

従来、主に青色 LED の材料として用いられてきた窒化物半導体 (GaN 系) については、赤色 LED の材料として主に用いられている GaP 系の材料に比べて、結晶中の欠陥が 1 万～10 万倍と劇的に多いにも関わらず、その発光効率が高い事が不可解な現象として認識されていた。この現象の要因について、発光層である InGaN 層の中での In 組成揺らぎ、つまり In 局在の存在が大きく寄与しているのではないかという事が、例えば、光学物性評価[4,5]、発光の直接観測[6,7]、などによって示されており、このモデルが現在最も広く支持されている。本実験では従来行われていなかった、InGaN 発光層の構造評価と発光波長の評価を同一箇所で行う事で、上述モデルの直接的証明への可能性を示した。

まとめ

以上、本実験においては、放射光を用いたマイクロビーム X 線により、高効率 LED の要である、InGaN 発光層の蛍光 X 線マップ測定を実施した。その際に、In_K はエネルギーと KB ミラー反射率の関係より選択不可であった為、In_L の蛍光 X 線を利用した。これは非常に低エネルギーであり、空気中の Ar からの影響を排除する為に、He チャンバを用いた。結果、InGaN 発光層の状態を直接的に、かつ視覚的に、 μm レベルにて非破壊で評価する事が可能になった。更に、FIB によるマーキングを施す事で、In 蛍光マップと PL 波長マップの同一箇所を評価する事に成功した。構造評価と波長評価との重ね合わせは従来行われておらず、今回初の試みとなる。蛍光 X 線の In 強度と PL 波長の関係から、発光機構や InGaN 成長メカニズムを明確にできる可能性を示した。

今後の課題

BL16XU マイクロビーム形成装置に搭載されるステージ駆動系がピエゾ素子に更新された。これにより今後、より高速で高精度のマッピング評価が期待される。それに併せて、LED 諸特性との相関や、より小さいエリア (nm レベル) での調査を行う事としたい。

参考文献

- [1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *Blue Laser Diode* (Springer, Heidelberg, 2000) 2nd ed.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **31** (1992) pp. L1457-L1459
- [3] 榊ほか, サンビーム年報・成果集 Vol. **2** (2012) pp. 56-59
- [4] Y. Narukawa et al., *APL* **70**, 981 (1997)
- [5] Y. Narukawa et al., *PRB* **55**, R1938 (1997)
- [6] A. Kaneta et al., *APL* **81**, 4353 (2002)
- [7] A. Kaneta et al., *PRB* **78**, 125317 (2008)

2013B5380, 2014A5380, 2014B5380

BL16B2

偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化 Visualization of indium coordination in InGaN crystal using polarization XAFS and FEFF method

吉成 篤史, 宮野 宗彦, 榎 篤史, 川村 朋晃

Atsushi Yoshinari, Munehiko Miyano, Atsushi Sakaki, Tomoaki Kawamura

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べて高いにも関わらず、高い量子効率を得られる。その理由として In 原子の凝集が関係していると考えられており、性能向上には InGaN 結晶の In 組成揺らぎと量子効率との相関の解明が必要不可欠となっている。本課題では偏光 XAFS 法と FEFF を用いて InGaN 結晶の可視化を試みた。サファイア基板上 InGaN/GaN サンプルを BL16B2 にて InK α 偏光蛍光 XAFS を測定し、FEFF を用いて実測配位数を再現した。可視化の結果、サファイア基板上 InGaN 結晶を第 2 近接間 In-In が 3 配位 16 箇所、2 配位 5 箇所で見ることができ、InGaN 結晶中での 3 次元的な In 原子配置を可視化することに成功した。

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 を発光層とする発光デバイスは 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 (HID) と置き換わり始めている。さらに近年の電力事情、安価な製品の投入により普及率が年々上昇し、各メーカーのコストダウン競争、技術開発競争が激しさを増している。

窒化物半導体 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発光効率は低いとされていた。しかしながら、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは転位密度が高いにもかかわらず高い量子効率を得られる。そのメカニズムは結晶中の In 原子の凝集が関係していると考えられている[1]。

窒化物半導体 LED のさらなる市場拡大には技術開発による性能向上が急がれるため、In 原子の凝集による組成揺らぎと量子効率との相関の解明が急務である。

そこで本課題では In 原子の凝集に着目し発光層内の InGaN 結晶の可視化を試みた。可視化には In 原子近傍の情報が得られる XAFS 法を選択し、希薄なサンプルでの XAFS 測定においても鮮明なスペクトル取得が可能な蛍光法を用いた。さらに放射光の偏光性を利用した偏光 XAFS 法によってスペクトル測定を行った。偏光した X 線を利用し単結晶のように高い結晶性を有する材料を測定した場合、X 線の吸収確率は結合方向と偏光ベクトルのなす角 θ_i の関数となる。この時の有効配位数 N^* は(1)のように定義される。

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

したがって、結晶に対して様々な角度で入射することで、XAFS の振幅依存性を測定することができ、結合方向に関する情報を得ることが可能となる[2]。この偏光 XAFS 法で得られた解析値を基にワシントン大学によって確立された X 線吸収スペクトルと電子構造計算を行う多重散乱計算コードである FEFF[3,4] を用いて XAFS スペクトルシミュレーション

を行いInGaN結晶のIn原子分布の可視化を試みた。

実験

偏光XAFS実験はBL16B2にて実施し、InK α 蛍光X線を19素子SSDにより検出した。偏光方向はInGaN結晶のm面垂直かつc面平行偏光、m面平行かつc面平行偏光、m面平行かつc面垂直偏光となるようサンプルを設置した (Fig. 1)。サンプルはサファイア基板上InGaN/GaNを用いた。

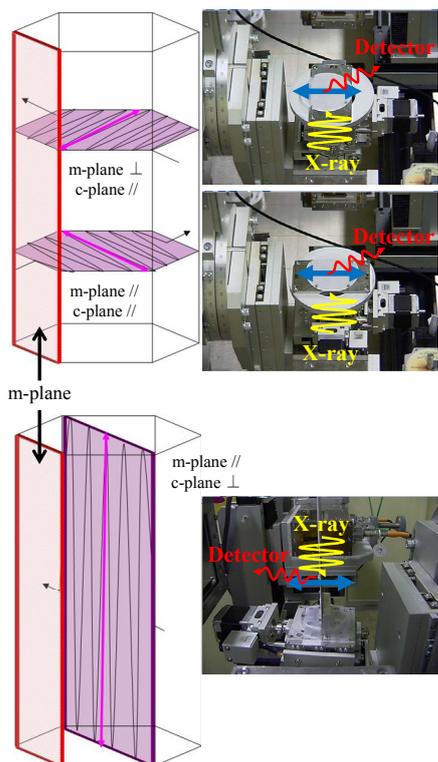


Fig. 1. Direction of the incident polarization.

計算手法

InGaN結晶モデル可視化の流れをFig. 2に図示した。①まずFEFFを用いGaN結晶中の第2近接である12配位箇所それぞれの有効配位数を算出した。②算出した有効配位数を用いて実際の発光層膜厚に相当する249原子モデル (Fig. 3) にIn原子を配置し、理論の有効配位数と偏光XAFS法で得られた配位数が一致するIn原子配置を探索した。③この状態ではスペクトル解析結果の実測配位数のみモデルに考慮されており、実測スペクトル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となる。

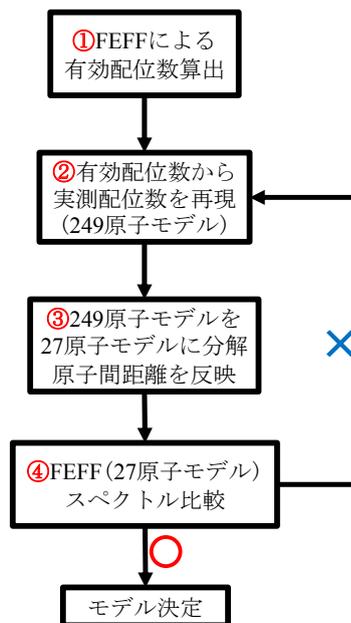


Fig. 2. Scheme of InGaN crystal visualization.

そこで249原子モデルを第2近接原子までの27原子モデルに分解した。In-N間距離、In-Ga間距離、In-In間距離を標準偏差、最小二乗法を利用し27原子モデルに距離情報を付与することでIn原子起因の歪を反映した (Fig. 4)。④次に各々の27原子モデルに対しFEFFにてスペクトルシミュレーションを実施し、その平均スペクトルと実験スペクトルとの比較を行い、さらに有効配位数と実測配位数の比較によりInGaN結晶モデルの妥当性を判断した。

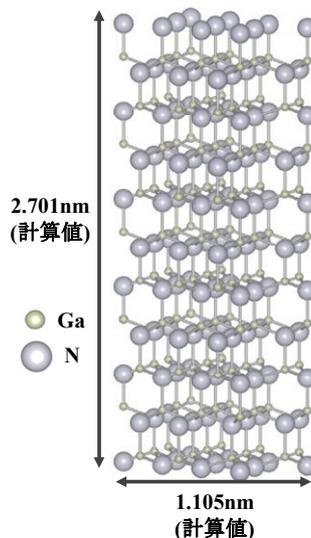


Fig. 3. 249 atoms model corresponding to emission layer. Structure images were drawn using VESTA[5].

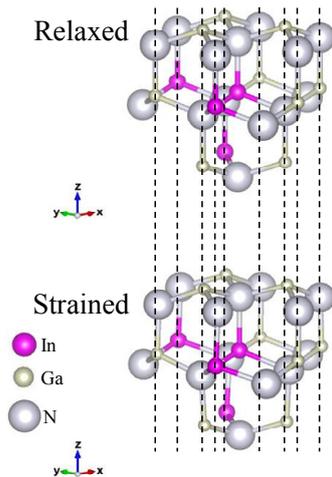


Fig. 4. 27 atoms model of InGaIn crystal with strain.

結果および考察

偏光 XAFS 測定によって得られた動径分布関数 (Fig. 5) 及び解析結果を Table 1 に示した。偏光方向によって動径分布関数に違いが見られ、In 原子の配位環境に異方性が存在することが確認された。

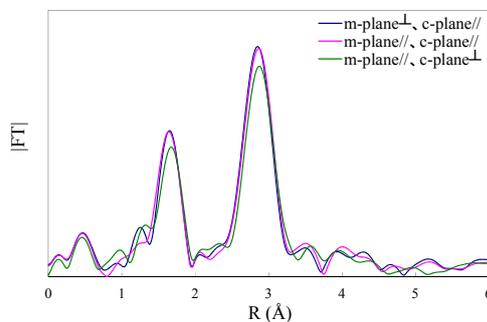


Fig. 5. Radial distribution functions curve obtained polarization XAFS.

Table 1. Results of polarization XAFS measurement.

Direction of polarization	In-N		In-Ga		In-In	
	N^*	R (Å)	N	R (Å)	N	R (Å)
m-p.⊥ c-p.∥	4.000	2.090	9.40	3.23	2.60	3.28
m-p.∥ c-p.∥	4.000	2.079	9.30	3.24	2.70	3.28
m-p.∥ c-p.⊥	4.000	2.111	9.00	3.27	3.00	3.31

m-p., c-p. : m-plane, c-plane
 N^* : In-N coordination 4 fixed.

解析結果によって得られた実測配位数を目標値とし、FEFF によって求められた有効配位数を用いて In 原子の配位を再現したモデル

を Fig. 6 に図示した。In 原子の成長方向は上下方向には広がらず、面内方向に多く存在するように見える。この 249 原子モデルは、散乱対象の In 原子を中心として、第 2 近接 In 原子が 3 個ある 27 原子モデルの 16 モデルと第 2 近接 In 原子が 2 個ある 5 モデルのみで構成されていた。第 2 近接間 In-In 配位を 3 配位と 2 配位の 2 種類のみ使用しサファイア基板上 InGaIn 結晶の In 原子配位を表現することができた。

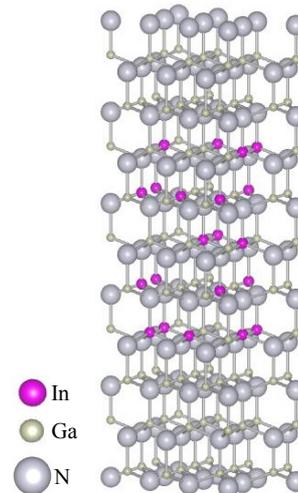


Fig. 6. InGaIn crystal model on sapphire substrate.

Fig. 6 での 249 原子モデルの In 原子配位の妥当性を確認した。Fig. 7 に 249 原子のモデルを第 2 近接までの 27 原子モデルに分解し、FEFF スペクトルシミュレーションを平均化することで得られた各偏光方向の動径分布関数を図示した。両サンプルともに In-In 間の情報を含む第 2 近接ピークは実測スペクトルと一致しており、さらにこのスペクトルから見積もられた各偏光方向の有効配位数 (N^*) も実測値と近い値となっている。以上のことから、In 原子配位環境は Fig. 6 で示したような 3 次元分布をしており、偏光 XAFS 法から得られた結果を用いて、In 原子配位環境を可視化することに成功した。

まとめと今後の課題

本課題では偏光 XAFS 法と FEFF を用いて窒化物半導体 LED の発光層である InGaIn 結晶の可視化を試み、サファイア基板上 InGaIn

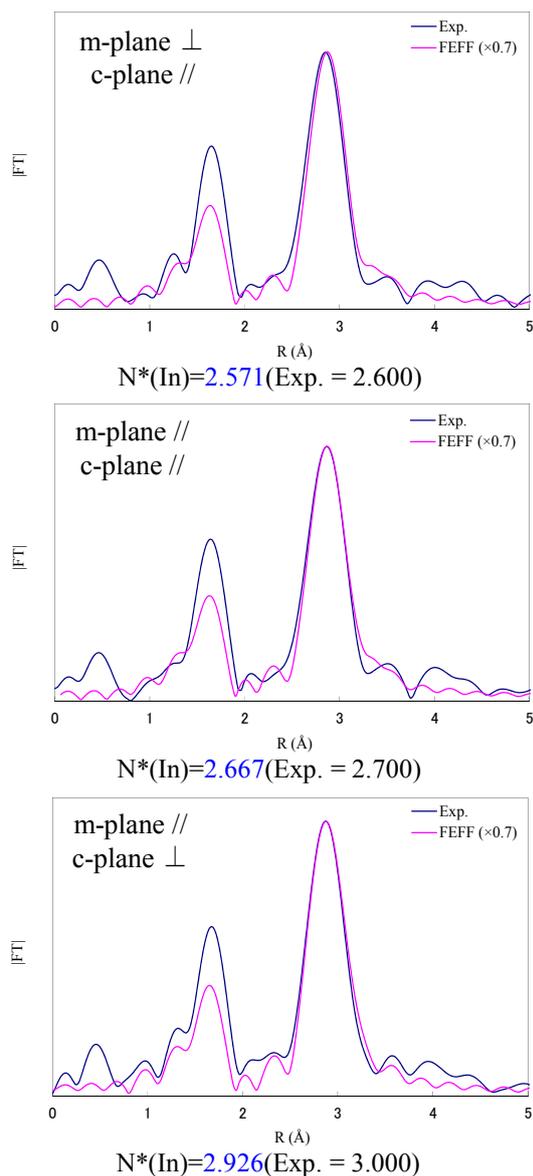


Fig. 7. Radial distribution functions curve obtained experiment(Exp.) and FEFF simulation.

結晶を、第2近接間 In-Inが3配位を16箇所、2配位を5箇所再現し、3次元的な In 原子配置を可視化することに初めて成功した。

今回の可視化に用いたモデルはカチオンサイトが119個であり、カチオンサイトの1つが In 原子に置き換わると、組成が極端に変動する。このため微量の組成変動は表現できない。さらに、量子井戸型の発光層には様々な膜厚が存在するため、モデル大きさを拡大し、より実試料に近い状態での可視化に対応できるようにする予定である。

参考文献

- [1] H. Jeong, H. J. Jeong, H. M. Oh, C. H. Hong, E. K. Suh, G. Lerondel, and M. S. Jeong. Nature.com Scientific Reports **5**, Article number. 9373 (2015).
- [2] 宇田川康夫 編著, “X 線吸収微細構造”, 学会出版センター, (1993) pp. 152.
- [3] A.L. Ankudinov, and J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms, Phy. Rev. **B65**, 104107 (2002).
- [4] A.L Ankudinov and J. J. Rehr, Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory, Phy. Rev. **B56** R1712 (1997).
- [5] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

2008A5071, 2009B5072, 2010B5070
2011A5071, 2011B5070, 2012A5070

BL16XU

Detection of Pr in Cs ion-implanted Pd/CaO multilayer complexes with and without D₂ gas permeation

Naoko Takahashi, Satoru Kosaka, Hiroshi Nozaki, Tatsumi Hioki and Tomoyoshi Motohiro

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

The Iwamura-type nuclear transmutation, $^{133}\text{Cs} \rightarrow ^{141}\text{Pr}$, with D₂ permeation through Pd/CaO multilayer complex was examined. Using ICP-MS, the amounts of Pr were measured in the range 10^{10} atoms/cm². The amounts of Pr measured in D₂ permeated samples were larger than those in non - D₂ permeated samples.

Keywords: Nuclear transmutation, Cs \rightarrow Pr transmutation, Deuterium permeation, ICP-MS, SR-XRF

Introduction

It has intensively been reported by Iwamura et al. that nuclear transmutation occurs with D₂ gas permeation through Pd substrates covered with a Pd/CaO multilayer film [1]. The elements to be transformed are deposited on to the surface of the multilayer complex by electro-chemical method or by ion implantation, and the complex system is subjected to D₂ permeation at 343 K for a period of a week or so. The selected nuclear transmutation reported so far are ^{88}Sr to ^{96}Mo , ^{133}Cs to ^{141}Pr and ^{138}Ba to ^{150}Sm [1, 2].

Few following experiments performed at other laboratories, however, have successfully reproduced their results. One of the difficulties in reproducing the results of Iwamura group may be that the amounts of the transformed element are too small to be detected by surface elemental analysis such as XPS, which has often been used in Iwamura-type nuclear transmutation replication experiments [3, 4].

In this study, we have focused on the Cs to Pr transmutations. We investigated the performance of analysis methods for trace Pr detection. We compared the detection sensitivity of ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) and SR-XRF (Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence), using reference samples that were doped with given concentrations of Pr. We concluded that

ICP-MS was adequate for detecting small amount of Pr. Using ICP-MS, we measured the amounts of Pr in samples with and without D₂ permeation treatment and in some reference samples.

Experimental

Substrates of Pd (purity: 99.95%) 100 μm thick were obtained from Tanaka Kikinzoku Kogyo. The as purchased substrates were heat-treated in vacuum (5×10^{-5} Pa) at 1173K for 15 h and subsequently in the air at 873K for 10 min to remove impurity atoms. With this pre-treatment, impurities in the Pd substrates were greatly removed [5]. The D₂ gas for permeation treatments with purity of more than 99.995% was obtained from Takachiho Chemical Industrial Co. Ltd. The impurity concentrations determined by the supplier were less than 5 ppm for oxygen, nitrogen and water, and less than 1 ppm for carbon monoxide, carbon dioxide and total hydrocarbon.

Multi-layers of Pd/CaO were formed on the Pd substrates by pulsed laser deposition (PLD). The multi-layer structure was the same with that used by Iwamura et al., i.e., Pd (40 nm)/CaO (2 nm)/Pd (18 nm)/CaO (2 nm)/Pd (18 nm)/CaO (2 nm)/Pd (18 nm)/CaO (2 nm)/Pd (18 nm)/CaO (2 nm)/Pd substrate (100 μm).

Then Cs atoms were implanted in the

multilayer at 65 keV to a dose of 1.5×10^{15} atoms/cm². The range of the implanted Cs was estimated to be 11.8 nm. Subsequently, the Pd substrates were heat-treated in the air at 573K for 10 min in order to remove carbonaceous materials deposited during the ion implantation.

The deposition of Cs to the top of the multi-layer was also carried out with the electrochemical method in the same manner as reported in the original paper by Iwamura et al [1].

The samples were then subjected to D₂ gas permeation treatments at 343K or 423K for a period of 150 h – 250 h. The deuterium gas was supplied to the upper stream side (multilayer side) of the sample via a reservoir tank of about 1 L, which was connected with a 6 MPa cylinder (D₂: 200 L) though a pressure regulator. Table1 is the list of the samples prepared in this study.

In order to confirm the multilayer structure for the prepared samples, X-ray diffraction pattern using Cu (K α) radiation was taken.

Figure 1 shows the pattern for a Si wafer on which the multi-layer structure was formed with the PLD technique.

According to Iwamura et al. [6], the

conversion rate of Cs to Pr is larger with increasing D₂ gas permeation flux. The D₂ flux is sensitive to surface conditions of sample.

Furthermore, it is generally observed that the permeation flux is comparatively high at the beginning of permeation but it decreases with increase of permeation time [7]. Therefore, it is not easy to keep a high D₂ flux during the whole period of D₂ permeation treatment.

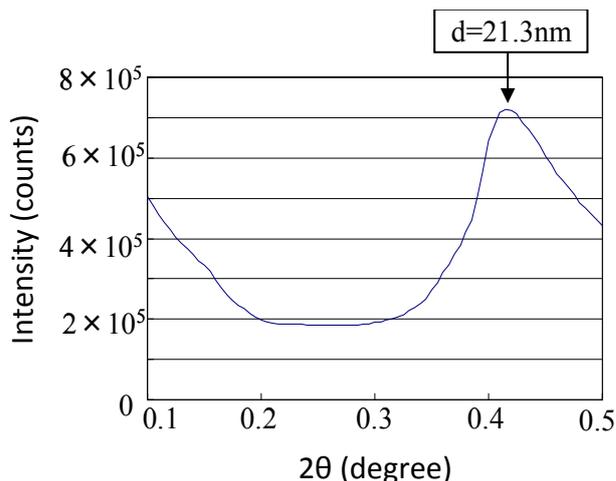


Fig. 1. Low angle X-ray diffraction pattern for the multilayer structure prepared on a Si wafer by PLD.

Table 1. Samples prepared for ICP-MS analysis (- ; No data)

Sample number	Multilayer	Cs deposition	D ₂ permeation	Maximum upstream D ₂ pressure [atm]	Permeation Temp. [°C]	Average D ₂ flux [SCCM]	Total permeated D ₂ [L]
#1	Yes	Electro-chemical	Yes	6	70	0.77	18.7
#2	Yes	Electro-chemical	Yes	9	70	1.6	45.4
#3	Yes	Electro-chemical	Yes	6	150	1.6	34
#4	Yes	Electro-chemical	Yes	2	70	0.71	14.3
#5	Yes	Electro-chemical	Yes	9	150	3.6	111
#6	Yes	Ion implantation	Yes	9	150	6.3	43
#7	Yes	Ion implantation	Yes	9	150	2.6	74
#8	Yes	Ion implantation	Yes	9	150	-	-
#9	Yes	No	Yes	9	150	2	27
#10	No	No	Yes	9	150	-	-
#11	No	No	Yes	9	150	-	-
#12	Yes	Ion implantation	No	-	-	-	-
#13	Yes	Ion implantation	No	-	-	-	-
#14	No	No	No	-	-	-	-
#15	No	No	No	-	-	-	-
#16	No	No	No	-	-	-	-

Figure 2 shows an example of D_2 flux as a function of permeation time.

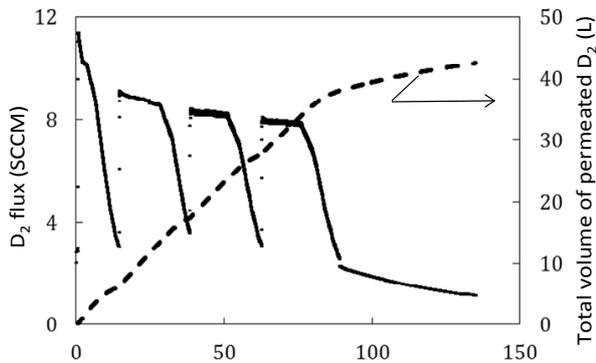


Fig. 2. Permeation flux and total permeated D_2 volume vs. time for sample #6.

As seen in Figure 2, when the reservoir tank and the upstream side was filled up to about 900 kPa and kept at that pressure, the permeation flux was very high; about 8 SCCM or more. The abrupt decreases of the flux sometimes seen in Figure 2 were caused when the supply of D_2 to the tank was stopped. Under such condition, the D_2 pressure in the upstream side decreases with time and so the permeation flux.

In Table 1, the average permeation flux and total permeated D_2 volume are shown for each sample.

The ICP-MS instrument used was Agilent 7700X. The samples were dissolved partially or totally by nitric acid or aqua regia. Most samples were partially dissolved. The depth of dissolution was about 100 nm.

SR-XRF was performed using the synchrotron radiation at BL16XU in SPring-8. The incident X-ray energy was varied around 5 keV and the emitted X-ray was detected using a scintillation counter.

To evaluate the detection limit of the ICP-MS analysis and XRF spectroscopy, we prepared standard samples, i.e., Si wafers and Pd substrates with the Pd/CaO multilayer structure, both of which were implanted with 30 keV Pr ions at doses of 10^{11} , 10^{12} , 10^{13} and 10^{14} cm^{-2} . The ion implantation of Pr was

performed at the Ion Technology Center. Si wafer samples without Pr-ion implantation were also used as control samples containing no Pr. For the dissolution of Si, a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid was used and the dissolution depth was ~ 0.5 μm .

Results and discussion

In Figure 3, the amounts of Pr determined by the ICP-MS analysis were plotted as a function of the given doses of Pr ion implantation for the two series of samples. The amounts of Pr determined by ICP-MS well agree with the ion implantation doses for both the Si wafer samples and CaO/Pd multi-layer samples. It is seen that ICP-MS is capable of accurately determining the amounts of Pr as small as 1×10^{11} atoms/ cm^2 in the samples of CaO/Pd multi-layer complex as well as in high purity Si wafers. Figure 3 also indicates that almost no Pr atoms other than the ion-implanted ones are contaminated in the prepared multi-layer complexes. The contamination level is estimated at most 10^{11} atoms/ cm^2 .

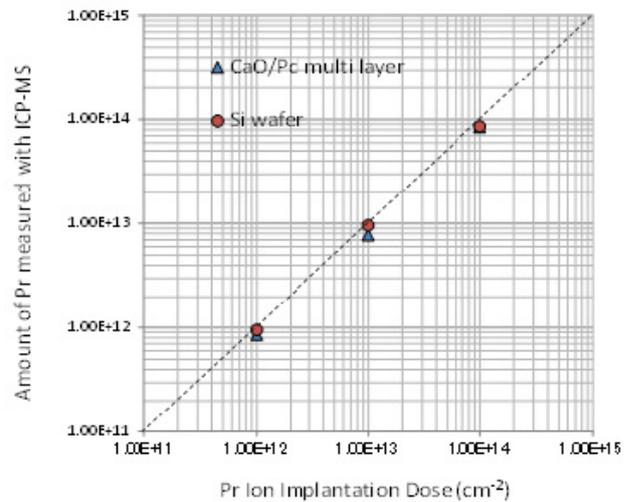


Fig. 3. The amount of Pr measured by ICP-MS vs. ion implantation dose.

Figure 4 shows the characteristic X-ray intensity of Pr $L\alpha$ as a function of incident X-ray energy for the Pd/CaO multilayer complex samples ion-implanted with Pr at the given doses. It is seen that the detection limit for Pr is $\sim 1 \times 10^{12}$ cm^{-2} with SR-XRF.

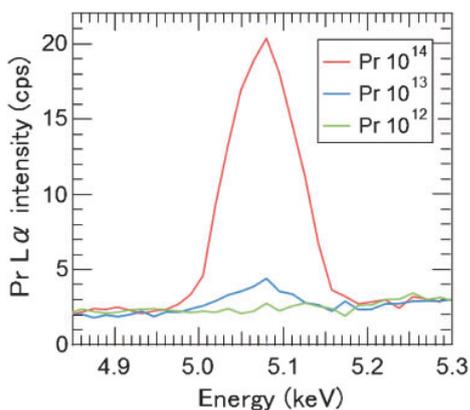


Fig. 4. SR-XRF spectra for the Pd/CaO multilayer complexes implanted with 30 keV Pr ions at 1.0×10^{12} , 1.0×10^{13} and 1.0×10^{14} ions/cm².

Figure 5 compares the amount of Pr determined by the ICP-MS technique for samples #1 to #11. The results for the amount of Cs are also shown.

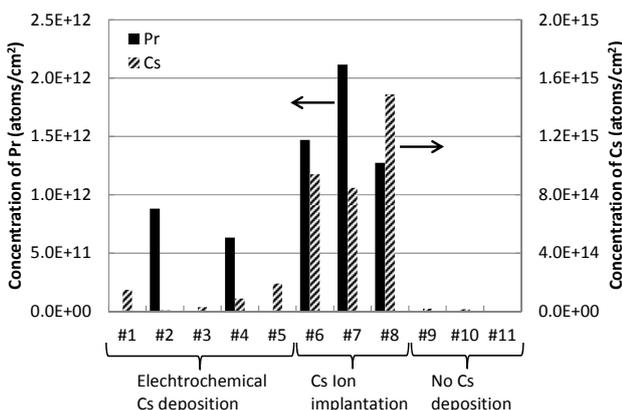


Fig. 5 The detected amounts of Pr and Cs in the samples with D₂ permeation treatments.

In Figure 5, all the samples were treated with deuterium permeation. The samples #1 to #8 are deposited with Cs either by electrochemical method or by ion implantation, while #9, #10 and #11 are samples without Cs deposition.

Samples #10 and #11 are Pd substrates treated only with D₂ permeation.

It is seen in Figure 5 that significant amounts of Pr are detected in the three samples #6, #7 and #8. In samples #2 and #4, amounts of Pr far exceeding 1×10^{11} atoms/cm² are also detected.

From this figure, it is suggested that Pr is not detected in the samples which are not deposited with Cs before D₂ permeation treatment (#9,

#10 and #11). This seems to be consistent with the idea that Pr emerges as a result of nuclear transmutation from Cs.

The samples #1 to #5 are deposited with Cs by the electrochemical method. In these samples, however, as seen in Figure 5, the amounts of Cs detected after D₂ permeation treatments are much smaller compared to the samples deposited with Cs by ion implantation. The detected amounts of Cs in samples #6 to #8 are comparable with the ion implantation dose of 1.5×10^{15} atoms/cm². The electrochemical method seems to be unable to control the amount of Cs to be deposited.

If we assume that the Pr atoms detected in samples #6 ~ #8 are converted from Cs atoms, the conversion rates, Pr/Cs, are in the order of 0.1% as shown in Table 2. The conversion rates are 1 to 2 orders of magnitude smaller than those reported by Iwamura et al.

Table 2 suggests that the conversion efficiency is more correlated with the total volume of permeated D₂, rather than the average D₂ flux.

Table 2. Conversion rate and permeation conditions

Sample number	Pr/Cs [%]	Average D ₂ flux [SCCM]	Total permeated D ₂ [L]
#6	0.16	5.3	43
#7	0.25	2.6	74
#8	0.086	-	-

In order to confirm the effect of deuterium permeation on the emergence of Pr, the ICP-MS analyses were performed for the two samples of #12 and #13. These multilayer samples are deposited with Cs by ion implantation but not subjected to D₂ permeation treatment. The results are shown in Figure 6. For comparison, the data for samples #6 ~ #8, which are deposited with Cs by ion implantation and subjected to D₂ permeation, are also shown.

As seen in Figure 6, small amounts of Pr are detected in the non-deuterium permeated samples; 0.98×10^{11} atoms/cm² and 1.0×10^{11} atoms/cm² in #12 and #13, respectively. These

amounts of Pr atoms as small as 1.0×10^{11} atoms/cm² are considered to exist frequently as impurity atoms in ordinary environment. However, it is noted that the amounts of Pr detected in the D₂ permeated samples are more than one order of magnitude larger than those detected in the non-D₂-permeated samples.

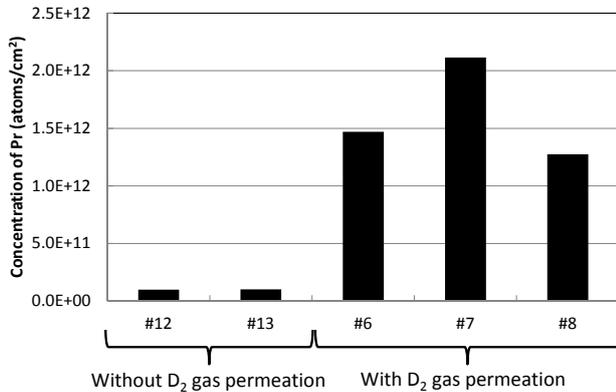


Fig. 6. Comparison of the amounts of Pr in samples with and without D₂ permeation

In order to determine the amount of Pr contained in the Pd substrates, 3 Pd samples (#14 ~ #15) in the as-purchased state were analyzed with ICP-MS. These samples are totally dissolved. The results are shown in Figure 7. For comparison, the results of #6 ~ #8 are also shown.

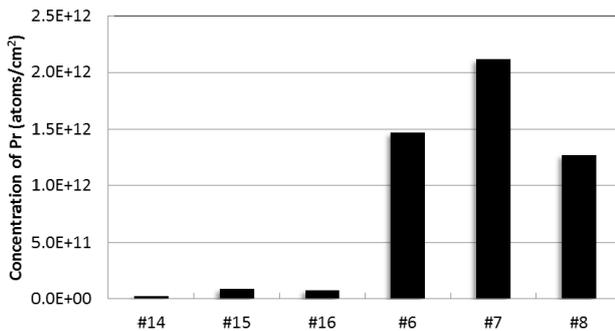


Fig. 7. The amount of Pr in Pd substrates #14 ~ #16. The results of #6 ~ #8 are included for comparison.

As shown in the figure, Pd substrates contained small amount of Pr; 2.3×10^{10} atoms/cm², 9.0×10^{10} atoms/cm² and 7.9×10^{10} atoms/cm² for #14, #15 and #16, respectively. Therefore, the contamination of Pr in Pd substrates is at most 1.0×10^{11} atoms/cm².

Therefore, the amounts of Pr detected in the samples #6 to #8 are more than one order of magnitude larger than the total amount of Pr impurity included in the Pd substrates used in the present study.

Conclusion

Using ICP-MS, we determined the concentration of Pr in the range of 1.0×10^{10} atoms/cm². The amounts of Pr in the D₂ permeated samples were one order of magnitude larger than those in the non-D₂ permeated samples. We detected approximately 1.0×10^{12} atoms/cm² of Pr in the D₂ permeated Pd/CaO multilayer samples with ion-implanted Cs atoms. On the other hand, in the non-D₂ permeated samples, the amount of Pr was at most 1.0×10^{11} atoms/cm². If we assume that the Pr atoms detected were converted from Cs atoms, the conversion rates, Pr/Cs, were in the order of 0.1%. This value is much smaller than these reported by Iwamura group.

Acknowledgments

We would like to thank T. Nishi, H. Azuma, S. Hibi for their discussions and supports in the experiments. We are also grateful to N. Nakamura of Toyota Motor Corporation for discussions and encouragements.

References

- [1] Y. Iwamura, M. Sakano, and T. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 4642
- [2] Y. Iwamura, T. Itoh, M. Sakano, N. Yamazaki and S. Kuribayashi, *Proc. ICCF-11* (2004) 339
- [3] A. Kitamura, R. Nishio, H. Iwai, R. Satoh, A. Taniike and Y. Furuyama, *Proc. ICCF-12* (2004) 339
- [4] T. Hioki, N. Takahashi, and T. Motohiro, *Proc. ICCF-13* (2007) 518
- [5] T. Hioki, J. Gao, N. Takahashi, S. Hibi, A. Murase, T. Motohiro and J. Kasagi, *Proc. ICCF-14* (2008) 203
- [6] Y. Iwamura, T. Itoh, M. Sakano, N. Yamazaki and S. Kuribayashi, *Proc. ICCF-10* (2003) 435
- [7] T. Hioki, N. Takahashi, J. Gao, A. Murase, S. hibi and T. Motohiro, *J. of condensed matter nuclear science*, **6** (2012) 64

微小角入射 X 線散乱 (GIXS) による DLC 膜の構造解析 Structural Analysis of Diamond-Like Carbon Film by Grazing Incidence X-ray Scattering

伊関 崇, 山口 聡, 小澤 康弘, 宇山 健, 加藤 雄一, 妹尾 与志木

Takashi Iseki, Satoshi Yamaguchi, Yasuhiro Ozawa, Takeshi Uyama, Yuichi Kato, Yoshiki Seno

株式会社 豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

プラズマ CVD 法で作製したダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 測定に供した。DLC 膜の X 線散乱スペクトルから動径分布関数を算出したところ、成膜時の投入電力の増大により、膜中の sp^2 炭素に起因する中距離秩序性の増大が認められた。本結果は、汎用の評価技術である可視光ラマン散乱やナノインデンテーションの結果とも良い一致を示した。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、微小角入射 X 線散乱、動径分布関数

背景と研究目的

高硬度で低摩擦係数を示すダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は産業界から最も注目されているカーボン系薄膜の一つで、近年、工具・金型、自動車部品などの表面処理として実用化され始めた。DLC の市場規模は拡大の一途であり、その存在価値は年々、高まりを見せている。

DLC 膜は化学気相蒸着法 (CVD) や物理気相蒸着法 (PVD) により合成され、減圧下で印加電圧など作製条件を変化させることにより、所望の特性 (硬度・ヤング率など) を発現させることができる。このため、DLC の特性に大きな影響を与える膜の構造を十分に解き明かすことは必要不可欠なプロセスであると言える。

しかしながら、DLC 膜の構造解析は通常のラボレベルの分光分析では難しいのが現状である。その理由は、①膜を構成する sp^2 炭素 (グラファイト成分) および sp^3 炭素 (ダイヤモンド成分) を基板に堆積させた状態で定量的に解析する手法がないこと、②膜の中距離秩序性がラボレベルの X 線回折を用いても十分わからないことなどが挙げられる。

これらの解として近年、シンクロトロン放

射光を用いた構造解析が提案されており、 sp^2 炭素と sp^3 炭素については、軟 X 線を用いた X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) [1] が検討され始めた。一方、DLC 膜の中距離秩序性については、我々が SPring-8 の高輝度・高エネルギーのシンクロトロン放射光を用いた微小角入射 X 線散乱 (Grazing Incidence X-ray Scattering : GIXS) により定量的に評価できることを報告した [2]。しかし、得られた構造と成膜条件や他の評価技術と関連性についての知見は十分得られていなかった。

今回、DLC 膜の成膜条件として投入電力を変化させ、その構造変化を GIXS 測定により評価することを目的とした。同時に、本測定に供した試料を汎用分析である可視光ラマン散乱とナノインデンテーション測定に供し、GIXS の結果と比較を行った。

実験

1. 試料作製

本実験で使用した DLC 膜はメタン (CH_4) を前駆体、アルゴン (Ar) を希釈ガスとする高周波 (RF) プラズマ CVD により Si 基板上に作製した。成膜時の圧力は 10 Pa、RF 周波数は 13.56 MHz、処理時間は 30 min に固定し、投入

電力を500 W、1000 W、1500 Wと変化させ、3水準のDLC膜を作製した。

2. 微小角入射X線散乱 (GIXS)

実験はBL16XUに設置されたX線回折装置(8軸回折計: Huber製)を用い、DLC膜の微小角X線散乱(GIXS)測定を実施した。Fig. 1にそのレイアウトを示す。

カプトン製半球ドーム内に試料を設置し、空気による散乱X線の低減のためHeで置換した。エネルギー12 keVのX線での試料の全反射条件を把握し、その全反射状態で $2\theta=5\sim 125^\circ$ の範囲で走査した。散乱X線はソーラスリットを通してYAP検出器で計数し、面外X線散乱スペクトルを得た。

JASRIが開発した解析ツールを用いて得られたスペクトルを解析し、各試料の動径分布関数(Radial Distribution Function: RDF)を算出した。

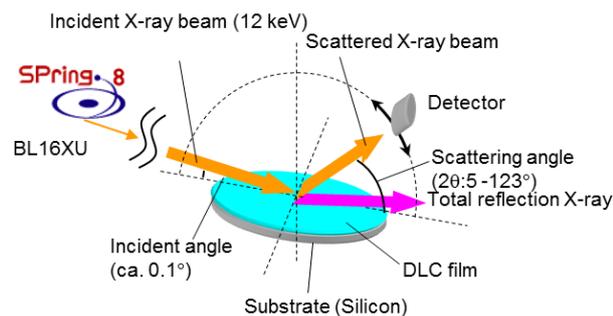


Fig. 1. Schematic configuration of GIXS measurement for a DLC thin film deposited on a silicon substrate.

3. 可視光ラマン散乱

可視光ラマン散乱はレーザーラマン分光装置(NRS-3300: 日本分光製)を用い、励起波長532 nmで測定した。

4. ナノインデンテーション

ナノインデンター(TriboIndenter TI900: Hysitron製)により各DLC膜の硬度を測定した。測定にはバーコビッチ三角錐型圧子を用い、最大押し込み深さが50 nm、負荷速度5 nm/secとなる変位制御モードで実施した。

結果および考察

GIXS と RDF

Fig. 2に測定で得られた各DLC膜の面外X線散乱スペクトルを示す。500 Wの試料に $20\sim 40^\circ$ 付近にかけて、基板であるシリコンに由来する信号が認められるものの、いずれのスペクトルも結晶起因の鋭いピークは認められず、非晶質特有の散乱スペクトルを示した。

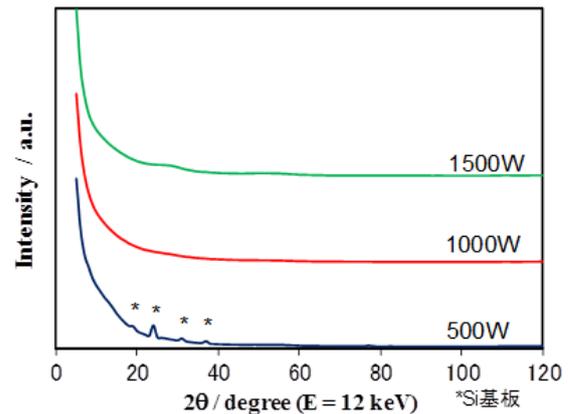


Fig. 2. X-ray scattering spectra of DLC films prepared with the varied RF power.

Fig. 3にこれらのスペクトルから導出した各DLC膜のRDFを示す。500 WのRDF算出には元のスペクトルに存在する基板由来の信号を除いて計算を実施した。図の下部には参考としてグラファイトおよびダイヤモンドのRDFも同時に示した。

すべての試料で1.5 Åおよび2.5 Å付近に第1、第2隣接ピークが認められた。これらのピークはダイヤモンドまたはグラファイトの局所構造を示す第1、第2隣接ピーク位置とほぼ同じ領域にあることから、DLCの局所構造はこれらの物質と類似していると考えられる。

また、投入電力の大きい試料ほど、第1隣接のRDFは小さくなる傾向を示した。グラファイト、ダイヤモンドの第1隣接ピークはそれぞれ、1.42 Å、1.55 Åとなり、C-Cの結合間距離が短いグラファイトの方が小さくなる。この点を考慮すると、投入電力の増大によりC-Cの結合間距離が短いグラファイト的な構造が増大し、その結果、第1隣接のRDFが小さくなったと推察される。

さらに、RDFが4 Å以降は1500 W条件の試料でいくつかの明確なピークが認められ、中距離秩序性が他の試料より増していることが分かった。上述の第1隣接の結果も考慮すると、投入電力の増大により膜中の sp^2 炭素の比率が高まり、これらがクラスター化し、膜の中距離秩序性が増したと推察される。

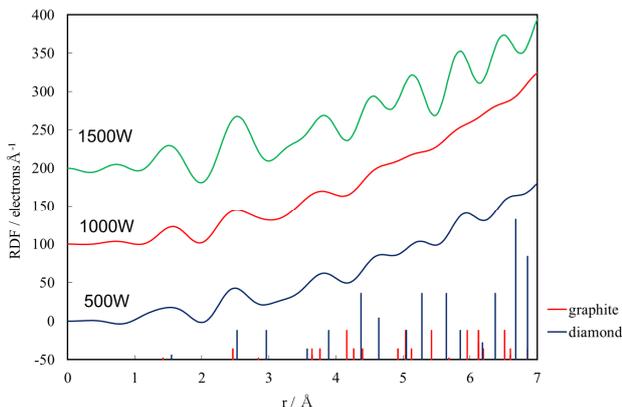


Fig. 3. Radial distribution functions of DLC films.

次に、各DLC膜の可視光ラマンスペクトルをFig. 4に示す。いずれのスペクトルも一般的なDLC膜と同様、 1550 cm^{-1} 付近にGピークが、 1350 cm^{-1} 付近にDピークがそれぞれ認められた。Gピークは投入電力の増大とともに、約 45 cm^{-1} 、高波数側へシフトしており、 sp^2 炭素のクラスター化を示す結果が得られた。Fig. 5に投入電力と、上述したピークの強度比(D/G)との関係を示す。投入電力の増大とともに、D/G比は大きくなる傾向を示した。D/G比は環構造における欠陥の程度を直接的には意味するが、 sp^3 炭素を有するDLCではD

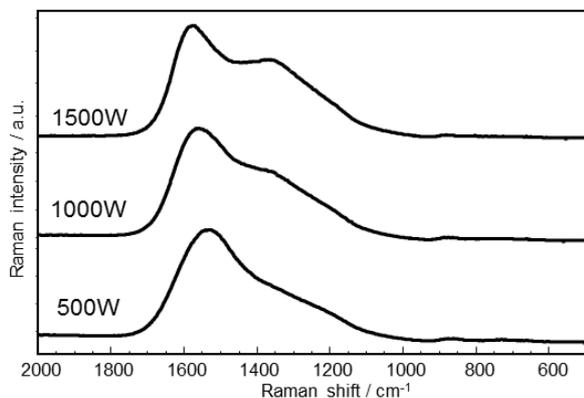


Fig. 4. Visible Raman spectra of DLC films.

バンドの発現は sp^2 炭素による環構造の形成と理解されている[3]。このことから、投入電力の増加に伴うD/G比の増加は、膜中の環構造の増大を意味していると考えられる。

以上のラマンスペクトルの結果から、投入電力の大きい試料ほど、 sp^2 炭素のクラスター化が進行し、中距離構造の秩序性が増大すると推察される。本結果は、RDFの結果と良い一致を示した。

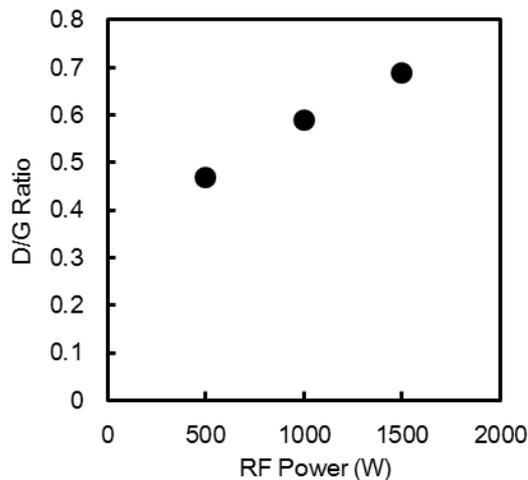


Fig. 5. Relationship between RF power and D/G ratio of the Raman spectra.

ナノインデンテーション

次に投入電力とDLC膜の硬度との関係をFig. 6に示す。投入電力の増大に伴って、膜硬度は低下する傾向となり、高硬度化の因子である sp^3 炭素の減少、すなわち、 sp^2 炭素の増加を示唆する結果が得られた。

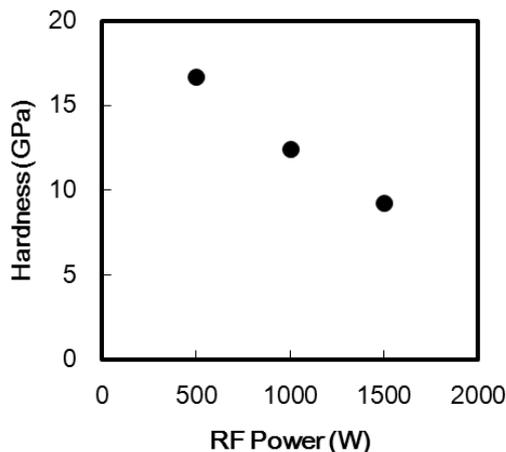


Fig. 6. Relationship between RF power and hardness of the DLC films.

RDFとラマン散乱の結果は投入電力の増大が膜中の sp^2 炭素の増大とクラスター化を促進させることを支持しており、硬さが低下する現象は sp^2 炭素のクラスター化がその一因であると推察される。

今後の課題

RDFにおいて、5 Å以上の詳細なピーク同定を行うとともに、シミュレーションとを合わせた構造のモデル化が課題である。

謝辞

GIXS 解析の解析ツールをご提供いただきました JASRI 佐藤真直博士に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] FL. Coffman, R. Cao, PA.Pianetta, S. Kapoor, M. Kelly, LJ. Terminello, Appl. Phys. Lett. **69**, (1996) 568.
- [2] 伊関崇, 平成 23 年度 SPring-8 重点産業利用課題実施報告書 (2011) 93.
- [3] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R, **37** (2002) 129.

強誘電性 Hf(Si)O 膜の構造解析 Crystal Structure Analysis of Ferroelectric Hf(Si)O Thin Films

高石 理一郎, 井野 恒洋, 中崎 靖, 藤井 章輔, 松下 大介
Riichiro Takaishi, Tsunehiro Ino, Yasushi Nakasaki, Shosuke Fuji, Daisuke Matsushita

株式会社東芝
Toshiba Corporation

強誘電性を示す Si 添加 HfO₂ (Hf(Si)O) 薄膜の結晶構造を直接的に同定することを目的として放射光 X 線回折実験を行った。格子定数の実測値を反映させた結晶構造において第一原理計算を用いて各原子の最安定位置を最適化し、導出した回折パターンと実験値を比較した。斜方晶 Pbc2₁ 又は Pbca 相が得られている可能性が高く、前者の構造であれば 2 種類の O 原子サイトによって強電性分極が生じていると考えられる。

キーワード：強誘電材料、HfO₂、Hf(Si)O、X 線回折、XRD

背景と研究目的

HfO₂ は Si 半導体プロセスと親和性の良い高誘電率材料であることから広く研究がなされている。近年、HfO₂ 薄膜に Si, Y などの元素添加や、ZrO₂ との混合によって強誘電性が発現することが報告された[1-3]。HfO₂ は単斜晶 (P2₁/c)、斜方晶 (Pbca)、正方晶 (P4₂/nmc)、立方晶 (Fm3m) といった様々な結晶構造を取ることが知られているものの、これらはいずれも中心対称性を持つ構造であるため強誘電性発現を説明できない。一方、Hf とイオン半径の近い Zr の酸化物 ZrO₂ では、Mg の添加によって中心対称性の無い斜方晶 Pbc2₁ 相の発現が報告されている[4]。そのため、HfO₂ の強誘電性発現に寄与する構造としても Pbc2₁ 相が候補として示唆されているが、結晶構造と強誘電性を直接的に結びつける結果は得られていない。これは、上記のとおり HfO₂ が様々な結晶構造を取る物質であることに加えて、薄膜ではバルク材料と異なり精密構造解析そのものが困難であることに起因する。

そこで本研究では HfO₂ に Si を添加した強誘電性 Hf(Si)O 薄膜を対象とし、高輝度・低発散角の放射光 X 線を用いた回折実験から、

直接的に結晶構造を同定することを試みた。

実験

試料は、Si(001) 基板の上に TiN(10 nm) / Hf(Si)O(10 nm) / TiN(10 nm) 積層構造を作製した後、結晶化アニール処理を施した。試料が強誘電性を発現していることを確認するため、別途上部電極有りの試料を準備し、電場-分極特性の測定を行った。X線回折測定は SPring-8 BL16XU 設置の Huber 多軸回折計にて実施した。薄膜を対象とするため、In-Plane 配置とし、入射 X 線のエネルギーは 10 keV とした。本研究の試料は薄膜多結晶であるため、バルク粉末試料とは格子定数が異なる可能性が高い。各結晶構造に対して実験値の格子定数と Hf 原子と O 原子の内部座標 (wyckoff 位置) を初期値として、PHASE プログラムを用いた第一原理計算によって格子定数と Hf 原子と O 原子の内部座標を最適化した。得られた結晶構造に対して実験によって得られた格子定数値および第一原理計算で得た格子内の Hf 原子位置と O 原子位置を用い、Hf 原子サイトの一部割合を Si 原子で置き換えた上で、X 線回折ピーク位置と強度をシミュレーション計算した。

結果および考察

Fig. 1 に電界-分極特性の測定結果を示す。電界によって明瞭なヒステリシスを描いており、試料が強誘電性を発現していることが示された。

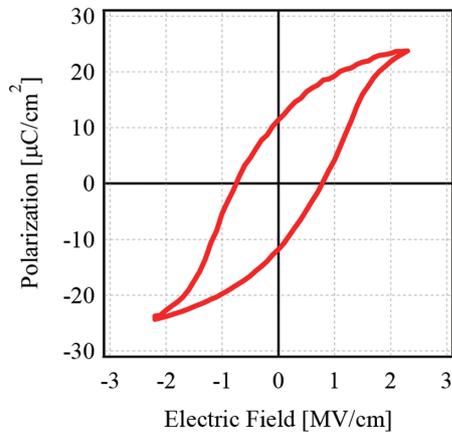


Fig. 1. P - E hysteresis loop.

Hf(Si)O 試料の In-Plane 回折測定結果を Fig. 2 に示す。24.2° 付近の最強ピークや 27.4°、28.4° の特徴的なピークから正方晶又は斜方晶であることが推測される。ピーク位置のフィッティングによって格子定数を見積もると、 $a = 5.054$ nm、 $b = 5.231$ nm、 $c = 5.060$ nm (± 0.001 nm) の斜方晶が主要な相であると判明した。バルクの斜方晶と異なり、 a 軸長と c 軸長が近い値を示すことが明らかになった。第一原理計算に基づいた回折パターンの計算

では $Pbc2_1$ 、 $Pbca$ 、 $P4_2/nmc$ と $P2_1/c$ を考慮した。各々の結晶構造と O 原子位置により生じる分極の模式図を Fig. 3(a)-(d) に示す。 $Pbc2_1$ では Hf 格子の中心に位置する O 原子と、一方向に変位した O 原子が交互に現れることによって強誘電性が発現すると考えられる。一方、 $Pbca$ では中心に位置する O 原子のサイトは同様であるが、変位 O 原子が一方向ではなく互い違いの長距離秩序を持つようになり、反強誘電性となる。 $P4_2/nmc$ では全ての O 原子が Hf 格子の中心位置から変位し、反強誘電的秩序が生じ、また $P2_1/c$ では常誘電性となる。Si 無添加の HfO_2 における $Pbc2_1$ 構造の第一原理計算結果から、添加された Si 自体は強誘電性の直接的な要因ではないことが示唆された。

計算によって得られた各回折パターンを Fig. 2 中に示した。 $P2_1/c$ では 22.9° や 25.6° 付近に特徴的なピークが現れるが、実験結果ではほとんど観測されていない。また、実験で見られている 42.4° 付近のピークは、 $Pbca$ や $Pbc2_1$ でのみ出現することがわかる。すなわち Hf(Si)O 薄膜は $Pbca$ か $Pbc2_1$ のほぼ単相であることが明らかになった。これら 2 種の構造を分離できる指標としては、 $Pbca$ の長距離秩序構造によって生じる回折ピーク ($2\theta = 21^\circ$ 付近、 29° 付近、 36° 付近) が存在する。しかしながら、いずれも予想される強度が極めて

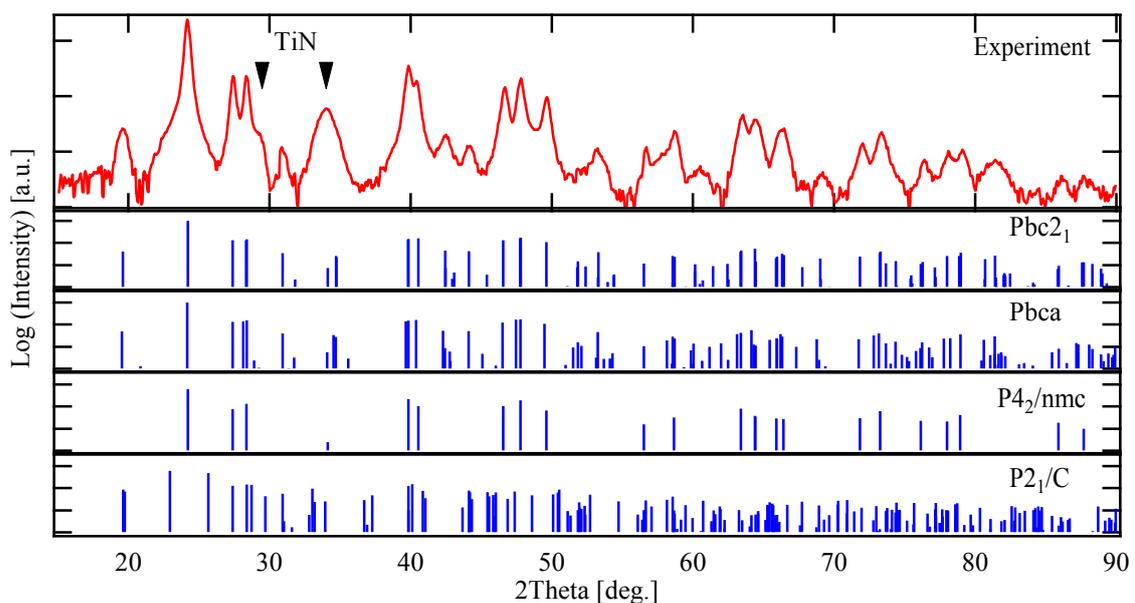


Fig. 2. XRD patterns of Hf(Si)O film.

弱く実験的な判別は困難であった。また、Fig. 4 に示す $78^\circ - 79^\circ$ 付近と 82° 付近の 3 つの高角ピークにて、 $Pbc2_1$ と $Pbca$ のピーク強度比の差異が期待されたが、やはり実験値での確定はし難い結果となった。

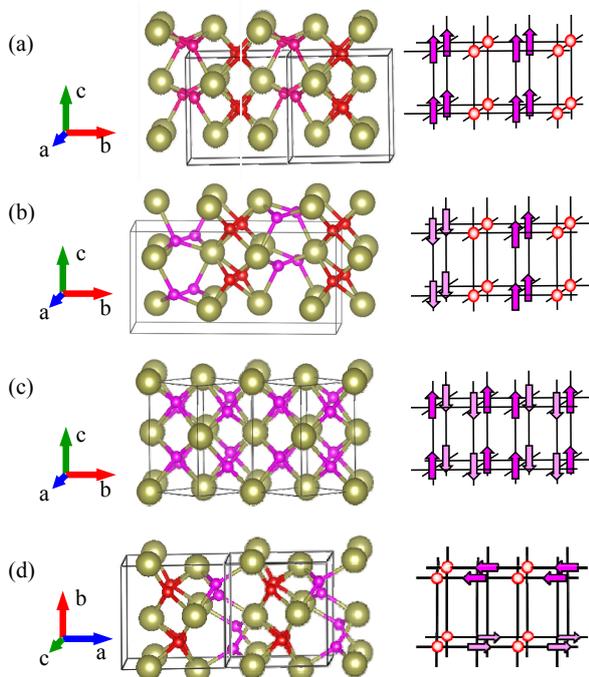


Fig. 3. Crystal structures of HfO_2 . (a) $Pbc2_1$ (b) $Pbca$ (c) $P4_2/nmc$ (d) $P2_1/c$. Large and small balls represent Hf and O atoms, respectively. O atoms are also changed the color according to their symmetry.

まとめと今後の課題

強誘電性 $Hf(Si)O$ 薄膜の結晶構造は、斜方晶の $Pbc2_1$ または $Pbca$ であると考えられる。その格子定数は、強誘電分極軸と思われる c 軸長と最短軸である a 軸長が非常に近い値となっており、疑似的な正方晶となっていることが明らかになった。一方、 $Pbc2_1$ 及び $Pbca$ の判別については X 線回折法による判別は困難であり、赤外分光法などと併用することで結晶構造の同定を進める必要がある。 $Pbc2_1$ 結晶構造の場合、Hf 原子サイトは 1 種類であるが、酸素原子サイトは 2 種類あることにより、 $PbTiO_3$ などの 3 成分系と同様に強誘電分極が生じていると考えられる。

参考文献

[1] T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 112903.
 [2] J. Müller, U. Schröder, T. S. Böске, I. Müller, U. Böttger, L. Wilde, J. Sundqvist, M. Lemberger, P. Kücher, T. Mikolajick, and L. Frey, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 114113.
 [3] J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, *Nano Lett.* **12** (2012) 4318.
 [4] E. H. Kisi, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 741.

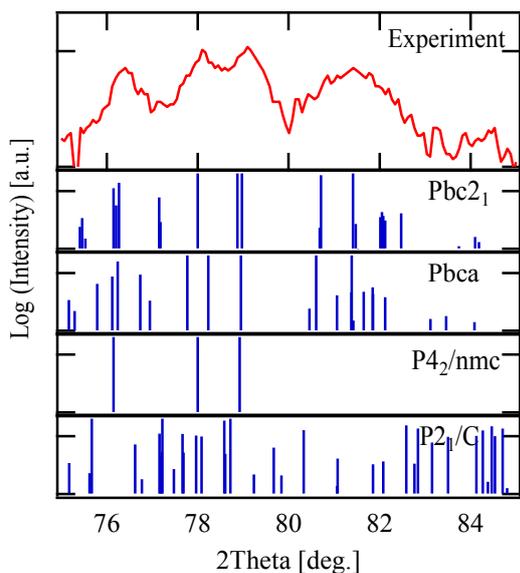


Fig. 4. XRD patterns.

2014A5060, 2014B5060, 2015A5060

BL16XU

硬 X 線光電子分光法によるゲルマニウムスズ薄膜結晶の深さ方向状態評価 Depth characterization of chemical states in GeSn thin film by HAXPES

白田 宏治, 高石 理一郎, 吉木 昌彦
Koji USuda, Riichiro Takaishi, and Masahiko Yoshiki

株式会社東芝
Toshiba Corporation

次世代 LSI 用材料候補として注目されている GeSn 結晶の化学結合状態評価を、大型放射光施設 SPring-8 の産業用専用ビームライン (BL16XU) に 2014 年 7 月に設置された HAXPES 装置を用いて評価した。GeSn 薄膜は、その低い Sn 固溶限のために低 Sn 濃度でも表面偏析が生じることが知られている。そこで本報告では、表面敏感な情報が得られる XPS 測定法と比べて、より深い脱出深さからの光電子情報が得られる HAXPES 測定による解析を実施した。結果、GeSn 中 Sn 濃度変化に応じて extra peak が発生することを捉えることができた。さらに、全反射 (TR) 測定を組み合わせることで GeSn 薄膜最表面とその直下の薄膜 (Bulk) の化学結合状態とを評価可能な事を示すことができた。

キーワード : HAXPES、GeSn、薄膜結晶、結合状態

背景と研究目的

近年、Si に代わる次世代 LSI 用材料候補として Ge 系、とりわけ GeSn 結晶が注目されている。GeSn 中 Sn 濃度を%オーダーで制御すると高移動度チャネルやひずみストレッサへの適用が可能である。更に、Sn 濃度が 10%を超えるとバンド構造変調による光学素子の実現も可能と予測されていることから、多様なデバイス応用が期待されている[1]。しかしながら、Sn の固溶限界は 1at%オーダー程度とされ[2]、Si とのミスマッチは 4%と大きく、電子デバイス開発向けの高い結晶性を有する sub-100 nm 厚の GeSn 薄膜実現には、表面偏析を抑えつつ、薄膜中の Sn 濃度を%オーダーで制御する必要である。従って、精巧な薄膜形成技術と結晶評価技術が不可欠である。ここに、放射光を用いた硬 X 線光電子分光法 (以下 HAXPES) [3]は、高励起 X 線エネルギー (8 keV 程度以上) による大きな非弾性平均自由行程 : IMFP (Inelastic mean Free Path) が特徴であり、XPS と比べてより深い検出深度が得られる為、偏析に関わる表面情報とその表面直下の薄膜中 bulk 情報とを、非破壊かつ一括

で評価できると期待されるうえ、スプリットによる干渉の無い Ge_{2p_{3/2}} ピークが測定可能であるなど、表面敏感な評価に適する XPS に対して、薄膜中バルク情報の取得にも資する特徴を有する。そこで、2014 年 7 月より共用利用を開始した産業用専用ビームライン建設利用共同体 (SUNBEAM) の BL16XU に設置の HAXPES 装置を用いて、GeSn 薄膜結晶をモチーフに HAXPES による結合状態 (GeSn 中 Sn) 評価を試み、XPS 結果と比較する事で、HAXPES 測定の利点検証と GeSn 評価への適用を試みたので報告する。

実験

HAXPES 測定は、励起エネルギー : 7943.95 eV、ビーム径 : H0.05 × W0.03 mm²、分析領域 : H0.05 × W4 mm² (ライン状)、光電子検出角度 (TOA) : ~89.5°、パスエネルギー : 200 eV、電子アナライザー : SCIENTA R4000 Lens1 10 keV で行った。一方、XPS 測定は、Kratos AXIS ULTRA、線源 : モノクロ Al-Kα(1486.7 eV)、分析領域 : 約 0.6 × 0.9 mm²、TOA : 90°、パスエネルギー : 160 eV (wide) / 40 eV (narrow)、

測定条件：Hybrid(磁場併用)モードで行った。試料は、Ge 基板上に成長した GeSn 試料[4]を用意した。GeSn 中の at%オーダーの Sn 濃度依存性評価のため、Sn 濃度は、#1：2at%狙い（膜厚約 52-91 nm）、#2：3at%狙い（膜厚約 25 nm）および、#3：表面偏析スペクトルの解析のために意図的に Sn 濃度を高めて表面偏析を生じせしめた試料の 3 種類を準備した。Sn 濃度は、XPS から求めた概算値である。

Table 1. Schematic of GeSn/Ge structure and the Sn concentration.

GeSn				
(001)	Sample	#1	#2	#3
Ge 基板	Sn 濃度	2%	3%	偏析

結果および考察

Fig. 1 に、Sn 組成が 2at%狙い(黒線)と 3at%狙い(赤線)の GeSn 試料の HAXPES スペクトル (Sn3d_{5/2}) を示す。Sn 組成が 2at%狙いの GeSn 試料の Sn3d_{5/2} ピーク (485 eV 近傍) は 1 本であるのに対し、3at%狙いの試料 (赤線) では、2at%狙いの試料 (黒線) のピークとは別に、その低束縛エネルギー側に、よりピーク強度の大きい別のピーク (エキストラピーク) が観測された。これらの 2 つのピーク

のエネルギー差はおよそ 0.45 eV と小さく、一方、図中に示す Sn 酸化物のピーク (486 eV 近傍) との化学結合シフト量はおよそ 2 eV 程度であることから、3at%狙い GeSn 試料の Sn3d_{5/2} ピークにのみ現れる Sn エキストラピークは、酸化成分とは別由来のピークと考えられる。さらに、前述のように、2at%狙いに比べて、薄膜中 Sn 濃度が高い 3at%狙い GeSn 薄膜の方が、表面偏析が生じやすいことから鑑みて、3at%狙い試料の薄膜表面には Sn の表面析出が生じていることは想像に難くない。そこで、同じく Fig. 1 に、Sn 組成 3%狙いの GeSn 試料の全反射 (total reflection; TR) モードの HAXPES 測定スペクトル結果を併せて示す。結果、Fig. 1 の通常の HAXPES 測定スペクトル (赤線) と比較して、表面敏感な全反射モード HAXPES 測定 (青線) で得られた Sn3d_{5/2} ピークはシングルピークであり、そのピーク位置が通常の HAXPES 測定で観測された Sn エキストラピーク位置と一致した。即ち、組成が 3%狙い GeSn 試料で観測された 2 本の Sn3d_{5/2} ピークは、高束縛エネルギー側の薄膜由来のピークと、低束縛エネルギー側の薄膜表面由来のエキストラピークとで構成される事が示唆される結果となった。

そこで、Fig. 2 では、上述の Sn エキストラピークが Sn の析出に由来するピークであるかどうかを更に確認するため、GeSn 薄膜中 Sn 組成が Fig. 1 の試料よりもより高く、Sn

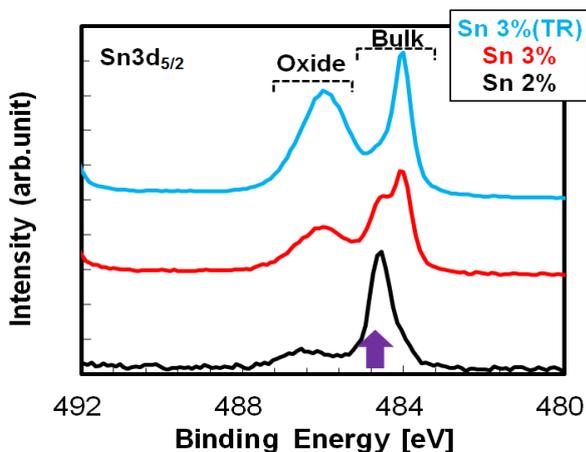


Fig. 1. HAXPES and total reflection (TR) mode HAXPES spectra (Sn3d_{5/2}) of GeSn film of 2% (black) and 3% (red & blue) Sn concentration.

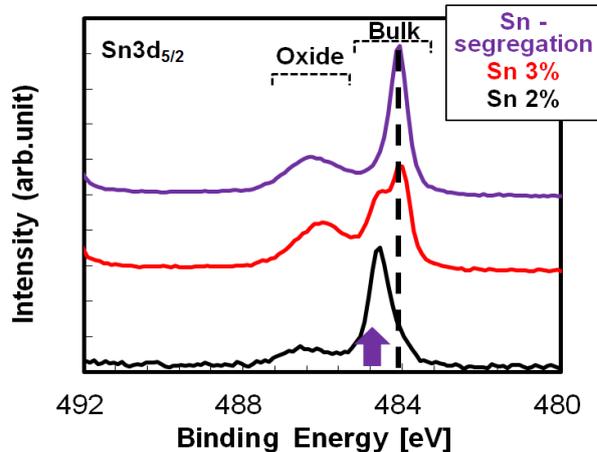


Fig. 2. HAXPES spectra (Sn3d_{5/2}) of GeSn film of 2% (black), 3% (red), and high (purple) Sn concentration.

の表面偏析がより生じやすい“Sn 偏析狙い”試料の HAXPES 測定スペクトル取得結果を示す。結果、Sn 偏析狙い試料のピーク（紫線）はシングルピークで、Fig. 1 で示した全反射（TR）測定で得られたピーク位置と一致した。以上の Fig. 1 と Fig. 2 の結果より、2at%狙いの GeSn 試料と 3at%狙い GeSn 試料の高束縛エネルギー側のピークが GeSn 薄膜の膜由来の bulk ピークであり、3at%狙いの GeSn 試料の低束縛エネルギー側の Sn $3d_{5/2}$ エキストラピークが GeSn 薄膜表面の Sn 偏析由来のピークとアサインすることが可能と結論した。

次に、Fig. 3 に、XPS で測定した Sn 組成が 2at%狙いの GeSn 薄膜試料と同 3at%狙い GeSn 薄膜の Sn $3d_{5/2}$ ピークを示す。図から明らかのように、表面敏感な XPS 測定では oxide 強度が増す一方で、Fig. 1 と 2 に示された 3at%狙い GeSn 薄膜の Sn $3d_{5/2}$ ピークのピーク分離は観測されなかった。

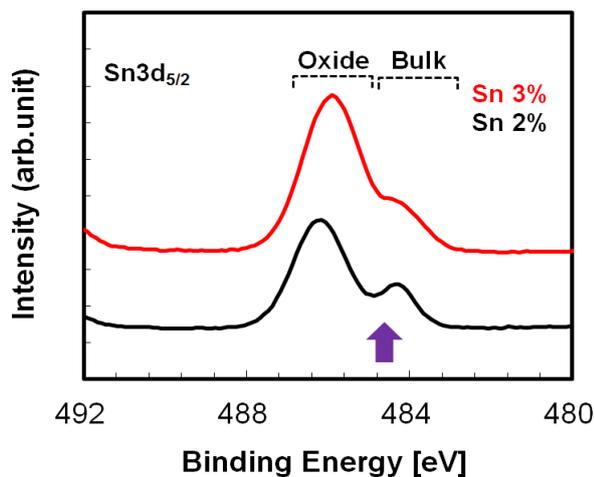


Fig. 3. XPS (Sn $3d$) spectra of GeSn thin film of 2% (black) and 3% (red) Sn concentration.

次に、Fig. 4 と Fig. 5 に、2at%狙い GeSn 試料の HAXPES と XPS スペクトルのピークフィッティングによる半値全幅（FWHM）の解析例を示す。XPS 解析では、その手法が表面敏感な測定故、1. Sn 酸化に起因する高束縛エネルギー側のピーク強度が強く、2. 本来評価したい Sn 薄膜由来の Sn $3d_{5/2}$ ピークのピーク強度が弱く、かつ 3. Sn 酸化起因の高束縛エネルギー側ピークの裾が本来評価したい Sn 薄膜由来の Sn $3d_{5/2}$ ピークのピークに重な

るためにピークフィッティングによる Sn $3d_{5/2}$ ピークの Sn 酸化由来のピークからの分離が必要である。従って、%オーダーの Sn 偏析で試料表面に生じるであろう、僅かな化学結合状態の変化を精密に評価することは難しい。

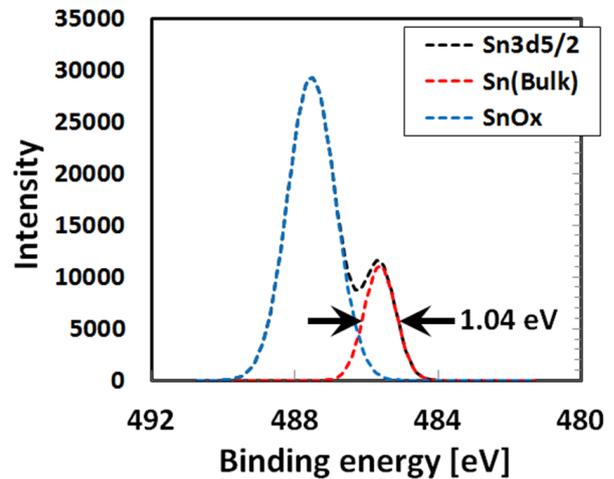


Fig. 4. FWHM analysis of XPS (Sn $3d$) spectrum of GeSn thin film of 2%.

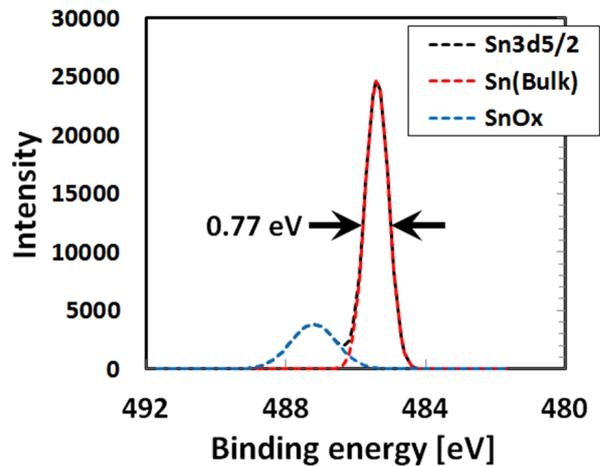


Fig. 5. FWHM analysis of HAXPES (Sn $3d$) spectrum of GeSn thin film of 2%.

一方、Fig. 5 に示すように、HAXPES 解析では、1. より表面から深い薄膜内からの bulk 情報が得られるために薄膜由来の Sn $3d_{5/2}$ ピーク強度が強く、2. Sn 酸化由来のピーク強度が弱く、結果 3. 本来評価したい Sn 薄膜由来の Sn $3d_{5/2}$ ピークの解析が容易である上に、4. Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示したように、本試料の場合、スペクトルのフィッティング後の FWHM は、HAXPES が約 0.77 eV、

XPS が約 1.04 eV と、HAXPES 測定のそのの方が狭く、より正確な解析が可能と期待される。結果として、HAXPES ではエネルギー分解能の寄与で XPS では観測できない Sn3d_{5/2} ピークのピーク分裂が観測されたと考えられる。尚、ここでは記さないが、XPS では所望の信号に高いバックグラウンド信号が重畳しており、ノイズレベルでも HAXPES が有利であると期待できる。

最後に、今回、Sn 表面偏析によると考えられる Sn3d_{5/2} ピークのピーク分裂が観測された 3% Sn 組成狙い GeSn 試料の Rutherford backscattering spectrometry (RBS) 測定結果を、Fig. 6 に示す。結果、Sn 組成は、膜厚内の Sn 組成こそ薄膜の成膜方向（表面側）に向かって僅かな増加を示しているが、表面の 2 nm 程度の領域では、大きな Sn 偏析を伴うことが示された。これらの結果からも、今回評価に使用した 3% Sn 組成狙い GeSn 薄膜では、表面側（最表面～数 nm）で Sn 偏析が生じており、その下方の薄膜中に GeSn 混晶が形成されていると推定できる。

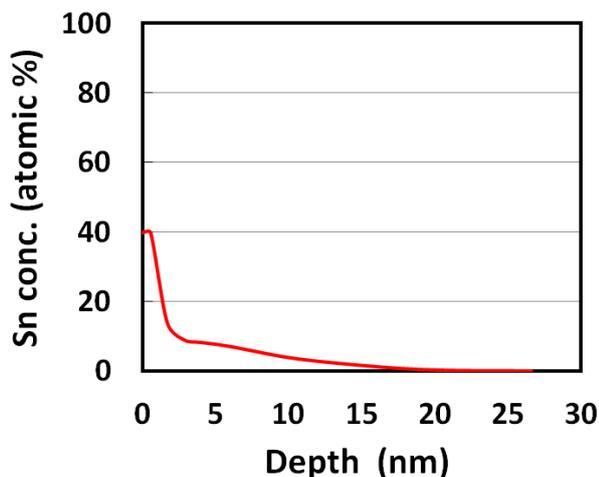


Fig. 6. RBS spectrum of GeSn thin film of 3%.

まとめ

2014年7月より共用利用開始の SUNBEAM (BL16XU) 硬 X 線光電子分光装置 (HAXPES) を用い、Si に代わる次世代半導体材料として注目される GeSn / Ge(001) 試料をモチーフとして、薄膜表面と膜中の化学結合状態差を深さ方向に評価する手法としてのポテンシャルを検討した。その結果、1. 深さ方向に組成分布がある GeSn 薄膜の HAXPES 測定で、Sn3d_{5/2} ピークの分裂：化学結合状態変化を初めて観測した。2. 通常の HAXPES 測定に加えて、表面敏感な全反射測定を追加した評価を行うことで、Sn3d_{5/2} ピークのピーク分裂により新たに観測された低束縛エネルギー側のエキストラピークが、薄膜表面で生じた Sn 偏析由来であると帰結した。即ち、HAXPES と全反射モード HAXPES とを組み合わせた評価法は、薄膜中の表面情報とバルク情報とを同時かつ非破壊で分析可能であり、実験室系 XPS では得難い深さ方向化学状態、あるいは組成分布の解析に有効である。

謝辞

GeSn 薄膜は、明治大学小椋研究室の須田さまに御提供頂いた。

参考文献

- [1] S.Zaima et al., Japanese Journal of Applied Physics **52** (2013) 030001.
- [2] C. D. Thurmond et al., J. Chem. Phys. **25** (1956) 799.
- [3] M. Yoshiki et al., SPring-8 User Experiment Report (2009) 2008B1852.
- [4] K. Suda et al., ECS Trans. **64** (6) (2014) 697.

2012A5360, 2013A5360, 2013B5360
2014A5360, 2014B5360

BL16B2

ガラス中アンチモンの価数評価手法の開発 Investigation of Chemical Specification Method for Antimony in Glass

沖 充浩, 盛本 さやか, 吉木 昌彦

Mitsuhiro Oki, Sayaka Morimoto, Masahiko Yoshiki

株式会社東芝
Toshiba Corporation

ガラスに含まれるアンチモン (Sb) の価数評価手法として、水素化物発生 ICP 質量分析による化学分析手法を確立した。ガラス試料の前処理後の溶液サンプルに対し XAFS 測定を行い、Sb の価数変化がないことを確認した。また、Sb を添加したテストサンプルについて Sb (V) 比率を定量したところ、XAFS 法から求めた結果とほぼ一致し本手法が価数評価手法として有効であることがわかった。

キーワード：XAFS、アンチモン、REACH 規則、水素化物発生 ICP 質量分析、ガラス

背景と研究目的

環境問題に対する意識の高まりとともに、電気・電子機器も環境に配慮した製品づくりが求められている。欧州連合において、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する RoHS 指令[1]や、化学物質に関する安全性評価を企業に義務づける新化学品規制である REACH 規則[2]が発効している。このような環境規制により、製品に含まれる化学物質の管理が非常に重要となっている。

元素によっては、その化学形態や価数により毒性が異なるものも多く、含有量だけでなくその化学形態も管理する必要がある。本研究では対象元素として、アンチモン (Sb) に着目した。Sb はガラス作製時の清澄剤などに使用されており、価数によって毒性が異なると言われている。しかし、ガラス作製時の熔融過程や冷却過程で Sb の価数が容易に変化することが予想され、ガラス中でどのような状態で存在しているかわかっていない。そこで、高感度な化学分析手法である ICP 質量分析 (ICP-MS) による評価手法を検討した。ICP-MS の試料導入系に水素化物発生装置 (HG) を接続し、価数別に測定する手法を採用した。ICP-MS 法では試料を酸により分解して溶液化する必要があるが、この際に価数

変化が起こってしまう懸念がある。そのため、前処理時の価数変化の有無について XAFS 法による確認を行い、精度の良い分析手法の確立を目的とした。

実験

水素化物発生装置 (日立ハイテクサイエンス社製, THG-1200) の概略図を Fig. 1 に示す。Sb の場合、水素化ホウ素ナトリウム水溶液および塩酸との反応により、三価の Sb のみが水素化物を発生しスチビン (SbH_3) となる。この反応を利用することで三価の Sb のみを選択的に ICP-MS へ導入し、価数別の分析を行うことができる。

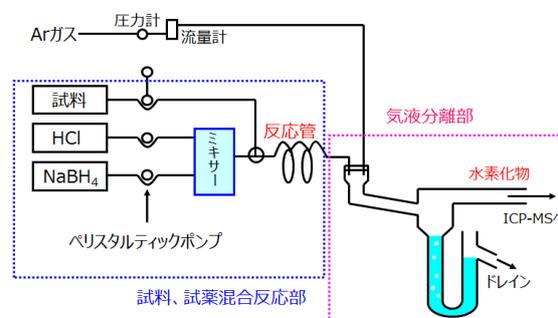


Fig. 1. Schematic of hydride generation system.

ガラス試料は乳鉢で粉砕した後テフロンビーカーに入れ、フッ酸および塩酸の混合溶液

を加えてホットプレート上で加熱分解した。ICP-MSは日立ハイテクサイエンス社製SPQ-9000を用いた。

XAFS測定はBL16B2において透過法および蛍光収量法で行った。標準試料として三酸化アンチモン (Sb_2O_3) と五酸化アンチモン (Sb_2O_5) の粉末を用いた。

結果および考察

ガラス試料の分解にはフッ酸と塩酸の混酸を用いており、この酸に一定濃度の三価のSb 溶液を混合し、HG-ICP-MS 分析における回収率を確認したところ、2.4%となり非常に低いことが分かった。これは、フッ酸が水素化物の発生を妨害していることが原因であると考えられたため、フッ酸を 1%塩化アルミニウム ($AlCl_3$) 水溶液によりマスキングすることを試みた。 $AlCl_3$ 水溶液の添加量と回収率との関係を Fig. 2 に示す。

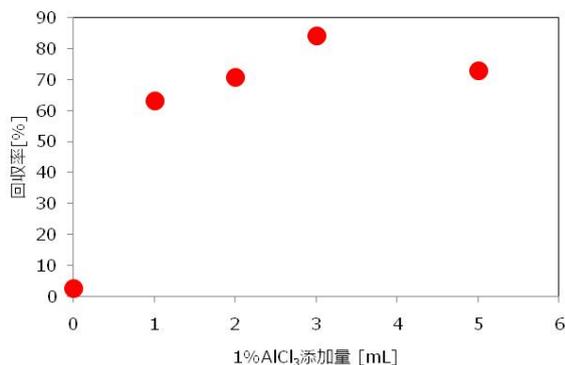


Fig. 2. Recovery of Sb(III) by HG-ICP-MS.

Fig. 2 からわかるように、 $AlCl_3$ 水溶液によりフッ酸をマスキングすることで、回収率が大幅に向上した。本測定では $AlCl_3$ 水溶液の添加量は、回収率の最も高かった 3 mL として測定することとした。

次に、フッ酸と塩酸の混酸による試料の分解時に Sb の価数変化が起こらないか確認を行った。混酸に Sb (III) および Sb (V) 溶液をそれぞれ加えて 500 μ g/mL になるようにして、これを加熱した。これらの溶液をポリエチレン製の袋に封入し、蛍光収量法による XAFS 測定を行い、価数変化の有無を確認した。その結果を Fig. 3 に示す。

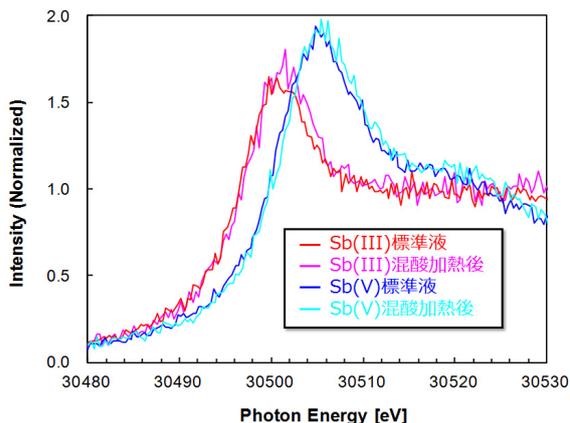


Fig. 3. Sb-K XAFS spectra of Sb(III) and Sb(V) solutions.

Fig. 3 からわかるように、Sb (III) および Sb (V) 溶液ともに、フッ酸と塩酸との混合および加熱により、価数変化を起こさないことが確認できた。つまり、ガラス試料を酸で分解して溶液化する際に、ガラスに含まれる Sb の価数変化が起こる可能性は低いことが示唆された。

また、マスキング剤である $AlCl_3$ 水溶液の添加時にも、価数変化が起こっていないか確認を行った。500 μ g/mL の Sb (III) を含む混酸溶液に 1% $AlCl_3$ 水溶液を添加したものを、同様にポリ袋に入れて、蛍光収量法による XAFS 測定を行った。得られたスペクトルを Fig. 4 に示す。

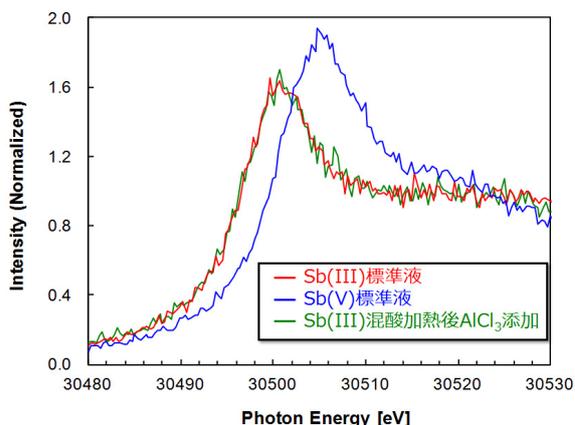


Fig. 4. Sb-K XAFS spectra of Sb(III) solutions.

Fig. 4 より、マスキング剤である $AlCl_3$ 水溶液を加えても、価数変化が起こっていないことを確認できた。

以上のことから、Sbを含むガラスをフッ酸と塩酸の混酸により分解し、マスク剤として AlCl_3 水溶液を添加し、HG-ICP-MSにより測定することで、価数変化なく Sb の価数比率を求められることがわかった。

HG-ICP-MS 法による Sb の価数別分析手法の精度を確認するため、XAFS 法により価数比率の定量を行った。まず、 Sb_2O_3 および Sb_2O_5 の粉末を一定の割合で混合して Sb (V) 比率の異なる試料を作製し、透過法により XAFS スペクトルを取得した。得られた結果を Fig. 5 に示す。

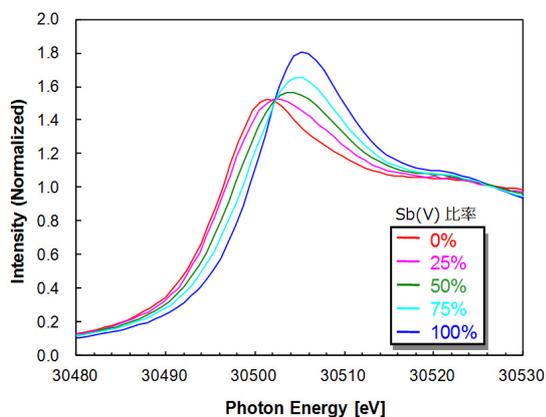


Fig. 5. Sb-K XAFS spectra of standard samples.

Fig. 5 において、Sb (V) 比率 0% のスペクトルの吸収端における変曲点のエネルギーを求め、そのエネルギーにおける各標準試料のスペクトルの規格化吸収強度を算出した。その吸収強度と Sb (V) 比率の関係を Fig. 6 に示す。

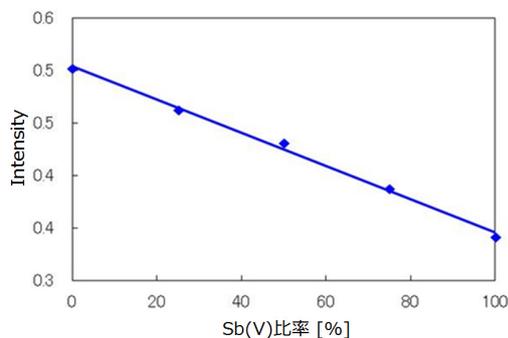


Fig. 6. Sb(V) ratio and normalized intensity.

Fig. 6 からわかるように、Sb (V) 比率 0% のスペクトルの変曲点を示すエネルギーにおける各スペクトルの吸収強度と Sb (V) 比率

は比例関係にあり、この関係を用いることで、未知試料の XAFS スペクトルから Sb (V) 比率を定量することが可能である。

テストサンプルとして Sb_2O_3 および Sb_2O_5 をそれぞれ 20% 添加したガラスおよび各々 10% ずつ添加したガラスを準備して、HG-ICP-MS 法および XAFS 法によりそれぞれ Sb (V) 比率を定量した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1. Analytical Results of Sb(V) ratio in glass samples by HG-ICP-MS and XAFS.

サンプル	HG-ICP-MS	XAFS
Sb_2O_3 添加(20%)	18%	17%
Sb_2O_5 添加(20%)	24%	23%
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ 添加(各 10%)	22%	21%

Table 1 より、両者の分析結果はほぼ一致し、確立した HG-ICP-MS 分析においても、価数変化なく定量できることがわかった。また、ガラス中では、添加する Sb の価数によらず Sb (III) および Sb (V) が混在していることも明らかとなった。

まとめ

XAFS 分析では価数比率の定量しか行えないが、HG-ICP-MS 分析では Sb (III) および Sb (V) の絶対量を求めることが可能であり、かつ高感度であるといったメリットがある。確立した手法はガラス中の Sb の価数評価手法として有効であるといえる。

参考文献

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [2] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH).

Williamson Hall 法によるガスタービン動翼用 Ni 基超合金の クリープ損傷評価 Creep Damage Evaluation of Ni-base Superalloy for Gas Turbine Blade Application by using Williamson-Hall Analysis

向井 康博, 林 利彦, 出口 博史

Yasuhiro Mukai¹, Toshihiko Hayashi¹, Hiroshi Deguchi¹

関西電力株式会社 技術研究所

R&D Center, The Kansai Electric Power Company

ガスタービン高温部品の損傷評価を高精度に実施するためには、部品に非弾性変形が生じたかどうかを直接的に測定する手法が必要となる。本研究では、種々のクリープ損傷を付与したガスタービン動翼用 Ni 基超合金を対象に放射光 X 線回折測定を実施し、クリープ損傷と回折 X 線幅の関係を評価した。Williamson-Hall 法により微視的ひずみを求めたところ、微視的ひずみは引張試験初期に急増することが明らかとなった。このことから、微視的ひずみを測定することにより、Ni 基超合金部材にクリープ損傷が生じたかどうかを直接的に評価できると考えられる。

キーワード：ガスタービン、クリープ損傷、X 線回折、微視的ひずみ

背景と研究目的

ガスタービンの動翼や静翼などは供用中に燃焼ガスに直接曝されるため、信頼性確保の観点から高精度な部品の損傷・余寿命評価手法が求められている。これら部品に生ずる主要な損傷形態の一つとしてクリープ損傷があるが、部品に生じたクリープ損傷の直接的な評価は困難である。

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。このような転位などの欠陥の存在に伴う原子間距離の微視的な乱れは微視的ひずみと呼ばれており、微視的ひずみは X 線回折法における回折 X 線の幅広がり情報から定量評価できることが知られている [1-4]。材料がクリープ変形などの非弾性変形を受けると材料中の転位密度は増大するため、回折 X 線の幅広がり情報から材料が非弾性変形を受けたかどうか直接的に把握できる可能性がある。

そこで本研究では、種々のクリープ損傷を付与した Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施し、クリープ損傷と回折 X 線幅

広がりとの関係について検討した。

実験

Ni 基単結晶超合金 NKH-304 の鑄造材から、Fig. 1 に示す形状のクリープ試験片を作成し、900°C、400 MPa でクリープ試験を実施した。負荷軸は [001] 方位と平行となるように試験片を作成した。上記条件でのクリープ破断時間は 687 時間であったため、段階的に損傷を付与した試験片を作成するために、50 時間、100 時間、300 時間でクリープ試験を中断させた試験片を合わせて作成した。

X 線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL16XU で実施した。約 0.154 nm の波長の X 線を用い、クリープ試験の負荷軸と垂直な面、すなわち、(001)、(002)、(003)、(004)面の測定を実施した。比較として単結晶超合金 CMSX-4 の新材の X 線回折測定も実施した。

結果および考察

測定結果の一例として、(001)面および(003)面の回折X線ピークプロファイルを Fig. 2 と Fig. 3 にそれぞれ示す。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. 2、3 より、クリープ損傷に従い ω - 2θ スキャンの幅も増大していることがわかる。 ω - 2θ スキャンの幅は、結晶子サイズ D が小さいほど、また、微視的ひずみ、 $\langle \varepsilon \rangle$ 、が大きいほど、増大することが知られており、両者の影響を分離する手法として Williamson-Hall 法がある[1]。Williamson-Hall 法に従うと回折X線幅は次式で表される。

$$\Delta k = \frac{0.9}{D} + \langle \varepsilon \rangle k \tag{2}$$

Δk は散乱ベクトルの半価幅であり、検出器角度の半価幅 $\Delta 2\theta$ により次式で計算される。

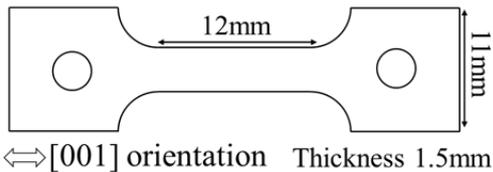


Fig. 1. Specimen geometry.

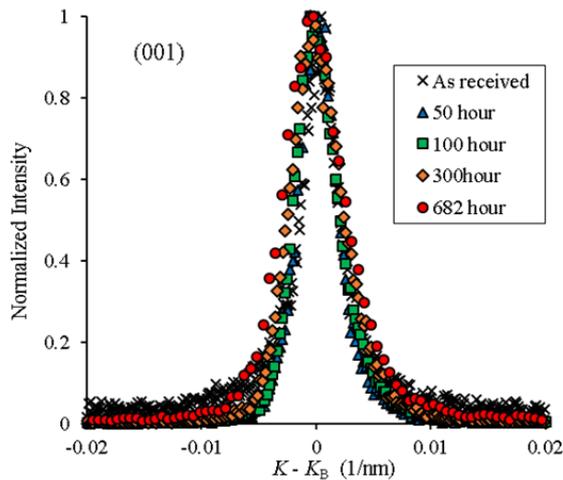


Fig. 2. ω - 2θ scan profile of (001) plane.

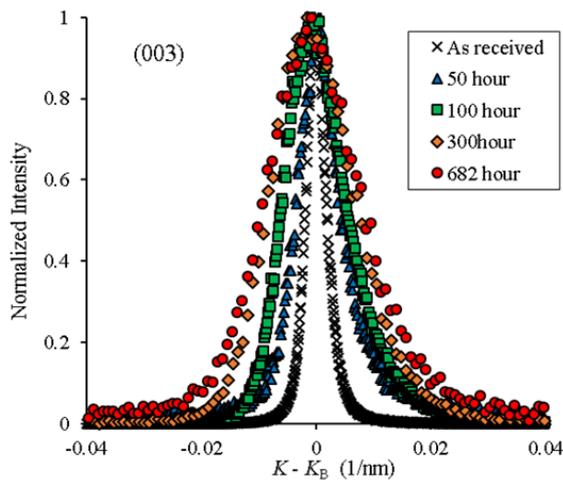


Fig. 3. ω - 2θ scan profile of (003) plane.

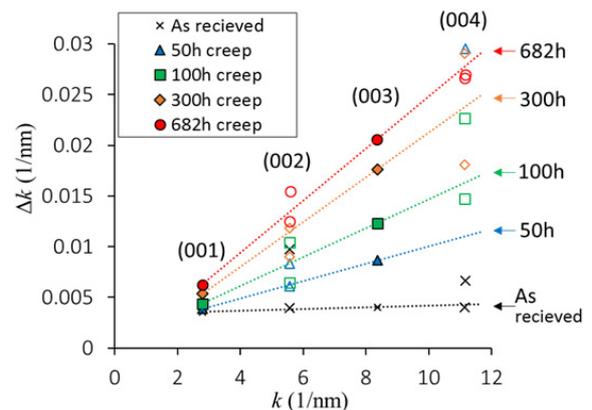


Fig. 4. Williamson-Hall plot

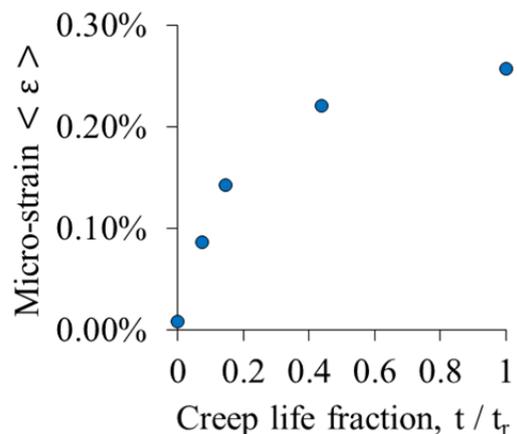


Fig. 5. Relation between micro-strain and creep life fraction.

$$\Delta k = \frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta 2\theta \quad (3)$$

式(2)より、横軸に k 、縦軸に Δk をプロットすると、プロットの切片から結晶子サイズ D が、勾配から微視的ひずみ $\langle \varepsilon \rangle$ を求めることができる。本実験で測定した(001)面から(004)面の ω - 2θ 軸の測定結果から、同様のプロットを作成し、Fig. 4 に示す。Fig. 4 より半価幅はクリープ損傷とともに増大すること、またその増大の傾向は高指数面ほど顕著であることがわかる。なお、(002)面と(004)面では γ/γ' 両相からの回折 X 線が同時に測定されるが、本研究で用いた Ni 基超合金では γ 相と γ' 相の格子定数が非常に近い値を有するため、一部のデータでは回折ピークが明瞭に分離しておらず、半価幅の計算の誤差となっている。そのため、 γ' 相からの回折のみ起きる(001)面と(003)面のみから勾配を求め、微視的ひずみを算出した。

求められた微視的ひずみとクリープ損傷の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、微視的ひずみはクリープ損傷初期に急激に増大することがわかる。ガスタービン動翼を含め、高温構造物の信頼性評価の観点からは、構造物中の弾性領域とクリープ変形領域の分布を把握することが重要であるが、本結果に従うと、数百ミクロンサイズに絞った X 線による回折測定を試料座標を変化させながら行い、微視的ひずみの分布を計算することにより、部材中のクリープ損傷領域を評価できると期待される。

謝辞

実験に際して、ご協力いただいた(株)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, Dover Publications, Inc. (1969).
- [2] S. K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K. B. S. Rao and B. Raj, Scripta Materialia, Vol.51, No.1, pp.59-63 (2004).
- [3] 熊谷正芳, 菊地拓哉, 今福宗行, 大谷眞一, 鉄と鋼, Vol. 99, No. 5, pp. 366-372 (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, Vol. 74, No. 12 P 806-810 (2010).

2013A5350, 2013B5350, 2014A5350
2014B5350

BL16XU, BL16B2

XAFS による微量な水銀の化学形態分析法 XAFS Study of Trace Mercury in Combustion By-products

山本 融¹, 野口 真一², 栃原 義久¹, 秋保 広幸¹, 野田 直希¹Tohru Yamamoto¹, Shinichi Noguchi², Yoshihisa Tochihara¹, Hiroyuki Akiho¹, Naoki Noda¹¹一般財団法人電力中央研究所, ²株式会社電力テクノシステムズ¹CRIEPI, ²DENTEC Co. Ltd

石炭燃焼副生成物に含まれる微量金属の化学形態解明に資するために、SPring-8 の BL16B2 を使用して X 線吸収端微細構造 (XAFS) スペクトルの測定を行った。測定は、異なる化学形態を有する水銀化合物ならびに石炭灰標準認証物質について、検出感度の高い多素子半導体検出 (19Ge-SSD) を用いた蛍光法で行った。水銀化合物の吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES) を詳細に解析したところ、水銀は吸収端近傍の特徴的な 2 つの変曲点で段階的に吸光度が増加すると共に、その吸収端エネルギー (高エネルギー側の変曲点) は 12,280~12,295 eV の範囲で直線的に変化することが明らかになった。また、これらの結果を用いることにより、石炭灰などの石炭燃焼副生成物に含まれる微量な水銀の化学形態や混合比率を推定できる見込みを得た。

キーワード : XAFS、XANES、水銀、微量物質、化学形態

背景と研究目的

近年、環境中に排出される化学物質による環境や健康への影響を未然に防止するため、排出規制や管理の強化が図られている。当所は、これまでに石炭燃焼に伴い排出される石炭灰、脱硫石膏や汚泥などに含まれるセレンなどの微量物質の化学形態やプラント内部での挙動を把握するために、ICP-AES やイオンクロマトグラフィ等の従来分析手法に加えて、放射光を利用した X 線吸収端微細構造 (XAFS) 分析の技術開発を進めてきた[1,2]。しかしながら、石炭灰等の副生成物に含まれる水銀については、濃度が極めて低くセレンや砒素などの微量物質や重金属と複雑に化合または混合していることから、水銀の化学形態の把握は極めて困難であり、十分な挙動解明に至っていない。

本研究では、これらの XAFS 分析技術を微量な水銀の検出に適用し、X 線吸収端近傍の僅かなスペクトル情報から化学形態を特定する方法について検討した。

実験

Table I に示すように大気中で比較的安定な水銀化合物に加えて、取り扱いが容易な Hg/Ag アマルガムを調製することで、8 種類の標準試料を準備した。それぞれの標準試料は、適当な濃度になるように窒化硼素粉体 (BN) とよく混合した後に、φ10mm の円盤形状に成型した。さらに比較検討のために、2 種類の水銀化合物を所定の割合 (75/25, 50/50, 25/75mol%) で混合した HgO/HgSO₄、HgO/HgS ならびに HgS/HgSO₄ 系混合物に加えて、検出下限濃度を推定するために、HgCl₂ を BN で希釈し濃度が 1, 10, 100 mg/kg になるように調製した希釈試料をそれぞれ準備した。

XAFS スペクトルの測定は BL16B2 の XAFS 測定装置において行った。測定は水銀の Hg-L_{III} 吸収端 (12,287 eV) について、照射する X 線エネルギーを 11,900~13,500 eV の範囲で掃引しながら、試料を透過した透過 X 線強度をイオンチャンバー、試料表面から発生する水銀固有の蛍光 X 線強度 (Hg-Lα₁ : 9,989 eV) を多素子半導体検出器 (19Ge-SSD) で計測した。

XAFS スペクトルの解析は、解析プログラム IFFEFIT の Athena-Artemis インターフェース [3] を使用して、① Hg-L_{III} 吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES スペクトル) の抽出、② バックグラウンドの除去、ならびに③ 規格化等の一連の処理を実施した。単色器のエネルギー較正は測定に先立ち透過法で測定した銅箔の K 吸収端スペクトルで実施すると共に、水銀の XANES スペクトルの解析では、試験毎に計測した HgO、HgS ならびに HgSO₄ の吸収端エネルギー値を使用し補正した。

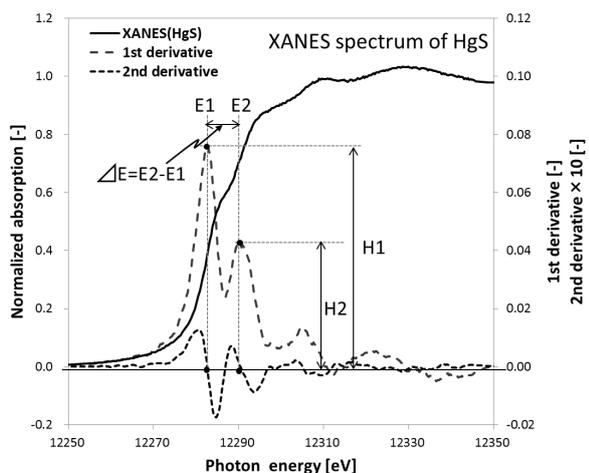


Fig. 1. Normalized Hg-L_{III} XANES spectrum, its first and second derivatives of HgS reference sample.

Fig. 1 に HgS 標準試料の XANES スペクト

ルを示す。図ではスペクトルを詳細に検討するために、XANES スペクトルを微分処理した結果を併せて示した。詳細は後述するが、水銀化合物は吸収端で段階的に吸光度が変化することから、Fig. 1 に示すように 2 次微分の係数が 0 となる照射 X 線エネルギー値をそれぞれ E1 と E2 (吸収端の傾きが最大となるエネルギー) とし、E1 と E2 における 1 次微分係数 (吸収端の最大の傾き) を H1 と H2 とした。また、これらの値をもとに、 $\Delta E = E2 - E1$ と H1/H2 を算出し、水銀化合物間で比較した。

結果および考察

Fig. 2 に 8 種類の水銀化合物について、XANES(a)および 1 次微分スペクトル(b)を示す。図より E1 は殆ど変化が認められないが、E2 は化合物の違により 12,280~12,295 eV の範囲で変化する。また Table I に示すとおり化合物毎の E2 の変化に伴い、 $\Delta E = E2 - E1$ は 0~13.3 eV の範囲で変化することがわかった。 ΔE は Hg(NO₃)₂、HgS、HgCl₂ や HgCl に比べて、HgO や HgSO₄ で大きく、Hg/Ag アマルガムや Hg(SCN)₂ で比較的小さくなる傾向が認められた。これらのことから、 ΔE と E2 は最近の報告 [4,5] と同じように、Hg に隣接する O、Cl、S など配位子の種類や結合距離等の相互作用と密接に関係していることが考えられる。

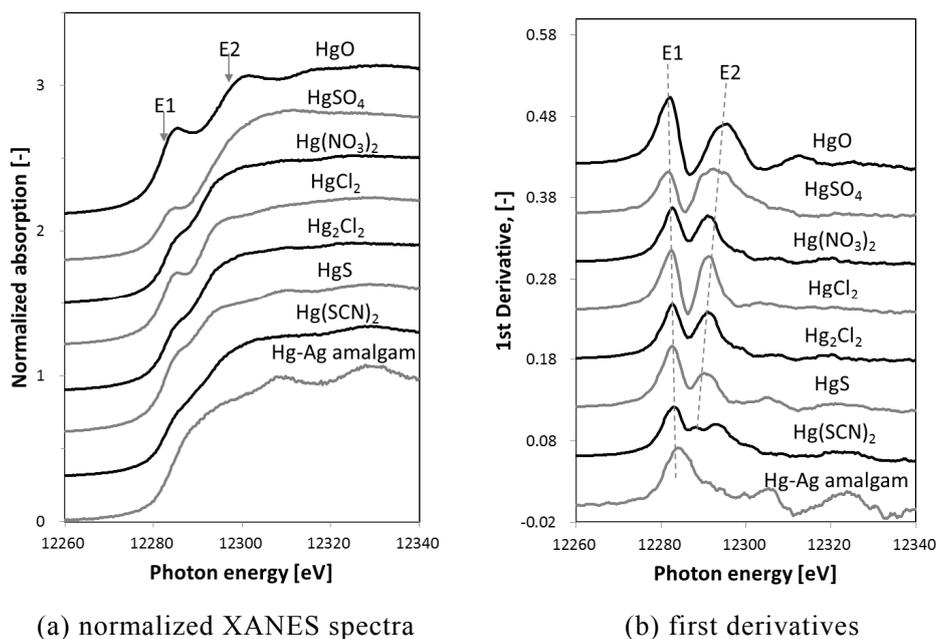


Fig. 2. Normalized Hg-L_{III} XANES spectra and first derivatives of reference Hg compounds.

Table I. Reference mercury compounds.

Hg compounds		X-ray fluorescence XAFS				X-ray transmission XAFS			
formula	valence	E1 [eV]	E2 [eV]	$\Delta E = E2 - E1$ [eV]	H1/H2	E1 [eV]	E2 [eV]	$\Delta E = E2 - E1$ [eV]	H1/H2
HgO	Hg(II)	12282.0	12295.2	13.2	1.68	12282.3	12295.5	13.2	1.23
HgSO ₄	Hg(II)	12281.5	12292.4	10.9	0.94	12281.5	12292.5	11.0	0.79
Hg(NO ₃) ₂	Hg(II)	12282.7	12291.1	8.4	1.18	12283.0	12291.4	8.4	0.90
HgCl ₂	Hg(II)	12282.3	12291.1	8.8	1.11	12282.3	12291.4	9.1	0.87
HgCl	Hg(I)	12282.7	12291.1	8.4	1.18	12283.0	12291.4	8.4	0.90
HgS	Hg(II)	12282.6	12290.4	7.8	1.77	12282.9	12291.0	8.1	1.38
Hg(SCN) ₂	Hg(II)	12283.0	12288.0	5.0	1.70	12283.3	12288.6	5.3	1.56
Hg/Ag	Hg(0)	12284.0	12284.0	0.0	-	-	-	-	-

Fig. 3 に水銀化合物の ΔE と E2 の関係を示す。 ΔE は E2 に対してほぼ直線上に分布していることがわかる。また、2 種類の水銀化合物をそれぞれ 0.75:0.25、0.5:0.5、0.25:0.75 の割合で混合した HgO/HgS、HgO/HgSO₄、HgS/HgSO₄ 系混合物について同様の解析を行ったところ、Fig. 3 に破線で示すように、それぞれの水銀化合物を結ぶ直線上に分布することが確認できた。これらのことから、上述の水銀化合物と混合物について E1 は殆ど変化しないことから、E2 を比較することで、おおよその化学形態や混合状態が判定できることがわかった。しかしながら、一般的に E1

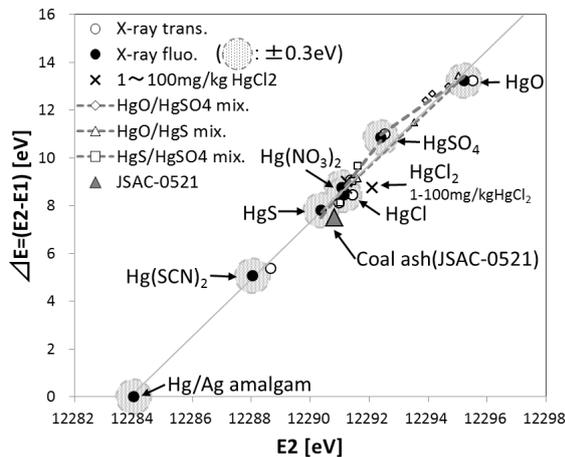
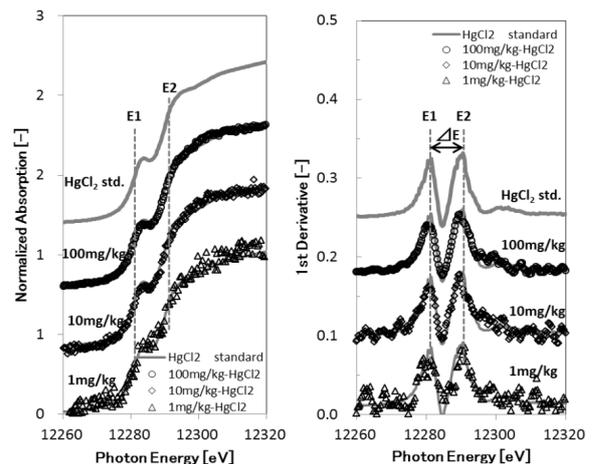


Fig. 3. E2 vs. $\Delta E = E2 - E1$ plots of Hg references and the certified reference material JSAC-0521. Closed and open circles indicate the differences by X-ray fluorescence and transmission XAFS measurement, respectively. $\Delta E = E2 - E1$ vary from 0 to 13.2 eV with the changes of E2 in the range from 12,280 to 12,295 eV. All analytical values are distributed on a straight line within ± 0.3 eV variation. The result of JSAC-0521 also represents in the same figure.

や E2 は測定毎(測定日、場所、計測機器など)の機器調整やエネルギー較正による影響を受け相対的に変化することから、測定毎に E2 を精度良く比較検討することは難しい。そこで E1 と E2 の差分となる ΔE を適用することは、測定毎の影響を殆ど受けることなく、化学形態や混合状態の判定に有効であることが考えられる。

検出下限濃度については、窒化硼素で 1, 10, 100 mg/kg の濃度にそれぞれ希釈した HgCl₂ を調製し同様に XANES スペクトルを解析した。これらの XANES スペクトル(a)および 1 次微分スペクトル(b)を Fig. 4 に示す。希釈による濃度低下に伴い、スペクトルにノイズの



(a) normalized XANES

(b) first derivatives

Fig. 4. Normalized Hg-L_{III} XANES spectra and first derivatives of dilute HgCl₂ samples adjusted at the concentrations of 1, 10, and 100 mg/kg with suitable amount of BN powder. Maximum-minimum ranges of E1, E2 and ΔE were 1.1, 0.9 and 0.3 eV, respectively, in the series of dilute HgCl₂ samples.

増大は認められるが、濃度が 1 mg/kg の試料においても E2 や ΔE の判定が充分可能であることがわかる。また、これらの結果を Fig. 3 に併せて示したところ、E2 には僅かな分布 (0.9 eV) が認められたが、 ΔE は HgCl_2 の近傍にほぼ分布 (0.3 eV) していることが確認できた。これらの結果から、 ΔE を用いることで、1 mg/kg 程度以下の濃度の水銀について、化学形態や混合状態の推定に適用できる見込みを得た。

石炭灰等の石炭燃焼副生成物への本手法の適用を検討するため、石炭灰認証標準物質 (JSAC-0521) 中に 0.14 mg/kg [6] 含まれる微量な水銀について測定を試みた。JSAC-0521 中の水銀の XANES スペクトルを Fig. 5 に示す。図中には実測値 (○) に加えて、上述した水銀化合物標準試料のスペクトルを使用して、Atena で混合割合をフィッティング解析した結果を併せて示した。JSAC-0521 中の水銀の XAFS スペクトルから、 ΔE と E2 はそれぞれ 7.5eV と 12,290.8 eV となり、Fig. 3 に示すように HgS 、 HgCl_2 、 HgCl や $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ の近傍に位置していることがわかる。Atena によるフィッティングでは、上述したすべての水銀化合物標準試料の XAFS スペクトルによる解析を試みた。その解析の結果、Fig. 5 に示すように HgS を主成分に HgCl_2 と HgCl の混合物を仮定した場合において、最も信頼性の高い解析結果が得られた。Fig. 5 をみると、フィッティング結果は実測値を良く再現していることがわかる。

まとめと今後の課題

微量な水銀の化学形態解明に資するため、水銀化合物の吸収端近傍の XANES スペクトルを詳細に解析したところ、水銀は吸収端近傍の特徴的な 2 つの変曲点で段階的に吸光度が増加すると共に、 ΔE は 0~13.2 eV の範囲で変化することが明らかになった。また、これらの結果を用いることにより、石炭灰などの石炭燃焼副生成物に含まれる微量な水銀の化学形態や混合比率を推定できる見込みを得た。

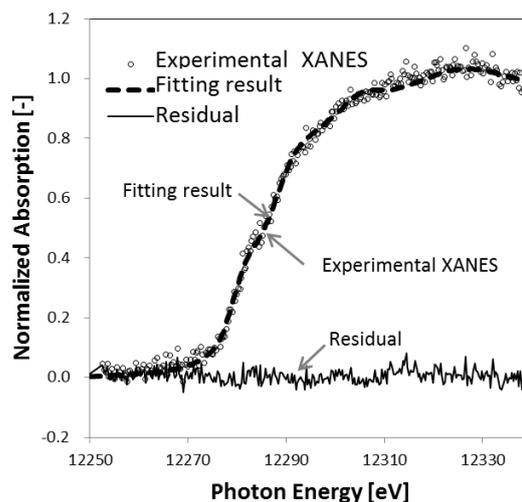


Fig. 5. A linear combination fitting result of Hg-L_{III} XANES spectra in JSAC-0521. The fitting was carried out by using Athena-Artemis interfaces of IFFEFIT. By the fitting results, weight ratios of Hg compounds in the JSAC-0512 were roughly estimated as follows.

HgS : 72wt% of 0.14±0.01 mg/kg
 HgCl_2 : 20 - 28wt% of 0.14±0.01 mg/kg
 HgCl : 0 - 8wt% of 0.14±0.01 mg/kg

謝辞

本研究の放射光実験は、JASRI の課題提案研究として、SPring-8 に設置されたサンビーム BL16B2 において実施した(課題番号: 2014B5350, 2014A5350, 2013B5350, 2013A5350)。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- [1] T. Yamamoto, Y. Tochihara, N. Noda and H. Akiho, Japan J. Soc. Powder Technol. **48**, 403-411(2011).
- [2] H. Akiho, T. Yamamoto, Y. Tochihara, N. Noda, S. Noguchi and S. Ito, Fuel **102**, 156-161(2012).
- [3] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiation **12**, 537-541(2005).
- [4] F. E. Huggins, N. Yap, G. P. Huffman and C. L. Senior, Fuel Processing Technol. **82**, 167-196(2003).
- [5] M. Rajan, J. Darrow, M. Hua, B. Barnett, M. Mendoza, B. K. Greenfield and J. C. Andrews, Environ. Sci. Technol. **42**, 5568-5573(2008).
- [6] T. Tanaka, S. Inoba, S. Kawada, A. Kida, K. Kurusu, M. Furusaki, T. Tanosaki, N. Nishida, T. Maruta, Y. Watanabe, A. Ono and M. Sakata, Japan Bunseki kagaku **59**(2), 137-150(2010).

2012A5340, 2012B5340, 2013A5340

BL16B2

Ru コア/Pt シェル触媒ナノ粒子における粒子サイズ効果 Particle Size Effect in Ru-Core/Pt-Shell Catalyst Nanoparticles

後藤 習志, 細井 慎, 工藤 喜弘

Shuji Goto, Shizuka Hosoi and Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

Ru コアを Pt 単原子層で被覆した Ru コア/Pt シェルナノ粒子の二つの試料を平均粒子サイズがそれぞれ 2.5 nm と 1.9 nm になるように合成し、2.5 nm から 1.9 nm へのサイズ低下に伴う Pt シェルへの CO 分子の吸着エネルギーの増大を電気化学測定により確認した。これらの Ru コア/Pt シェルナノ粒子の構造解析を広域 X 線吸収微細構造測定により行ったところ、粒子サイズの低下に伴い、コア/シェル界面での Pt 原子一つ当たりの Pt-Ru 結合の数が減少することが明らかとなった。このことが Pt 原子の d 軌道エネルギーの上昇を引き起こし、シェルの表面反応性増大に繋がったと考えられる。

キーワード：触媒、ナノ粒子、コア/シェル、燃料電池、白金、ルテニウム

背景と研究目的

燃料電池の電極で用いられる白金系触媒は、通常、数ナノメートルの無数のナノ粒子から構成され、それらが作りだす非常に大きな表面上で各種電極反応が促進されるようになっている[1]。近年では、非白金系コアを白金単原子層シェルで完全被覆したコア/シェルナノ粒子触媒が、従来の白金ナノ粒子触媒や白金合金ナノ粒子触媒よりも著しく高い活性を各種燃料電池反応に対して示すことが報告されている[2]。こうしたコア/シェルナノ粒子高活性化メカニズムの解明は、実験と理論計算の双方で進められているが、コアの元素との間で化学結合することでシェルの白金が本来とは異なる電子状態となること（リガンド効果）と、コアの結晶格子との不整合に起因する歪みによってシェルの白金が本来とは異なる電子状態となること（歪み効果）により白金の化学反応性が変化することが高活性化の原因であるとされている[3]。

しかし、数ナノメートルのコア/シェルナノ粒子では、サイズの低下もシェルの電子状態変化及び触媒活性変化に影響していると考えられる。純白金ナノ粒子では、サイズ低下

に伴い電子状態が変化する「サイズ効果」がよく知られている[4]。

本研究では、サイズの異なる Ru コア/Pt シェルナノ粒子を合成し、電気化学測定による CO 酸化活性評価、広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）測定による構造解析により、コア/シェルナノ粒子触媒におけるサイズ効果を明らかにすることを目的とした。

実験

Pt 単原子層で Ru コアが被覆された Ru コア/Pt シェルナノ粒子の合成は、既報の溶液法で行った[2, 5]。1.9 nm の粒子サイズの Ru コア/Pt シェルナノ粒子は、1.3 nm の粒子サイズの Ru ナノ粒子を Pt 単原子層で被覆することにより作製し、同様に、2.5 nm の粒子サイズの Ru コア/Pt シェルナノ粒子は、1.9 nm の粒子サイズの Ru ナノ粒子を Pt 単原子層で被覆することにより作製した。

合成した Ru コア/Pt シェルナノ粒子の CO 酸化に対する触媒活性は、マイクロ電極法による電気化学測定により室温で行った[5]。Ru コア/Pt シェルナノ粒子のマイクロ電極を作用極、Pt 板を対極、飽和 Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ 電極

を参照極、0.1M HClO₄を電解液とした電気化学セル中において、Ruコア/Ptシェルナノ粒子の表面に0.05 V vs. RHE (Reversible hydrogen electrode) でCOを電解液にバブリングすることで飽和吸着させた。その後、引き続き0.05 Vに保持しながらArを電解液にバブリングすることにより溶存しているCOを除去してから、5 mV/sで1.0 Vまで電位を変化させながら吸着COが酸化脱離することに伴う電流変化を観測した。

EXAFS測定は、大型放射光施設SPring-8のBL16B2においてRuコア/Ptシェルナノ粒子の原子レベル構造を解析する目的で行った。Pt L₃吸収端及びRu K吸収端EXAFSスペクトルを蛍光法により取得し、得られたデータの処理及び解析をソフトウェアAthena及びArtemisを用いて行うことで各種構造パラメータを得た[6]。

結果および考察

Fig. 1には、1.9 nm及び2.5 nm Ruコア/Ptシェルナノ粒子のCO飽和吸着後のアノード分極曲線を示した。いずれの曲線でもPtシェル表面からのCO酸化脱離に伴うブロードなピークが確認できる。粒子サイズ1.9 nm及び2.5 nmいずれの場合も、CO酸化開始電位及びCO酸化電流ピーク時電位は1~5 nmの粒子サイズの純白金ナノ粒子で通常観測される値よりも有意に低下しており[7, 8]、Ruコアの存在により、CO分子の表面Pt原子への化学吸着エネルギーが低下したことが示唆された。その一方で、粒子サイズが2.5 nmから1.9 nmへと低下することに伴い、CO酸化開始電位及びCO酸化電流ピーク時の電位が上昇することも明らかとなった。このことにより、CO分子の表面Pt原子への化学吸着エネルギーが粒子サイズ低下と共に上昇したことが示唆される。

Fig. 2には、1.9 nm及び2.5 nm Ruコア/Ptシェルナノ粒子のPt L₃吸収端及びRu K端EXAFSから求められた動径構造関数を示した。1.7~3.2 Åの範囲に見られるピークは、PtまたはRuの周りの最近接のPt原子及びRu原子に起因するものである。この領域の

ピークに対して、EXAFSの一回散乱理論に基づくフィッティング解析を行い、配位数と結合距離を求めた。

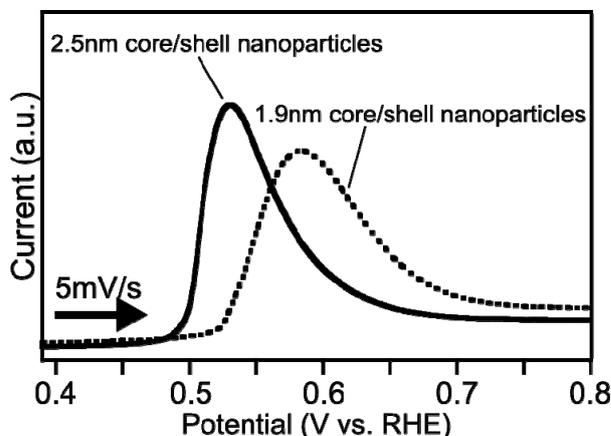


Fig. 1. Positive scan direction polarization curves for the oxidative desorption of a saturated CO monolayer on 1.9 nm Ru-core/Pt-shell nanoparticles and 2.5 nm Ru-core/Pt-shell nanoparticles in Ar-saturated 0.1 M HClO₄.

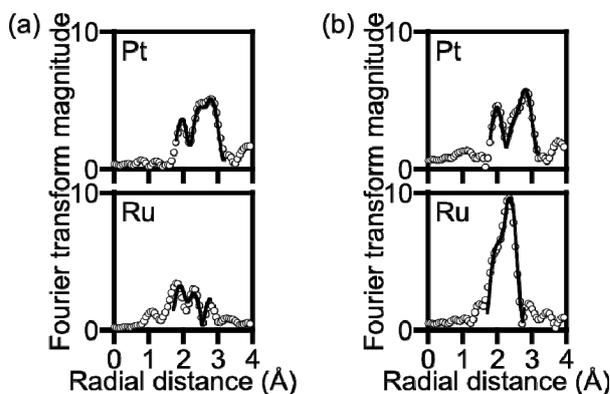


Fig. 2. Fourier transforms of the k^3 -weighted EXAFS spectra at the Pt L₃ and Ru K edges of (a) 1.9 nm Ru-core/Pt-shell nanoparticles (NPs) and (b) 2.5 nm Ru-core/Pt-shell NPs (k : photoelectron wavenumber). The circles are the experimental data, and the lines are the best fits.

Table 1には、EXAFS解析により求めたPt原子周りのPt原子の平均配位数(N_{Pt-Pt})及び平均結合距離(R_{Pt-Pt})、Pt原子周りのRu原子の平均配位数(N_{Pt-Ru})及び平均結合距離(R_{Pt-Ru})、

Ru 原子周りの Pt 原子の平均配位数 ($N_{\text{Ru-Pt}}$) 及び平均結合距離 ($R_{\text{Ru-Pt}}$)、Ru 原子周りの Ru 原子の平均配位数 ($N_{\text{Ru-Ru}}$) 及び平均結合距離 ($R_{\text{Ru-Ru}}$) を示した。この表からは、粒子サイズが 2.5 nm から 1.9 nm へと低下することに伴い、シェル Pt 原子の平均配位数 ($N_{\text{Pt-Pt}} + N_{\text{Pt-Ru}}$) が低下し、平均 Pt-Pt 結合距離 ($R_{\text{Pt-Pt}}$) 及び平均 Pt-Ru 結合距離 ($R_{\text{Pt-Ru}}$) が縮んでいることが明らかとなった。

Table 1. Structural Parameters Determined by Fitting the Nearest-Neighbor Portions of the Pt L₃-and Ru K-Edge EXAFS Data.

	coordination number	bond length(Å)
1.9 nm core/shell nanoparticles	$N_{\text{Pt-Pt}} = 6.9$	$R_{\text{Pt-Pt}} = 2.738$
	$N_{\text{Pt-Ru}} = 1.1$	$R_{\text{Pt-Ru}} = 2.686$
	$N_{\text{Ru-Pt}} = 2.7$	$R_{\text{Ru-Pt}} = 2.686$
	$N_{\text{Ru-Ru}} = 2.2$	$R_{\text{Ru-Ru}} = 2.634$
2.5 nm core/shell nanoparticles	$N_{\text{Pt-Pt}} = 6.7$	$R_{\text{Pt-Pt}} = 2.741$
	$N_{\text{Pt-Ru}} = 1.6$	$R_{\text{Pt-Ru}} = 2.702$
	$N_{\text{Ru-Pt}} = 2.5$	$R_{\text{Ru-Pt}} = 2.702$
	$N_{\text{Ru-Ru}} = 4.6$	$R_{\text{Ru-Ru}} = 2.666$

粒子サイズ低下に伴う $R_{\text{Pt-Pt}}$ 及び $R_{\text{Pt-Ru}}$ の収縮は Pt の d 軌道のエネルギーを低下させ、CO 分子のシェル表面 Pt への化学吸着エネルギーを低下させるとも考えられる[3, 5]。しかし、Fig. 1 の結果は、むしろ粒子サイズ低下に伴う CO 分子の化学吸着エネルギーの上昇を示しており、シェル Pt 原子の平均配位数低下による d 軌道エネルギー上昇がコア/シェルナノ粒子表面の反応性に対して、より大きな影響を与えていると考えられる[5]。Table 1 からは、シェル Pt 原子の平均配位数低下は、 $N_{\text{Pt-Ru}}$ の低下によるものであることが明らかであり、コア/シェルナノ粒子におけるサイズ効果は、リガンド効果を弱めるものであることも示唆された。

以上の結果から、大きな反応表面積を有する点で実用的な数ナノメートルのコア/シェル触媒ナノ粒子の触媒活性を向上させるためには、コアの存在に起因するリガンド効果及び歪み効果だけでなく、サイズ効果も考慮に入れた設計が求められることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Y. Mu, H. Liang, J. Hu, L. Jiang and L. Wan, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22212.
- [2] S. Goto, Y. Li, N. Nagasawa, T. Senoo, K. Noda, Y. Kudo, A. Maesaka and T. Hatazawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1127E (2009) T07-1.
- [3] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau and J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 156801.
- [4] M. Shao, A. Peles and K. Shoemaker, *Nano Lett.* **11** (2011) 3714.
- [5] S. Goto, S. Hosoi, R. Arai, S. Tanaka, M. Umeda, M. Yoshimoto and Y. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 2634.
- [6] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **12** (2005) 537.
- [7] F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17893.
- [8] M. Arenz, K. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross and N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6819.

Sn 系ナノ粒子の電気化学的 in situ XAFS 測定 Electrochemical in situ XAFS measurements of Sn nanoparticles

細井 慎, 後藤 習志, 工藤 喜弘

Shizuka Hosoi, Shuji Goto, and Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社

Sony Corporation

Li イオン二次電池の負極活物質における電気化学反応を、in situ XAFS によって評価する手法を検討した。モデル材料として、カーボンに包埋した Sn 系ナノ粒子を用い、印加電位の変化に対する Sn 周りの局所構造および Sn の化学状態の応答を評価した。その結果、Sn 系ナノ粒子は未充電状態において SnO₂ に近い状態であったが、カーボンに包埋された状態でも、印加電位に対して構造及び電子状態が連続的に変化した。初期の酸化状態が電気化学的に還元されたのちには、一部が金属 Sn と見られる状態になっており、Li-Sn 合金からの Li の脱離を示唆する変化も確認された。

キーワード : XAFS、Li イオン二次電池、in situ、ナノ粒子

背景と研究目的

Li イオン二次電池の電極材料については、スマートフォンなどの小型民生機器の高機能化にとともない、高容量化、高速充電対応など、さらなる高度化が期待されている。材料の開発にあたっては、充放電時の挙動を正確に理解することが望ましい。そのためには、充放電しながら、材料の状態を in situ で測定する技術が今後ますます重要となる。我々は、2011 年度に産業用専用ビームラインにおいて、触媒ナノ粒子を電解液に試料を浸漬した状態で、ボルタンメトリーを実施しながら X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 測定を実施できる環境を立ち上げた [1]。今回はその測定セルを改良し、Li イオン二次電池電極活物質の電気化学反応の in situ XAFS 測定に対応させた。

Li イオン二次電池における負極活物質への応用事例としては、既にカーボン混合 CoSn 系合金が、負極活物質として高容量リチウムイオン二次電池に採用されている。一方、単体の Sn や Si のような高容量負極材料では充放電に伴う体積膨張収縮により、急速な劣化が見られる。ただし、これらの材料も 150 nm

以下のナノ粒子にすると充電膨張時の構造破壊が防止されるという報告がある [2]。しかし、高比表面積であることから、電解液との反応による容量ロスやガス発生が大きな問題となることも予想される。そこで、nm サイズの Sn 系粒子を μm サイズのカーボンの 2 次粒子に包埋させた複合粒子を負極材料として用いることを企図した。しかしながら、カーボンに包埋された状態では Sn ナノ粒子に電解液との直接接触界面がないため、電気化学的に活性かどうかは明らかではない。

そこで、本実験では、新規に合成したカーボン包埋型 Sn 系ナノ粒子に電位印加した場合、包埋状態でも電気的な酸化還元反応を起こしているか、Sn の X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) 形状および動径構造関数の変化から in situ で評価することを目的とした。

実験

測定試料としては、内製のカーボン内包 Sn ナノ粒子を用いた。ナノ粒子の作製方法は以下のとおりである。Sn-フェナントロリン錯体を原料とし、エチレングリコールまたはメタ

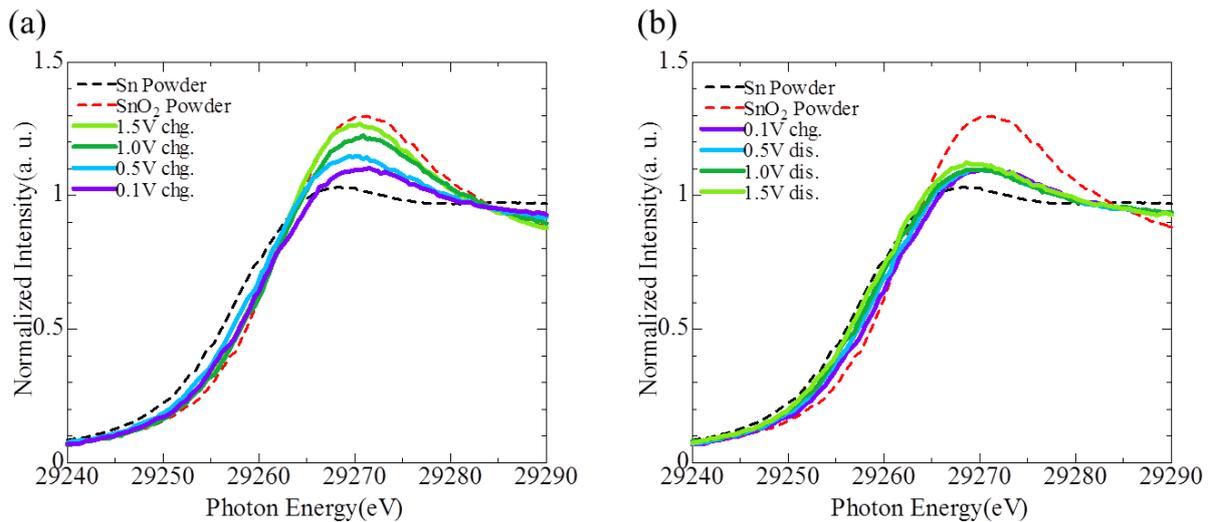


Fig. 1. Voltage dependence of Sn K-edge XANES spectra obtained during charging (a) and discharging (b).

ノールを溶媒にグルコースを添加してマイクロ波で加熱した。この状態を前駆体とし、800°Cで焼成するとSnナノ粒子がカーボン中に包埋された試料が得られた。試料はいずれも黒色の粉末であり、後述の測定セルのリング電極内でペレット状に成形して測定した。参照試料としてSn粉末、およびSnO₂粉末についてもex-situ条件でXAFS測定を実施し、比較した。

XAFS実験は、SPring-8のサンビーム(BL16B2)にて実施した。Si(111)面の二結晶モノクロメータにより放射光X線を単色化して、Rhコートされた全反射ミラーで高次光を除去した。高次光が除去された放射光X線を、スリットで最終的に鉛直×水平=1×3 mm程度のサイズに整形して、入射X線強度測定用のイオンチェンバーに通し、その後ろに設置された非大気密封電圧印加用の試料セルに入射させた。

XAFSの測定法は、複数の手法が知られている。最も基本的な方法である透過法では、入射X線の強度と透過X線の強度を直接測定し、その比から吸収係数を算出するが、今回の実験では試料後方の液体部分が厚いため、試料以外での吸収が大きく、正確な測定は難しい。よって、今回は、希薄系にも適用可能な蛍光法による測定を実施した。試料の設置は以下のように行った。

試料粉末をリング状の金属電極中に充填し、ペレット状になるよう軽く押さえてメッシュ電極とともにセル内のスロット溝部分に固定した。その後、濃度1 Mのethylene carbonate/dimethyl carbonate/LiPF₆電解液を液だめ部分に充填し、1日以上放置して電解液を浸漬させた。上記作業はすべてグローブボックス内で実施し、セルはグローブボックス内で非大気密封してから測定に持ち出した。測定時には、セルの中央に電極を固定し、X線入射方向と検出器の方向、それぞれに対し45°を向くような角度で設置した。対極、参照極を金属Liとして、所定の電位に保持し、電流値が落ち着くまで放置してから測定を実施した。

蛍光X線の検出器としては19素子Ge半導体検出器(SSD: Solid State Detector)を用いた。SSDで検出するエネルギーは、Sn K α 線および弾性散乱を含むように設定して、XAFSスペクトルを測定した。試料への印加電位はLi金属との電位差を1.5 Vより始め、充電(Li挿入)過程として以下1.0 V、0.5 V、0.1 Vまで低下させ、その後再度同じ電位をたどって放電(Li脱離)過程とし、0.5 V、1.0 V、1.5 Vまで上昇させ、計7点でXAFS測定した。

結果および考察

Fig. 1には、充電時、および放電時のSn K

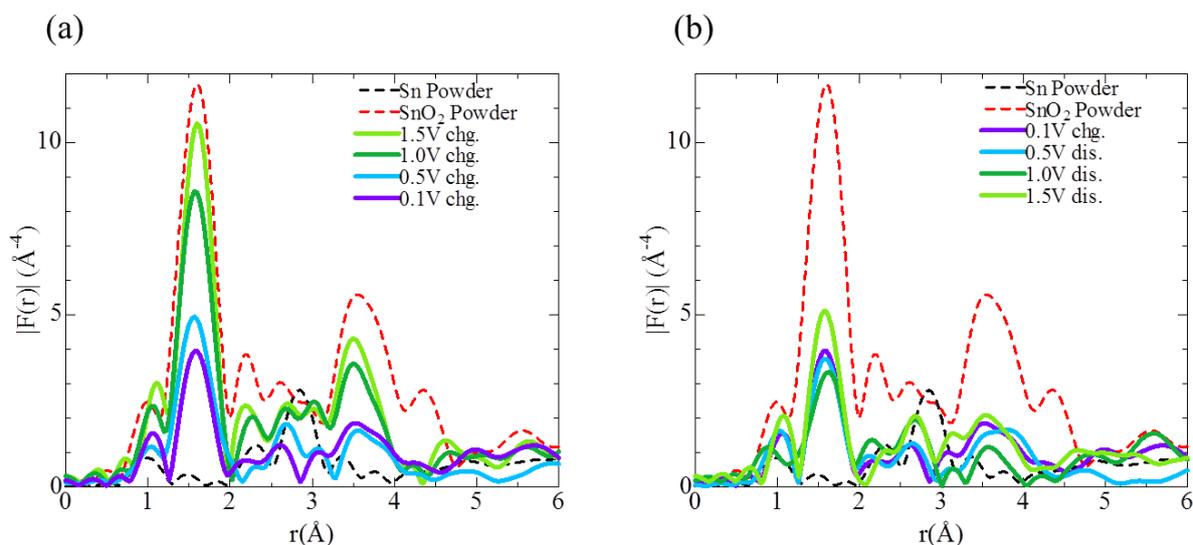


Fig. 2. Voltage dependence of radial structure functions around Sn atoms obtained during charging (a) and discharging (b).

吸収端におけるXANESスペクトルを示した。Fig. 1(a)に示すように、充電初期に相当する1.5 V充電ではXANESのピーク高さが高く、エッジは高エネルギー側に位置していた。このことから、初期状態のSnナノ粒子は赤い点線で示したSnO₂に近い酸化した状態であるものと考えられる。このことから、初期状態のSnナノ粒子は赤い点線で示したSnO₂に近い酸化した状態であるものと考えられる。印加電位を下げても充電していくと、電位の低下に対して、単調にXANESピーク高さが低減し、図中黒い点線で示されたSn金属のXANES形状に近づいていく。1.5 Vに対して0.1 V保持の状態では、ナノ粒子はSn金属状態に近い状態まで電気化学的に還元されていることが示唆される。このことから、カーボンに包埋した状態であっても、Snナノ粒子は電気化学的に還元可能であるものと考えられる。

Fig. 1(b)に示すように、放電して再度印加電位を高くし、1.5 V印加で保持しても、再度SnO₂的な状態に戻ることはなかった。この充放電過程において、Snナノ粒子に対するLiの脱挿入反応が起きているかは、XANESの変化が非常にわずかであるため、判断することは難しい。但し、放電時にはXANESのエッジのエネルギーが系統的に低エネルギー側にシフトしているように見える。

Fig. 2には、EXAFSの振動成分 $k^3\chi(k)$ を光電子波数 k に対して $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ の領域でFourier変換して得たSn周りの動径構造関数を示した。1.6 Å付近のピークはSnO₂の第一近接Sn-Oに対応するピーク、3.5 Å付近のピークは第二近接SnO₂のSn-Snに対応するピーク、2.8 Å付近のピークは金属Sn (β -Sn)のSn-Snに対応するピークである。充電に伴いSn-Oピーク強度が単調に減少していく様子が確認できる。これは初期状態で酸化していたSnナノ粒子の還元に対応しており、XANESの結果ともよく一致する。しかしながら、印加電位が0.1 Vに達してもSn-Oピークおよび3.5 Å付近のSn-Snピークは完全にはなくなっておらず、Sn-Oピークの強度は初期状態の30~40%を保持した。最も還元寄りの状態でも、一部のSnナノ粒子はSnO₂的な酸化した状態のままであることがわかる。放電時に電位を上昇させた場合には、Sn-Oピークはあまり変化せず、2.6 Å付近のピークがやや明瞭になっていく様子が確認された。このピークは β -SnのSn-Snピークよりはやや短距離側にあるが、金属状態のSn-Snピークと考えられる。

この現象は、以下のように説明できると考えられる。還元寄りの0.1 VではSnO₂に近いSn系ナノ粒子の一部にLiが挿入され、Li_xSnとLi_xOがナノメートルサイズで形成される[3]。

放電時の電位上昇に伴い Li_xSn からLiが脱離すると、金属的なSn-Snのパスが現れてくる。これに伴い、Sn-Snピークはわずかに増大するものと考えられる。XANESの結果と合わせて考えると、本実験において用いたSn系ナノ粒子では、カーボン包埋状態でもLiの脱挿入反応がわずかながら起きたことが示唆される。

今後の課題

カーボン包埋状態でも Sn ナノ粒子を電気化学的に酸化還元できることがわかった。しかし、ナノ粒子は未充電状態でも酸化成分が支配的であり、満充電でも初期状態の 30～40%は酸化されたままだった。ただし、還元されて金属的になった一部の Sn ナノ粒子は、放電時に金属 Sn-Sn 結合を生じるように状態の変化が認められ、Sn ナノ粒子における Li の脱挿入反応の可能性も示唆された。

これに関しては、再度印加電位を低下させて第 2 サイクルの充電を進めた場合に、XANES のエッジ位置が再び高エネルギー側へシフトしていくかどうかで、Li 挿入反応の有無を見極めることができると考えられる。

参考文献

- [1] 細井慎、サンビーム年報・成果集 **3**, 77-79 (2013).
- [2] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang, ACS Nano, **6**, 1522 (2012).
- [3] Y. Wang, J. Sakamoto, S. Kostov, A. N. Mansour, M. L. den Boer, S. G. Greenbaum, C.-K. Huang and S. Surampudi, J. Pow. Sour. **89**, 232 (2000).

X線散乱による非晶質炭素材料の構造解析 Structure Analysis of Amorphous Carbon Materials by X-ray Scattering

斎藤 吉広, 飯原 順次, 上村 重明, 山口 浩司
Yoshihiro Saito, Junji Iihara, Shigeaki Uemura, Koji Yamaguchi

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

蓄電デバイス電極材として開発中の炭化物由来炭素 (CDC) に対し、X線散乱による構造解析を行った。測定では、CDC 細孔内の吸着水分を除去することで、正しい散乱スペクトルを得ることができた。算出した動径分布関数のピーク位置と面積から、CDC はグラファイトと類似の構造を有するが、ハードカーボンのような C=C 二重結合だけでなく、C-C 単結合も混在するという特徴を持つことが分かった。また、CDC の非晶質ネットワーク構造はハードカーボンほどには発達していないと考えられる。

キーワード：炭化物由来炭素、非晶質、X線散乱、動径分布関数

背景と研究目的

各種蓄電デバイスの炭素電極は、Li や Na などのアルカリイオンを格納するために適切な空隙構造を有しており、蓄電容量を支配する重要な構成要素である。当社では電極用炭素材料として、新たに炭化物由来炭素 (Carbide Derived Carbon, CDC) を開発している [1]。製法としては、原料にシリコンカーバイド (SiC) 結晶を用い、Cl₂ 処理により脱シリコンを行うというものである (Fig. 1 参照)。これにより極めて比表面積が大きく、かつ、純度が高い多孔質炭素が実現できる。

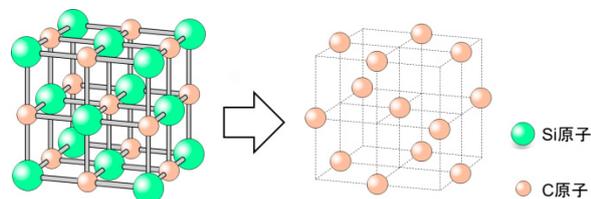


Fig. 1. Si removal from SiC by Cl₂ processing.

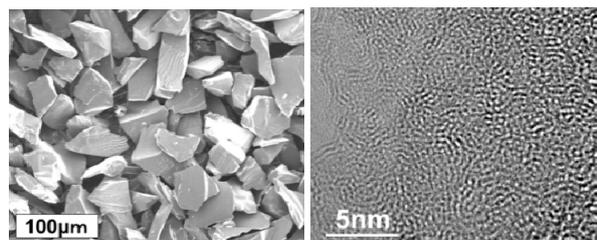


Fig. 2. SEM and TEM images of CDC.

Fig. 2 は、過去に実施した CDC の SEM 及び TEM 観察の結果である。SEM 像では 100 μm 程度の粒子の集合体となっており、CDC 粒子は原料の SiC 粒子構造を保持している。また、TEM 像からはスリット状の構造を持つ非晶質になっていると考えられる。

CDC は非晶質炭素の一種であり、その構造解析には X線散乱法が有用と考えられる [2]。本研究では、X線散乱スペクトルを測定し、算出した動径分布関数 (RDF) から CDC の構造的な特徴を調べた。特に、ハードカーボンなど従来の炭素材料と比べた場合の化学結合やネットワーク構造の違いについて考察した。

実験内容

CDC 及び市販のハードカーボンの各試料を乳鉢で粉砕し、大気中で 0.7 mm 径のキャピラリーに封入した。ただし、CDC の場合、内部の細孔に吸着した水分による寄生的な散乱のため、正しい分析ができないという問題があった。この点については、後述のように乾燥雰囲気下での試料密封も試みた。

X線散乱測定は、BL16XU 及び BL19B2 で実施した。X線エネルギーは 25~30 keV、検出器には YAP またはイメージングプレート

(IP)を用いた。非晶質のため CeO_2 などの結晶に比べれば散乱強度は弱いものの、IPなら1試料当たり15分の測定時間で十分な強度が得られることを確認した。

得られた散乱スペクトルに対し、スムージング、バックグランド補正、規格化、及び、フーリエ変換を行い、RDFを算出した。なお、ここではCDCとハードカーボンはいずれも密度 1.5 g/cm^3 と仮定してRDFを計算している。

測定結果-1

Fig. 3にCDCとハードカーボンのX線散乱スペクトルを示す。比較のため、過去に測定したドデカン ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 、直鎖飽和炭化水素の液体、沸点 215°C) のものも併記してある[3]。特にハードカーボンでは、他に比べて 3° 以下の小角領域の散乱強度増大が顕著であることが分かる。これは内部の空隙に起因すると考えられるが、類似の空隙(細孔)を有するはずのCDCでは、このような小角散乱は見られなかった。

Fig. 4に各試料の 0.35 nm までのRDFを示す。まずハードカーボンについて、一般には層状グラファイトのクラスタ構造をとっていると考えられている。今回得られたRDFでも第一ピーク(最近接C-C)の位置は約 0.142 nm となっており、グラファイトの二重結合の距離に対応していることが確認された。

次にドデカンに関し、元々分子内にはC-Cの単結合しか存在しない。RDFの第一ピークはハードカーボンより長距離の 0.155 nm に位置しており、これがC-C単結合の距離に相当すると考えられる。また、第一ピークに対する第二ピークの面積に関して、ハードカーボンの方がドデカンより明らかに大きい。第二ピークは第二近接のC-Cペアに対応しており、二次元または三次元のネットワーク構造が発達しているほど、第二ピークの面積は大きくなる。今回、グラファイトのクラスタであるハードカーボンの方が鎖状分子のドデカンよりも第二ピーク面積が大きくなったのは、極めて妥当な結果と言える。

最後にCDCでは、第一ピーク位置がドデカンの 0.155 nm よりも僅かに長めとなった。また、第二ピークの面積も、ハードカーボンよりはドデカンに近い。これらは、CDCがドデカンのようなC-C単結合からなる鎖状構造であることを示唆するようにも見える。

しかし、別途実施した分析から、CDCは(ドデカンのような)水素は全く含んでいないことが確認された。仮に「水素を含まないC-C単結合だけの鎖状構造」とするとすれば、不安定なダングリングボンドが大量に存在することになり、不合理である。よって、今回の結果はCDCの正しい構造を反映していないと考えられる。

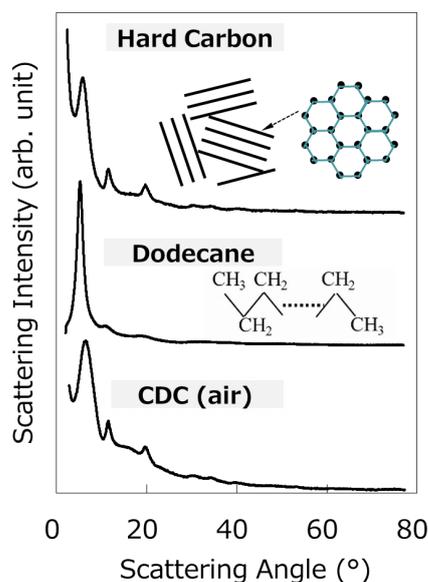


Fig. 3. X-ray scattering spectra.

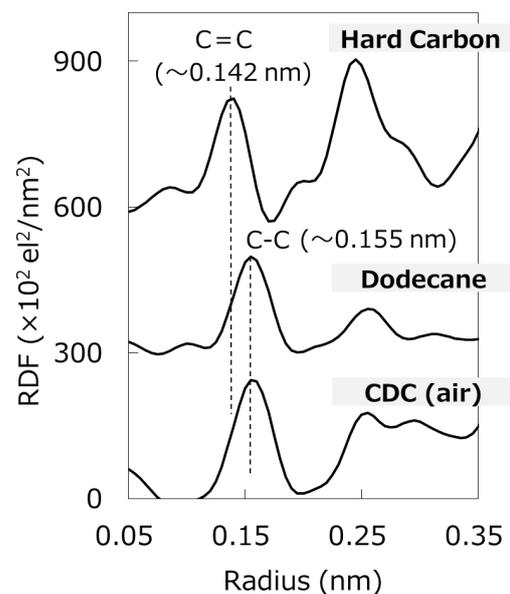


Fig. 4. Radial distribution functions (RDFs).

測定結果-2

Fig. 3でCDCに小角散乱が見られなかったことを考慮すると、内部に存在する細孔は吸着した水分で塞がれている可能性が高い(Fig. 5)。この吸着水分による寄生的な散乱がCDCによる散乱に比べて無視できないほど大きいため、Fig. 4のような結果になったと考えられる。なお、ハードカーボンにも空隙は存在するはずだが、そのサイズがCDCの細孔に比べて大きい、もしくは、グラファイトクラスタによる散乱が十分に強いため、水分が吸着しても測定の障害にはならなかったと考えられる。

そこで、CDC試料を乾燥雰囲気中で密封することを試みた(Fig. 5, 6)。まずCDCを充填したキャピラリーに対し、ドライボックス内でホットプレートを用いて加熱を行った。加熱条件は、別途実施した重量変化測定を基に、水分を完全除去できる200°C-2時間とした。次に、キャピラリー入口をワックスで封止した後に大気中へ取出し、最後にキャピラリーをライターで加熱溶解し、長さ20~35mm以下の封入管にした(cf. BL19B2の試料ホルダーにセットするには、この程度の長さのカットが必要がある)。

Fig. 7に乾燥雰囲気中で密封したCDCの散乱スペクトルを示す。大気封入試料と比べて小角散乱強度が大幅に増加しており、細孔を塞いでいた水分が除去されたことを示している。また、6°付近のピーク位置のシフト、及び、15°付近のバックグラウンド低減は、水分除去による寄生的な散乱の低減によるものと考えられる。

Fig. 8に乾燥CDCのRDFを示す。まず大気封入と比べて、第一ピークは0.150nm付近の短距離側にシフトしている。これはCDCには単結合だけでなく二重結合も存在していることを示している。また、第二ピークの面積も増加しており、ドデカンのような鎖状ではなく、二次元または三次元のネットワーク構造が存在することを示すものと考えられる。ただし、ハードカーボンに比べると第二ピークの面積は小さく、ネットワークの規模も小さいと推定される。

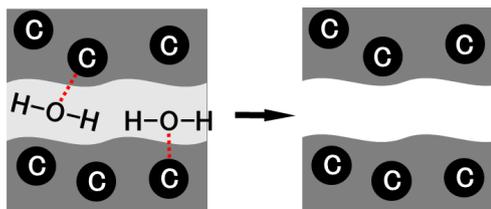


Fig. 5. Water removal from pore in CDC.

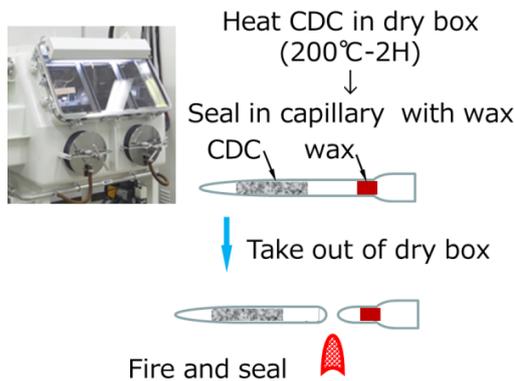


Fig. 6. Sealing of CDC in dry atmosphere.

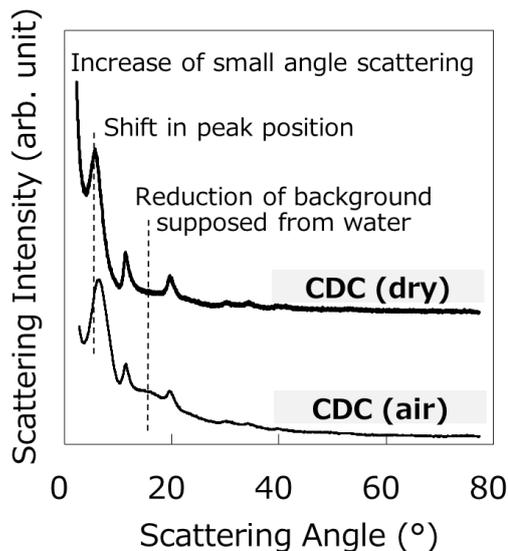


Fig. 7. X-ray scattering spectra of CDCs.

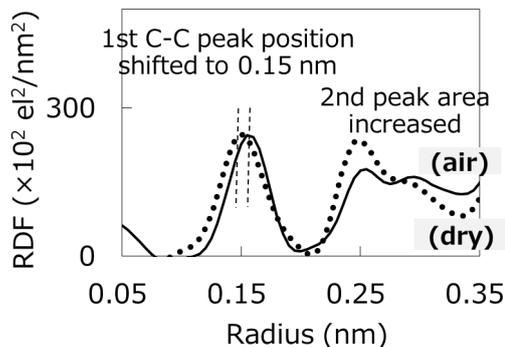


Fig.8. RDF changes by water removal from CDC

考察

改めて Fig. 9 に、今回の測定で得られた RDF を 1.0 nm の距離まで示す。CDC の 0.2 nm 以遠のピーク位置は、ハードカーボンと一致していることが分かる (図中①~⑩)。ハードカーボンはグラファイト構造を基本にしていると言われていることから、各ピーク位置とグラファイト層内の原子対の距離の対応を調べた。結果は Table 1 に示すように、いずれのピークにも対応する原子対が存在することが確認できた。

以上より、CDC はハードカーボンと同様にグラファイトに似た構造を持っていると考えられる。違いは、前節で述べた RDF の第一ピーク位置から、ハードカーボンが C=C の二重結合がメインであるのに対し、CDC では単結合と二重結合が混在している点である。また、RDF の第二ピーク面積の比較から、CDC の非晶質ネットワーク構造はハードカーボンほどには発達していないと考えられる。

まとめ

蓄電デバイス電極材として開発中の CDC に対し、X 線散乱による構造解析を行った。測定では、CDC に内在する細孔に吸着した水分を除去することにより、正しい散乱スペクトルを得ることができた。

結果として、CDC はグラファイトと類似の構造になっているものの、ハードカーボンのような C=C 二重結合だけでなく、C-C 単結合も混在するという特徴を持つことが分かった。また、CDC の非晶質ネットワークはハードカーボンほどには発達していないと考えられる。

今後、逆モンテカルロシミュレーションなども活用し、CDC の構造を原子レベルで明らかにしていく予定である。

謝辞

SPring-8 (BL19B2) の X 線散乱測定でお世話になった JASRI の大坂恵一様に深謝します。また、CDC 試料封入において多大なご協力を頂いた住友理工株式会社の矢島高志様、及び、住友電気工業 (株) の梅本登紀子氏、石倉隆夫氏にお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 石川、斎藤、桑原：電気化学秋季大会 (2015) 1107.
- [2] S. Kodera, N. Minami and T. Ino: JJAP. **25** (1986) 328.
- [3] 斎藤、飯原、山口：第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008).

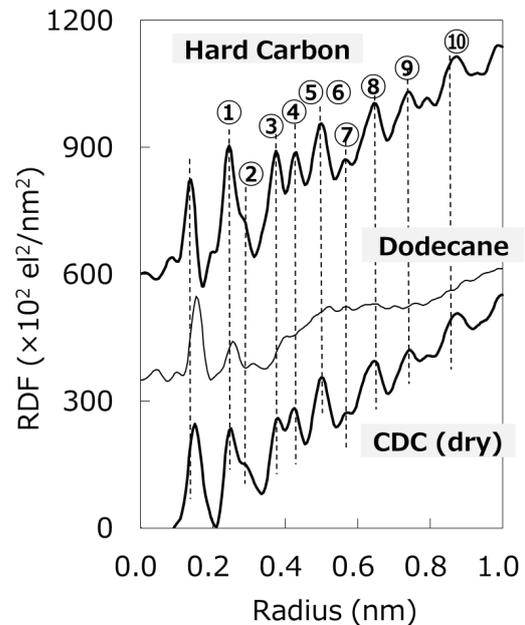
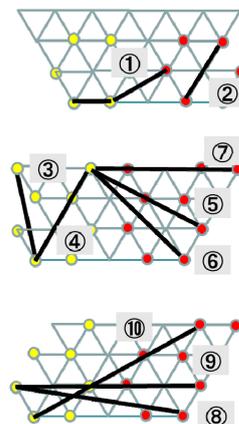


Fig. 9. RDFs of hard carbon, dodecane, and CDC.

Table 1 RDF peaks of hard carbon.

No	Radius (nm)	No	Radius (nm)
①	0.246	⑥	0.512
②	0.284	⑦	0.568
③	0.376	⑧	0.651
④	0.426	⑨	0.710
⑤	0.492	⑩	0.852



2013B5330, 2014A5330, 2014B5030

BL16XU, BL16B2

非晶質 IGZO 膜の構造解析 Structural Analysis of a-IGZO film

飯原 順次, 米村 卓巳, 久保 優吾, 宮永 美紀, 上村 重明, 山口 浩司, 斎藤 吉広
Junji Iihara, Takumi Yonemura, Yugo Kubo, Miki Miyanaga, Shigeaki Uemura, Koji Yamaguchi,
Yoshihiro Saito

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

非晶質の IGZO 膜は透明トランジスタとして、実用化されている。膜の製造方法は固体ターゲットを用いたスパッタ法が主流であるが、製膜時の酸素濃度により、トランジスタ特性が異なることが知られている。今回、製膜時の酸素濃度に対して、トランジスタ特性が敏感な試料と鈍感な試料に着目し、膜質の違いを解析した。その結果、In-O 結合距離、酸素欠陥濃度に違いが有ることが明らかとなった。

キーワード： a-IGZO、XAFS、HAXPES

背景と研究目的

非晶質の In-Ga-Zn-O (a-IGZO) 膜は、その透明性と高移動度という特性を活かして、液晶パネル等に活用されている。a-IGZO 膜の移動度は a-Si 膜に比べて 20 倍以上であり、液晶パネルの高解像度化、低消費電力化に寄与している。しかしながら、さらなる高移動度化のニーズは高く、製膜方法、組成等において様々な検討が続けられている。本研究では、成膜条件によるトランジスタ特性の違いと膜質の関係を調査した。

a-IGZO 膜は、固体の多結晶試料を原料としてスパッタ法、レーザーデポジション法などで成膜される。スパッタ法による a-IGZO 成膜の際の酸素濃度を 0% から 12% の範囲で変化させ、トランジスタ特性を測定した結果、使用するターゲットによって、閾値電圧（以下、 V_{th} ）の酸素濃度依存性が異なることが明らかとなった。詳細は後述するが、 V_{th} の酸素濃度依存性が小さいということは、プロセス条件に鈍感であり、生産性にまさっていることを示している。この要因を探るため、a-IGZO 膜の評価で広く実施されている[1,2] XAFS および HAXPES を用いて膜質の評価を実施した。

実験内容

a-IGZO 膜は、室温下で Si 基板上にスパッタ法で成膜した。スパッタ用のターゲット材の組成は、In:Ga:Zn:O = 2:2:1:7（原子比）とし、(a) 単相 (b) 複合結晶相の二種類を用意した。製膜時の酸素分圧は 0% から 12% の間で変化させた。a-IGZO 膜厚は 50 nm とした。熱処理は成膜した試料を分割して 350°C にて実施した。この膜を用いて、トランジスタを作成し、 V_{th} を測定した。ターゲット (a) を用いた場合には閾値電圧（以下、 V_{th} ）の変動幅が 3.0 V であったのに対し、ターゲット (b) を用いて作製したトランジスタでは 1.6 V と小さく、ターゲット (b) のほうが製膜時の酸素濃度による V_{th} の変動が小さいことが明らかとなった。これらの試料の中から、ターゲットにかかわらず、同じ酸素濃度 1.3% で、 V_{th} がほぼ 0 V となる条件で製膜した試料を選択し、それぞれの熱処理前後の試料に対して、XAFS および HAXPES を用いて膜質の評価を実施した。以下では、各試料を①ターゲット (a) 熱処理あり、②ターゲット (b) 熱処理あり、③ターゲット (a) 熱処理無し、④ターゲット (b) 熱処理なしと記載する。

XAFS 測定はサンビーム BM (BL16B2) にて蛍光法で実施した。検出器にはキャンベラ製の 19 素子 SSD 検出器を使用した。解析には ifeffit 1.2.11c を使用した[3]。HAXPES 測定はサンビーム ID (BL16XU) および BL46XU にて実施した。測定には 8 keV の X 線を使用した。

XAFS 測定結果

Fig. 1-3 に Zn、Ga、In の XANES 測定結果を示す。Fig. 1 および Fig. 2 に示す Zn、Ga の XANES は試料間での違いは認められなかった。それに対し、Fig. 3 に示す In の *K*-XANES 測定結果では、ホワイトライン強度及び吸収端のシフトが認められた。具体的には、熱処理前の試料ではターゲット間の違いは認められていないが、熱処理によっていずれの膜も高エネルギー側にシフトし、高酸化数に変化していることを示している。特に、 V_{th} 変動が少ない膜のほうが吸収端のシフトが大きく、より高酸化数に変化していることがわかる。

Fig. 4 に Ga および Zn の EXAFS 振動を示す。これらに関しては、XANES 同様に試料間での違いは認められなかった。Fig. 5 に In の EXAFS 振動を示す。In の EXAFS 振動においては、 $k = 4, 6, 8$ 近辺の山の幅などに若干の違いが認められ、熱処理後の試料においては、これらの領域のピーク幅が熱処理前の試料に

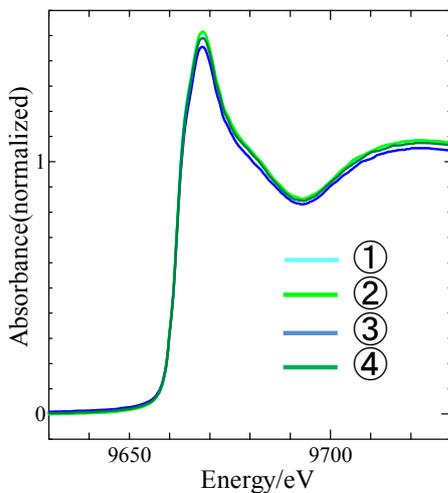


Fig. 1. Zn *K*-XANES spectrum of a-IGZO films.

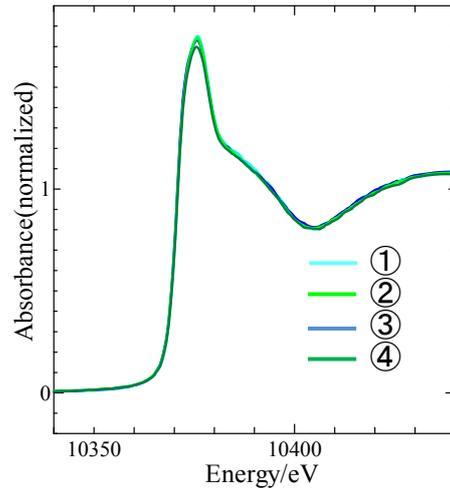


Fig. 2. Ga *K*-XANES spectrum of a-IGZO films.

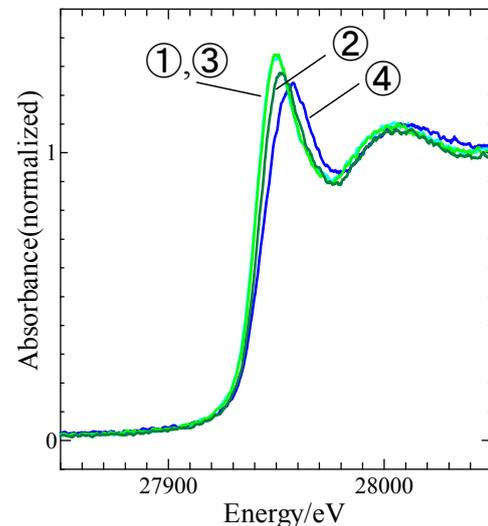


Fig. 3. In *K*-XANES spectrum of a-IGZO films.

比べて、大きくなっている。また、XANES で違いが認められた熱処理後の試料同士で比較すると、上記の領域の幅が V_{th} 変化が大きい試料のほうが、若干広がっていると思われる。

Fig. 6 に Fig. 5 の EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた In の動径構造関数を示す。0.15 nm 近辺のピークの強度に若干の違いが認められ、 V_{th} 変化が小さい試料のほうがピーク強度が低い傾向が認められるが、ピーク位置はほとんど違いが認められない。

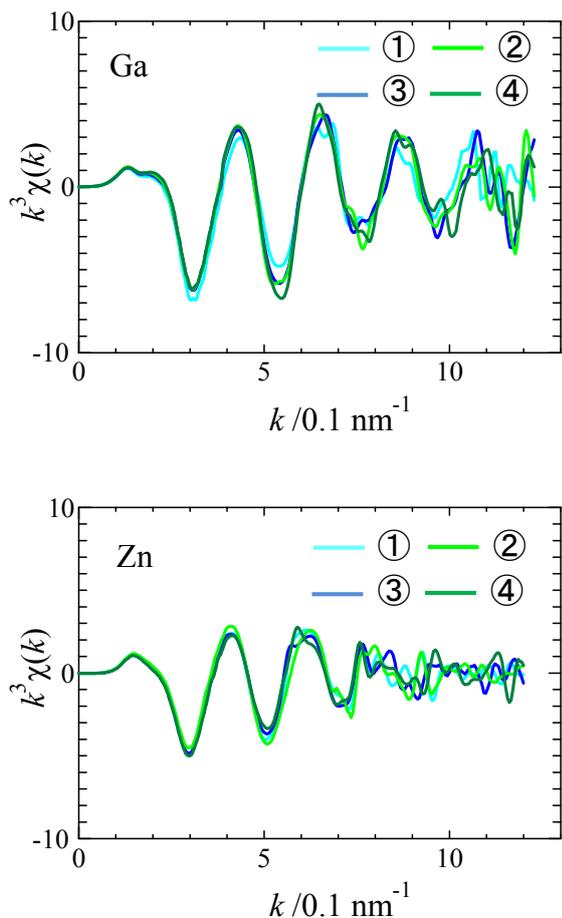


Fig. 4. Ga and Zn K-EXAFS oscillation spectrum of a-IGZO films.

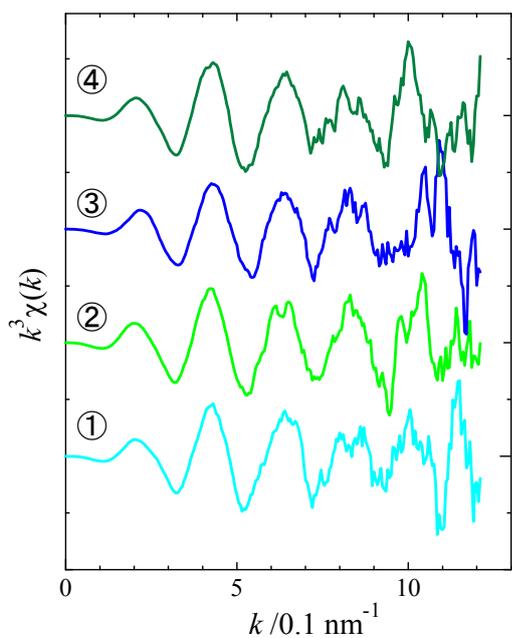


Fig. 5. In K-EXAFS oscillation spectrum of a-IGZO films.

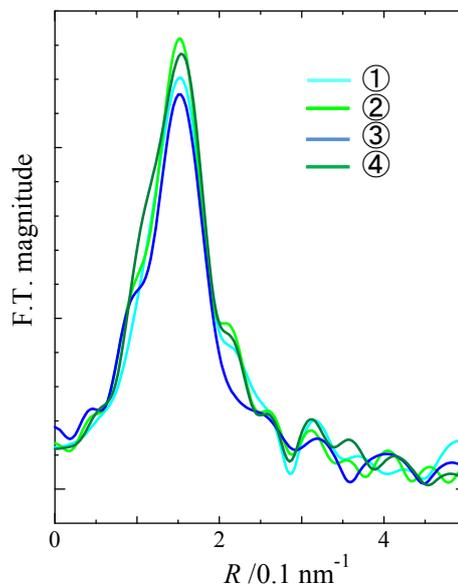


Fig. 6. In radial structure function of a-IGZO films.

HAXPES の結果

Fig. 7 に価電子帯の光電子スペクトルを示す。測定結果は、Ga 2p にてエネルギー校正を実施し、In 4d にて強度の規格化を実施した。O 2s、Ga 3d、In 4d、Zn 3d および s-p band が観測されている。この領域においては、試料間の違いは認められていない。また、文献値 [1] p.34 と比較しても、各ピークの位置、強度において同等の形状を示している。

Fig. 8 にバンドギャップ領域の光電子スペクトルを示す。文献[1,2]によると試料品質によって 3.0 eV から 1.0 eV の状態密度が異なっており、高品質膜ほど状態密度が小さいことが示されている。これと比較すると、ここに示す 4 試料はいずれも高品質膜に相当している。試料間の比較を行うと、熱処理前の試料間では状態密度の差はほとんど認められないのに対し、熱処理後の試料では、 V_{th} 変動が小さい試料の方が V_{th} 変動が大きい試料に比べて、状態密度がより小さくなっている。

考察

XAFS および HAXPES より、 V_{th} 変動が大きい試料と V_{th} 変動が小さい試料では、Ga、Zn の XAFS では違いは認められず、1. 熱処理後の In XAFS、2. バンドギャップ内の状態密度が異なることが明らかとなった。

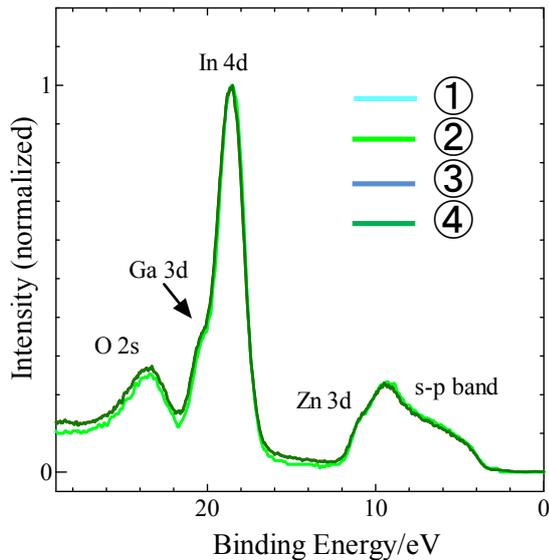


Fig. 7. Valence band structures of a-IGZO films.

そこで、In の局所構造の違いをより詳しく解析するため、熱処理後の試料の EXAFS 測定結果に対しフィッティング解析を実施した。解析は、再近接の In-O 結合距離に着目し、In に対し酸素 6 配位の八面体モデルとして解析を実施した。その結果、4 配位の In-O 結合と 2 配位の In-O 結合の 2 shell モデルでフィッティングを行うことが出来、得られた結合距離を表 1 に示す。いずれの試料においても 4 配位と 2 配位の In-O 結合距離が 0.02 nm 程度異なっており、歪んだ八面体構造であることが示唆される。参考のために、InGaZnO₄ 結晶の場合の In-O 結合距離は、0.218 nm である。結晶と比較すると、a-IGZO 膜の In-O 結合距離は同等もしくは長くなっているが、 V_{th} 変動が小さい試料では 2 配位の In-O 結合距離は結晶より少し短く、4 配位の In-O 結合距離が 0.02 nm 程度長くなっている。これに対し、 V_{th} 変動が大きい試料では 2 配位、4 配位ともに In-O 結合距離が結晶より長くなっている。したが

Table 1. Analysis result of In-O bonding length.

	CN	In-O length/nm	CN	In-O length/nm
V_{th} 変動小	4	0.231±0.007	2	0.212±0.003
V_{th} 変動大	4	0.220±0.001	2	0.246±0.002

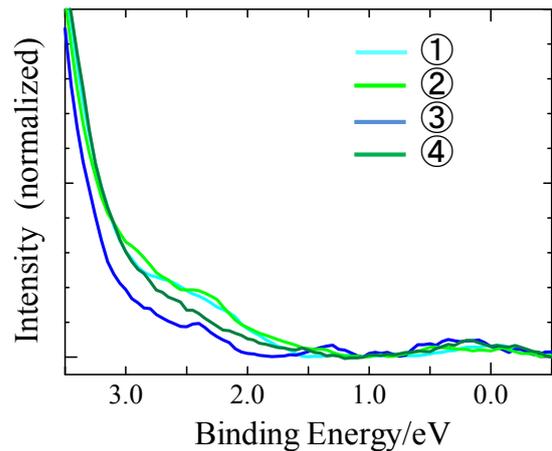


Fig. 8. Band gap structures of a-IGZO films.

って、 V_{th} 変動が大きい試料のほうが、In-O の相互作用が少し弱く、XANES でのエネルギーシフトの差もこれを反映しているものと考えられる。つまり、 V_{th} 変動が大きい試料のほうが In-O 八面体の歪が大きく、これが欠陥準位がより大きいことと相関しているものと考えられる。

まとめ

製膜時の酸素濃度による V_{th} 変動が異なる a-IGZO 膜の膜質評価を XAFS および HAXPES を用いて実施した。その結果、 V_{th} 変動が小さい膜の方が、In-O 八面体の構造歪が少なく、欠陥準位が小さいことが明らかとなった。

参考文献

- [1] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. **12** (2005) 537.
- [2] H. Hosono, ERATO/SORST 「透明酸化物のナノ構造を活用した機能開拓と応用展開」
- [3] K. Nomura et al., APL **92** (2008) 202117.

Si 添加鋼の加熱中のスケール生成挙動の観察 Oxidation behavior of silicon containing steel in heating process

中久保 昌平¹, 北原 周², 鎌田 麗香², 武田 実佳子¹
Shohei Nakakubo¹, Amane Kitahara², Reika Kamata², Mikako Takeda¹

¹株式会社神戸製鋼所 材料研究所, ²株式会社コベルコ科研
¹ Material Research Lab., Kobe Steel Ltd., ² Kobelco Research Institute, inc.

自動車の軽量化ニーズを背景に、強度と加工性を兼備する Si 添加鋼の使用が広がっている。Si 添加鋼の製造プロセスでは、鋼とスケールの界面に Si 酸化層が生成し、スケール全体の成長挙動に影響することが知られている。Si 添加鋼のスケール成長挙動についてはこれまでにいくつかの報告があるが、数 μm 未満の初期のスケール成長挙動については不明な点が多い。本研究では、加熱中の Si 添加鋼の酸化挙動に着目し、表面感度が高く、短時間ステップで測定可能な放射光を用いた反射型 XRD を活用して、スケール成長のその場観察を行った。

キーワード：高温酸化、スケール、Si 添加鋼、XRD

背景と研究目的

自動車燃費規制強化に伴う自動車の軽量化を背景に、高強度鋼板の使用が広まっている。近年、強度だけでなく加工性も兼備する Si 添加鋼のニーズが高まりつつある。

鋼は溶解鑄造、熱間圧延、冷間圧延を経て板状または線状に加工され、必要に応じて焼鈍やめっき等が施される。鋼の高温プロセスにおいて、スケールと呼ばれる酸化鉄皮膜が鋼表面に生成する。スケールは鋼側からウスタイト (FeO)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ヘマタイト (Fe_2O_3) の 3 層構造となる[1]。Si 添加鋼では、スケールと鋼の界面に Si 酸化層が生成し、スケール全体の成長を抑制し、スケールの密着性を高めることが知られている[2-4]。そのため Si 添加鋼では熱間圧延中のスケール疵、めっき品質不良など様々な表面品質不良が問題となっており、Si 酸化層の制御は品質上極めて重要な課題である。

熱間圧延における Si 添加鋼のスケール成長挙動については、これまでにいくつかの報告があるが、焼鈍ラインやめっきラインで生成する数 μm 未満の酸化初期のスケール成長挙動については不明な点が多い。

本研究では焼鈍/めっきラインでの加熱プロセスを想定した Si 添加鋼の加熱中の初期酸化挙動の解明を目的に、表面感度が高く、短時間ステップで測定可能な放射光を用いた反射型 XRD を活用して、スケール成長のその場観察を行った。

実験

Fe-0.1C-1.0Siの組成の合金を真空誘導溶解炉にて溶解・鑄造して鑄塊を作製した。この鑄塊に対して、1100°C×10 hの均熱処理を施した後、鍛造（1100°C×2 h : 30 t）、熱間圧延（1100°C×1.5 h : 30 t⇒10 t）、脱スケール（ショットブラスト+両面ペーパー研磨）、冷間圧延（圧下率：50%、10 t⇒5 t）を施し、冷延鋼板を作製した。冷延鋼板から15×15×0.5 mmの板を切り出し、鏡面研磨したものを供試材とした。

Fig. 1に示す雰囲気制御可能なX線回折用高温装置（Anton Paar製 DHS1100）内に供試材を設置し、雰囲気制御ができるようにカーボン製の蓋で密閉した。炉内に1 L/min.の流量で乾燥 Air (N_2 -20% O_2) を導入しながら、5°C/sec.の昇温速度で室温から500~900°Cま

で加熱し、その後速やかにArガスに切り替えて冷却した。

加熱中に鋼表面に生成するスケールについて、in-situ XRD分析を行った。X線エネルギーはSi 111の2結晶で分光した20 keVとし、Huber 8軸X線回折装置と、X線検出器としてDectris製 PILATUS 100Kを用いた。測定間隔は10秒、露光は1秒とし、試料表面に対して5度で入射することでスケール層の感度を上げた。冷却後の試料についてCP加工（Cross Section Polisher）を施し、スケール断面のSEM観察を行った。またスケールと鋼界面に生成したSi酸化物について、TEMを用いて構造解析を行った。

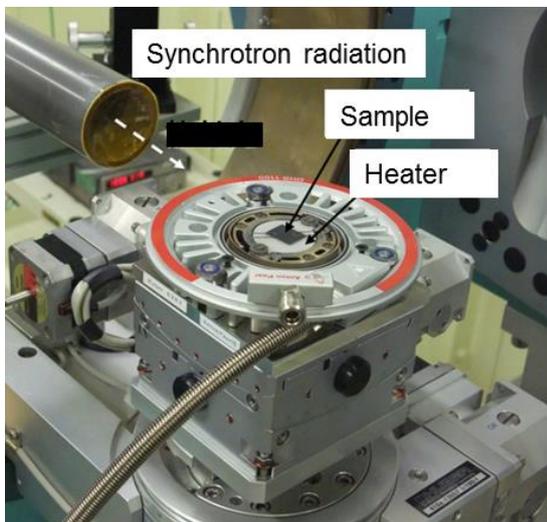


Fig. 1. Experimental setup for in-situ XRD.

結果および考察

XRDの結果400°C付近で酸化が始まることが分かった。400~800°Cでは Fe_3O_4 と Fe_2O_3 を示す回折ピークが観測され、 FeO およびSi酸化物の回折ピークは見られなかった。800°C前後で FeO を示すピークが現れ始め、900°C到達直前にファイアライト(Fe_2SiO_4)のピークが現れた。Fig. 2に500°C、700°C、900°C到達時のX線回折パターンを示す。900°Cの FeO のデバイ環は不連続であることから、粗大な結晶粒となっていると推測される。

Fig. 3に500°C~900°C到達材のスケール断面のSEM観察結果を示す。Fig. 4にはスケール

厚さの測定結果を示す。スケール厚さは800°Cまでは緩やかに増加し、800°Cから900°Cの間で急激に増加することが分かった。

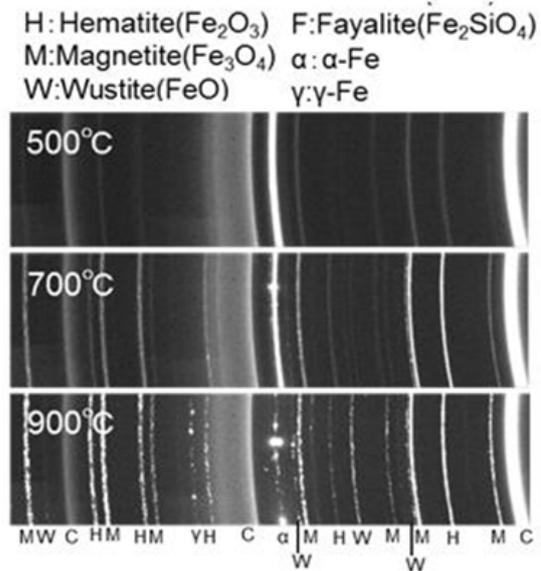


Fig. 2. X-ray diffraction spectrum for samples heated to 500°C, 700°C and 900°C.

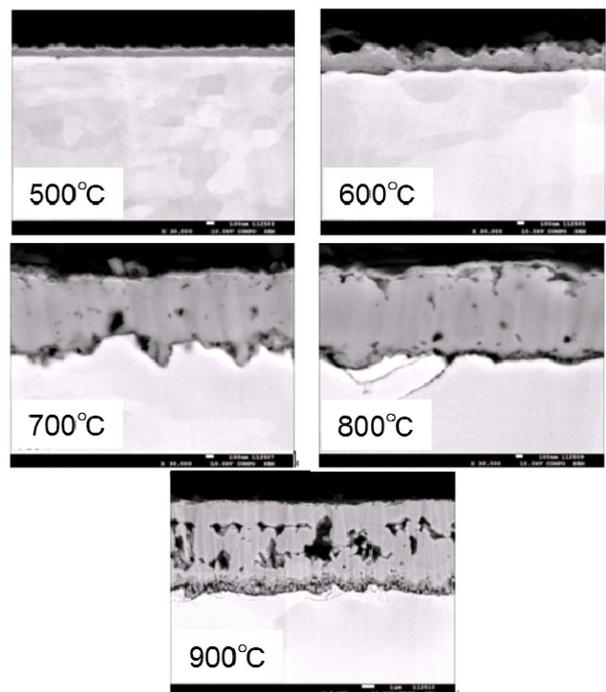


Fig. 3. SEM images of cross sections through the scale formed at temperatures ranging from 500-900°C.

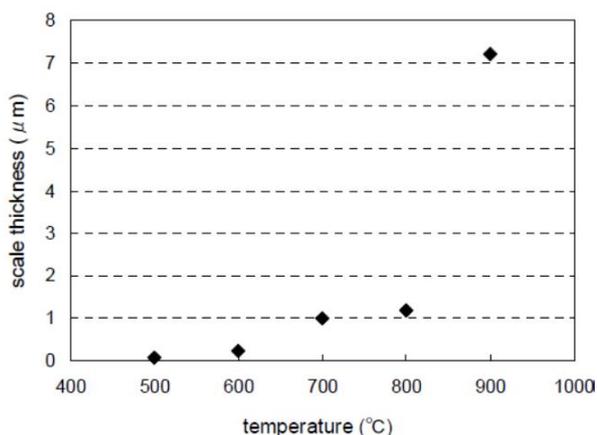


Fig. 4. Scale thickness as a function of process temperature.

Fig. 5 には、700°C 到達材の断面 TEM 観察結果を示す。EDX ならびに構造解析の結果、表面から Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の 2 層が形成されており、スケールと鋼の界面には非晶質の Si 酸化層が形成されていることが明らかとなった。Si 酸化層は非晶質であることから、XRD では検出できなかったものと考えられる。

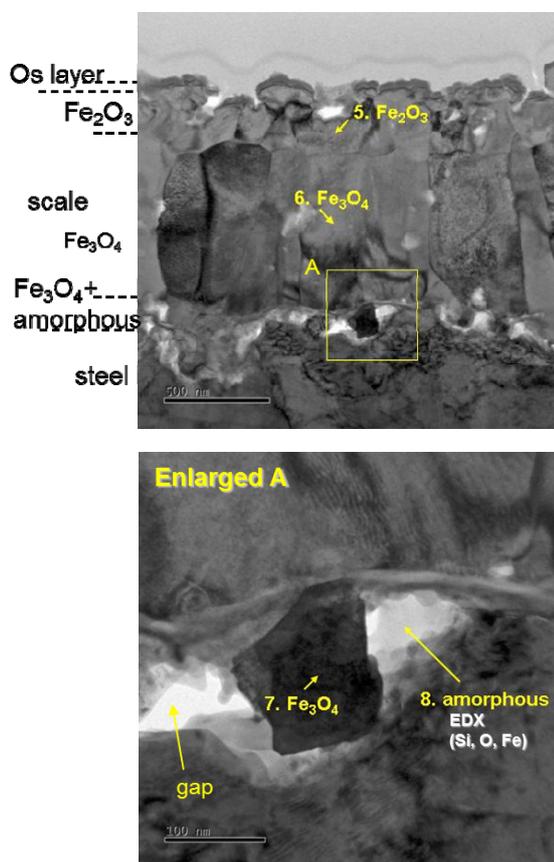


Fig. 5. TEM images of cross sections through the scale formed at temperature ranging from 700°C.

Si がスケール成長に及ぼす影響について、800°C 以下では、スケールの成長に寄与する鋼からスケールへの Fe の拡散が非晶質の SiO₂ により阻害されることでスケール成長が遅かったのに対し、800°C から 900°C で非晶質 SiO₂ と FeO の反応で Fe₂SiO₄ が生成されたことで、Fe の拡散がスムーズになり、スケールが急成長したと考えられる [5]。

放射光 XRD を活用した Si 添加鋼スケールのその場観察により、加熱プロセスでの初期酸化挙動が明らかとなった。

今後の課題

Si 添加鋼の初期酸化挙動が解明できたことにより、焼鈍/めっきプロセスでの酸化予測が可能となり、Si 添加鋼の品質向上が期待される。今後、焼鈍/めっきラインの加熱プロセスの雰囲気中含有される水蒸気が酸化挙動に及ぼす影響を明確化し、更なる品質向上を図る。

参考文献

- [1] N. Birks, et al, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold (London, 1983)
- [2] T. Amano, et al, Camp-ISIJ, **16** (2003), pp. 1349
- [3] C. W. Tuck, et al, Corros. Sci., **5** (1965), pp. 631
- [4] M. Fukumoto, et al, Tetsu-to-Hagane, **85** (1999), pp. 878
- [5] K. Nishida, et al, Kinzoku-no-kouonsankanyumon, Maruzen (Japan, 1988), pp. 119

2013A5320, 2013B5320
2014A5320, 2014B5320

BL16B2

XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (2) Structural evaluation of steel surface in corrosion process by using SANS and XAFS (2)

横溝 臣智¹, 若林 琢巳¹, 稲葉 雅之¹, 中山 武典²

Mitsutoshi Yokomizo¹, Takumi Wakabayashi¹, Masayuki Inaba¹, Takenori Nakayama²

¹株式会社コベルコ科研,²株式会社神戸製鋼所

¹Kobelco Research Institute, Inc., ²Kobe Steel, Ltd.

耐候性鋼表面に生成したさび層の乾燥過程における粒径変化を中性子小角散乱法 (SANS)、局所構造をX線吸収微細構造法 (XAFS) の時分割測定で追跡した結果、乾燥に伴い数nm 程度の微粒子が生成し、FeとNiの結合状態が変化していると推定された。また転換電子収量法を用いたXAFS測定で、乾燥初期において表面近傍のFeの状態が大きく変化していることが明らかになった。

キーワード：X線吸収微細構造法、XAFS、さび、その場測定

はじめに

近年、橋梁分野を中心に、合金元素添加によりさびを緻密化し、大気耐食性を向上させた耐候性鋼がライフサイクルコストを低減する構造用材料として注目されている[1,2]。

鉄鋼さびは α , β , γ -FeOOH, Fe₃O₄ や非晶質さび等を含む複雑な構造であり、ナノメートルサイズの粒子が集合したさび層を形成することが知られている。耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境で地鉄との界面に緻密な保護性さび層を形成することによって、さびの進行を防いでいると考えられている。このさび層の評価や生成メカニズムの究明には、非破壊で試料雰囲気を保ったまま時分割測定が可能な分析が重要である。またさびの進行もしくは保護過程はさび層と地鉄との界面で起きていると考えられるため、表面や界面近傍に着目した評価が必要である[3,4]。

本研究ではJIS耐候性鋼上に生成したさび層の湿状態からの乾燥過程におけるさび微粒子の粒径を中性子小角散乱法 (SANS)、局所構造をX線吸収微細構造法 (XAFS) の時分割測定で検討した。また乾燥過程の極初期における表面近傍の状態変化について、転換電子収量法を用いたXAFS測定で検討した。

試料と実験

検討には、3.5%のNaCl水溶液を用いて表面にさびを生成させたJIS耐候性鋼および普通鋼 (15 mm 角、厚さ0.5 mm) を用いた。さび層の厚さは中心部付近で約70 nm (片面) で、X線回折の測定結果から、主に β -FeOOHで構成されていると推定された。

SANS :

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF) 内の大強度型小中角散乱装置 (BL15 TAIKAN) において、波長: $0.6 \text{ \AA} < \lambda < 7.6 \text{ \AA}$ 、測定レンジ: $0.005 < Q < 4.0 \text{ \AA}^{-1}$ 、印加磁場: $B = 1 \text{ T}$ の条件で測定した。乾湿状態を制御可能にした実験セルのレイアウトを Fig. 1(a) に示す。各試料において、(1) 真空乾燥した状態 (dry initial, 1 時間)、(2) 試料を純水で濡らした後乾燥空気をフローし、濡れ状態から乾燥状態への移行させた過程 (wet→dry, 5 時間)、(3) 飽和水蒸気を生成したデシケータと測定セルをつなぎ、乾燥状態から濡れ状態への移行させた過程 (dry→wet, 2 時間)、(4) さび層の酸洗後の地鉄部分 (base, 1 時間) の測定を行った。測定結果は経時変化を観察するために1 時間毎に区切って処理を行った。

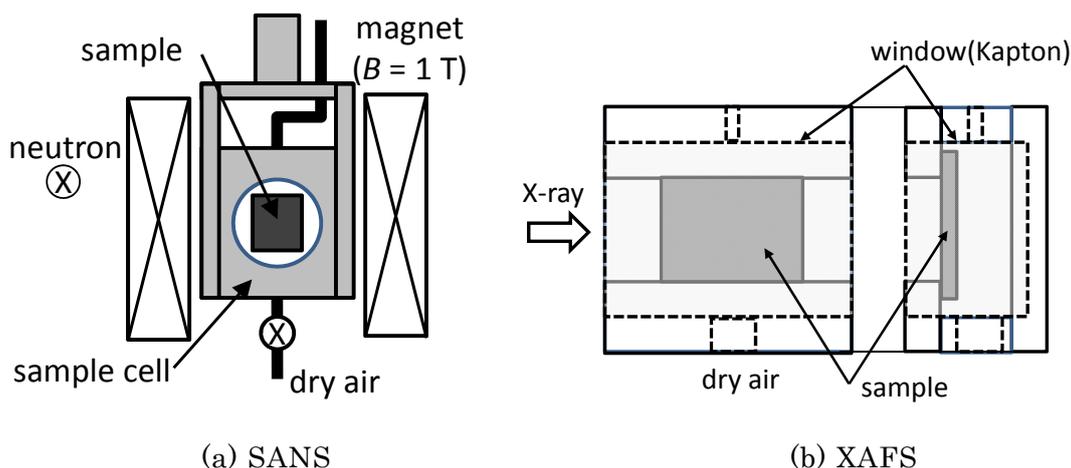


Fig. 1. The layouts of the equipment of in-situ measurements.

XAFS (蛍光法) :

SPring-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM) BL16B2で、蛍光法を用いて耐候性鋼中の主要な元素(FeおよびNi, Cr, Cu)の K 吸収端XAFSを測定した。SANSと同一雰囲気の乾湿状態を制御可能にした実験セルのレイアウトをFig. 1(b)に示す。各試料において、(1)真空乾燥した状態(dry initial, 1時間)、(2)試料を純水で濡らした後乾燥空気をフローし、濡れ状態から乾燥状態への移行させた過程(wet→dry, 6時間)の測定を行った。SANS測定と条件を揃えるため、測定結果は1時間毎に区切って処理を行った。

XAFS (転換電子収量法) :

JIS 耐候性鋼を転換電子収量法の検出器内に固定し、表面を十分に濡らした後乾燥空気を送って乾燥させながら5分間隔でXAFS測定を実施した。

実験結果

SANS :

JIS耐候性鋼の核散乱部分の測定結果をFig. 2に示す。wet→dryでは、乾燥時間の経過により小角散乱の散乱強度が全体的に上昇しており、特に①1-2hから②2-3hにおける強度変化が最も大きくなっていった。また、dry→wetでは、強度が低下する様子が観測された。特に $q > 0.15$ ではwet→dryの①1-2hとほぼ同じとなった。

さび粒子をFeOOHの球形と仮定し、平均粒径と散乱体積を算出した結果をFig. 3に示す。

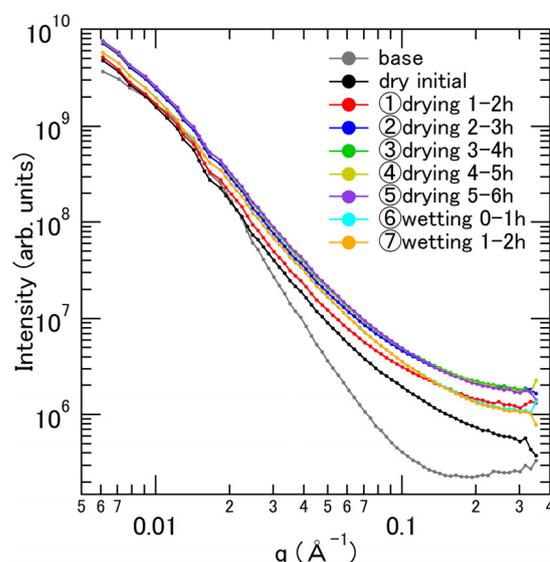


Fig. 2. In-situ SANS profiles of rusts of JIS weathering steel.

wet→dryにおいて、平均粒径が減少し、散乱体積が増加していることから、乾燥に伴い表面近傍に既にあるさび粒子よりも小さい数nm程度の大きさの微粒子が生成していると推定された。また、この微粒子は初期の2, 3時間のうちに生じ、その後は安定した状態になっていると推定された。

XAFS (蛍光法) :

JIS耐候性鋼中のFeおよびNiの動径分布関数をFig. 4に示す。wet→dryの過程でFeとNiに変化が見られた。なお、Cr, Cuには変化が見られなかった。動径分布関数からもFeは主に β -FeOOHと推定され、乾燥初期でピークが

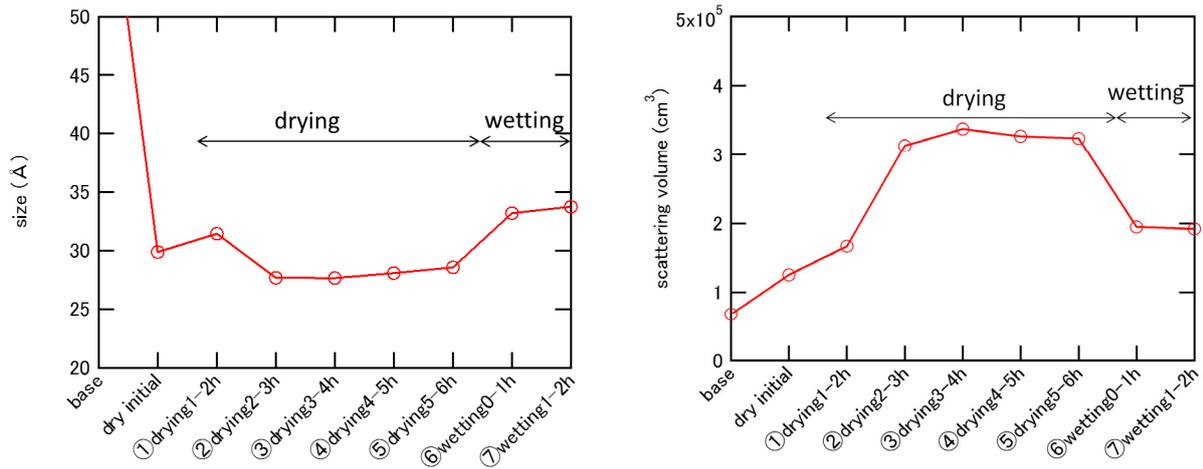


Fig. 3. Mean size (left) and scattering volume (right) of rusts of JIS weathering steel from in-situ SANS.

一旦増加した後減少する傾向がみられた。Niはピークシフトとともに、Feの変化よりも後にピークが増加する傾向がみられた。ピーク高さの傾向をグラフにしたものをFig. 5に示す。これらの結果より、濡れ状態からの乾燥過程において、さび粒子の生成にNiが関与している可能性が示唆された。

XAFS (転換電子収量法) :

JIS 耐候性鋼表面の乾燥状態と濡れ状態からの乾燥開始直後の Fe-K XANES スペクトル、動径分布関数を Fig. 6 に示す。乾燥開始直後では乾燥状態に比べ XANES ピークの立ち上がりが低エネルギー側に見られ、動径分布関数の Fe-O に対応するピークの減少が見られた。このため、水和による構造、状態変化が

生じていると推定された。

まとめと課題

耐候性鋼表面のさびの乾湿過程における SANSと XAFSの in-situ測定結果から、濡れ状態からの乾燥に伴いFeとNiの複合酸化物による数nmの微粒子が生成し、これがさび層と地鉄の界面に緻密に生じて保護層を形成している可能性が高いと推定された。推定された乾燥過程の模式図をFig. 7に示す。

転換電子収量法の結果から乾燥初期の表面近傍ではより複雑な状態変化が生じていると推定されるため、分析・解析を進めメカニズムの解明を進める。

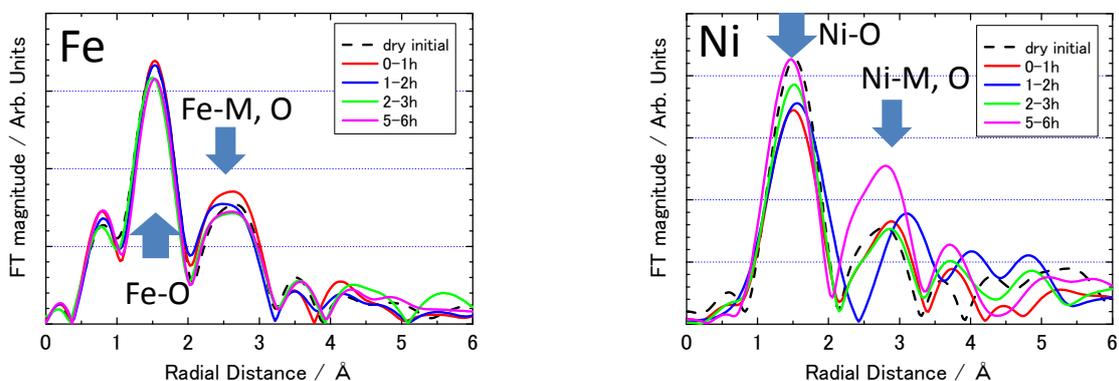


Fig. 4. Radial distribution functions of rusts of JIS weathering steel from in-situ XAFS.

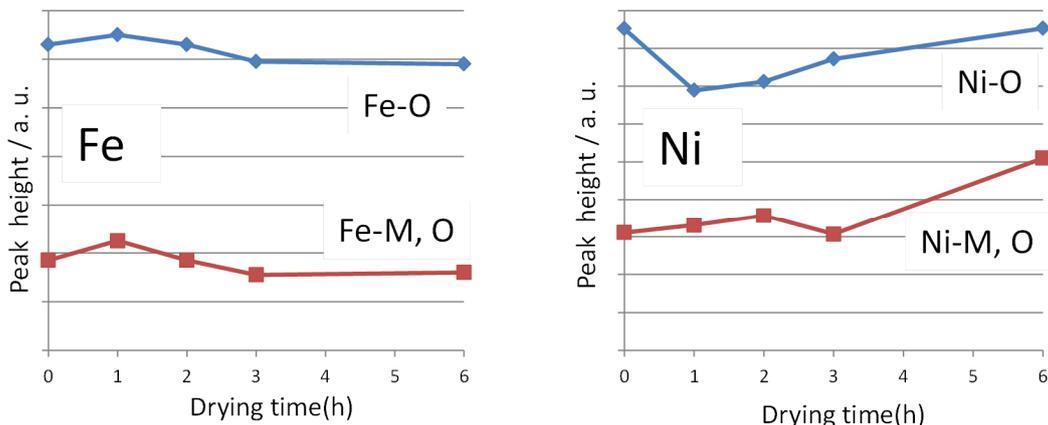


Fig. 5. Trends of peak heights of radial distribution functions.

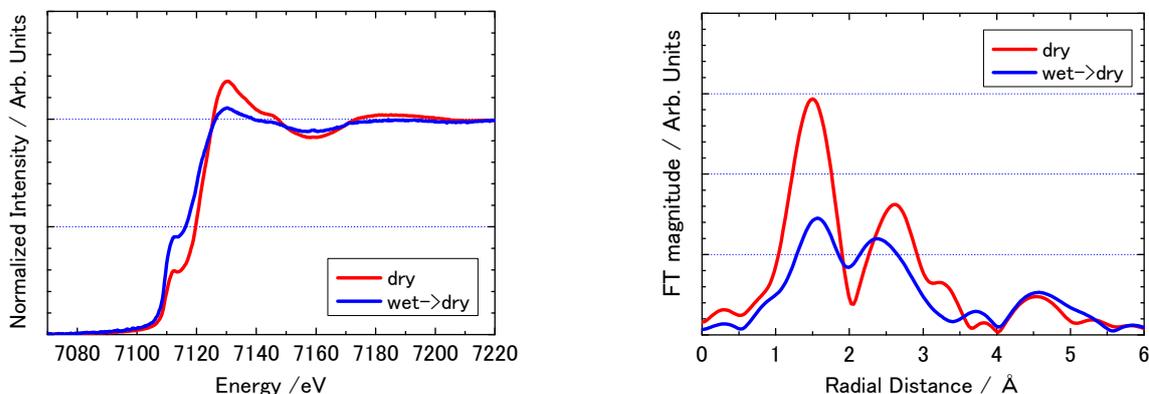


Fig. 6. Fe-K XANES Spectra (left) and Radial distribution functions (right) of rusts of JIS weathering steel from in-situ XAFS (Conversion Electron Yield).

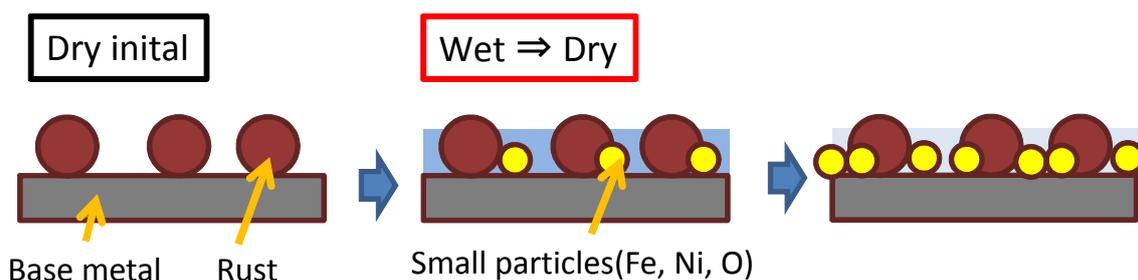


Fig. 7. Considered model of JIS weathering steel in wet-dry process.

参考文献

[1] 中山武典ほか、ふえらむ、**10**, 932 (2005). [4] 安永龍哉ほか、第49回材料と環境討論会、**A-104**, 11 (2002).
 [2] 中山武典、神戸製鋼技報、**65**(1), 2, (2015).
 [3] 中山武典ほか、材料と環境討論会、**B102**, 91 (2011).

積層造形品の残留応力評価 Residual Stress Analysis on Additive Manufactured Parts

日比野 真也¹, 水間 秀一¹, 黒松 博之², 井頭 賢一郎¹
Shinya Hibino¹, Shuichi Mizuma¹, Hiroyuki Kuromatsu², Kenichiroh Igashira¹

¹川崎重工業株式会社, ²川重テクノロジー

¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd., ²Kawasaki Technology Co., Ltd.

近年注目の集まっている積層造形技術 (AM: Additive Manufacturing) により作成した Ni 合金 IN718 について、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を使って、X 線回折法による残留応力評価を行った。試料形状として、種々の試験片と製品模擬形状を準備し、それらの形状依存性、レーザーパラメータ依存性、方向依存性 を評価した。緻密化させた試料はいずれも +700 MPa 程度の高い残留応力を示し、それらは応力除去熱処理により十分緩和できることが明らかとなった。レーザーパラメータを変更し、密度を低下させた試料では、残留応力の低下が見受けられた。最後に、製品模擬形状について、各所を詳細に評価したところ、全体を通じて同程度の残留応力値であることが確認された。

キーワード: X 線回折、残留応力、積層造形、Additive Manufacturing

背景と研究目的

近頃、積層造形・3D プリンターなどと大雑把に括られる技術に対し、新たなモノづくり手法として注目が集まっている[1]。英名では、Additive Manufacturing (AM) と呼ばれ、材料を付加しながら製造する手法全般を指す[1]。

樹脂材料を対象とした AM は市販装置の普及が進む一方で、金属材料となると、コスト、生産速度、材質の制限 等の問題から、普及は限定的であると言える[1]。

金属の積層造形手法としては、Powder Bed Fusion (Fig. 1) と呼ばれる手法が大多数を占める。この手法は、

- ① 3D-CAD データを各断面形状に変換したスライスデータを準備する
- ② 金属粉末を敷き詰めた表層に熱源ビーム (一般にはレーザー) を走査させ 1 層分の形状を得る
- ③ 全断面を形作るまで②を繰り返す

という工程を経て、所望の形状を得ることができる。

本手法の問題は、金属の急速熔融・急速凝固に伴う残留応力であると考えている。残留

応力により形状が歪む、寸法精度が得られない、等の問題が起き、本手法の普及の妨げとなっている。また、この残留応力の程度は、レーザーパラメータ、材質、粉末性状、造形形状 等多くの因子の影響を受けるため、系統的に調査できていない。

そこで、本研究では、新しいモノづくり手法として注目される金属積層造形に対し、様々なパラメータと残留応力に関する知見を得ることを目的とする。

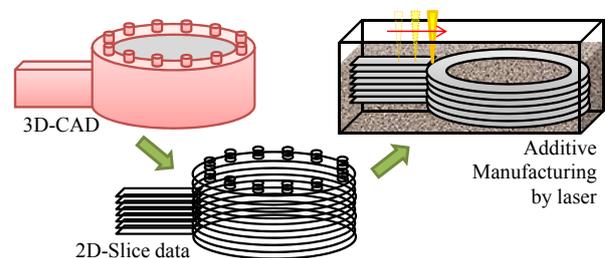


Fig. 1. Schematic image of powder bed fusion.

実験概要

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU の多軸 X 線回折装置を用いて実施した。回折ゴニオメーターの模式図を Fig. 2 に示す。

積層造形装置は、Yb-YAGレーザーを搭載したものを選択した。必要に応じて、レーザーパワー、レーザー走査速度を変更した。材質は、Ni合金として積層造形が容易なIN718相当材を選択した。

全ての実験を通じ、X線エネルギー：10 keV、回折面：(511) (333) or (420)、回折角 2θ ：127° or 100°、残留応力評価手法：側傾法とした。残留応力値の算定に必要なX線の弾性係数およびポアソン比は、文献[2]の値を用いた。

評価に用いた試験片形状としては、以下の3種類を用いた。詳細は後述する。

- 1.) 2 mm厚 板状試験片による寸法依存性の評価
- 2.) 10 mm角試験片によるレーザーパラメータ依存性の評価
- 3.) 製品模擬形状による複雑三次元形状の測定箇所・測定方向による差の評価

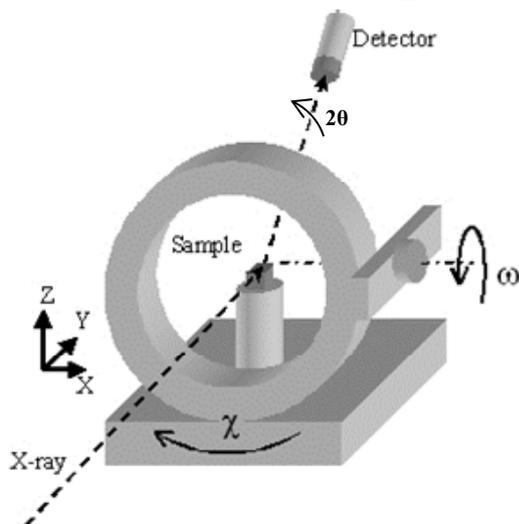


Fig. 2. Schematic view of goniometer.

実験方法・結果・考察

1.) 板状試験片による寸法依存性の評価

最初の評価として、標準パラメータ（装置メーカーから開示されない）により造形したIN718板状試験片を評価した。板厚2 mm、幅10 mmと固定し、長さ20 mm、40 mm、80 mmを変化させた。測定方向は長手方向とし、測定位置は長手方向の中心部と端部の2点とした。また、1065°C 1時間保持での熱処理により、残留応力除去の効果も確認した。いずれの試験片も比密度 99.7~99.9%達成を確認している。

Table 1に残留応力測定結果を載せる。熱処理前には、+700 MPa程度の引張残留応力が観測された。熱処理を施すことにより、ほぼ0 MPaまで低減できることも明らかとなった。試験片形状による差は、長さ80 mmのサンプルの方が大きな値を取り、周囲からの拘束力の差の影響があると考えられる。測定位置については、端部より中心部の方が大きな値を示しており、端部に見受けられた僅かな反り変形が端部の応力を開放したことが示唆される。

いずれにせよ、降伏応力に近い残留応力が存在していることが明らかとなり、問題を定量的に示すことができた。

Table 1. Residual stress of additive manufactured plate-shape samples which have full density.

Size	Position	Heat Treatment	Residual Stress (MPa)
20 mm	center	None	687 ± 56
	edge		511 ± 88
80 mm	center		873 ± 81
	edge		636 ± 91
20 mm	center	Done	38 ± 44
	edge		-23 ± 55
40 mm	center		-52 ± 63

2.) レーザーパラメータ依存性の評価

標準パラメータから逸脱した条件での造形物の評価を実施すべく、レーザーパワーを70 W、90 W、レーザー走査速度を、600 mm/s、900 mm/s、1200 mm/s、1500 mm/sの範囲内で変更し、造形物の比密度と残留応力の関係で整理した。なお、レーザーのスポット径は約100 μm、積層厚さは25 μmである。

結果を、Fig. 3に載せる。一部測定誤差の大きな測定点が含まれるものの、比密度の増大とともに引張方向の残留応力も増大している。これは、比密度を高めるために入熱が増え、凝固収縮の影響が大きくなったことが要因と考えられる。造形後に、高温高压で熱処

理を施す HIP (Hot Isostatic Press) 処理によって内部気孔を閉塞させる手法も一般的であり、敢えて低密度で造形し、残留応力を抑えて形状を作る手法の開発が見込まれる。

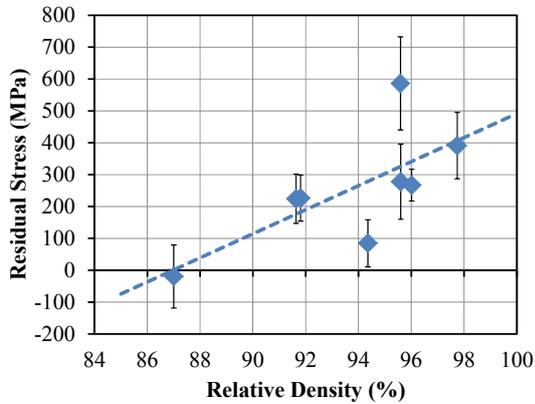


Fig. 3. Relationship between relative density and residual stress. Laser parameter was changed in additive manufacturing process.

3.) 製品模擬形状による複雑三次元形状の部位・方向性の有無の評価

AM ならではの三次元複雑形状を持つ製品模擬形状について、SPring-8 の持つ自由度の高い回折計、局所的に高輝度の X 線を照射できるメリットを活かし、狭い領域の残留応力測定を実施した。

Fig. 4 に製品模擬形状の模式図、及び、測定位置 (代表点 A~E)、測定方向 (X, Y, Z) を示す。円筒部と棒状部に分かれ、複雑な内部構造も有する製品形状となっている。棒状部については、長さの異なる形状とした。造形装置による差異も確認するため、2 種類の装置を用いた。

残留応力測定結果を、Table 2 に示す。いずれの箇所からも先の試験片での結果と同様に、+400~700 MPa 程度の大きな引張残留応力が観測された。試験片で確認できていなかった Z 方向、すなわち積層方向の残留応力についても、他の部位と同程度の値であることも確認された。装置による差、長さによる差も大きくは見受けられなかった。

以上により、金属積層造形により生じる残留応力は、主に緻密に凝固させるための入熱量に依存し、形状による差・装置による差はあまり見受けられないことが明らかとなった。

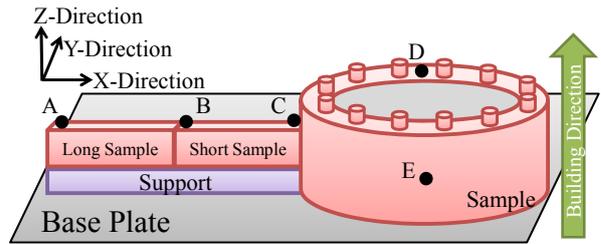


Fig. 4. Schematic view of mock-up samples. Measurement points and directions are shown.

Table 2. Residual stress of additive manufactured mock-up samples.

Unit : MPa

AM Equipment		A		B
Length		long	short	short
Pos.-A	X-Dir.	447±139	-	-
	Y-Dir.	415±90	-	-
Pos.-B		365±139	-	718±137
Pos.-C	X-Dir.	616±67	713±58	565±96
Pos.-D		-	493±75	534±111
	Y-Dir.	-	524±95	-
Pos.-E	Z-Dir.	-	493±75	487±36

今後の課題

残留応力の多寡を決める入熱量を、厳密に制御するための熱逃げパスを造形する手法を検討している。それらの入熱解析・材料評価、残留応力測定等を実施することで、金属積層造形の適用拡大へ繋がると考えている。

参考文献

[1] 京極秀樹、ふえらむ、20 (2015) No.5 170.
 [2] B. D. Cullity, in “Elements of x-ray diffraction”, Addison-Wesley Publishing Co., Inc. (松村源太郎 (訳)、新版 X 線回折要論、アグネ、(1980) 425.)

2013B5310, 2014A5310, 2014B5310
2015A5310

BL16B2

ガス雰囲気変動下における三元触媒中の酸化セリウムの価数評価 Chemical Specification of cerium(IV) oxide in three-way catalyst under changing gas atmosphere condition

松田 千明, 中山 耕輔, 谷口 達也

Chiaki Matsuda, Kousuke Nakayama, Tatsuya Taniguchi

川崎重工業株式会社

Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

セリア (CeO_2) ジルコニア (ZrO_2) 系酸化物に、白金 (Pt) またはパラジウム (Pd) を担持した触媒を調製し、高温下にてガス雰囲気還元雰囲気と酸化雰囲気に交互に切り替えた際の Ce の酸化状態を XAFS により観測した。その結果、Pt や Pd を担持させた触媒は、貴金属を担持させない触媒と比べ酸素の吸放出が速く進行することが明らかとなった。

キーワード：二輪車、in-situ XAFS、ガス雰囲気変動、セリウム、Ce

背景と研究目的

近年、環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。排ガス中の主な有害物質 [一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒化酸化物 (NO_x)] は、触媒によって浄化され、無害な物質 [二酸化炭素 (CO_2)、水 (H_2O)、窒化酸化物 (NO)] にそれぞれ酸化または還元される。酸化・還元を進めるためには、排ガス中の空燃比 (A/F、空気と燃料の比率) が最適な比率 [理論空燃比] である必要があり、そこから外れると、有害ガスの浄化率が低下する。しかし、二輪車は四輪車に比べて、A/F の変動が大きい。加速時には、燃料噴射が多く排ガスの A/F が低くなるため [1]、HC と CO の浄化性能が低下する [還元雰囲気]。一方、減速時には燃料噴射が少なく、A/F が高くなるため NO_x の浄化性能が低下する [酸化雰囲気]。二輪車用の触媒として、雰囲気変動に強い触媒の開発が必要とされている。

ガソリンエンジン用の触媒は、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属とアルミナ (Al_2O_3)、セリア (CeO_2)、ジルコニア (ZrO_2) からできている。 CeO_2 はガス雰囲気中の酸素濃度の変動に応じて酸素

を放出または吸収する働きを持ち (Fig. 1)、 ZrO_2 は CeO_2 からの酸素吸放出を容易にする [2]。 CeO_2 と ZrO_2 によって触媒表面近くの A/F の変動が低減され、ガス雰囲気の変動による浄化性能の低下を緩和させる。

そこで、本研究では BL16B2 にて in-situ XAFS 測定を行うことにより、ガス雰囲気変動下での、Ce (セリウム) の酸素放出挙動の解明を試みた。

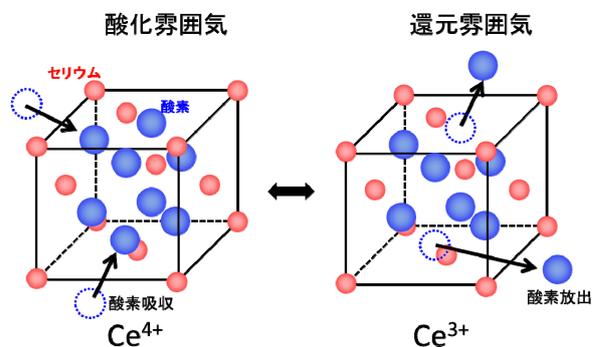


Fig. 1. Illustration of the O_2 release-storage behavior of CeO_2 .

実験

セリア-ジルコニア混合物（以下CZ材、 CeO_2 50wt% + ZrO_2 50wt%、第一希元素）に、白金（Pt）またはパラジウム（Pd）を総重量に対して6.0wt%になるように含浸法にて担持を行い、6.0%Pt_CZおよび6.0%Pd_CZを調製した。貴金属を含まないCZ材、PtまたはPdを含むCZ材を所定量のBN（窒化硼素）と混合し、 $\phi 10$ mmのペレットに成型して実験に用いた。3価のCe標準試料には酢酸セリウム、4価の標準試料には酸化セリウムを用いた。

in-situ XAFS測定は、SPring-8のBL16B2のXAFS設備を用いて行った。計測にはQuick XAFSを利用した。以下のFig. 2に装置の概要を示す。

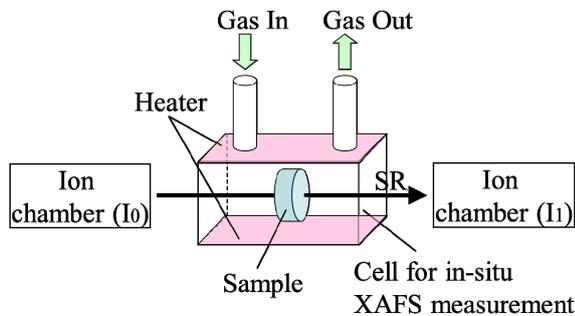


Fig. 2. Measurement system of in-situ XAFS.

触媒ペレットはXAFS測定用セルに設置し、加温および排ガス成分を模擬したガスを導入した条件下で測定を実施した。セルはヒーターを用いて500°Cで加温し、導入ガスは0.1% O_2 +666ppm C_3H_6 + N_2 バランス[還元雰囲気]と1.5% O_2 +666ppm C_3H_6 + N_2 バランス[酸化雰囲気]を10分30秒間隔で切り替えた。そしてその間のCe-K端吸収スペクトルを2つのイオンチャンバーを用いた透過法にて、90秒ごとに測定した。

結果および考察

Fig. 3に標準試料である酸化セリウム(IV)と酢酸セリウム(III)のXANESスペクトルを示す(縦軸は規格化している)。Ceでは、価数が高いほど吸収端のエネルギー位置が高エネルギー側にシフトする[3]。

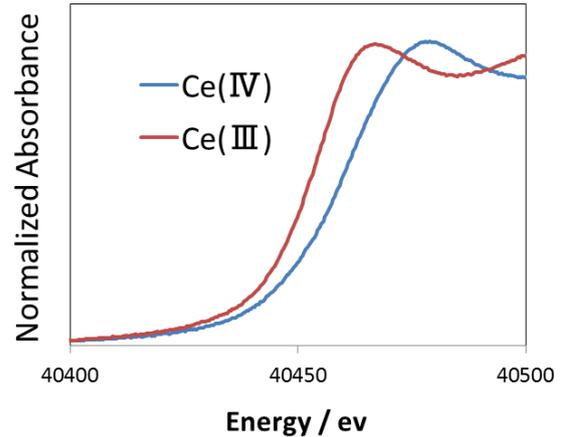


Fig. 3. Ce-K XANES spectra of standard samples of Cerium(IV) oxide and Cerium(III) acetate.

Fig. 4に温度が500°Cにおいてガス雰囲気還元→酸化→還元雰囲気に切り替えた際のCe K-edge XANESスペクトルを示す。CZは、ガスを切り替えてもCe-K吸収端はほぼ変化しないが、6.0%Pt_CZ、6.0%Pd_CZは還元雰囲気ではCe-K吸収端が低エネルギー側に、酸化雰囲気では、高エネルギー側にシフトしている。

Fig. 4の結果について、Fig. 3の3価と4価のCe標準試料の測定結果を用いてフィッティングを行い、価数を求めた。ガス雰囲気を還元→酸化→還元雰囲気に切り替えた際のCeの酸化数の経時変化をFig. 5に示す。

Fig. 5より酸化雰囲気から還元雰囲気に切り替えると、各触媒でCeの価数が徐々に低下していることが読み取れる。これはCZ材から酸素を放出しているためと考えられる。一方、還元雰囲気から酸化雰囲気に切り替えるとCeの価数が増加しており、酸素を吸収していることを示唆している。また、価数の変化速度に注目すると、酸化雰囲気から還元雰囲気への切り替えでは、徐々に価数が減少しているのに対し、還元雰囲気から酸化雰囲気への切り替えでは、90秒以内に4価付近まで戻っている。

PtやPdを担持させたCZ材は、担持させていないものと比べ、酸素の吸放出が著しく促進されていた。酸素は貴金属粒子上に解離吸着しやすいため、CZ材の酸素吸放出を促進

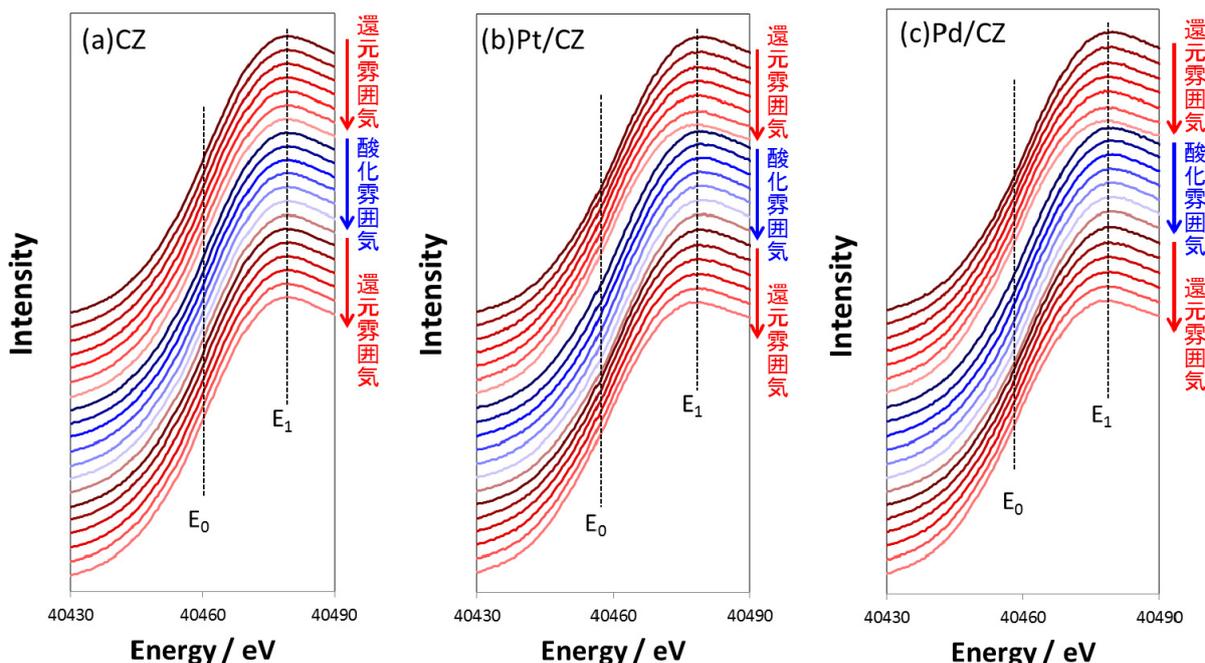


Fig. 4. Temporal Changes of the Ce-K XANES spectra of (a)CZ, (b)6%Pt/CZ, (c)6%Pd/CZ.
 E₀ : Absorption edge of the first spectrum, E₁ : White line of the first spectrum.

進しているのではないかと考えられる。酸化セリウム自身も酸素活性化能力を持っているが、貴金属の酸素解離能力はるかに大きいので、酸素放出に貢献する解離吸着酸素種を大量に生成する[4]。

以上の結果から、貴金属担持による触媒浄化性能への効果を次のように推測した (Fig. 6)。

酸化雰囲気では酸素が貴金属に解離吸着し、CZ 材に移動することで酸素が吸収される。還元雰囲気では、CZ 材から貴金属に酸素が、

移動し、ガス雰囲気に放出される。そのため貴金属と CZ 材の酸素放出能には密接な関係があり、貴金属の種類や濃度によって酸素放出能が変わると推測される。ガソリンエンジン用の触媒には、貴金属が担持されているが、貴金属は、浄化性能の向上だけでなく、ガス雰囲気の変動の影響低減にも効果があると考えられる。

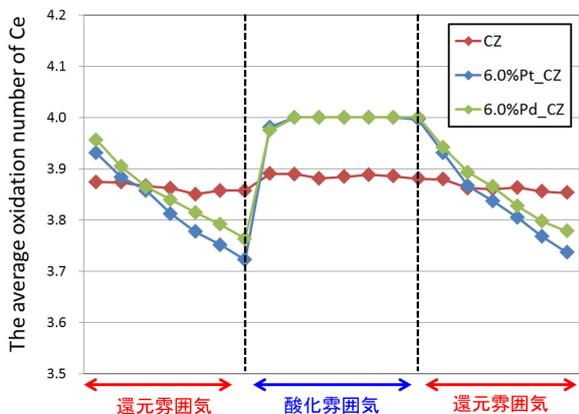


Fig. 5. Temporal changes of the average oxidation number of the Ce K-edge XANES.

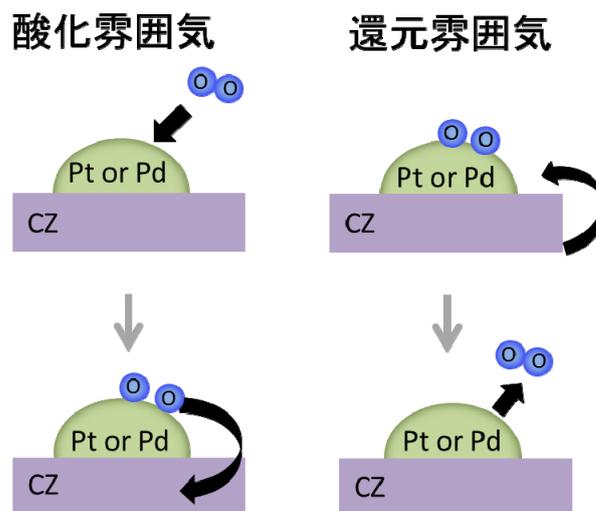


Fig. 6. Illustration of the O₂ release-storage behavior on Pt (or Pd) CZ.

まとめおよび今後の課題

in-situ XAFS 測定によって、ガス雰囲気切替（還元⇔酸化雰囲気）時の Ce の価数の変化を観測することができた。その結果、触媒が晒されるガス雰囲気により、Ce の価数が変化し、酸素が吸収または放出されることが確認できた。また、貴金属を担持させた触媒は、貴金属を担持させない触媒と比べ酸素の吸放出が速く進行することが明らかとなった。

今後は、貴金属濃度を変え in-situ XAFS 測定を実施し、触媒中の貴金属とセリアの酸素吸放出挙動の関係を調査する。

参考文献

- [1] 清瀧元、中元崇、岡田俊治、第 105 回触媒討論会予稿集 A、2P78 (2010) 155.
- [2] A. Suda and M. Sugiura, J. Soc. Power Technol, Japan, **41**, 218 (2014).
- [3] T. Yamamoto, et al., Angewante Chem. Int. Ed., **46**, 9256 (2007).
- [4] 羽田政明、水嶋生智、角田範義、上野晃史、日化、1997、No. 3.

