

Part 2 サンビーム成果集

～2017年度上期



2016B5130

BL16XU

金属/AlGa_N 界面 Schottky 障壁の硬 X 線光電子分光評価 Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study on Schottky Barrier between Metal and AlGa_N Layer

清井 明, 田中 政幸, 南條 拓真

Akira Kiyoi, Masayuki Tanaka, Takuma Nanjo

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

Advanced R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation

無線通信等の高出力増幅器に用いられる AlGa_N/Ga_N 高電子移動度トランジスタの電極/半導体界面について、硬 X 線光電子分光を実施し、Ga_{2p_{3/2}} 内殻電子軌道の束縛エネルギーから、電極/半導体界面の Schottky 障壁高さを評価した。その結果、Ti、Ni、Pt、Os の 4 種類の金属と AlGa_N の界面に形成される Schottky 障壁は、金属の仕事関数と正の相関が認められた。このことから、本サンプルの界面において、界面準位に起因するフェルミ準位のピンニングの影響は小さく、金属の選定により、Schottky 障壁を調整できることが示唆された。

キーワード : Ga_N, 高電子移動度トランジスタ, Schottky 障壁, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的

GaN等の窒化物半導体を用いた高電子移動度トランジスタ (HEMT) は、GaAsデバイスよりも、高出力動作が可能である。このため、機器の低消費電力化や小型・軽量化が可能で、衛星通信、レーダ、携帯電話基地局等の無線通信用増幅器に適している。

無線通信では、機器の限られたスペースに搭載するために、増幅器の小型・軽量化の要請が高く、それに伴い、トランジスタの高出力化が望まれる。トランジスタの高出力化では、ゲートリーク低減と電流コラプスと呼ばれる劣化現象の抑制が課題となっている [1-3]。なかでも、ゲートリークを低減するためには、電極/半導体界面の電位障壁 (Schottky 障壁) を求め、その形成機構を解明する必要がある。

Schottky障壁を計測する一つ的手段に、光電子分光 [4] があるが、Al-K α 線やMg-K α 線を用いるラボ機では、検出深度が浅いため、電極の下に埋もれた界面の情報を取り出すことが難しい。それに比べて、放射光の高エネルギーのX線を用いた硬X線光電子分光装置で

は、ラボ機と比べて、数倍以上の検出深度が得られることから、10 nm程度の膜厚を有する電極の下に存在する界面の情報を得ることができ、化合物半導体と金属間のSchottky障壁を評価した事例が報告されている [5,6]。

本研究では、高電子移動度トランジスタを高出力化し、ひいては通信用増幅器の小型・軽量化を図ることを目的として、SPring-8の硬X線光電子分光法を活用して、AlGa_N/Ga_Nヘテロ構造を有する基板に対して、金属の仕事関数とSchottky障壁高さの関係を明らかにし、その形成メカニズムを考察した。

実験

有機金属気相成長 (MOCVD) 法で、SiC基板上に、(0001)面 n型Ga_N層、次にundoped AlGa_N層を成長したヘテロ構造基板を準備した。基板を7×10 mmの小片にカットし、洗浄した後、蒸着法で表面に厚さが約10 nmのPt、Ni、Ti、Os膜を成膜した。

実験はSPring-8のBL16XUの硬X線光電子分光装置を用いた。アナライザーはVG Scienta社R4000、入射X線のエネルギーは7.95 keV、

入射X線のビームスポットサイズは約 $30\ \mu\text{m}$ である。また、光電子取り出し角度は 85° に設定して測定を行った。

準備した基板では、金属と接触する半導体層 (AlGaIn) が高抵抗であるため、高強度なX線を照射した際に、表面が帯電する懸念がある。そのため、サンプル固定方法や中和条件などを変えて、帯電の影響を検証した。次に帯電の影響がないと推定される条件にて、サンプル間のSchottky障壁を比較した。

結果および考察

高抵抗なサンプルに強いX線を照射すると、サンプル表面は正に帯電する。この帯電により、光電子の束縛エネルギーは真値より大きく計測される。また、サンプル面内のX線強度の分布により、帯電量に分布が生じ、結果的に光電子ピークの半値幅が広がることがある。この特徴に着目して、Table 1 記載の条件について、光電子ピークの形状を比較した。

Fig. 1 は、Pt 膜のサンプルに対して、サンプルとステージの固定方法、入射X線の強度、中和用電子銃の使用/不使用を変えて、Ga $2p_{3/2}$ 光電子スペクトルを測定した結果を示す。また、Gauss 関数を用いたピークフィッティング解析をした結果を Table 1 に示す。

固定方法を比較すると、カーボンテープで固定したもの (condition 3) は光電子ピークの束縛エネルギー、半値幅が大きい。さらに、カーボンテープで固定した状態で、中和電子銃を照射して、除電を試みたが (condition 4)、ピークの半値幅は減少するものの、帯電量が安定せず、ピークは低エネルギー側にシフトした。これに対して、銀ペーストで固定した条件 (condition 1) は、光電子ピークの半値幅が狭く、強度も強い。また、銀ペーストで固定したサンプルに対して、帯電量を意図的に変化させるために、アッテネータで入射X線強度を約 50%減衰させて測定を行ったが (condition 2)、光電子ピークの束縛エネルギーや半値幅は変化しなかった。

これらの結果から、銀ペーストで固定した条件は、帯電の影響がほぼ無いと判断し、この条件 (アッテネータは無し) でサンプル間の比較を進めた。

Table 1. Results from the peak fitting analysis

	condition 1	condition 2	condition 3	condition 4
	silver paste		carbon tape	
	w/o atte.	w/ atte.	w/o e-gun	w/ e-gun
position (eV)	1118	1118	1118.5	1117.4
height (cps)	51863	24672	41252	42976
FWHM (eV)	1.34	1.34	1.44	1.39

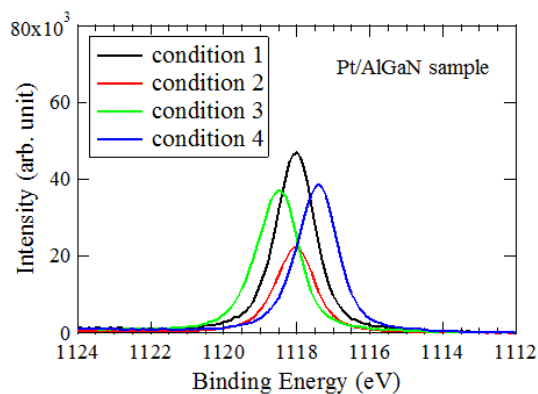


Fig.1. Ga $2p_{3/2}$ photoelectron spectra of Pt/AlGaIn sample measured with 4 types of measurement condition displayed in Table 1.

次に、各サンプルの Ga $2p_{3/2}$ 光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。金属の種類によって、束縛エネルギーは、1118.0eV から 1118.5eV の範囲で変化している。これが、金属/AlGaIn 界面のバンド構造によるものか、化学結合 (合金化) によるものかを検証するために、Ga $2p_{3/2}$ と N1s 光電子ピークの束縛エネルギーの関係調べた (Fig. 3)。Fig. 3 から、Ga と N の束縛エネルギーはおおよそ正比例関係が認められる。ピークシフトの主因が化学結合の変化の場合、Ga と N のケミカルシフトが正比例になるのは稀なため、Ga $2p_{3/2}$ 光電子ピークシフトは金属/半導体界面の電位変化 (バンドの曲がり) によると考えられる。この時、Ga $2p_{3/2}$ 軌道の束縛エネルギーのサンプル間差と同等だけ、伝導帯のエネルギーにもサンプル間差がある。すなわち、Ga $2p_{3/2}$ 軌道の束縛エネルギーのサンプル間差から、Schottky 障壁の相对比较ができる。

Fig. 4 に、金属の仕事関数[7]と Ga $2p_{3/2}$ 光電子ピークの束縛エネルギーの関係、および Ti を基準にした相対的な Schottky 障壁高さの関係を示す。Fig. 4 より、Schottky 障壁高さは仕事関数に対して、正の相関を示す (傾き約 0.4)。

傾きが1となる Schottky モデル[8]程ではないが、正の相関傾向を示すことから、この系では界面準位によるフェルミ準位のピンニングの影響が小さいと考えられる。

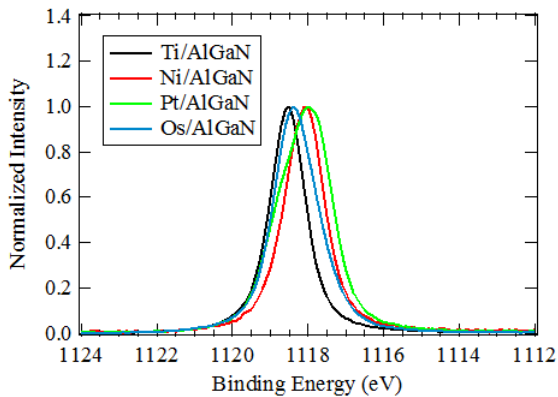


Fig.2. Ga₂p_{3/2} photoelectron spectra of each sample measured at 85 degree take off angle. For clarity, the intensities were normalized.

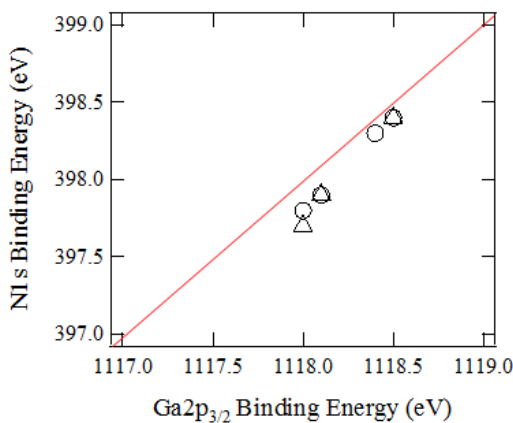


Fig.3. Relationship of binding energy between Ga₂p_{3/2} and Ni 1s photoelectron peaks.

The red line shows a direct proportionality.

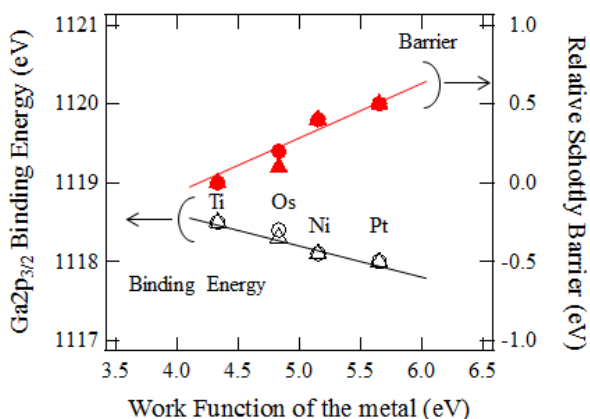


Fig.4. Binding energy of Ga₂p_{3/2} peaks and relative Schottky barrier heights as a function of work function of the metals. The Relative Schottky barrier height indicates a difference value from the barrier height of Ti sample.

以上より、undoped AlGaN と金属の接合では、金属の選定により、Schottky 障壁を調整できることが示唆された。このことから、仕事関数の大きい Ni、Pt のような金属はゲートリーク の低減に有効であると考えられる。本実験で得られた結果は、AlGaN/GaN 高電子移動度トランジスタの高出力電力密度化、無線通信用増幅器の小型・軽量化に活用できる知見である。

今後の課題

本サンプルの Schottky 障壁高さの絶対値を求めることに加えて、障壁高さに対する洗浄処理や熱処理の影響を検証し、AlGaN/GaN 高電子移動度トランジスタ用の電極材料、処理条件の最適化につなげる予定である。

参考文献

- [1] 南條 拓真, 三浦 成久, 大石 敏之, 吹田 宗義, 阿部 雄次, 尾関 龍夫, 石川 博康, 江川 孝志, 神保 孝志: 電子情報通信学会研究会, ED2003-151, 21 (2003).
- [2] N. Miura, T. Nanjo, M. Suita, T. Oishi, Y. Abe, T. Ozeki, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo: Solid-State Electron. **48**, 689 (2004).
- [3] L. Wang and M. I. Nathan: Appl. Phys. Lett. **68**, 1267 (1996).
- [4] R. W. Grant, E. A. Kraut, S. P. Kowalczyk, J. R. Warldrop: J. Vac. Sci. Tech., **B1**, 320 (1983).
- [5] 宮嶋 孝夫, 工藤 喜弘, 新井 龍志, 池永 英司: 重点ナノテクノロジー支援課題研究成果報告書, 2007B1709, 2008B1680, 2008B1826
- [6] L. A. Walsh, P. K. Hurley, J. Lin, T. P. O'Regan, E. Cockayne, J. C. Woicik, G. Hughes: Phys. Rev. **B 88**, 045322 (2013).
- [7] H. B. Michaelson: J. Appl. Phys. **48**, 11, 4729 (1977).
- [8] S. M. Sze: 半導体デバイス基礎理論とプロセス技術 第2版 (産業図書株式会社, 2004) p.204.

放射光 X 線トポグラフィによる SiC エピタキシャル層の評価 Synchrotron Radiation X-ray topographic study of 4H-SiC epilayers

中村 勇, 今澤 貴史, 本谷 宗
Yu Nakamura, Takashi Imazawa, Tsukasa Motoya

三菱電機株式会社
Mitsubishi Electric Corporation

超高耐電圧素子の製造に必要となる厚膜の 4H 型炭化珪素(SiC)エピタキシャル層中の結晶欠陥を大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を用いた X 線トポグラフィによって評価した。16 keV のエネルギーに単色化した X 線を用い、回折ベクトルを $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ とすることで、膜厚 100 μm の SiC エピ層の表面からエピ層/基板界面までの深さ情報を含む X 線トポグラフを取得可能であることを明確に示した。また、同一の測定条件において貫通刃状転位のコントラストが明瞭に得られることも分かった。

キーワード : X 線トポグラフィ, SiC

背景と研究目的

SiC パワーデバイスはシリコン(Si)デバイスを凌駕する低電力損失が実現可能であることから、家電製品、産業機器、インフラ設備等の幅広い分野での更なる普及が期待されている。SiC パワーデバイスの作製には、エピタキシャル(エピ)成長層を備えた SiC 単結晶基板が使用されるが、SiC 単結晶中には多くの結晶欠陥(密度： $\sim 10^4/\text{cm}^2$)が存在し、これらが SiC デバイスの動作に悪影響を及ぼすことが知られている[1-3]。そのため、SiC デバイスの品質や信頼性向上のためには結晶欠陥を低減もしくは制御する必要がある。SiC エピ層中の結晶欠陥には、(1)基板中の結晶欠陥がそのまま引き継がれるもの[4]、(2)基板中の結晶欠陥がエピ成長時にその形態を変えて成長するもの[5, 6]、(3)基板中の欠陥とは無関係にエピ成長初期に異物等を起点として形成されるもの[7]が存在する。いずれの場合にも、エピ層中の結晶欠陥の起源とエピ層/基板界面には密接な関係がある。従って、SiC エピ層中の結晶欠陥を評価するにあたっては、デバイス動作に直接影響を与えるエピ層(ドリフト層)表面近傍のみでなく、欠陥の起源が存在するエピ層/基板界面までの情報を得るこ

とが重要である。

SiC 単結晶中の結晶欠陥を観察する有効な手法として X 線トポグラフィが用いられるが[4,8]、その測定配置は「透過配置」と「反射配置」に大別される。反射配置では試料表面に対して浅い角度で X 線を入射し、試料表面側に出射される回折 X 線を検出する。放射光施設では任意のエネルギーに単色化した X 線を利用できるため、試料に対する X 線の侵入長を最適化することで、表面近傍における結晶欠陥の情報を選択的に得ることが可能である[4]。そのため、SiC エピ層中の結晶欠陥の評価には放射光を用いた反射配置の X 線トポグラフィが適している。

当社では 3.3 kV 耐圧の SiC パワーデバイスを製品化しているが、今後は変電所等の電力基幹システムへの適用に向けてさらなる高耐圧化が望まれている[9]。そのためにはエピ層(ドリフト層)の厚膜化が必須となる。例えば、耐圧 10 kV 級の超高耐圧デバイスを作製するためには厚さ 100 μm 程度のエピ層が必要となる。厚いエピ層に対しても結晶欠陥の問題は継続すると考えられる他、デバイスの高耐圧化に伴い、これまで問題とならなかった結晶欠陥に起因した悪影響が顕在化する可能性

も考えられるため、厚膜 SiC エピ層に対する結晶欠陥評価技術を早期に確立する必要がある。しかしながら、100 μm を越える膜厚の SiC エピ層の表面からエピ層/基板界面までを反射配置で測定した例は少ない。ここでは、厚膜の SiC エピ層の有力な評価手法と考えられる反射配置の放射光 X 線トポグラフィにより、厚膜エピ層の深さ方向全体の評価を試みた結果について報告する。

実験

4度のオフ角を有する n 型 4H-SiC 基板 (0001)Si 面上に膜厚 100 μm のエピ層を形成した。X 線トポグラフィ測定は、SPring-8 BL16B2 で実施した。測定には Si(311) 分光器で 8 keV および 16 keV に単色化した X 線を用いた。 $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ (16 keV) および $g = \bar{1} \bar{1} 2 8$ (8 keV) の条件下で撮像を行った。両条件共に試料表面に対する X 線の入射角は 9.6° であった。入射 X 線の形状は幅 22 mm、高さ 2 mm とした。X 線トポグラフィは工業用 X 線フィルム上に記録しスキャナによる取り込みおよびデジタルカメラを備えた光学顕微鏡での透過観察により電子データに変換した。

結果および考察

Fig. 1 は膜厚 100 μm の SiC エピ層中に存在する三角欠陥 (triangular defect) [1] 周辺の X 線トポグラフィである。測定条件は X 線のエネルギー $E = 16 \text{ keV}$ 、回折ベクトル $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ である。画像中央よりも下方に三角欠陥の存在を示す二等辺三角形のコントラストが明瞭に観察されている。さらに、三角欠陥の周辺には基底面転位 (BPD: Basal Plane Dislocation) に対応する弧状の線状コントラスト [4] が多数存在している。一般的な三角欠陥は、Fig. 2(a) に示したようにエピ層表面に三角形の形態を呈するが、その内部には図 2(b) に示したように基底面上の積層欠陥を伴うことが知られている [1]。即ち、三角欠陥内部の積層欠陥が存在する基底面上では、三角形の右側の底辺がエピ層表面近傍に、左側の頂点がエピ層/基板界面近傍に位置していることになる。基底面転位は基底面上に存在しているため、Fig. 1 中の三角形の左側の頂点近傍において明瞭

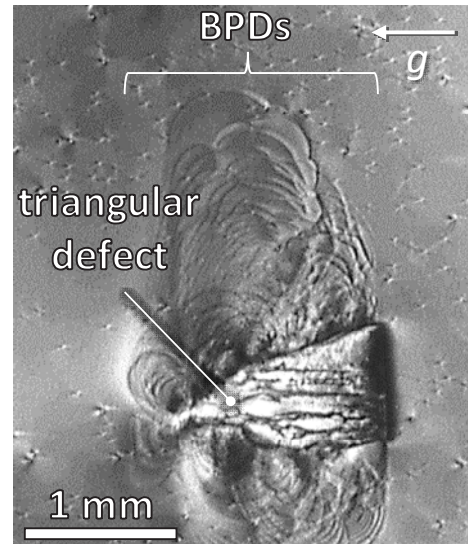


Fig. 1. X-ray topograph (16 keV, $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$) of a triangular defect in a 100 μm thick 4H-SiC epilayer

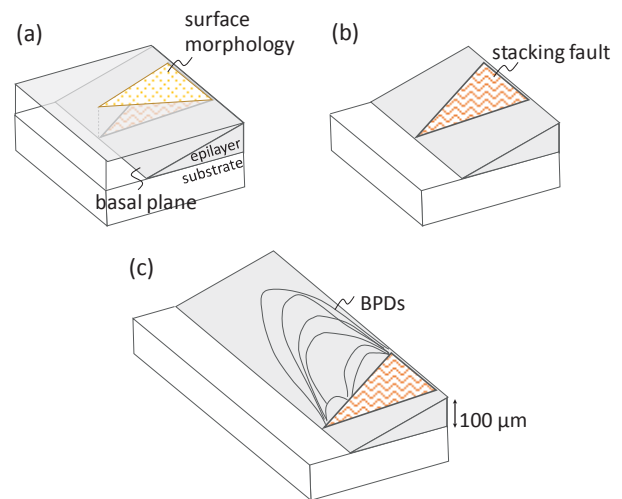


Fig. 2. Schematic illustrations of triangular defects. (a) Surface morphology and (b) a stacking fault on a basal plane. (c) The configuration of the defect shown in fig. 1.

に観察されている基底面転位は、エピ層/基板界面近傍に存在するものと考えられる。この三角欠陥の全体像を模式的に Fig. 2(c) に示した。以上から、前述の測定条件において膜厚 100 μm のエピ層のエピ層/基板界面までの情報を取得できることが分かった。

Fig. 3 は Fig. 1 の領域から 1 mm 程度離れた領域から得られた X 線トポグラフィである。Fig. 3(a) は $E = 16 \text{ keV}$ $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ 、Fig. 3(b) は $E = 8 \text{ keV}$ 、 $g = \bar{1} \bar{1} 2 8$ でそれぞれ撮像したもの

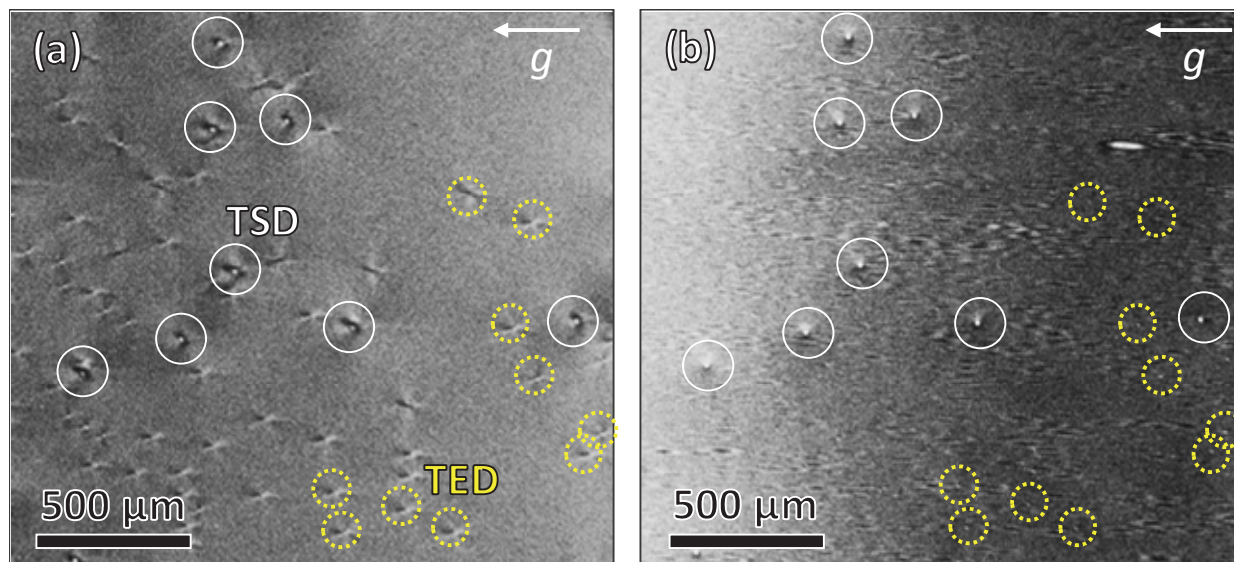


Fig. 3. X-ray topographs of TSDs and TEDs in 100 μm thick 4H-SiC epilayer.

(a) 16 keV, $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$, (b) 8 keV, $g = \bar{1} \bar{1} 2 8$

である。Fig. 3(a)、(b)ともに、貫通らせん転位 (TSD: Threading Screw Dislocation) および貫通刃状転位 (TED: Threading Edge Dislocation) に対応する輝点が観察された。TSD、TED ともに、基板を縦方向に貫通する転位であるため、基板を上から眺める視点で撮像された X 線トポグラフィ上では点状のコントラストとして観察される。図中に実線丸印で囲った大きい輝点が TSD であり、破線丸印で囲った輝点が TED である (TED については数が多いため、一部に対してのみ丸印を付した)。TSD については、Fig. 3(a)、(b) どちらにおいても明瞭に観察されているが、TED については Fig. 3(a) において極めて明瞭に観察できることが分かった。この理由については三つの要因が考えられる。一点目は、深さ方向から得られる情報量の違いである。試料への X 線入射角は両条件共に 9.6° であったため、入射 X 線エネルギーが大きい条件で得られた Fig. 3(a) では、Fig. 3(b) よりも深い位置の情報を含んでいると考えられる。二点目は回折に用いた格子面の違いである。 $(\bar{2} \bar{2} 4 16)$ の面間隔は $(\bar{1} \bar{1} 2 8)$ の面間隔の半分であるため、結晶の歪により敏感な面である。そのため、 $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ の条件 (Fig. 3(a)) において TED 周辺に存在する微小な歪 (格子面間隔のズレ) がより敏感に検出されたものと考えられる。三点目に関して、Fig. 3(b) では、画像水平方向に真空間仕切り用 Be 窓の研磨痕によって生じた縞模様 [10]

がみられており、この縞模様により TED 周辺の歪に起因したコントラストが埋もれてしまっていると考えられる。一方 Fig. 3(a) ではこの縞模様はみられない。Fig. 3(a) では、撮像に用いた X 線のエネルギーが Fig. 3(b) の 2 倍であるため、X 線と物質の相互作用が小さいことに起因して Be 窓研磨痕の影響が低減されたためであると考えられる。以上、三つの要因が重なることによって、Fig. 3(a) では、TED が明瞭に観察されたものと考えられる。

まとめと今後の課題

放射光を用いた $E = 16 \text{ keV}$ 、 $g = \bar{2} \bar{2} 4 16$ の条件下での反射配置の X 線トポグラフィによって、膜厚 $100 \mu\text{m}$ の SiC エピ層の深さ方向全体の情報を取得可能であることが分かった。また、TED を明瞭に観察できることが分かった。今後は、本技術を厚膜 SiC エピ層の評価に適用し、結晶欠陥が超高耐圧 SiC デバイスに与える影響を明確化することで、電力用途向け SiC デバイスの開発及び製品化を推し進める。

参考文献

- [1] K. Konishi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 04CP05 (2013).
- [2] M. Skowronski et al.: Phys. **99**, 011101 (2006).

- [3] S. Onda, et al.: *Phil. Mag. Lett.* **93**, 439 (2013).
- [4] T. Ohno et al.: *J. Crystal Growth* **260**, 209 (2004).
- [5] J. Hassan et al.: *J. Crystal Growth* **312**, 1828 (2010).
- [6] H. Tsuchida et al.: *J. Crystal Growth* **310**, 757 (2008).
- [7] T. Okada et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, No. 10A (2006).
- [8] H. Tsuchida et al.: *J. Crystal Growth* **306**, 254 (2007)
- [9] 松波弘之他: “半導体 SiC 技術と応用 第2版” 日刊工業新聞社 p.506 (2011).
- [10] 米山明男他、サンビーム年報・成果集 Vol 5 (2016) pp.18-21.

2016A5110, 2016A5410
2016B5110, 2016B5410

BL16XU, BL16B2

人工光合成用 GaN-ZnO ナノ粒子アノード電極膜の
XAFS/HAXPES による分析
Analysis of GaN-ZnO nanoparticle anode electrode for
artificial photosynthesis by XAFS / HAXPES

淡路 直樹, 穴澤 俊久, 眞鍋 敏夫, 天田 英之, 井土 幸夫, 熊坂 文明, 今中 佳彦
Naoki Awaji, Toshihisa Anazawa, Toshio Manabe, Hideyuki Amada,
Sachio Ido, Fumiaki Kumasaka, Yoshihiko Imanaka

株式会社 富士通研究所
Fujitsu Laboratories Ltd.

本多-藤嶋効果として知られている人工光合成技術は、光触媒を付与したアノード電極に光を照射し、それぞれの電極から、酸素、水素を発生するもので、エネルギー・環境問題に有望な技術である。この反応の高効率化に重要であるアノード電極は、導電性のフッ素ドープ酸化スズ(FTO)をガラス基板上にコートした上に、光触媒を形成する。一般に、高い反応効率を得るには、多元素からなる光触媒を大きい表面積で FTO 基板上に形成しなければならない。本報告では、エアロゾル式ナノ粒子堆積法(NPD)を用いて作成した $Ga_{1-x}Zn_xNi_{1-x}O_x$ アノード電極の組成 $x=0.45$ において、従来の電極に比べ約 100 倍の電流を得ることができた。その高い光電流の原因を調べるために、電極試料を放射光利用の X 線回折、HAXPES、および XAFS により分析した。その結果、NPD 膜の高い光電流は、結晶構造の揺らぎによる Conduction Band Minimum(CBM)の低下によるバンドギャップの減少に起因することが分かった。

キーワード : NPD, GaN-ZnO, 人工光合成, ナノ粒子膜, XAFS, HAXPES

背景と研究目的

太陽光を光触媒に照射することで、水、二酸化炭素から、貯蔵可能なエネルギー(水素、メタノール、メタンなど)を創成する技術は人工光合成をとも呼ばれ、環境・エネルギー問題を解決する有力な技術として注目されている。現在、可視光に応答するバンドギャップが狭い光励起材料に関する様々な研究が行われている。光触媒は大きく分けて、粉体系と電極系の2つに分類することができ、前者では、光触媒の粉体を水に分散させて反応させる系であり、全体のシステムが安価である反面、光反応で同時に発生する水素と酸素の分離工程が必要である。一方、電極タイプは本多-藤嶋効果として知られており、水槽中にアノード、カソードの各電極を設置し、光触媒を付与したアノード電極に光を照射し、それぞれの電極から、酸素、水素を発生するた

め分離工程が不要となり、工業的に魅力的な方法である。アノード電極は、電極法での水分分解システムの効率を決定するキーデバイスであり、導電性支持体(フッ素ドープ酸化スズ FTO)上に形成する光触媒自身の材料特性とその形態が高効率化に重要である。アノード電極では、太陽光励起による電子・ホール発生、電荷分離、ホールによる水の酸化と電荷の移動を効率よく行う必要がある。光反応は材料表面で起きるために、発生電流量を大きくするためには、水に接する材料の表面積が大きいことが有利である。このため、粒子径が小さく表面積が大きい粒子状の光触媒材料を電極表面に形成することが望ましい。我々が開発したナノパーティクルデポジション(NPD)[1-3]は、ドクターブレード法のような溶剤を用いることなく、結晶性の高いナノセラミック粒子構造体の膜が低温で形成でき

る手法であり、人工光合成用アノード電極に最適な成膜法といえる。今回、可視光応答光触媒として代表的な、六方晶ウルツ鉱構造結晶の GaN-ZnO 系固溶体[4,5]に NPD を適用した。この材料は、Ga-Zn、N-O が置換することで連続的に組成を変化することができ、GaN 中への ZnO の固容量が増すにつれてバンドギャップが小さくなり、吸収波長端が長波長側に広がる。今回、固溶組成 $x=0.45$ において NPD 成膜条件を変え、膜質を制御したところ、従来技術で成膜した電極に比べ、約 100 倍高い光電流を得た。本論分では、この高電流膜の構造の違いを放射光利用の XAFS や HAXPES により調べた。[6]

実験

実験では $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ の合成は、酸化物原料 Ga_2O_3 、 ZnO をアンモニアガス気流中で 1123K の高温で反応させる一般的な固相反応を用いたが、 ZnO の固容量は $x=0.45$ が限界であり、それ以上では ZnO が析出した 2 相状態となった。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ 合成粉末のバンドギャップは、 ZnO 量の増加とともに小さくなり、 $x=0.45$ で 2.53eV と最も小さくなった。我々は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ ($x=0.45$) 原料粉末を用いて、通常の方法で形成した NPD 膜 (NPD0) と、原料粒子搬送流速を 2 倍 (50 m/sec. → 100 m/sec.) にして成膜した NPD 膜 (NPD*) の 2 種類の試料を FTO 基板上に成膜した。Fig.1 に、原料と試料の外観と、分光計で測定した拡散反射スペクトルから変換した Kubelka-Munk 値と波長との関係を示す。原料粉末と NPD0 膜の外観の色は、どちらも黄色を呈しており、バンドギャップ値も両者で大きな違いはみられなかった。ここで、原料粉末の反射吸収端は 490 nm (バンドギャップ 2.53eV) であり、通常の方法で形成した NPD0 の反射吸収端は 545 nm (バンドギャップ 2.27eV) であった。一方、流速を 2 倍にした膜の外観上の色は茶色であり、分光計で評価した反射吸収端は 635 nm (バンドギャップ 1.97eV) と最小のバンドギャップとなった。この NPD 膜の光電流は、従来の約 100 倍である $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ が得られた。以下では、NPD 膜と原料粉末との原子構造の違いを比較し、高い光電流が得られた原因を考察した。

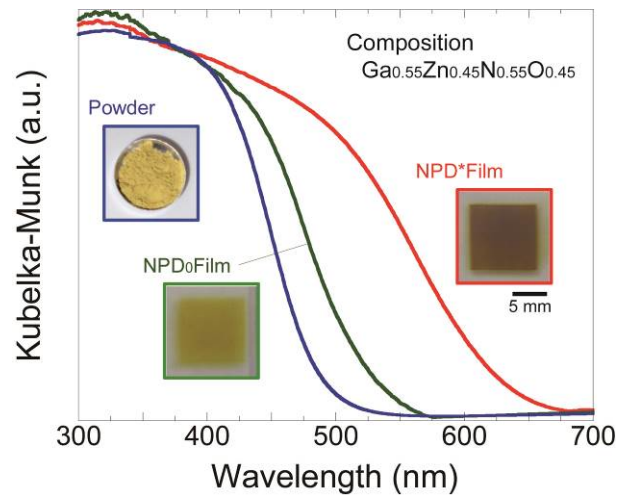


Fig.1 Kubelka-Munk values of the raw material powder (blue), NPD0 film (green), and NPD* film of $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ ($x=0.45$) solid solution.

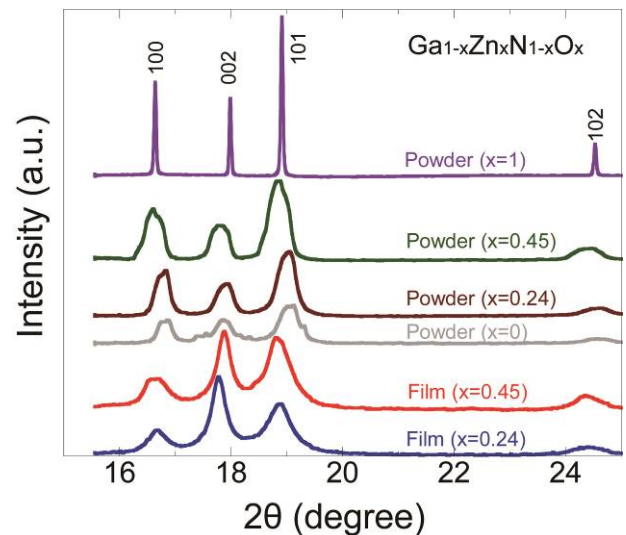


Fig.2 X-ray diffraction of raw material powder and NPD* film ($\lambda=0.8\text{\AA}$).

Fig.2 は放射光利用の X 線回折 (XRD) 結果 (波長 0.8\AA) である。NPD* 膜では (0002) 面のピークが強く、March-Dollase 関数を用いたリートベルト解析から、全体の 20% の結晶が (001) 方向に配向しているという弱い配向が見られた。

Fig.3 は XRD データのリートベルト解析から求めた格子定数 (a 軸、c 軸) の組成依存性を示す。a 軸長は、原料粉末、NPD* 膜とも ZnO 固容量とともにほぼ直線的に増加している。これは Zn のイオン半径が Ga のイオン半径よりも大きいことによると考えられる。一方、c 軸長は ZnO 固容量とともに上に凸型に変化した。これは ZnO の固容量が 50% 付近の組

成で、原子間距離のバランスが最も不安定になったためと考えられる。

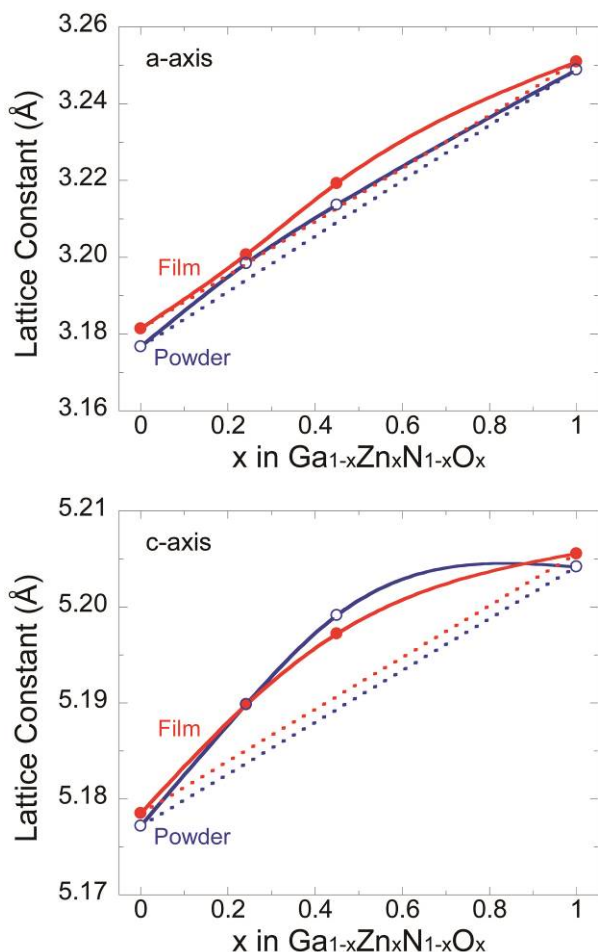


Fig.3 Composition dependence of lattice constants of the raw material powder and the NPD film obtained by Rietveld analysis.

Fig.4 は硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いた原料粉末および NPD*膜の結合エネルギー状態を示している。図中の結合エネルギーは、Au のフェルミエッジが 0 となるようにキャリブレーションを行っている。同一組成で比較した時、原料粉末と NPD*膜でスペクトルの挙動に大きな変化は見られなかった。一方、原料粉末、NPD*膜とも $Ga_{1-x}Zn_xN_{1-x}O_x$ 固溶体中の ZnO 量 x が増すにつれて、低結合エネルギー側にスペクトルが広がっている様子が分かる。低結合エネルギー側のスペクトル終端位置はバレンスバンド・マキシマムに相当するが、組成($x=0.45$)で最も低結合エネルギー側にあり、ZnO 量 0.45%の固溶体のバレンスバンドの電子準位が表面準位から最も高いところに位置することが分かる。

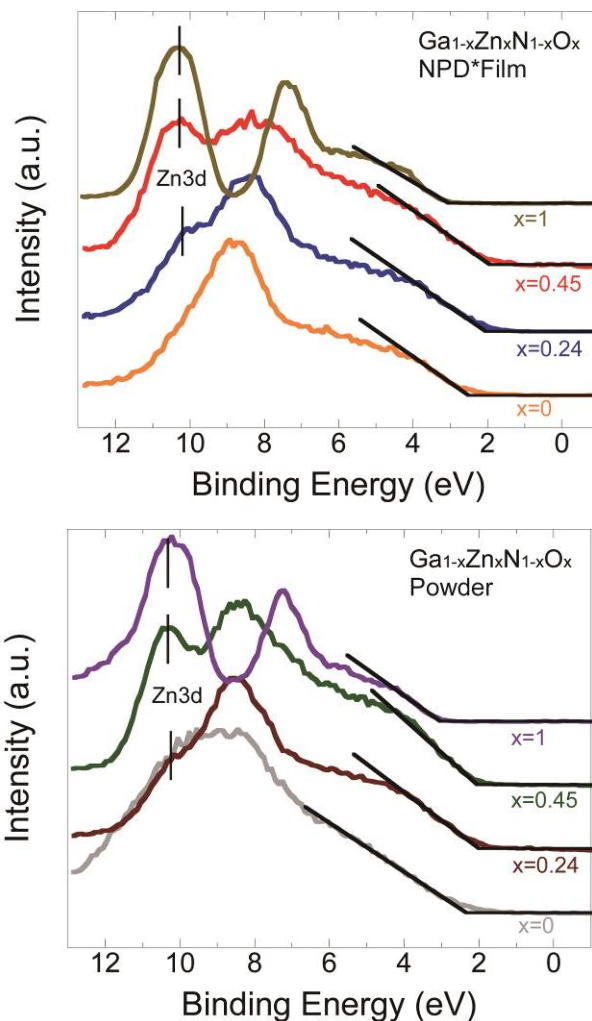


Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) around Fermi level for raw material powder and NPD film.

Fig.5 は、 $Ga_{1-x}Zn_xN_{1-x}O_x$ ($x=0.5$)組成の固溶体について、構成元素の電子軌道についての状態密度を第一原理計算から求めたものである。バレンスバンド・マキシマム付近では、Zn4p、O2p、N2p 軌道が混成したエネルギー準位が形成されている。このような軌道混成の結果、ZnO 量が増すにつれて、バレンスバンド位置が低結合エネルギーに移行したものと考えられる。

次に、 $Ga_{1-x}Zn_xN_{1-x}O_x$ の原料粉末と NPD*膜について、Ga K-edge (10367 eV)および Zn K-edge (9659 eV) において XAFS で測定を行い、XAFS スペクトル $\chi(k)$ を得た。解析は Athena ソフトにより行った。Fig.6 に組成($x=0.5$)における結果を示す。 $\chi(R)$ は、 $k^3 \chi(k)$

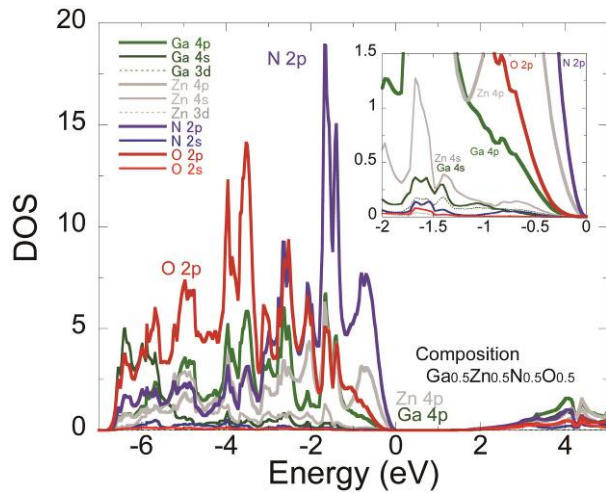


Fig.5 Density of states of solid solution $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ ($x=0.45$) simulated by first-principles calculations.

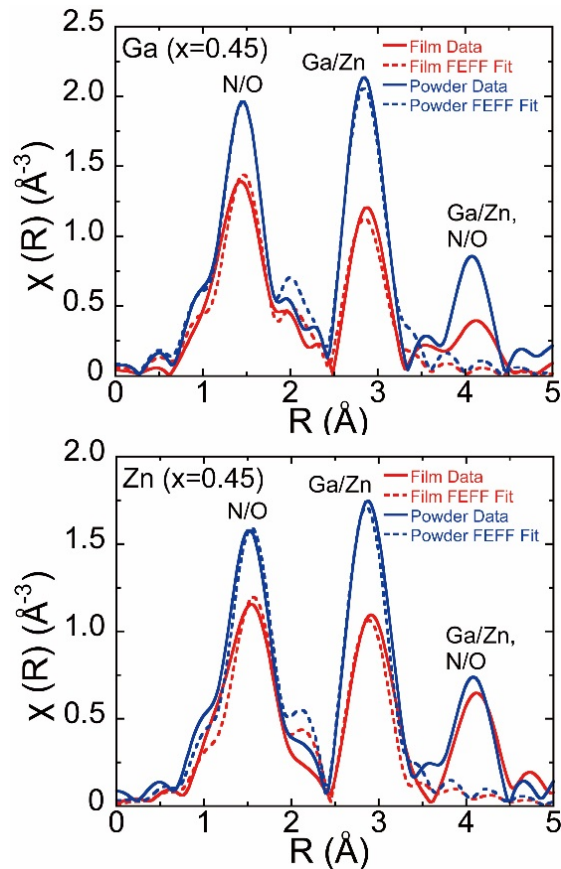


Fig.6 Xafs function $\chi(R)$ for Ga K-edge (upper) and Zn K-edge (lower) of $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_x$ ($x=0.45$) obtained by Fourier transformation of $k^3\chi(k)$.

にフーリエ変換を行い、実空間に変換したものであり、その強度は結合距離の秩序性を反映している。一方、点線は Artemis ソフトにより、ウルツ鉱構造の結晶構造をベースに

FEFF 計算を行い、 $\chi(R)$ をフィットしたものである。ここでは原子グループごとに距離の揺らぎを反映するデバイワラーパラメータ σ を導入し、Artemis ソフトにより解析を行っている。Fig.6 から、粉末試料に比べ、NPD*膜では近接ピークの強度はすべて低下しており、原子結合の秩序性が低下していることが分かる。この強度低下の傾向は、組成($x=0.45$)において最も顕著だった。Ga/Zn XAFS の $\chi(R)$ では、N/O が第1近接、Ga/Zn が第2近接、N/O/Ga/Zn が第3近接ピークに寄与しているが、特に第2近接の(Ga/Zn)-(Ga/Zn)結合の強度低下が大きい。NPD*成膜では、成膜プロセス中に粒子が破砕されるため、粒子に機械的圧力がかかり、結晶構造が乱れ、原子の秩序性が低下したものと考えられる。この原子結合の秩序低下は、NPD*膜の組成($x=0.45$)において最も顕著であった。

この秩序性の低下による原子間距離のばらつきが、バンドギャップに及ぼす影響を第一原理計算により調査した。

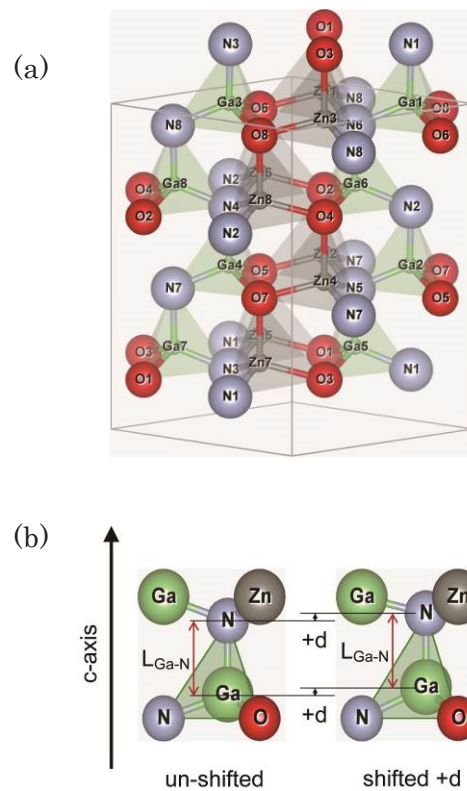


Fig.7(a) Relaxed crystal structure model of wurtzite. (b) Partial structure of the relaxed model where Ga-N position is displaced vertically.

計算は、Fig.7(a)に示したウルツ鉱構造を持つ $Ga_{1-x}Zn_xN_{1-x}O_x$ ($Z=50\%$)、GaN および ZnO について行った。Fig.7(b)は、これらの結晶構造において Ga-N、Zn-O 結合の c 軸方向の相対位置を d だけ変動させたモデルを示す。Fig.8 は変動量 d とバンドギャップの計算結果を示す。GaN-ZnO 固溶体、GaN、ZnO とともに変動によりバンドギャップは低下し、特に GaN-ZnO 固溶体ではわずかな変動量(0.4Å)で、結晶のバンドギャップは 0.5 eV 低下することが分かった。計算結果の内容を Fig.9 に図示するが、位置が変動した結果、主にコンダクションバンド分布が上下に広がった結果、バレンスバンド・トップとのバンドギャップが狭まったと考えられる。

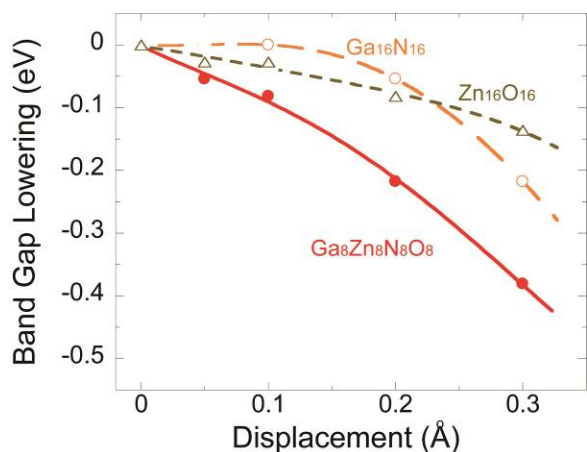


Fig.8 Simulation results of band gap decrease at different displacement.

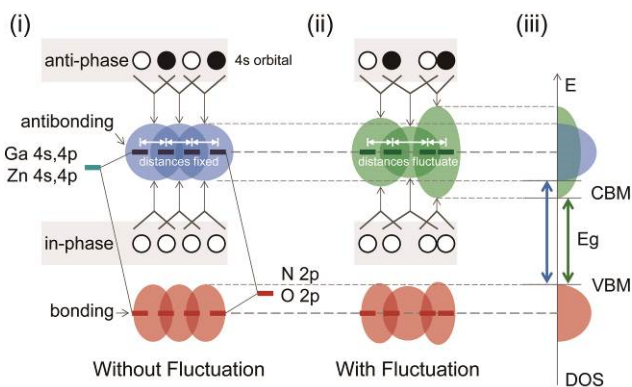


Fig.9 Schematic diagrams explaining the decrease in the band gap due to the displacement of the atomic position. (i)Electronic structures of the GaN-ZnO solid solution without fluctuation and (ii)with fluctuation, and (iii)density of states(DOS) with and without fluctuation.

今後の課題

上記のように、固溶体組成の光触媒材料に NPD プロセスの成膜条件を調整することで、原料粉末よりもバンドギャップが小さいナノ粒子アノード膜が形成できた。その原因を放射光により分析した結果、堆積時に原子位置の揺らぎが大きくなった結果、バンド構造が影響を受けたと考えられることが分かった。今回、GaN-ZnO を利用したアノード電極について、NPD 成膜法を適用したが、この方法は他の光触媒にも適用可能であるため、様々な光触媒に適用することで、人工光合成に最適なアノード電極を開発していく予定である。

参考文献

- [1] Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumasaka, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 05DA02 (2013).
- [2] Y. Imanaka, et al., Adv. Eng. Mater. **15**, 1129-1135 (2013).
- [3] Y. Imanaka, et al., J. Nanopart. Res. **18**, 102 (2016).
- [4] K. Maeda and K. Domen, J. Phys. Chem. C **111**, 7851-7861 (2007).
- [5] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. **43**, 7520-7535 (2014).
- [6] Y. Imanaka, et al., Sci. Rep. **6**, 35593 (2016).

2016A5110, 2016A5410
2016B5110, 2016B5410

BL16XU, BL16B2

強誘電体メモリ用 PLZT 薄膜の結晶化メカニズム Crystallization mechanism of sputter-deposited La-doped Pb(Zr,Ti)O₃ (PLZT) thin films for ferroelectric random access memory

野村 健二¹, 王文生², 山口 秀史¹, 中村 亘², 恵下 隆², 小澤 聡一郎²,
高井 一章², 三原 智², 彦坂 幸信², 濱田 誠², 片岡 祐治¹

Kenji Nomura¹, Wensheng Wang², Hideshi Yamaguchi¹, Ko Nakamura², Takashi Eshita², Soichiro Ozawa², Kazuaki Takai², Satoru Mihara², Yukinobu Hikosaka², Makoto Hamada² and Yuji Kataoka¹

¹株式会社富士通研究所, ²富士通セミコンダクター株式会社

¹Fujitsu Laboratories Ltd., ²Fujitsu Semiconductor Ltd.

強誘電体 La-doped Pb(Zr,Ti)O₃ の結晶化アニール時の雰囲気において、Ar に 2% の O₂ を含ませることで、分極特性の向上を通じて強誘電体メモリの製造歩留りが大きく向上することを見出した。結晶構造解析を行った結果、最適な O₂; 2% では膜表面のランダム配向結晶が消失していることが分かった。さらに、Ar/O₂ による結晶成長過程の違いを調べた結果、パイロクロア準安定相からペロブスカイト安定相への相転移速度が、Ar 雰囲気では速く O₂ 雰囲気では遅いことが明らかになった。最適な O₂; 2% では、膜表面から供給された O₂ により、膜厚方向に O₂ 濃度分布が生じた結果、膜表面のランダム配向結晶の形成が抑制され、下部電極から成長する配向成分のみが優先的に形成されたと考えられる。

キーワード：強誘電体メモリ, FRAM, PLZT, X 線回折

背景と研究目的

低消費電力、高速書き換え、多書き換え回数といった優れた特徴を備えた強誘電体メモリ (FRAM: Ferroelectric Random Access Memory) [1] は、スマートカードや認証デバイスに加えて、近年注目されているモノのインターネット (IoT: Internet of Things) 市場向けへの利用拡大が期待されている。当社は、1999 年に世界に先駆けて FRAM の量産を開始し、現在、設計寸法 0.18 μm、動作電圧 1.8 V、集積度 8 Mb の製品化に成功している [2]。

今回、我々は、強誘電体膜ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛 (PLZT: La-doped Pb(Zr,Ti)O₃) の結晶化アニール時の雰囲気において、アルゴン (Ar) に 2% の酸素 (O₂) を含ませる (O₂; 2%) ことで、分極特性の向上 (Fig. 1) を通じて、FRAM の製造歩留りが大きく向上することを見出した [3]。その理由を明らかにし、量産の安定化及び、さらなる高性能化を図ることを目的として、X 線回折

(XRD: X-ray diffraction) 及び、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いて、結晶構造解析や結晶成長過程の観測を行った。

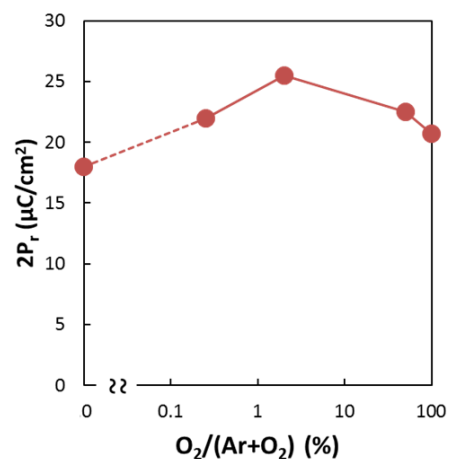


Fig. 1. Switching charge (which is approximately equal to remnant polarization 2P_r) obtained from PLZT ferroelectric cell-capacitor arrays in various O₂ contents of the postdeposition annealing (PDA).

実験

本実験で使用したサンプルの膜構造をFig. 2に示す。SiO₂/Si基板上に、下部電極としてPt / Tiを成膜した。さらに、スパッタリング法でPLZTを成膜した。PLZTの組成は、Zr / Ti比が0.4 / 0.6で、Laの添加量は2.0 mol%である。



Fig. 2. Schematic drawing of the deposited layer sequence.

アモルファスPLZT膜を結晶化するために、Table 1に示した条件でアニールを行った。

Table 1. PDA conditions.

O ₂ /(Ar+O ₂) (%)	PLZT結晶化アニール時間 (秒)			
0	-			90
0.25	10	30	60	
2				
50				
100	-			

XRD測定では、主にBL16XUのHuber社製8軸X線回折装置を使用した。X線のエネルギーは20 keVを選択し、検出器には2次元検出器PILATUS 100kを用いた。また、逆格子マッピング測定では、BL16B2のHuber社製6軸X線回折装置を使用した。X線のエネルギーは15 keVを選択し、検出器には同じ2次元検出器を用いた。上記2測定のX線波長が異なるため、見やすいように全てCuK α 線に波長を換算してグラフ化した。

結果および考察

Fig. 3に、2 θ / ω - χ 法で測定したマッピング測定結果を示す。Table 1に示した90秒の結晶化アニールを行った3サンプルを用いた。Fig. 3(a)はAr条件 (O₂; 0%)、 Fig. 3 (b)は最適条件 (O₂; 2%)、Fig. 3 (c)は O₂条件 (O₂; 100%) の結果である。Ar 条件 (O₂; 0%) では、PLZT{111}配向成分に加えて、ランダム成分 (矢印で示した PLZT{110}は配向成分ではなくランダム成分) が観測されている。O₂条件 (O₂; 100%) では、それらに加えて、

PLZT{100}配向成分も観測されている。一方、最適条件 (O₂; 2%) では、PLZT{111}配向成分のみが観測されており、Ar 条件 (O₂; 0%) や O₂条件 (O₂; 100%) で観測されたランダム成分は消失している。

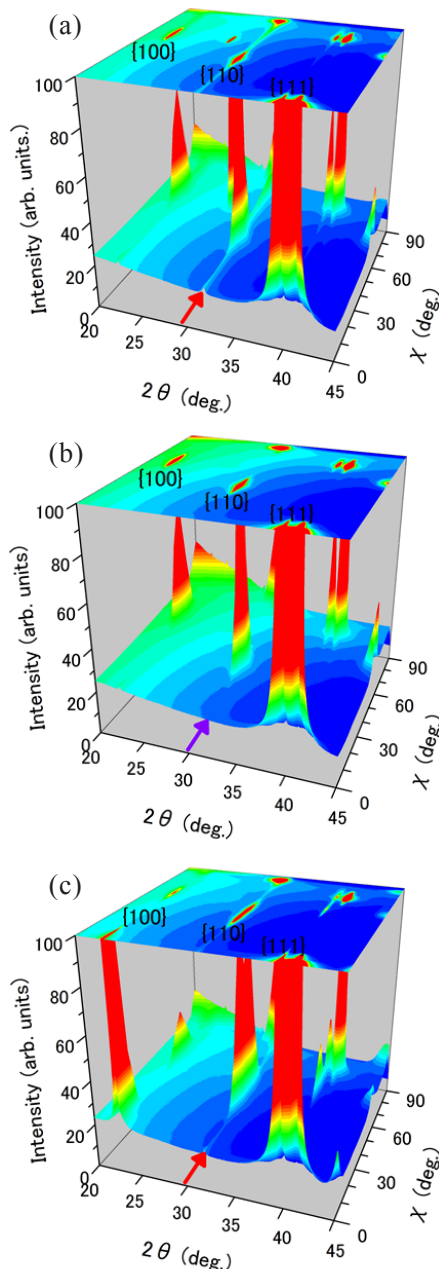


Fig. 3. Reciprocal lattice map obtained by 2 θ / ω - χ method: (a) O₂; 0%, (b) O₂; 2% and (c) O₂; 100%.

Table 1に示した90秒の結晶化アニールを実施した5サンプルについて、2 θ / ω 法で測定を行い PLZT{100}、PLZT{110}、PLZT{111}の回折強度と Ar/O₂流量比の関係を求めた。結果をFig. 4に示す。最適条件 (O₂; 2%) では、特異的にランダム成分が消失している。

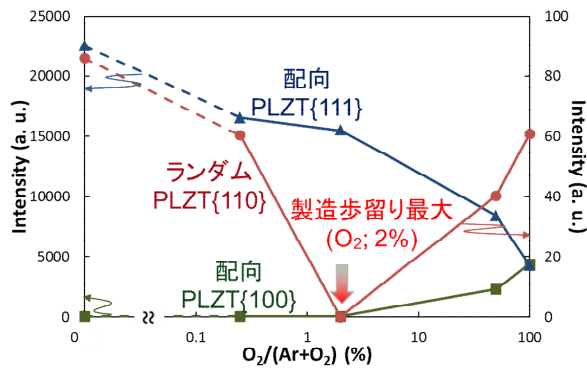


Fig. 4. XRD peak intensities of PLZT{100}, PLZT{110} and PLZT{111} from PLZT film as a function of O₂ content of PDA.

ランダム成分の存在箇所を特定するために、Fig. 5 に示した SEM 観察を行った。Fig. 5(a)は Ar 条件 (O₂; 0%)、Fig. 5 (b)は最適条件 (O₂; 2%) の結果である。Ar 条件 (O₂; 0%) では、下部電極から結晶成長したと考えられる配向成分に加えて、PLZT 表面にランダム成分が形成されている。一方、最適条件 (O₂; 2%) では、Fig. 3 及び Fig. 4 の XRD の結果と同様に、配向成分のみが観測されている。

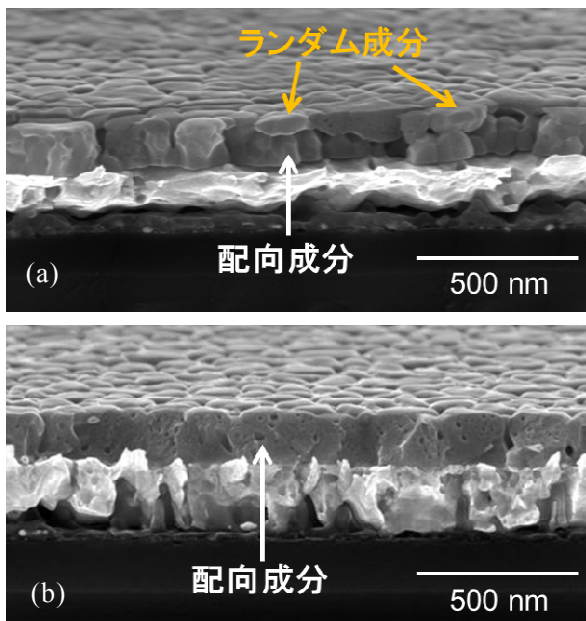


Fig. 5. SEM images of cross section and surface of (a) O₂; 0% and (b) O₂; 2%.

最適条件 (O₂; 2%) において、PLZT 表面のランダム成分が特異的に消失する理由を明らかにするために、結晶化アニール時の結晶成長過程の観測を行った。Fig. 6 は結晶化アニールの温度履歴を示している。成膜時はアモ

ルファス相であり、昇温過程において準安定相であるパイロクロア相に相転移している [4]ことは、別途 XRD 測定及び、X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 測定により確認した。

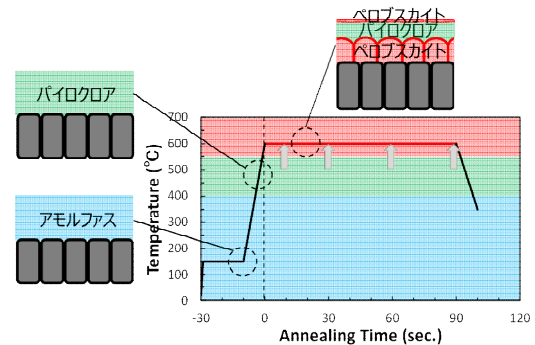


Fig. 6. PDA profile.

Table 1 に示した、Ar 条件 (O₂; 0.25%)、最適条件 (O₂; 2%)、O₂ 条件 (O₂; 50%) の 3 種類の Ar/O₂ 条件の其々に対して、結晶化アニール時間が 10、30、60、90 秒のサンプルを用いて結晶成長過程の観測を行った。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a)は Ar 条件 (O₂; 0.25%)、Fig. 7(b)は最適条件 (O₂; 2%)、Fig. 7(c)は O₂ 条件 (O₂; 50%) の結果である。

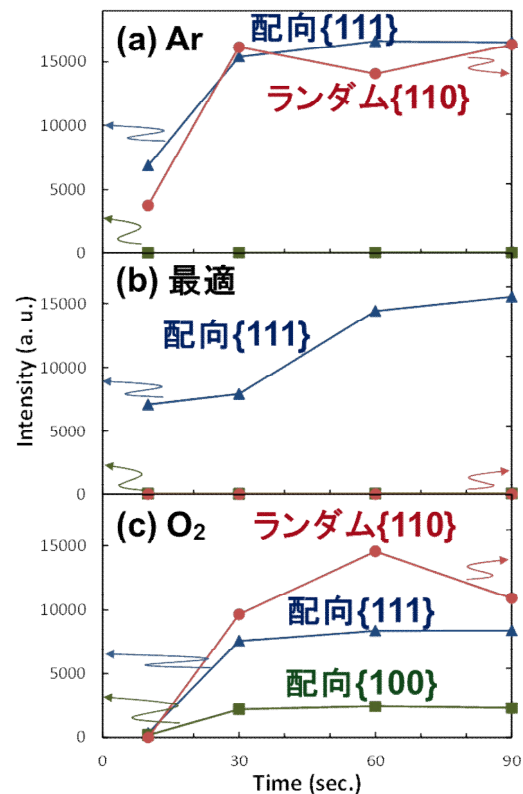


Fig. 7. XRD peak intensity growth during PDA of PLZT{100}, PLZT{110}, and PLZT{111} from (a) O₂; 0.25%, (b) O₂; 2%, and (c) O₂; 50%.

O₂; 0.25%では、10秒で既に配向成分もランダム成分も、ペロブスカイトへの相転移が進んでいる。O₂; 50%では、10秒時点でペロブスカイトへの相転移は、配向成分、ランダム成分共に全く起こっていない。即ち、アニール中の雰囲気によって、ペロブスカイトへの相転移速度が異なっており、O₂ 雰囲気では Ar 雰囲気よりも遅い。一方、O₂; 2%では、10秒時点において、配向成分に関しては O₂; 0.25%と同程度のペロブスカイト化が進んでいるのに対して、ランダム成分に関しては O₂; 50%と同様にペロブスカイト化は全く起こっていない。即ち、O₂; 0.25%や O₂; 50%とは異なり、下部電極近傍と PLZT 表面において、ペロブスカイト化の速度に違いが観測されている。Fig. 7の結晶成長過程の観測結果を Fig. 8に図として示す。

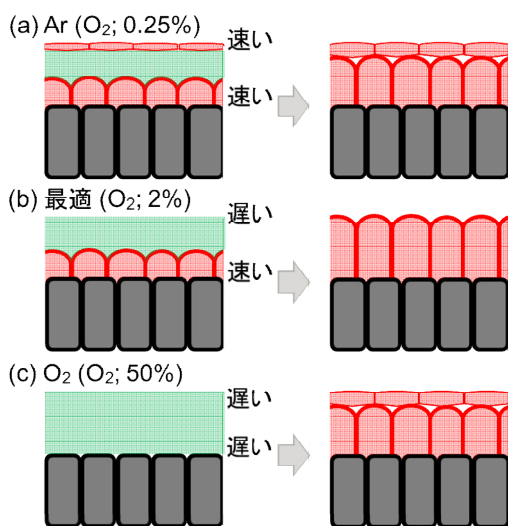


Fig. 8. Schematic drawing of the phase transition from the meta-stable pyrochlore phase to the perovskite phase: (a) O₂; 0.25%, (b) O₂; 2%, and (c) O₂; 50%.

Fig. 7(a)及び Fig. 8(a)に示した O₂; 0.25%では、下部電極からの配向成分も PLZT 表面のランダム成分もどちらもペロブスカイト化が同程度に非常に速く、最終的に表面にランダム成分が形成されている。Fig. 7(c)及び Fig. 8(c)に示した O₂; 50%では、配向成分もランダム成分もどちらもペロブスカイト化が同程度に非常に遅いため、最終的に表面にランダム成分が形成されている。それに対して、Fig. 7(b)及び Fig. 8(b)に示した O₂; 2%では、配向

成分は速く、ランダム成分は遅いため、配向成分のみが優先的に形成され、最終的には PLZT 表面のランダム成分が消失している。

Ar 条件 (O₂; 0.25%) と O₂ 条件 (O₂; 50%) におけるペロブスカイト化の速度の違いが何に起因するかを明らかにするために、準安定相であるパイロクロア相に着目し、結晶化アニール時の消失過程の観測を行った。結果を Fig. 9 に示す。O₂ 条件 (O₂; 50%) では、90秒後においても残留パイロクロア相が観測されている。本結果は、パイロクロア相は Ar 雰囲気よりも O₂ 雰囲気により安定的であることを示唆する[5]。

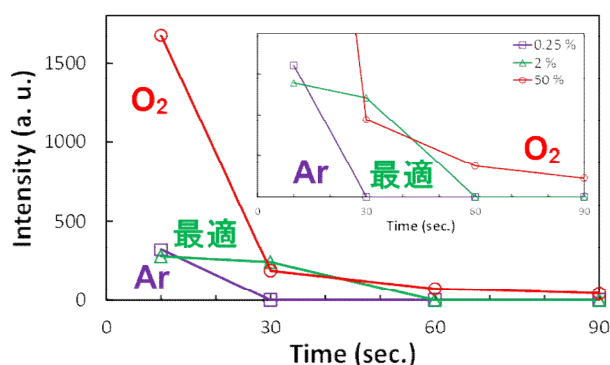


Fig. 9. XRD peak intensity reduction of pyrochlore{222} during PDA of O₂; 0.25%, O₂; 2% and O₂; 50%.

Fig. 10は、Fig. 9より得られた結果を基に、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移における O₂ の役割を模式図として示したものである。

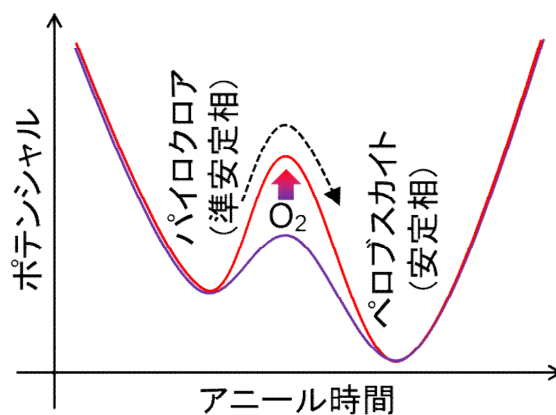


Fig. 10. Schematic drawing of the phase transition from the meta-stable pyrochlore phase to the perovskite phase in Ar atmosphere (purple line) and O₂ atmosphere (red line).

結晶化アニール時に PLZT 表面から供給した O_2 は、準安定相であるパイロクロア相から安定相であるペロブスカイト相への相転移の障壁を上げる役割を担っており、その結果、障壁が低い Ar 条件 (O_2 ; 0.25%) ではペロブスカイト化が速く (Fig. 10 紫線)、障壁が高い O_2 条件 (O_2 ; 50%) ではペロブスカイト化が遅くなり (Fig. 10 赤線)、両者のペロブスカイト化の速度に違いが生じたと考えられる。

また、最適条件 (O_2 ; 2%) において、下部電極から成長する配向成分と PLZT 表面のランダム成分でペロブスカイト化の速度に違いが生じた理由は、結晶化アニール時に PLZT 表面から供給した O_2 により、PLZT の膜厚方向に O_2 濃度分布が発生したためであると考えられる[6]。即ち、PLZT 表面から供給したわずかな O_2 (O_2 ; 2%) は、PLZT 表面の障壁を上げてペロブスカイト化を抑制し、障壁が低い下部電極近傍のペロブスカイト化のみを促進したと考えられる。ここで、Fig. 7(b)に示した最適条件 (O_2 ; 2%) のペロブスカイト化の過程では、10 秒から 30 秒まではペロブスカイト化の速度の鈍化が観測されている。また、同様に、Fig. 9 に示した最適条件 (O_2 ; 2%) のパイロクロア消失過程においても、10 秒から 30 秒まではパイロクロア相の消失速度の鈍化が観測されている。このように、最適条件 (O_2 ; 2%) では、2 段階結晶成長という特徴的な挙動を示している。この理由は、最適条件 (O_2 ; 2%) においては、下部電極近傍は障壁が低いために Ar 条件のようにペロブスカイト化が促進されるが、ある程度ペロブスカイト化が進むと、必ず PLZT 表面近傍に存在する障壁が高い領域に突入し、その結果、 O_2 条件のようにペロブスカイト化が抑制されるためであると考えられる。即ち、最適条件 (O_2 ; 2%) で観測された 2 段階結晶成長は、Fig. 10 に示した結晶成長メカニズムを強く支持する。

本課題により、強誘電体膜 PLZT の結晶化アニール時の雰囲気をもっと最適な O_2 ; 2%にした場合に FRAM の製造歩留りが大きく向上する理由が、PLZT 表面のランダム配向 PLZT の形成を抑制したためであることが明らかになった。また、ランダム配向 PLZT が最適な

O_2 ; 2%で消失した理由が、PLZT 表面から供給したわずかな O_2 は、表面近傍のみにおいてパイロクロア相からペロブスカイト相への相転移の障壁を上げる役割を担うことにより、下部電極からの配向 PLZT を優先的にペロブスカイト化させたためであることが明らかになった。本課題で得られた成果を、今後の FRAM の高歩留り安定量産及び、さらなる高性能 FRAM の開発の指針として活用することを予定している。

参考文献

- [1] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer, Heidelberg, 2000) Springer Series in Advanced Microelectronics, Vol. 3, Chap. 2.
- [2] T. Eshita, W. Wang, K. Nakamura, S. Ozawa, Y. Okita, S. Mihara, Y. Hikosaka, H. Saito, J. Watanabe, K. Inoue, H. Yamaguchi, and K. Nomura: *J. Phys. Sci. Appl.* **5**, 29 (2015).
- [3] W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita, S. Ozawa, K. Takai, S. Mihara, Y. Hikosaka, M. Hamada, and Y. Kataoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PF14 (2017).
- [4] E. S. Lee, H. W. Chung, S. H. Lim, and S. Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.* **A23**, 773 (2005).
- [5] G. R. Fox and S. B. Krupanidhi, *J. Mater. Res.* **9**, 699 (1994).
- [6] R. Wang and P.C. McIntyre, *J. Appl. Phys.* **97**, 023508 (2005).

X線反射率によるリチウムイオン電池電極／電解液界面のその場計測 In situ XRR Analysis of Electrode/Electrolyte Interface at actual LIB

高松 大郊¹, 水野 翔平¹, 平野 辰巳^{1,2}

Daiko Takamatsu¹, Shohei Mizuno¹, Tatsumi Hirano^{1,2}

¹株式会社日立製作所, ²京都大学

¹Hitachi Ltd., ²Kyoto University

リチウムイオン二次電池 (LIB) の長寿命化・高出力化のためには、電極／電解質界面反応の詳細を理解し制御する必要がある。そこで、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルを作製し、電池動作下でのその場 X 線反射率 (X-ray Reflectivity) 計測に取り組んだ。充放電に伴う全反射臨界角の可逆変化が観察され、Li 挿入脱離による LiCoO₂ の密度変化を高精度に捉えることができた。

キーワード：リチウムイオン電池, 薄膜電極, 電極／電解液界面, X 線反射率

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、ラップトップ PC、携帯電話などの民生機器で幅広く利用されており、今後は、プラグインハイブリッド電気自動車、電気自動車への車載や屋外への設置が期待されている。そのためには、LIB の更なる耐久性・安全性の向上が必要である。

LIB のサイクル特性・レート特性の限界は、電極／電解液界面での副反応 (特に正極側) に依存することが共通認識になっている [1-2]。電極反応進行時、電極／電解液界面では、イオンの溶媒和・脱溶媒和による界面層 (SEI) の形成、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う電極の電子・局所構造の変化、リチウムイオンの化学ポテンシャル勾配に伴う界面での電気二重層・空間電荷層が生じている。これらの種々の界面反応が LIB のサイクル特性と出力特性の限界を規定していると考えられている。そのため、LIB のさらなる性能向上には、電極／電解液界面の詳細を明らかにし、その界面反応を制御することが必要不可欠である。しかしながら、電池動作中の電極界面の化学状態や反応機構は未解明な部分が多い。これは、界面反応は数ナノメートルのオーダーで起こっているが、この領域での挙動を電池作動状態にて観察する手法が限られ

ることに起因する。また、LIB に用いられる合剤電極は複雑なモロフォロジーを有するため、ナノメートルオーダーの電極／電解液界面を規定することが困難である。そこで我々は、①界面が明確に規定できる平坦な薄膜電極を用いて、②電極最表面をナノスケールでその場評価できる XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) の技術開発を検討してきた [3-4]。一方、X 線反射率 (XRR) による薄膜モデル電極の電極／電解液のその場計測が報告されており [5-6]、XAS と同様に有効な界面評価手法と考えられる。しかし、これらの X 線その場計測は、特殊なデザインモデル電気化学セルを用いており、実電池環境とは乖離があった。そこで本研究では、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルを作製し、その電池動作中の正極 (LiCoO₂) / 電解液界面のその場 XRR 計測を検討した。

実験

正極は、Si 基板 (20 mm 角) / Cr (3 nm) / Pt (20 nm) 上に、PLD (パルスレーザー堆積) で LiCoO₂ を製膜した薄膜である。LiCoO₂ の PLD 条件は、Nd:YAG レーザー (出力: 200 mW、波長: 266 nm)、ターゲット: Li 過剰 LiCoO₂、酸素分圧: 0.2 Pa、基板温度: 600°C、製膜時間: 30 min とした。得られた LiCoO₂

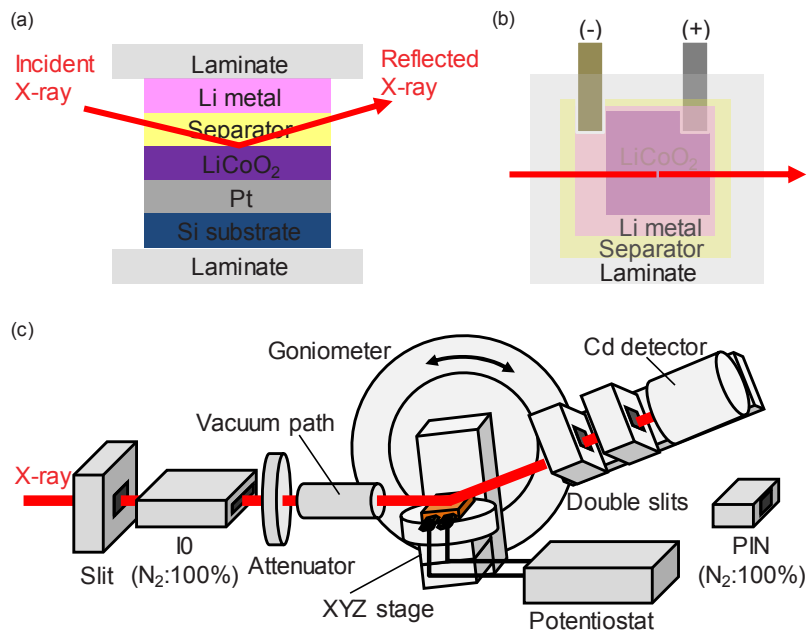


Fig. 1. Schematic drawing of (a) cross view and (b) top view of the Laminate cell. (c) Schematic of in situ XRR measurement of the LIB cell under battery operation at BL16XU.

薄膜は、広角・面内 X 線回折測定から、(00 l) 配向の LiCoO₂ 単相からなる c 軸が幅広い分布を持つ多結晶薄膜であった。薄膜型ラミネートセルは、薄膜正極、セパレータ、電解液：EC/DEC=1/2、リチウム塩：LiClO₄ (2 Mol)、対極：Li 金属で構成され、Al ラミネートでシールされた構造である。Fig. 1(a)(b)に、本研究で作製した薄膜型ラミネートセルの断面および上面の模式図を示す。XRR 測定では、ラミネートセルの上面から X 線を入射し、LiCoO₂ 薄膜/Pt/Cr/Si 積層基板の各層で反射・干渉した X 線を検出した。Fig. 1(c)に、本研究における XRR 実験の模式図を示す。XRR 測定は、SPring-8 の BL16XU で実施した。Si (111) の二結晶分光器により X 線エネルギー：21 keV、入射ビームサイズ：20 (鉛直) × 500 (水平) μm、Cd 検出器などの実験条件で実施した。X 線強度は $\sim 1 \times 10^{11}$ photon/sec であった。

薄膜型ラミネートセルの充放電は、3.2 V ~ 4.2 V (vs Li/Li⁺、以下割愛) の電位領域を、走査速度：0.1 mV/sec の CV 法 (Cyclic Voltammetry) で行い、その間、 $2\theta = 0.1 \sim 0.7^\circ$ の角度範囲での XRR 測定を繰り返した (各測定時間：386秒)。また、充電前の開回路 (OCV)、充電後の 4.2 V、放電後の 3.2 V の 3 点では、ア

ッテネータと連動して $2\theta = 0.1 \sim 1.6^\circ$ の全角度範囲での XRR 測定を実施した。XRR の反射率プロファイルからの電子密度分布への解析は、MOTOFIT [7] にて行った。

結果および考察

Fig. 2(a)に、XRR 測定時の薄膜型ラミネートセルの CV 曲線を示す。3.9 V 近傍に Li の挿入・脱離による鋭いピークが存在しており、Li 挿入脱離反応が進行していることが分かる。電極サイズ、LiCoO₂ 膜厚： ~ 33 nm、電気量から換算した充電時の電気容量は 158 mAh/g であり、妥当な結果となっている。Fig. 2(b)(c)に、CV 曲線上の青印で示した各電位における XRR プロファイルを示す。Fig. 2(b)は充電中、Fig. 2(c)は放電中の結果である。 $2\theta = 0.22^\circ$ 近傍で観察された反射率が最低となる位置 (青矢印) は、LiCoO₂/電解液界面での全反射臨界角 (θ_{TR}) に相当する。 θ_{TR} 周辺の拡大図を右側に示した。充電により θ_{TR} が低角側にシフトし、放電により θ_{TR} が広角側にシフトした。 θ_{TR} の変化は、LiCoO₂ と電解液の密度差を反映しており、低角側へのシフトは密度差の低下を、広角側へのシフトは密度差の増加を意味する。ここで、充電における θ_{TR} の低角シフト量 (密度減少分) から算出

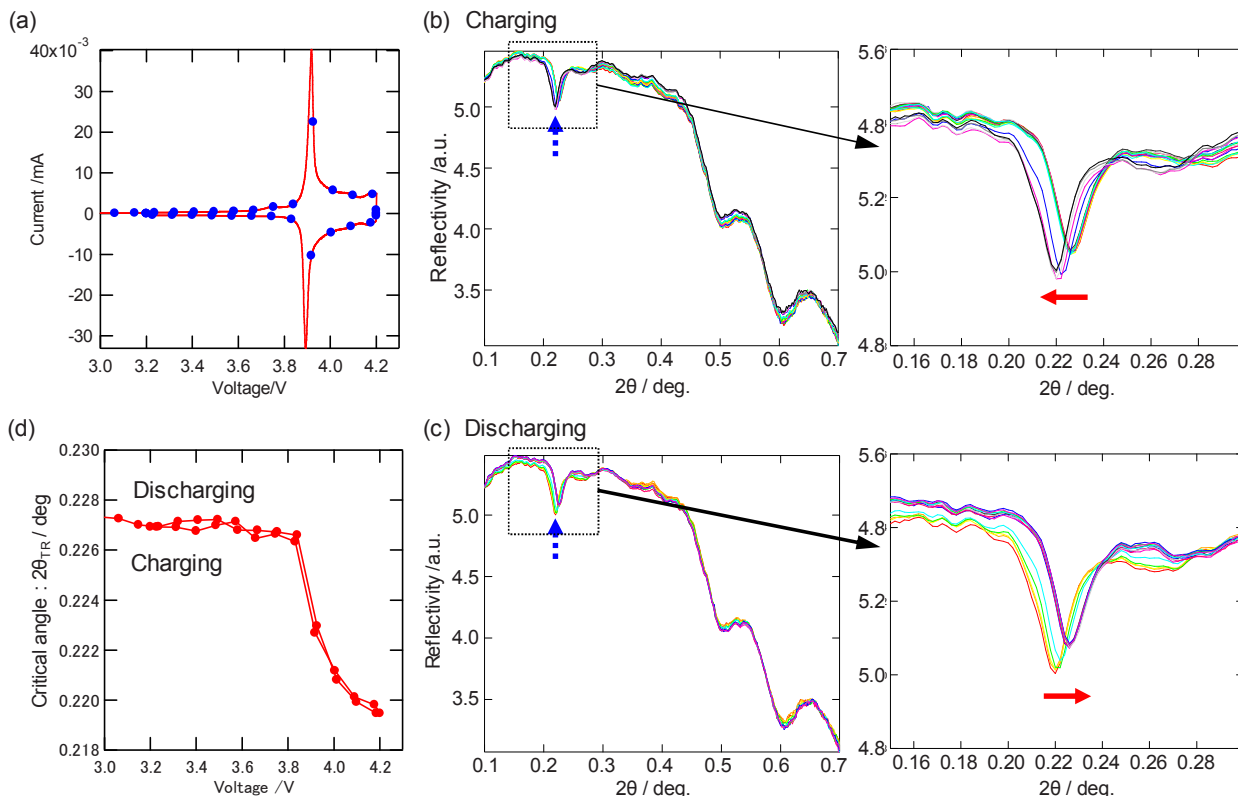


Fig. 2. (a) CV curve of the LIB Cell during in situ XRR measurements. Scan rate is 0.1 mV/sec. XRR profiles are measured at the points shown as blue circles. (b)(c) Obtained XRR profiles during (b) charging and (c) discharging, respectively. Blue arrows indicated the critical angle (θ_{TR}) of the LiCoO_2 / Electrolyte interface. (d) Plots of the θ_{TR} changes during charging and discharging.

した密度差は、 -0.36 g/cm^3 であった。この密度差は、 LiCoO_2 から $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ への密度変化： -0.27 g/cm^3 とほぼ等しい[8]。このことから、XRRにおける θ_{TR} の変化は、充放電による LiCoO_2 の密度変化を検出していると考えられる。Fig. 2(d)に、充放電中の θ_{TR} を電位に対してプロットした結果を示す。充電では3.9 V付近で θ_{TR} が減少し、放電により元の角度に戻っている。このことから、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルに対しても、Li挿入脱離反応で生じる電極界面密度差の可逆変化をその場計測できることが分かった。さらに、反射率が最低となる θ_{TR} の解析精度から、密度差の解析精度が0.1%と非常に高いことが判明した。

続いて、OCV、充電4.2 V、放電3.2 Vの3点で取得した反射率プロファイルのフィッティング解析を行った。Fig. 3(a)の反射率プロファイルをフィッティング解析することで、Fig. 3(b)の散乱長密度 (SLD) を見積もった。また、Table 1にはフィッティング解析結果を

まとめた。Fig. 3(b)ならびにTable 1から、OCVから4.2 Vへの充電により、①SLDが減少し、②界面幅は増加した。また、4.2 Vから3.2 Vへの放電により、①SLDが増加し、②界面幅は減少した。①のSLDが充電で減少し放電で増加したことは、Li脱離・挿入による LiCoO_2 の密度変化を反映していると考えられる。また、②の界面幅が充電で増加し放電で減少したことは、充電で LiCoO_2 電極内のリチウムイオン濃度勾配が増加し、放電で元に戻っていく様子を反映していると考えられる。以上から、実電池と同じ構成のラミネートセルに対しても、XRRによって充放電中の LiCoO_2 の界面幅・膜密度の変化を定量算出できることが分かった。

今後の課題

本研究で確立した薄膜型ラミネートセルのその場 XRR 計測は、密度差の解析精度が0.1%と非常に高精度であった。しかし、LIBの充放電に伴うLi移動による LiCoO_2 の膜厚

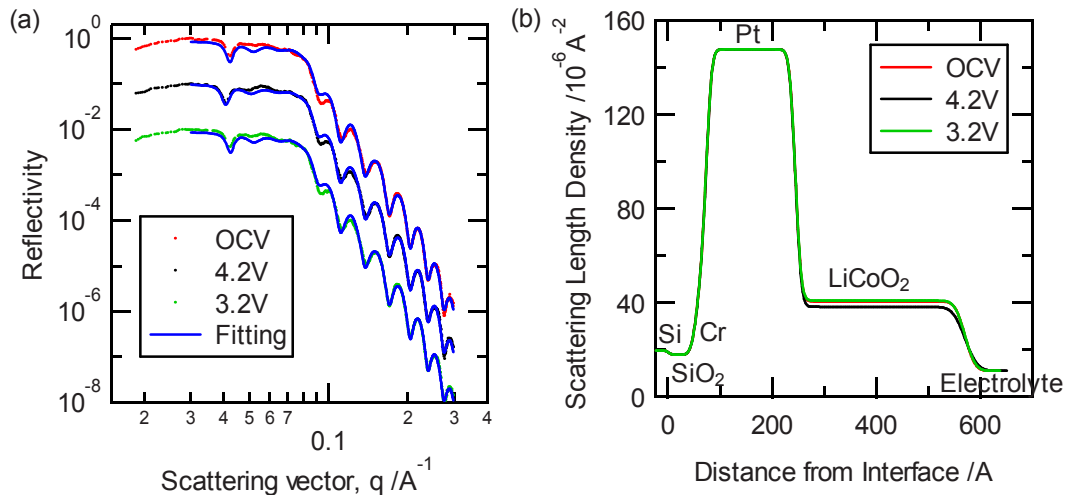


Fig. 3. (a) Reflectivity profiles and corresponding fitting results. (b) Scattering Length Density calculated by fitting.

Table 1. Fitting results of XRR. Refractive index = $1 - \delta + i\beta$, SLD = $2\pi/\lambda^2 \times \delta$, iSLD = $2\pi/\lambda^2 \times \beta$.

XRR	SLD			Film thickness(Å)			Roughness of interface(Å)			iSLD		
	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V
Electrolyte	10.987	←	←	-	-	-	-	-	-	(0.005081)	←	←
LiCoO2	(40.521)	38.203	40.86	326.34	←	←	14.927	18.9	15.646	(0.61626)	←	←
Pt	(147.69)	←	←	170.58	←	←	9.0445	←	←	(11.585)	←	←
Cr	(56.458)	←	←	18.337	←	←	8.1893	←	←	(1.0305)	←	←
SiO2	17.82	←	←	54.913	←	←	9.3728	←	←	(0.041963)	←	←
Si	(19.689)	←	←	-	-	-	(5)	←	←	(0.067651)	←	←

変化の検出感度が、X線では十分でない可能性が示唆された。今後は、軽元素に高感度でLiの散乱因子が負という特徴を有する中性子線による薄膜型ラミネートセルのその場中性子反射率計測を進めてゆく。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）の支援により実施した。

参考文献

- [1] D. Aurbach et al., J. Power Sources **165**, 491 (2007).
- [2] D. Aurbach, et al., J. Electrochem. Soc. **147**, 1322 (2000).
- [3] D. Takamatsu et al., J. Phys. Chem. Lett., **2**, 2511 (2011).
- [4] D. Takamatsu et al., Angew. Chem. Int. Ed., **51**, 11597 (2012).

- [5] M. Hirayama et al., J. Power Sources **168**, 493 (2007).
- [6] M. Hirayama et al., J. Electrochem. Soc., **154**, A1065 (2007).
- [7] A. Nelson, J. Appl. Cryst. **39**, 273 (2006).
- [8] H. B. Yahia et al., Chem. Mater. **25** (2013) 3687-3701.

XAFS によるフルホイスラ合金 $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の微細構造評価 XFAS Analysis of Full Heusler $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ alloy film

西出 聡悟, 南部 英, 黒崎 洋輔, 米山 明男, 早川 純

Akinori Nishide, Akira Nambu, Yosuke Kurosaki, Akio Yoneyama, Jun Hayakawa

株式会社日立製作所

Hitachi Ltd.

低環境負荷の熱電変換材料と期待されるフルホイスラ合金 $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜を、 MgO 単結晶上にマグネトロンスパッタリング法で製膜し、熱処理した試料について、熱処理温度と結晶構造の関係を X 線吸収微細構造法 (XFAS)、X 線回折法 (XRD)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) にて評価した。その結果、 600°C 以上の熱処理で L_{21} 構造の形成が確認され、 800°C 熱処理の $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜ではエピタキシャル薄膜が得られることがわかった。

キーワード：熱電変換材料, ホイスラ合金, XAFS

背景と研究目的

近年、エネルギー問題を解決するために、再生可能エネルギー利用の促進に加えて一次エネルギーの利用過程で発生する排熱の有効活用が重要な課題となっている[1,2]。排熱の総エネルギー量は一次エネルギーの約 65%を占め、その多くはプラント、産業インフラ、民生用プロダクト、モビリティなど広範囲に発生している[1,2]。特に室温から 200°C の温度域に存在する排熱は全体の 70%にもなり、その回収は非常に重要な課題である。この課題を克服する技術として温度差により材料が電圧を発生するゼーベック効果を使った熱電変換材料がある[1,2]。熱電変換材料を用いた熱回生システムはタービン等のように駆動部がなく小型化が可能であり、幅広い温度の排熱活用に適すると考えられている。熱電変換材料の性能指数 ZT はゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、絶対温度 T を用いて $ZT = S^2/\rho\kappa$ と表される。一般に ZT は材料が半導体的電子状態を有し、ナノスケールの微細な組織が形成されているとき大きくなると知られている。

現在 200°C 以下の温度領域において性能指数が実用水準に近い物質として Bi_2Te_3 がある[3,4]。しかし Bi_2Te_3 の主成分である Te は毒元

素かつレアメタルであり原料費が金と同程度であるため、製品に適用できる範囲が限定され、普及の障害となっている。一方、 Bi_2Te_3 に対し熱電変換特性は劣るが低コスト・低環境負荷な Fe 基フルホイスラ合金が知られている[5]。 Fe 基フルホイスラ合金において、 $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ が第一原理計算により高いゼーベック係数を有すると予測され、薄膜での形成事例が報告されている[6,7]。同様に $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜を形成し、 $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 合金の結晶構造である L_{21} 構造を維持しながらナノスケールの微細組織、とくに結晶性や粒径を制御できれば ZT を向上させられる可能性がある。そこで本研究では $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の形成条件のうち熱処理温度に注目し、 200°C から 800°C で熱処理した $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の結晶構造と結晶性を評価した。

実験

本研究における薄膜試料は、超高真空仕様の DC マグネトロンスパッタリング装置を用いて膜厚が 100nm となるように製膜した。成膜チャンバーの到達真空度は $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であり、成膜中の Ar 分圧は 0.4Pa とし、成膜時に加熱処理は行わなかった。基板は(100)面に切り出された MgO 単結晶基板を用いた。製膜

の前処理として MgO の酸素欠損を補うため、大気中にて 800°C の熱処理を施したものをを用いた。さらに高真空中で 200、400、600、800°C の加熱処理を施した。得られた薄膜試料の結晶構造を X 線回折 (XRD: X-ray diffraction)、X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)、走査型透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) で評価した。STEM の観察試料は MgO(001) 面に沿うように FIB (Focused Ion Beam) で切り出し観察面を形成した。XAFS 測定は SPring-8 の BL16B2 で行った。Si(111) の 2 結晶分光器を介した X 線を試料に照射し、19 素子 SDD 検出器を用いた蛍光収量 XAFS 法にて測定した。ホイスラ合金薄膜の結晶構造を評価するため Fe 原子周囲の局所構造を評価した。

結果および考察

はじめに MgO(100) 面上にマグネトロンスパッタリング法で製膜し熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜の結晶構造と熱処理温度の関係を議論する。図 1 に、200、400、600、800°C で熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜の XRD プロファイルについて縦軸を log スケールとしたプロットを示す。200°C 熱処理品と 400°C 熱処理品の XRD プロファイルにおいては、MgO 基板の (200) 面を示す $2\theta = 42^\circ$ 近傍のピークのみが観測された。一方、600°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜と 800°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜の XRD プロファイルにおいては、 $2\theta = 31^\circ$ 、 66° 近傍にて回折ピークが観測された。これら XRD プロファイルから Fe₂(TiV)Si 薄膜は製膜した直後は非晶質であるが、600°C 以上の熱処理で結晶化することが分かった。また、 $2\theta = 31^\circ$ 、 66° 近傍の回折ピークは Fe 基フルホイスラ合金の先行例を参照すると [7,9]、それぞれ L₂₁ 構造の (200)、(400) 回折ピークに帰属できる。並行な 2 面の (200) 面、(400) 面のみが観測されたことから Fe₂(TiV)Si 薄膜は MgO(100) 面上で配向して結晶成長していると予想される。また (200) 回折ピークに注目すると、熱処理温度の上昇にともないピーク強度が増加することから、800°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜がより高い結晶性を有すると

いえる。

次に、得られた Fe₂(TiV)Si 薄膜が L₂₁ 構造を形成していることを確認するために、結晶格子を STEM にて観察した結果を議論する。図 2(a)(b) に 800°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜の STEM 像と、図 2(c) に L₂₁ 構造 (011) 面の原子配列の模式図を示す。図 2(a) において、MgO 基板を表す岩塩構造と Fe₂(TiV)Si 薄膜の格子像がみられる。Fe₂(TiV)Si 薄膜の格子は MgO の (100) 方向に沿うように配列し MgO と Fe₂(TiV)Si 薄膜の界面に注目するとよく格子整合していることから、Fe₂(TiV)Si 薄膜はエピタキシャル成長しているとわかる。これは XRD で (200)、(400) 方向の回折ピークのみが観測されたことと整合する。次に、図 2(b) において、Fe₂(TiV)Si 薄膜の格子像を拡大してみると、明点が連続した原子列と明点と暗点が交互に配列した原子列の 2 種類が交互に並んでいるとわかる。STEM 像では原子量の重い元素が明るくなることから明点は Fe、Ti、V のいずれかと考えられ、暗点は Si と考えられる。ここで図 2(c) に示す L₂₁ 構造 (011) 面の模式図をみると、L₂₁ 構造 (011) 面は Fe 原子からなる原子列と Ti、Si が交互に並んだ原子列からなる。このことを鑑みると図 2(a)(b) の 800°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜の格子像は L₂₁ 構造 (011) 面と推察される。また MgO(001) の観察面に対し、L₂₁ 構造 (011) が観測されることから Fe₂(TiV)Si 薄膜は MgO 基板の結晶方位に対して面内に 45° 回転した結晶方位を有しているとわかった。以上、STEM 観察の結果をまとめると、800°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜は MgO 基板の結晶方位に対して 45° 回転した結晶方位を有したエピタキシャル膜であり、その結晶構造は L₂₁ 構造とわかった。また 600°C 熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜は XRD プロファイルをふまえると同様に L₂₁ 構造を有すると推察される。

L₂₁ 構造を有する 600°C あるいは 800°C で熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜において、熱処理温度と結晶構造と結晶性の差異があるかを評価した。図 3(a) に 400°C、600°C、800°C で熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜の Fe K 吸収端スペクトルを示す。図 3(a) において、全てのスペクトルで K 吸収端の立ち上がり後に微細構造があ

ることがわかる。400℃で熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜の K 吸収端でみられる微細構造は非晶質内の Fe 原子の配列に由来した秩序状態を観測していると解釈できる。一方、600℃、800℃で熱処理した Fe₂(TiV)Si 薄膜の K 吸収端でみられる微細構造は結晶化したフルホイスラ合金の Fe 原子周りの原子配列に由来していると言える。次に 600℃の試料と 800℃の試料の間で Fe 原子周りの局所構造を比較する。図 3(b)に K 吸収端のポストエッジの振動構造をフーリエ変換する事で得られる Fe 原子を中心とした動径構造関数を示す。動径構造関数を抽出する際に取り込んだ波数は 3~11Å⁻¹であり、その振動構造を図 3(c)に示してある。図 3(b)において、400℃熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜では 2Å 近傍にのみピークがみられる一方、600℃、800℃熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜では 2.5Å 近傍、2.9Å 近傍、3.8Å

近傍にそれぞれピークがみられる。観測されたピークから 400℃熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜において第 1 近接原子のみ短距離秩序を形成しているとわかる。これは XRD から非晶質と確認されていることと一致する。一方、600℃、800℃熱処理 Fe₂(TiV)Si 薄膜において、2.5Å 近傍、2.9Å 近傍のピークは第 1 近接原子、第 2 近接原子をあらわし、中心原子である Fe からの距離と Fe 基フルホイスラ合金の格子定数を考慮すると、それぞれ L2₁ 構造中の Fe-(Ti, Si)、Fe-Fe の結合に相当すると考えられる。さらに、3.9Å 近傍のピークは第 3 近接原子を表す可能性があるが、今回採用できた波数範囲では不十分であるため、ここでは議論しない。以上、XAFS によって短距離秩序を評価した結果、400℃熱処理の Fe₂(TiV)Si 薄膜は第一近接原子のみが観測される非晶質である一方、600℃、800℃熱処理の Fe₂(TiV)Si

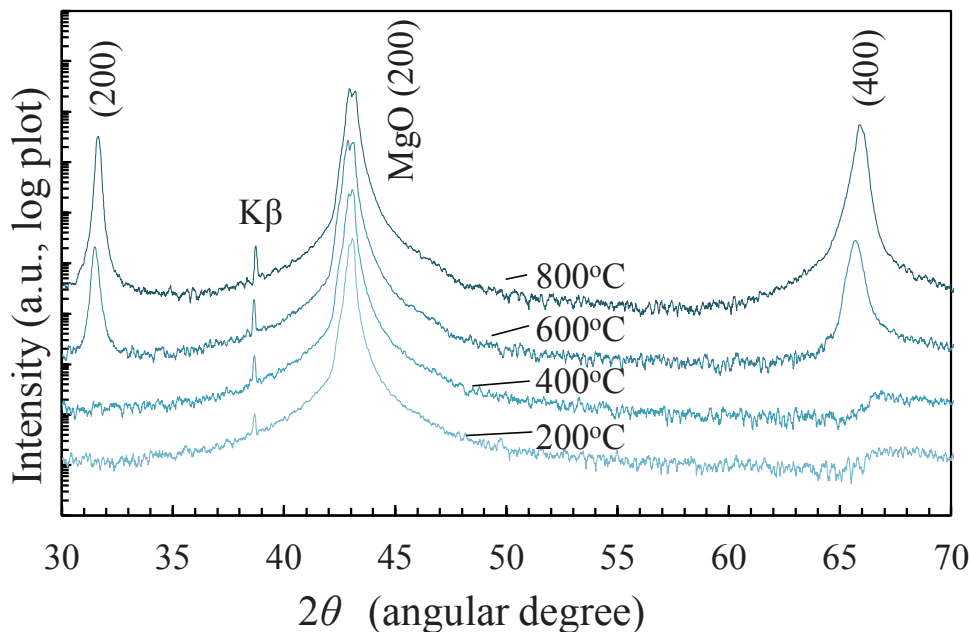


Fig. 1 XRD results of Fe₂(TiV)Si thin films annealed at 200℃, 400℃, 600℃, and 800℃.

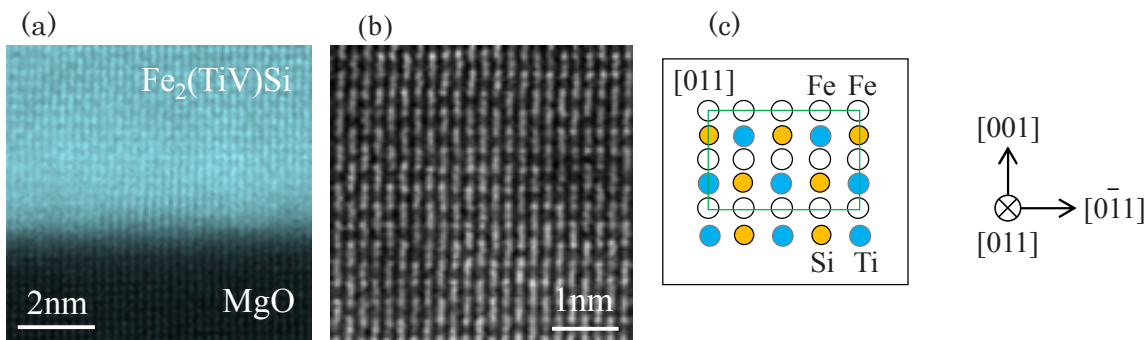


Fig. 2 (a) (b) STEM images of Fe₂(TiV)Si thin film annealed at 800℃ (c) Schematic view of the (001) surface of Fe₂(TiV)Si with L2₁ structure.

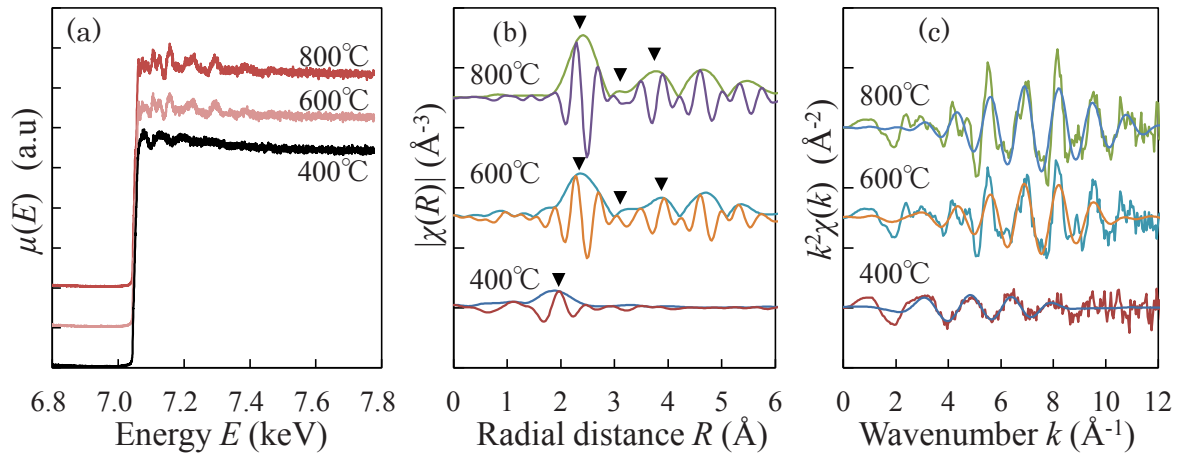


Fig 3. XAFS spectra and EXAFS functions of $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ thin films. (a) Fe-K edge XAFS spectra. (b) Radial structure function of $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ thin films. (c) Fe-K edge EXAFS functions ($k^2 \chi(k)$).

薄膜では L_{21} 構造を示す結合が形成されていると分かった。また 600°C、800°C 熱処理の $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜を比較すると動径構造関数に明確な差はなく、結晶構造と結晶性に明確な違いは確認できない。

以上、本研究の $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の結晶性・結晶構造と熱処理温度の関係についてまとめる。400°C 以下で熱処理では、XRD、XAFS の結果から非晶質であることが示され、600°C 以上の温度で熱処理では XRD、XAFS の結果から L_{21} 構造を有する $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜が得られると分かった。さらに熱処理温度の上昇に伴って結晶性が向上し、STEM の結果から 800°C 熱処理の $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜では MgO 基板の結晶方位に対して 45° 回転した結晶方位を有したエピタキシャル膜が得られるとわかった。

今後の課題

本研究では $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の熱処理温度と結晶構造の関係を調査し、 L_{21} 構造を形成できる熱処理温度が 600°C 以上であると確認した。今後は 600°C から 800°C の間で熱処理温度条件と $\text{Fe}_2(\text{TiV})\text{Si}$ 薄膜の微細組織、熱電変換特性の関係を調べていく予定である。

参考文献

- [1] 熱電変換技術ハンドブック 第一章 (NTS, 2008)
- [2] NEDO 事業原簿, 「次世代型ヒートポンプシステム研究開発」 (2014)

- [3] H. J. Goldsmid: *proc, Phys. Soc. London*, **71**, 633 (1958)
- [4] J.-F. Li et al., *NPG Asia Materials* **2**, 152–158 (2010)
- [5] Y. Nishino, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18** 142001 (2011)
- [6] S. Yabuuchi *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **6**, 025504 (2013)
- [7] M. Meinert, *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 085127 (2014)
- [8] R. Yilgin *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L205(2007)
- [9] P.G. van Engen, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **30**, 374-382(1983)

2016B5120,2017A5120
2016B5420,2017A5420

BL16XU
BL16B2

リチウムイオン電池正極活物質における化学状態解析 Analysis on Chemical States of Cathode Material for Lithium Ion Battery

名嘉真 好政, 小川 昌彦, 三宅 肇
Yoshimasa Nakama, Masahiko Ogawa, Hajime Miyake

三洋エナジー南淡 (株)
Sanyo Energy Nandan Corporation

リチウムイオン二次電池はその用途が多岐にわたり、常に長寿命化および高性能化が求められている。電池高性能化のカギを握る正極の改良には正極活物質における 3d 遷移金属元素および酸素の化学状態の詳細かつ迅速な評価方法が必要である。しかし、正極活物質中の酸素の価電子状態について知る手段はX線吸収分光(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)などに限られていた。本報告では、一般に終状態の知見が豊富な光電子分光(PES: Photoelectron Spectroscopy)により正極活物質中の 3d 遷移金属元素だけではなく酸素の化学状態評価が可能であることを示した。

キーワード: リチウムイオン電池, XAS, HAXPES, XPS

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池は車載用途や蓄電用途として、さらなる長寿命化および高性能化が求められている。従来電池特性を決定する主要な構成材料の一つが正極材料であり、活発に開発が行われてきた。その正極材料に含まれる各元素の価電子状態を知ることは電池の高性能化を図るうえで非常に重要である。

これまで、3d 遷移金属元素化合物の解析において XAS が活躍してきたが、イオン化閾値に近いとされた吸収端近傍には、オンサイト遷移に加え近接元素との混成軌道など様々な励起過程を含むことや、上向き・下向きスピンの情報が混合するなどにより、解釈が難しい場合が多くある。

例えば NiO の Ni K 吸収端中にも複数の吸収ピークが見られる。低エネルギー側から述べると、Fig. 1 および Fig. 2 中の 8328~8332 eV にはいわゆるプレエッジが見られ、これは $1s \rightarrow 3d e_g$ の電気四重極遷移に由来する。その少し高エネルギー側の 8333 eV 付近にはオフサイト (第二近接元素) 上の Ni 3d (正確には、オフサイト Ni3d とオンサイト Ni4p の混成) への遷移が [1]、さらに高エネルギー側のいわゆるホワイト

ライン中には、一義的にオンサイトの $1s \rightarrow 4p$ の吸収ピークがあるとされている。4p 軌道はその分布が極めて広く、その殆どが周辺の格子間領域に広がっている。そのため 4p は周辺元素の電子状態や原子配置の影響を強く受けているとされる。また多重項分裂や内殻遮蔽の電荷移動効果などにより複数のピークが現れることがある。吸収端やホワイトライン上には、上述のように複数の励起過程による吸収が含まれており、これらの情報を単純な系でない実際の試料において解析していくことは困難である。そのため、エックス線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) の実際の活用は吸収端の位置から大凡の価数を経験的に判断するに留まることも多い。一方、近年の軟X線吸収分光の発達により、正極活物質中の酸素が電荷補償へ寄与することが確認され [2]、さらには酸素ホールが電子伝導およびリチウムイオン伝導において重要な役割を担っている可能性も示され、注目を集めている [3]。

そこで本報告では、一般に知見が多く、一度にほぼ全ての元素を測定可能である PES により、3d 遷移金属元素および酸素の化学状態の

評価が可能であることを確認し、材料開発の迅速化を図る。

実験

正極活物質に $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) もしくは Li_xCoO_2 (LCO)、対極に金属リチウム、電解液に LiPF_6 /Ethylene carbonate/Dimethyl carbonate を用いたラミネート型モデルセルを作製し、電流値を 0.2 C(Capacity rate)で 30 サイクル行った後に、充電深度 (SOC) を任意の状態に保持した正極極板を試験に用いた。

SOC 0~80%の NCM における電荷補償では Ni の価数変化が支配的であり、Co や Mn の価数変化は殆ど見られないことがよく知られているため、Ni の K 吸収端 XANES スペクトルのみを SPring-8 BL16B2 にて転換電子収量法で測定をした。Cu フォイルの Cu K-edge が 8980.3 eV になるようにエネルギー校正を行っている。HAXPES は SPring-8 BL16XU にて 8 keV と 10 keV、 85° TOA、0.1 eV step により実施した。試料は十分に試料台との導通を確保し、中和電子銃などによる中和は行っていない。導電助剤由来の C1s ピークが 284.7 eV になるように帯電補正を行い、活物質由来の各ピークのエネルギー位置関係に矛盾が生じていないことを確認した。

結果および考察

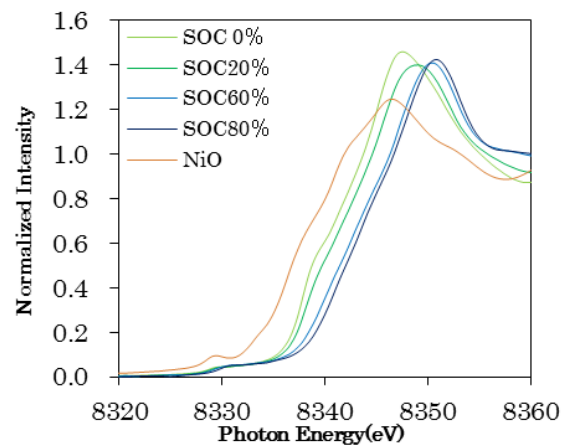
Fig. 1 に SOC 0~80%($\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $x=1-0.4$)の NCM と NiO の K 吸収端の XANES スペクトルとその 2 回微分スペクトルを、Fig. 2 に K 吸収端の XANES スペクトル中のプレエッジスペクトルとその 2 回微分スペクトルを示す。

近接したピークを詳細に分離できないなどの問題はあがるが、2 回微分することで XANES 領域のスペクトル中に埋もれたピーク成分を容易に先鋭化できる。実際に NiO の K 吸収端 XANES スペクトルを 2 回微分して得られたピークの数は、Kao ら[4]の Ni 1s-4p-1s 共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS: Resonant Inelastic X-ray Scattering)による実験により得られた Ni K-edge 中の励起過程の数と一致する。

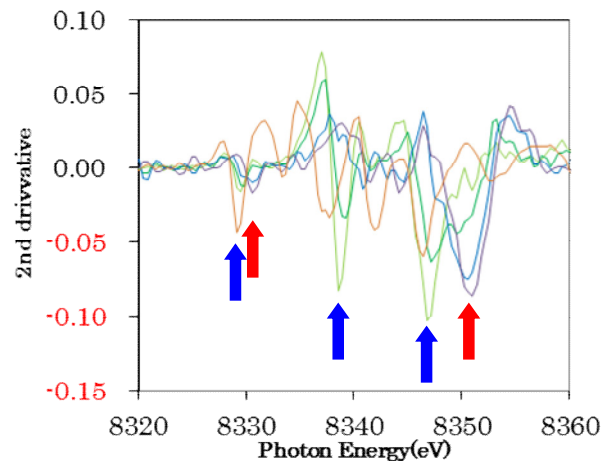
SOC 0%の NCM と NiO 中の Ni は同様に形式価数が凡そ 2 価であるにも関わらず、吸収端や

ホワイトラインは大きく異なっている。一方で Fig. 2 に示すように近傍元素の影響がより少ない 1s \rightarrow 3d の吸収ピークトップは、SOC 0%の NCM と NiO とともに近いことが見てとれる。

SOC 0%から 80%にかけて、従来知られている通りの吸収端およびホワイトラインの高エネルギーシフトが見られ、Ni 価数の異なる NCM を作成できたことを確認した。また Fig. 1 および Fig. 2 の 2 回微分スペクトルにより、青矢印により示したピークが減少し、赤矢印により示したピークが増加していることが確認できた。

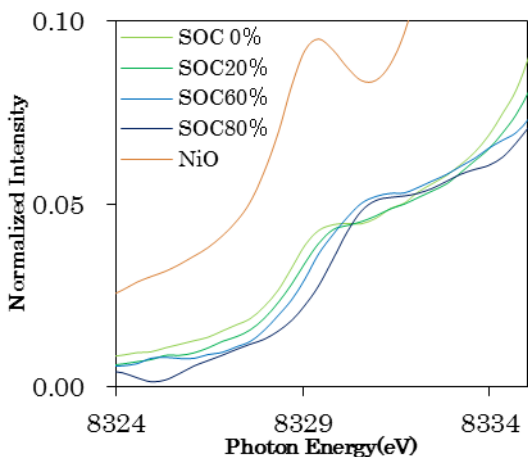


(a) Normalized Ni-K XANES spectra

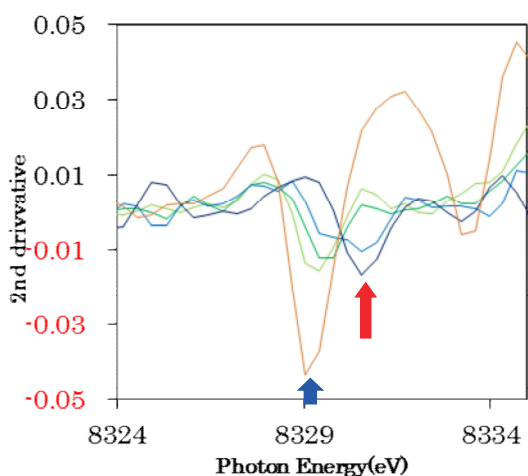


(b) 2nd-derivative Ni-K XANES spectra

Fig. 1 Normalized(a) and 2nd-derivative(b) Ni-K XANES spectra of samples



(a)Pre-Edge in Normalized Ni-K XANES spectra



(b)Pre-Edge in 2nd-derivative Ni-K XANES spectra
 Fig. 2 Pre-Edge in Normalized(a) and 2nd-derivative(b) Ni-K XANES spectra of samples

3d 遷移金属元素の単純酸化物や正極活物質に一般的に用いられる NCM や LCO 中の 3d 遷移金属元素は酸素が 6 配位した八面体構造 MO₆ をしており、その PES スペクトルはよく研究されている。それら遷移金属元素の各軌道スペクトル中のメインピークの終状態は主に $\underline{c}3d^{n+1}\underline{Z}$ や $\underline{c}3d^{n+1}\underline{L}$ とされ、スペクトル中の低エネルギー側に見られる。高エネルギー側に $\underline{c}3d^{n+1}\underline{L}^2$ や $\underline{c}3d^n$ に帰属されるピークなどが続き、メインピークに比べると弱いサテライトピークとして見られる。 \underline{c} 、 \underline{Z} および \underline{L} はそれぞれ内殻、Zhang-Rice バンドおよび配位子の hole を指す。エネルギー位置の違いは始状態の違いだけではなく終状態の違い、つまり遮蔽効果の多寡によるものを含んでいる。そのため、一般に低エネルギー側にみられるメインピークを well-screened、高エネルギー側にみられるピークを poorly-screened と分類する。 $\underline{c}3d^{n+1}\underline{L}^2$ が明瞭に区別できる場合 over-screened と区別されることがある。

SOC 0~80%における NCM の HAXPES による Binding Energy 40 eV~130 eV のスペクトルを Fig. 3 に、Mn1s、Co1s、Ni1s および O1s スペクトルを Fig. 4 に示す。

Fig. 3 Ni 3s~Mn 3p HAXPES spectra (8 keV)

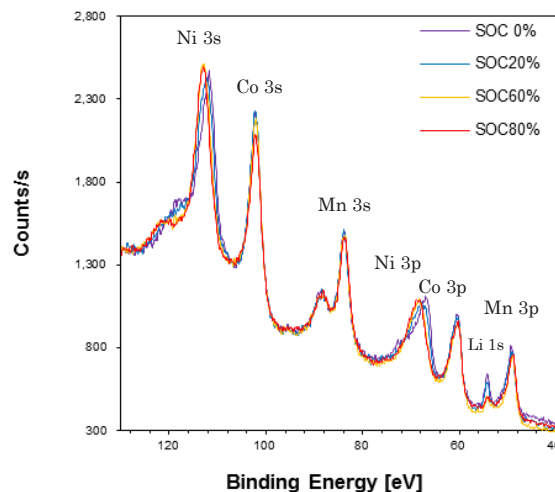
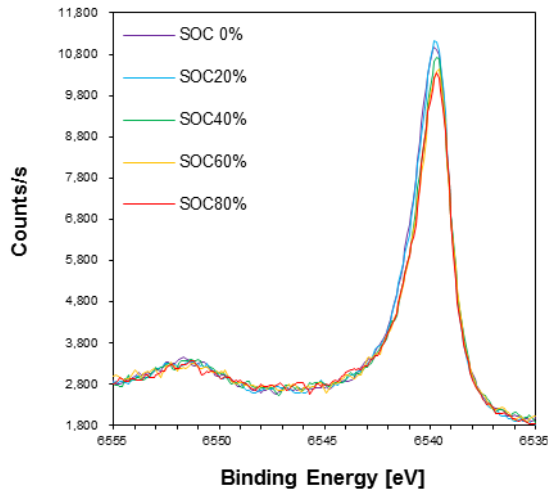


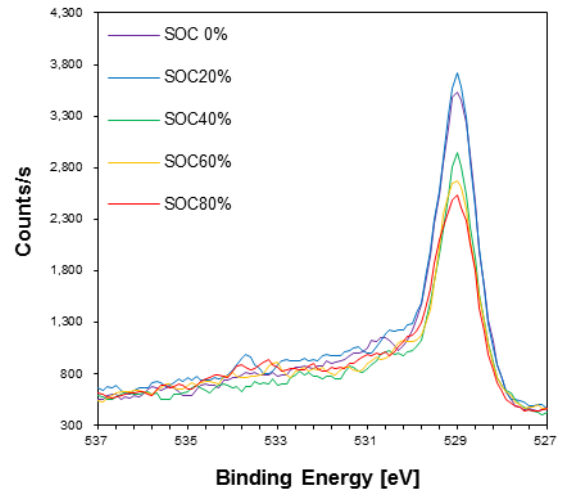
Fig. 3 Ni 3s~Mn 3p HAXPES spectra (8 keV)

3d 電子数が 5 以下の Mn の 3s ピークは s-d 交換相互作用によるピーク分裂が見られる。この分裂幅は 3d 電子数と線形関係を持つため、分裂幅から価数を算出することができる[5]。Mn3s の分裂幅から SOC 0~80%において NCM 中の Mn の形式価数は凡そ 4 価であり、SOC による変化は見られなかった。

3d 電子数が 5 を超える Co, Ni は同様の評価ができないため、ピーク位置およびスペクトル形状により価数を相対評価する。Co は 1s, 3s, 3p 全てにおいてピークトップ位置やスペクトル形状に変化は見られず、価数の変化は殆どないと考えられる。Ni は 1s, 3s, 3p などすべてのピークにおいて SOC 0~80%にかけて高エネルギー側へシフトする様が見られ、高価数化によるものと考えられる。また well-screened なメインピークだけではなく、poorly-screened なピークも同様に高エネルギー側にシフトしていることから、Ni の高価数化が強く示唆される。

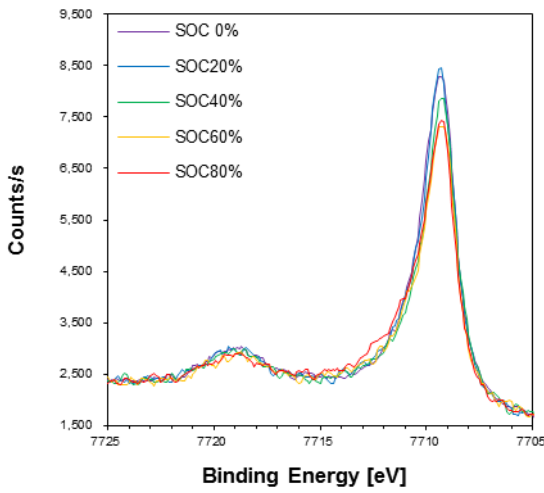


(a) Mn 1s spectra

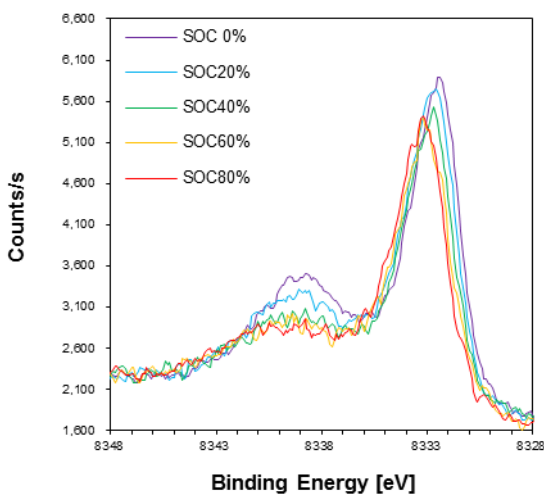


(d) O 1s spectra

Fig. 4 Mn 1s, Co 1s, Ni 1s, O 1s HAXPES spectra (10 keV)



(b) Co 1s spectra



(c) Ni 1s spectra

各ピークにおける SOC 0%からのそれぞれの SOC 毎のメインピーク位置の差を Fig. 5 に示す。位置の比較として normalize した時にピーク強度が 0.5 となる低エネルギー側の Binding Energy を指標とした。全てのピークにおいて Ni 価数との線形関係が確認できた。

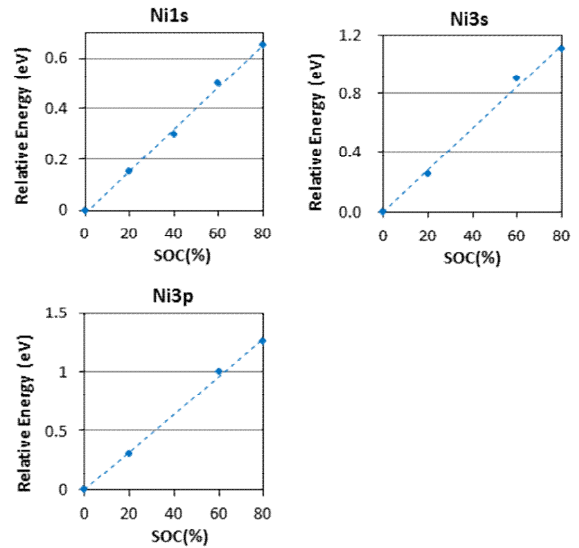


Fig. 5 Shift in binding energy as a function of the SOC from SOC 0%

遷移金属酸化物の O1s スペクトルにおいては、低エネルギー側の比較的シャープなメインピークおよびその近傍は終状態 $c2p^63d^{n+1}L$ および $c2p^63d^n$ などの well-screened なピークとされる。高エネルギー側のブロードなピークは終状態 $c2p^5$ の poorly-screened を含んでいると考え

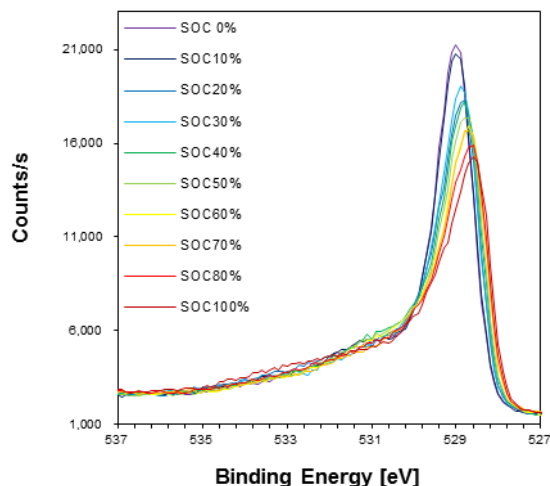
られるが、非常に小さいピークである[6]。O2p軌道上の hole についてはペロブスカイトなどでよく研究されており、一般にはやはり XAS の報告が豊富である。PES においても $R_{1-x}A_xFeO_3$ や $R_{1-x}A_xMnO_3$ などで元素置換による hole dope により『メインピークが高エネルギー側にブロードニングを起こしながら低エネルギー側にシフトすること』が確認されている[7]。これはO2p軌道上の hole の増加に伴い、遮蔽効果をより強く受けることによると考えられる。また、吸着二酸化炭素および酸素や汚染などと Binding Energy が重なるため混同してしまうが、poorly-screened なピークの高エネルギーシフトおよび増加が期待される。Fig. 4(d) においては、メインピークのエネルギーシフトは確認できなかったが、高エネルギー側のピークが僅かではあるが増加しているように見られた。酸素の hole 量の変化が乏しいことはXASによる実験結果と同様である[8]。

以上により、PES による正極活物質中の Ni の価数評価が可能であることを確認できた。また、酸素の化学状態の変化についても捉えられている可能性があるが、その変化は顕著ではないことが確認できた。

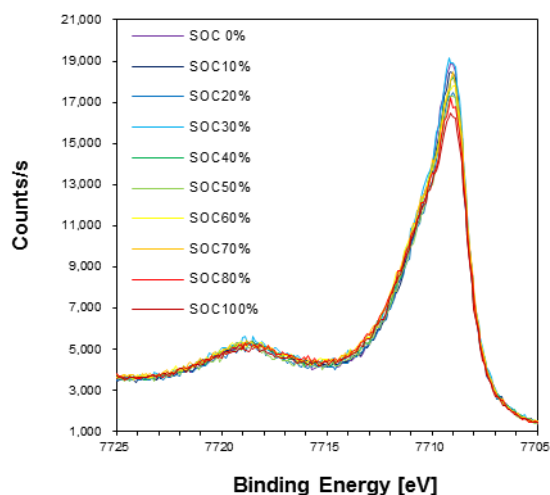
次に Li のデインターカレーションに伴う O2p 軌道上の hole 増加がより顕著であろうと期待される LCO の検討結果を述べる。SOC 0 ~ 100% (Li_xCoO_2 : $x=1\sim 0.4$)における HAXPES による O1s, Co1s スペクトルを Fig. 6 に示す。

得られた O1s スペクトルは『メインピークが高エネルギー側にブロードニングを起こしながら低エネルギー側にシフトする』という元素置換による hole dope の結果と同じ特徴を示した。また 533 eV 付近のピークが増加しており、poorly-screened なピークが高エネルギーシフトもしくは増加していることが期待できる。Fig. 7 に SOC 0%とそれぞれの SOC 毎のメインピーク位置の差を示す。SOC 0~100%の範囲で SOC との線形関係が確認できた。

Co1s スペクトルの変化は顕著ではないが、SOC が深くなるにつれ well-screened なピークが小さくなり、7711 eV 付近のピーク成分が僅かに増加しているように見られた。



(a) O 1s spectra



(b) Co 1s spectra

Fig. 6 O 1s (8 keV), Co 1s (10 keV) HAXPES spectra

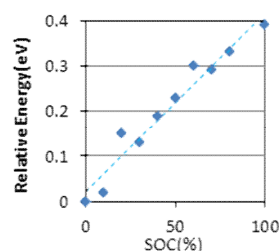


Fig. 7 O1s binding energy shifts of spectral features in LCO.

以上により、LCO において電荷補償に酸素が大きく寄与していることを XAS[2,3]と同様に PES を用いて確認することができた。

SOC 0%における NCM および LCO 中の O1s スペクトルが近いことから、O2p 軌道上の hole

量が同程度と推測される。これは理論的にもリーズナブルであるし、XAS の結果とも相違ない。[2,8]

遷移金属元素酸化物中の酸素の化学状態を PES により測定可能であることを示した点は重要な成果である。酸素ホール（リガンドホール）は物質の電子伝導特性や磁気特性などさまざまな特性に関わっており、この適用分野は広い。PES はほぼ全ての元素の測定が一度に可能であり、XPS(X-ray PES)と HAXPES(Hard X-ray PES)を併用することで情報深さの異なる正極活物質表層の化学状態評価が可能である。これらの点は XANES による価数評価に対して大きなメリットと言える。

今後の課題と展望

本報告では正極活物質の主にバルク情報を扱ったが、今後は情報深さを変化させて、変質層の化学状態評価および厚み評価を進めていく予定である。その際、HAXPES で得られた精度の高い解析結果を日常の XPS にフィードバックさせることで、材料開発の効率化を図ることができると考える。

参考文献

- [1] Ch. Gougoussiss et al.: *Phys. Rev. B* **79**, 045118(2009)
- [2] V. R. Galakhov et al.: *Phys. Rev. B* **74**, 045120(2006)
- [3] T. Mizokawa et al.: *Phys. Rev. Lett* **111**, 056404(2013)
- [4] C. -C. Kao et al.: *Phys. Rev. B* **54**, 16361 (1996)
- [5] V. R. Galakhov et al.: *Phys. Rev. B* **65**, 113102(2002)
- [6] G. Wendin. et al.: *Journal de Physique Colloques* **48**, C9-1197(1987)
- [7] H. Wadati et al.: *Relat. Phenom.* **144-147**, 877(2005)
- [8] K. Kubobuchi, T. Mizoguchi et al.: *J. Appl. Phys.* **120**, 142125(2016)

La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺系蛍光体における Ce³⁺近傍局所構造の解析 Analysis on Local Structure Near Ce³⁺ for La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ Phosphor

長尾 宣明, 新田 充
Nobuaki Nagao, Mitsuru Nitta

パナソニック株式会社
Panasonic Corporation

Ce³⁺賦活蛍光体の中で比較的発光波長が長い蛍光体として、La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺蛍光体が知られている。しかしこれまで La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺蛍光体内の発光中心である Ce³⁺が、La₃Si₆N₁₁ 結晶中のどのサイトを置換しているか判明していなかった。そこで我々は、La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺蛍光体の Ce-K 吸収端の EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)測定を行い、Ce³⁺近傍の配位構造、配位数の解析を行った。その結果、La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺蛍光体中の Ce³⁺は、La₃Si₆N₁₁ 結晶内の対称性が高い La(2a)サイトを置換していることが新たに判明した。

キーワード：蛍光体，窒化物，Ce³⁺，EXAFS，配位子，配位数

背景と研究目的

白色 LED (Light Emitting Diode) は、小型・低消費電力の特徴を生かしてディスプレイのバックライトへの搭載を皮切りに一般照明にも広く普及しつつある。特に照明分野では高品質（高演色）な白色光が必須であり、青色と黄色成分に加えて赤色光成分を補うための赤色蛍光体が必要である。しかしながら、現在使用されている赤色蛍光体は高光出力時における発光効率の低下が課題となっている。このため、プロジェクションマッピング用高出力プロジェクターやスポットライト等の高輝度光源に使用するためには、発光効率の高い新規の赤色蛍光体の開発が必要であり、蛍光体に賦活された発光中心イオン近傍の局所的な配位構造を明らかにすることによって、蛍光体材料の設計指針を確立し蛍光体の高効率化を図り、高性能な照明用光源を開発することができる。

Ce³⁺または Eu²⁺を賦活した蛍光体は 4f-5d の許容遷移による発光を利用しているため、他の希土類発光中心を用いた場合と比較して発光寿命が短い。特に Ce³⁺においては 4f 軌道に 1 つしか電子がなく完全なスピン許容遷移となるため、希土類発光中心の中で最も発光

寿命が短くなる。我々は、発光寿命の短い発光中心を用いて励起状態からの非輻射遷移を抑制することで高い発光効率を実現するポテンシャルを有すると考え、Ce³⁺賦活蛍光体に着目している。Ce³⁺や Eu²⁺の励起準位である 5d 軌道は最外殻軌道であるため、結晶場の影響を受けてエネルギー準位が変化する。即ち、置換するホスト材料の結晶構造によって発光色を変化させることができる。

しかしながら、真空中での Eu²⁺の 4f-5d 遷移エネルギーは 34000 cm⁻¹であるのに対し、Ce³⁺の 4f-5d 遷移エネルギーは 50000 cm⁻¹と大きい[1]ため Ce³⁺を賦活した蛍光体を長波長領域で発光させることは、Eu²⁺を賦活した蛍光体と比較して難しい。このため Ce³⁺蛍光体で長波長発光を実現するためには結晶配位子場の影響が非常に強くなるホスト材料が必要となる。Eu²⁺を賦活した蛍光体では、青色領域から赤色領域まで幅広く報告されているが、Ce³⁺を賦活した蛍光体においては緑色領域以上の長波長で発光を示す蛍光体の報告は少なく、特に赤色領域で発光する蛍光体の報告が乏しい[1]。

我々は、Ce³⁺賦活の新規蛍光体材料設計を行うためには、詳細なメカニズムを明らかに

する必要があると考えている。そこで、本研究ではCe³⁺賦活蛍光体の中で発光波長が、540 nmと比較的長いLa₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ (LSN:Ce³⁺)に着目し、Ce-K吸収端のEXAFS測定並びにCe³⁺近傍の配位数、配位距離等の局所構造を解明することで、新たな蛍光体開発する際の設計指針となる知見を得ることを目的とする。

実験

出発材料として、LaN、Si₃N₄、CeN粉末を用い、組成式が(La_{2.91}Ce_{0.09})Si₆N₁₁となるようにそれぞれを秤量し乳鉢にて混合した。混合粉末をBN坩堝に入れ、0.5 MPaの窒素雰囲気下で焼成した。この時の焼成条件は、焼成温度を1900°C、保持時間を2時間とした。合成したLa₃Si₆N₁₁:Ce³⁺蛍光体を金型成型により8 mmφの成型体を作製し評価試料とした。実験条件を以下に示す。

- ・実施ビームライン : SPring-8 BL16B2
- ・対象元素 : Ce-K 吸収端
- ・分光結晶 : Si(111)面
- ・ミラー角度 (Tx) : 2 mrad
- ・測定手法 : 透過 XAFS 法
- ・ビームサイズ : H=1.7 mm, W=4 mm

結果および考察

Ce³⁺系蛍光体の中で比較的発光波長が長く、黄色発光する La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺について Ce³⁺の配位構造の分析を行うため、SPring-8 BL16B2でCe-K吸収端のEXAFS測定を行った。また合わせて第一原理計算による構造最適化の検討を行った。使用したコードは、ダッソー・システムズ・バイオビア社製CASTEPである。また、EXAFS測定結果の解析には、AthenaおよびArtemisを使用した。Fig. 1に第一原理計算によって構造最適化したLa₃Si₆N₁₁の結晶構造を示す。

Fig. 1に示すように、母体結晶であるLa₃Si₆N₁₁ (LSN)結晶においてCeが置換可能なサイトは、価数が等しくイオン半径の近いLaサイトである。Laサイトには、配位子の対称性が高いLa(2a)サイトと比較的対称性が低いLa(4c)サイトの2つのサイトがある[2,3]。このどちらか一方、もしくはその両方をCe

が置換していると考えられる。

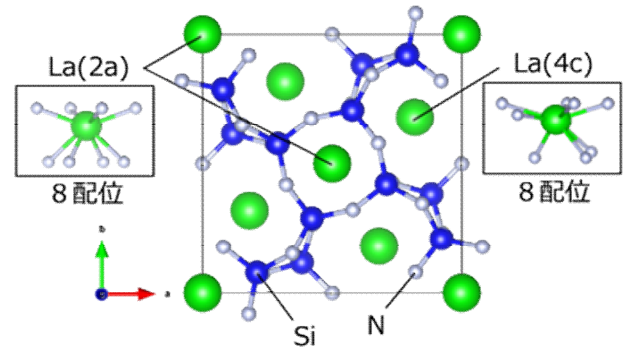


Fig. 1 Crystal structure of La₃Si₆N₁₁ (LSN).

Fig. 2にLa₃Si₆N₁₁:Ce³⁺のCe-K吸収端近傍のX線吸収スペクトルを示す。一般に蛍光体材料の発光中心元素のドーパ量は数%程度と少ないため、X線の吸収が弱くスペクトルのS/N比が低い。

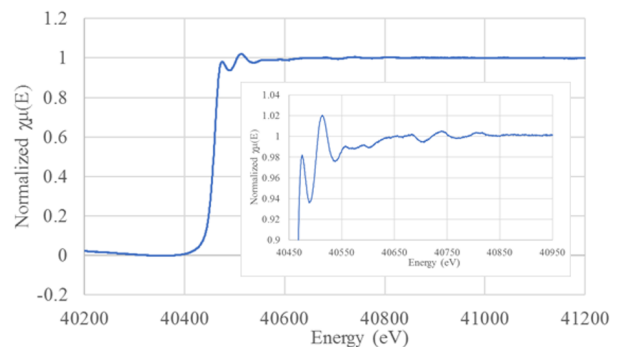


Fig. 2 X-ray absorption spectrum of Ce-K edge in La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺.

このため、本研究ではCe濃度9 mol%の試料を作製し、更に、積算時間を約8時間とすることで吸収スペクトルのノイズを低減した。

Fig. 3に、La₃Si₆N₁₁:Ce³⁺の測定で得られたCe-K吸収端EXAFS振動のk²χプロットを示す。

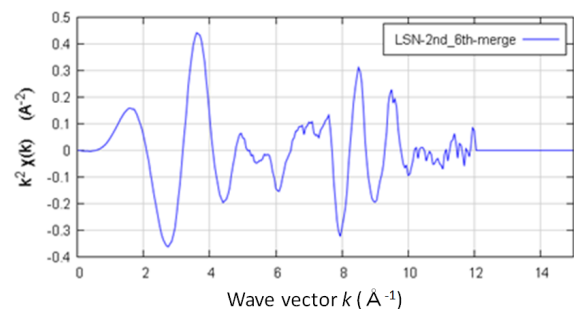


Fig. 3 k²χ plot of EXAFS oscillation of Ce-K edge.

次に、得られた動径構造関数 (Radial Structure Function : RSF)を解析するため、第一原理計算を用いて $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ のLa(2a)サイトとLa(4c)サイトをそれぞれCe置換した結晶構造の構造最適化を行った。Fig. 4に $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(2a)$ の結晶構造を、Fig. 5に、Fig. 3のEXAFS振動をフーリエ変換 ($1 \leq k \leq 12$)して得られた動径構造関数 (RSF) 並びに、Fig. 4の結晶構造でフィッティングしたフィッティングカーブを示す。

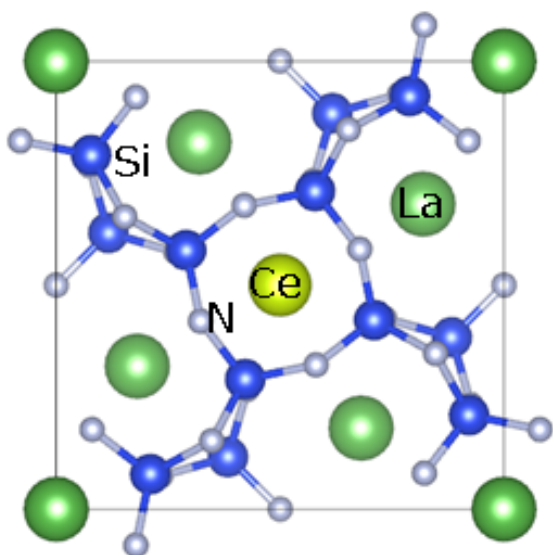


Fig. 4 Crystal structure of $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(2a)$.

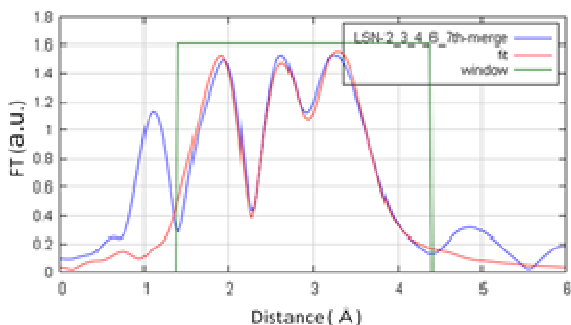


Fig. 5 Result of curve fitting for radial structure function (RSF) of $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(2a)$.

次に Table 1 に RSF のフィッティングから得られた、各配位子の配位数 N 、構造最適化後の配位距離 r 及び RSF フィッティング後の配位距離 r の一覧を示す。フィッティングの結果、Ce の第一近接殻は、配位距離が 2.61 \AA の N 原子 4 個と配位距離が 2.64 \AA の N 原子 4 個の計 8 個の N 原子が配位した比較的対称性

Table 1 Coordination number, coordination distance from structural optimization, and coordination distance from RSF fitting for $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(2a)$.

原子名	配位数 N	配位距離 r (構造最適化後) [Å]	配位距離 r (フィッティング後) [Å]
N23	4.0	2.62290	2.61017
N55	4.0	2.65580	2.64308
Si13	4.0	3.17970	3.16842
Si53	4.0	3.43300	3.48071
La67	4.0	3.78740	3.74611

が高い 8 配位構造であることが判明した。

また、フィッティング後の配位距離は、第一原理計算による構造最適化後の配位距離と 10^{-2} \AA 程度の精度で一致しており、La(2a)サイト置換モデル構造は、LSN: Ce^{3+} 蛍光体の結晶構造を非常によく表していることがわかる。

次に、Ce が La(4c)サイトを置換した場合の解析を行った。Fig. 6 に第一原理計算による構造最適化によって得られた $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(4c)$ の結晶構造を示す。また、Fig. 7 に、Fig. 5 と同じ動径構造関数 (RSF) に対して Fig. 6 の結晶構造を用いてフィッティングしたフィッティングカーブを示す。

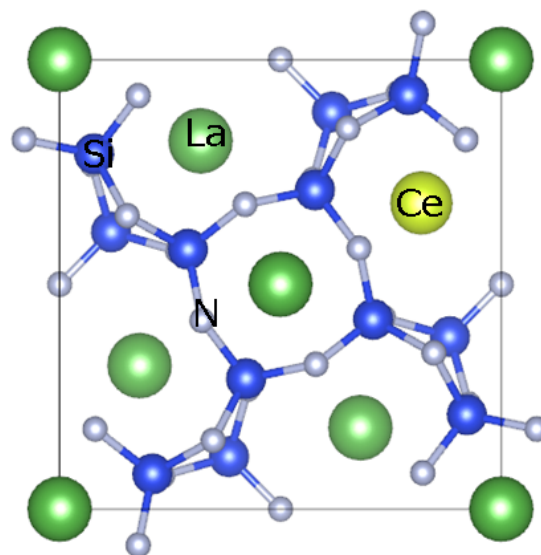


Fig. 6 Crystal structure of $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(4c)$.

Table 2 に、RSF のフィッティングから得られた、各配位子の配位数 N 、構造最適化後の配位距離 r 及び RSF フィッティング後の配位距離 r の一覧を示す。

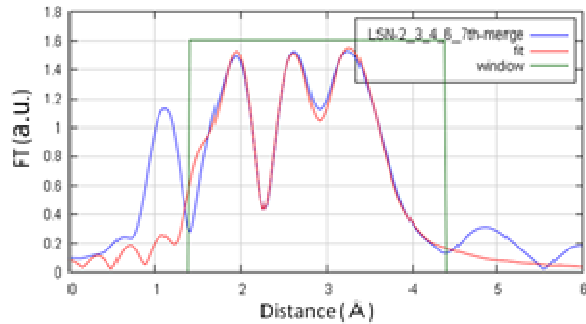


Fig. 7 Result of curve fitting for radial structure function (RSF) of $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(4c)$.

Table 2 Coordination number, coordination distance from structural optimization, and coordination distance from RSF fitting for $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}(4c)$.

原子名	配位数 N	配位距離r (構造最適化後)[Å]	配位距離r (フィッティング後)[Å]
N2	2.0	2.44450	2.48835
N12	3.0	2.67890	2.72275
N40	1.0	2.81810	2.86195
N30	2.0	2.93750	2.65144
Si17	1.0	3.07760	2.79153
Si1	1.0	3.35040	2.94319
Si10	1.0	3.57750	3.17029
Si22	1.0	3.64690	3.10484
La32	2.0	3.70100	3.74081

Table 2 から明らかなように、フィッティング後の配位距離は、構造最適化後の配位距離と 10^{-1} Å 程度まで誤差が増加しており、N30 においては他の N 原子とは異なり配位距離が減少していることから、第一近接殻の配位構造がフィッティングによって La(2a) サイトの構造に近づいていることがわかる。これは即ち、RSF フィッティングの際のモデルとして使用した La(4c) サイト置換構造が、実際の Ce^{3+} 近傍の配位構造と一致していないためであると考えられる。

以上の結果から、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体における発光中心である Ce^{3+} は、母体結晶である $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶の La(2a) サイトを置換していることが判明した。今回判明した $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体における発光中心サイトの決定方法を応用することで、蛍光体結晶内における発光中心近傍の局所的な配位構造と発光波長との系統的な相関関係を解析することが可能となったので、今後の新規な高効率蛍光体材料を

開発する際の設計指針に活用する。

今後の課題

本課題によって Ce 系蛍光体材料の発光中心近傍の局所的構造解析に EXAFS 測定が非常に有効であることが明らかとなったので、発光波長が異なる種々の Ce 系蛍光体の局所的構造解析実験を計画し、今後の蛍光体材料開発に活用していく予定である。

参考文献

- [1] R. Xie, N. Hirotsuki, T. Takeda, and T. Suehiro: J. Solid State Sci. Technol. **2**, R3031-R3040 (2013).
- [2] T. Seto et al.: ECS Transactions, **25** (9) 247-252 (2009).
- [3] Y. Jia et al.: PHYSICAL REVIEW B **93**, 155111 (2016).

2015B3388, 2016A1805, 2016A5390, 2016B5390

BL08B2, BL16B2, BL19B2

燃料電池用新規アノード触媒の XAFS による CO 吸着解析 In-situ X-ray absorption spectroscopic analysis of CO adsorption on stabilized Pt skin-PtCo alloy anode catalyst for PEFCs.

矢野啓¹, Guoyu Shi¹, 犬飼潤治¹, 内田裕之¹, 飯山明裕¹,
松本匡史², 谷田肇², 荒尾正純², 今井英人²

Hiroshi Yano¹, Guoyu Shi¹, Junji Inukai¹, Hiroyuki Uchida¹, Akihiro Iiyama¹,
Masashi Matsumoto², Hajime Tanida², Masazumi Arao², Hideto Imai²

¹山梨大学, ²日産アーク

¹University of Yamanashi, ²NISSAN ARC, LTD.

水素酸化反応活性とともに水素酸化反応中の CO 耐性が著しく高い「PtCo 合金ナノ粒子表面を数原子層の Pt スキンで被覆した触媒」の耐被毒メカニズムを in-situ XAS によって解析した。XANES および EXAFS とともに本触媒上は CO によって、構造も電子状態も非常に小さな影響しか受けないことが明らかとなった。

キーワード：燃料電池, 水素酸化反応, PtCo 合金, CO 耐性, in-situ XAS

背景と研究目的

改質ガスを用いる定置用固体高分子形燃料電池の大幅なコストダウンには、高い水素酸化反応活性と CO 耐性に加え、空気曝露に対する酸化耐性を有するアノード触媒が必要とされる。現在、市販燃料電池に用いられているアノード用触媒は PtRu 合金である。Ru は高価であり埋蔵量も少ない。また、PtRu 合金触媒の CO 耐性は Pt 触媒よりも高いが、水素酸化活性および空気曝露に対する酸化耐性は、Pt 触媒よりも低い。そのため、PtRu に変わる新たな合金の開発が求められていた。

近年、我々は PtCo 合金ナノ粒子表面を数原子層の Pt スキンで被覆した触媒 (Pt_{xAL}-PtCo/C) が上記の 3 つの条件を満足しうる可能性を見出した[1-4]。PtRu 合金触媒の表面には Pt および Ru 原子が共存しているが、Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の表面には Pt 原子のみが存在し、Co 原子は粒子に内包されている。Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の水素酸化活性および空気曝露に対する酸化耐性が PtRu 触媒よりも高いことは、表面白金スキン層の存在より理解できる。一方で、Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の高 CO

耐性の理由は明らかでない。CO 耐性メカニズムが明らかになれば、新たな高性能アノード触媒の開発にもつながる。

そのためには、CO 存在下、電気化学環境下で Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の耐 CO 被毒メカニズムを、原子・分子構造および電子状態の観点より理解することが重要である。そのような情報を与える分光法のひとつがその場 X 線吸収分光法 (in-situ X-ray absorption spectroscopy, in-situ XAS) である。今回は、Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒とともに Co 原子を含まない Pt/C 触媒を測定対象とした。両者を比較することによって、Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の持つ高耐 CO 被毒のメカニズムをその場で明らかにすることを目的とした。

実験

1) 触媒

合金組成と粒径を精密制御した安定化 Pt スキン-PtCo 合金を炭素担体に高分散し、CO 耐性と酸化耐性を有するアノード触媒を調製した。比較試料として、Pt/C 触媒も調製した。

Fig. 1 に安定化 Pt スキン-PtCo 合金

(Pt_{xAL}-PtCo/C)触媒の電子顕微鏡像(左)と安定化Ptスキンを持たないPtCo合金(PtCo/C)とPt_{xAL}-PtCo/Cのサイズ分布(右)を示す。サイズ分布をみると、両触媒共に均一な粒径分布を持っており、Pt_{xAL}-PtCo/CにおいてはPtCo/Cに一層分のPt層が増加したものに对应する粒径であった。

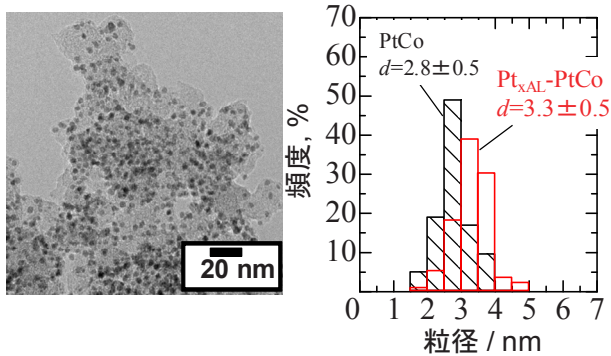


Fig. 1 TEM image of Pt_{xAL}-PtCo/C (left) and size distributions of PtCo/C and Pt_{xAL}-PtCo/C (right).

2) XAFS測定

Pt/CおよびPt_{xAL}-PtCo/C触媒を電気化学測定が可能な専用に設計したin-situ XASセル(Fig. 2)を用いてN₂を飽和した0.1 M HClO₄およびCOを飽和させた0.1 M HClO₄溶液中で電位を制御した状態でXAFS測定を実施した。初めにN₂飽和した0.1 M HClO₄溶液中で電極電位を可逆水素電極基準で0.05および0.4 Vに保持した触媒のXAFS測定を実施した。次にPt/CおよびPt_{xAL}-PtCo/C触媒のCO被毒の影響を調べるために、CO飽和0.1 M HClO₄溶液中で電極電位を0.05 Vで4時間保持した後に電極電位は0.05 Vに保持したままで、N₂ガスにより溶液中のCOを除去した状態のXAFS測定を実施した。温度は室温とした。XASはPt L3吸収端を蛍光法で、SPring-8 産業用専用ビームライン(SUNBEAM) BL16B2において測定した。X線光源はSi 111 二結晶分光器によりミラー角度3.5 mradで単色化し、Rhコートミラーで高調波を除去した。試料前のスリットサイズは1 mm角に調整した。入射光強度の計測にはN₂ガス100%で満たした17 cmのイオンチャンパー、蛍光強度の計測には19素子半導体検出器を用いて行った。得られたXAFSスペクトルの解析はAthenaおよびArtemisを用いて行った[5]。

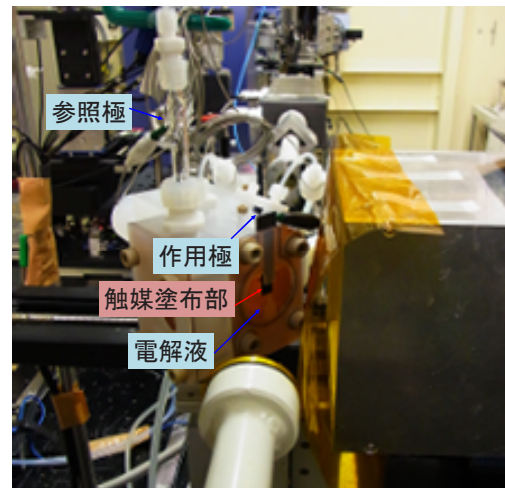


Fig. 2 In-situ XAFS cell.

結果および考察

Fig. 3にN₂飽和およびCO飽和した水溶液中における所定電位のPt/CおよびPt_{xAL}-PtCo/CのXANESとフーリエ変換後のEXAFSスペクトルを示す。フーリエ変換に用いたEXAFS振動関数の範囲はk=3.0~12.0 Å⁻¹とした。

Pt/Cにおいて、N₂飽和した水溶液中で電極電位を0.40から0.05 Vに変化させると、XANESスペクトルのホワイトラインが高エネルギー側にシフトしていた。これは水素の吸着によるPtの電子状態変化に起因する。CO飽和溶液中で水素吸着の起こる0.05 Vに電位を保持した場合には、N₂飽和溶液中と比べてピークの立ち上がりはさらに高エネルギー側にシフトし、ピーク強度も増大している事が確認された。これはCOの吸着によりPtからCOへのπ-back donationに伴う電子状態変化が生じている事に起因する。EXAFSスペクトルより導出した動径分布関数においては、CO飽和溶液中の0.05 Vで2.0 Å付近にピークが確認された。これはCOがPtに吸着する事で形成したPt-CO結合に帰属される。

一方、Pt_{xAL}-PtCo/Cにおいて、CO飽和溶液中で0.05 Vに電位を保持したXANESスペクトルのホワイトラインはN₂飽和した水溶液中のホワイトラインに対してほとんど変化が観察されなかった。EXAFS解析によるPt_{xAL}-PtCo/CのCO飽和溶液中、0.05 Vの動径分布関数においても、Pt/Cで確認された

Pt-CO 結合に起因するピークは観測されず、CO 吸着の影響は確認されなかった。このことから Pt スキン構造を持つ合金表面では下地合金からの電子修飾効果により CO 吸着が弱められていると考えられる。

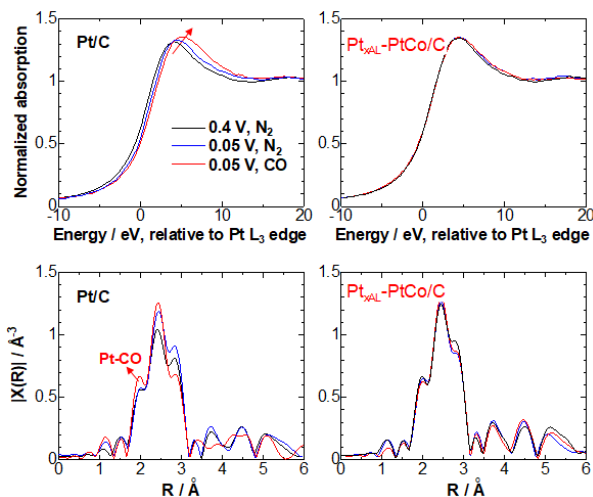


Fig. 3 Pt L₃-edge XAFS and Fourier-transformed EXAFS of Pt/C and Pt_{xAL}-PtCo/C in 0.1 M HClO₄ w/o CO at 0.05 and 0.4 V.

まとめ

N₂ 飽和および CO 飽和した水溶液において電極電位制御した Pt/C および Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の Pt L₃ 吸収端の in-situ XAS 測定を実施し、Pt_{xAL}-PtCo/C 触媒の耐 CO 被毒メカニズムを検証した。Pt/C において、CO 吸着に伴う Pt の電子状態変化により CO 飽和溶液中の XANES に変化が観測されたのに対して、Pt_{xAL}-PtCo/C では変化がほとんど観察されなかった。このことから Pt_{xAL}-PtCo/C 上における CO の吸着性の弱さが白金の電子状態によるものであることが示された。EXAFS によると、Pt/C において観測された CO 吸着により形成された Pt-CO 結合が Pt_{xAL}-PtCo/C において観測されず、Pt_{xAL}-PtCo/C 上の CO は表面上を拡散しやすいことがわかり、「存在するけれども水素酸化反応を邪魔しない」ことが示唆された。

表面から 2 層程度は内部に存在すると考えられている Co 原子が電子的影響を表面 Pt 層に与え、耐 CO 被毒性を向上させているという重要な情報が得られた。今後の触媒開発に

指針を与えると期待される。

今後の課題

Pt_{xAL}-PtCo/C において、同様の実験条件の Co K 吸収端の in-situ XAS 測定を実施し、Co の電子状態及び Co 原子周りの構造解析により、本触媒の構造及び電子状態をより詳細に理解し、触媒性能との関連性がより明確になることが期待される。

参考文献

- [1] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida: *J. Electrochem. Soc.* **163**, F455 (2016).
- [2] Y. Ogihara, H. Yano, T. Matsumoto, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida: *Catalysts* **7**, 8 (2017).
- [3] G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida: *ACS Catal.* **7**, 267 (2017).
- [4] G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida: *Nanoscale* **8**, 13893 (2016).
- [5] B. Ravel and M. Newville: *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).

2014B5091, 2015B5091
2015A5390, 2016A5091

BL16XU

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy を用いた Li イオン電池における Si 系負極の表面分析 Surface analysis of Si alloy anode on Li ion battery by HAXPES

高橋 伊久磨, 相磯 侑花, 大間 敦史
Ikuma Takahashi, Yuka Aiso, Atsushi Ohma

日産自動車株式会社
Nissan Motor Co. Ltd.

Li イオン電池の高容量負極材料の一つである Si 合金電極において、初回充放電時の表面状態変化メカニズム、および表面状態変化と電池劣化の関係性の理解を目的として HAXPES を用いた表面分析により検討を行なった。初回充放電時の表面状態変化メカニズムとして、電極表層においては、充電時には Li_xSi 相とシリケートが生成され、放電時では生成されたシリケート相はほぼ消失するが Li_xSi 相は残る。電極界面においては、充電開始後すぐに Li_2CO_3 、 LiF 、およびリン酸塩の無機物を主とした被膜が生成され、放電時にはその被膜中の有機成分が増加することが分かった。また、充放電サイクルにより容量低下した電極表面においては、電極表層でシリケート相の割合が増加、界面上で被膜中の有機成分が増加する結果が得られ、これらの副反応が容量低下を引き起こすと考えている。

キーワード : HAXPES, リチウムイオン電池, シリコン負極

背景と研究目的

Li イオン電池は、高いエネルギー密度を持つことから電気自動車用の電源として用いられている。一回の充電における航続距離については延伸が望まれており、そのために高容量化を目指した電極活物質材料の開発が活発に行なわれている。その高容量電池の負極材料の一つとして、Si 系負極が着目されている。Si 単体負極の重量あたりの理論容量は 4200 mAh/g であり、従来の黒鉛負極の 372 mAh/g と比較して 10 倍以上の容量を示す。他方、この Si 系負極は、充放電サイクルにより、活物質の構造変化や膨張収縮によるバルク構造の変化、および活物質表層の化学状態変化と電解質/活物質界面上の被膜 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) 生成を含む表面状態変化によって、容量低下を伴った劣化が問題となっている[1-3]。そこで、私たちは、充放電サイクル特性向上に向けた高寿命なバルク構造について、Si と金属元素との合金組成、および合金化条件の検討を行ない、高寿命とな

る Si 合金の材料設計指針について明らかにした[4、5]。しかしながら、Si 合金負極の表面状態変化による容量低下メカニズムについては、いまだ不明な点が多く、高寿命となる界面設計には至っていない。その理由として、活物質表層の化学状態と界面上に生成される SEI の化学状態を観測する際に、従来の X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) においては Ar エッチング等を用いて、試料を削りながら観測する必要があり、この手法では、エッチング時の化学状態変化が起こりやすく、元となる化学状態の観測が困難なことが挙げられる。その中で、SPring-8 の放射光 X 線を用いた Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) では、従来 XPS と比較して、高エネルギーで高輝度な放射光 X 線をプローブとするため、より深い領域の化学状態、ここでは Si 系負極活物質の表層の化学状態と界面上に生成される SEI 組成を同時に観測することができる。

そこで、本検討では、高寿命を目指した Si

合金電極の界面設計情報を得るために、表面状態変化の顕著な初回充放電中の Si 合金電極の表面状態変化メカニズム、および表面状態変化と電池劣化の関係性を理解することを目的に、深い検出深さを有する HAXPES を用いた Si 合金電極の表面分析により検討を行った。

実験

本検討で用いた Si 合金電極は、3元系スパッタ装置を用いて、銅集電箔上に合金組成が Si:Sn:Ti = 60: 10: 30 となる約 100 nm のスパッタ薄膜を製膜し電極とした。電気化学測定には、作用極に Si 合金電極、対極に Li 金属、電解質に 1.0M LiPF₆/Ethylene carbonate: Diethyl carbonate (3:7 vol%) で構成したコインセルを用いた。0.1C のレートにより、開回路電圧 (OCV) から 0.01 V まで充電し、その後 2.0 V まで放電した際の OCV、充電時の 0.4 V、0.2 V、0.01 V、放電時の 0.5 V、2.0 V において、コインセルを大気非暴露の状態で解体し取り出して HAXPES 測定サンプルとした。それに加えて、0.01 V から 2.0 V の電圧範囲において電流値 0.1C の充放電を 10 サイクル行ない、その後放電により 2.0 V の状態にした電極についても HAXPES の測定を行なった。

HAXPES 測定は、SPring-8 の BL-16XU にて、入射エネルギーを 8000 eV、測定エリアは 1.5 mm × 40 μm、光電子取り出し角度を 85° (測定深さは約 30 nm) の条件で、Si、C、O、F、P の 5 元素に対して行なった。

結果および考察

Fig. 1 に、HAXPES 測定点を表した Si 合金電極の初回充放電曲線を示す。Si 合金電極の初回充電容量は 1150 mAh/g、初回放電容量は 930 mAh/g であった。

このサンプルに対し、Fig. 1 中の赤点 1-6 で測定した Si 1s、C 1s、O 1s、F 1s、P 1s における HAXPES スペクトルをそれぞれ Fig. 2 (a) - (e) に示す。

Fig. 2 (a) の Si 1s において、OCV では Si

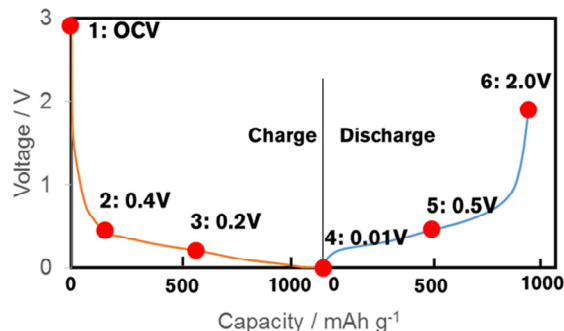


Fig. 1 1st charge-discharge profile of Si alloy electrode by 0.1C rate.

由来のピークのみが観測されている。このピークは、充電によって低エネルギー側にシフトしており、Li_xSi 相が生成されてきていることを示している。充電が進むと、Li_xSi 由来のピークは、リチエーション量 *x* の増加に伴い、より低エネルギー側にシフトすると同時に、シリケート、SiO₂ 由来のピークが現れる。満充電状態の 0.01 V では Li_xSi に対するピークはほとんど観測されず、SiO₂ などのシリケートのピークがメインピークとなっている。放電時においては、シリケート由来のピークが小さくなるのと同時に、Li_xSi ピークが大きくなる。2 V 放電状態では、初期の Si ピークのエネルギーまで戻らず、Li_xSi の状態で留まっており、不可逆的な反応であることが分かった。また、2-5 の領域では、Si 由来のピーク強度が全体的に低かったことから、電極界面に SEI 生成されていることが予想される。

次に、Fig. 2 (b) の C 1s において、290 eV 付近のピークは炭酸塩の Li₂CO₃ に対応しており、充電開始後 0.4 V で Li₂CO₃ が生成されていることが分かる。その後、このピークの変化はほとんどない。また、285 eV 付近の CH-、C-C-等の有機成分に対応するピークと、炭酸塩等の無機成分に対応するピークの強度を比較すると、2 → 5 の過程ではおおよそ同等であるが、6 の 2.0 V 放電後では明らかに有機成分に対応するピーク強度が高くなっている。ここで、炭酸塩は充放電で安定であることから [6]、2.0 V 放電時は SEI 中では有機成分の増加が想定される。

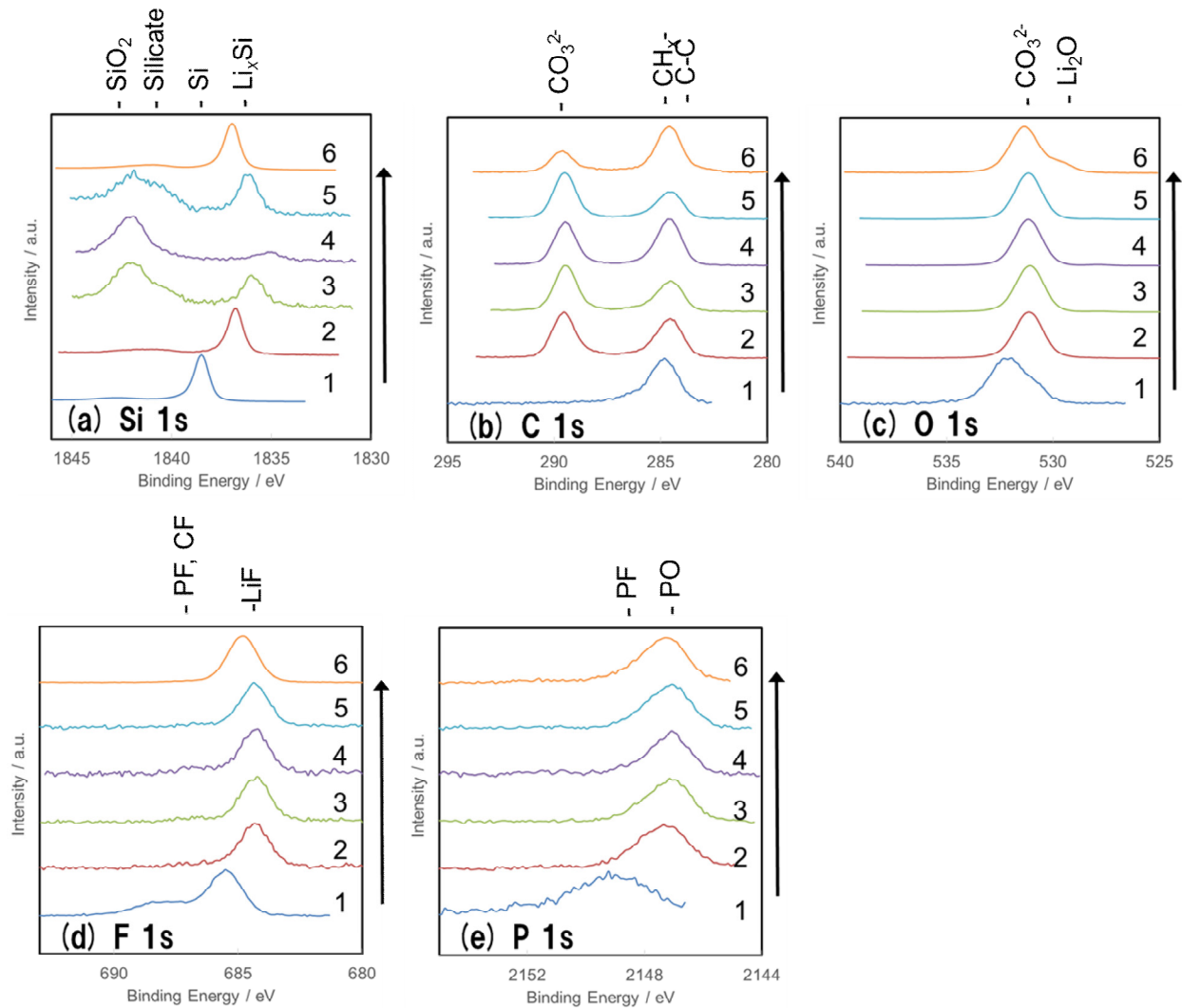


Fig. 2 HAXPES spectra of (a) Si 1s, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) F 1s and (e) P 1s in 1st charge-discharge.

続いて、Fig. 2 (c) の O 1s において、初回充放電中ではピークの大きな変化は見られないが、2.0 V 放電後には Li_2O 由来のピークが観測された。

最後に、Fig. 2 (d)、(e) の F 1s と P 1s スペクトルから、充電初期で LiF と PO に関するリン酸塩が生成され、その後も安定して存在していることが分かった。

Fig. 2 の各スペクトルの変化から、初回充放電時の Si 合金電極の表面状態変化メカニズムについて考察する。充電初期過程 (1 → 2) では、電極表面 Si に対するリチエーション反応による Li_xSi 相の生成と同時に、副反応である電解質溶媒、塩の分解が起こり、優先的に Li_2CO_3 、LiF、リン酸塩の無機物を主とした SEI が界面上に生成される。さらに深い

充電深度領域 (2 → 4) では、電極表面において、 Li_xSi 相の生成に加え、 SiO_2 等のシリケートが生成される。界面上では、SEI が成長し、電極表面の Si からの光電子の脱出を遮るほどの厚さに成長していることが推定される。その後、放電過程 (4 → 6) においては、電極表面では、Si の脱リチエーション反応が可逆的に起こるが、一部は初期の Li 状態までは戻らず、不可逆反応として Li_xSi 相が残る。界面上の SEI では、無機物に加え、電解質の溶媒分解などにより生成した有機が増加し、成長するメカニズムを想定している。

次に、Si 合金電極の表面状態と電池劣化の関係を検討するために、10 サイクル後の Si 合金電極についても HAXPES 測定を行った。10 サイクル後の容量維持率は、2 サイクル目

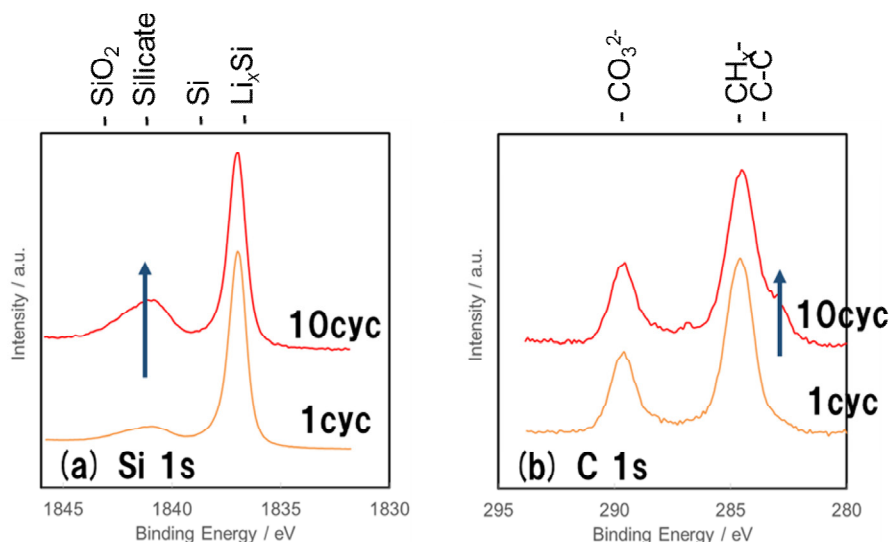


Fig. 3 HAXPES spectra of (a) Si 1s and (b) C 1s after 10 charge-discharge cycles.

の容量を基準とすると 99.6%に低下した。この Si 合金電極において、1 サイクル後と 10 サイクル後で変化が観測された C 1s と Si 1s の HAXPES スペクトルをそれぞれ Fig. 3 (a)、(b)に示す。10 サイクル後のスペクトルから、電極表層では SiO_2 などのシリケート割合の増加、界面上では SEI 中の電解液の溶媒分解により生じた有機成分の増加が分かる。これらの現象と電池劣化の関係として、表層のシリケート割合の増加は、初期の Si からシリケートへの不可逆反応を表し、Li の授受可能な Si サイトの減少による容量低下が考えられる。また、界面における SEI 中の有機成分の増加は、C-C 結合に対応するピーク強度が高くなっていることから、オリゴマー化による SEI 成長に対応していると推定する。オリゴマー化により厚膜化した SEI においては、電荷移動抵抗の上昇することが報告されており[7]、その抵抗上昇による容量低下が考えられる。このように、Si 合金においては、電極表層の不可逆相の生成と、界面の有機成分を主とした SEI の成長により、容量低下、抵抗上昇を伴う電池劣化を生じていると想定される。

以上のように、HAXPES を用いた電極表層と SEI の化学状態の同時観測により、充放電サイクルによる劣化には、電極表層における Si からシリケートへの不可逆反応と、有機成分を主とした SEI 成長の両現象が影響してい

ることが分かった。

今後、Si 系負極のさらなる高寿命化のためには、充放電における Si と Li の結合・解離の反応可逆性を向上させる活物質の表層構造設計、および電解液の溶媒分解を抑制する添加剤や溶媒の開発が重要である。

今後の課題

本検討では、HAXPES データの定性的な解釈により、充放電サイクル特性向上に向けた高寿命界面に必要な条件の明確化をはかったが、Si 負極表面状態の変化と電池特性との定量的な関係性については、具体的に界面設計しうるレベルには達していない。今後は、表面状態に関わる物性を定量的に求めるために、フィッティングを用いた HAXPES のスペクトル解析に、赤外分光、ラマン分光等の表面分析を加え、表面状態と電池特性の詳細な関係を明らかにし、具体的な高寿命界面の設計指針を得る。

参考文献

- [1] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, J. Power Sources **68**, 87 (1997)
- [2] L.Y. Beaulieu, T.D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. **150**, A1457 (2003)

- [3] J.R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **4**, 56 (2011)
- [4] 蕪木ほか, 第 55 回電池討論会, 3A18
- [5] 千葉, 吉岡ほか, 第 56 回電池討論会, 3D01, 3D02
- [6] H. Shobukawa, J. Alvarado, Y. Yang, Y. S. Meng, *J. Power Sources* **359**, 173 (2017)
- [7] F. A. Soto, Y. Ma, J. M. Martinez de la Hoz, J. M. Seminario, and Perla B. Balbuena, *Chem. Mater.* **27** (23) 7990 (2015)

サファイア層に埋もれた界面の X 線回折測定 X-ray diffraction measurement of the buried active layer in the sapphire layer

宮野 宗彦, 吉成 篤史, 榊 篤史

Munehiko Miyano, Atsushi Yoshinari, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation

製品に近い LED チップの残留応力及び曲率評価を目標とし、大型放射光施設 SPring-8 にてサファイア層に埋もれた界面の X 線回折 (XRD) 測定を検討した。高エネルギーかつ微小サイズの放射光は測定面が埋もれた試料の XRD 測定に有効である事を示し、表面層中のビーム経路及び透過率の検討から、照射位置及び入射・出射角度に対する透過率の挙動を明らかにした。本手法により製品等、測定面が埋もれた試料の実験条件の最適化が可能になると考えられる。

キーワード：窒化物系半導体, 界面, X 線回折測定

背景と研究目的

LED は小型、軽量、低消費電力、長寿命などの多くの利点を有しており、青色 LED の開発以来、一般照明用や車載用ヘッドライト等多くの分野で用いられている。LED チップを実装する際、実装基板や複合材料 (樹脂、金属配線等) と線膨張係数が異なるため、樹脂の熱硬化や半田リフロー等の加熱処理に伴い、材料界面に熱応力が発生する。複数の加熱冷却過程により熱応力が残留応力として蓄積し、製品の歪みや反りなどの要因となるため、製品の残留応力及び曲率の評価は長寿命化の指標として有効であると考えられる。しかし、管球を用いたラボ XRD 装置では、構成材による X 線吸収率が高く、回折強度が減衰し精度よく検出できない。また、ビームサイズが大きく、局所的な分布を得ることが難しい。その一方、大型放射光施設 SPring-8 では高エネルギーかつ微小サイズの X 線が利用可能であり、X 線吸収率が低減されることから精度の高い局所測定が可能と考えられる [1,2]。

測定エネルギーを選択する際、測定面までの侵入深さや検出されるビーム強度、他の材料による蛍光 X 線等を考慮する必要がある。本実験では単純な系として、表面層がサファイア層

層単独である試料を使用し、放射光とラボ XRD 装置の測定結果を比較した後、ビーム強度推定のため、種々の測定条件でのサファイア層の透過率 (X 線吸収率) の数値化を試みた。

実験

BL16XU に設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射 X 線のエネルギーとして 20 keV を用い、ミラー 2 mrad にてビームを調整した。入射ビームとして上流側の 4 象限スリットを $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ に設定した。検出器に高速 2 次元検出器 PILATUS を用い、試料から約 1150 mm の位置に設置した。試料はウエハを 1mm にカットし、AIN 基板上にフリップチップ実装した試料を用いた。フリップチップ実装とは bumps によってチップ表面と基板を接続する方法であり、白色 LED では発光層が試料表面から埋もれた位置に存在する。表面層であるサファイア層の厚みは 0.7 mm、発光層を含む AIN/AlGaIn/GaN 層の厚みは約 0.01 mm である。測定法として ω スキャン測定を実施し、画像解析ソフト ImageJ [3] を用いて PILATUS 画像を数値化した。

ラボ XRD 装置の光学系は、平行ビーム集光

型素子を用いた。ビームサイズは $\Phi 500 \mu\text{m}$ と他の光学系より小さく、高強度だが、角度分解能は約 0.2° と大きい。

サファイア層透過後の強度は(1)式に示す Lambert-Beer則を用いて計算した。

$$I = I_0 \exp(-\mu x). \quad (1)$$

I_0 は入射X線強度、 μ は線吸収係数、 x は物質中の経路長である。

結果および考察

Figure 1 に BL16XU 及びラボ装置で測定した AlN/AlGaIn/GaN の(0004)面 Bragg 反射の逆格子マップ、Fig. 2 にサファイア層中のビー

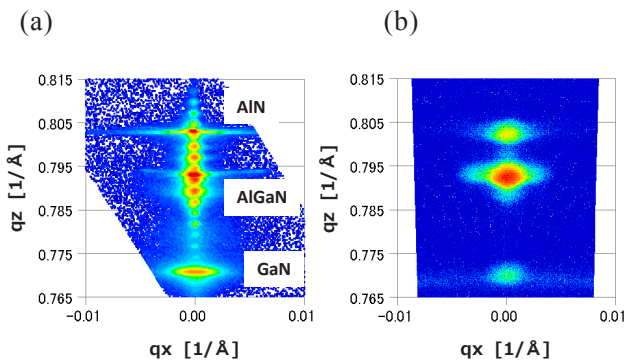


Fig. 1. Reciprocal space maps of AlN/AlGaIn/GaN(0004) diffraction measured by (a) BL16XU and (b) Laboratory-based equipment.

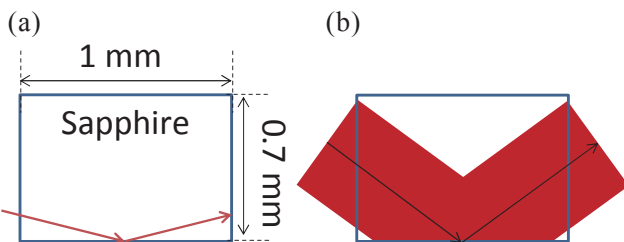


Fig. 2. Schematic view of GaN(0004) diffraction by (a) BL16XU and (b) Laboratory-based equipment.

ム経路を可視化したモデル、Table 1 に実験条件を示す。BL16XU での測定によって得られた逆格子マップはラボ装置と比較してスポットが多く、形状が鋭い。サファイア層の透過率は BL16XU では約 43%、ラボ装置では約 0.00004%、ビームサイズは BL16XU が $\square 10 \mu\text{m}$ 、ラボ装置が $\Phi 500 \mu\text{m}$ であり、BL16XU では 20 keV での測定により X 線吸収率が低減されること、ラボ装置のビームサイズでは、試料のほぼ全面に照射され、スポットが平均化されること等が要因と考えられる。以上のことから埋もれた界面の XRD 測定において、高エネルギーかつ微小ビームである放射光光源がラボ装置に対して優位であると言える。

次に、サファイア層による X 線吸収率（透過率）について検討する。測定面が最表面である場合やウエハのように試料の水平方向、特に入射方向が長い場合は入射・出射面は試料表面となる。今回測定した試料は水平方向が 1 mm と短く、サファイア層に厚みがあるため、Fig. 2 で示したように入射・出射面はサファイア層の側面となる。なお、本報告では入射・出射面を入射・出射時に X 線が通過する面と定義している。入射・出射面が試料側面である場合の透過率を求めるため、経路長について検討した。Fig. 3 にビーム経路のモデルを示す。入射面が試料表面の場合と試料側面の場合の経路長をそれぞれ X_t 、 X_s と表記した。表面入射条件での経路長は(2)式で示した試料の厚み T と $\sin\theta$ の式となる。

$$X_t = T / \sin \theta. \quad (2)$$

一方、側面入射での経路長は(3)式で示した試料端から照射位置までの距離 S と $\cos\theta'$ の式となり、厚み T は式に含まれない。

$$X_s = S / \cos \theta'. \quad (3)$$

透過率は、出射時の経路長を加算し、(1)式

Table 1. Experimental conditions of GaN(0004) diffraction by BL16XU and Laboratory-based equipment.

実験設備	ビームサイズ [μm]	透過率 [%]	Al_2O_3 線吸収係数 [cm^{-1}]	エネルギー [keV]	Bragg角度 [degree]	経路長 [mm]
BL16XU	$\square 10$	4.3E+01	8	20	13.8	1.03
ラボ装置	$\Phi 500$	3.6E-05	119	8.045	36.5	1.24

に代入することで得られる。

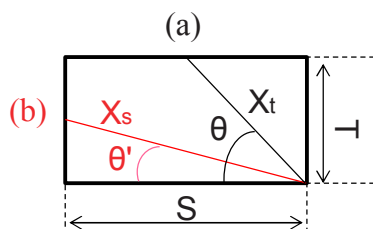


Fig. 3. Estimated beam paths in a sapphire layer. X-rays penetrate from (a) the top or (b) the sidewall, respectively.

透過率が計算可能となったため、試料サイズとして本試料の値を使用し、照射位置及び入射・出射角度と透過率の関係を検討する。本試料は辺と対角線のなす角度が 35°であり、照射位置の検討では、この値が境界条件となる。入射・出射角度が 35°未満の場合、照射位置に関係無く、常に側面から入射・出射する。この条件ではトータルの経路長及び透過率は一定となる。一方、角度が 35°以上の場合、試料中央部では入射・出射面が試料表面となり、両端付近では試料側面となるため、両端付近では経路長が短く、透過率は高くなる。具体的に GaN の(0008)面、(00012)面の Bragg 角度を使用して計算した結果を Fig. 4 に示す。20 keV での Bragg 角度はそれぞれ 28.6°、45.8°である。GaN(0008)面の場合は照射位置に関係無く透過率は一定、GaN(00012)面の場合は両端の透過率が高くなる。微小試料はこの領域を測定する可能性が高く、マッピング測定を実施する際は考慮する必要がある。

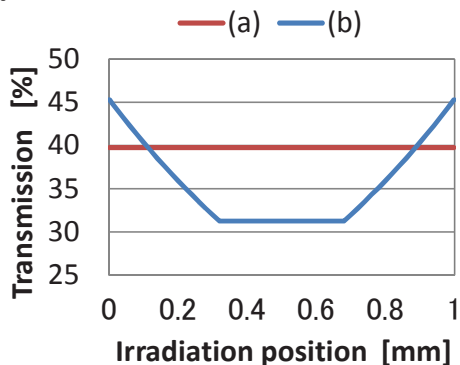


Fig. 4. X-ray transmittance of the sapphire as a function of the irradiation position. The diffraction used for calculation is (a) GaN(0008) and (b) GaN(00012), respectively.

次に Bragg 角度と透過率の関係を検討する。照射位置は試料の中央とし、試料の水平方向の長さ L は 11.6 mm と 1.0 mm を検討した。Table 2、Fig. 5 に計算結果を示す。計算に使用した Bragg 角度では、試料長さが 11.6 mm の場合、入射・出射面は全て試料表面となり、1.0 mm の場合は全て試料側面となる。境界となる角度は、試料長さが 11.6 mm の場合は 6.9°、1.0 mm の場合は 54.5°である。試料長さが 11.6 mm の場合、角度の低下に伴い経路長は増加し、透過率は低下する。一方、1.0 mm の場合は水平方向が制限されるため、角度の低下に伴い経路長は減少し、透過率は増加する。検討した全角度範囲で、透過率は試料長さが 11.6 mm の場合より高く、測定面が埋もれた試料では試料長さが短い方が有利と考えられる。また、試料長さが長い試料で高い透過率を得るには、試料の端近傍を高角で入射・出射する方法が考えられる。

Table 2. X-ray transmittance of the sapphire as a function of the Bragg angle.

GaN 測定面	Bragg 角度 degree	$L \geq 11.6$ mm		$L = 1.0$ mm	
		経路長 mm	透過率 %	経路長 mm	透過率 %
0002	6.9	11.7	0.0	1.0	44.2
0004	13.8	5.9	0.9	1.0	43.4
0008	28.6	2.9	9.3	1.1	39.7
00012	45.8	2.0	20.6	1.4	31.3

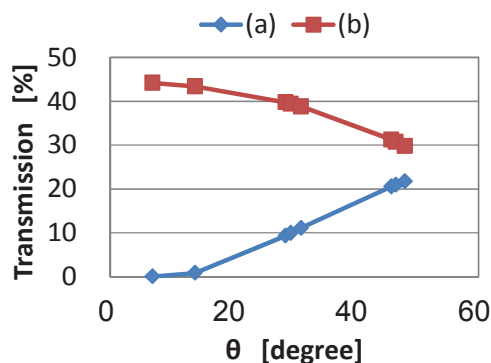


Fig. 5. X-ray transmittance of the sapphire as a function of the Bragg angle. The length of sample is (a) 11.6 mm and (b) 1.0 mm, respectively.

以上のように試料サイズや照射位置、角度等の条件によって、入射・出射面が試料表面または側面となることを示し、透過率の計算方法を明らかにした。微小かつ測定面が埋もれている試料の特色として、入射・出射面が試料側面となる可能性が高く、同じ測定角度での透過率が通常の試料より高いため、XRD測定に有利であることを明らかにした。本手法を用いる事で測定面が埋もれている試料の強度推定、実験条件の最適化が可能となり、種々の構成材を含む製品ではより有効であると考えられる。

今後の課題

Fig. 2 に示したようにラボ装置ではビームサイズが大きく、微小試料のマッピング測定が難しい。放射光はビームサイズが小さく、

角度分解能が高いため、微小試料のマッピング測定に適している。微小試料では測定系の軸精度や半割位置のズレによる影響が大きいため、これらの対処法について検討する予定である。また、本試験で使用した試料は表面層がサファイア層単独だったが、今後、より製品に近い蛍光体や電極等を含んだダイスの測定を予定している。

参考文献

- [1] 赤崎勇 et al.: III族窒化物半導体, 培風館,(1999).
- [2] 田中啓介 et al.: 残留応力の X 線評価, 養賢堂, (2006).
- [3] Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W.: Nature Methods **9**, 671-675 (2012).

蛍光 X 線ホログラフィ法を用いた MQW (InGaN/GaN) の解析 (1) Structural Analysis of MQW (InGaN/GaN) with using X-ray Fluorescence Holography Technique (1)

川村 朋晃¹, 榊 篤史¹, 宮野 宗彦¹, 吉成 篤史¹, 林 好一², 八方 直久³

Tomoaki Kawamura¹, Atsushi Sakaki¹, Munehiko Miyano¹, Atsushi Yoshinari¹, Koichi Hayashi², and Naohisa Happo³

¹日亜化学工業, ²名工大, ³広島市大

¹Nichia Corporation, ²Nagoya Institute of Technology, ³Hiroshima City University

蛍光 X 線ホログラフィ法により In を解析するためには従来蛍光 X 線ホログラフィ法で利用されるエネルギー (15 keV 程度) よりも高いエネルギー (30 keV 以上) を用いる必要があるが、ホログラム振動の短周期化という問題が生じる。そこで今回予備検討として高エネルギー X 線を使用し InGaN/GaN 中の Ga 原子の X 線ホログラフィ解析を試みた。この結果低エネルギー領域での測定と遜色のない構造モデルが得られ、高エネルギー X 線ホログラフィ法による InGaN 中 In 解析の見通しを得た。

キーワード: 窒化物, InGaN, X 線ホログラフィ, 局所構造解析, XAFS

背景と研究目的

窒化物半導体のうち III 族として In と Ga を含む InGaN 系窒化物半導体は In と Ga の組成が変化することにより近紫外 (GaN) から赤外 (InN) までの広い波長範囲での発光が可能であり、特に In_{0.2}Ga_{0.8}N 近傍では青色発光が可能となる [1-3]。この特性を利用した LED (Light Emitting Diode) や LD (Laser Diode) は、蛍光体や長波長発光の半導体と組み合わせることにより従来の発光デバイスでは困難であった白色光を取り出すことが可能であり、照明、TV やスマートフォン用のバックライトや車載用発光製品に広く用いられている [4]。

一方結晶成長の観点からは InN と GaN の格子定数は In と Ga のイオン半径を反映し約 10% の違いがあり、臨界膜厚は GaAs/InAs 系と比較すると数 nm 程度と遥かに小さい。また臨界膜厚以下においても In の局所的な凝集が存在する可能性も指摘されており [5-6]、InGaN の局所構造を評価することは発光デバイスの特性向上において非常に重要となる。

InGaN の局所構造解析手法としては SNOM に代表されるナノプローブを用いた手法や XAFS が知られている。しかしながら前者は非発光な微小領域の評価が困難、また後者は解析可能な領域が結晶のユニットセルレベルに限られるという問題がある。

一方近年注目原子から発生する蛍光 X 線の干渉を利用した蛍光 X 線ホログラフィ法による中距離秩序の解析手法の開発が進んでおり [7]、従来手法では解析困難な中距離秩序の解析が可能となっている。蛍光 X 線ホログラフィ法は注目する原子から発生する蛍光 X 線の方位依存性を全逆空間で測定し、得られた結果をフーリエ変換することにより着目原子近傍の 3 次元原子構造を明らかにすることができる手法である [8]。初期の蛍光 X 線ホログラフィ法は注目原子から放出される蛍光 X 線の方位依存性からホログラムを求める手法 (ノーマルモード) が主流であったが、ホログラムの再構成の際に生じる共役像の除去が困難であり、実際の 3 次元結晶構造を決定するのは容易ではなかった。これに対し X 線

の相反定理を利用し入射 X 線のエネルギーを変えながらホログラムを測定する手法（インバースモード）[9, 10]が提案された。本手法は共役像の影響を実験的に押さえることができることから多くの試料に適用され、近年はインバースモードでの測定・解析が主となっている。

インバースモードでの共役像の低減は波数（X 線のエネルギー）が異なるホログラムの再構成像において共役像が出現する位置が異なることを利用している。InGaN 中の In のように励起 X 線のエネルギーが高い場合はホログラムのパターンが微細化されるため、ホログラム像から精度の良い実像を得るためには多くのホログラムを測定する必要がある。また高エネルギー領域では弾性散乱や Compton 散乱も大きくなり、これらの影響を除去する必要がある。本報告では蛍光 X 線ホログラフィー法による InGaN 中の In 中距離秩序解析の予備実験として高エネルギー入射 X 線を用いて InGaN/GaN 中の Ga の構造解析を試みたので報告する。

実験

試料として MOCVD 法で作製した MQW ($\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$)_{20/4} μm GaN 基板を用いた。今回用いた試料は基板上に c 軸方向に成長させたものであり、InGaN/GaN の c 軸は基板に対して鉛直方向となっている。また蛍光 X 線ホログラフィーの測定はホログラフィー測定用装置を BL16XU 実験ハッチの最下流に持ち込んで行った (Fig. 1)。

測定はインバースモードで行い、入射 X 線のエネルギーは低エネルギー領域では 10.5 keV から 14.5 keV の範囲で 0.5 keV ステップ、高エネルギー領域では 33.0 keV から 36.5 keV までの範囲で 0.25 keV ステップにて測定した。また試料から放出される蛍光 X 線は凹面グラファイトを用いた集光型分光器により可能な限り大きな立体角で測定した。なお今回は Ga $K\alpha$ を測定するので検出器として高計数率が可能な APD 検出器 (Avalanche photodiode) を用いた。また試料と検出器の角度は 45°で固定し、入射 X 線と試料の成す角 θ は 0°~75°、試料の面内角度 ϕ は 0°~360°としこの範囲で

各(θ, ϕ)の蛍光 X 線強度を測定した (Fig. 2)。

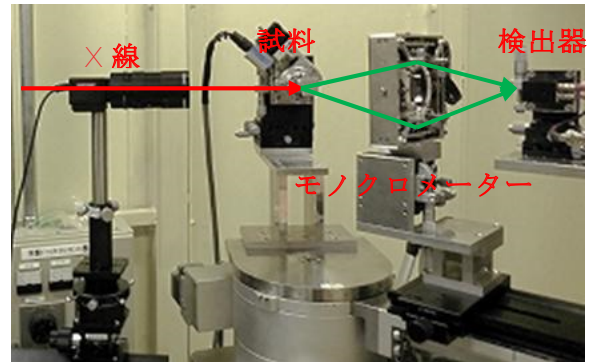


Fig. 1. Experimental setup of X-ray holography measurement. Elastic and Compton scattering were excluded by using the concave graphite monochromator. The APD detector was used since ordinal silicon drift detectors (SDD) have low sensitivity above 20 keV.

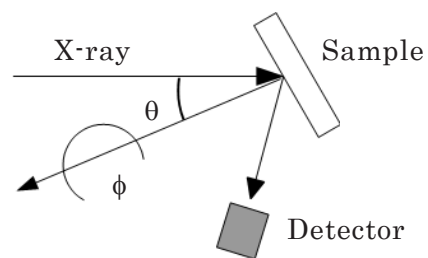


Fig. 2. Schematic layout of experimental setup. Scattering angle θ between incident x-ray and sample surface, and rotation angle ϕ of sample were varied from 5 to 90 degrees and 0 to 360 degrees, respectively.

結果および考察

得られた蛍光 X 線プロファイル $I(\theta, \phi)$ からホログラム情報を得るためには下記のデータ処理を行う。

- (1) 平均蛍光 X 線強度 $I_0(\theta, \phi)$ の算出および振動項 ($\chi(\theta, \phi) = (I(\theta, \phi) - I_0(\theta, \phi)) / I_0(\theta, \phi)$) の抽出
- (2) ノーマルモードのホログラムの除去
- (3) バックグラウンドの平滑化処理およびインバースモードホログラムの抽出

X 線ホログラムの強度はバックグラウンドと

比較すると非常に弱く（大凡 10^{-3} 以下）、通常は測定試料の対称性を利用してバックグラウンド起因ノイズの除去およびホログラム信号強度の増幅処理を行う。今回測定した InGaN/GaN は六方晶系であり、また励起 X 線の入射方向は c 軸であるため、結晶の対称性は c 軸方位を中心に考慮すれば良い。GaN の空間群は P63mc であり厳密な意味での対称性は低い、N 原子の散乱能が非常に小さく実質的には無視できることを考慮し c 軸に対して 6 回対称、ab 面に関しては鏡面对称を仮定しデータ処理を行った。一連のデータ処理は SPring-8 で開発された 3D-AIR-IMAGE[11] を用いて行った。

Fig. 3 (a)、(b)に一例として c 軸方向から投影した 14 keV および 32 keV の Ga $K\alpha$ ホログラム像を示す。入射 X 線のエネルギーが 14 keV の場合はホログラム像の強度変化が緩やかであるのに対し 32 keV で測定したホログラム像では強度変化の周期が小さく、波数ベクトルに対応した複雑な強度変化を示していることが判る。

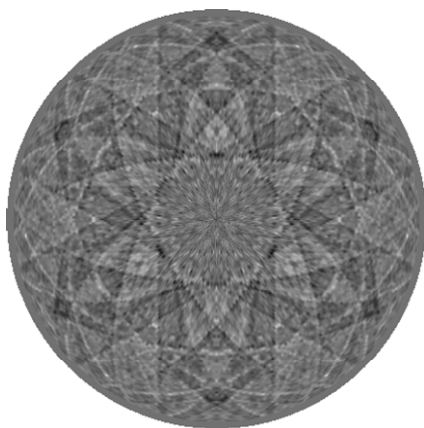


Fig. 3. (a) The X-ray hologram at 14 keV. After background subtraction, 6-axis symmetry was clearly observed, corresponding to the crystal symmetry.

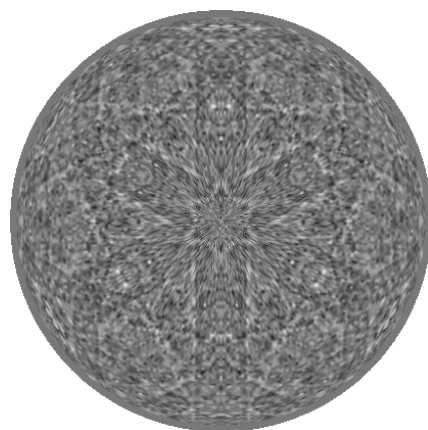


Fig. 3. (b) The X-ray hologram at 32keV. The fine structures were observed in the hologram, owing to the large wave number of incident x-rays.

測定結果から得られたホログラム像から実像への再構成は Barton が提案した方法[8]に基づき実施した。Fig. 4 (a) に $E=33$ keV - 36.5 keV のホログラムを元に再構成を行った Ga 原子近傍の原子イメージ、Fig. 4 (b)に Ga 原子座標を (0, 0, 0)とした場合の結晶構造モデルを示す。また Fig. 4(a), (b)の○は GaN の結晶構造から予想される Ga の原子位置を示す。再構成像の原子イメージは強度のばらつきはあるもののほぼ GaN の Ga 原子の位置に対応していることが判る。また Fig. 4(b)から今回求めることができた Ga 原子の位置は 4 ユニットセル内ではほぼ計算結果と一致していることが判る。

また 5 ユニットセル以遠においても Ga サイトに対応する位置に原子イメージが存在しており、X 線ホログラフィー法が XAFS 等では解析困難な中距離秩序の解析に有効であることを示している。なお X 線ホログラフィー法の検出感度は原子の X 線散乱能に依存することから、軽元素の検出を元素依存が小さい XAFS と組み合わせるとより有効と思われる。

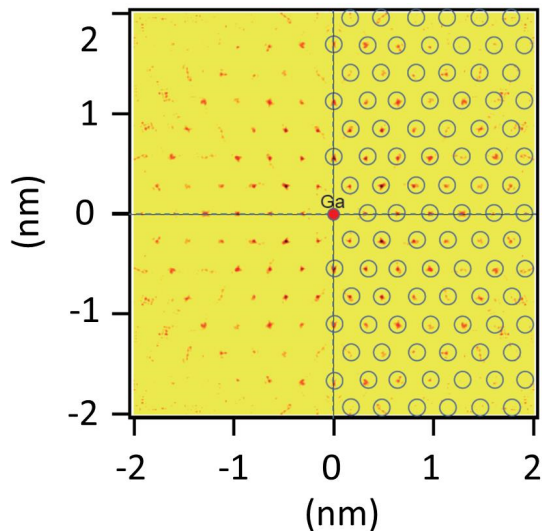


Fig. 4 (a). Reconstructed images of high energy hologram obtained at 32 keV - 36.5 keV. High intensity positions match with the calculated Ga atoms more than 4-th unit cell distance, suggesting x-ray holography technique could be also applied high-energy regions.

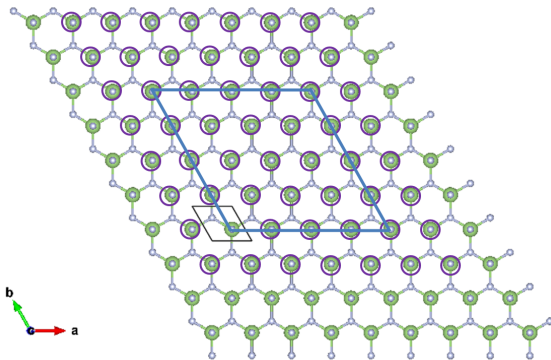


Fig. 4 (b). Projected atoms of GaN crystal along c-axis. A parallelogram of blue line corresponds to the range where Ga atom images could be found in the reconstructed image (Fig. 4 (a)).

まとめおよび今後の課題

MQW (InGaN/GaN)の中距離秩序の解析を目的とし、蛍光 X 線ホログラフィー法による解析を行った。InGaN 中の In は従来の X 線ホログラフィーと比較すると高エネルギー X 線を使用することから、予備検討として高エネルギー X 線領域での X 線ホログラフィー法の有効性を InGaN/GaN 中の Ga 原子近傍の構造解析により確認した。この結果低エネルギー領域 (10keV-15keV 程度) と比較しても遜色のない結果を得ることができ、高エネルギーでの X 線ホログラフィー解析の有効性を確認できた。

次のステップとして InGaN 中の In 原子近傍の中距離秩序解析を行うとともに、これまで SUNBEAM で当社が進めてきた InGaN の XAFS 解析結果と併せ InGaN 中での In 凝集に対する新たな知見を得ることを試みる。また In 凝集機構を解明することにより InGaN 系 LED 性能の向上、LED デバイス市場への貢献を目指す。

参考文献

- [1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol: Blue Laser Diode (Springer, Heidelberg, 2000) 2nd ed.
- [2] M. Tegze and G. Faigel: Rep. Prog. Phys. **62**, 355 (1999).
- [3] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakano, H. Harima, E. Kurimoto: Appl. Phys. Lett. **81**, 1246 (2002).
- [4] LED 照明推進協議会: LED 照明ハンドブック (2011).
- [5] Y. Narukawa, Y. Kawamaki, S. Fujita, S. Fujita and S. Nakamura: Phys. Rev. B **55**, R1938 (1997).
- [6] A. Kaneta, M. Funato and Y. Kawakami: Phys. Rev. B **78**, 125317 (2008).
- [7] M. Tegze and G. Faigel: Rep. Prog. Phys. **62**, 355 (1999).
- [8] A. Szoke, in Short Wavelength Coherent Radiation: General and Applications, edited by D. T. Atwood and J. Boker, AIP Conf. Proc. No 147 (AIP, New York, 1986).
- [9] T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanches-Hanke: Phys. Rev. Lett. **76**, 3132 (1996).
- [10] J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).
- [11] <https://ja.osdn.net/projects/tmcoca/>

2014A5370, 2014B5371, 2015A5371, 2015B5370,
2016A5370, 2016B5370, 2017A5370

BL16B2

GaN 単結晶基板の X 線トポグラフィおよびダイオード評価 Evaluation of a commercial GaN substrate by X-ray topography and pn diode fabrication

兼近 将一, 山口 聡

Masakazu Kanechika, Satoshi Yamaguchi

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

市販のナノウィン製 GaN 基板に対し、反射 X 線トポグラフィにより転位分布を評価し、さらにその上に PN ダイオードを試作し静特性評価を行った。その結果、転位密度は $3\sim 5 \times 10^5 / \text{cm}^2$ であり、ダイオードのリーク電流は転位が 100~200 個は含まれているが逆方向電圧 600 V でもリーク電流 3 nA と低かった。転位が PN ダイオードのリーク電流を引き起こさないことが示唆された。

キーワード: X 線トポグラフィ, 窒化ガリウム, 転位, ダイオード, リーク電流

背景と研究目的

窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界が高く (3.3 MV/cm)、移動度が高い ($\geq 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ため次世代パワーデバイス用半導体の 1 つとして期待されている。低オン抵抗・高耐圧・大電流向けには、Fig. 1 に示すような縦型デバイスが研究されている[1-5]。

縦型デバイスの特性向上には、高品質な GaN 基板が必要である。具体的には、少ない反り量や低い転位密度が求められる。現在、市販されている GaN 基板は、異種基板上に HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法により成長して得られているため、転位密度が高く $1\sim 3 \times 10^6 / \text{cm}^2$ である。その他 Na フラックスなど液相法の研究が進められており[6]、急速に GaN 基板の高品質化が進められている。

最近、ナノウィン社 (中国) から GaN 基板がリリースされた。そこで今回、ナノウィン製の GaN 基板 (品番: GaN-FS-C-N-S10*10) を入手し、結晶転位評価および基板上に MOCVD 法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) によりエピタキシャル成長をさせて PN ダイオード特性評価を行い、転位がリーク電流などダイオード静特性に与える影響を調べた。

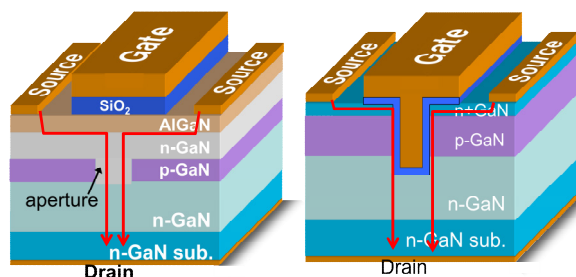


Fig. 1 GaN vertical power devices.

実験

反射法の単色 X 線トポグラフィを用い転位分布を調べた。空間分解能を向上させるため、エネルギー幅が狭く、角度幅が狭い X 線源である SPring-8 の放射光 (ビームライン: BL16B2) を用いた[7]。入射 X 線は Si 311 モノクロメータで 9.16 keV に単色化した X 線を用いた。測定系の概略図を Fig. 2 に示す。X 線トポグラフィの測定条件として、入射角 θ_{in} を 3° 、反射面は (1124) として $2\theta_B \sim 84.6^\circ$ を用いることで、表面 $4 \mu\text{m}$ 程度の結晶性を観察することができる。解像度の高い像を得るため、トポグラフィは工業用高分解能 X 線フィルムに記録した。本手法は転位による結晶の歪場を敏感に観測するものであり、一般に転位密度が $10^6 / \text{cm}^2$ 以下で十分評価ができると考えられる。

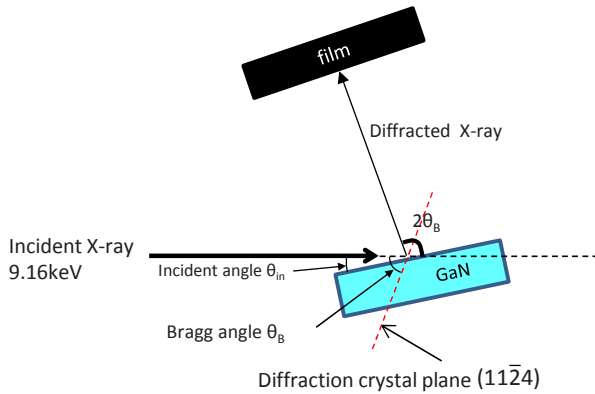


Fig. 2 X-ray topograph system.

続いて、基板の上にエピタキシャル層（以下、エピ層）を行いFig. 3に示すPNダイオードを試作した。以下に、エピ層の成膜からダイオード試作に至るまでのプロセスを示す。

- (1) N型Ga₂N基板上にN型層（厚さ：0.2 μm、Si濃度： $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ）、N型層（厚さ：10 μm、Si濃度： $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ）、P型層（厚さ：0.5 μm、Mg濃度： $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ）、P+型層（厚さ：0.1 μm、Mg濃度： $8 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ）をMOCVD法でエピ成長した。
- (2) P型層中のMgを活性化するため、800°C、5分、N₂中で脱水素アニールを行った。
- (3) 誘導結合プラズマを用いたドライエッチングにより、P型層が完全にエッチングさせるまで、メサ加工を行った。メサの深さは、約1.0 μmである。
- (4) P型層へのアノード電極は、Ni(10 nm)/Au(200 nm)を電子ビーム蒸着法で成膜し、リフトオフによりパターンニングした。引き続き、530°C、5分、O₂中でシンターを行った。
- (5) 裏面カソード電極を電子ビーム蒸着法でTi(20 nm)/Al(200 nm)（Ga₂N側がTi）を成膜し、400°C、5分、N₂でシンターを行った。

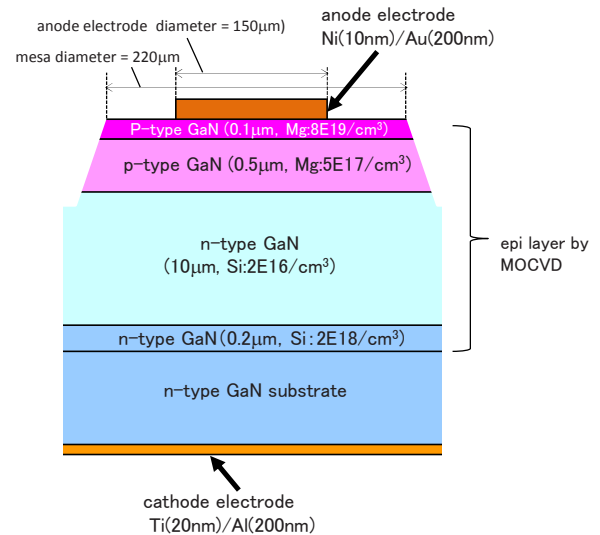


Fig. 3 Cross-section of the PN diode.

結果および考察

Fig. 4に、エピ前のGa₂N結晶のX線トポグラフ像の結果を示す。Fig. 4(a)はサンプル全体の像を、Fig. 4(b)は拡大図を示す。白い点が一つの転位に相当する。Fig. 4(b)より転位密度を見積もると、 $3 \sim 5 \times 10^5 / \text{cm}^2$ であることがわかった。

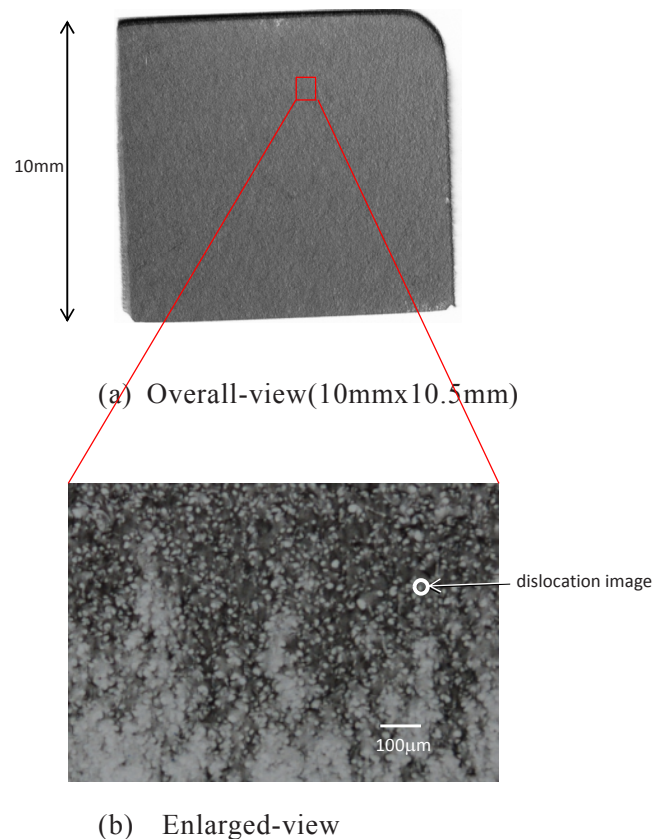
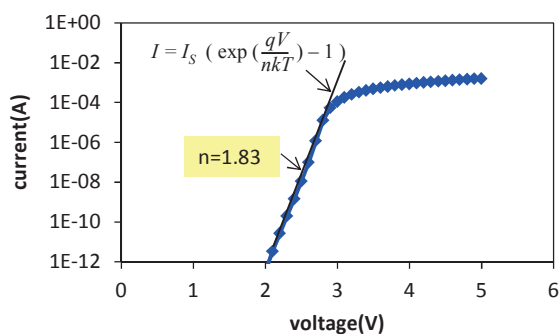
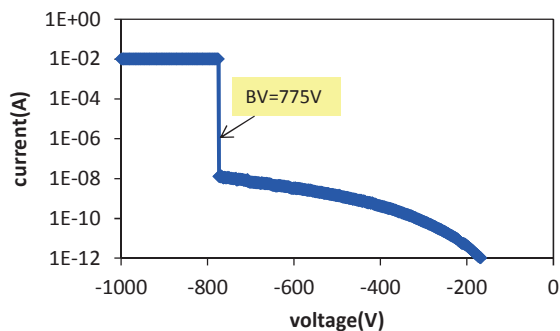


Fig. 4 X-ray topographic images.

Fig. 5に、PNダイオードの測定結果を示す。今回試作したダイオードのメサ形状は直径220 μmの円形である。Fig. 4(b)のX線トポグラフィ像から得られた転位密度は3~5×10⁵/cm²なので、メサ内に114~190個の転位が含まれると考えられる。Fig. 5(a)より、順方向のn値は1.83で、世の中の報告例に近い値であり[8]、拡散電流と再結合電流から構成されていると考えられる。一方、逆方向耐圧は775Vであった。本エピ構造は平行平板構造で1.5kVで設計しており、終端電界により約半分の耐圧になっているものと思われる。PNダイオードのリーク電流は非常に低いレベルであり、600V印加時でも3nAであった。このことから、転位がPNダイオードのリーク電流を引き起こさないことが示唆された。今後は、リーク電流を引き起こすキラ欠陥を明確にしていく予定である。



(a) Forward



(b) Reverse

Fig. 5 IV characteristics of the PN diode on a Nanowin GaN substrate.

まとめ

ナノウィン製 GaN 基板の転位分布を反射法 X 線トポグラフィで評価し、さらにその上に PN ダイオードを試作し静特性を測定した。その結果、つぎのことがわかった。

1. 反射法 X 線トポグラフィ像より、転位密度は3~5×10⁵/cm²であった。
2. 基板上に成膜したエピ層の PN ダイオード測定結果より、転位が114~190個メサ内に含まれていても、大きなリーク電流を発生することはなかった。

今後の課題

キラ欠陥の明確化。

謝辞

本実験は、JSTの「ALCA（先端的低炭素化技術開発）研究領域：高品位大口径 GaN 基板の開発」の一環として実施した。議論をしていただきました大阪大学大学院工学研究科 森勇介教授、今出完准教授、今西正幸助教に感謝いたします。

また、エピタキシャル成長には、豊田中研 成田哲生氏、富田一義氏にご協力いただいた。X線トポグラフィ測定には豊田中研 吉田友幸氏のご協力をいただいた。

参考文献

- [1] M. Kanechika et al.: J. Appl. Phys. **46**, L503, (2007).
- [2] M. Kodama et al.: Appl. Phys. Exp. **1**, 021104 (2008).
- [3] H. Otake et al.: Appl. Phys. Exp. **1**, 011105 (2008).
- [4] T. Oka et al.: Appl. Phys. Exp. **8**, 054101 (2015).
- [5] M. Kanechika et al.: International Electron Devices Meetings (IEDM), 324, (2010).
- [6] M. Imade et al.: Appl. Phys. Exp. **7**, 035503 (2014).
- [7] <https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika/ohp/JSSR2002/10P37.pdf>
- [8] K. Nomoto et al.: IEDM, 237, (2015).

2016A5060, 2016B5060, 2017A5060

BL16XU

アモルファスシリコンの固相結晶化現象のその場観察 In-situ observation of solid phase crystallization phenomena of amorphous-Si

河井 友也, 高石 理一郎, 吉木 昌彦

Tomoya Kawai, Riichiro Takaishi, Masahiko Yoshiki

株式会社東芝
Toshiba Corporation

多結晶ナノワイヤトランジスタへの応用が期待される薄膜アモルファスシリコンの固相結晶化過程を観察するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を用いてその場 X 線回折測定を行った。膜厚 10 nm の a-Si 膜が熱処理によって結晶化する様子を明瞭に観察することに成功した。さらに Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 速度式を用いた結晶化曲線の解析から、結晶成長の次元性は 2 次元のであり、結晶化過程が膜厚に大きく依存することが明らかとなった。

キーワード：X 線回折, その場観察, アモルファスシリコン, KJMA 速度式, 固相結晶化

背景と研究目的

多結晶シリコン (poly-Si) は、太陽電池の受光素子や液晶ディスプレイの駆動回路などに古くから量産適用され、昨今では多結晶ナノワイヤトランジスタ[1,2]としても用いられようとしている。太陽電池や液晶ディスプレイで用いる poly-Si の歴史は古く、幅広く研究されているが、これらの poly-Si は膜厚が μm オーダーと厚く、多結晶ナノワイヤで用いられるようなサブミクロン以下の poly-Si については、結晶化過程など不明な点が多い。

固相結晶化 (SPC: Solid Phase Crystallization) は拡散変態 (再構成変態) の一種で[3]、アモルファスシリコン (a-Si) 中に結晶核が生成され、その結晶核を起点として結晶成長が進む現象である。固相結晶化した poly-Si を半導体プロセスに適用するためには、その結晶化過程の理解が重要となる。高温保持した a-Si 試料に対して X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) のその場測定を行えば、アモルファスから結晶への変遷を追跡することが可能である。しかし半導体プロセスでは、コスト的な観点から結晶化プロセスにかけられる時間は長くても数時間程度であり、そのような時間スケールで、かつ 10 nm オーダーの a-Si 薄膜の結晶化過程をその場観察するこ

とは、取得信号が微弱な実験室系 XRD 装置では困難であった。一方、SPring-8 の高輝度放射光 X 線を用いれば、膜厚 10 nm 程度の poly-Si 薄膜でも短時間で S/N の良好な XRD 信号を取得可能である。すなわち、実際の半導体プロセスで用いるような温度・時間で a-Si の SPC 過程を直接的に評価できると期待される。

本研究では薄膜 a-Si の SPC 過程についてその場 XRD 測定を行い、結晶化過程のメカニズムを解明することで、半導体デバイスの高性能化に必要なプロセスの開発に寄与することを目的とした。

実験

試料は $\text{Si}_3\text{N}_4(10 \text{ nm})/\text{SiO}_2(10 \text{ nm})/\text{a-Si}(10 \text{ nm})/\text{SiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Si-sub}$ 構造の積層膜で、a-Si 膜は減圧化学気相堆積 (LP-CVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法により成膜した。その場 XRD 観察には、BL16XU に設置した Huber 製多軸回折計と加熱ユニット Anton-Paar 製 DHS-1100 を使用した。加熱ユニット内に設置した試料を窒素ガス雰囲気中で高温保持しながら、エネルギー 10 keV、0.1 mm 角のスリットで成形した入射 X 線を用いて、入射角 0.22° の In-Plane アライメント条件で XRD 測定を行った。

結果および考察

Fig. 1に熱処理温度710°Cに保持した場合のSi 111回折パターンの時間変化を示した。熱処理時間の増加に伴ってpoly-Si由来のピーク強度が増大しSPCの進行が見られる。こうした回折パターンからバックグラウンドを差し引き、Si 111積分強度を熱処理時間に対してプロットした結果をFig. 2に示す。回折ピーク強度変化はS字型の曲線となり、次第に飽和する様子が見られている。Fig. 2では結晶化が飽和した際のピーク積分強度を結晶化率1と表記した。熱処理温度710°Cでは40分程度、670°Cでは400分程度で結晶化率が1となる様子が見られた。

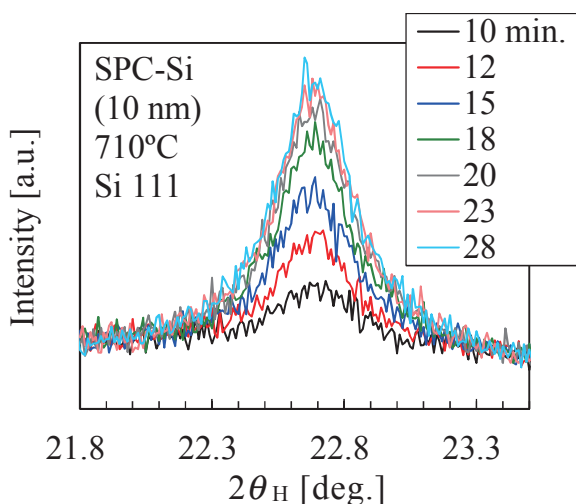


Fig. 1. Annealing time dependence of Si 111 XRD peak at annealing temperature of 710°C.

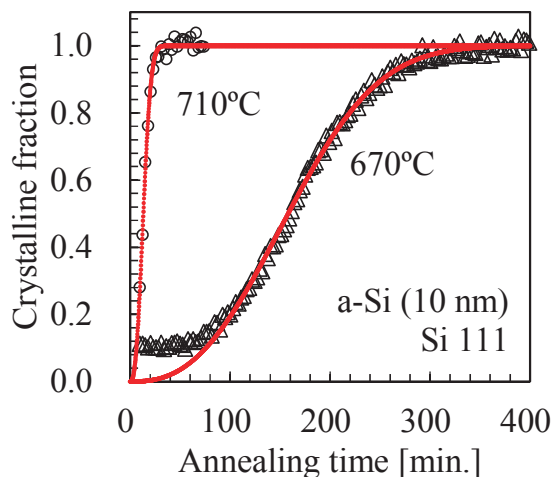


Fig. 2. Annealing time dependence of XRD peak intensity of Si 111 at annealing temperature of 670°C (solid circle), 710°C (solid triangle) and least square fitting of KJMA equation (red line).

固相結晶化を含む拡散変態の結晶化過程はKJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) 速度式で説明が可能である[4]。ここで簡単にKJMA速度式の説明を行う。KJMA速度式は以下の(1)、(2)で与えられる。

$$Y = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{1}$$

$$\log[-\ln(1-Y)] = \log K + n \log t \tag{2}$$

ここで、 Y : 結晶化率、 K : 成長速度係数、 t : 熱処理時間、 n : Avrami指数であり、式(1)をKJMAの速度式、若しくは単純にAvramiの式と呼ぶ。 n は、①核生成の時間依存性、②成長の次元性に依存して $n = 1 \sim 4$ 程度まで取りうることが知られている。また、 K は①核生成頻度、②成長速度を反映する。例えば、結晶核生成頻度が時間に対して一定で、かつ結晶成長が3次元的に進む結晶化の場合は、

$$Y = 1 - \exp(-\pi\zeta G^3 t^4 / 3) \tag{3}$$

で表される。 ζ は単位体積当たりの結晶核生成頻度、 G は結晶成長速度である。すなわち、結晶核生成頻度が一定で、結晶成長が3次元的である場合は $n = 4$ となる。

XRD積分強度の熱処理時間依存性をKJMA速度式で解析するために、縦軸と横軸を式(2)の形に変換した結果をFig. 3に示した。結晶化率0.2 ~ 0.8の範囲で式(2)を用いた最小自乗フィッティングを行うと、熱処理温度670°C、

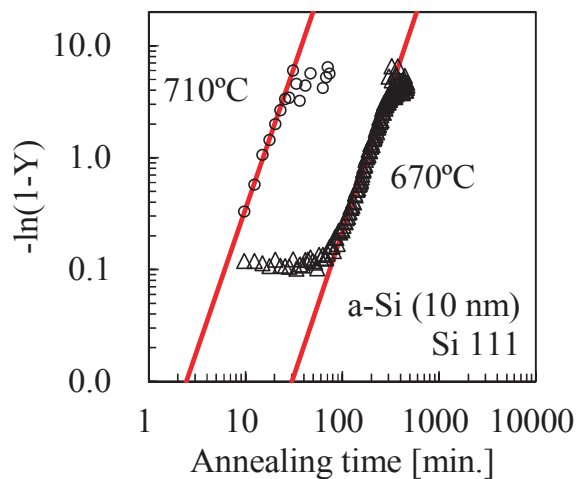


Fig. 3. Avrami plot for annealing temperature of 670°C (solid circle) and 710°C (solid triangle).

Table 1. Formula for analysis of crystalline fraction and Avrami n for several models.

Item	Model A	Model B	Model C	Model D	Model E	Model F
核発生の時間依存性	一定			Site saturation		
成長速度の時間依存性	速度一定					
成長の次元性	3D	2D	1D	3D	2D	1D
結晶化率 Y	$1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\zeta G^3 t^4\right)$	$1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\zeta G^2 t^3\right)$	$1 - \exp\left(-\frac{\pi}{2}\zeta G t^2\right)$	$1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}NG^3 t^2\right)$	$1 - \exp(-\pi NG^2 t^2)$	$1 - \exp(-NGt)$
Avrami 指数 n	4	3	2	3	2	1

710°Cの n はそれぞれ2.56、2.52と求められる。100 nm程度の膜厚a-Siの固相結晶化では、 $n \sim 4$ 程度の値が得られており[5]、膜厚10 nmでは n が顕著に減少することが明らかになった。

フィッティング結果はFig. 2にも赤線で表記した。結晶化率0.1以下ではKJMA速度式と実験データに大きな相違が見られているが、これはa-Siのハローパターンによる影響と考えられる。

得られたAvrami 指数 n の考察のため、核発生の時間依存性と成長の次元性に対していくつかのモデルを考え、結晶化率の解析式及び n を導出した。結晶核の生成頻度として、時間に対して一定の割合で生成する場合と、結晶化初期に核生成サイトが消費されて結晶核の数が変化しない場合 (Site saturation) の2通りを仮定した。一方、結晶成長の次元性として3次元、2次元、1次元の3通りを考え、結晶核生成頻度の場合分けと合わせて計6通りについてまとめた結果をTable 1に示す。厚膜の場合に得られる $n \sim 4$ は、核生成頻度の時間依存性が一定で、かつ結晶成長が3次元の場合に相当する。一方、本研究の膜厚10 nmでは $n \sim 2.5$ が得られており、Table 1のModel BとModel Cの間、及びModel DとModel Eの間に相当する。

LP-CVDなど成膜時にHを多く含むa-Siの場合、固相結晶化が始まる前駆状態として原子の再構成が起こることがラマン分光とX線回折から示唆されている[6]。また、再構成中にSiダングリングボンド (Si-db) が形成され、スピン密度が最大となるタイミングで結晶核が形成されていることがESRとX線回折で確認されている[7]。これらの結果はHを多く含んだa-Siの固相結晶化がSi-H、Si-H₂、Si-H₃結合からのHの脱離によるSi-dbの形成をトリガーとして原子の再構成が起こり、Si-dbなど

を結晶核生成サイトとして結晶核が形成されていることを示唆している。このモデルに従うと、膜厚100 nmと膜厚10 nmの結晶核生成サイトが顕著に違うことは考えられず、膜厚100 nmと同様に膜厚10 nmも結晶核の生成頻度が時間に対して一定であると考えられる。結果として、膜厚10 nmの固相結晶化過程でModel D、E、Fは棄却され、Model BとCの間、すなわち結晶核生成頻度は時間に対して一定で、結晶成長の次元性が1~2次元であると推測される。

KJMA速度式に従い、いくつかの結晶核生成頻度の時間依存性、及び成長の次元性のモデルを立てて考察を行ったが、成長の次元性が1次元であるとは考えにくい。実際に透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) による観察結果も踏まえると、成長の次元性は1次元的ではなく、2次元的に成長すると考えられる。すなわち、結晶核の生成頻度は時間に対して一定だが、成長途中で成長速度が遅くなった結果として n が3よりも小さくなり、 $n \sim 2.5$ になると推測される。

まとめと今後の課題

膜厚10 nmの薄膜a-SiについてSPC過程のその場XRD測定を行った。Si 111のXRD積分強度の熱処理時間依存性をKJMA速度式によって解析した結果、膜厚10 nmのSPC過程はAvrami指数 $n \sim 2.5$ で説明可能であることが明らかになった。これは厚膜の場合と比較して成長次元性が2次元的事実であることに加え、結晶成長速度が時間に対して減少したことを反映していると考えられる。得られたモデルはまだ検証の余地が残るものの、半導体プロセスへのフィードバックの観点から、結晶化に必要な熱処理温度・時間の推測が可能となった

ことは大きい。

a-Si の固相結晶化過程は、その膜厚に大きく依存することから、今後は結晶化過程の膜厚依存性についてより詳細な検討を進める予定である。本研究のように、その場 XRD 観察と TEM による微小領域の観察を組み合わせることで固相結晶化過程の現象理解が可能であり、高性能な半導体デバイスに用いられる poly-Si のプロセス開発に活用していく。

参考文献

- [1] Research Activities of “FUTURE-PV Innovation” Project in 2014, Japan Science and Tecknology Agent.
- [2] M. Oda, K. Sakuma, Y. Kamimuta, M. Saitoh: IEDM 2015 IEEE International.
- [3] Porter and Easterling: PHASE TRANSFORMATIONS in METALS and ALLOYS 2nd Ed.
- [4] Jeong No LEE, Bum Joo LEE, Dae Gyu MOON and Byung Tae AHN: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6862 (1997).
- [5] Yasuo Kimura and Masato Kishi: J. Appl. Phys. **87**, 4017 (2000).
- [6] 中野由崇 *et al.*: 豊田中央研究所 R&D レビュー, **34**, 11 (1999).
- [7] O.H. Roh *et al.*: J. Non-Cryst. Solids. **271**, 260 (2000).

2016A5360, 2016B5360

BL16B2

次世代磁気抵抗メモリ向けタングステン薄膜の局所構造解析 EXAFS study of tungsten thin films for next-generation Magnetoresistive Random Access Memory

藤井 景子, 吉木 昌彦, 大沢 裕一, 加藤 侑志
Keiko Fujii, Masahiko Yoshiki, Yuuichi Oosawa, Yushi Kato

株式会社東芝
Toshiba Corporation

高速・省電力化が期待される次世代磁気抵抗メモリ VoCSM (Voltage-Control Spintronics Memory: 電圧制御型スピントロニクスメモリ) の電極材料の候補であるタングステンについて、成膜時のスパッタリングのパワーや膜厚を変えた薄膜試料の結晶構造を X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) により調べた。結晶構造はパワーと膜厚の両方に依存し、パワーが低い場合には安定な α 相とともに β 相が混在し、膜厚によってこれらの割合が異なることが明らかになった。

キーワード : XAFS, XRD, MRAM, タングステン, 結晶構造, 結合状態

背景と研究目的

現在、高速かつ書き換え回数に優れた不揮発性磁気メモリ (MRAM) として、電流駆動型 MRAM (STT-MRAM: Spin Transfer Torque MRAM) の開発が世界的に進められているが、この方式では書き込み時の磁化反転を電流によって行うため、動作時の消費電力の抑制には限界があった。これに対し、スピン軌道トルク (SOT: Spin Orbit Torque) を書き込み手段に用いた VoCSM [1]の開発が行われている。VoCSM は電圧パルスによって磁化反転を制御する電圧駆動方式を用いており、書き込みたいセルに選択的に電圧を印加し、SOT で複数ビットを一括で書き込めるため、省電力で高速に動作できるメモリとして期待される。

VoCSM では、記憶素子下部の電極層を流れる電流による SOT が記憶層への書き込み作用を与える。この際の抵抗制御の方法として、電極層に用いる材料の結晶構造を変えることが考えられており、この候補の一つとしてタングステンが挙げられている。タングステンは、体心立方構造 (bcc) で低抵抗の α 相と、A15 型構造 (A₃B 組成の金属間化合物に見られ、B 原子は体心立方構造をとり A 原子は 2 個ずつ面心に位置する構造) で高抵抗の β 相

を持つことが知られている。各々の相を作製できる条件が分かれば、電極層における抵抗制御への応用が期待できる。

本研究では、成膜時のスパッタリングパワーと膜厚を変えたタングステン薄膜について、実験室 XRD による長周期の結晶構造解析と、XAFS によるタングステン原子周りの局所構造解析を行い、結晶構造の違いを調べた。これにより抵抗制御のための材料選定や結晶化プロセス、さらには次世代磁気抵抗メモリの開発に貢献することが目的である。

実験

試料構造は、MgO(1.5 nm)/W/Al₂O₃(50 nm)/SiO₂(50 nm)/Si 基板で、Ar ガスを用いたスパッタリング法により成膜されたタングステン薄膜は、膜厚 15 nm でパワーが 300 W、600 W、膜厚 5 nm でパワーが 300 W の計 3 種類を用いた。試料サイズは約 10 mm 角で、いずれも成膜後に 300°C で熱処理を行った。

実験室 XRD 測定は Philips 社 X'Pert を使用し、X 線エネルギー 8048 eV、out of plane 配置で行った。

XAFS 測定は 19 素子 Ge-SSD を用いた蛍光収量法で行い、W-L_{III} 吸収端領域における

W-L α 強度を Quick Scan モードで測定した。また、分光結晶は Si(111)を使用し、X 線視射角 1.0°の斜入射配置とした。測定時間は1 試料あたり約 20 分で、検出器の飽和が律則となるため、膜厚 5 nm でも 15 nm と同じ測定時間で解析可能なスペクトルが得られた。

結果および考察

Fig. 1に実験室XRDで得られた2つの角度領域における回折パターンを示す。600 W成膜はいずれにおいてもピークが確認でき、本来よりも格子定数が0.5%程度小さい α 相と推定される。しかし300 W成膜では膜厚15 nmでも高角領域でピークが確認できず、結晶粒が小さいか複数の結晶相が混在している可能性がある。また、膜厚5 nmでは、測定感度不足のためか低角領域でもピークが確認できず、結晶相の帰属はできなかった。

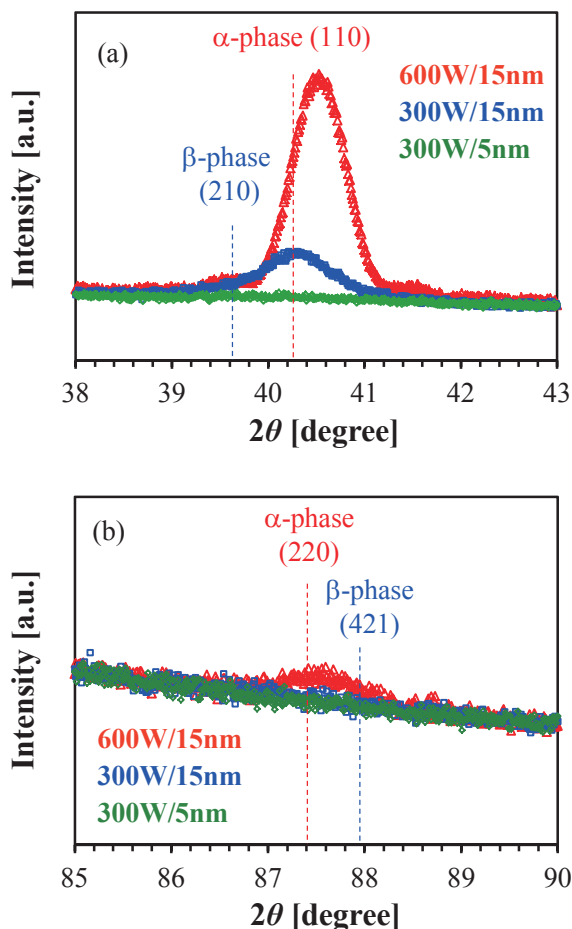


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tungsten thin films around (a) $2\theta = 40^\circ$ and (b) $2\theta = 87^\circ$. Dashed lines indicate expected peak positions.

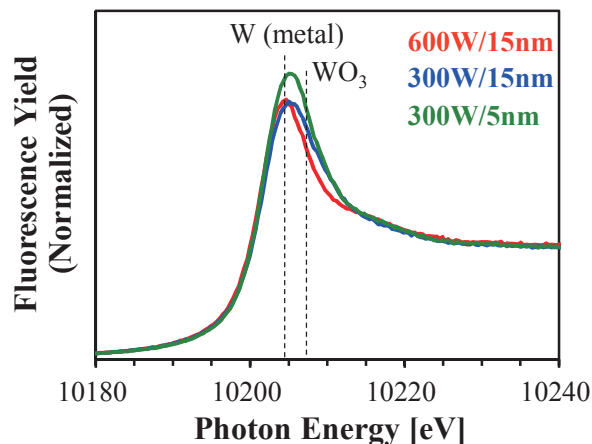


Fig. 2. W-L $_{III}$ XANES spectra of tungsten thin films.

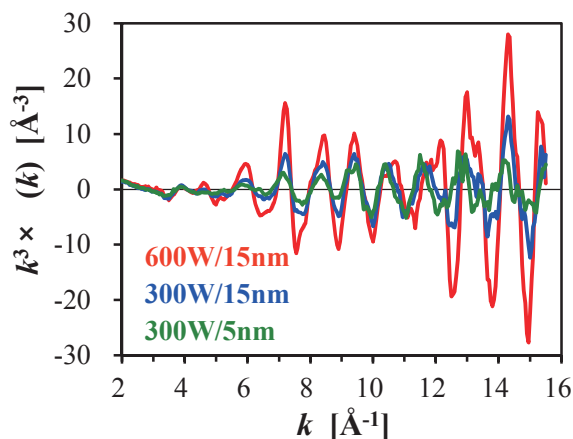


Fig. 3. W-L $_{III}$ EXAFS oscillations of tungsten thin films.

Fig. 2に XAFS 測定で得られた W-L $_{III}$ XANES領域のスペクトルを示す。いずれの試料もピーク位置および吸収端の立ち上がりの形状に差はないことから、結合状態の違いはなく、タングステン金属に近いと推定される。ただし、10210 eV 付近の形状には差が見られ、結晶相の違いを反映している可能性がある。

Fig. 3にW-L $_{III}$ EXAFS領域のスペクトルから抽出したEXAFS振動を示す。振幅が大きい600 W成膜に対し、300 W成膜は膜厚によらず振幅が小さく、振動パターンも600 W成膜とは異なることから、これらは結晶相に違いがある、もしくは300 W成膜では複数の結晶相が混在すると考えられる。

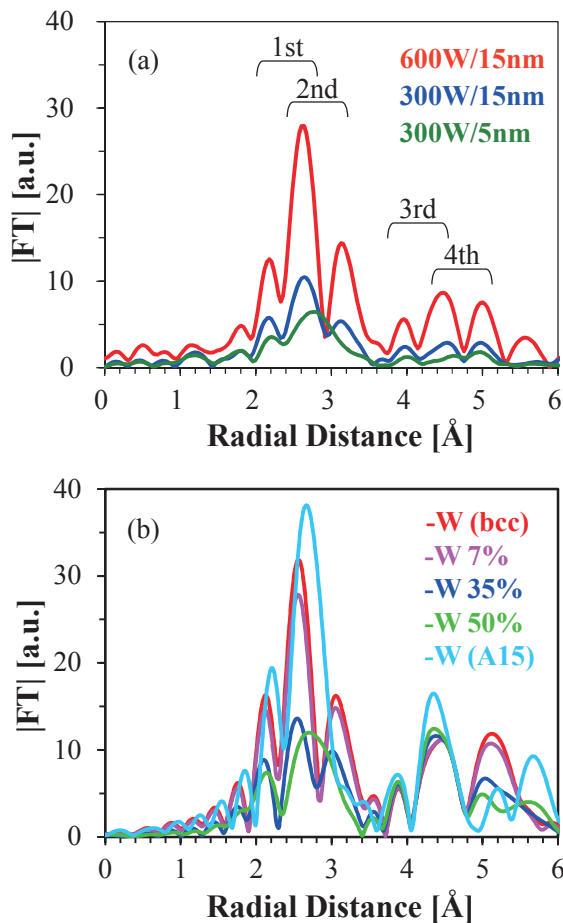


Fig. 4. Radial structure functions around tungsten atoms for (a) experiment and (b) simulation with mixtures of α -W(bcc) and β -W(A15) crystal structures.

Fig. 4に波数範囲 $3.0 \sim 15.5 \text{ \AA}^{-1}$ のEXAFS振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数、および α 相と β 相の混在を想定し、それらの割合を変えてシミュレーションした動径構造関数を示す。散乱パラメータにはMcKaleの理論計算値を用いた。実験データとシミュレーションの比較から、600 W成膜ではほぼ α 相のみと考えられるが、300 W成膜では、 α 相のほか膜厚15 nmで3割程度、膜厚5 nmで5割程度の β 相が混在していると推定される。

一方、実験室 XRD の結果を XAFS と比較すると、 α 相のみの 600 W 成膜では一致したが、300 W 成膜の 2 試料では XRD で β 相を検出できなかった。また Fig. 1(a)の 300 W 成膜で見られた XRD ピークについて、 α 相、 β 相の 2 成分を仮定したピーク分離を試みたが、有意な 2 成分には分離できなかった。このよ

うに 300 W 成膜の β 相が、局所構造を反映する XAFS で検出されながら長周期の結晶性を反映する実験室 XRD では検出されなかったことから、300 W 成膜では複数の結晶相が混在する、もしくはそれらの結晶粒が小さいと考えられる。

まとめと今後の課題

スパッタリング成膜時のパワーおよび膜厚を変えたタングステン薄膜について XAFS 測定を行い、EXAFS 解析によって結晶構造を調べた。その結果、膜厚 15 nm で 600 W 成膜の場合には室温で安定な α 相 (bcc) が形成されるのに対し、300 W 成膜の場合には β 相 (A15 型) が混在し、膜厚 5 nm になると β 相の割合が大きくなることが分かった。これにより、VoCSM 電極層の抵抗制御技術に必要なプロセス開発が進むことが期待される。

本研究で確認された α 相と β 相の混在については、膜全体で均一に混在しているのか、あるいは深さ方向で分布が異なるのか区別できておらず、例えば MgO 界面近傍に一定厚みの β 相が存在し、タングステン膜厚が薄くなるほど顕著に見えている可能性がある。今後は、スパッタリングパワーが低い条件で膜厚を振った試料を作製し、それらの結晶構造の膜厚依存性から β 相の深さ分布を明らかにすることで、VoCSM 電極層の抵抗制御技術の確立を目指す。

なお、この研究の一部は内閣府の革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の支援を受けて行ったものである。

参考文献

- [1] T. Inokuchi et al., "Improved read disturb and write error rates in voltage-control spintronics memory (VoCSM) by controlling energy barrier height", *Applied Physics Letters* **110** (25), 252404 (2017).

透過法 XAFS を用いた石炭およびチャーに含まれる鉄の形態分析 Transmission XAFS Analysis of Iron Characteristics in Coal and Char

池田 敦¹, 梶谷 史朗¹, 梅本 賢¹, 山本 融¹, 野田 直希¹, 秋保 広幸¹, 野口 真一²
Atsushi Ikeda¹, Shiro Kajitani¹, Satoshi Umemoto¹, Tohru Yamamoto¹, Naoki Noda¹, Hiroyuki Akiho¹,
Shinichi Noguchi²

¹ (一財) 電力中央研究所, ² (株) 電力テクノシステムズ

¹CRIEPI, ²DENTEC Co. Ltd.

石炭の燃焼やガス化といった熱変換過程において、石炭に含まれるミネラル分は触媒作用に大きな役割を果たしている。石炭を高効率に利用するには、ミネラル分の形態と触媒作用の関連性を明らかにすることが重要であるため、大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 において、鉄の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。測定では石炭とチャー (石炭を熱分解して残存する未燃粒子) を対象とし、鉄の K 吸収端を透過法 XAFS にて評価した。鉄の X 線吸収端近傍の XAFS スペクトルから、炭種によって含有する鉄の形態が異なること、熱変換過程で鉄の形態が変化していることが明らかとなった。

キーワード：石炭, 熱分解, チャー, 鉄, X 線吸収微細構造

背景と研究目的

我が国において石炭火力発電は重要なベースロード電源であり、今後もその重要性は継続すると考えられている。高効率な石炭火力発電の一つとして、石炭ガス化複合発電 (IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle) システムが開発されている。同システムでは、石炭をガス化するためのガス化炉が用いられる。ガス化炉では、石炭を部分酸化することによって CO と H₂ を主成分とする可燃ガスが生成され、同時にチャーと呼ばれる未燃粒子が発生する。発生したチャーは回収され、再びガス化炉内でリサイクルされる [1]。

チャー粒子には、未反応の炭素分のほかに、灰分 (無機化合物) が含まれる。灰分はケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄などの元素を主成分として、アルカリ金属・アルカリ土類金属の他に、様々な重金属などで構成される。なかでもアルカリ金属・アルカリ土類金属や鉄などの金属は、触媒としてチャーのガス化反応速度を高めることが知られている。そのため、チャーのガス化反応性を評価する

上で、その中のミネラル分の組成や化学形態を把握することは重要である。梶谷ら [2] は、石炭中に高分散で存在し、触媒作用を示すと考えられるイオン交換性のカチオンについて、定量分析を複数の炭種で行い、ガス化反応速度との相関を検討した。その結果、イオン交換性カルシウムとナトリウムの含有割合から算出できる Index 値を提唱し、ガス化反応速度と良好な相関があることを見だし、併せてイオン交換性由来でない鉄の触媒作用を検討する必要があることを示した。

また、冷ガス効率の更なる向上を図るシステムとして、排熱で生成された水蒸気をガス化剤として利用することが提案されている [3]。同システムでは、現行の IGCC と比べてガス化炉内温度低下が想定されることから [4]、チャーの性状や反応性への影響が懸念される。熱分解温度の低下は、チャーのガス化反応性に影響を及ぼすことが知られており、影響因子を把握するためには、チャー中のミネラル分への影響を検討することが必要となる。

そこで本研究では、化学形態と触媒作用との関連性が明らかにされていない鉄に関して [2]、透過法 XAFS を適用して化学形態分析を行った結果を報告する。

実験

(1) 試料

実験は、2種類の石炭（AD炭：亜瀝青炭、KZ炭：瀝青炭）について行った。それぞれの石炭の性状を Table 1 に示す。また、Fig. 1 に前述の Index 値とガス化反応速度の関係を示す。

Fig. 1 より、本実験で使用した KZ 炭は Index 値とガス化反応速度に正の相関がみられるが、AD 炭はその関係から逸脱している。これは、AD 炭では鉄が触媒として作用している可能性を示唆する。Table 1 で示した灰分量と灰組成から、石炭中の鉄濃度を炭種間で比較すると、AD 炭と KZ 炭は同程度の鉄を含むことから、鉄の形態の違いを検討することとした。

Table 1. Specifications of coal samples.

Proximate analysis / % _{db}	AD	KZ
Volatile	48.7	39.3
Fixed carbon	47.7	53.2
Ash	3.7	7.4
Ultimate analysis / % _{daf}		
C	73.1	81.3
H	5.1	5.5
O	20.8	10.3
N	1.0	2.7
S	0.04	0.2
Ash analysis / %		
SiO ₂	40.5	47.7
Al ₂ O ₃	13.6	21.4
Fe ₂ O ₃	13.3	7.7
CaO	13.7	8.9

(2) チャー調製とガス化反応実験

Fig. 2 に示す電気加熱式管状反応炉 (DTF: Drop Tube Furnace) を用いて、AD 炭を対象とした急速熱分解実験（熱分解温度：900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1400°C）を行い、熱分解温度の異なる5種類のチャーを調製した。

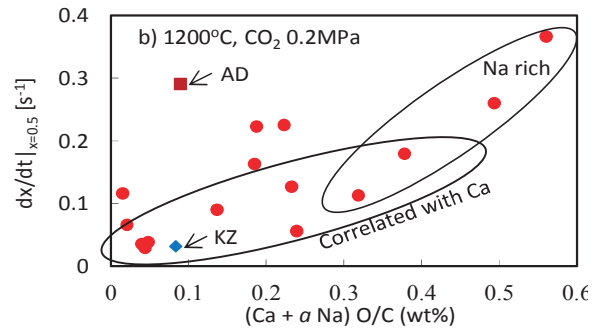
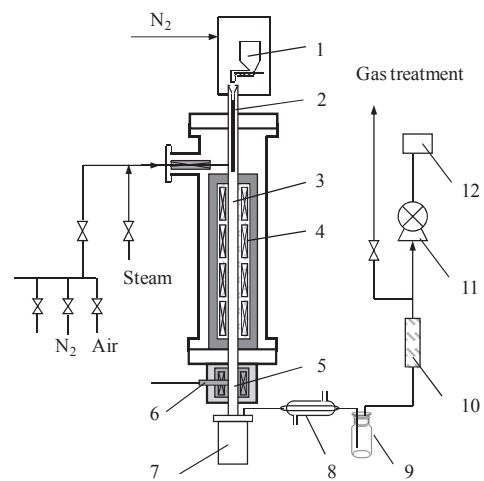


Fig. 1. Index of char gasification reactivity (Index= (Ca + a Na) O/C, a=3, CO₂ gasification with DTF at 1200°C) [2].



1. Screw feeder
2. Slender pipe
3. Reactor tube
4. Electric heaters
5. Tar-sampling chamber
6. Tar-sampling probe
7. Char hopper
8. Condenser
9. Drain
10. Cartridge filter
11. Gas sampler
12. Micro-GC

Fig. 2. Schematic diagram of DTF [5].

調製したAD炭チャーを対象に、熱天秤(TG: Thermogravimetric analyzer)を用いたガス化反応実験を、ガス化温度850°C、常圧にて実施した。実験では、5 mgの試料を用い、ガス化剤として純CO₂、および50%水蒸気 (Arバランス) を供給した際のチャー重量変化を測定した。得られた重量変化をもとに、代表として転換率が0.5の際の反応速度を定めた。

(3) 石炭およびチャーに含まれる鉄の透過 XAFS 測定

石炭およびチャーに含まれる鉄の化学形態を検討するため、AD炭、KZ炭、ならびにAD炭を1100°C、1400°Cで急速熱分解したチ

チャーを対象に透過XAFS測定を実施した。それぞれの試料を乳鉢で粉砕し、100 mg程度のサンプルをφ10 mmのペレットに成型した。また、比較のため酸化状態の異なる3種類の鉄標準試料 (FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3) を、 $\mu\text{t}=1$ となるようにBNで濃度を調整し、同様にペレット成型して測定試料とした。XAFS測定は、BL16B2において一般的な透過法で行った。測定では、Fe-K吸収端(7.1keV)を含む6.8keV~8.3keVの範囲で照射X線のエネルギーを変化させながら、試料の前後に配置したイオンチャンバーにより照射X線強度(I_0)、および透過X線強度(I)を計測した。なお、モノクロメータのエネルギー較正は、透過法で測定した銅箔のK吸収端スペクトルを用いて実施した。

XAFSスペクトルの解析には、解析ソフトAthenaを用い、Fe-K吸収端近傍のXAFSスペクトル(XANESスペクトル)の抽出、バックグラウンドの除去、ならびに規格化等の一連の処理を行った。

結果および考察

(1)チャーのガス化反応性

熱分解温度が異なるAD炭チャーについて転換率が0.5の時のガス化反応速度をFig. 3に示す。ガス化反応速度は、いずれのガス化剤を用いた場合でも、熱分解温度が低いチャーほど速く、既往の研究で示されている結果と同様の結果が得られることを確認した[6]。

(2)石炭およびチャーに含まれる鉄の形態

AD炭、KZ炭、およびAD炭を1100°C、1400°Cで急速熱分解して得られた2種類のチャーに含まれる鉄の吸収端近傍のXAFSスペクトルをFig. 4に示す。図中には、酸化状態の異なる3種類の鉄酸化物の標準試料のスペクトルを併せて示す。

鉄酸化物の標準試料のスペクトルは、鉄の酸化数の増加に伴い、 $\text{Fe}^{2+}(\text{FeO})$ から、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ の吸収端が高エネルギー側へシフトしていることが分かる。また、これらの酸化物標準試料においては、吸収端にホワイトラインと呼ばれる酸化物に特徴的な急峻なピーク構造が観察される。

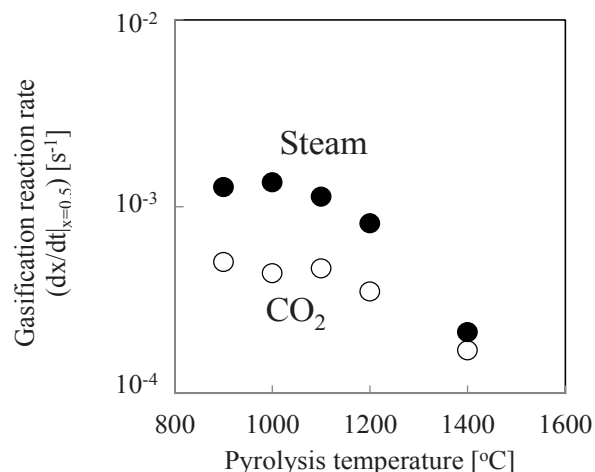


Fig. 3. The relationship between gasification reaction rate at 850°C and pyrolysis temperature in CO_2 gasification (open circle) and steam gasification (closed circle) [7].

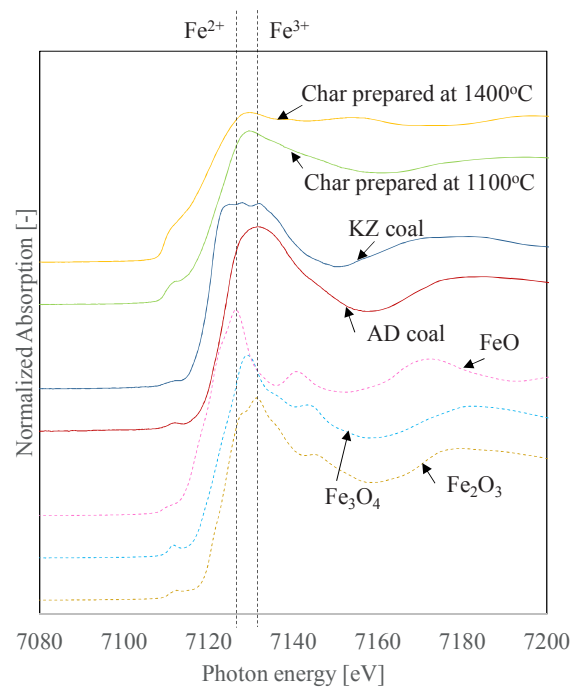


Fig. 4. Fe-K edge XANES spectra of chars, coal and iron oxide references.

AD炭およびKZ炭に含まれる鉄のK吸収端近傍のXAFSスペクトルは、 FeO 、 Fe_3O_4 や Fe_2O_3 と同様に吸収端でホワイトラインと呼ばれる急峻なピーク構造が観察された。このことから、石炭中で鉄は Fe^{2+} や Fe^{3+} で示される酸化状態を取り、酸素を介して結合していることが推定できる。より詳細な比較によると、KZ炭のスペクトルでは、AD炭や FeO と比べて、より低エネルギー側に急峻な吸収

スペクトルの立ち上がりが観察されることから、金属 Fe、炭化物、硫化物のようなより低い原子価の鉄化合物が混在している可能性も示唆される。

一方、熱分解温度が異なる AD 炭チャーでは、鉄の K 吸収端近傍の XAFS スペクトルは吸収端に明瞭なホワイトラインが観測されず、明らかに酸化鉄や AD 炭とは異なることが分かる。特に、1400°C チャーでは 1100°C チャーと比べても、ホワイトラインが全く観測されなかった。

鉄の形態変化について、酸化鉄に対してベンゼンを含む石炭の熱分解ガスを流通させることで、800°C 以上で Fe_3C が形成されることが知られている[8]。また、本研究で取得した鉄の K 吸収端近傍の XAFS スペクトルと文献[9]で示された結果を比較すると、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 のスペクトルの形状は合致することが確認され、さらに 1400°C チャーのスペクトルは、 Fe_3C と類似していることが分かった。このことから、1400°C チャーに含まれる鉄は Fe_3C で存在している可能性が示唆される。

鉄の触媒作用について、低温において Fe_3C は触媒作用をほとんど示さないことが知られている[10]ことから、Fig. 3 で示した 1400°C チャーのガス化反応において、鉄は触媒として作用しなかったために、反応速度が低くなったと推察される。

以上の内容から、石炭中の鉄は熱分解過程で揮発成分との反応により還元され、温度の違いにより還元の程度が異なるものの、石炭中の鉄に比べて低い原子価の鉄化合物に変化すると考えられる。また、炭種や熱分解温度の違いにより、チャーに含まれる鉄の化学形態が異なり、ガス化反応に対する触媒作用が変化する可能性が示唆される。

今後の課題

本研究では、炭種によって含有する鉄の化学形態が異なること、熱分解過程で鉄の形態が変化することを明らかにし、鉄の化学形態の知見が、触媒作用の解明に大きな役割を果たすことを示した。今後は、石炭中に含まれる鉄の濃度が小さいことを踏まえて、AD 炭および KZ 炭の XAFS スペクトルの正確性を

検討するため、試料重量の見直しや、蛍光法を用いた検討を行う。さらに、鉄の標準試料の XAFS スペクトルデータの蓄積を進め、鉄の形態と触媒作用の定量的な関連性を明らかにしていく。

謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

参考文献

- [1] 日本エネルギー学会：石炭の科学と技術～未来につなぐエネルギー～，コロナ社，285-286 (2013).
- [2] 梶谷史朗，梅本賢：第 53 回石炭科学会議 2-2 (2016).
- [3] NEDO，次世代高効率石炭ガス化技術に関する検討：平成 26 年度成果報告書 (2015).
- [4] 梅津宏紀，梶谷史朗，梅本賢：第 24 回日本エネルギー学会大会 1-3-2 (2015).
- [5] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa and K. Miura: *Energy & Fuels* **20**, 2705-2712 (2006).
- [6] 梶谷史朗，松田裕光，鈴木伸行，原三郎：化学工学論文集 **30** (1), 29-35 (2004).
- [7] 池田敦，梶谷史朗，梅本賢：第 53 回石炭科学会議 1-7 (2016).
- [8] X. Li, H. Hui, S. Li, L. He and L. Cui: *Chinese J. Chem. Eng.* **24**, 811-817 (2016).
- [9] A.N. Maratkanova, A.V. Syugaev, D.A. Petrov and S.F. Lomayeva: *Powder Technol.* **274**, 349-361 (2015).
- [10] Y. Ohtsuka, Y. Kuroda, Y. Tamai and A. Tomita: *Fuel* **65**, 1476-1478 (1986).

リチウム二次電池正極材料の局所構造解析 Local Structure Analysis of Lithium-ion Battery Cathode Material

橋上 聖¹, 吉田 洋之¹, 立松 正幹¹, 出口 博史¹, 野口 真一²

Satoshi Hashigami¹, Hiroyuki Yoshida¹, Masamoto Tatematsu¹, Hiroshi Deguchi¹, Shinichi Noguchi²

¹ 関西電力株式会社, ²(一財)電力中央研究所

¹The Kansai Electric Power Company, ²CRIEPI

充放電に伴う材料の結晶構造と局所構造の変化を同時に同一箇所では in-situ XAFS-XRD 測定が有効である。本実験では将来の in-situ 測定を目的として、XRD 検出器を一定の角度に設置することで、種々の充放電状態で停止して解体した正極の XAFS と XRD の同時測定を実施した。XAFS 測定において Ni, Co, Mn K-edge の XANES スペクトルの変化を評価でき、XRD 測定においてピークシフトや新たなピークの検出が可能であった。このことから XAFS と XRD の同時測定が実施可能であることが確認できた。

キーワード：透過 XAFS, XRD, リチウム二次電池正極

背景と研究目的

リチウム二次電池のさらなる高容量化に向けて、既存の LiCoO_2 や $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ より高容量を示す $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM)が有望な正極材料の一つとして挙げられる。しかし、Ni 含有量や充電電圧の増加は、充放電サイクル特性の低下を導く [1, 2]。容量減少の要因として、構成成分である遷移金属カチオンの溶出、 LiPF_6 と水分子との副反応である電解質分解、二次粒子のクラック形成などが挙げられる。これらの要因を抑制する手法の一つとして種々の酸化物を用いた正極材料の表面修飾があり、実際に良好な性能が得られている。筆者らは噴霧熱分解法で合成した NCM 正極材料にホウ素系材料で表面修飾を施すことで充放電サイクルに伴う容量低下を抑制できた。その要因を調べるため Inductively Coupled Plasma (ICP)を用いた構成成分の溶出や Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)を用いた電極/電解液間の界面抵抗の変化を測定してきた。しかし、詳細に評価するには正極材料の結晶構造や局所構造の変化に関する知見も必要である。in-situ XAFS-XRD 測定は充放電サイクルの経

過に伴う正極の構造変化を同時に同一箇所では評価する上で有効な手法である。本実験では今後の in-situ 測定の可能性見極めと課題抽出を目的として、種々の充電状態で充放電を停止して解体した正極の XAFS と XRD の同時測定を行い、その有効性を評価した。

実験

透過法による XAFS と XRD の同時測定を BL16B2 で実施した。Fig. 1 に装置概要を示す。単色器結晶面は Si111 を利用した。利用可能な

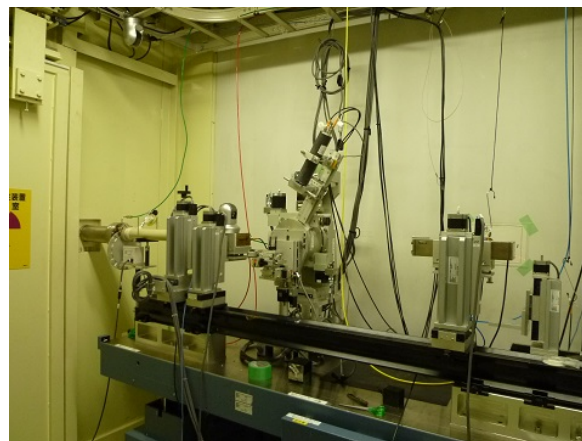


Fig. 1. Experimental setup of XAFS combined with XRD measurement.

X線波長はXAFS測定で決まるため、XRD検出器（シンチレーション検出器）を一定の角度（ 20° 、 65° ）に設置することで、Quick scan XAFS測定と同時にXRD測定を行った。

測定に用いた正極材料は噴霧熱分解法で合成したNCMおよび表面修飾を施したNCMである。これらの材料を用いた電極を作製し、充放電後にグローブボックス内で解体、洗浄し、ポリエチレンのパックでシールして測定した。また測定直前までアルミラミネートでパックすることで試料の変質を防いだ。充電状態は下記の四種で、a)充放電試験前、b)35サイクル後放電状態、c)2サイクル後3.8 V保持、d)50サイクル後3.8 V保持、である。充放電試験の電圧範囲は2.0-4.5 V、充放電レート及び試験温度は、1 C (200 mA g^{-1})、 30°C とした。b), c), d)の充電状態設定時の電圧、電流

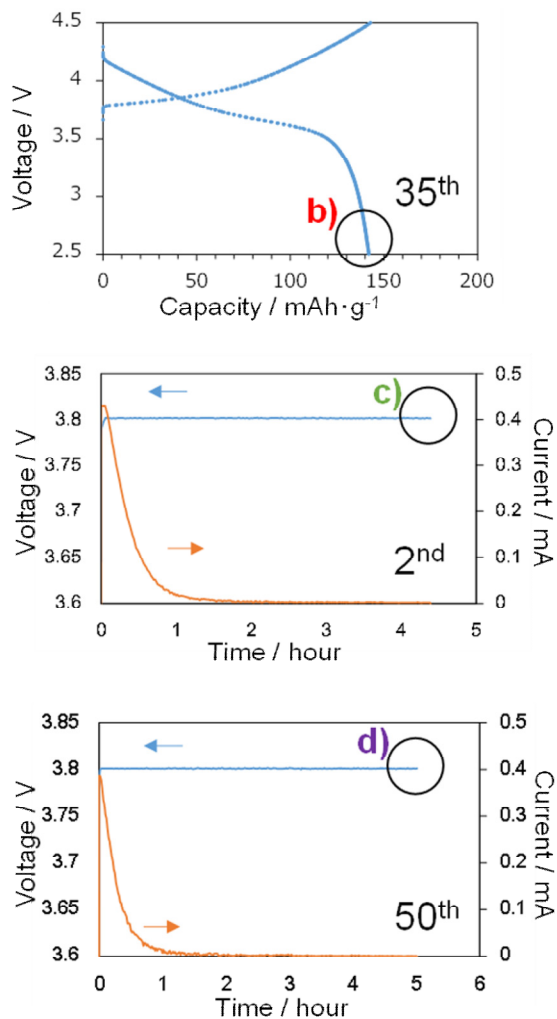


Fig. 2. The charge and discharge curves of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cell. XAFS combined with XRD measurements were performed at stages b), c), and d) in the curves.

変化をFig. 2に示す。3.8 Vの定電圧充電は電流値が0.001 mAに減少するまで実施した。

結果および考察

Fig. 3に噴霧熱分解法で合成したNCM正極の各充電状態におけるNi, Co, Mn K-edgeのXANESスペクトルを示す。3.8 V保持試料Ni K-edgeのスペクトルは、2サイクル後(c)と50サイクル後(d)で、ほぼ差がなかった。35サイ

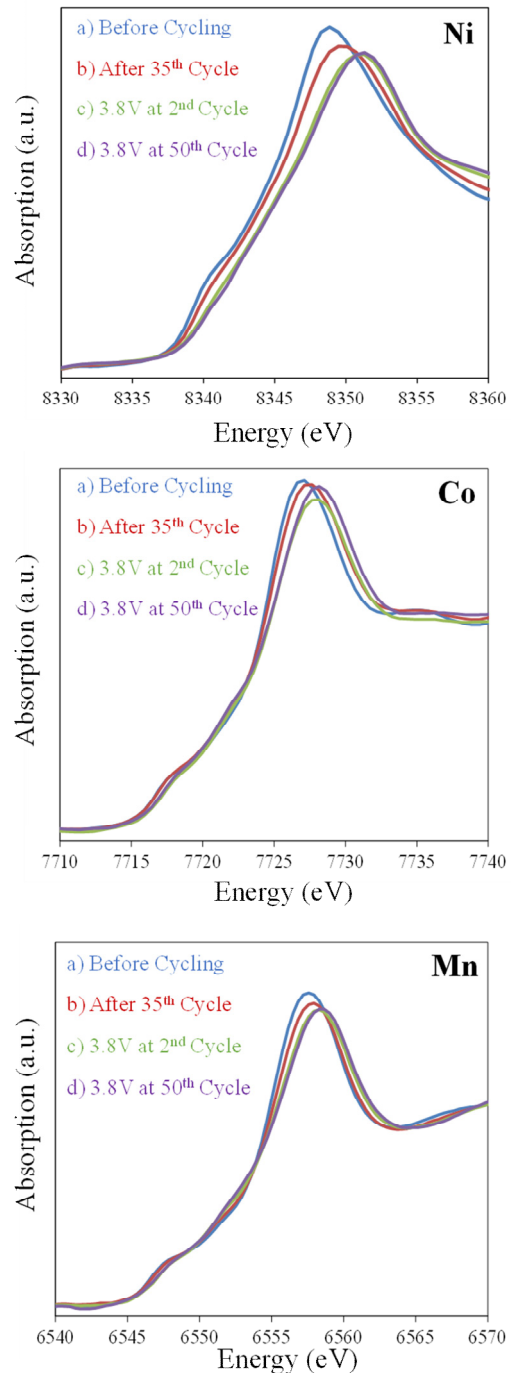


Fig. 3. XANES spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode electrodes at various charge state: K-edge, Co K-edge, and Mn K-edge.

クル後の放電状態のスペクトル(b)は、試験前の状態(a)より高エネルギー側にシフトした。この理由としてサイクル後の放電状態はリチウムが抜けた構造が一部残存していることが考えられ、容量減少の傾向と一致した。

Co K-edge、Mn K-edge の各スペクトルについて、ピークの立ち上がり位置にはほとんど変化がなく、ピークトップの位置は Ni K-edge の挙動と同様であった。このことから、Co、Mn では、価数はほぼ変化していないものの、サイクル後の放電状態では Ni 同様、局所的に構造が変化していると考えられる。

Fig. 4 に各充電状態で解体した NCM 正極の X 線回折パターンを示す。Fig. 4 では検出器の角度とエネルギーから Cu-K α に換算したときの 2θ の値を横軸にした。図中の $2\theta = 19.2^\circ$, 67.5° 付近のバックグラウンド変化は XAFS 吸収端の影響である。35 サイクル後の放電状態の (003) ピーク (b) は、充放電前の状態 (a) より低角度側に現れた。Li 欠損状態が酸素の層の間に強い静電斥力を引き起こし、c 軸が伸長したと考えられる。また、3.8 V 保持試料 (c, d) においても、サイクルによりピークが低角度側にシフトした。サイクルに伴い電極/電解液界面に生成する solid electrolyte interphase (SEI) 等の影響により、得られるバルクの情報が変化したと考えられる。また、(107) 回折ピークは、サイクル経過に伴い低角度側にシフトした。また、充電状態ではピークがブロードとなる傾向が見られた。(113) 回折ピークは、サイクル前後でピーク位置はほぼ変化していないが、充電状態で高角度側に新たなピークが出現した。これらの傾向は既報と一致した [3]。なお、(110) 回折ピークは、Al 基板によるピークの影響が大きく、評価が困難だったため結果から省いた。具体的には Al のピークシフトやピーク強度の誤差が大きかったが、これらは Al 箔内の Al 粒度の不均一性や選択配向が関係していると考えられる。

今回の測定の結果、充電状態の違いによる Ni K-edge、Co K-edge、Mn K-edge エネルギーの変化が認められた。また、各充電状態における X 線回折ピークの変化を確認することができた。

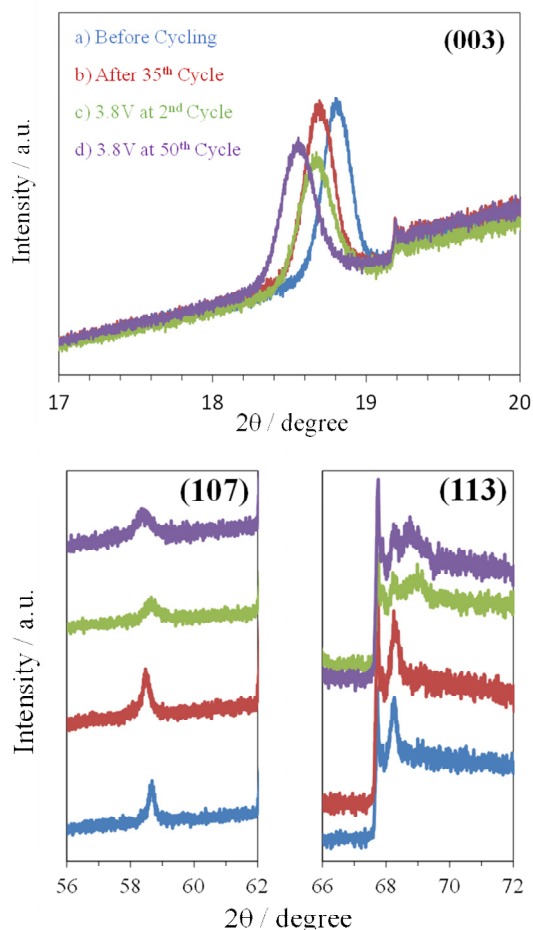


Fig. 4. XRD spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode electrodes at various charge state.

今後の課題

今回の結果から、XAFS と XRD の同時測定が可能であることが確認できた。今後、充放電に伴う正極の構造変化を同時に同一箇所でも評価するため、in-situ XAFS-XRD 測定の検討を行う。

参考文献

- [1] F. Lin et al., Nat. Commun. **5**, 3529 (2014).
- [2] H. Noh et al., J. Power Sources **121**, 233 (2013).
- [3] W. Yoon et al., J. Electrochem. Sci. Technol., **8** 1257 (2006).

2015B5040, 2016A5040, 2016B5040

BL16XU

黒鉛上負極電解液分解過程の HAXPES 解析 HAXPES analysis of electrolyte decomposition on the surface of graphite anode

西 寿朗, 工藤 喜弘
Toshio Nishi, and Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

Li イオン二次電池の負極表面における電解液分解反応が、電解液の溶媒種を変えた場合にどのように異なるか、HAXPES によって非破壊で評価した。対極を金属 Li としたハーフセルの黒鉛負極上の被膜を評価したところ、溶媒として鎖状カーボネートであるジエチルカーボネートを用いた場合には、環状カーボネートを溶媒として用いた場合と比較して、黒鉛表面に形成される被膜が厚く、CO₃ 構造を含む溶媒分解物や LiPF₆ 塩の分解生成物が表面に多量に堆積していた。鎖状カーボネートの分解生成物は重合しにくく、被膜が表面で緻密になりにくいため、表面の活性を低下させにくい可能性が示唆された。

キーワード : HAXPES, Li イオン二次電池, SEI, 電解液

背景と研究目的

Li イオン二次電池の開発において、高充電圧でのセル膨れを抑制することが重要課題の一つとなっている。セルの膨れは活物質表面で電解液溶媒が分解することが原因の一つであると考えられる。ガス発生抑制のためには、活物質表面に Li イオンは拡散できるが電解液分解反応は抑制できる、良好な特性を持った固体-電解液界面相 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) を形成することが望ましい [1]。

SEI を含む表面の解析手法としては X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) がよく知られている。表面 3~5 nm の領域に対し、元素組成比や、各元素の結合状態の評価を行う手法として用いられており、SEI に関する解析報告は多い [2]。しかしながら、XPS の検出深さより厚い数十 nm 以上の SEI 内に分布する各相の多寡を比較するには、Ar ビームなどで SEI をスパッタしながら深さ方向の変化を評価しなければならない。荷電粒

子線の照射により酸化状態が変化してしまう恐れがあるほか、SEI 中に混合する無機物と有機物のスパッタレートにも差があることから、XPS のみから分布の詳細を議論することは容易ではない。このため、本研究ではより検出深さが深く、非破壊で解析できる硬 X 線光電子分光法 (HARD X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) を利用し、SEI の特性を評価することを検討した。

分解生成物の同定のためには、バインダや導電助剤を含まない電極であることが望ましい。また、平坦な活物質で電極を構成したほうが、検出深さが均一になり、電解液分解過程の比較には有利である。そこで、負極は強配向性熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) とし、LiPF₆ 電解液の溶媒のみ変えて HOPG のエッジ面上の被膜を HAXPES で比較評価することにした。

実験

独自開発した樹脂製三極セルに HOPG を電

極として組み込み、対極を金属Li、電解液の電解質をLiPF₆ 1mol/kgとした。電解液溶媒は環状カーボネートであるエチレンカーボネート(Ethylene Carbonate: EC)、プロピレンカーボネート(Propylene Carbonate: PC)とそのモル比1:1混合物、および鎖状カーボネートであるジエチルカーボネート(Diethyl Carbonate: DEC)とし、1サイクル充放電を実施した後のHOPGエッジ面表面の状態をHAXPESで測定した。また、溶媒がECの場合は、電解液に浸漬した直後の状態も測定した。

SPring-8 BL16XUにて放射光X線をSi(111)二結晶モノクロメータで8 keVのエネルギーに単色化してから、Si(444)チャンネルカット結晶によりエネルギー幅を250 meVに狭めた。さらに鉛直及び水平集光ダブルミラーにより、およそ30 μm角の大きさに2次元集光したX線を試料に照射した。試料から放出される光電子を、出射角88°でSCIENIA製の光電子分光器で受け、HAXPESスペクトルを測定した。測定点間隔は50 meV、Pass Energyは200 eV、1点当たりの測定時間は0.2 sとした。

結果および考察

Fig. 1には、電解液溶媒としてECを用いた場合の、電解液浸漬直後(pristine)と1充放電サイクル後のO1sのHAXPESスペクトルを比較した結果を示した。スペクトルの規格化はバックグラウンドの平均強度が同一になるように

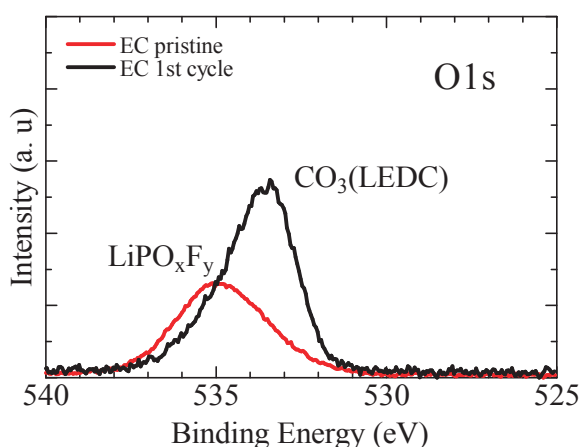


Fig. 1. O1s spectra of HOPG anode in pristine cell and after first charge-discharge cycle.

行った。

電解液浸漬直後はPに由来するシグナルも比較的強く観測されていたことから、535 eVのピークがLiPF₆塩の分解生成物(LiPO_xF_y)中のO-P結合に相当し、533 eV付近のピークがECの分解生成物中のCO₃構造に対応したものと考えられる。ECの分解生成物については、文献[3,4]によればECが還元時に開環重合し、Liイオンが付加したLEDC (Lithium Ethylene Dicarboxylate)であるとされており、ピークはLEDC中のCO₃であると推定される。充電初期では露出したエッジ面で塩の分解が起こりLiPO_xF_yやLiFが生成するが、電位が下がるにしたがって、溶媒の還元が起こり、還元分解生成物でエッジ面が被覆されることにより塩分解は抑制されていくものと推定される。

Fig. 2には、電解液溶媒を変えて1サイクル充放電を行い、各内殻スペクトルを比較した結果を示した。Fig. 2(a)はC1sのHAXPESスペクトルである。285 eVにあるピークがHOPGに対応するピークであるが、DECを溶媒とした場合のみ、このピークが観測されておらず、厚いSEIにHOPGが被覆されていることが示唆される。(b)~(d)にはそれぞれO1s, F1s, P1sの内殻スペクトルを比較したものを示した。いずれのスペクトルにおいても、DECを溶媒とした場合のピークが高く、ECあるいはPCといった環状カーボネートを溶媒とした場合と比較して、厚いSEIが生成していることがわかる。

SEI中に含まれる相を比較すると、DEC溶媒の場合には、LiPO_xF_yやLiFが多く、LiPF₆の分解が環状カーボネート溶媒の場合より進行したと考えられる。一方で、カーボネートの分解生成物に含まれるCO₃は十分に検出されていることから、DEC自体が分解しないとは考えにくい。鎖状構造のDECでは、還元分解時に開環に伴う重合が起こらないため、生成物はLEC(Lithium Ethylene Carbonate)のような比較的分子量のものが主であると考えられる。よって、エッジ面を不活性化するほどSEIが緻密に被覆しなかった可能性がある。

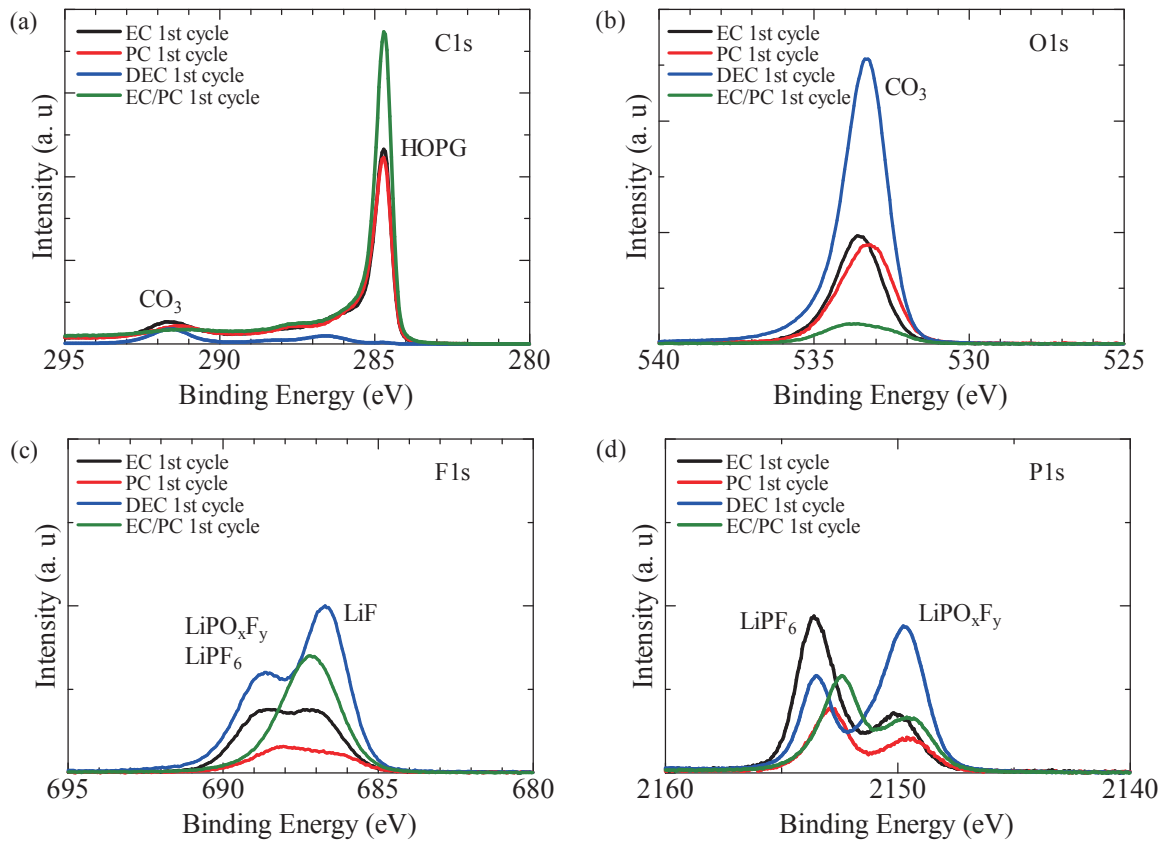


Fig. 2. HAXPES spectra of HOPG anode after first charge-discharge cycle using different solvent for electrolyte. (a) C1s (b) O1s (c) F1s (d) P1s.

まとめと今後の課題

電解液溶媒として鎖状カーボネートを用いるほうが環状カーボネートを用いるよりも、被膜が厚く生成することが分かった。還元反応で生成する分解生成物によって SEI の被覆の仕方が異なり、鎖状カーボネートの分解物は表面の還元反応を抑制しにくい可能性が示された。HAXPES は SEI 中の各元素の結合状態を評価できるが、生成物の詳細な構造まで議論するには十分ではない。より詳細な生成メカニズムを理解するには、核磁気共鳴法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 等により、生成物の構造解析も実施するのが有効であると考えられる。

謝辞

(株)村田製作所の細井慎氏、池澤慶太氏には、ソニー(株)在籍中に試料準備、測定、解析などに主体的に関わって頂き、大変お世話

になりました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] A. L. Michan, M. Leskes and C. P. Grey: *Chem. Mater.*, **28**, 385 (2016).
- [2] M. Nie, J. Demeaux, B. T. Young, D. R. Heskett, Y. Chen, A. Bose, J. C. Woicik and B. L. Lucht: *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A7008 (2015).
- [3] V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching and D. Aurbach: *Langmuir*, **28**, 965 (2012).
- [4] S. S. Zhang: *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).

2015B5340, 2016A5340, 2016B5340

BL16B2

**in-situ XAFS 自動解析プログラムの開発および
リチウムイオン二次電池正極活物質の解析への応用**
**Development of automatic analysis program for in-situ XAFS data
and its application to the analysis of cathode materials of lithium-ion
rechargeable batteries**

稲葉 雄大, 工藤 喜弘
Yuta Inaba, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社
Sony Corporation

in-situ XAFS 測定によって得られる大量の XAFS スペクトルに対して、バックグラウンド除去・規格化・EXAFS 振動の抽出・動径構造関数の導出・EXAFS のフィッティング等を一括で行うプログラムをプログラミング言語 Python によって作成した。このプログラムをリチウムイオン二次電池の正極活物質 LiCoO_2 の in-situ XAFS 測定結果に対して適用することで、4.5V vs Li^+/Li 以上の高電位における Co の電子状態および局所構造の描像を明らかにした。

キーワード : in-situ, リチウムイオン電池, 正極, 活物質, リチウム, コバルト, 自動化

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池(LIB)の充放電挙動は、電極活物質の電気化学反応に伴う構造変化及び電子状態変化が反映されたものであり、これらの変化が可逆的であることが良好な充放電サイクルに求められる。LIB の充放電反応では遷移金属酸化物からなる正極活物質と負極活物質の間を Li イオンが移動する。それに伴って遷移金属酸化物の構造や、そこに含まれる遷移金属元素の価数が変化することが知られており、X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) 測定による解析が行われている。その際に、充放電後の LIB を解体して ex situ で測定されることも多いが、充放電過程は本質的に非平衡であり、充放電しながら in situ での XAFS 測定が望ましい。従来我々は、低内部抵抗かつ三極式であり、かつ EXAFS (Extended XAFS)領域の解析に十分な S/N 比が確保できるような X 線透過経路を有する in situ XAFS 測定用の電気化学セルを開発し、充放電反応時の LiCoO_2 正極活物質の解析を行ってきた[1]。in-situ 測定

では、一回あたりの測定で得られるデータは数百スペクトル程度と膨大な数となり、XAFS データ解析ソフトウェア ATHENA および ARTEMIS[2]を用いて手動で解析するのに、多大な工数を要するという課題があった。そこで、大量の XAFS スペクトルに対して、バックグラウンド除去・規格化・EXAFS 振動の抽出・動径構造関数の導出・動径構造関数に対するフィッティング等を一括で行うプログラムを作成した。ここでは、このプログラムの概要と、 LiCoO_2 正極活物質の in-situ XAFS 解析に適用することで得られた高電位充放電における構造変化の描像を報告する。

自動解析プログラムの概要

自動解析プログラムは、プログラミング言語 Python(version 2.7)によって作成した。XAFSデータ処理の部分にはLarch ライブラリ [3] を利用した。Larch ライブラリは ATHENA および ARTEMIS でも利用されているものであり、これらのソフトウェアの解析結果とほぼ同等なものが得られるという利点

がある。本プログラムの処理の流れを、Fig. 1に模式的に示す。

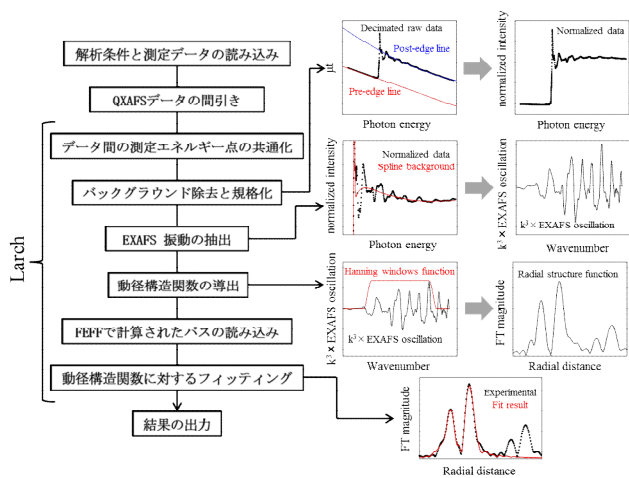


Fig. 1. Schematic flow diagram of the developed auto XAFS analysis program.

プログラムは64bit版Windowsの実行可能ファイルに変換してあり、CUI(Character User Interface)で動作し、解析条件は専用フォーマットのテキストファイルで与える仕様とした。解析条件としては一般的にATHENAおよびARTEMISで入力する項目を利用可能であり、種々の元素に適用できる。測定データはQXAFS(Quick XAFS)で測定された9809フォーマットを想定している。QXAFSデータの間引きでは、ステップスキャン用のパラメータファイルから条件を取得する。動径構造関数のフィッティングでは事前にFEFFにより計算されたパスを用意する必要があり、2パスまでの同時フィッティングに対応している。

結果の出力では、測定エネルギー点を線形内挿によって共通化した規格化XAFSスペクトル、EXAFS振動、動径構造関数をファイル名順にスペース区切りで列方向に並べたファイルを出力するようにした。また、それだけでなく、吸収端エネルギー（ここでは、規格化強度が0.5となる入射X線エネルギーとした）および動径構造関数によるフィッティング結果もファイル名順に行方向に並べたテキストファイルが出力される。このような出力形式を取ることによって、結果を一般的なグラフ描画ソフトウェアで効率的にまとめるこ

とが可能である。

実験

in-situ XAFS 実験はSpring-8 BL16B2にて行った。専用の電気化学セルに、試料極としてLiCoO₂、参照極および対極として金属Liを組み込み、電解液にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(1:1vol%)の混合溶媒に1M LiPF₆を溶解させたものを用いた。1/3 Cのレートでの定電流-所定定電圧(CCCV) 充電およびその後の定電流放電中の試料極の電位変化を電気化学装置で追跡し、同時にCo-K端のXAFS測定をQuick XAFSの透過法で行なった。

Li_{1-x}CoO₂には、4.5V vs Li⁺/Li以上の電位において積層不整に類する結晶構造相転移が存在することが知られている。[4]そこで、充電の目標電位は結晶構造相転移の付近を挟むように4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7Vとした。

結果および考察

Fig. 2 に in-situ 測定で得られた充放電曲線を示す。充電開始直後で3.9V程度にプラトーの形成が見て取れ、セル由来の内部抵抗が小さいことが分かる[5]。

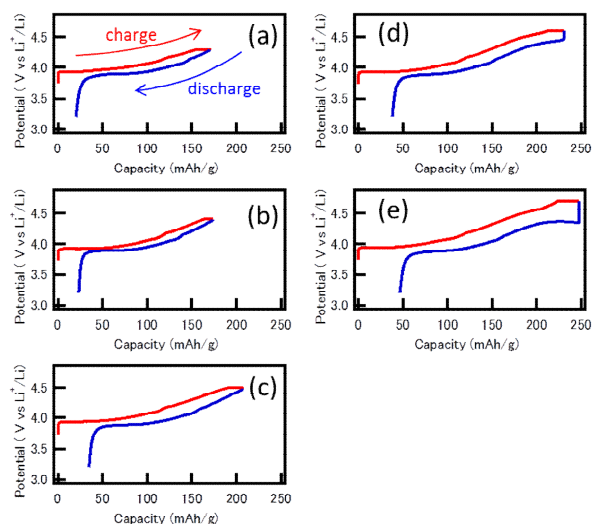


Fig. 2. Charge-discharge curves obtained during in-situ XAFS measurements. The upper limit potentials were at (a) 4.3, (b) 4.4, (c) 4.5, (d) 4.6, (e) 4.7V vs Li⁺/Li.

一方で、目標電位が4.6V以上の結果では

CCCV 充電にもかかわらず、充電から放電への切り替わり時に電位が急激に落ち込んだ（以下、この電位の落ち込みを電位ドロップと呼ぶ）。

次に、Fig. 3 に吸収端エネルギー E_0 の変化を電位に対してプロットした図を示す。4.5V までの充放電では、電位が高くなるにつれて E_0 は増加しており、Li の脱離に伴う電荷補償により Co が酸化されていることを示唆している。一方、電位ドロップが起きている 4.6V 以上まで充放電した結果をみると、4.5V より高い領域では E_0 が変化しなくなっていることが分かる。これは、従来主として軟 X 線吸収分光法による解析から示されていた Co-O 間での Co から O へのホール移動[6]を示唆するものと思われる。

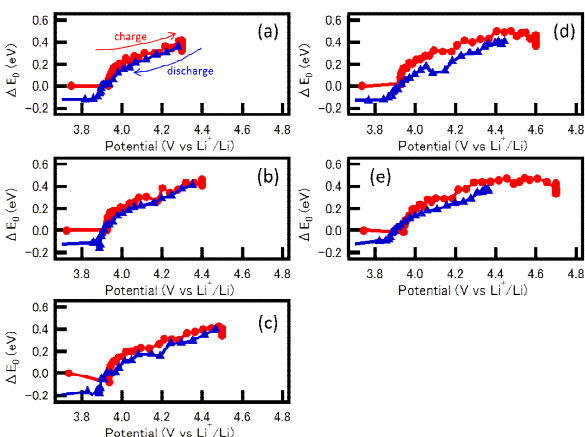


Fig. 3. Change of E_0 relative to the initial value during in-situ measurement. The upper limit potentials were at (a) 4.3, (b) 4.4, (c) 4.5, (d) 4.6, (e) 4.7V vs Li^+/Li .

Fig. 4 に第一近接 Co-O 間の原子間距離の変化を、Fig. 5 に第二近接 Co-Co 間の原子間距離の変化をそれぞれ示す。まず、4.7V までの充電時の各原子間距離の変化を見ると、Co-O 間距離は単調減少であるが、Co-Co 間距離は 4.2V 程度を境に減少から増加へ転じている。LiCoO₂ および CoO₂ の結晶構造の模式図を Fig. 6 に示す。双方とも Co の第一近接 O は 6 配位かつ結合距離が全て等しいが、図中に矢印で示すように CoO₂ の方が CoO₆ 八面体が c 軸方向につぶれており、いわゆる trigonal distortion[7]が大きい状態である。4.2V

以上の電位では、単純な収縮ではなく trigonal distortion が進行しながら c 軸方向全体として収縮することによって、Co-O 間距離の減少と c 面内の Co-Co 間距離の増加が同時に起きるものと考えられる。

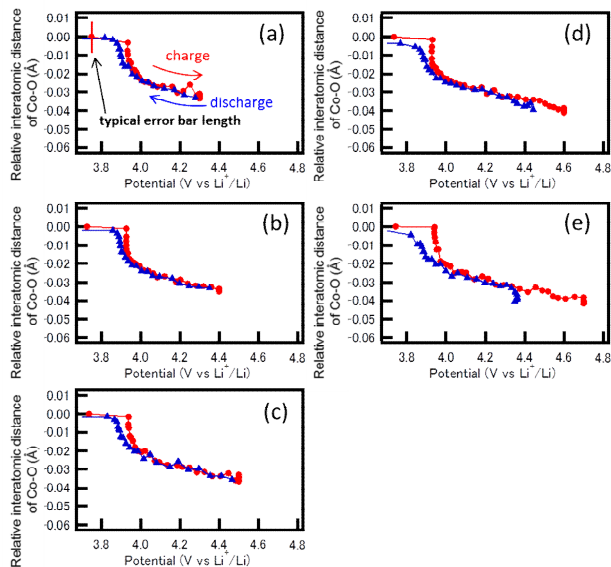


Fig. 4. Change of the interatomic distance of Co-O relative to the initial value during in-situ measurement. The upper limit potentials were at (a) 4.3, (b) 4.4, (c) 4.5, (d) 4.6, (e) 4.7V vs Li^+/Li .

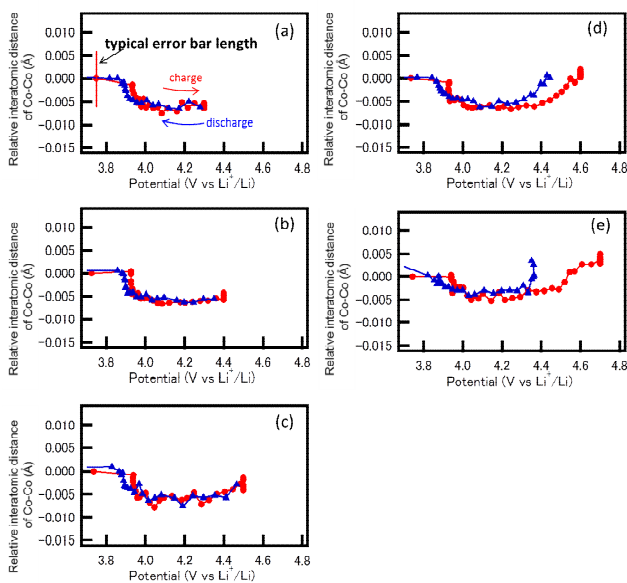


Fig. 5. Change of the interatomic distance of Co-Co relative to the initial value during in-situ measurement. The upper limit potentials were at (a) 4.3, (b) 4.4, (c) 4.5, (d) 4.6, (e) 4.7V vs Li^+/Li .

また、これらの変化は連続的であるので、充電によって *trigonal distortion* は連続的に進行するものと思われる。このような配位多面体の歪みの変化は中心原子である Co の電子状態に影響を及ぼすことが予想され、前述の Co-O 間のホール移動に関係している可能性がある。しかしながら、EXAFS からは結合角度が得られないため、より詳細な解析は X 線回折等の別の手法を組み合わせる必要がある。

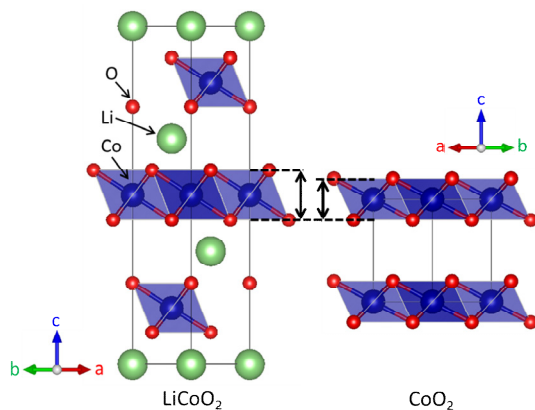


Fig. 6. Schematic crystal structure of LiCoO_2 and CoO_2 drawn by VESTA[8]. The scale ratios of two diagrams are equal.

まとめ

大量の *in-situ* XAFS 測定結果を効率よく解析することを目的として、データの自動解析プログラムを作成し、 LiCoO_2 正極活物質の解析に適用した。

自動解析プログラムにより得られた結果から、4.5V vs Li^+/Li 以上の高電位における LiCoO_2 中の Co の電子状態および局所構造の描像を明らかにすることができた。具体的には、結晶構造相転移が起きる 4.5~4.6V vs Li^+/Li の電位を境に、Co から O へのホール移動が起きていることが示唆された。また、 CoO_2 層を構成する CoO_6 八面体は 4.2V 程度という結晶構造相転移が起きる電位よりも遥かに低い電位から、*trigonal distortion* が進行しながら収縮していることが分かった。これによって Co 周りの電子状態は複雑に変化しながら充放電による酸化・還元が起きることが予想され、Co から O へのホール移動にも関

連している可能性が示唆された。

今後は、このプログラムを適用することで各種材料・デバイスの高精度 *in-situ* XAFS 解析に適用し、それらの高機能化の指針につなげていく。

参考文献

- [1] 後藤習志ほか: サンビーム年報・成果集 2016, 59 (2016).
- [2] B. Ravel and M. Newville: *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537 (2005).
- [3] <http://cars9.uchicago.edu/xraylarch/>
- [4] Z. Chen, Z. Lu and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1604 (2002).
- [5] T. Mueller, G. Hautier, A. Jain and G. Ceder: *Chem. Mater.* **23**, 3854 (2011).
- [6] D. Enslin, G. Cherkashinin, S. Schmid, S. Bhuvaneshwari, A. Thissen and W. Jaegermann: *Chem. Mater.* **26**, 3948 (2014).
- [7] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe: *Science* **172**, 567 (1971).
- [8] K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

硬 X 線光電子分光を用いた Cr/ポリイミド界面の化学状態解析 Chemical State Analysis of the Cr/Polyimide Interface by HAXPES.

久保 優吾, 田中 博和, 上村 重明, 斎藤 吉広

Yugo Kubo, Hirokazu Tanaka, Shigeaki Uemura, Yoshihiro Saito

住友電気工業株式会社

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

フレキシブルプリント基板は、スマートフォンなどモバイル端末の最重要構成部品の 1 つである。その基本構造である Cr とポリイミドの接合界面に対し、放射光を用いた硬 X 線光電子分光により、化学状態分析を実施した。その結果、試料表面から 15 nm の深部にある界面を詳細に分析できること、高温で作製した Cr/ポリイミド界面には Cr の炭化物が生成し酸化が抑制されており、プロセス温度の最適化により密着を改善できる可能性があることが判った。

キーワード：界面密着性, HAXPES, 金属, 樹脂

背景と研究目的

近年、スマートフォンやウェアラブルコンピュータ等のモバイル端末が幅広く普及している。その主要部品の 1 つであるフレキシブルプリント基板 (FPC) は、ポリイミド (PI) 等の柔軟な樹脂フィルム上に金属配線を形成したものであり、弱い力で繰返し変形でき、変形後もその電氣的性質を維持できるという特徴がある。近年、FPC の配線微細化及び実装密度増加の急激な進展に伴い、金属と PI の密着性の更なる改善が、ますます重要な技術課題になってきている。

一般に密着性には、金属と PI の界面付近の化学結合、アンカー効果、拡散浸透等が寄与すると考えられている [1]。この中で化学結合の分析に関しては、X 線光電子分光法 (XPS) を用い、金属または PI 側から X 線を照射して、界面から発生する光電子スペクトルを取得する方法が最も有力である [2-7]。ただし、市販の XPS 装置では、X 線源として Al-K または Mg-K 線を用いており、分析深さが最表面から 0.5 nm-5 nm に限定される [8]。このため、従来の研究においては、PI 上に厚み数 nm 程度の金属膜を蒸着するか、金属上に PI 膜を塗布し、何らかの手段で PI の一部

を薄化して作製した模擬試料を分析する方法が一般的であった。一方、実際の製品では、殆どの場合、15 nm 以上の深さに金属/PI 界面が存在するため、通常の XPS では分析できないという課題があった。

そこで本研究では、より深部に存在する界面の化学結合状態と密着性の関連を調査し、密着性の更なる改善に向けた指針を得るために、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) に着目し、界面の状態分析に対する有効性の検証を目指した。具体的には、応用上重要であり、かつ学術的知見の豊富な Cr/PI 界面を対象とし実験を行った。

実験

[試料作製] 抵抗加熱式の蒸着装置 ((株) サンバック製、RD-1400) を用い、PI フィルム ((株) カネカ製、アピカルNPI) 上に、約 15 nm 厚の Cr を成膜した。Cr 源には Cr 顆粒 ((株) フルヤ金属、純度 99.99%) を用い、成膜時の真空度は約 3.0×10^{-3} Pa、成膜速度は約 0.03 nm/s とした。試料は蒸着時の試料温度を室温、150°C、300°C の 3 水準変えたものを作製した (試料名: Cr/PI-RT、Cr/PI-150、Cr/PI-300)。Cr 膜厚については、STEM による

断面観察に加え、Al線源の実験室XPS装置（後述）を用い、Arイオンスパッタリングによる深さ方向分析で確認した。

〔実験室XPS分析〕 実験室でのXPS測定には、QuanterasXM (ULVAC PHI, INC. 社製)を用いた。X線（ビームサイズ：約100 $\mu\text{m}\phi$ ）を試料のCr側から照射し、発生した光電子を取出し角（TOA）45°で検出した。測定時のエネルギー間隔は100 meV、Pass Energyは55 eV（ナロースキャン）及び112 eV（深さ方向分析）とした。

〔HAXPES分析〕 HAXPES分析は、SPring-8のBL16XU（サンビームID）にて実施した。入射X線はSi(111)2結晶分光器とSi(444)チャンネルカット結晶分光器でエネルギー8 keV、エネルギー幅250 meVに単色化した。更にベンドシリンドリカルミラー（横集光+縦集光）により約150 $\mu\text{m}\times 35\ \mu\text{m}$ のビームサイズとした。これを試料のCr側から照射し、発生した光電子をTOA80°及び30°で検出した（cf. アナライザー：VG Scienta（株）製 R4000）。測定時のエネルギー間隔は100 meV、Pass Energyは200 eVとした。なお、シリンドリカルミラーにより更に35 $\mu\text{m}\square$ までの集光も可能だが、今回はX線によるダメージを極力低減するため、実施していない。

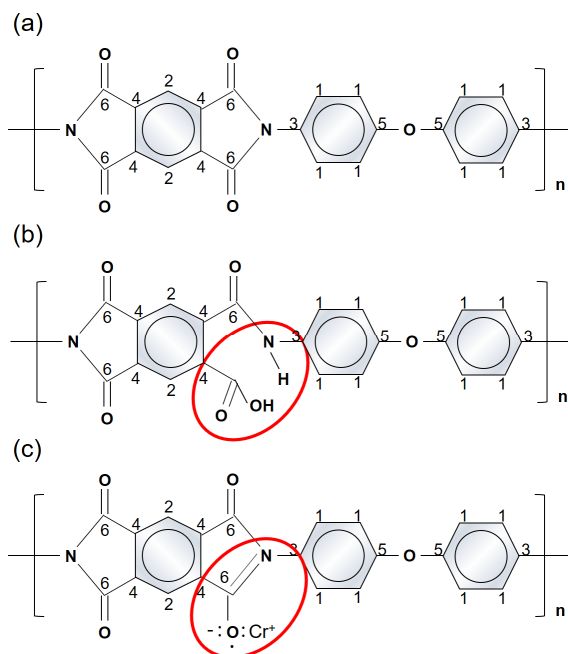


Fig. 1 Estimated structures of the PI.

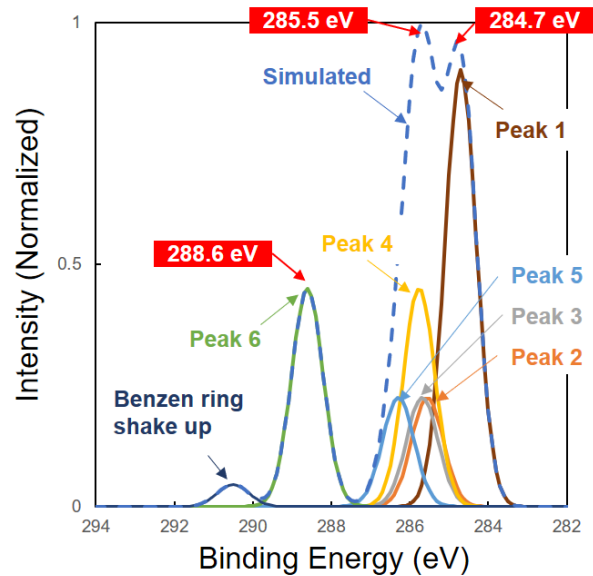


Fig. 2 Simulated XPS spectrum of the PI (C 1s).

結果及び考察

(1) HAXPES による分析深さの検証

まず、本研究で用いた PI の構造式（推定）を Fig. 1(a)に示す(同(b)(c)については後述)。図中に番号で記載したように、PIモノマーには化学結合状態が異なる6種類の炭素が存在する[9]。そこで、各状態に対応するC 1sピーク位置の文献値[9]に基づき、事前にスペクトルのシミュレーションを実施した。結果として、Fig. 2に示すように288.6 eV、285.5 eV、284.7 eVに特徴的なピークが現れることを確認した（因みに 290.5 eV付近にはベンゼン環に由来するShake upピークが現れる）。

Fig. 3はCr/PI-RT及びPI単体の試料を、実験室XPSとHAXPESの両方で測定した結果である（C 1sの光電子スペクトル）。上から順に、①Cr/PI-RT（実験室、TOA=45°）、②Cr/PI-RT（HAXPES、TOA=30°）、③Cr/PI-RT（HAXPES、TOA=80°）、④PI単体（実験室、TOA=45°）となっている。別途、各測定における非弾性散乱平均自由行程（IMFP）をTPP2M [10]により計算した。実際の検出深さはIMFPの約3倍に相当するとされており [11]、この値をDetection Depth=D.D.として図中に併記している。Fig. 2の点線とFig. 3の④の実線の比較すると、シミュレーションにより実測結果の特徴が良く再現されていることが判る。次に、284.7 eVのピークに対する288.6 eVピークの相対強度に着目すると、④に比べて③は同程

度だが、②は約1/2に減少している。また、284.7 eVのピークに対する285.5 eVピークの相対強度に関しては、④に比べて③では僅かに、②では大幅に減少している。Fig. 1及び3から、288.6 eV、285.5 eVのピークは各々、Peak 6 (C=O基)、Peak 2~5 (C-N、C-O基等)である。またCr膜厚が15 nm程度であることから、② (D.D.=13.4 nm) は③ (D.D.=26.3 nm) に比べ、よりCr/PI界面の状態がスペクトルに反映されていると考えられる。

以上の結果から、CrとPIの界面はC=O、C-N基の一部が開裂し、Fig. 1(b)(c)に赤線で示すような状態になっていると推定できる。類似の報告は、例えばN. J. ChouやR. Hightらによりなされている [1,2,12]。この現象は、Crが真空蒸着された際に生じていると考えられる [1]。一方、①では、②よりも更に288.6 eVと285.5 eVのピークが減少している。但し①でのD.D.は4.2 nm程度であるから、同スペクトルはCr/PI界面由来というよりも、試料作製から測定までの間にCr層表面に吸着した汚染炭化水素由来の可能性が高い。④のPIについても、

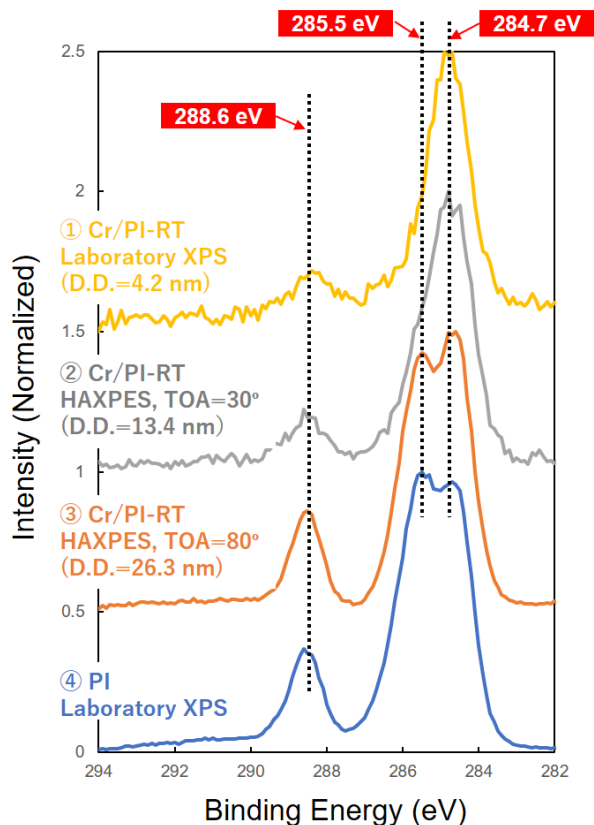


Fig. 3 Laboratory XPS and HAXPES spectra of Cr/PI-RT and PI (C 1s).

同様の炭化水素由来の信号が混在している可能性があるが、①の場合では極表面の炭化水素の下層が炭素を含まないCr金属又は酸化物層であるのに対し、④の場合は1モノマー当たり24個もの炭素を含むPI層であるため、④のスペクトルではPIに由来する信号が支配的に

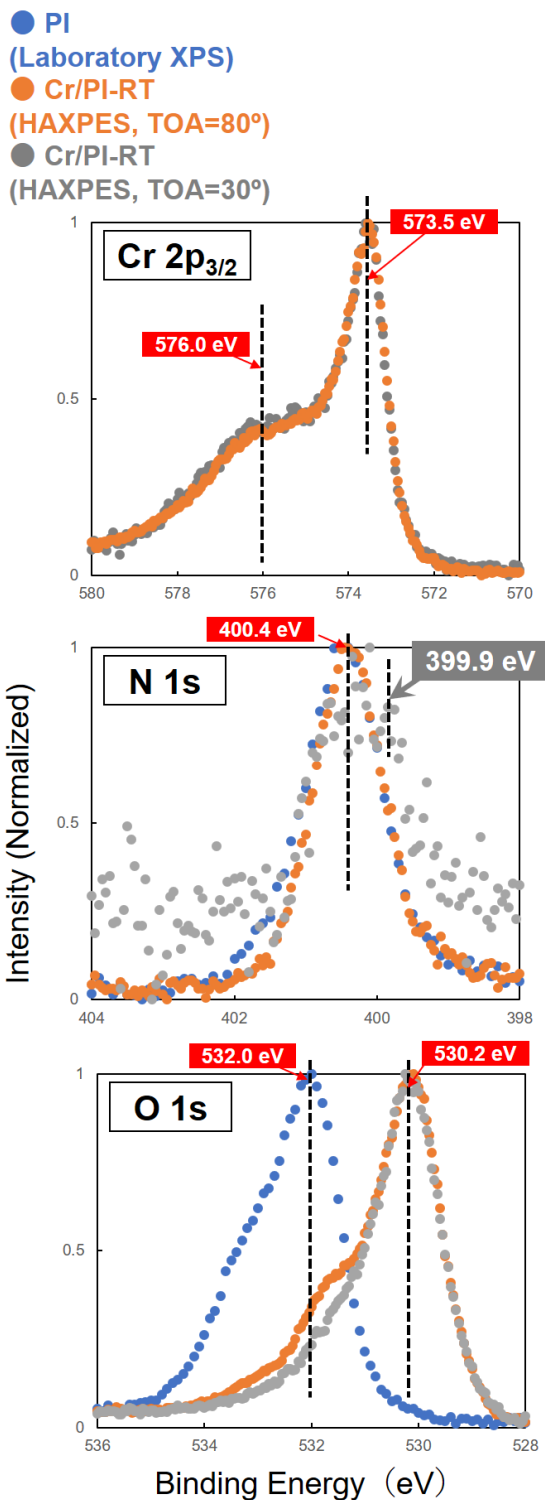


Fig. 4 Laboratory XPS and HAXPES spectra of Cr/PI-RT and PI (Cr 2p_{3/2}, N 1s, O 1s).

なると考えられる。即ち、放射光を用いた HAXPES により、初めて表面から約 15 nm 以上の深い領域に存在する金属樹脂界面の化学状態分析と議論が可能になると言える。

界面状態を詳細に解釈するため、Fig. 4 に Cr 2p_{3/2}、N 1s、O 1s スペクトルを示す。Cr 2p_{3/2} に関しては、HAXPES の TOA=80°、30° では差がなく、何れも 573.5 eV 及び 576.0 eV にピークが認められ、各々 Cr 金属、Cr₂O₃ に帰属された。本実験では Cr 側から X 線を照射しているので、Cr 2p_{3/2} スペクトルに関しては、PI との界面より Cr 層自体の信号が支配的と考えられる。即ち Cr 層は一部自然酸化され、金属と酸化物の混合状態になっていることが判る。一方、N 1s については、N が PI 層にのみ存在するので、TOA を小さくする程、深部の PI 層の信号に比べて Cr/PI 界面の信号が、より大きくなると考えて良い。Fig. 4 から N 1s は、PI 単体と HAXPES (TOA=80°) は同様のスペクトルであり 400.4 eV 付近にピークが認められたが、HAXPES (TOA=30°) のみ、400.4 eV に加えて 399.9 eV 付近にショルダが観測された。400.4 eV ピークは PI の N に帰属される [2]。一方、399.9 eV のショルダは、界面近傍で N の一部が Cr 金属と相互作用し Cr から N に電荷移動した結果、遮蔽効果が弱められ、低エネルギー側に移動したものに由来すると推察できる。最後に O 1s に関しては、実験室 XPS で取得した PI 単体のスペクトルには 532.0 eV に、HAXPES (TOA=80°、30°) で取得した Cr/PI-RT のスペクトルには 530.2 eV にピークが見られた。PI 単体のピークについては、PI の O に帰属される [2]。また HAXPES のピークは Cr₂O₃ 層由来と考えられる。なお、HAXPES スペクトルでは 532.0 eV 付近にもショルダが認められ、Cr₂O₃ 層の下層に存在する PI 層由来の信号も僅かに検出していると考えられる。

(2) Cr/PI 界面に対する蒸着温度の影響

以上のように HAXPES (TOA=30°) により界面の化学状態を分析できることが確認できたので、次に製品プロセスで最も重要なパラメータである蒸着温度の化学結合への影響について調べた。Fig. 5 に Cr/PI-RT、Cr/PI-150、

Cr/PI-300 の HAXPES スペクトルを示す。まず Cr 2p_{3/2} に関しては、Cr 金属 (573.5 eV)

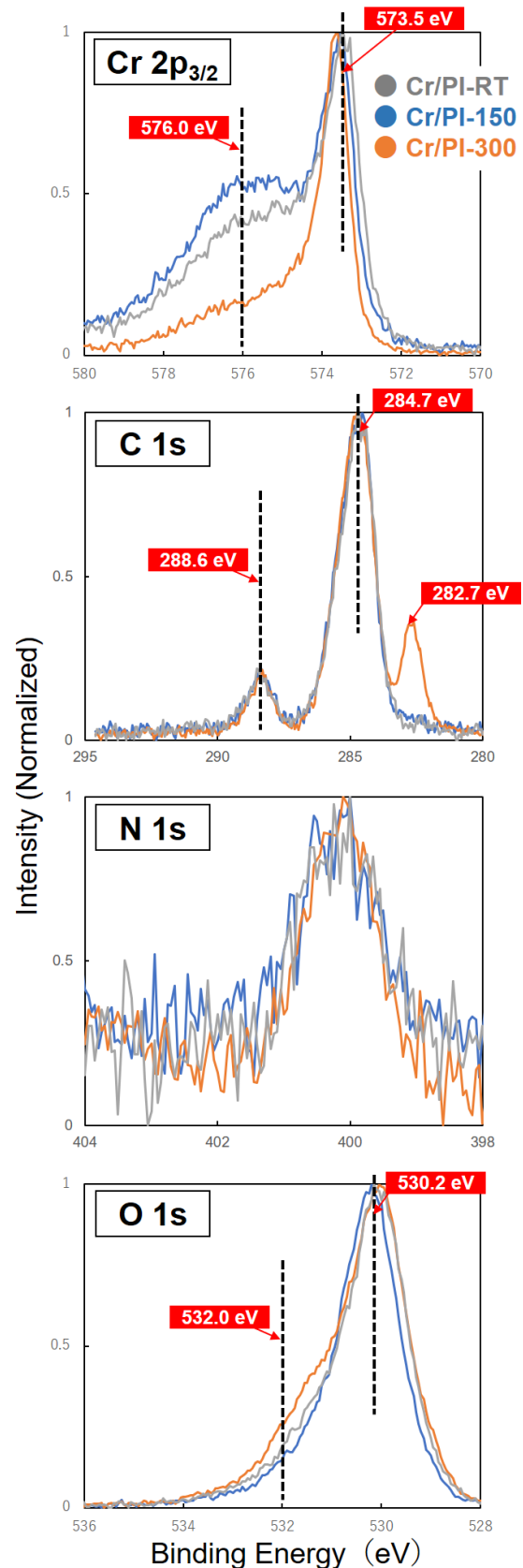


Fig. 5 HAXPES spectra (TOA=30°) of Cr/PI-RT, Cr/PI-150, Cr/PI-300 (Cr 2p_{3/2}, C 1s, N 1s, O 1s).

及び Cr_2O_3 (576 eV) の 2 成分が検出された。ここで Cr 金属に対する Cr_2O_3 の割合に関し、明らかに $\text{Cr/PI-150} > \text{Cr/PI-RT} > \text{Cr/PI-300}$ という傾向が確認された。次に、C 1s については Cr/PI-300 のみ、Cr 炭化物に帰属される 282.7 eV 付近にピークが観測された [1,2]。N 1s に関しては温度による顕著な差は認められなかった。最後に O 1s は、各々 PI、 Cr_2O_3 由来の O に帰属される 532.0 eV 及び 530.2 eV 付近にピークが認められた。

ここで、エリンガム図 [13] を用いた考察によれば、成膜時の真空度 (約 3.0×10^{-3} Pa) 及び温度 (室温、 150°C 、 300°C) 下では、熱力学的には何れも Cr が酸化される傾向であり、Cr 層内の酸素原子の移動に必要なエネルギーが多く与えられる高蒸着温度ほど酸化が進むと予想される。一方で実験結果からは 300°C では炭化物が生成することが判る。以上から、 150°C まで酸化が進行するが、 300°C では界面に炭化物が生成し酸化が抑制されるため、金属に対する酸化物の割合が、 $\text{Cr/PI-150} > \text{Cr/PI-RT} > \text{Cr/PI-300}$ となったと考えられる。なお実験室 XPS による各元素の深さ方向分析結果 (Fig. 6) からも、 300°C で酸化が抑制されていることが明らかとなっている。

一般に金属と PI の界面の酸化物は脆弱層を形成するため低密着の要因となることが良く知られている [6,7]。従って、高温プロセスにより界面に炭化物を生成させ酸化物の生成を抑制できれば、より高密着の Cr/PI が得られる可能性がある。また Fig. 5 の結果より、界面における Cr と N の結合に対する炭化物生成の影響は少ないと考えられる。

以上、実験室 XPS と HAXPES を併用し、最表面から 15 nm の深さにある金属と樹脂の界面の化学結合状態を詳細に分析できるとわかった。HAXPES はこれまで主として半導体デバイスや電池材料の分析で活用されてきたが、今回の一連の実験結果から、金属と樹脂の界面分析にも応用可能であると結論できる。

(3) X線ダメージの影響

最後に X線ダメージの影響に関し言及して

おく。一般に樹脂は、X線照射により変質する場合があることが知られている。例えば Shulze らは特に X線耐性の低いフッ素樹脂について、実験室 XPS を用い X線照射による分解挙動を詳細に調べ、分解は見られるものの同一条件で測定を行えば、試料間の化学状態比較は可能、と結論している [14]。本稿の対象とした PI は最も X線耐性の高い樹脂の 1 つと考えられ、本研究のように PI 単体と界面試料を比較しながら注意深く結果の解釈を行うことで、化学結合状態に関する情報を引き出すことは可能である、と考えている。

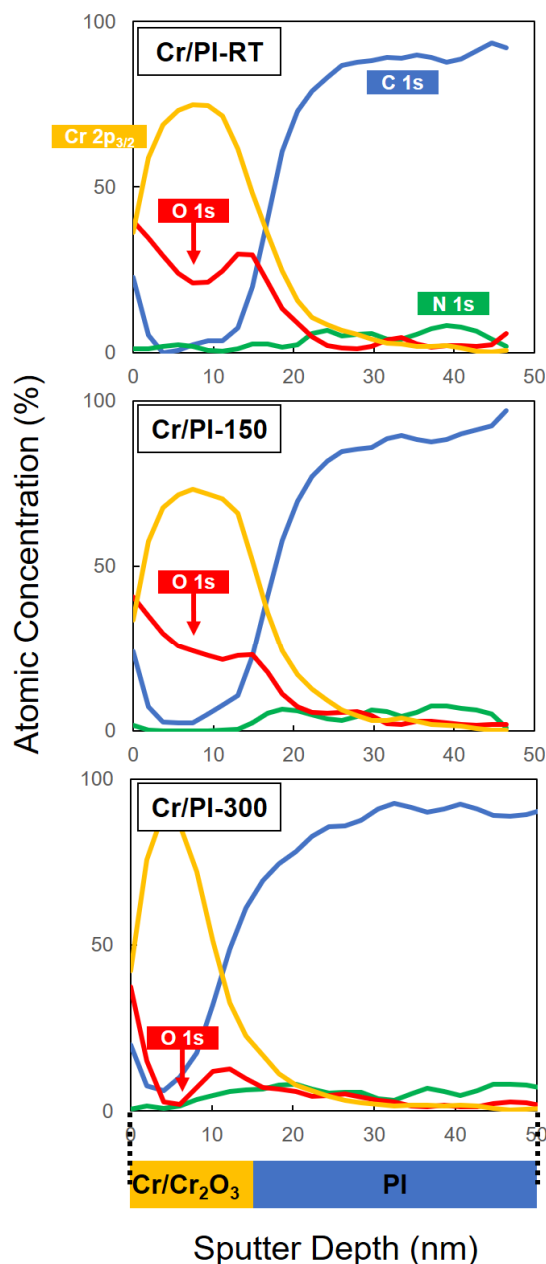


Fig. 6 Depth profiles of Cr/PI-RT, Cr/PI-150, Cr/PI-300.

今後の課題

今回得られた化学結合状態に関する情報を元に、プロセス温度の最適化を実施し、界面密着性の更なる向上を目指す。

謝辞

試料作製の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（京都大学微細加工プラットフォーム）の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] 宮村剛夫：金属/ポリイミド界面の界面密着強度と影響因子，博士論文，東北大学 (2009).
- [2] R. Hight, R. C. White, B. D. Silverman and P. S. Ho: *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2188 (1988).
- [3] R. M. Tromp, F. Legoues and P. S. Ho: *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 782 (1985).
- [4] F. K. LeGoues, B. D. Silverman and P. S. Ho: *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2200 (1988).
- [5] F. Faupel, D. Gupta, B. D. Silverman and P. S. Ho: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 357 (1989).
- [6] S. A. Chambers and K. K. Chakravorty: *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 3008 (1988).
- [7] S. A. Chambers, V. A. Loeb and K. K. Chakravorty: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 875 (1990).
- [8] 木村淳，蟹江智彦，片山誠，西浦隆幸，高田博史，柴田雅裕：X線分析の進歩，**28**，1 (1997).
- [9] Edited by G. Beamson and D. Briggs: *XPS Polymer Database*, ULVAC-PHI, INC.
- [10] 公益社団法人日本表面科学会編：第 55 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用（2013 年夏季）(2013).
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1993).
- [12] N. J. Chou and C. H. Tang: *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 751 (1984).
- [13] T. Maruyama, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 495 (1996).
- [14] M. Schulze, K. Bolwin, E. Gülzow and W. Schnurnberger: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **353**, 778 (1995).

その場 X 線回折による SiGe 薄膜中ナノ結晶成長過程の観測 In-situ XRD Observation of the Nanocrystal Growth in SiGe Thin-Films

豊島 遼, 徳田 一弥, 足立 真寛, 木山 誠, 斎藤 吉広

Ryo Toyoshima, Kazuya Tokuda, Masahiro Adachi, Makoto Kiyama, Yoshihiro Saito

住友電気工業株式会社

Sumitomo Electric Industries, LTD.

熱電変換材料は廃熱発電や赤外線センサ等の用途で実用化が期待されている。当社は非晶質 SiGe 中に Au を核とするナノ結晶 SiGe を分散させた新規熱電変換材料を開発中である。本材料は従来よりも高い変換効率を実現できるポテンシャルを持つが、そのためにはナノ結晶の粒径を制御できる条件確立が必要である。本研究では、高い時間分解能で結晶成長過程を測定するため、放射光 X 線を活用し、2次元 X 線検出器と加熱ステージを組み合わせて昇温中その場 X 線回折測定を実施した。その結果、従来困難であった SiGe の非晶質からの結晶化を捉えることに初めて成功し、SiGe に添加した Au の濃度によって結晶化の開始温度が変化すること、また温度上昇に対して結晶成長が 2 段階で進行することを明らかにした。

キーワード：in-situ XRD, 熱電変換材料

背景と研究目的

熱電変換材料は、温度差（熱エネルギー）を電力（電気エネルギー）に変換する材料であり、自動車排熱発電や赤外線センサ等の用途が期待されている。しかし、変換効率に課題があり、例えば自動車排熱発電では、熱電性能指数 ZT [1]の目標値が 4 以上であるのに対し、既存のバルク結晶 SiGe 等の材料では 2 未満しか得られていない。当社はこの課題に対して、変換効率を左右する材料の電子構造の変調、すなわちナノ構造の制御による変換効率向上を目指して、ナノ結晶 SiGe を用いた熱電変換材料を開発中である[2,3]。

本熱電変換材料の製法は分子線エピタキシー法（MBE）を用いて Au を含む SiGe（以下、SiGe:Au）の非晶質薄膜を積層し、これを加熱することで非晶質 SiGe 中にナノ結晶 SiGe を成長させるというものである（Fig. 1）。Au 添加の効果については、金属誘起結晶化現象により、Au が結晶核となって GeAu が生成し、これが周囲の Si を取り込みながら成長することでナノ結晶の形成を促進すると考えら

れている[4]。また理論計算から、結晶粒径を 5 nm 以下にすることで変換効率が 10 倍以上向上すると予想されている[5-7]。そのためナノ結晶の成長過程を解明し、Au 濃度や熱処理条件（温度、時間等）を最適化して粒径を制御することが特性向上のポイントとなる。これまでに X 線回折（XRD）や透過電子顕微鏡を用いて熱処理前後の分析を行ってきたが、結晶成長過程の詳細解析は困難であり、粒径制御の条件確立が出来なかった。

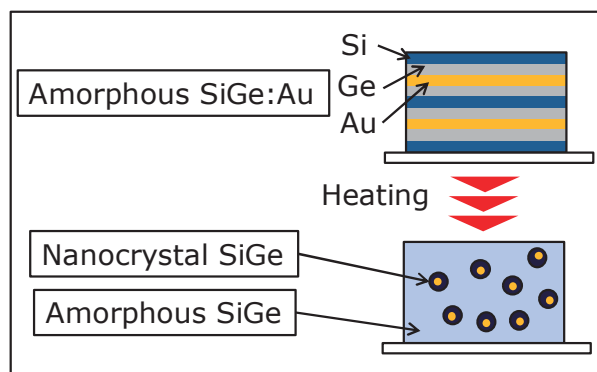


Fig. 1. Schematic images of nano-structured thermoelectric materials.

本研究では、高い時間分解能で結晶成長過程を解析するため放射光 X 線を活用し、2次元 X 線検出器と加熱ステージを組み合わせ、昇温中その場 XRD 測定を実施した。

実験

試料には0.5 mm厚のサファイア基板の上にMBEにより室温で積層した非晶質SiGe: Au薄膜を用いた (Si/Ge/Au/Geを1周期とし、総膜厚約220 nmになるように積層させたもの)。今回はAu添加の効果を調べるため、Au濃度の異なる3試料 (3at%、6at%、9at%) を用意した。

その場XRD測定はSPring-8のBL16XU (サンビームID) で実施した。測定セットアップの概略をFig. 2に示す。X線はSi 111 二結晶分光器により18 keVに単色化し、Rhコートミラーを用いて集光および高次光除去を行った。薄膜状の試料 (縦5 mm × 横5 mm) に対して、X線入射角は1°に設定した (薄膜法)。試料以外へのX線照射を最小化するため、4象限スリットの開口幅は縦50 μm × 横500 μm とした。試料からの回折X線の検出には、Huber製8軸回折計の2 θ アーム上に設置したDECTRIS製2次元検出器PILATUS 100Kを用いた。SiGeからの複数の回折ピークを測定するため、検出器の長手方向を鉛直向きに置き、回折X線の取り込み範囲は7°から30°に設定した (カメラ長:200 mm、2 θ アーム角度:18°)。試料加熱用ステージにはAnton Paar製DHS1100を用いた。ポリイミド製ドーム内に試料を設置し、Arガスをフローしながら80°Cから650°Cまで10°C/分の速度で昇温した。

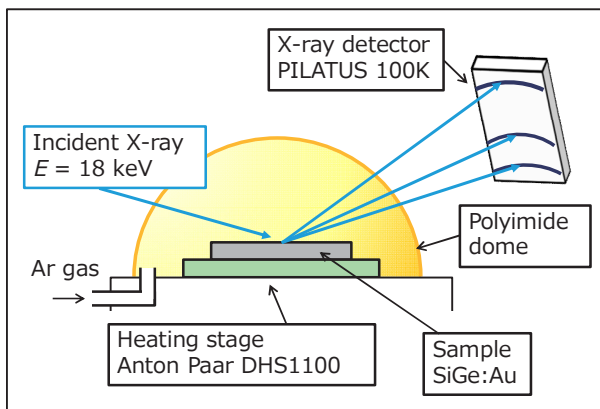


Fig. 2. Experimental setup for in-situ XRD.

結晶成長過程を高い時間分解能で捉えるため、2次元回折パターン1枚当たりの積算時間は3秒 (0.5°C/枚相当) とした。

測定結果の一例として、Auを9at%添加した試料について、400°Cで得られた2次元回折パターン及び、それを変換して得られた1次元回折プロファイルを示す (Fig. 3)。1次元化については、パターンの全領域について周方向に沿って積分を行い、各2 θ 角について対応するピクセル数で除した。結果として400°Cでは既にナノ結晶SiGeが成長しており、SiGeの回折ピークがS/N良く観測されている (図中●で表示)。なお、同時に見られる複数の回折ピークは試料無しの場合でも確認されており、試料背面の加熱用ステージからの回折と考えている (図中▼で表示)。また、今回の測定条件では1試料当たり約1500枚の2次元回折パターンが得られるが、これらを1次元化する計算プログラムを作成することで、実験と並行して解析を可能にした。

結果および考察

Auを9at%添加した試料について、80°Cから650°Cまでその場測定した結果の概要を述べる。まず、80°CではSiGeからの回折ピークはなく、ブロードなハローパターンが見られた。これは積層したSiGe: Au薄膜が非晶質で存在していることを示している。昇温していくと

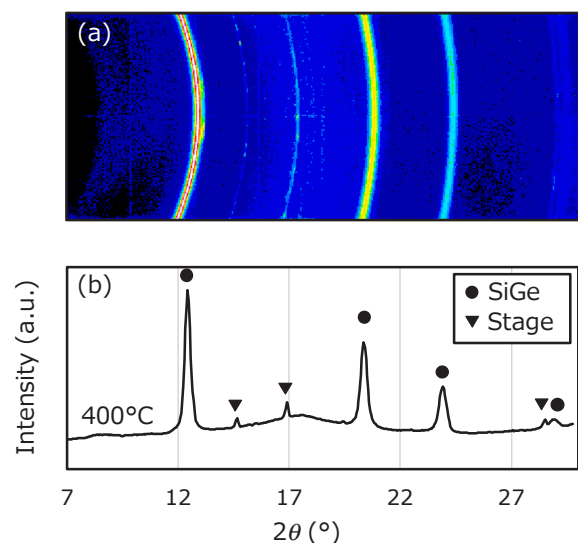


Fig. 3. 2D diffraction pattern (a) and the converted 1D diffraction profile (b) obtained from SiGe with 9at% Au.

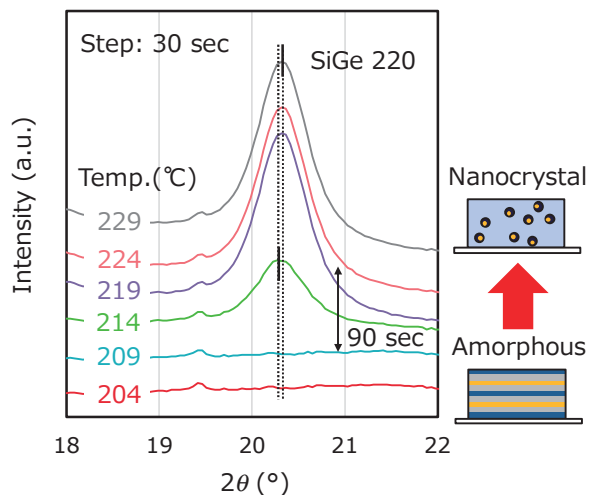


Fig. 4. Crystallization of SiGe with 9at% Au at elevated temperature.

約210°CでSiGeの回折ピークが出現し、非晶質SiGeからナノ結晶SiGeが生成したことが確認された。さらに、結晶化後も昇温を続けると約370°Cで回折ピークが先鋭化する挙動が見られた。一方でAuの回折ピークは見られなかった。Au濃度が異なる試料でも同様に非晶質からのナノ結晶の成長とSiGe回折ピークの先鋭化が見られた。

次に SiGe の結晶化について詳述する。なお、以降の解析ではステージの回折ピークとの重なりがない SiGe 220 回折ピーク (20°付近) に注目している。Fig. 4 に測定で得られた 204°C から 229°C までの回折プロファイルを 30 秒ごとに示す。昇温すると約 214°C で SiGe 220 回折ピーク (図中 SiGe 220 と表示) が出現し、その後強度が増加することが確認された。また、この強度増加は約 90 秒で飽和した。更に結晶化の過程でピーク位置が高角側へシフトすることも分かった。Au を核とした金属誘起結晶化では、初めに GeAu が生成し、これが周囲の Si を取り込むと考えられている [4]。その後の結晶成長に伴って原子半径の小さい Si の存在割合が増加することによって、格子定数が小さくなり、回折ピークが高角側にシフトしたと考えられる。

以上より、SiGeの非晶質からの結晶化を捉えることに成功し、結晶化が秒単位で進行することが初めて明らかとなった。

次に、Au濃度による結晶化の違いについて

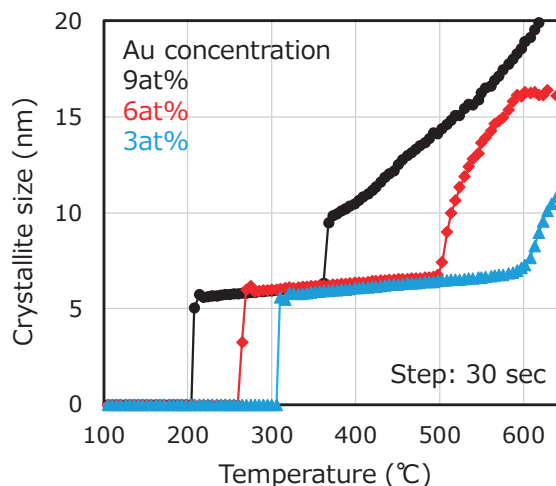


Fig. 5. Growth of crystallite size of nano-structured SiGe in heating process.

考察する。まず結晶成長の度合いを把握するため、その場測定で観測されたSiGe 220回折ピークを擬Voigt関数でフィッティングした。次に得られた半価幅を用いてシェラーの式(1)から結晶子サイズを簡易的に見積もった。今回はシェラー定数を0.9とした。

$$D = K \times \lambda / \beta \cos \theta. \quad (1)$$

D : 結晶子サイズ、 K : シェラー定数、 λ : X線波長、 β : 半価幅、 θ : 回折角

Fig. 5 にシェラーの式から求めた昇温中の SiGe の結晶子サイズ変化を示す。3at%から 9at%へ Au 濃度が高くなるにつれて、非晶質からの結晶化の開始温度が 300°C から 214°C へと低くなることが明らかとなった。一方、結晶子サイズについてはいずれの Au 濃度でも 6 nm 程度で一旦飽和すること、及び、昇温を続けるとある温度から再度、結晶子サイズが増加すること、即ち、結晶成長が 2 段階で進行すること分かった。2 段階で進行するメカニズムについては、今後詳細に検討を行う予定である。以上の結果は、Au 濃度と温度の制御により結晶粒径を制御できる可能性を示唆するものと考えられる。ただし、シェラーの式を用いた解析では、半価幅の変化を全て結晶子サイズの変化によると仮定している。今後ウィリアムソンホールプロットを用いて結晶子サイズと不均一歪の影響を切り分けて

さらに詳細な評価を行う予定である。

まとめと今後の課題

SiGe のナノ結晶成長過程を解明するため、昇温中その場 XRD 測定を実施した。本測定では SPring-8 の高輝度 X 線を活用することで、従来困難であった非晶質からの結晶化過程の測定に成功し、SiGe に添加した Au の濃度に応じて結晶化の開始温度が変化すること、また、結晶成長が 2 段階で進行することを明らかにした。

今後、異なる昇温プロファイルや Au 以外の元素を添加した条件でもその場測定を実施する予定である。これによって SiGe 結晶成長過程を解明し、粒径制御による高効率熱電変換材料の実用化を目指す。

謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものです。

参考文献・補足

- [1] 無次元性能指数 ZT
熱を電気に変換する効率に直結する材料の性能を表す指数。単位系は無次元となる。 ZT 及び、熱電変換効率 ζ は、次式で与えられる。
- $$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa},$$
- $$\zeta = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_l/T_h}.$$
- ここで、 S 、 σ 、 κ 、 T_h 、 T_l 、 T はそれぞれ、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率、温度差の高温側、低温側、 $(T_h + T_l)/2$ である。以上より、 ZT が大きい程、変換効率 ζ は単調に高くなることが示される。そのため熱電変換材料の開発では、 ZT を大きくすることが必要となる。
- [2] 足立真寛，藤井俊輔，木山誠，山本喜之，竹内恒博：SEI テクニカルレビュー 190(1), 143 (2017).
- [3] 足立真寛，藤井俊輔，木山誠，山本喜之，竹内恒博：第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P22-2 (2016).
- [4] W. Knaepen, C. Detavernier, R. L. Van

Meirhaeghe, J. J. Sweet and C. Lavoie: Thin Solid Films **516**(1), 4946 (2008).

- [5] 渡邊伸，岡本庸一，宮崎尚，守本純：第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P4-2 (2013).
- [6] H. Takiguchi, M. Aono and Y. Okamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **50**(4R), 041301 (2011).
- [7] H. Takiguchi, Dr. Thesis, (2011).

2016B5320, 2017A5320

BL16B2

XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響 Influence of additional elements on steel corrosion process by using XAFS

横溝 臣智¹, 若林 琢巳¹, 森 拓弥¹, 中山 武典²
Mitsutoshi Yokomizo¹, Takumi Wakabayashi¹, Takuya Mori¹, 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.

金属材料の表面腐食反応メカニズムを解明するため、JIS耐候性鋼の表面に塩水浸漬試験で生成したさび層の湿潤状態からの乾燥過程における結合状態、局所構造とその変化をX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定で追跡した。この結果、湿潤状態ではFe²⁺が増加し、乾燥に伴いFe²⁺を含む微粒子が生成した後、大気下で徐々に再酸化して比較的安定な界面層を形成していると推定された。

キーワード：X線吸収微細構造法, XAFS, さび, その場測定

1. はじめに

金属材料の表面状態は材料の機能、特性を決定する重要な因子の一つであり、表面状態とその反応メカニズムを解明することは、材料開発において非常に重要である。本研究は、表面に着目したその場分析を通して、機能性金属材料開発に資する評価技術の構築を目的としている。

表面状態に機能性を持つ材料として耐食性向上のため普通鋼にCu, Cr, Ni等の金属元素を添加した耐候性鋼があり、橋梁など大気に晒される環境において無塗装(裸状態)で用いられており、構造物のライフサイクルコスト低減に寄与している[1,2]。鉄鋼の表面に生じる酸化皮膜(さび層)は一般的に α , β , γ -FeOOH, Fe₃O₄や非晶質さび等を含む複雑な構造であり、粗大な粒からナノメートルサイズの粒子まで混在したさび層を形成することが知られている。添加元素はこのさび層を緻密化し、保護性さび層を形成してさびの進展を抑制する役割を演じている。保護性さび層は大気中で乾湿を繰り返すことで地鉄との界面に成長することから、乾湿過程において地鉄とさび層の界面で酸化還元反応を生じていると推定されるが、さび層の内部で生じている反応であるため、観測が難しい。

耐候性鋼の表面における保護性さび層の挙動を捉えるには、非破壊でかつ試料周りの雰囲気

を制御可能な測定手法が必要で、時分割での測定が望ましい[3,4]。また表面や界面近傍に着目できる計測方法が必要である。中性子小角散乱法(SANS)とX線吸収微細構造法(XAFS)はこれらの要件を備えており、これまで両手法を用いてJIS耐候性鋼および普通鋼の表面に塩水浸漬/乾燥繰り返し試験で生成させた模擬さび層の湿潤状態からの乾燥過程を追跡してきた。

SANS測定では湿潤状態での微小な粒の減少と、乾燥数時間後における数nmの微粒子の生成が確認された。転換電子収量法を用いたXAFS測定では湿潤状態でのFeの還元と、乾燥初期(数分)における構造変化を捉えることができた[5,6]。

今回はSANS測定に対応する数時間単位での乾燥過程について転換電子収量法を用いたXAFS測定で追跡を行い、SANS測定で見られた数nmの微粒子の結合状態と構造について検討を行った。

2. 試料と実験

試料調整：

JIS耐候性鋼(15 mm 角、厚さ0.5 mm)について、3.5%のNaCl水溶液に浸漬した後乾燥させる過程を30回繰り返して表面に模擬さび層を生成させたものを測定に供した。断面観察による

模擬さび層の厚さは中心部付近で約70 μm (片面)で、X線回折の測定結果から、さび層はいずれの試料も主に Fe^{3+} である $\beta\text{-FeOOH}$ で構成されていると推定された。

XAFS (転換電子収量法) :

SPring-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2でFe-K吸収端XAFS測定を行った。X線の単色化は2結晶分光器のSi(111)面を用いた。これまでの検討から、表面近傍を測定する際に通常用いる蛍光法では界面の保護性さび層を十分捉えることができず、転換電子収量法を用いてはじめて乾湿での変化が捉えられたため、今回も転換電子収量法を用いて測定を行った。

試料を転換電子収量法の検出器内にカーボンテープを介して固定し、乾燥初期状態(dry initial)の測定を行った。次に表面に純水を染み込ませ15分放置して十分濡らした後、乾燥過程を15分毎に8時間まで測定した。一回の計測時間は約5分で、分光結晶と同期して計測を行うクイックXAFS法を用いた。保護性さび層の成長過程において、湿潤状態からの乾燥過程では空気が必要なため、検出器内の雰囲気は大気と封じ切りとした。更に乾燥速度を遅らせるため、試料の周囲に試料と直接接しない範囲で保湿剤として濡らしたベンコットを配した。なお、8時間経過後も周囲のベンコットは濡れたままの状態であった。濡らし中の試料周りの写真をFig. 1に示す。

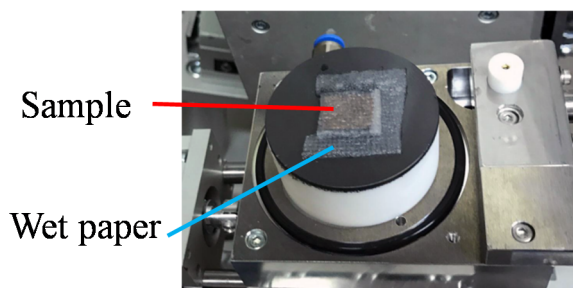


Fig. 1 : JIS weathering steel sample during wetting operation on conversion electron yield detector.

得られたXAFSスペクトルはソフトウェアパッケージDemeter[7]に含まれるAthenaおよびArtemisを用い、バックグラウンド除去および強度規格化、EXAFS振動関数抽出と動径構造関数

の導出を行った。

3. 実験結果

XANES形状による結合状態 :

耐候性鋼の乾燥初期状態と湿潤状態からの乾燥過程の経過時間2-7.75時間のFe-K XANESスペクトルについて、吸収端の高エネルギー側の高さで強度を規格化したものをFig. 2に示す。横軸はX線のエネルギー(eV)、縦軸は規格化強度とした。試料表面が濡れた状態での転換電子収量法測定は表面状態が電氣的に不安定でノイズが生じやすく、スパイク状のノイズが生じた測定を除外したため、時間間隔が不均等となっている。

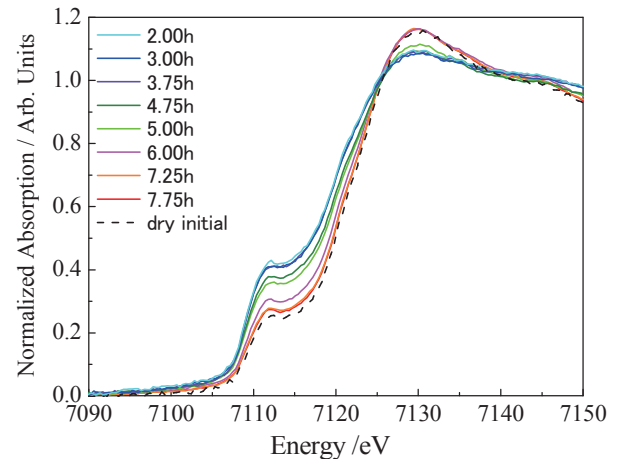


Fig. 2 : Fe-K XANES Spectra of rusts on JIS weathering steel (Conversion Electron Yield).

経過時間2時間では乾燥初期状態に比べ7110 eV付近のプリエッジピークが高くなっており、低価数($<3+$)のFeが増加していると考えられる。また時間経過の増加とともに低くなり、乾燥初期状態に近くなっている。高さ変化に伴うプリエッジのエネルギー位置の変化は見られないため、湿潤状態では Fe^{3+} の一部が還元されて Fe^{2+} が増加し、乾燥過程で再酸化されて Fe^{3+} に戻っていると推定された。このプリエッジピークの高さ変化について、スペクトルを一次微分して変曲点を抽出することで評価した。XANESスペクトルの一次微分をFig. 3に、プリエッジピークに対応する一次微分ピークの高さの推移をFig. 4に示す。Fig. 4の横軸は乾燥過程の経過時間(hour)、縦軸は一次微分で得られた高さとした。

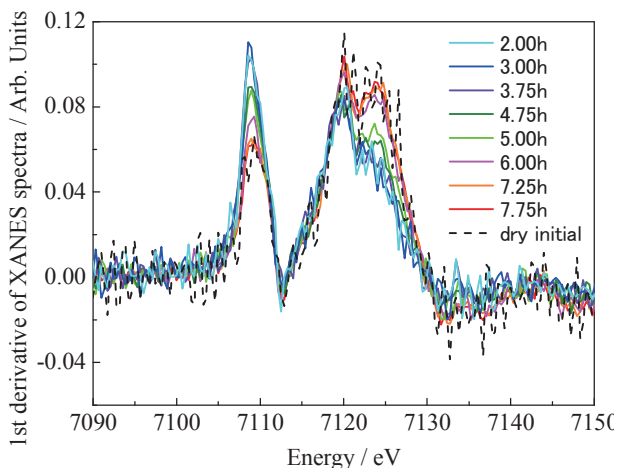


Fig. 3 : 1st derivative of Fe-K XANES Spectra of rusts on JIS weathering steel.

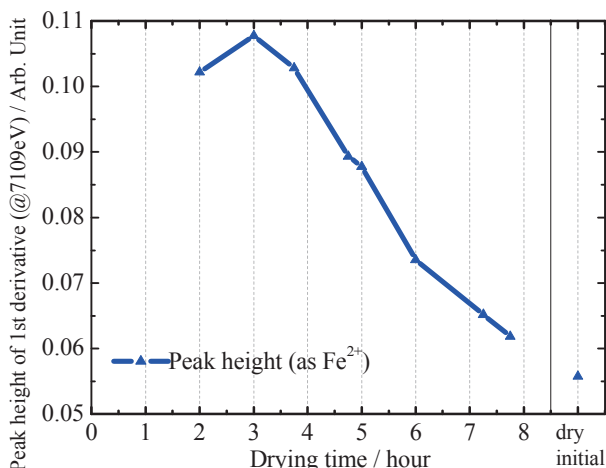


Fig. 4 : Peak height of 1st derivative of Fe-K XANES Spectra (at 7109eV).

経過時間 2 時間未満は表面の濡れ状態が不均一でノイズが多く有効なデータが得られていないが、以前の報告結果[6]を考慮すると、経過時間 3 時間までプリエッジピークがほぼ一定で Fe²⁺ の割合が相対的に高い状態が続き、その後徐々に再酸化されて乾燥初期状態に近づいていると推定された。経過時間 3 時間を湿潤状態の基準とした場合、7.75 時間において約 90% まで乾燥初期状態に近づいていることが明らかになった。また高さの減少割合は時間に対してほぼ直線で、再酸化の速度は一定であると推定された。

動径分布関数による局所構造 :

XANES スペクトルの評価で抽出した経過時間の XAFS スペクトルについて、バックグラウ

ンドを除去して抽出した EXAFS 振動関数を Fig. 5 に示す。横軸は波数 (k)、縦軸は高波数側の振動を強調するために抽出した振動関数 $\chi(k)$ に k の 3 乗の重みをかけたものとした。また EXAFS 振動関数抽出のためのスプライン関数の範囲は $k = 0-10 \text{ \AA}^{-1}$ ($0-380\text{eV}$) とした。

経過時間 2 時間では乾燥初期状態に比べ振幅が小さく、経過時間の増加とともに振幅が大きくなっている。このため湿潤状態では構造的な低下している可能性がある。またいずれの状態でも周期に変化は見られず、構造の変化は生じていないと推定された。

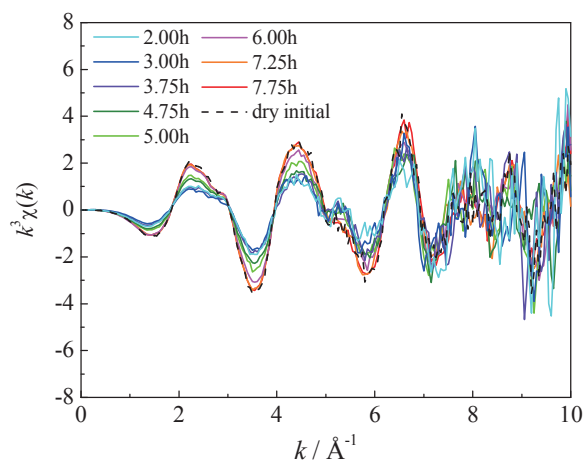


Fig. 5 : k -weighted Fe-K EXAFS $\chi(k)$ of rusts on JIS weathering steel.

Fig. 5 の EXAFS 振動関数を Fourier 変換して得られた動径構造関数を Fig. 6 に示す。横軸は動径距離 (\AA)、縦軸は Fourier 変換による強度とした。なお Fourier 変換に用いた振動関数の範囲は $k = 3-8 \text{ \AA}^{-1}$ で、動径距離の補正は行っていない。

1.5 \AA 近傍の隣接原子によるピークは Fe-O 結合に帰属されるが、経過時間 2 時間では乾燥初期状態に比べ遠距離側に見られ高さも低くなっている。また経過時間の増加とともに近距離側へシフトして高さが増加している。FeO と FeOOH の FEFF シミュレーション結果から、Fe²⁺ は FeOOH 中の Fe³⁺ に比べ遠距離側にピークが見られると予想されるため、動径構造関数でも湿潤状態では Fe³⁺ の一部が還元されて Fe²⁺ が増加し、乾燥過程で再酸化されて Fe³⁺に戻っていると推定された。

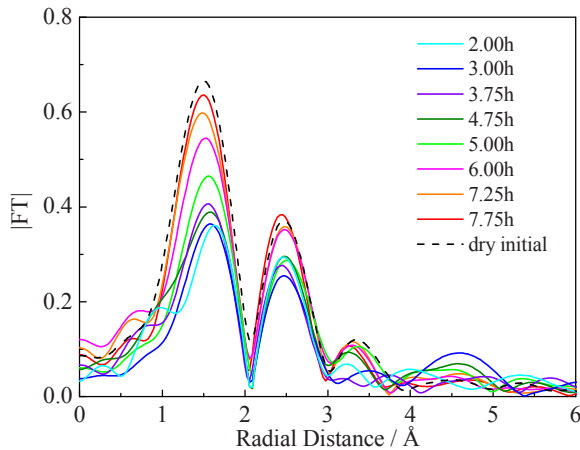


Fig. 6 : Radial distribution functions of rusts on JIS weathering steel.

1.5 Å 近傍の Fe-O 結合に帰属されるピークについて、FeO と FeOOH の FEFF シミュレーションで得られた Fe-O ピークがそれぞれ Fe^{2+} と Fe^{3+} に対応すると仮定して成分分離を行った結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の横軸は乾燥過程の経過時間 (hour)、縦軸は相対割合とした。

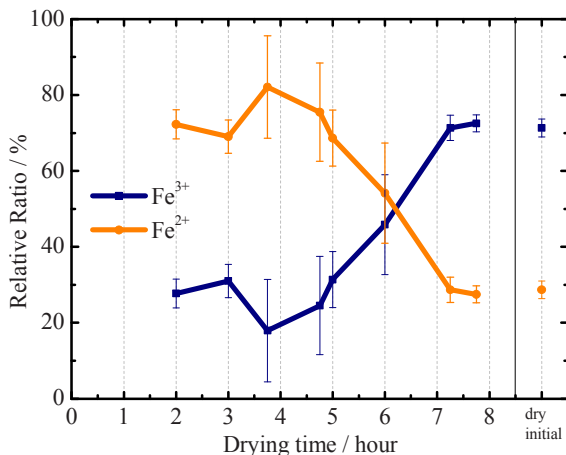


Fig. 7 : Peak fit result of 1st peak of radial distribution functions of rusts on JIS weathering steel.

経過時間 3 時間までは $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 7:3$ で、その後 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 8:2$ まで上昇した後、徐々に Fe^{3+} の割合が増加して 7 時間を過ぎた時点で乾燥初期状態とほぼ同じ比率となっている。このため一旦 Fe^{2+} を含むさび微粒子が生成した後、その微粒子が徐々に再酸化されていると推定された。

4. XAFSとSANSで得られた結果の比較

耐候性鋼表面の模擬さび層について転換電子

収量法を用いたXAFS測定で追跡を行い、湿潤状態では Fe^{2+} が増加し、数時間後(今回の系では経過時間3時間)を境に Fe^{2+} を含む微粒子が生成し、その後時間単位で徐々に再酸化が生じていると推定された。

今回得られたXAFS測定結果とより詳細な比較を行うため、同一試料でこれまで報告しているSANS測定結果[5,6]について、想定粒子形状の改善を検討した。これまで粒子を球形として解析を行っていたが、より実際の形状に近いモデル構造として楕円体と円柱を考慮した。この結果、直径:高さ = 1:5 の円柱がスペクトルに良い一致を示した。このモデル構造で得られたSANS測定での平均粒径変化をFig. 8 に示す。

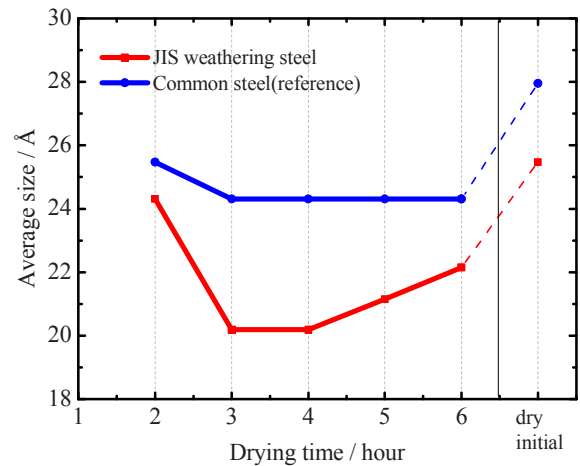


Fig. 8 : Average size of rusts on JIS weathering steel by SANS measurement.

Fig. 8 において平均粒径が最も低くなる経過時間は3-4 時間後で、XAFS測定結果で推定している Fe^{2+} を含む微粒子の生成タイミングとほぼ一致している。またその後徐々に平均粒径が大きくなる過程はXAFS測定結果における再酸化過程と対応していると考えられた。このため、 Fe^{2+} を含む微粒子は凡そ数nmで、再酸化に伴い成長して界面にさび層を形成すると予想された。

5. まとめと課題

表面に模擬さび層を生成させたJIS耐候性鋼の表面では、濡れに伴い低価数のFeが増加していると推定された。乾燥に伴いこれが核となってさびの微粒子を形成し、空気環境下で再酸化されることで保護性さび層を形成していると予想された。

本結果は鉄鋼表面のさび層と地鉄との界面に生じている酸化還元による腐食反応を直接観察しており、鉄鋼材料の添加元素による耐食性改善メカニズムの一部を解明した。この結果は、より高機能な耐食性鋼材の開発に大きく寄与できると考えられる。

一方、濃度が低い添加元素の直接観察は未だ実現できていない。また現在SANS測定で観察できている粒径領域は非常に狭く、より広い範囲の大きさの粒の観察が必要である。今後この2点について継続検討を行うことで、より直接的な挙動の追跡を検討する。

参考文献

- [1] 中山武典ほか: ふえらむ **10**, 932 (2005).
- [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).
- [4] 安永龍哉ほか: 第49回材料と環境討論会A-**104**, 11 (2002).
- [5] 横溝臣智ほか: サンビーム年報・成果集 **vol.5**, 115, (2015).
- [6] 横溝臣智ほか: サンビーム年報・成果集 **vol.6**, 146, (2016).
- [7] B. Ravel and M. Newville: Journal of Synchrotron Radiation **12**, 537, (2005).

2016B5010, 2016B5311, 2017A5010

BL16XU, BL16B2

浸炭歯車の残留応力測定技術の開発 Development of Residual Stress Measurement Technique of Carburized Gear

今村 嘉秀¹, 日比野 真也¹, 根上 将大¹, 水間 秀一¹, 黒松 博之²Yoshihide Imamura¹, Shinya Hibino¹, Masahiro Negami¹, Shuichi Mizuma¹, Hiroyuki Kuromatsu²¹川崎重工業株式会社, ²川重テクノロジー株式会社¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd., ² Kawasaki Technology Co., Ltd.

近年、輸送機器の効率向上や輸送スペース拡大のために、動力伝達機構である減速装置にはさらなる高強度化、小型・軽量化が求められており、構造用材料はこれまでよりも過酷な環境条件で使用される動向となっている。浸炭焼入れは表面硬度を向上させるとともに表層に圧縮残留応力を付与できるため、高強度化に有効な熱処理方法である。一方で、圧縮残留応力分布を把握するためには、中性子を用いた格子定数測定に加えて、浸炭層の炭素濃度に依存した無ひずみ状態の格子定数を迅速・容易に測定する技術が必要である。そこで、本研究では、大強度陽子加速器施設 J-PARC BL19 匠における ND (中性子線回折) と大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU、BL16B2 での XRD (X 線回折) 測定を利用して、浸炭歯車の残留応力測定技術の開発を行った。

キーワード : X 線回折, 中性子線回折, 格子定数, 残留応力, 浸炭焼入れ, 鉄鋼材料

1. 背景と研究目的

輸送機器の効率向上や輸送スペース拡大のために、動力伝達機構である減速装置にはさらなる高強度化、小型・軽量化が求められており、構造用材料はこれまでよりも過酷な環境条件で使用される動向となっている。これらの要望に対し、自動車メーカを初めとする多くのメーカは、歯車への浸炭焼入れ処理を採用している。浸炭焼入れ処理は、表層から炭素を拡散・浸入させるプロセスであり、表層から内部にかけて炭素濃度の勾配が形成される。これに伴い、処理部品の表面硬度を向上させるとともに表層に圧縮残留応力を付与できるため、製品を高強度化 (疲労強度向上) が期待できる。硬度については、比較的容易に確認できるが、残留応力分布については、破壊法では測定が困難であり、ラボ X 線装置では表面から数 μm 深さでの平均値しか測定できない。また、放射光の侵入深さは鉄鋼の場合、数 mm 程度であり、3 軸応力場の測定は困難である。一方、中性子では構造体のまま残留応力を測定できるが、予め無ひずみ状態の格子定数を精度良く測定しておく必要が

ある。また、回折中性子の強度が低く、実用上ゲージボリュームを 1 mm 程度と比較的大きく取らざるを得ないため、特に表層近傍の浸炭硬化層内の変化を詳細に求めることは困難である。

以上の背景から、本研究では、残留応力分布を定量的に強度設計に反映させ、製品のさらなる小型・軽量化を図ることを目的として、浸炭焼入れ処理を施した歯形形状の試験体を対象に中性子と放射光のハイブリッド利用による残留応力測定技術の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 測定サンプル

測定サンプルの模式図を Fig. 1 に示す。SNM系鉄鋼材料を用いて歯形模擬試験体を作製し、浸炭焼入れ焼戻し処理を実施した。サンプルの有効硬化層深さは約 5 mm である。本サンプルから各種試験体を作製し、格子定数測定を実施した。

2.2 ND分析 歯形模擬試験体における格子定数測定

Fig. 1 の歯形模擬試験体から切り出し一歯

のみのサンプル及び□2 mm の棒状サンプルを用いて、J-PARC BL19 匠にて中性子線回折を用いて、飛行時間法（入射波長 0.7~7.0 Å）により、格子定数測定を実施した。歯形試験体は、厳密には 3 軸応力状態であるが、測定時間の関係から、今回の測定においては、面内は等 2 軸応力状態であると仮定し、歯丈・歯幅方向 ($d_{In-plane}$) 及び法線方向 (d_{Normal}) の 2 方向の格子定数測定を実施した。

歯形試験体測定時の配置を Fig. 2 に示す。入射ビームが歯の接線方向から 45 deg となるような配置とし、歯幅方向ひずみ ($\epsilon_{In-plane}$) 及び法線方向ひずみ (ϵ_{Normal}) をそれぞれ+90 deg 検出器、-90 deg 検出器で測定した。ラジアルコリメータは 1 mm を使用し、その直行方向のゲージ幅は 10 mm とした。測定ピッチは深さ 5 mm までは 0.5 mm ピッチ、深さ 5~10 mm までは 1 mm ピッチで測定し、深さ 12 mm と 15 mm 位置を測定した。表面近傍でゲージボリュームがサンプルから外れる場合は見かけのピークシフトが生じるため、サンプルを 180 deg 反転させて逆方向からも測定を行い[1]、それらの平均値でピーク位置を求めた。

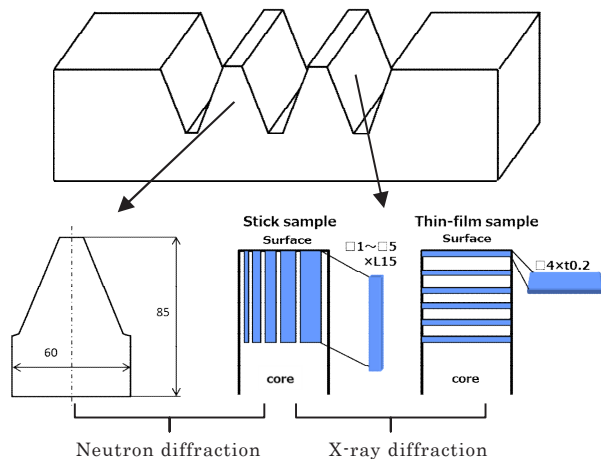
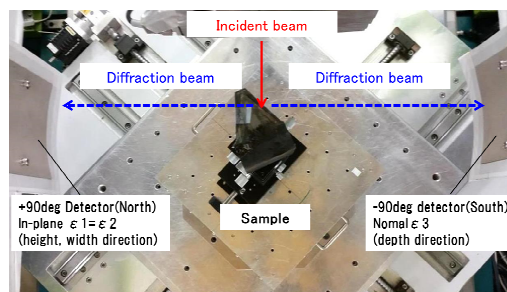


Fig. 1 Measurement sample

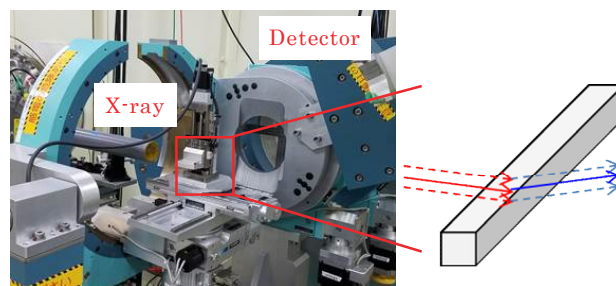
2.3 XRD分析 炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定

歯形模擬試験体の歯面に対して垂直方向に□4×t0.2 mm の薄片サンプル及び□1~□5×15 mm の棒状サンプルを取り出し、SPring-8 BL16XU にて XRD 測定を実施した。薄片サンプルは ω -2 θ スキャンで測定し、X 線エネルギーは 10 keV、スリットは 0.2×0.5 mm のダブ

ルスリットを用いた。棒状サンプルは、試験片の側面を薄片サンプルと同条件で ω -2 θ スキャンにて測定することに加え、ひずみスキヤニング法による測定も実施した。ひずみスキヤニング法は SPring-8 BL16B2 にて X 線エネルギー67~75 keV(事前に CeO₂ を用いた粉末 X 線回折により測定エネルギーを求め、小数点以下 5 桁を考慮した)、スリットは 0.1×0.4 mm のダブルスリットを用いた。X 線検出器は、X 線エネルギーが 10 keV の時は YAP 検出器を使用し、67~75 keV の時は CdTe 検出器を用いた。回折面はいずれも Fe- α (211) とした。



(a) J-PARC



(b) SPring-8

Fig. 2 Schematic view of experimental setup

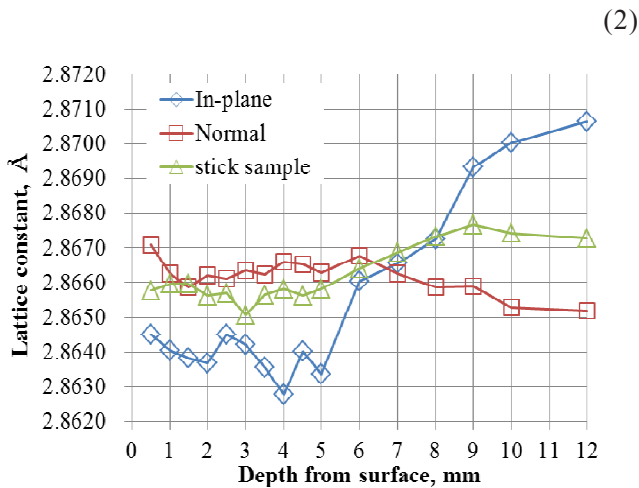
3. 実験結果・考察

3.1 中性子線による歯形模擬試験体の残留応力測定結果

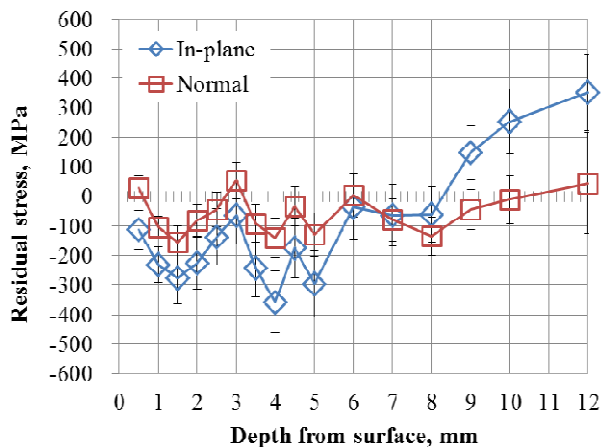
Fig. 3 に、J-PARC にて実施した歯形模擬試験体の格子定数測定結果及び残留応力算出結果を示す。残留応力の算出は、等 2 軸応力状態を仮定しているため、以下の式(1)、(2)を用い、ヤング率 E=206 GPa、ポアソン比 ν =0.28 として算出した。

$$\sigma_{In-plane} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \{ (1-\nu)\epsilon_{In-plane} + \nu(\epsilon_{In-plane} + \epsilon_{In-plane}) \} \quad (1)$$

$$\sigma_{Normal} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \{ (1-\nu)\epsilon_{Normal} + 2\nu\epsilon_{In-plane} \}$$



(a) Measurement results of lattice constant of carburized gear sample and stick sample



(b) Residual stress distribution of carburized gear sample

Fig. 3 Residual stress measurement by Neutron diffraction

中性子線を用いることで、鉄鋼材料の浸炭処理材に対して、表層から深さ 12 mm 位置まで非破壊で残留応力が測定できることがわかった。また、法線方向の残留応力は全体的に小さく、深さ方向にほぼ一様な分布を示すが、面内方向の残留応力は、表層は圧縮であり、有効硬化層を超えた付近から引張に転じる様子が確認できた。しかしながら、炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数の測定値において、表層の格子定数の方が内部よりも小さくなる結果や格子定数の値が純鉄の格子定数 2.8664 Å 以下となる結果が認められた。これらの結果から、棒状サンプルの状態では、完全に無ひずみ状態になっていない可能性が示

唆される。また、中性子線測定においては、浸炭層の炭素濃度勾配に対してゲージボリュームが大きいと、各測定点におけるゲージボリュームの重なりの影響をどのように考慮するかといったデータ解析方法については、今後の検討課題である。

3.2 放射光による格子定数測定結果

歯形模擬試験体から採取した薄片サンプル、棒状サンプルの SPring-8 での XRD 測定例及び格子定数測定結果をそれぞれ Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。Fig. 4 より、棒状サンプルのひずみスキニングにおいては、鉄鋼材料で $\square 4$ mm の断面積を有する試料に対しても測定可能であることがわかった。従って、ビームパスにもよるが、4 mm 程度の浸炭深さであれば、放射光設備を利用することで、実部品の残留応力分布測定が可能であると考えられる。

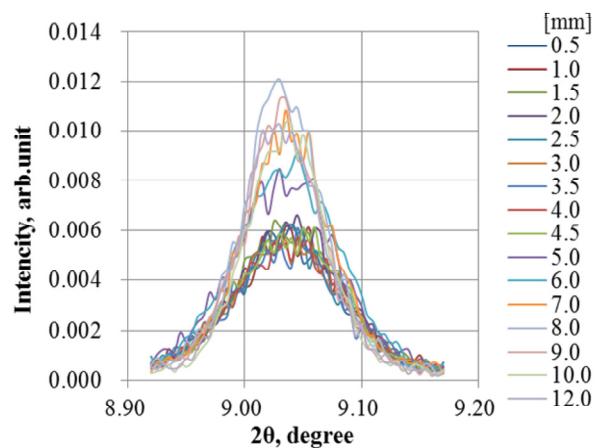


Fig. 4 XRD example for $\square 4$ mm stick sample by strain scanning method at BL16B2

Fig. 5 より、SPring-8 で測定した薄片サンプル及び棒状サンプル側面のデータは、表層の格子定数が大きく、内部に行くに従い格子定数が小さくなる様子が確認できた。棒状サンプルのひずみスキニングの測定結果において、 $\square 2$ mm と $\square 4$ mm とでは、サンプルのサイズによらず概ね同じ結果が得られた。しかしながら、棒状サンプルの場合は、SPring-8 での測定結果についても表層の格子定数が小さく、内部に行くに従い大きくなっており、J-PARC における測定値と同様の傾向となった。従って、 $\square 2$ mm、 $\square 4$ mm の棒状サンプ

ルでは、完全にひずみが開放されておらず、さらに小片化する必要があると考えられる。SPring-8での測定値とJ-PARCでの測定値とを比較すると、傾向は似ているものの格子定数の絶対値は大きく異なった。

Fig. 5中に浸炭層の炭素濃度分布測定結果及び炭素濃度分布測定結果から、Liuらの提案する式[2]を用いて計算した格子定数とを合わせて示す。計算で求まる格子定数と測定値とを比較すると、絶対値としては、SPring-8測定値の方が近い値を示した。従って、応力測定における格子定数の精密な測定には放射光の利用が適していると考えられる。

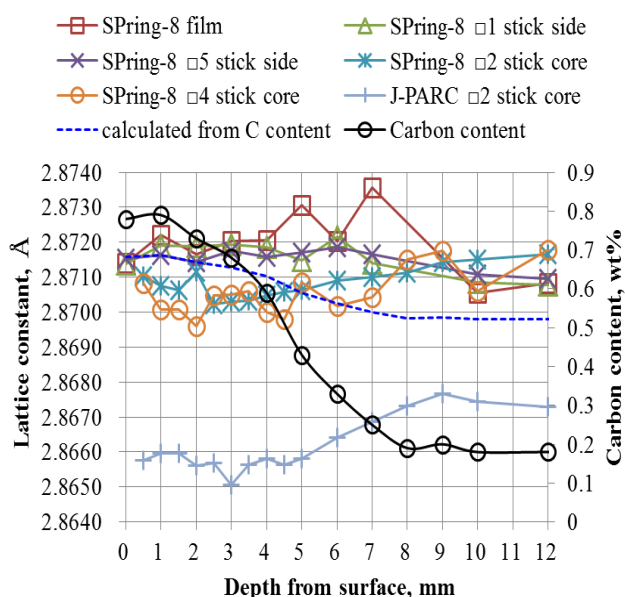


Fig. 5 Lattice constant of carburized sample

以上の結果から、格子定数の精密な測定に対しては、薄片サンプルを用いるか棒状サンプルの側面をスキャンで測定する、もしくは棒状サンプルのサイズをさらに小さくしてひずみスキャンで測定する必要があることがわかった。浸炭材の残留応力を精度良く測定するためには、放射光を用いて、浸炭層における炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数を正確に測定することと、中性子を用いた構造物の非破壊格子定数測定とを組合せる必要があると考えられる。一方で、SPring-8とJ-PARCでの格子定数測定値の差異については、両者の相関を確認するデータを蓄積することに加え、ゲージボリュームの重なる範囲を考慮したデータ解析方法の検討などが今後

の課題となる。

4. まとめと今後の課題

鉄鋼材料の浸炭焼入れ部品の浸炭層における残留応力測定技術の開発に取り組んだ。

中性子線を活用することで、非破壊にて深さ12 mm程度までの残留応力分布測定が可能であることがわかった。これにより浸炭層内の法線方向、面内方向残留応力分布の挙動が把握できたため、この成果を浸炭歯車の強度設計に活用する。

しかしながら、中性子線のみでは応力測定に使用する格子定数の測定精度が十分ではない。そこで、放射光も併用して分析することにより、高精度に測定できる見込みが得られた。また、炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定において、□2 mmの棒状サンプルでは内部に残留ひずみが残っている可能性が示唆され、さらに小さなサンプルとするか、薄片もしくは棒状サンプルの側面において測定する必要があることがわかった。一方で、浸炭深さ4 mm程度であれば、放射光を用いたひずみスキャンで残留応力分布を測定できる可能性が確認できたため、今後、浸炭層の浅い製品については、放射光による残留応力分布測定を行い、得られた知見を強度設計に活用する。

今後は中性子線におけるゲージボリュームの重なりの影響について検討を行い、より詳細に調査を実施していく。また、その他の測定方法との比較として、表層近傍のラボXRDや近年実用化されつつある深穴穿孔法[3]等の破壊法による測定、さらにはシミュレーションによる検討を行い、放射光・中性子線による測定値の確からしさの検証を進め、輸送機器の効率向上に資することを目指す。

参考文献

- [1] 秋田貢一他：RADIOISOTOPES, **59** (12), 741 (2010).
- [2] LiuXiao, et al.:Physical Review B, **52** (14), 9970 (1995).
- [3] 神戸製鋼：「深穴穿孔法による内部残留応力測定」, (2017)
<http://www.boudayori-gijutsugaido.com/magazine/vol486/exam.html>

2016B5310, 2017A5310

BL16B2

三元触媒の貴金属に及ぼす温度とガス雰囲気の影響 Influence of temperature and gas atmosphere condition on behavior of precious metals of three way catalyst

松田 千明¹, 中山 耕輔¹, 潰田 明信²Chiaki Matsuda¹, Kousuke Nakayama¹, Akinobu Tsueda²¹川崎重工業株式会社, ²川重テクノロジー株式会社,¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd. ²Kawasaki Technology Co. Ltd.

セリア (CeO₂) ジルコニア (ZrO₂) 系酸化物に、パラジウム (Pd) とロジウム (Rh) を担持した排ガス浄化用触媒を調製し、高温下にてガス雰囲気を還元雰囲気と酸化雰囲気に交互に切り替えた際の Pd・Rh の酸化状態を XAFS により観測した。その結果、温度によって酸化状態の変動が異なることが判明し、酸化状態をコントロールすることが浄化性能および耐久性の向上につながることを示唆された。

キーワード：二輪車, 三元触媒, in-situ XAFS, パラジウム (Pd), ロジウム (Rh)

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。二輪車および四輪車では、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属をアルミナ (Al₂O₃)、セリア (CeO₂)、ジルコニア (ZrO₂) に担持した三元触媒を用いて、排ガス中の主な有害物質 [一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)] を無害な物質 [二酸化炭素 (CO₂)、水 (H₂O)、窒素 (N₂)] にそれぞれ酸化または還元している。

排ガスには酸素が含まれており、酸素過剰のときには NO_x の還元が不完全となり、反対に酸素不足の時には CO、HC の酸化が不完全となる。したがって排ガスの HC、CO、NO_x を同時除去するためには、空気と燃料の比率 (A/F) を理想的な比率に制御しなければならない [1]。また、反応温度が浄化率に影響し、炭化水素の酸化などは温度が高いほど浄化率が高い。しかし、二輪車は四輪車に比べて加減速に伴う A/F の変動が大きい [2]。

さらに、触媒の劣化にもガスと温度が影響する。例えばヨーロッパの法規では、一定距

離を走行した後に、排ガスを測定し、規制クリアの可否を判断するが、この一定距離の走行中に触媒性能は劣化する。触媒の劣化要因の一つに、貴金属の凝集が挙げられ、貴金属粒子径は温度、ガス雰囲気、時間の影響を受けることが知られている [3]。

また、Fig. 1 に異なる 2 機種に搭載した触媒の、同じ走行モードを走行している間の温度頻度を示すが、排気量や触媒搭載位置などの影響で、車両ごとに触媒温度は大きく異なる。

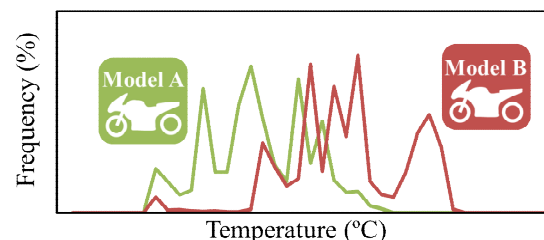


Fig. 1 Temperature of catalyst in Aging Cycle

そのため、規制強化に向け高耐久な触媒を開発するには、ガス雰囲気変動と反応温度が貴金属に与える影響を解明することが重要となる。そこで本研究では、BL16B2にてin-situ XAFS測定を行うことにより、高温/ガス雰囲気変動下での、パラジウム (Pd) とロジウム

(Rh) の経時変化を観察した。そうして、酸化還元挙動を解明することにより、二輪車の排ガス浄化用触媒の耐久性向上につながる方策を見出し、環境対応に優れた車両提供につながることを目的とする。

実験

セリア-ジルコニア混合物（以下CZ、CeO₂50wt% + ZrO₂50wt%、第一希元素）に、パラジウム（Pd）およびロジウム（Rh）を総重量に対して各3.0wt%を含浸法にて担持し、三元触媒Pd/Rh/CZを調製した。調製したPd/Rh/CZは所定量の窒化硼素（BN）と混合し、φ10 mmのペレットに成型して実験に用いた。標準試料にはPd箔、酸化パラジウム（PdO）、Rh箔、酸化ロジウム（Rh₂O₃）を使用した。

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。Fig. 2に装置の概要を示す。

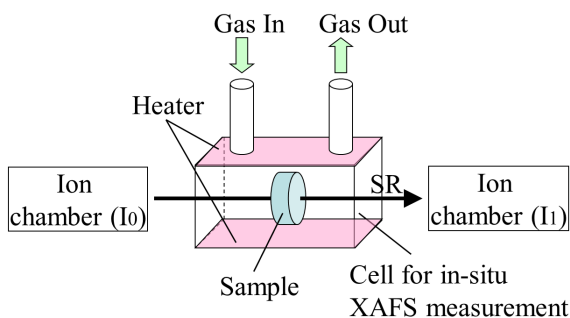


Fig. 2 Measurement system of in-situ XAFS.

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室温～800°Cまで加温し、導入ガスは1800 ppm C₃H₆ + N₂バランス（リッチガス）と1.5% O₂ + 666 ppm C₃H₆ + N₂バランス（リーンガス）を30分間隔で切り替えた。照射X線はSi(111)面で単色化し、Pd-K吸収端（24.3 keV）またはRh-K端（23.2 keV）を含むエネルギー範囲で13分のスキャン時間で15分ごとに透過法を用いて測定した。

また、調製したPd/Rh/CZを、雰囲気電気炉を用い、リッチガスとリーンガスを30分ずつ交互に流通させ、600°C、700°Cおよび800°Cの各温度で1時間、5時間および10時間熱処理した。その後、貴金属表面積を、50°CにてCO

パルス吸着反応法[4]を用いて算出した。

結果および考察

Fig. 3にCOパルス吸着法にて測定した、600°C、700°Cおよび800°Cで熱処理後の触媒の触媒重量当たりの貴金属表面積を示す。貴金属は凝集が進むと表面積が小さくなり、浄化性能が低下する。貴金属表面積は温度依存性が高く、熱処理温度が高いほど、貴金属表面積は小さくなっていった。また、600°Cと比較して、700°C以上でより貴金属表面積の低下が見られた。

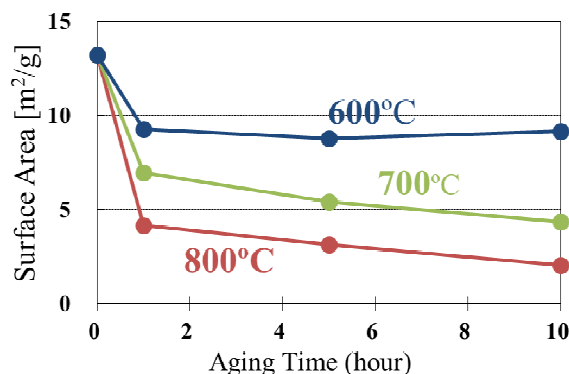


Fig. 3 Precious Metal Surface Area of Pd/Rh/CZ, heated in 600~800°C for 1~10 hours.

Fig. 4に標準試料であるPd箔とPdOのXANESスペクトルを、Fig. 5にRh箔とRh₂O₃のXANESスペクトルを示す（縦軸は規格化している）。一般的にPdやRhでは、吸収端直後のピーク（いわゆるWhite Line）の高さは酸化が進むにつれて高くなり、還元が進むにつれて低くなること知られている[5]。よって今回はPd、Rhの酸化/還元の進行度の指標として規格化後のWhite Lineの高さに着目した。

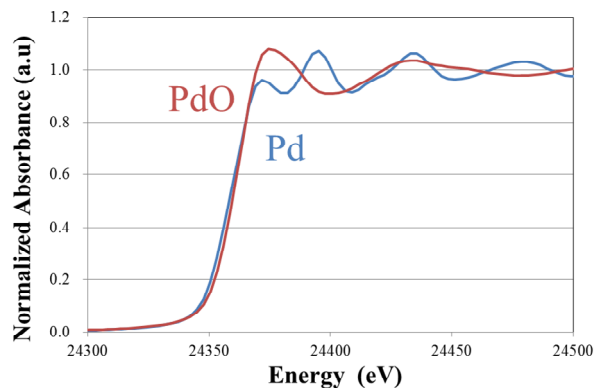


Fig. 4 XANES spectra of standard samples of Pd foil and Palladium Oxide(PdO).

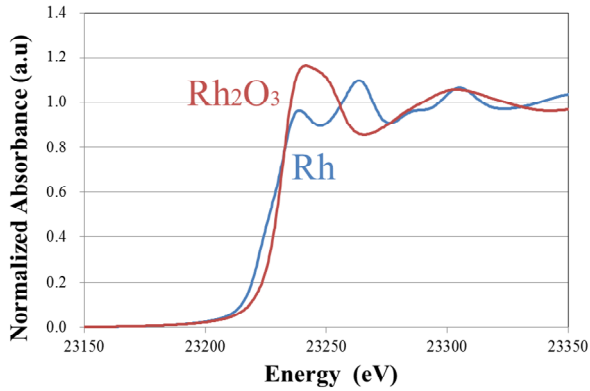


Fig. 5 XANES spectra of standard samples of Rh foil and Rhodium Oxide(Rh_2O_3).

600°C、700°Cおよび800°Cそれぞれにおいて、ガス雰囲気のリッチおよびリーンに切り替えながら、10時間連続でPd-K端XANES計測を実施した。代表としてFig. 6に、約10時間後のリッチガスまたはリーンガス中のPd-K端XANESスペクトルを示す。また、この吸収端直後の極大値をWhite Lineの値とし、その経時変化をFig. 7にプロットした。

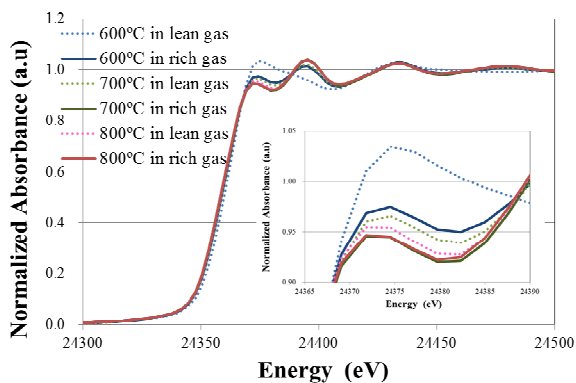


Fig. 6 Pd-K XANES spectra of Pd/Rh/CZ

600°C、700°Cおよび800°Cの全てでガス雰囲気の切り替えによるWhite Lineの変化が見られ、リッチ雰囲気からリーン雰囲気に切り替えると各触媒でWhite Lineの高さが増加し、Pdの酸化度が増している。逆にリーンからリッチへの切り替えでは高さが減少し、Pdの還元度が増していると考えられる。

しかし、温度によって、White Lineの高さが異なっており、温度が高いほどWhite Lineは低くなる。600°Cではリッチ雰囲気でも酸化度が高いが、800°Cでは酸化度が低く、リッチ雰囲気でもリーン雰囲気でもほぼメタルに近い状態である。また、全体的に時間が進むごとにWhite Lineが下がっている。これは、Pdの凝集により金属Pdの割合が増えたためと推測される。

次に、Fig. 8に温度が600°C、700°Cおよび800°Cそれぞれにおいてガス雰囲気をリッチとリーンに交互に切り替えた際のRh K-edge XANESスペクトルにおけるWhite Lineの高さの経時変化を示す。

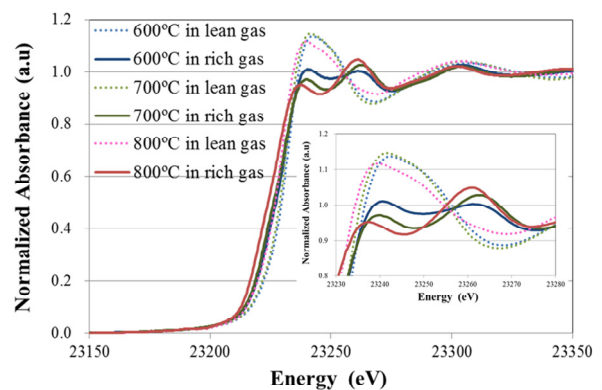


Fig. 8 Rh-K XANES spectra of Pd/Rh/CZ

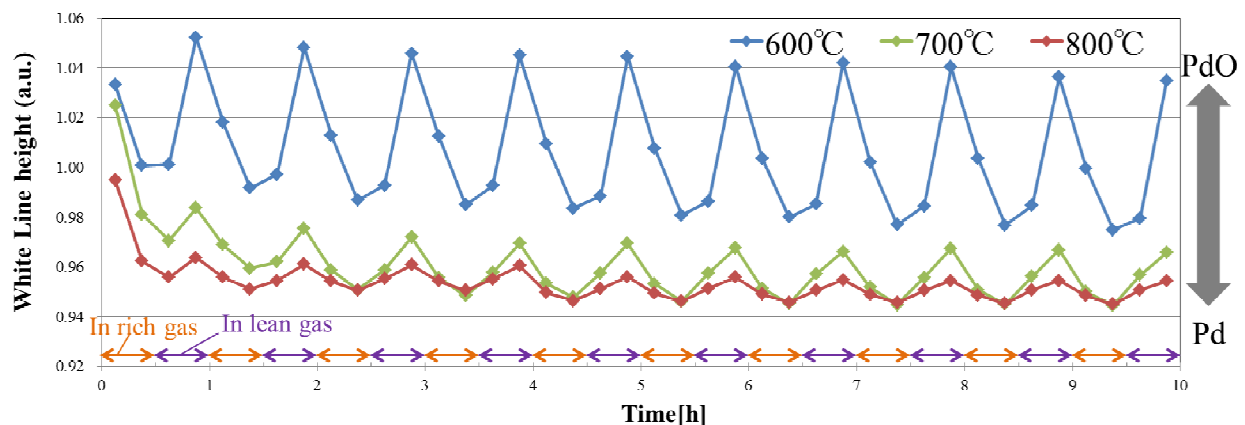


Fig. 7 Temporal changes of the White Line height of the Pd K-edge XANES of Pd/Rh/CZ at 600~800°C.

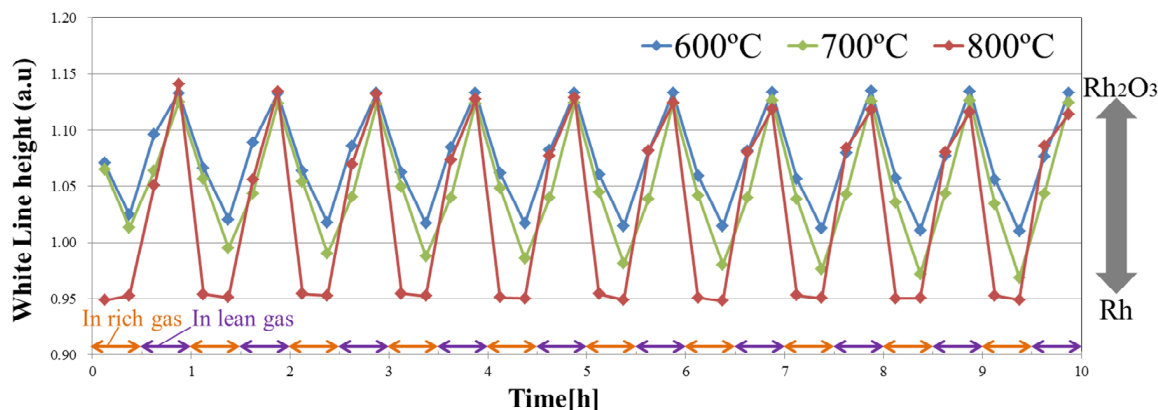


Fig. 9 Temporal changes of the White Line height of the Rh K-edge XANES of Pd/Rh/CZ at 600~800°C.

Rhの場合もPdと同様に、全ての温度域で、リーン雰囲気の際は酸化度が上がり、リッチ雰囲気の際は酸化度が下がっていた。また、温度が高いほど酸化度が低いこともPdと同じである。しかし、温度ごとの挙動がPdとは異なっており、600°Cに比べ800°Cでは、より広範囲で変動していた。

今回観測されたPdとRhの酸化還元挙動の違いは、貴金属酸化物の安定性に起因していると考えられる。PdよりもRhの方が酸化物の安定性が高いため、Pdは700°C以上では酸化度が低い範囲で変動していたのに対し、Rhは800°Cでも酸化度が高いところから低いところまで大きく変動していた。

Pdの蒸気圧は酸化物状態よりも金属状態の方が高く、Pdの凝集は貴金属状態でもより進行すると知られている。また、Pdは酸化物の状態安定であり、Pdに解離して劣化が進むことも報告されている[6]。一方、Rhの蒸気圧は金属状態よりも酸化物状態の方が高いことが知られており、高温酸化雰囲気劣化が進むことが報告されている[7]。

今回の調査により、二輪車のガス変動幅では、700°C以上でPdの凝集が進行しやすい酸化状態で存在していたことが判明した。Fig. 3の貴金属表面積も700°C以降でより小さくなっていることから、Pdの状態が貴金属の凝集に大きく影響したことが示唆された。そのため、貴金属の酸化状態をコントロールすることが触媒の耐久性向上や浄化率向上につながると推測される。

まとめと今後の課題

in-situ XAFS測定によって、ガス雰囲気切替（リッチ⇄リーン）時のPdおよびRhのWhite Lineの変化を観測した結果、温度によってPdおよびRhの酸化状態の変動が大きく異なることが判明した。そして、この結果により、二輪車搭載触媒の貴金属の酸化状態をコントロールすることが耐久性向上につながることを示唆された。

今後は、貴金属種類・担持量が異なる触媒に対する温度およびガス雰囲気の影響を調査する。そうして、二輪車用触媒の仕様ごとの耐久性向上に向けた対策を講じることで、環境性能の高い製品提供を目指す。

参考文献

- [1] 菊地英一，射水雄三，瀬川幸一，多田旭男，服部英：新しい触媒化学，131 (2014).
- [2] 清瀧元，中元崇，岡田俊治：第105回触媒討論会予稿集A，2P78，155 (2010).
- [3] S. Matsunaga, K. Yokota et al.: SAE Paper 980664 (1998).
- [4] 触媒学会：触媒講座(第5巻)触媒設計，141 (1985).
- [5] R.Prins, D.C.Koningsberger: *Catalysis in "X-ray Absorption"*, (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [6] T. Kobayashi, S. Nagamoto, K. Ishikawa, T. Yamada: SAE Paper, **01**, 2927 (2000).
- [7] H. C. YAO et al.: J. Catal. **61**, 547 (1989).

