【口頭発表】

P32/HO-01　BL24XU 明視野トポグラフィの現状

津坂　佳幸　（兵庫県立大学）

P34/HO-02　放射光 X 線トポグラフィーによるパワーデバイス用ワイドギャップ半導体の格子欠陥評価

姚　永昭　（(一財)ファインセラミックスセンター）

P58/HO-03　放射光 NAP-HAXPES による界面現象の分析

住田　弘祐　（マツダ(株)）

P15/HO-04　軟 X 線吸収分光による次世代リチウムイオン二次電池ケイ素負極の評価

中西　康次（兵庫県立大学高度産業科学技術研究所）

HO-01

2022A3202, 2022B3202
BL24XU

明視野 X 線トポグラフィ

兵庫県立大学大学院理学研究科　津坂佳幸、松井純爾

X 線トポグラフィは、結晶の格子欠陥や歪みを回折強度の違いから像のコントラストとして観察する手法である。これまで、ラング法やベルグ・バレット法などが用いられているが、いずれにしても回折光を撮影したものである（暗視野）。一方、BL24XU では 2010 年代なかばから、回折光ではなく前方透過光を用いた X 線トポグラフィ（明視野）を多波近似条件下で試み、迅速なバーガースベクトルの決定が可能であることを示した [1]。この手法は比較的透過率の高い AlN 結晶 [2]や、薄く加工した GaN 結晶 [3]のバーガースベクトル決定に用いられた。

最近では比較的透過率の低い Ga_2O_3 結晶等の転位観察を目的に、Borrmann 効果（異常透過）を用いた転位観察への応用が進んでいる。また、さらに透過率の低い厚い結晶の評価を目的に super − Borrmann 効果を用いた転位観察への応用も進んでいる [4]。図 1 は、厚さ 500 μm の Ge 結晶を用いたときの、通常の透過強度、Borrmann 効果が生じているときの透過強度、super − Borrmann 効果が生じているときの透過強度の比較である。

講演では明視野トポグラフィの概要と最近の成果について紹介する。

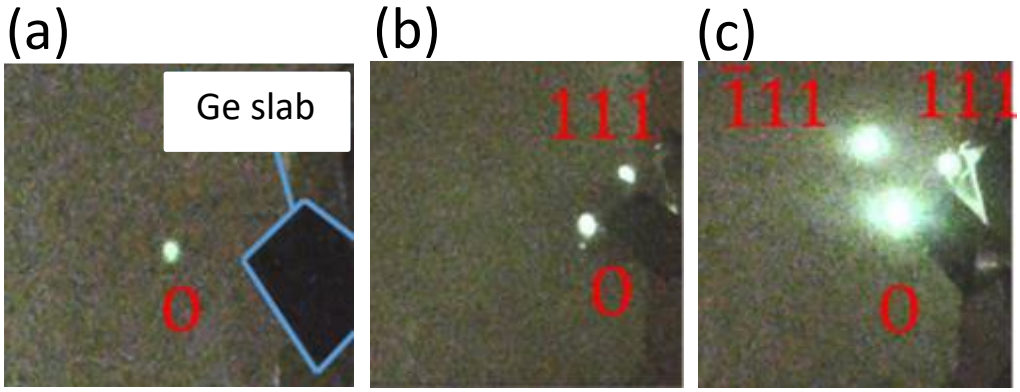

図 1. 蛍光板に映し出された透過強度の比較。(a) 通常の透過、(b) Borrmann 効果が生じていいる状態、(c) super − Borrmann 効果が生じている状態。

1) Y. Tsusaka et. al. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 023701(2016)
2) Y. Yao et. al. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 092102 (2020)
3) Y. Tsusaka et. al. *J. Appl. Phys.* **125**, 125105 (2019)
4) J. Matsui et. al. *J. Synchortron Rad.* **29**, 1251 (2022)

HO-02

2021B3055
BL24XU

放射光 X 線トポグラフィーによるパワーデバイス用ワイドギャップ半導体の格子欠陥評価

ファインセラミックスセンター　姚　永昭

はじめに:　超ワイドギャップ半導体 β型酸化ガリウム（β-Ga_2O_3）によるパワーデバイスの信頼性を確保するには、欠陥の少ない高品位の β-Ga_2O_3 単結晶の育成方法の開発が急務となっている。本研究では、動力学的 X 線回折現象である X 線の異常透過現象を利用した X 線トポグラフィーをベースとし、結晶開発に欠陥情報のフィードバックを提供する「転位のイメージング技術」の確立に取り組んだ。

実験:　本研究で用いた β-Ga2O3 単結晶基板は、ノベルクリスタルテクノロジーで edge-defined film-fed growth（EFG）法と呼ばれる融液成長方法で作製されたものである。単斜晶の b 軸方向、即ち[010]方向、にそって引き上げた板状のバルク結晶から、大きさ 10 mm × 15 mm、厚み約 0.7 mm の(001)面基板を切り出した。機械研磨等の加工によって導入されたダメージ層の異常透過率に与える影響を最大限抑制するために、基板の両面に化学機械研磨を施した。透過配置を用いた明視野 X 線トポグラフィー（XRT）はビームライン BL24XU で行った。波長が 0.124 nm に単色化された放射光 X 線を基板の裏面に照射し、表面から出射した透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し、異常透過発生の有無を判定した。異常透過が発生した状態で、蛍光板を退避させ、後方に設置されるデジタル撮影装置で明視野 XRT 像を取得した（図 1）。

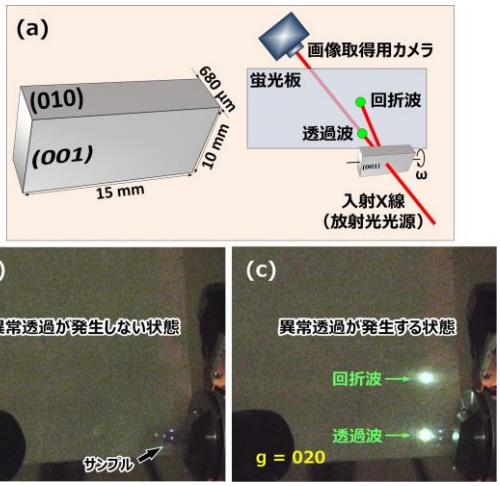

図 1 (a)透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し異常透過発生の有無を判定する実験の模式図。(b) 異常透過が発生しない状態の写真。(c) 透過波と回折波の極めて強い2つのスポットが観測された異常透過が発生する状態の写真。

結　果:　異常透過を利用し、透過波の強度分布で撮影した基板の全面転位像を図 2 に示す。画像の取得には逆空間の回折ベクトル g = 020 を用いたため、b = [uvw]（v ≠ 0）をもつ転位が検出される（b は転位のバーガースベクトル）。図 2 から結晶成長方向である[010]に伸展する直線状の転位が高密度に確認され、その中の大部分が基板の端から端まで伸びており、[010]が EFG 成長中に最も安定な転位伸展方向であることが示唆された。一方、[010] 方向以外の(001)面内の転位はほとんど曲線状となっている。欠陥の種類を識別するために、複数の g で撮影した同一場所の XRT 像を比較し、バーガースベクトルを決定するための g・b 解析を行った。本実験の観察結果により、結晶成長条件の最適化に必要な転位の線方向および種類に関する情報を把握した。詳細は会場にて報告する。

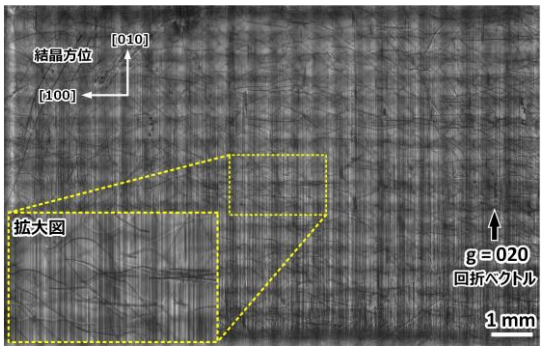

図 2 10 mm × 15 mm の(001)面 β-Ga_2O_3 単結晶基板の異常透過 XRT 像、逆空間格子ベクトル g = 020

HO-03

2022B3231
BL24XU

放射光 NAP-HAXPES による界面現象の分析

マツダ株式会社　技術研究所　　三根生　晋、　百﨑　賢二郎、山本　知樹、住田　弘祐
兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所　　鈴木　哲

1.はじめに

将来にわたり地球や社会とクルマが共存していくために、環境保全とお客さま満足を両立させる産業努力が必要となっており、主要な開発において、従来に無い機能を持つ部品を次世代材料で実現することが不可欠となっている。次世代材料の特徴として、特性の異なる成分を微細複合化して新機能を実現していることが多く、それら成分間の界面が材料機能に対してどのように寄与し、それを制御していくかが重要な課題である。そのため、兵庫県ビームラインにおいて兵庫県立大学の協力の下、複合材では必然となる"埋もれた界面"の状態を検出可能な硬 X 線光電子分光を低真空中で実現する NAP-HAXPES システムを導入し、原子・分子レベルで状態を制御するための情報を得る。

2.実験

車載用蓄電材料であるリチウムイオン電池(LIB)電極の界面状態の分析技術を検討した。LIB セルの充放電試験を行った後アルゴンガス置換したグローブボックス内で電極シートを取り出し測定に供試した。正極活物質の状態解析は SPring-8 の兵庫県ビームライン BL24XU で行い、Scienta Omicron 社製 Hipp-2 検出器を備える NAP-HAXPES システムを使用して測定した。入射光エネルギーは 7.95 keV とし、DCM は Si 111 反射およびチャネルカット Si 333 反射で 50 μm 以下のビームサイズを得た。測定は 1.0×10^{-6} Pa の真空からアルゴンガス(Ar)を 1000 Pa から 1800 Pa まで導入し、通常の光電子分光では起きるとされる真空中への酸素脱離欠陥を抑制して電極表面の安定化を試みた。

3.結果と考察

図 1 に試験後の LIB 正極活物質の Ni2p3/2 スペクトルを示す。既報のピーク分離メソッドを適用した結果、1(853.5 eV)、2(855.3 eV)、3(856.9 eV)、4(858.4 eV)の四種類のピークの混成状態と推定した【1】。通常の混合原子価化合物中の Ni^{3+}よりも高 B.E.を示す 4 のピークは試験前には認められず、正極活物質粒子間の界面に生成した高酸化状態であり、電池機能の失活につながる可能性がある。次に正極活物質のバインダーとして利用されるポリフッ化ビニリデン(PVdF)における帯電の緩和法を試みた【2】。図2に PVdF 単体の F1s スペクトルを示す。アルゴンガス圧と試料ー検出器アパーチャ間距離(WD)を変えることで 689 eV 付近にある本来のピークを得ることができる条件を見出した。これらのように NAP-HAXPES を利用することで、従来の光電子分光では得られなかった電極情報を得ることができた。

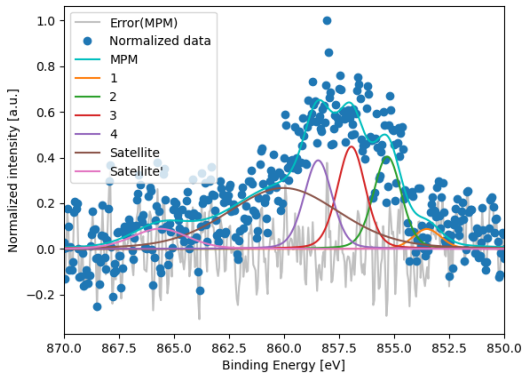

図 1　LIB 正極活物質の Ni2p3/2 スペクトル

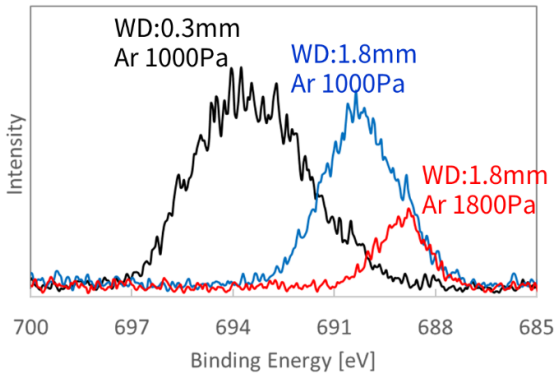

図 2　PVdF において帯電緩和法で分析条件を変えた時の F1s スペクトル

参考文献

【1】山本知樹、第 19 回産業利用報告会アブストラクト、P58/H-07(2022).
【2】S.Suzuki et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 257, 147192 (2022).

HO-04

ニュースバル

軟 X 線吸収分光による次世代リチウムイオン二次電池ケイ素負極の評価

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所　中西 康次、今道祐翔
㈱コベルコ科研　森 拓弥, 大園 洋史

はじめに:　リチウムイオン二次電池(LIB)の負極として長年グラファイトが利用されているが、これに置き換わる新規負極材料の研究・開発は正極活物質ほどは進んでいない。数少ない新規負極活物質候補の中で、グラファイトに比べて圧倒的な高容量化が見込まれるケイ素が注目されてきた。グラファイトの理論容量は LiC6 で 372 mAh/g 程度であるのに対し、ケイ素の場合、$Li_{22}Si_5$ まで充電が進行するとその理論容量は約 4200 mAh/g にまで達すると考えられており、非常に魅力的な高容量負極材料である。電気化学試験による Li_xSi 合金の研究は 1970 年代にはすでに報告されているが、その致命的な問題である"過度な膨張／収縮"のために LIB 負極として実用化には至らなかった。ケイ素単体電極(Si 電極)では Si 原子数に対してその 4 倍近くのリチウムイオン数による合金化／脱合金化反応することで極めて大きな容量を得られるが、これは過度な体積膨張／収縮を引き起こし、ケイ素単体活物質(Si 活物質)のひび割れや粉砕(微粉化)が生じる。これにより Si 電極形状の維持や Si 活物質への電子伝導経路の確保が困難となり、激しい容量劣化が生じる。Si 活物質を利用するためにナノ粒子や薄膜、ナノワイヤー、コアシェル化などモルフォロジーの観点から研究されたほか、ケイ素合金、有機化ケイ素、酸化ケイ素などによるケイ素系電極を用いるなど、様々な観点から研究がなされてきた。近年、一酸化ケイ素(SiO)とグラファイトの複合化電極が一部の商用電気自動車に採用されて話題となった。しかし、グラファイト負極と置き換わるにはまだまだ未解決な課題や未解明な現象も多く、さらなる基礎研究データの積み上げが必要不可欠である。

我々のグループではモデル電極としてケイ素薄膜、解析ツールとして軟 X 線吸収分光(軟 X 線 XAS)を用いた充放電反応機構解析を実施してきた。本報告会では充放電反応だけではなく、活物質のケイ素と電解液との反応について興味深い事実が見られたため、これを報告する。

実験:　すべての軟 X 線吸収分光測定はニュースバル放射光施設 BL05 にて実施した。分光結晶には InSb(111)を用い、Si K 吸収端の測定を実施した。モデル電極試料として、40 nm 厚のアモルファスケイ素(a-Si)薄膜を銅箔上に成膜した。成膜後、試料は大気非暴露でグローブボックス、ならびに軟 X 線 XAS 用測定室に輸送された。

結果:　Fig. 1 に 1 mol/L-$LiPF_6$ - EC:DEC=1:1 v/v%電解液に 0 時間(未浸漬)、17 時間、ならびに 35 時間浸された a-Si 電極の Si K 吸収端 XAS スペクトルを示す。未浸漬のスペクトルは純粋な a-Si に由来するスペクトルであるが、浸漬時間とともに Li_2SiF_6 のスペクトルが生長している。これは電極活物質の Si と電解質 $LiPF_6$ が接触のみによって反応し、Si がフッ化することを示している。つまり、過度な膨張／収縮以外に $LiPF_6$ との接触が化学的劣化要因として挙げられることを示している。報告会では電気化学試験結果等も踏まえたケイ素負極の評価について報告する。

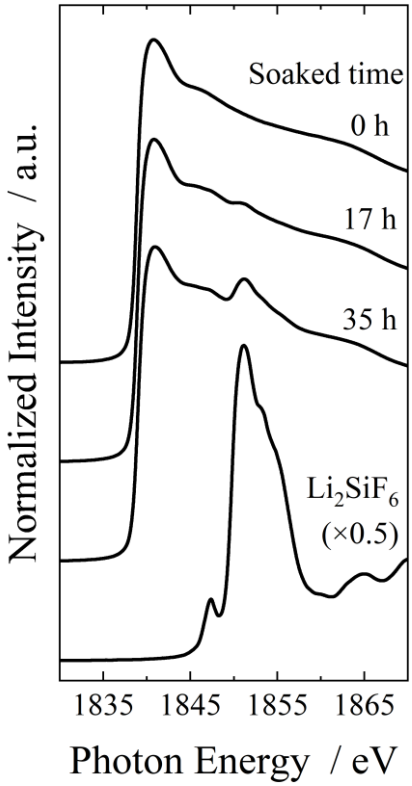

Fig. 1. XAS spectra of amorphous Si film electrodes soaked in $LiPF_6$ electrolyte solution and Li_2SiF_6 powder as reference.