

SPring-8での研究成果例

物質科学 高エネルギーX線散乱、XAFS

ガラスの持つ大きなかご状構造の可視化と電子の“溶け出し”

ガラスは、通常、原料を高温で融体(液体)にした後、急冷して製造します。しかし、どんな物質でもガラスになるわけではなく、急冷してもガラスにならずに結晶になってしまう物質も多いです。ここでは、物質のガラス形成を理解するために、わずかな組成の違いでガラスを形成したり、形成しなくなるCaO-Al₂O₃系(ガラスになりやすい組成: 64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃、ガラスになりにくい組成: 50 mol%CaO-50 mol%Al₂O₃)に注目しました。ガラスになりにくい組成をガラスにするために、無容器法(図1)を用い、融体を容器なしで保持し、冷却することによりガラスを合成しました。得られたガラスの構造をSPring-8の高エネルギーX線散乱、XAFSを併用して調べ(図2)、その解釈にスーパーコンピューターを用いた大規模理論計算を援用し、その原子構造および電子状態を調べました。その結果、ガラスになりやすい組成では、大きなかご状構造(図3)が成長しているのに対して、ガラスになりにくい組成では、そのようなかご状構造が存在しないことが明らかになりました。また、このガラス化しやすい組成のガラスでは、還元雰囲気下で酸素を引き抜くことで電子が溶け出すことにより導電性(エレクトライド)ガラスとなることが最近報告されており、大規模理論計算から、かご状構造の中に電子が溶け出すことがガラス構造をエネルギー的に安定にすることを明らかにしました。

BL01B1, BL04B2 JASRI 小原 真司

物質科学 HAXPES

透明酸化半導体IGZOの薄膜トランジスタ特性の解明

透明酸化半導体InGaZnO₃(IGZO 通称イグゾー)は、3.0 eV以上の広いバンドギャップを持つので光学的に透明で、アモルファスシリコンよりも一桁高い電子移動度を示す薄膜トランジスタ(TFT)を簡単に作製できること、スイッチング性能も高いことから、従来の半導体では実現困難であった高性能透明フレキシブルトランジスタなどの次世代デバイスを実現した材料として広く認知されています(図1)。近年、デバイス性能の改善、新たな材料の探索などの研究・開発が活発に行われています。キャリア輸送特性に大きく影響を及ぼす裾準位やin-gap状態などの電子状態解明は、最重要課題でした。

一般的に、電子状態を直接観察する実験手法としてX線光電子分光法(XPS)が有力な手法として知られています。しかし、軟X線を用いた通常のXPSの場合、検出深さが数nm程度と非常に浅いため、データは表面の影響を受け、実デバイスに用いる試料本来の電子状態を知ることは極めて困難でした。近年、より深い領域(バルク)の電子状態分析を目的として、高エネルギーX線(6~10 keV)を励起光源とする硬X線光電子分光法(Hard X-ray PhotoEmission Spectroscopy: HAXPES)がSPring-8で開発されました。X線のエネルギーを6 keV程度まであげると、光電子の検出深さは~20 nmに達し、表面の影響はほとんど無視できます。このHAXPESでIGZOの伝導帯端および価電子帯直上に存在する裾状態を調べたところ(図2)、この裾状態に起因する余剰電子状態密度の存在が、p-チャネル動作を妨げたり、光照射や負ゲート電圧印加時のしきい値シフトが生じさせたりする原因だと分かりました。このように、HAXPESを用いたバルク本来の電子伝導特性の解明が、今日実用化されているIGZO-TFTで駆動するディスプレイを搭載した携帯電話、タブレット端末や55インチ大型有機EL-TVの開発に活かされています。

BL47XU 東京工業大学 細野 秀雄



図1. 高温で浮遊する酸化物融体(東京大学 増野敦信氏提供)

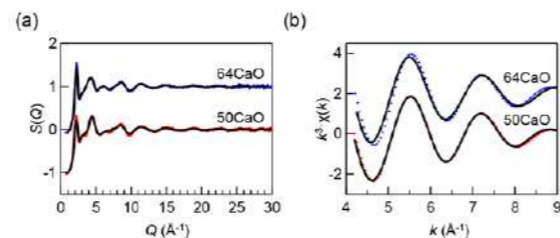


図2. 高エネルギーX線散乱実験(a)およびCa K吸収端で行ったXAFS実験(b)結果(青点、赤点)と大規模理論計算結果の比較(黒線)

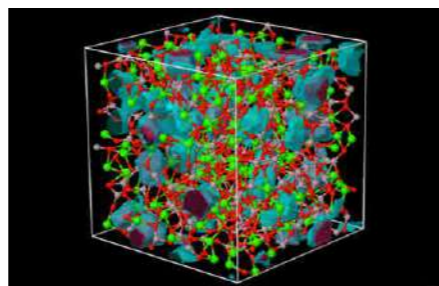


図3. ガラスになりやすい64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃ガラスの原子配列

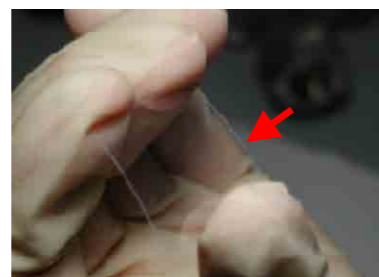


図1. 高性能透明フレキシブルトランジスタ、高移動度(~10 cm²(V·s)⁻¹)、高ON/OFF比(~10¹⁰)、低s値(~0.1 V/dec)、低駆動電圧(<5 V)などの特徴がある。

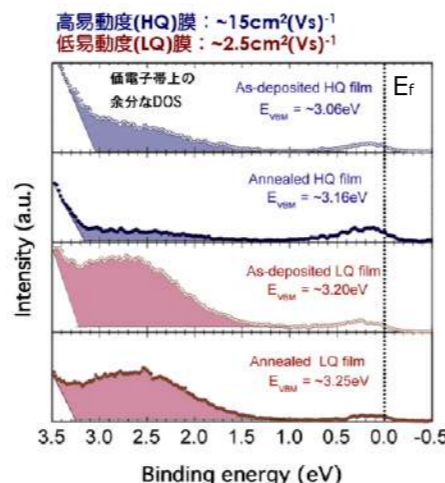


図2. 高・低移動度およびアニール処理を施したIGZO膜のバンドギャップ領域およびフェルミ準位(E_f)近傍のHAXPESスペクトル

エネルギー科学 XAFS

高エネルギー密度・高安全性・低コスト二次電池の開発

マグネシウム二次電池は、高い理論エネルギー密度を持ち、資源量が豊富で、安全性が高いという利点から、リチウムイオン二次電池を超える二次電池として実用化が期待されています。しかし、二価のマグネシウムイオンは一価のリチウムイオンと比較して、相互作用が強く、固相内で拡散しにくい、電極反応が極端に遅いことが問題でした。また、マグネシウム金属を繰り返し溶解析出することが可能な、安定かつ安全に充電・放電を行うためのマグネシウム電解液が見つかっていません。このため、マグネシウム二次電池の創製には、正極・電解液それぞれの問題点を解決する必要があります。

本研究では、正極材料の結晶構造を精密に制御することにより、マグネシウムイオンの拡散パスを確保したMgFeSiO₄正極材料の作製に成功しました。この材料を用いることで、既存の正極材料と比較して2倍のマグネシウムイオンを挿入脱離することが可能となりました。この正極材料が、なぜ安定で、高容量の反応が可能であるのかについて、高輝度放射光X線を用いた、粉末X線回折測定、X線吸収分光測定により、詳細に調査しました。その結果、マグネシウムイオン挿入脱離過程においては、Si-OとFe-Oの3次元構造が骨格構造となり、その結晶構造を保ったまま、マグネシウムイオンが挿入脱離する単相反応によって反応が進行していることが判明しました(図1(a))。また、マグネシウムイオンの挿入脱離に伴いFeの価数が増えることで電荷補償がおこるメカニズムを解明しました(図1(b))。今回、この正極と新たに開発した電解液、マグネシウム金属を負極として組み合わせることで、世界最高性能のマグネシウム二次電池が実現しました(図2)。

BL01B1, BL02B2, BL28XU 京都大学 折笠 有基、内本 喜晴

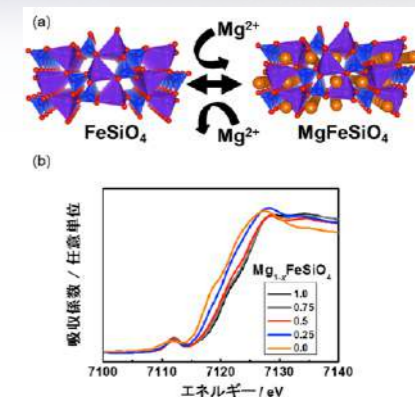


図1. 充放電反応による正極材料の構造変化(a)とFeの価数変化に対応したXAFSスペクトル(b)

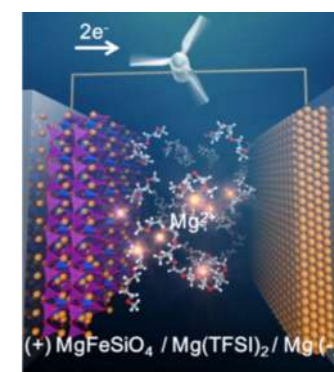


図2. 高エネルギー密度、高安全性マグネシウム二次電池(模式図)

エネルギー科学 XAFS、イメージング

燃料電池の白金触媒の分布・化学状態を4次元可視化

固体高分子形燃料電池は、次世代のエネルギー源の一つとして、自動車をはじめとする様々な分野で実用化が期待されています。水素を燃料とした燃料電池では、アノード(陰極)側で白金などの金属微粒子を触媒として用い、燃料である水素をプロトン(H⁺イオン)に変換し、この時放出される電子(e⁻)は外部回路を流れます。他方、カソード(陽極)表面で白金系触媒を介して酸素とプロトンが反応し水を生成します(図1)。燃料電池の幅広い実用化には、カソード触媒の性能および耐久性の向上が必要です。特に、白金の使用量を低減させ、その耐久性を向上させることは、燃料電池車の実用化および広範な普及のカギとなっています。

カソードに白金の平均粒子径が約3 nmの炭素担持白金触媒を塗布した燃料電池の膜・電極接合体(MEA)について、触媒劣化操作前のMEAおよび200回の電圧操作を繰り返して劣化させたMEAの2種類を作製しました。これらを、X線ラミノグラフィ-XAFSで測定しました。得られたX線ラミノグラフィ像から、MEAのカソード触媒層内部における白金触媒の分布と化学状態を3次元的に可視化することに成功しました(図2)。触媒劣化操作前のカソード触媒層では、図2(A)のように比較的均質に白金触媒が分散しているのに対し、電圧操作の繰り返しによる劣化後は、白金触媒の分布が不均質になり、深さ方向に大きな割れ目が形成されていることが確認されました(図2(B))。更にXANESスペクトルを解析することで、カソード触媒層内部の白金の酸化状態についても可視化することができました。これらの知見は、燃料電池使用時のMEA内部の電極触媒の劣化メカニズムの解明につながることで期待され、より耐久性の優れたMEA開発のための基盤情報になることが期待されます。

BL47XU 名古屋大学・分子科学研究所 唯 美津木

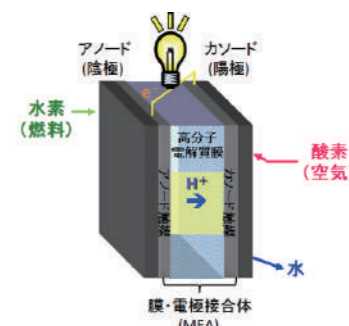


図1. 水素を燃料とした燃料電池の模式図

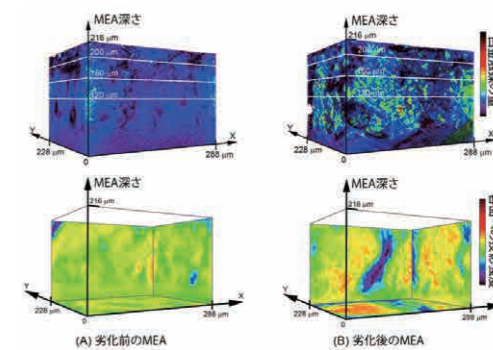


図2. X線ラミノグラフィ-XAFS測定から得られた燃料電池MEAカソード触媒層の白金触媒の3次元分布の様子