

(本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2012年7月28日
課題番号 Project No. 2011B0052 実験課題名 Title of experiment 人工 Fe/TiN 多層膜界面にトラップされた重水素位置の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 中山武典 所属 Affiliation 株式会社神戸製鋼所	装置責任者 Name of responsible person 山田悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL16 SOFIA 実施日 Date of Experiment 2012/3/16 AM 10:00 3/18 AM 10:00

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

目的

これまでの研究から、Fe/TiN 多層膜に重水素を陰極電解チャージすると、Fe と TiN の界面近傍に集まることが分かっている。本研究では、TiN 内に重水素がトラップされることによって起こる多層膜の膜厚および膜密度の変化を中性子反射率で測定し、重水素のトラップ状態を推定する。

試料

Si 基板上に Fe200nm を成膜し、その上に TiN と Fe を交互に積層させたものを試料として、重水素チャージ前後での変化を観察した。測定には試料をそれぞれ 30mm×60mm の短冊状に劈開させた物を用いた。これまで、類似の試料を SUIREN(JRR-3)や SPEAR(LANSCE)で測定したが、重水素チャージによる反射率の変化は見られなかった。そのため、今回は以下に示すように試料にトラップされる重水素量を増やした試料 A、B を用いた。

1. 従来から検討している多層膜構造の試料 B に加えて、各層の膜厚を半分にして重水素のトラップする界面数を 2 倍にした試料 A も供試した。試料 A、B の膜構造を図 1 に示す。

2. 試料 A、B とともに重水素チャージ時の電流密度をこれまでの 3mA/cm² から 5mA/cm² へ上げ、長時間の重水素チャージを行うことで、トラップされる重水素量をさらに増やした。今回の実験に用いた試料の SIMS 測定結果を図 2 に示す。

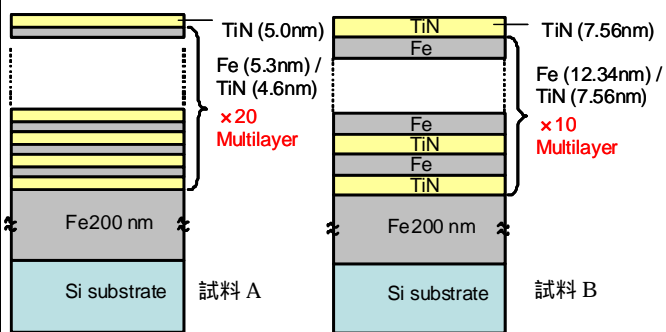


図 1: 試料の構造

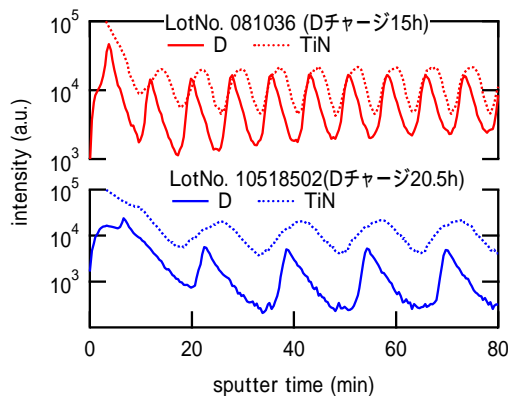


図 2: SIMS 測定の結果(上:試料 A、下:試料 B)。D の分布が TiN 層内でピークをとっている。

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

実験方法

大強度陽子加速器施設(J-PARC)物質・生命科学実験施設(MLF)内に設置されているソフト界面反射率解析装置(SOFIA)を用い、中性子反射率測定を行った。測定条件を以下に示す。

・測定条件

利用波長: $0.2 \text{ nm} < \lambda < 0.88 \text{ nm}$

レンジ: $0.1 < Q < 4.0 \text{ nm}^{-1}$ ($Q/Q=2\%$)

反射率: $R > 10^{-7}$

イベント数: 1,200,000 (約1時間)

同一試料に対して、陰極電気分解による重水素チャージを繰返し行いながら測定を行った。試料 A は、重水素チャージを合計 0(重水素チャージ無し)、3、15 時間行って測定した。試料 B は重水素チャージを合計 0(重水素チャージ無し)、6、20.5 時間行って測定した。チャージ条件を以下に示す。

・重水素チャージ条件

溶液: NaCl (3%mass) + KSCN (0.01mol/L)の重水溶液

電流密度: 5.0 mA/cm^2

重水素チャージ時間: 試料 A : 0 時間、3 時間、15 時間

試料 B : 0 時間、6 時間、20.5 時間

試料サイズ: $3 \times 6 \text{ cm}$ 、チャージ面積 $3 \times 5 \text{ cm}$

実験結果

1. 試料 A の測定結果

試料 A の重水素チャージ前後での中性子反射率測定結果を図 3 に示す。膜厚および多層膜の散乱長密度のコントラストによる反射率のピークが明確に観測された。Fe の臨界角より大きい $Q > 0.25 \text{ nm}^{-1}$ における反射率ピークおよび位置は、重水素チャージ無しと 3 時間チャージでほとんど変化していない。また、重水素がより多くチャージされていると考えられる 15 時間チャージにおいても明確な変化は見られなかった。

今回得られた測定結果は、X 線反射率から得た層構造から見積もられる中性子反射率(図 3 中の緑線 calc.)に比べ、ピーク数が多い。また、臨界角は通常の Fe で 0.2 nm^{-1} 、TiN で 0.13 nm^{-1} であるが、測定結果では臨界角が $Q \sim 0.16 \text{ nm}^{-1}$ 、 0.25 nm^{-1} の 2 箇所観測されている。一方、 $Q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の全反射領域において、重水素チャージ後の試料(3 時間チャージ、15 時間チャージ)で、重水素チャージ無しに比べて強度の増大が見られた。

2. 試料 B の測定結果

試料 B の重水素チャージ前後での中性子反射率測定結果を図 4 に示す。試料 A と同様に、膜厚および多層膜の散乱長密度のコントラストによる反射率のピークが明確に観測された。反射率ピークおよび位置についても試料 A と同様に、Fe の臨界角より大きい領域($Q > 0.25 \text{ nm}^{-1}$)において、重水素チャージ無しと 6 時間チャージでほとんど変化していない。また、重水素を追加でチャージし、合計チャージ時間を 20.5 時間にした試料においても明確な変化は見られなかった。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

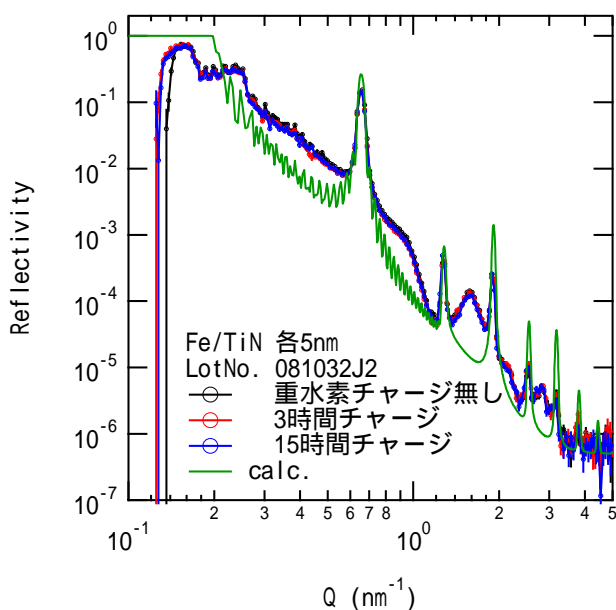


図 3 : 試料 A の中性子反射率の測定結果。
calc. (緑線)はX線反射率から見積もられた層構造を用いて中性子反射率をシミュレーションしたもの

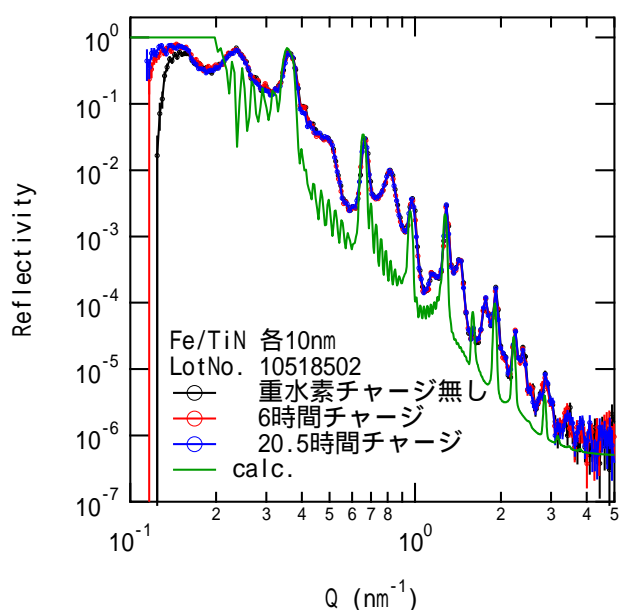


図 4 : 試料 B の中性子反射率の測定結果。
calc. (緑線)はX線反射率から見積もられた層構造を用いて中性子反射率をシミュレーションしたもの。

X線反射率から得られた層構造から見積もられる反射率(図4中の緑線 calc.)との比較も試料Aと同様に測定結果の方がピーク数が多い。臨界角についても試料Aと同様の振る舞いとなっており、測定結果では臨界角が $Q \sim 0.16 \text{ nm}^{-1}$ 、 0.23 nm^{-1} の2箇所を観測されている。一方、 $Q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の全反射領域において、重水素チャージ後の試料(6時間チャージ、20.5時間チャージ)で、重水素チャージ無しに比べて強度の増大が見られた。

考察

図3、4から、重水素チャージ前後で、反射率ピークの位置、強度に変化がほとんど見られず、重水素チャージによるFeおよびTiN層の膜厚および膜密度への影響は確認できなかった。そのため、試料中の重水素量を見積もるため、弾性反跳粒子検出法(ERDA)の測定を行った(図5)が、試料中の重水素の定量には至らなかった。

反射率のピーク数がX線反射率から得られる結果と一致しないことについては、試料は磁性元素のFeを含み、マグネトロンスパッタリングによって成膜されているため、成膜時点で試料が磁化し、測定に磁気構造が反映された可能性が考えられた。試料中のFeが磁化され、スピンのUPおよびDOWNを含む図6のような層構造を仮定すると、図7のように反射率のピーク位置を再現することができた。

今回の測定では、重水素チャージ後において、試料表面にさびと思われるものが見られ、試料A、Bともにチャージ時間が長いほどその傾向であった。このため、多層膜の層構造が崩れている可能性が考えられたが、今回の測定結果では、多層構造を反映するフリンジが見られており、一部表面層は乱れているものの、中の多層構造は崩れていないと考えられる。但し、全反射率領域における変化については、類似の現象(Fe-Ni合金のマルテンサイト変態によって、表面構造の μm オーダーの緩和が発

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

生し、全反射率領域に折れが発生する現象)[1,2]から、重水素チャージによって表面に発生したさびの影響が考えられる。

図 5:ERDA の測定結果
(X 軸は前方散乱のエネルギーに対応)

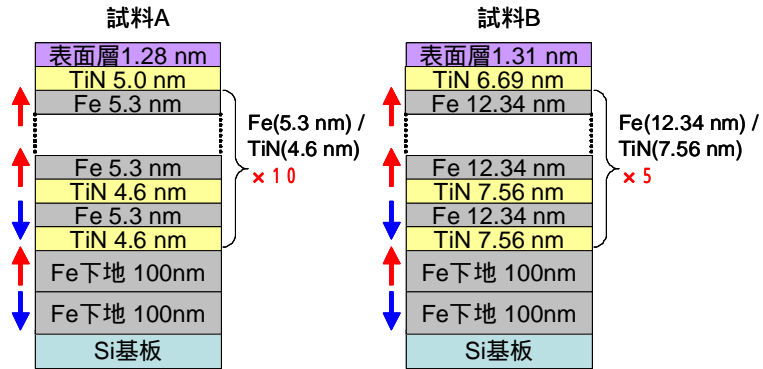
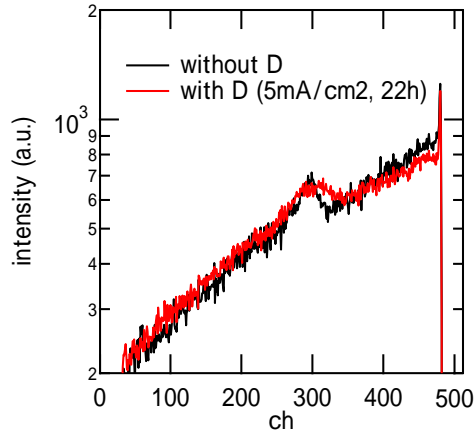


図 6 : 中性子反射率のシミュレーションとして、試料中に含まれる Fe 層が交互に磁化されていると仮定したモデル。図中の矢印(赤および青)は Fe の磁化方向を表す。

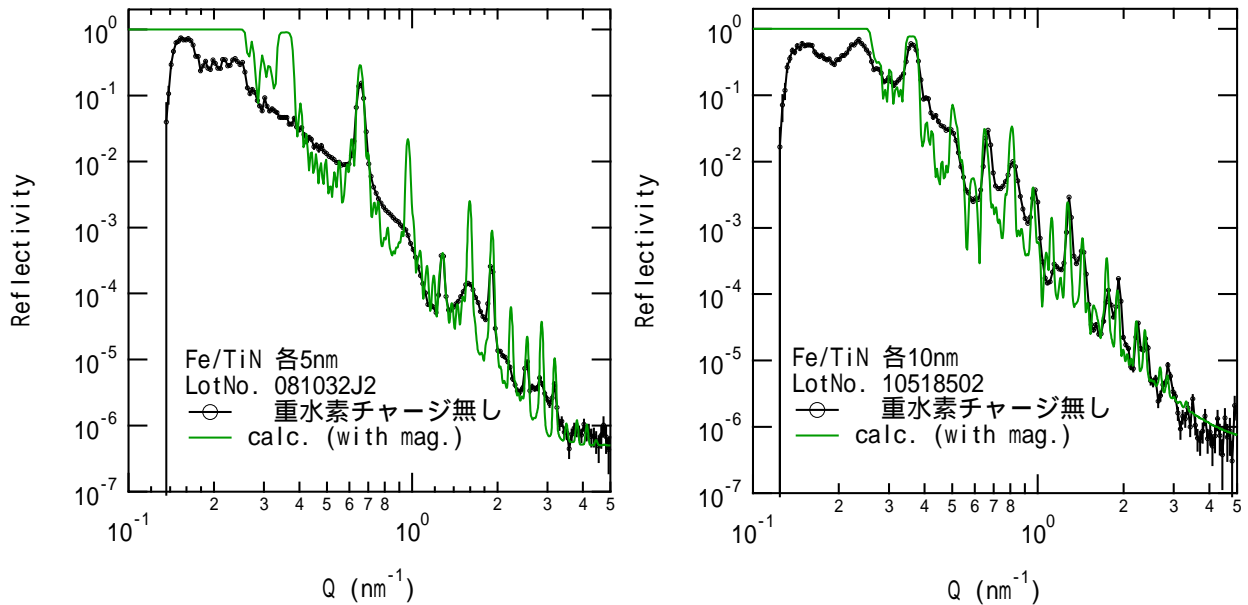


図 7:試料中の Fe が磁化された状態を仮定したモデル(図 6)を用いてシミュレーションを行った結果(緑線)と測定結果の比較。左側が試料 A、右側が試料 B の場合を表す。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

まとめ

今回の測定において、層構造を反映した中性子反射率の測定を行うことができたが、重水素チャージによる膜厚、膜密度の明確な変化は観測されなかった。そのため、トラップされた重水素の状態を推定するには至らなかった。試料中の Fe 層の磁化の効果が反射率シミュレーションから推測されたため、より詳細な議論を行うには試料の改善とともに磁場中偏極中性子による反射率の測定が必要であると考えられる。

全反射領域において、重水素チャージ後に反射率強度が上昇する現象が観測された。これは重水素チャージによって、試料表面の μm オーダーの構造変化が起きている可能性を示唆し、試料表面に生じたさびの影響が考えられた。

今後について

今回の測定では、膜構造についての情報は得られたが、重水素チャージによる変化を十分に見出すことができなかった。このため、重水素チャージによる変化は余り大きくない可能性があり、重水素チャージによる試料の変化をより詳細に解析する必要があると考えられる。今回の測定結果を基に、今後以下の二点について引き続き検討を行う。

試料構造の改善

偏極中性子を用いた測定の実施

について、重水素による散乱長密度の変化をより強調するため、Ti の同位体を用いて TiN 層の散乱長密度を 0 にした試料や、層の数を減らして一層あたりの変化を強めた試料の作製について検討する。また、今回の測定で、全反射領域に変化が生じていることが分ったため、全反射領域も精密に測定できるよう、10mm 厚の Si 基板を用いるなどの試料のひずみを極力減らした試料の作製、重水素チャージ後のさびの生成を抑える重水素チャージ方法を検討する。 について、Fe が成膜の段階で磁化されている可能性が考えられるため、磁場中偏極中性子を用いた反射率測定(たとえば J-PARC BL17 写楽の利用)の可能性について検討する。

参考文献

[1] U. Klemradt, et,al., Physica B 248 (1998) 83-89.

[2] M Aspelmeyer, et,al., Materials Science and Engineering A 273 275 (1999) 291 295.