 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010年5月14日
課題番号 Project No. 2009BM0020 実験課題名 Title of experiment 人工鉄/窒化物多層膜界面にトラップされた水素及び重水素位置の解析 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 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20(茨城県材料構造解析装置) 実施日 Date of Experiment 2010年1月21日22時~22日4時 (途中自動試料交換機不調で測定中止) 2010年1月25日(続きの測定分)

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.

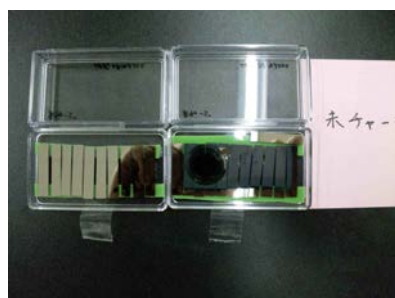
Si 基板上に TiN、Fe をそれぞれ 10 nm ずつ交互に 10 層重ねた多層膜を作製し、重水素を添加したものと未添加のものを試料として用いた。測定は試料を短冊状に劈開させたものを用い、それぞれ 14 枚ずつを直径 10 mm のバナジウムセルに詰めたものを用いた。

試料の重量および外観を以下に示す。

- Fe/TiN (重水素チャージあり) 2.5551 g
- Fe/TiN (重水素チャージなし) 2.5103 g



1) D₂チャージあり



2) D₂チャージなし



3) バナジウムセル (試料入り)

図 1. 試料の外観、測定セルの外観

実験に用いた試料は透過型電子顕微鏡 (TEM) によって断面方向から構造を確認し、界面ラフネスは 1 nm 以下であることを確認した(図 2)。この多層膜に対して陰極電解により重水素(D)をチャージし、添加状況を二次イオン質量分析(SIMS)により確認した。その結果、DはTiNの界面にトラップされており、特にFeとTiNのSi基板側界面に優先的にトラップされていることを確認した(図 3)。

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

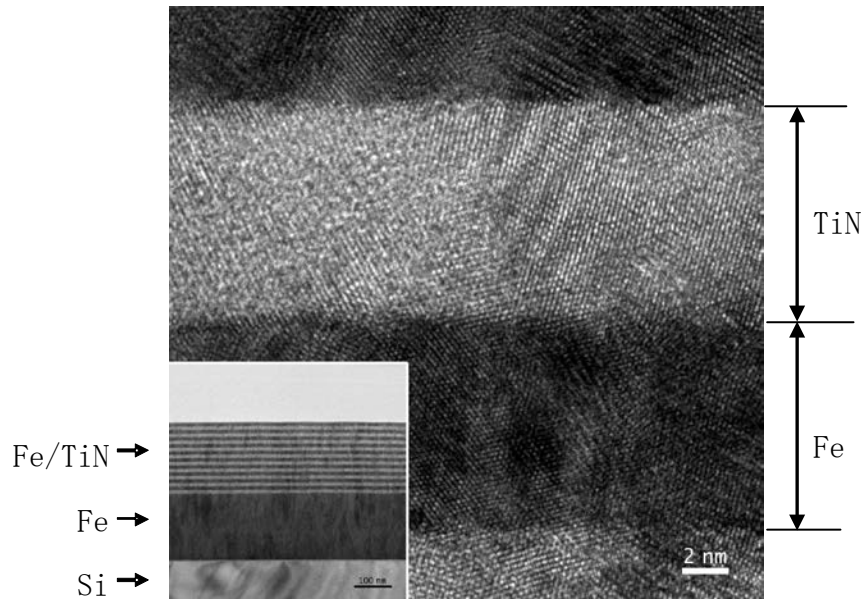


図 2. (100)Si 基板の上に張られた Fe(10 nm)/TiN(10 nm)多層膜の TEM 画像。

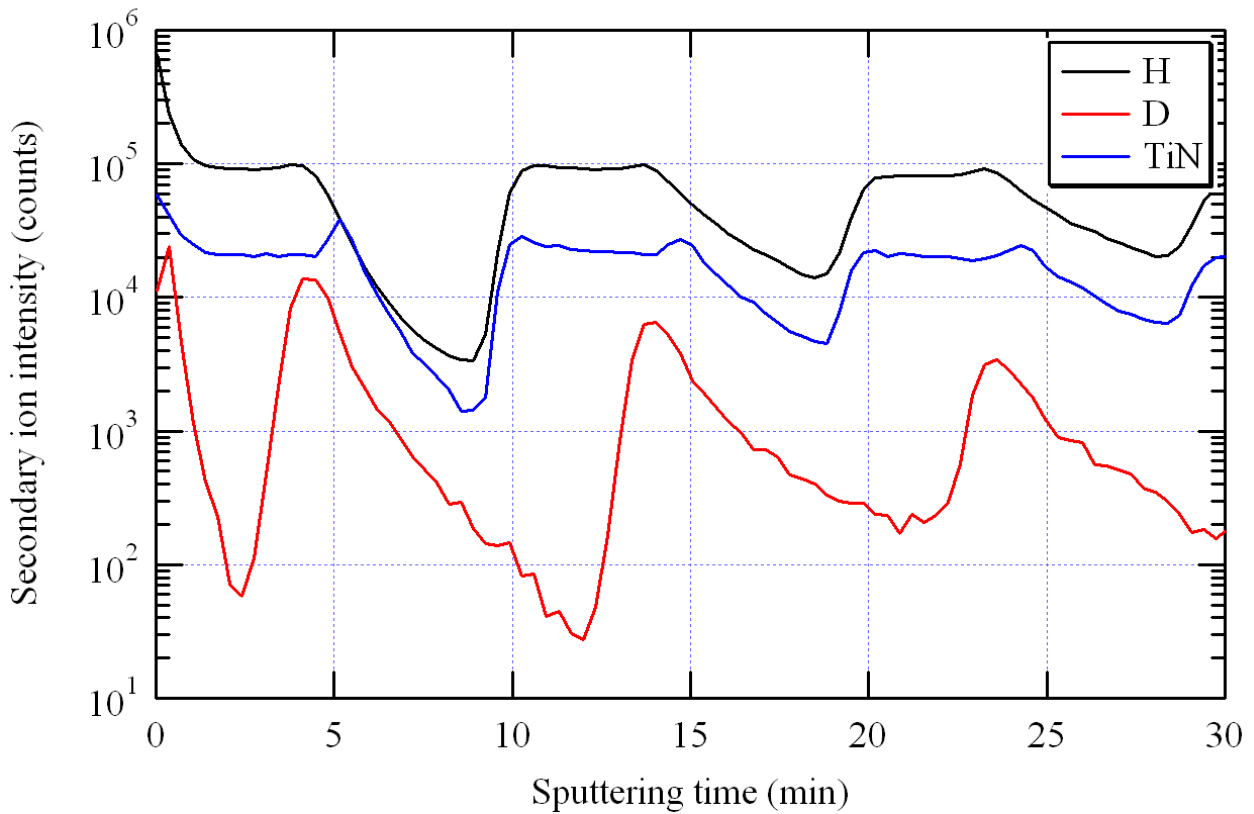


図 3. D をチャージした Fe/TiN 多層膜に対して SIMS 分析の深さ方向のプロファイル。TiN 層と Fe 層との界面(Si 基板側)において D の二次イオン強度がピークを示している。

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

iMATERIA を用いて飛行時間法を用いた中性子回折による構造解析を行った。測定条件を以下に示す。

分光器	茨城県材料構造解析装置
線源 - 試料距離 L_1	26.5 m
試料 - 検出器距離 L_2	2.0 m (背面バンク)
T_0 チョッパー位置	12.5 m
装置分解能	0.16 %
散乱角 θ_s	$175^\circ - 150^\circ$
中性子波長範囲	0.18 - 10 Å
温度、圧力範囲	常温、常圧

実験結果

図 4 に重水素チャージあり（赤）／なし（青）の中性子回折パターンの比較を示す。シャープなブラッグピークは Si である。また、横軸を TOF から格子面間隔 d に変換し、 $d = 1.0 \sim 2.6$ Å 付近を拡大したグラフを図 5 に示す。ブロードなブラッグピークは Fe/TiN に関連したものであると考えられる。重水素チャージあり（赤）の回折強度を重水素チャージなし（青）の回折強度に合わせてから差し引いたところ、大きな差は見られなかった。また、水素化物に由来する別のブラッグピーク（超格子反射など）も見当たらなかった。ブロードなブラッグピークのピーク位置についても重水素チャージ前後で変化がないため、水素化物の生成に伴う Fe/TiN の格子面間隔に大きな違いが無いようである。

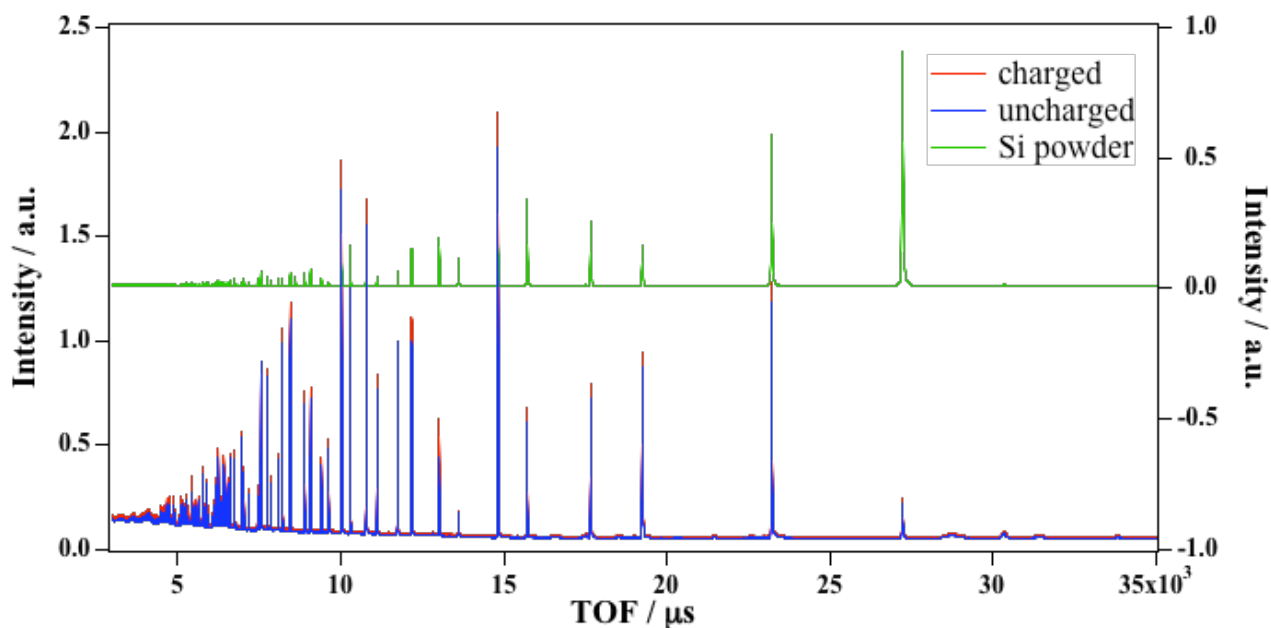


図 4. 重水素チャージあり（赤）／なし（青）の中性子回折パターンの比較。参考としてシリコン粉末の回折パターン（緑）も表示。

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

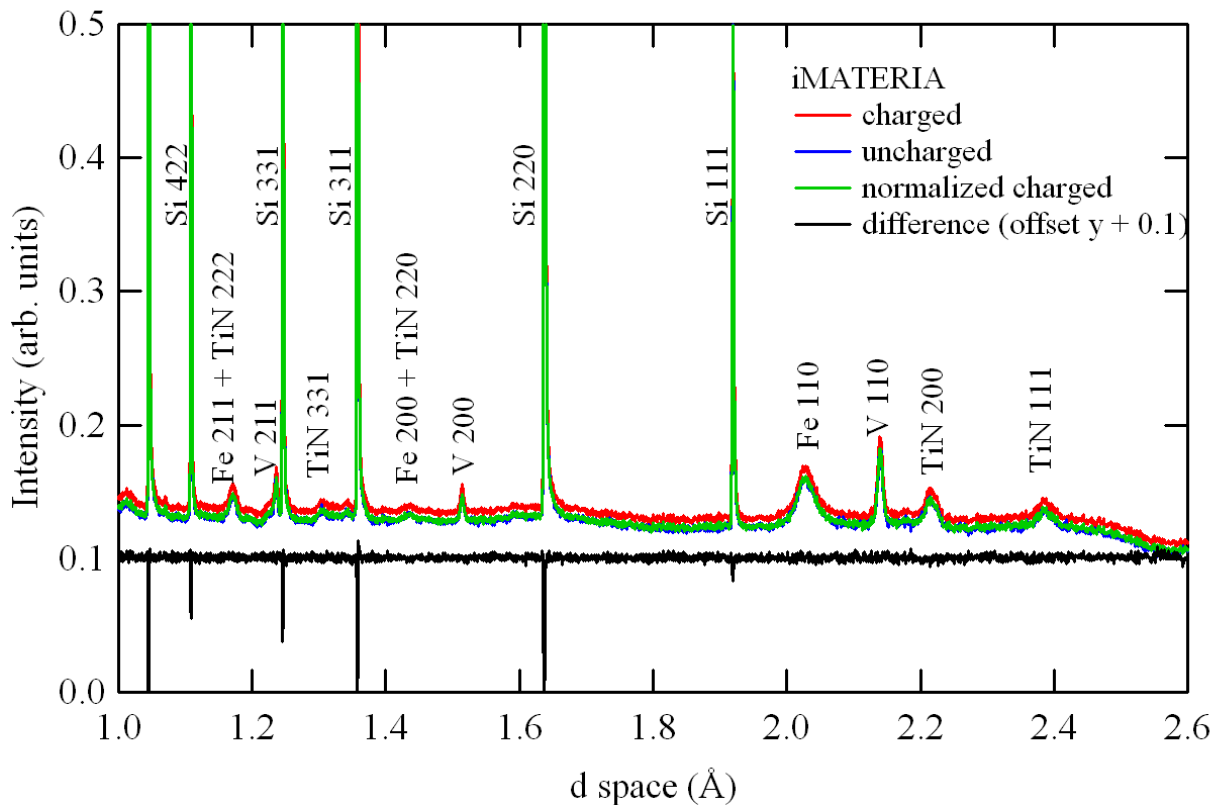


図 5. 測定結果の拡大図。緑実線は Fe(110)からの散乱強度(ピークトップ)が重水素チャージありの強度と重水素チャージ無し合うように正規化したもの。黒実線は重水素チャージありの正規化済み回折強度 (緑) から重水素チャージなし (青) の強度を差し引いたものを示す。

考察と今後の方針

今回の実験結果からは、水素化物に由来する新たなブラッグピークは観測されなかった。また、Fe/TiN の格子面間隔にも大きな違いは見られなかった。これらの原因として、生成される水素化物のサイズが非常に小さいためにブラッグピークとして現れ難い可能性、水素化物が十分に生成されていない可能性、あるいは試料体積のほとんどが Si 基板であったことより水素化物が生成されていたとしてもその絶対量が少なかったことの可能性などが考えられる。

今後は重水素チャージの条件を吟味し、X 線回折により十分な違いが見られる試料を作製し、その試料について中性子回折実験を行いたいと考えている。また、水素化物体積を増大させる工夫も行う。加えて、小角散乱実験等の微小構造を測定できる実験も行っていきたい。