 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011年 6月 30日
課題番号 Project No. 2010BM0013 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 2011年2月9日17時~10日9時

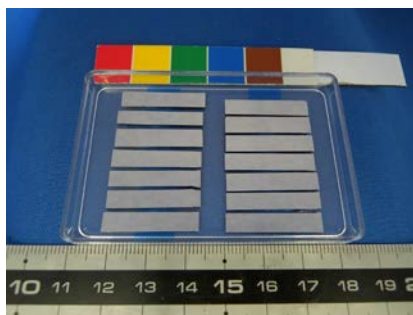
試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

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

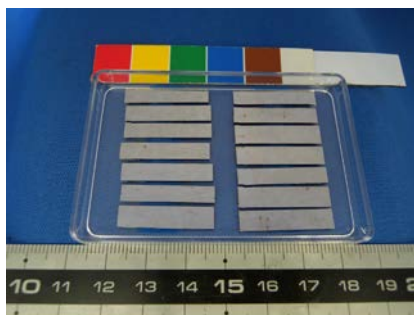
Si 基板上に TiN、Fe をそれぞれ 5 nm ずつ交互に 20 層重ねた多層膜を作製し、重水素(D)を添加したものと未添加のものを試料として用いた。測定は試料を幅 5 mm に短冊状に劈開させたものを用い、それぞれ 16 枚ずつを直径 10 mm のバナジウムセルに詰めたものを用いた。

試料の重量および外観を以下に示す。

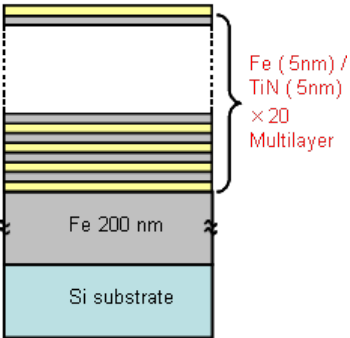
- Fe/TiN (重水素チャージなし) 2.8991 g
- Fe/TiN (重水素チャージあり(チャージ時間 480 分)) 2.9636 g



試料の外観(D チャージなし)



試料の外観(D チャージあり)



多層膜の構造

図 1. 試料の外観、測定セルの外観

今回の測定に際して、2009 年度の測定(2009BM0020)で考えられた、試料の量および添加される水素量が少ないという問題に対する対策を行った。対策は以下の通りである。

1. 多層膜全体の厚みを変えず、Fe と TiN 層の膜厚をそれぞれ 10 nm から 5 nm へ変更することにより、重水素がトラップされる界面の数を倍にし、トラップされる水素量の増加を図る。
2. 事前に重水素のチャージ条件について探索を行い、長時間のチャージを行うことで、トラップされる水素量の改善を図る。

この改善を行った結果、トラップされる界面数を倍にし、多層膜一層当たりの D トラップ量が 2009 年度測定試料に対して約 8 倍になるという改善結果を得た。

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

実験は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茨城県材料構造解析装置 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(BL20)
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)
装置分解能	0.16 % (背面バンク) 0.5 % (90° バンク)
測定 d 範囲	0.181 ~ 5.09 Å (背面バンク) 0.255 ~ 7.2 Å (90° バンク)
散乱角 $2\theta_s$	175° - 150°
中性子波長範囲	0.18 - 10 Å
温度、圧力範囲	常温、常圧

実験スケジュールは以下の通りとした。

2011. 02. 09 16:57 - 2011. 02. 09 22:56 Fe/TiN(Dチャージなし)を測定

2011. 02. 09 22:56 - 2011. 02. 10 4:54 Fe/TiN(Dチャージあり)を測定

2011. 02. 10 4:54 - 2011. 02. 10 6:54 Fe/TiN(Dチャージなし)を測定 (追加データ)

2011. 02. 10 6:54 - 2011. 02. 10 8:54 Fe/TiN(Dチャージあり)を測定 (追加データ)

実験結果

1. 背面バンクでの測定結果

背面バンクでの測定におけるDチャージなしとDチャージありの結果Fe/TiN多層膜試料の中性子粉末回折パターンとTiNおよびFeの粉末中性子回折パターンシミュレーションを図2に示す(d は格子面間隔を表す)。ここではバックグラウンドとVセルからの寄与を差引いている。鋭いピークはシリコン基板(Si)によるものである。ブロードなブラッグピークはFe/TiN膜によるものと考えられる。各ブラッグピークについての指数付けを行うと、Feのブラッグピークが明確に観測されており、これはSi基板の上にFeを200 nm積層させた影響と考えられる。 $d = 1.3$ Åおよび 2.4 Å付近のブラッグピークはFeには存在しないため、これらのピークはTiNに関連するものと考えられる。シミュレーションの結果と比較すると、TiN(111)反射は実験と良く一致するが(311)反射は実験値のほうが大きい。DチャージありからDチャージなしを差し引いた回折強度の残差はブラッグピーク上で有意な差は見られなかったが、全体として正になっている傾向が見られた。

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

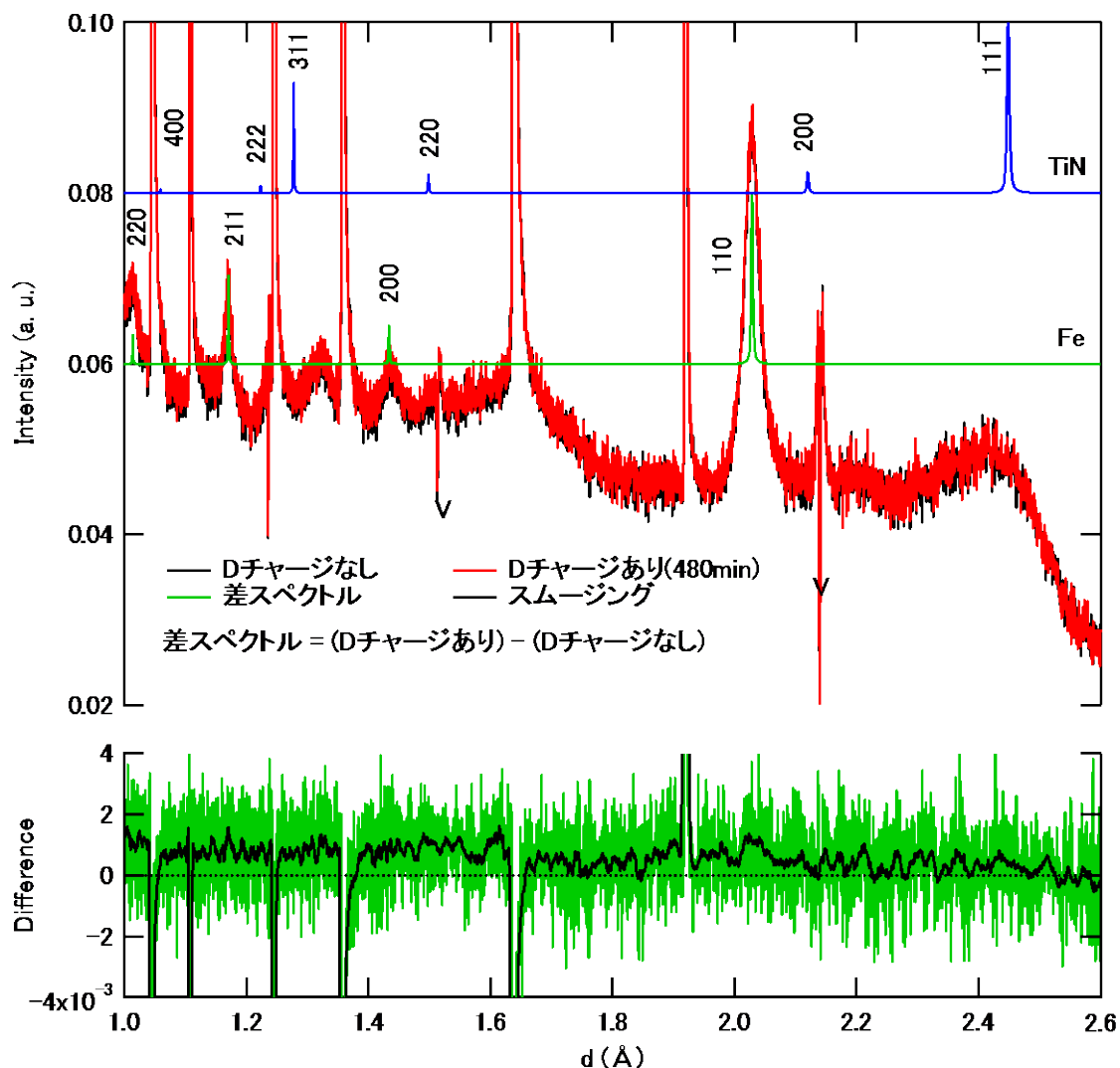


図 2 : 上図は背面バンクでの D チャージなし (黒色) と D チャージあり (赤色) の人工 Fe/TiN 多層膜試料の中性子粉末回折パターンと TiN(青色)および Fe(緑色)のシミュレーションによる回折パターン。V はバナジウムセルからのピーク位置を表す。下図は D チャージありから D チャージなしを差引いた回折強度の残差。黒線は残差に対してスムージングを行ったもの。

2. 90° バンクでの測定結果

背面バンクと同時に測定を行った 90° バンクでの測定における D チャージなしと D チャージありの結果 Fe/TiN 多層膜試料の中性子粉末回折パターンと TiN および Fe 粉末中性子回折パターンシミュレーションを図 3 に示す (d は格子面間隔を表す)。ここではバックグラウンドと V セルからの寄与を差引いている。背面バンクでの結果と同様、鋭いピークはシリコン基板 (Si) によるものであり、ブロードなブラッグピークは Fe/TiN 膜によるものと考えられる。各ブラッグピークの指数付けでは、背面バンクでの結果と同様に Si 基板の上に Fe を 200 nm 積層させた影響と考えられる Fe のブラッグピークが明確に観測されている。 $d = 2.4 \text{ \AA}$ 付近には TiN の (111) 反射から関連すると見られる段差が観測

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

された。また、 $d = 1.2 \text{ \AA}$ 付近に背面バンクでは観測されていなかった TiN の(222)反射に対応するピークが観測された。しかし、背面バンクで観測された $d = 1.3 \text{ \AA}$ のピークは観測されなかった。シミュレーションの結果と比較すると、TiN(111)反射は実験と良く一致するが(222)反射は実験値のほうが小さい。DチャージありからDチャージなしを差し引いた回折強度の残差は背面バンクと同様、ブラッグピーク上で有意な差は見られなかったが、全体として正になっている傾向が見られた。

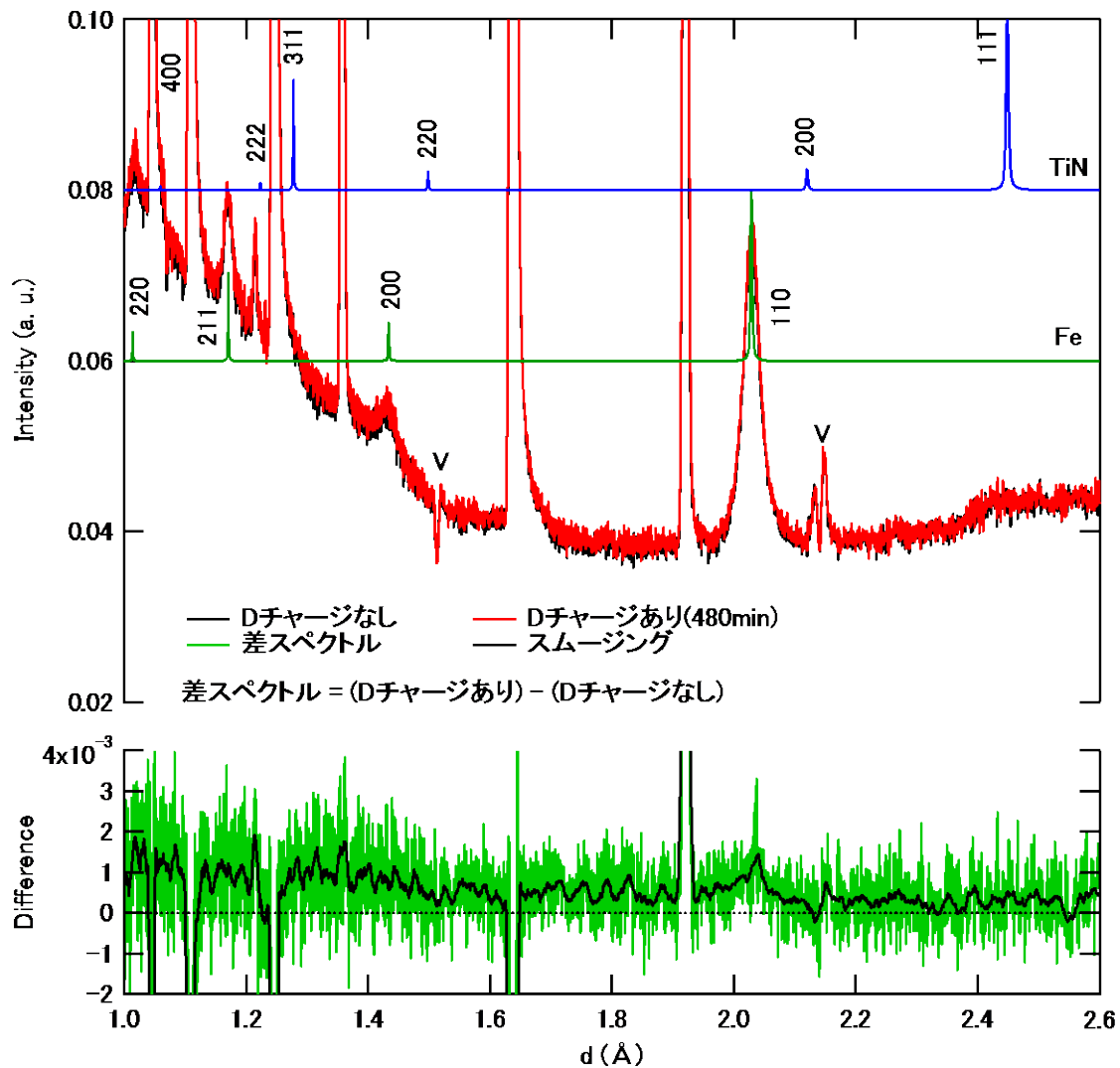


図3：上図は 90° バンクでのDチャージなし(黒色)とDチャージあり(赤色)の人工Fe/TiN多層膜試料の中性子粉末回折パターンとTiN(青色)およびFe(緑色)のシミュレーションによる回折パターン。Vはバナジウムセルからのピーク位置を表す。下図はDチャージありからDチャージなしを差し引いた回折強度の残差。黒線は残差に対してスムージングを行ったもの。

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

考察

背面バンク、90度バンクでの結果から、微弱ではあるが、TiNの(111)ピークが観測された。しかしながら、水素化物に由来する新たなブラッグピークやDチャージによるブラッグピークの変化は観測できていない。これについて、SIMSの結果によれば、DはTiN層内にトラップされているが、十分にDがトラップされている領域は表面側から全体の1/3程度である。そのため、Dのトラップが少ないTiN層が多数存在していることから、Dトラップの影響を受けたTiNからの散乱が正常なTiNからの散乱に埋もれてしまっている可能性が考えられる。しかしながら、回折強度差が全体として正になる傾向は、試料内にトラップされたDによる非干渉性散乱が観測されているものと考えられる。

また、(311)や(222)反射と見られるピークは同時測定結果の背面バンクと90°バンクでの測定結果が矛盾しているためFe/TiN多層膜試料に関連するとは言えないと考えられる。

まとめ

今回の実験では前回(2009BM0020)に用いた試料に比べて、トラップされたDの量を一層あたり約8倍に改善し、トラップ層数を2倍にした試料を用いて測定を行った。実験の結果、背面バンク、90度バンクの両方の測定において、微弱ではあるがTiNの(111)反射からのブラッグピークを観測できた。

一方、背面バンク、90度バンクの両方で、水素化物に由来する新たなブラッグピークや、Dチャージ前後における回折強度差におけるブラッグピークの変化は確認できなかった。

今後の方針

今後は散乱強度の向上を狙い、次の2点を検討する。

①試料の絶対量、照射面積の増加

②試料の多層構造の見直し、正常なTiN層に対するDがトラップされた層の割合の増加

①については、これまで試料に対して高さ2cm、幅1cmの中性子照射面積であったが2cm角以上のサイズの板状試料を重ねて用い、中性子の照射面積および絶対量を増加させる。②については多層膜の繰り返し数を減らすなど試料多層膜の構造を見直し、正常なTiN層に対するDがトラップされたTiNの領域を増加させる。これら①、②の検討から散乱強度の向上を図り、TiNの(111)反射に注目しながら回折強度の変化について詳細に調べる予定である。また、水素トラップサイトがどのような形状で試料内に存在しているかについ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。