

X線マイクロビームを用いた Pd 多層膜表面微量元素分布と 金属組織の相関把握

Study on Correlation between Pd Complex Structure and Trace Elements using X-ray microprobe

岩村康弘^a、伊藤岳彦^a、坂野 充^a、山崎紀子^a、寺田靖子^b、栗林志頭真^a、石川哲也^c

Yasuhiro Iwamura^a, Takehiko Itoh^a, Mitsuru Sakano^a, Noriko Yamazaki^a,

Yasuko Terada^b, Shizuma Kuribayashi^a, Tetsuya Ishikawa^c

^a三菱重工業(株) 先進技術研究センター、^b高輝度光科学研究センター、^c理化学研究所播磨研究所

^aAdvanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., ^bJASRI, ^cRIKEN-Harima

Pd 多層構造膜表面に Cs を添加し、重水素ガス透過させると Cs が減少し、新たに Pr が出現する現象が確認されている¹⁾。本研究は、この元素変換と考えられる現象について、Pd 多層構造膜表面表面の金属組織と変換生成元素との相関関係を観測した。100 μm 角のビームで計測すると、金属表面の場所によって Pr の生成量が大きく異なり、従来観測されていた Pr に加え、いくつかの場所で La のピークが検出された。La は Cs から変換した可能性が高く、領域に依存して反応の進行経路あるいは反応速度が異なっていることを示唆している。

It has been observed that Pr emerged on Pd multilayer complex surface while Cs decreased by making D₂ gas permeation through the Pd multilayer complex on which Cs were given in advance. In this study, correlation between Pd surface structure and transmuted products were investigated. XRF spectra using 100 micro-meter square X-ray beam showed that the amount of Pr changed greatly depending on the locations of the Pd surface. They also gave us La signals in addition to Pr. These experimental results suggests that transmutation pass or speed varies depending on the Pd surface region since La can be supposed to be transmuted from Cs.

背景と研究目的

Pd 多層構造膜表面に Cs 等の特定元素を添加し、重水素ガスを透過させると添加した元素が減少し、新たに Pr 等が出現し、増大してゆく現象が XPS により確認されている¹⁾。これは、常温・常圧での重水素透過というシン

プルな手法による元素変換の存在を示しており、学術的に新しい分野を創出する興味深い現象である。

Pd 多層構造膜は Pd(18nm)と CaO(2nm)を交互積層し、さらに表面に 40nm の Pd をスパッタ法で作成した反応膜で^{1,2)}、深さ方向の反応

領域は右図写真の表面 10nm ナノメーター領域の微細な領域で起きている結果が得られている²⁾。

これまでの研究結果から、Pd 多層構造膜上で元素変換が観測される部位の平面・深さ方向分布が観測されており、Pd 多層膜の構造と何らかの相関が存在する可能性が高い。そこで、本研究では、生成元素分布と反応膜組織との相関関係を探った。

実験

計測は2004B 期一般課題2004B0456-NXb-npの実験後試料（SP8-24）、および三菱重工で実験した試料(2 試料; FG1, FG2)を、高空間分解蛍光 X 線分析装置にて分析し、XRF スペクトルの2次元マッピングデータを取得した。

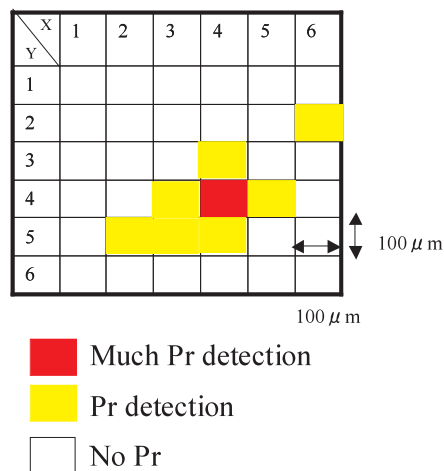
2次元分布については、これまでの実験での計測スポットサイズは最小 1mm×1mm であったが、今回はまず、500 μm のビーム径で生成物の大まかな分布を観測し、その後ビーム径を絞って観測した。数 μm のビーム径まで絞って観測したが、X 線の強度が減少し生成物の Pr を観測するための時間が非常にかかるため、表面の組織との相関の観測が可能でビームタイム時間内にマッピングが取得な 100 μm 角のビームで観測した。各ポイントのスペクトル計測時間は 100sec とした。

実験結果および考察

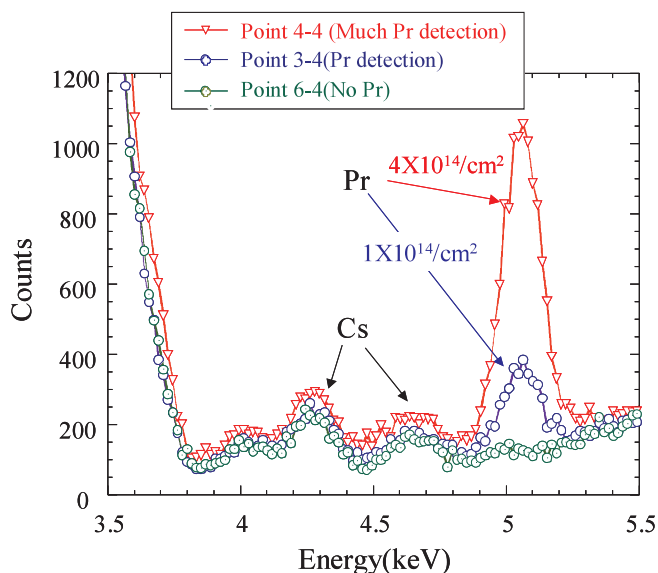
図1に2004B 期一般課2004B0456-NXb-npの実験後試料（SP8-24）の分析結果を示す。図(b)で赤い部分では Pr が多量に存在し、黄色の部分は Pr が存在する位置、白は Pr が存在しない部分である。このように、Pd 表面での位置に依存して Pr の量が変化しているこ



(a) Pd surface structure of SP8-24 sample



(b) Position dependence of Pr



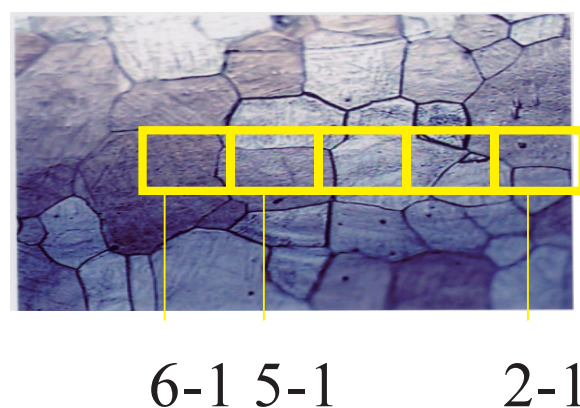
(c) XRF spectra of SP8-24

Fig.1 Surface distribution of Pr on Pd multilayer complex

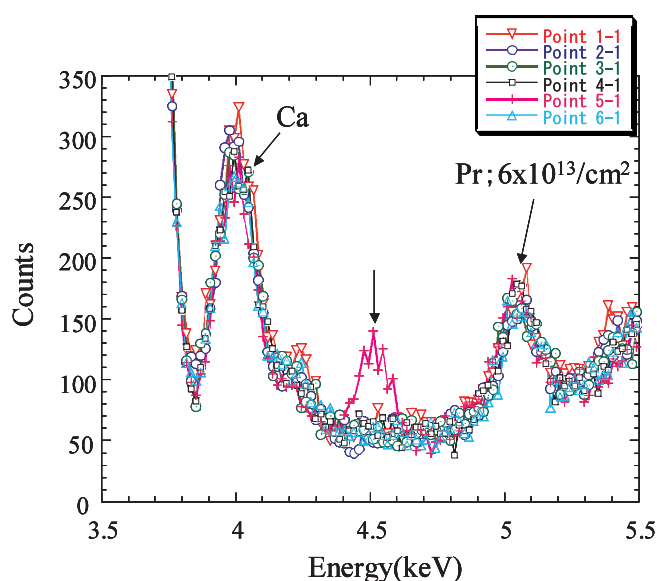
とが分かる。その際の Pd 表面の光学写真が図 1 (a)である。このように Pr の分布と特に特徴的な相関は認められない。ただし、さらに微小領域で Pr の分布が観測可能になった場合、相関関係が観測できる可能性はある。

なお、Pr の数値は、別途実施した Pr の存在量が既知の試料の XRF スペクトルから概算した数値である。前述のように Pr は表面付近(10nm 程度)に存在していると考えられる。

図 2 に三菱重工で既に変換実験を行い、SPring-8 で Pr の存在を確認した試料(FG2)の分布計測結果を示す。このサンプルはほぼ全面的に Pr が観測されており、500 μm 角のビームで計測した際には Pr のみが観測され、La は観測されていなかった。しかし、ビーム径を 100 μm 角に絞ると Pr に加えて、5-1 というポイントから La が観測された可能性が高い。この La と考えられる元素が存在する場所は(a)の顕微鏡写真から見る限り、特徴的な構造は確認できない。このピークは本研究で計測した FG1 (三菱重工で実験した試料)からも、400 点中 27 点程度の頻度で観測された。この La は Cs から Pr への変換の中間体、あるいは Pr と並ぶ Cs の変換先のひとつと想定できる。従って、この実験結果は、Pd 表面の領域に依存して Cs 変換反応の進行経路あるいは反応速度が異なっている可能性を示唆している。今後、この La と思われるピークの同定を進めると共に、さらにビーム径を絞ること等により、この反応と表面の構造との相関をさらに詳細に計測し、反応部位と膜構造との相関を把握していきたい。



(a) Pd surface structure of FG2 sample



(b) XRF spectra of FG2 using 100 micro-meter square beam

Fig.2 XRF spectra for transmuted products and corresponding photo of the Pd surface

参考文献

- 1)“Elemental Analysis of Pd Complexes: Effects of D2 Gas Permeation” Y.Iwamura, M.Sakano and T.Itoh, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.41, pp.4642-4650, 2002.
- 2)“重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換の観測”，岩村康弘，伊藤岳彦，坂野充，栗林志頭真，固体物理 Vol.39, pp.203-210, 2004.

論文発表・特許状況

- [1] Yasuhiro Iwamura, Takehiko Itoh, Mitsuru Sakano, Noriko Yamazakia, Yasuko Terada, Shizuma Kuribayashia, Tetsuya Ishikawa, International Conference on Condensed Matter Nuclear Science, Yokohama, 2005