

立 S22-10

Mg 薄膜と Pd 薄膜または Pd ナノ粒子との界面における化学状態分析

NEXAFS and XPS analyses for the interface between Mg thin layer and Pd thin layer or Pd nanoparticles

小川 智史^a, 村上 峻介^a, 白井 謙^a, 塚田 千恵^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b, 八木 伸也^a
Satoshi Ogawa^a, Shunsuke Murakami^a, Ken Shirai^a, Chie Tsukada^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b,
Shinya Yagi^a

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aSchool of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Pd/Mg から成る薄膜材料の水素貯蔵能力は、Pd-Mg 界面の化学状態に依存している。その Pd-Mg 薄膜界面の化学状態を XPS 法と NEXAFS 法によって調べた。その結果、DC マグネトロンスパッタリング法と真空蒸着法によって作製された Pd-Mg 界面には共に Pd-Mg 合金相が存在しているが、DC マグネトロンスパッタリング法で作製した方が合金相の量が多いことがわかった。

The hydrogen storage ability of the Pd/Mg thin film depends on the state of the interface between Pd and Mg. The chemical state of interface between Pd and Mg layers has been investigated by XPS and NEXAFS methods. There is the Pd-Mg alloy phase between Pd and Mg layers prepared by both DC magnetron sputtering and vacuum evaporation methods. The amount of this alloy phase in the sample prepared by DC magnetron sputtering method is larger than that prepared by vacuum evaporation method.

Keywords: Pd-Mg interface, Pd-Mg alloy, DC magnetron sputtering method, vacuum evaporation method, XPS, Pd L3-edge NEXAFS, Mg K-edge NEXAFS

背景と研究目的: 環境問題の観点から燃料電池に注目が集まっている。その実用化にあたり、燃料電池の燃料となる軽量な水素吸蔵タンクの開発が急務となっている。しかしながら、水素は非常に軽く、かつ無色・無臭で爆発性のある危険なガスのため、その貯蔵には水素総重量と比較してかなりの重量のある容器が利用されているのが現実である。そのため、水素を燃料として利用する場合には、燃料以外で重量の負荷が強られることとなる。そこで我々は、水素を貯蔵する際の容器の概念として、軽量な材料へ水素を吸蔵することや水素を吸蔵する材料の形態について提案をしている[1-2]。

Mg は、水素吸蔵材料として知られており、その Mg に水素解離触媒である Pd をキャップすると室温で水素を吸蔵・放出することが知られている[3]。その水素吸蔵・放出反応の過程では Pd と Mg の界面が重要なことがわかっている。そこで本研究では、Pd と Mg の薄膜の作製方法を変えることで、Pd - Mg 間の単位表面積あたりの接合界面を変化させ、そのときの Pd - Mg 間の化学状態を X 線光電子分光法 (XPS) および吸収端近傍 X 線吸収微細

構造法 (NEXAFS) によって明らかにすることを目的とする。なお本成果報告では、Pd の製膜については真空蒸着法と DC マグネトロンスパッタリング法のみについて得られた結果をまとめている。

実験: 清浄表面を持つナノ粒子は、Heガス (50 Torr) を用いたガス中蒸発法で Mg ナノ粒子を作製した。また Mg 薄膜と Pd 薄膜については、電子衝撃加熱を用いた真空蒸着法と Ar ガスを利用した DC マグネトロンスパッタリング法により作製した。それらナノ粒子や薄膜は、Ar⁺スパッタリングにより清浄表面を出した Ni 基板に固着した。作製した薄膜試料の構成を Table 1 にまとめた。これら複数種類の試料の Pd - Mg 界面の化学状態を XPS および NEXAFS により分析した。XPS は Mg K α 線源と電子分光アナライザ (Phoibos-100-5ch) を用いて測定した。また NEXAFS は、立命館大学 SR センターの BL-10 にて全電子収量法 (TEY) と SDD 検出器を用いた蛍光収量法 (FY) により取得した[4]。いずれも測定は室温で行っているが、XPS、NEXAFS ともに *ex-situ* 条件での測定である。

Table 1. Prepared samples.

• XPS
Pd (evaporated)/ Mg NP/ Pd (evaporated)/ Mg NP/ Ni substrate
• NEXAFS
(1)Pd (sputtered) [4 nm]/ Mg (sputtered)[40 nm]/ Ni substrate
(2)Pd (evaporated)[4 nm]/ Mg (sputtered)[40 nm]/ Ni substrate
(3)Pd (evaporated)[4 nm]/ Mg NP [0.1 nm]/ Mg (sputtered)[40 nm]/ Ni substrate
(4)Pd (evaporated)[4 nm]/ Pd-Mg MIX [50 nm]/ Ni substrate

結果、および、考察： 測定したPd 3d XPS スペクトルをFig. 1 に示す。約 336 eV、約 338 eV付近のピークはそれぞれbulk状態であるPd_{metal}と酸化状態であるPd_{ox}を示している。約 337 eV付近のピークは、Pd - Mg間の化学結合によるものと考えられ、これはPd-Mg界面に存在するPd-Mg合金相が形成されていることを示唆していると考えられる。この結果は、Yoshimuraらの結果からも支持される[3]。ここでは示さないが、作製した試料全てに対して同様のピーク成分が存在していることが明らかとなった。

Fig. 2(a)に各試料に対して測定した Pd L₃-edge NEXAFS スペクトルを示す。同じ図中には、標準試料スペクトルとしてPd bulkとPdOについても載せている。また、全てのNEXAFS スペクトルはedge-jumpで規格化している。測定したエネルギー範囲に対してスペクトルの吸収端から10 eV程度の範囲の微細構造の議論が困難なため、Fig.2(b)はFig. 2(a)の3165-3185 eVのエネルギー領域を拡大した。

Fig. 2(a)において、Sample 1-3については概ねPd bulkのスペクトルと同じ構造をしめしているのに対し、Sample4については他のスペクトルとは全く異なった振る舞いを示していることがわかる。Fig. 2(b)で詳細なピーク位置について議論すると、Sample 1-3のピーク位置とPd bulkの位置は、厳密には異なっていることがわかった。それらのピーク位置は、わずかではあるが高エネルギー側にシフトしている。このこととXPSの結果を相補的に考えるとPd-Mg界面におけるPd-Mg合金相が観察できていることを意味している。また、Sample 4のピークについては、Pd bulk及びPdOのそれとは全く異なっていることから、PdとMgをランダムに混ぜ合わせながら製膜した場合は、Pd-Mg合金相はPd-Mg界面層の状態と比較して大きく異なった化学結合状態となっているように思われるが、現時点では言及できるモデルが提案できていない。今後の試料作製条件を変えて同様の分析を行

った結果と比較することを予定している。

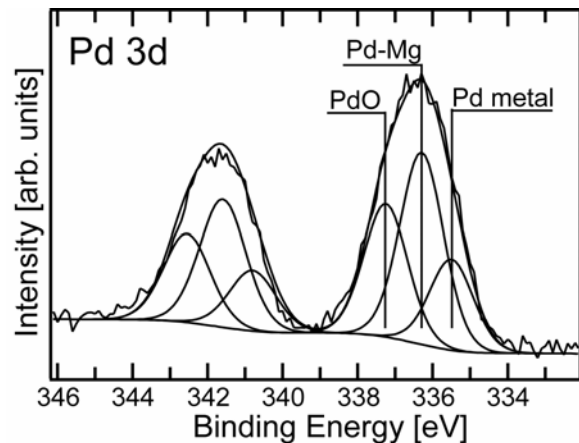


Fig. 1. Pd 3d XPS spectrum.

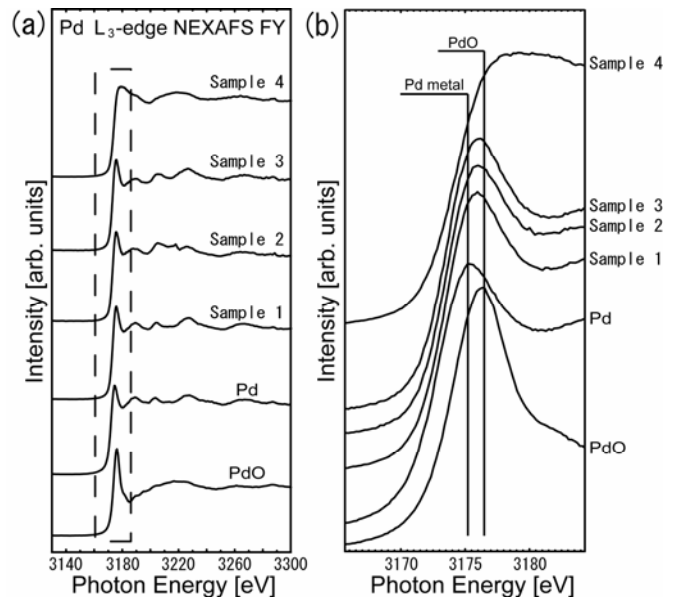


Fig. 2. (a) Pd L₃-edge NEXAFS spectra for samples 1-4, Pd bulk and PdO. (b) magnified figure inside of broken line shown in (a).

一方、Sample 4以外の試料に対して測定した Mg K-edge NEXAFS スペクトルについてFig. 3 に示す。こちらの図中には標準試料としてMg bulkとMgOを載せている。概ねSample 1-3についてはMg bulkの構造と似たスペクトルとなっていることがわかる。これは積層したMgの厚さが非常に大きいことが原因と考えている。しかしながら、Sample 1のスペクトルには1316 eV付近に他の試料には見られないより微細なダブルピーク構造が見られる。この原因はPd-Mg合金相が他の試料と比較してより多く存在していることが関係していると考えでき、Farangisらの結果に

も示されている[5]。この結果から考えられることは、Pd層をMg層上に積む際にSample 1についてはスパッタリング法で、Sample 2と3については真空蒸発法で行っていることがPd-Mg合金相に起因した化学状態情報を引き出すことにつながったということである。しかし、Mg K-edge NEXAFSの結果からは、Pd-Mg界面層におけるMgの総量に対してbulk成分のMgが多量に存在していたため、Pd側からの分析の結果の様に非常に鮮明にPd-Mg合金相の存在を示す結果が得られにくかった。そこで、よりPd-Mg合金相における詳細な化学状態を明らかとするためには、製膜条件を見直す必要があり、今後の課題とする。

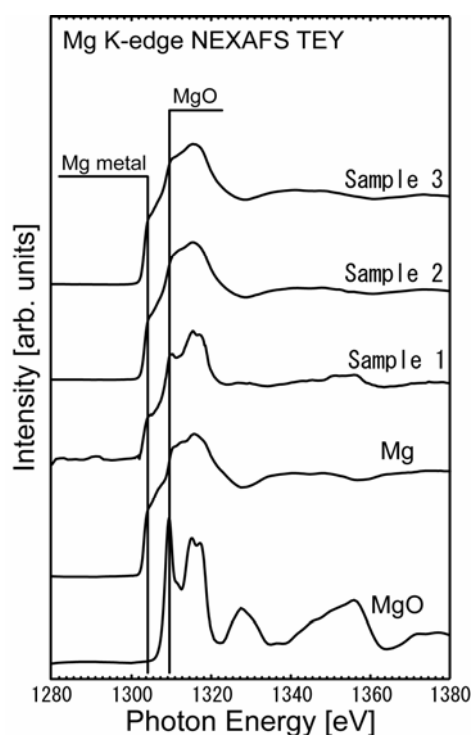


Fig. 3. Mg K-edge NEXAFS spectra for Samples 1-3, Mg bulk and MgO.

参考文献

- [1] S. Ogawa, H. Niwa, T. Nomoto and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, 246 (2010).
- [2] S. Ogawa, H. Niwa, K. Nakanishi, T. Ohta and S. Yagi, *IEEJ Trans. EIS* **130**, 10, 1746 (2010).
- [3] K. Yoshimura, S. Bao, Y. Yamada, M. Okada, *Vacuum* **80**, 684 (2006).
- [4] Koji Nakanishi, Shinya Yagi, Toshiaki Ohta, *AIP Conference Procs.*, **978**, 931 (2010).
- [5] B. Farangis, P. Nachimuthu, T.J. Richardson, J.L. Slack, R.C.C. Perera, E.M. Gullikson, D.W. Lindle, and M. Rubin, *Phys. Rev. B* **67**, 085106 (2003).

論文・学会等発表

- [1] 村上峻介, 小川智史, 八木伸也, 白井謙, 水谷剛士, 中西康次, 太田俊明, 「Pd/Mg-Ni系水素吸蔵材料におけるPd-Mg界面の化学状態研究」、第24回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2011年1月7-10日, つくば市(ポスター発表)。