

## Mg-Ni 合金薄膜の Mg K-edge XAFS 分析

## Mg K-edge XAFS analysis of a Mg-Ni alloy thin film

小川 智史<sup>a</sup>, 原田和美<sup>b</sup>, 金井友美<sup>b</sup>, 藤本大志<sup>a</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>,  
 太田 俊明<sup>c</sup>, 吉田 朋子<sup>a, d</sup>, 内山直樹<sup>b</sup>, 八木 伸也<sup>a, d</sup>  
 Satoshi Ogawa<sup>a</sup>, Kazumi Harada<sup>b</sup>, Tomomi Kanai<sup>b</sup>, Taishi Fujimoto<sup>a</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup>,  
 Toshiaki Ohta<sup>c</sup>, Tomoko Yoshida<sup>a, d</sup>, Naoki Uchiyama<sup>b</sup>, Shinya Yagi<sup>a, d</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>(株)アツミテック 開発本部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター,

<sup>d</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University,

<sup>b</sup>R&D Division of Energy and Environment, ATSUMITEC Co., Ltd.,

<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>EcoTopia Science Institute, Nagoya University

Pd/Mg-Ni 薄膜は水素ガス曝露によって可視光を反射する状態から透過する状態へと可逆的に変化する調光ミラー特性を示す。その特性及び Mg-Ni 薄膜の構造は Mg と Ni の組成比によって決定される。本研究では Mg K-edge XAFS によって組成比による Mg 周りの局所構造の変化を調べた。Mg-Ni 薄膜中では規則合金である Mg<sub>2</sub>Ni と同様の局所構造が存在しており、この局所構造の存在量が Mg 組成の減少によって連続的に増加することが明らかとなった。

Pd/Mg-Ni thin film exhibits a remarkable optical property, so-called the switchable mirror, i.e. the transmittance of the visible light is tunable by the exposure to the hydrogen gas. The composition of Mg and Ni determines the optical property and the structure of the Mg-Ni layer. In this study, we have investigated the composition dependence of the local structure of the Mg-Ni layer by Mg K-edge XAFS analysis. The interaction between Mg and Ni in the Mg-Ni layer corresponds to that of the Mg<sub>2</sub>Ni (ordered alloy). This interaction increases continuously with the reduction of the Mg composition.

**Keywords:** Switchable mirror, Pd/Mg-Ni, Mg K-edge XAFS

**背景と研究目的:** 調光ミラー材料とは可視光の透過率を制御することによって鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えることが可能な薄膜材料である[1]。これを建造物や車輛の窓に利用することで屋内外における熱収支を制御することが可能であり、冷暖房効率の向上が期待できる。国内では産業技術総合研究所の吉村和記博士らによって研究開発が進められ、(株)アツミテックによって水素分布可視化シートとして応用されている[1, 2]。

調光ミラー材料は数十～数百 nm 程度の膜厚の Mg-Ni 合金層を数 nm 程度の Pd 層で被覆した構造 (Pd/Mg-Ni 薄膜) となっている。この材料を水素雰囲気下に曝すことで、水素分子が Pd 表面上で解離することによって水素原子となり、Mg-Ni 合金層へと拡散したのちに合金層が水素化することで可視光を透過する状態になる。水素曝露による可視光透過率の応答速度や水素化時の到達透過率は Mg と Ni の組成比によって大きく異なることが

明らかになっている。しかし、Mg-Ni 合金層における詳細な構造分析は行なわれていない。

透過型電子顕微鏡 (TEM) による Pd/Mg<sub>x</sub>Ni 薄膜材料の観察結果から、x=2 では Mg-Ni 合金層中の構造はほぼ完全な非晶質であり、x=6~10 と Mg 組成比が増えるにしたがって微結晶相が現れることが明らかになっている[3]。しかし、非晶質中の局所構造は回折を利用した分析では困難である。そこで本研究では Mg K 吸収端における X 線吸収微細構造 (Mg K-edge XAFS) 測定から Mg 周りの局所構造分析を行った。

**実験:** Pd/Mg<sub>x</sub>Ni 薄膜試料はマグネトロンスパッタリング法によって作製した。340 nm の Mg<sub>x</sub>Ni 層 (x=2, 6, 10) を Si ウェハ上にて成膜した後に、4 nm の Pd で被覆した。Mg K-edge XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 にて、KTP(011) を分光結晶として用いて行った。試料電流の計測による全電子収量法

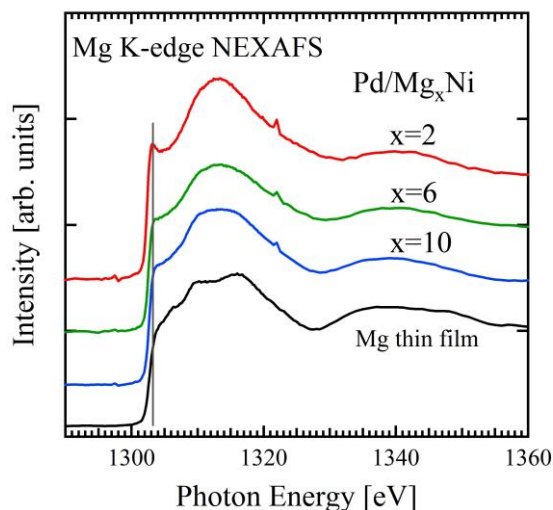


Fig. 1. Mg K-edge NEXAFS spectra of the Pd/Mg<sub>x</sub>Ni/Si (x=2, 6, 10).

(TEY法)とシリコンドリフト検出器(SDD)による部分蛍光X線収量法(PFY法)を同時に用いることでXAFSスペクトルを取得した。

**結果、および、考察：** Fig. 1 に TEY 法で得られた Pd/Mg<sub>x</sub>Ni/Si 試料 (x=2, 6, 10) の Mg K-edge NEXAFS スペクトルを示す。Mg 組成が減少するにしたがって、1303 eV 付近のピークが徐々に顕著になっていることが見て取れる。このピーク構造は Farangis *et al.* が報告している規則合金 Mg<sub>2</sub>Ni (P6<sub>2</sub>22) の NEXAFS スペクトル中に見られるピーク構造とエネルギー位置が一致している[4]。このことから、Ni 組成の増加によって Mg<sub>x</sub>Ni 中では局所的に Mg<sub>2</sub>Ni と同様の局所構造、すなわち Mg 周りに Ni が 4 配位した構造が形成されていることがわかる。

Fig. 2 に PFY 法で得られた Ni/Mg<sub>x</sub>Ni/Kapton 試料 (x=2, 6) の Mg K-edge EXAFS スペクトルを示す。最表面を Pd 層で被覆し

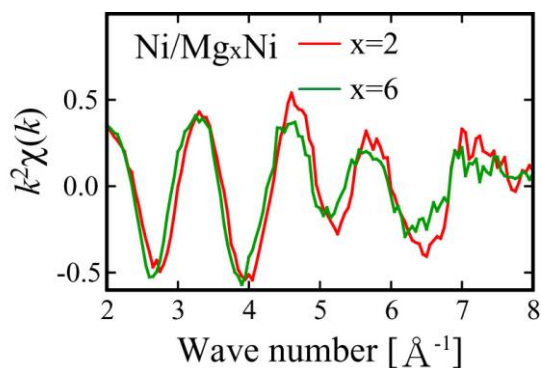


Fig. 2.  $k^2$  weighted Mg K-edge EXAFS spectra of the Ni/Mg<sub>x</sub>Ni/Kapton (x=2, 6).

た場合、分光結晶である KTP(011)からの高次光が Pd に吸収されることでスペクトル中に Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS スペクトルが現れてしまうため、最表層を Ni に変更した。また基板を Si からカプトン膜にすることで SDD に入射する蛍光 X 線量が減少し、結果的に PFY 法で得られるスペクトルの S/N 比が向上した。

Fig. 2 における Mg K-edge EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで得られる動径分布関数を Fig. 3 に示す。2.5 Å 付近のピークは Mg-Ni 及び Mg-Mg 結合に対応しており、Mg 組成の減少によってピーク強度が増加しているのが見て取れる。NEXAFS スペクトルとの対応から、Fig. 3 におけるピーク強度の増加は Mg-Ni 結合が形成されたことによって Mg 周りの配位環境が変化したことによると考えられる。

### 文 献

- [1] 吉村和記, *表面技術* **56**, 882 (2005).
- [2] <http://www.atsumitec.co.jp/products/hydrogen>, 2015 年 3 月 26 日最終閲覧.
- [3] J. Matsuda, N. Uchiyama, T. Kanai, K. Harada and E. Akiba, *J. Alloy. Compd.* **617**, 47 (2014).
- [4] 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] 小川智史, 金井友美, 原田和美, 藤本大志, 塚田千恵, 小川雅裕, 太田俊明, 吉田朋子, 内山直樹, 八木伸也, 第 28 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 立命館大学, 2015 年 1 月 10-12 日(口頭発表).

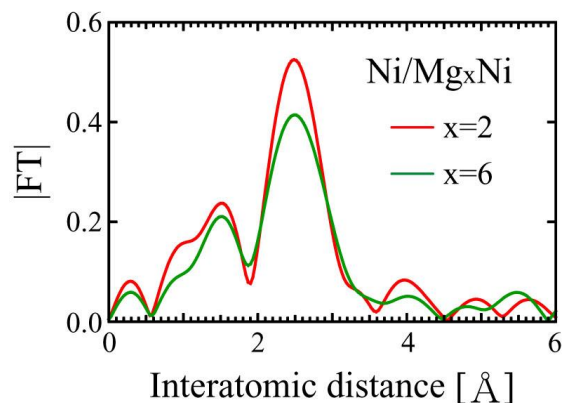


Fig. 3. Radial distribution functions obtained from EXAFS spectra of the Ni/Mg<sub>x</sub>Ni/Kapton thin film (x=2, 6).