

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22604003

研究課題名（和文）中性子-X線コントラスト差を用いた小角散乱法によるナノグラニューラー薄膜の定量解析

研究課題名（英文）Quantitative characterization of Nanogranular film using contrast variation between small-angle X-ray and neutron scattering

研究代表者

大場 洋次郎 (Oba Yojiro)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：60566793

研究成果の概要（和文）：ナノグラニューラー薄膜の微細構造と組成分配は物理特性と密接に関係しているが、従来の測定手法では定量的な評価が困難であった。これを解決するために本研究では、中性子小角散乱法と X 線小角散乱法を併用した解析手法を構築した。その結果、ナノ粒子のサイズ分布や分散状態等を見積もることが出来た。また、ナノ粒子-マトリックス間の組成分配を定量的に評価することが出来た。

研究成果の概要（英文）：Since nanostructure of nanogranular films are closely related with their physical properties, the quantitative characterization of the nanostructure is an important issue. In this study, the analysis method using small-angle neutron and X-ray scattering has been utilized. As a result, the size distribution and the dispersion states of the nanoparticles in the nanogranular films were quantitatively evaluated. In addition, the partitioning state of chemical composition between the nanoparticles and the matrix was quantitatively analyzed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：中性子小角散乱、X線小角散乱、ナノグラニューラー、合金コントラスト変調法

## 1. 研究開始当初の背景

ナノグラニューラー薄膜は、主に機能性を担う金属や半導体等のナノ粒子が、酸化物や窒化物等のマトリックスに埋め込まれた構造を持つ機能性材料である。磁性金属-酸化物膜では数 GHz の高周波領域における良好な軟磁気特性が、半導体-酸化物膜では優れたエレクトロルミネッセンス (EL) 等の特性が報告されており、ナノグラニューラー薄膜は次世

代材料として期待が持たれている。また、マトリックスの機能性にも着目し、ナノ粒子とマトリックスの特性が複合することを狙った新しい材料の研究も進められている。ナノグラニューラー薄膜の特性は、ナノ粒子のサイズや数密度、分散状態、ナノ粒子とマトリックス間の組成分配等に強く依存する。したがって、より高性能な材料を開発するためには、これらのナノ構造を精密に評価し、制御する

ことが求められる。従来、ナノ構造の評価には透過型電子顕微鏡 (TEM) 等の直接観察法が用いられてきたが、これらの手法では観察できる領域が小さいため、定量的な評価が困難であった。一方、中性子 (SANS)・X線小角散乱法 (SAXS) は、約 1 nm から数  $\mu$ m 程度のナノ構造を対象としており、TEM と比較して圧倒的に広い観測領域を持つため、定量的に優れた手法である。これまでも SANS と SAXS を用いたナノグラニューラー薄膜の解析が行われてきたが、近年、SANS の測定領域拡大と SAXS の絶対強度化等の技術革新が進み、SANS と SAXS を併用した新しい解析ができるようになった。これは、SANS と SAXS の強度比を取ることによって、ナノ粒子のサイズや分散状態等の構造の情報と、ナノ粒子とマトリックスの組成の情報を分離して解析することを可能にしており、合金コントラストバリエーション (ACV) 法と呼ばれる。ナノグラニューラー薄膜においては、ナノ粒子の形成を狙って添加された金属等が、マトリックス中にも分散し、物理特性の劣化等を生じる可能性があると考えられていたが、実験的な確認は困難であった。ACV 法をナノグラニューラー薄膜に適用することができれば、この課題を解決し、高性能なナノグラニューラー薄膜を創製するための指針を得ることができるものと期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノグラニューラー薄膜の中性子小角散乱 (SANS) と X 線小角散乱 (SAXS) を行い、ACV 法を用いた解析手法を構築する。これにより、ナノ粒子の形状やサイズ、数密度等の評価に加え、ナノ粒子とマトリックスの組成を定量的に解析する。この結果と磁気・電気・発光等の諸特性を比較検討し、ナノグラニューラー薄膜の作製に関する指針を得ることを目的とする。

最初に、SAXS での評価手法が確立されている Co-酸化膜膜について測定と解析を行う。次に、より応用的な系である太陽電池膜へ研究を進める。

## 3. 研究の方法

(1) 試料作製 : Co-Pd-Si-O 膜と Co-Nb-O 膜は、電磁材料研究所にて RF マグネトロンスパッタ装置を用いて作製された。太陽電池膜はホットウォールデポジション法を用いて作製された。SAXS 測定用試料はガラス基板上に成膜され、SANS 測定用試料は Si 基板上に成膜された。

(2) SAXS 測定 : SAXS 測定には物質・材料研究機構の Mo-SAXS 装置を用いた。X 線の波長は 0.07 nm であり、比較的高エネルギーのため、厚さ 0.5 mm 程度のガラス基板ごと透

過配置での測定が可能である。

(3) SANS 測定 : ナノグラニューラー薄膜中のナノ粒子は 2, 3 nm 程度であり、ナノ粒子の散乱を詳細に解析するためには、 $1 \text{ nm}^{-1}$  以上の高  $q$  領域の測定が必要となる。ここで、 $q$  は散乱ベクトルの絶対値であり、 $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$  である。 $\lambda$  はビームの波長であり、 $\theta$  は散乱角の 1/2 である。国内で磁性材料や金属材料の SANS 測定が可能な装置は、研究炉 JRR-3 に設置された SANS 装置 SANS-J-II のみであったが、SANS-J-II の標準的な測定可能範囲は  $q = 0.005 - 1 \text{ nm}^{-1}$  程度であり、高  $q$  領域の測定は困難であった。そこで SANS 測定は、まず研究炉 JRR-3 に新規に設置された小型集束型 SANS 装置 mf-SANS を用いて行った。その後、2011 年度末から大強度陽子加速器 J-PARC に設置された大強度中性子小中角散乱装置 TAIKAN が稼働したため、これを利用して SANS 測定を行った。

## 4. 研究成果

(1) Co-Pd-Si-O 膜に対する ACV 法の適用 : 軟磁性体である Co-Pd-Si-O 膜の SAXS 測定および SANS 測定を行った (図 1)。得られた SAXS プロファイルから、膜中にナノ粒子が生成されており、等方的に分布していることを確認できた。また、ナノ粒子は、サイズ分布の狭い成分と広い成分から成ることが分かった。対数正規分布を仮定したカーブフィッティングにより、サイズ分布の狭い成分は平均 3.7 nm で 0.6 nm の標準偏差を持ち、サイズ分布の広い成分は平均 2.6 nm、標準偏差 1.1 nm であることが分かった。過去のナノグラニューラー薄膜の研究に基づくと、サイズ分布の広い成分は膜の表面もしくは基板との界面付近に存在するナノ粒子だと考えられる。

SAXS 測定によれば、個々のナノ粒子の解析を行うためには  $1 - 3 \text{ nm}^{-1}$  付近の散乱プロファイルが必要であることがわかった。そこで、mf-SANS を用いて測定を行い、 $0.4 - 5 \text{ nm}^{-1}$  の SANS プロファイルを得ることができた。SANS プロファイルを見ると、核散乱成分は散乱強度が弱く不明瞭であるが、磁気散乱成分は明瞭であった。磁気散乱プロファイルと SAXS プロファイルを比べると、両者の  $q$  依存性は  $0.13 \text{ nm}^{-1}$  よりも高  $q$  側で一致した。このため、ナノ粒子の形状・サイズと磁気構造の形状・サイズが一致していると考えられる。従来の報告と合わせると、ナノ粒子が強磁性であり、マトリックスは非磁性領域に相当する磁気構造であると考えられる。一方、 $0.13 \text{ nm}^{-1}$  よりも低  $q$  側では SAXS プロファイルと磁気散乱プロファイルの不一致が見られた。この領域は、ナノ粒子のサイズよりも大きな構造による散乱に相当するため、複数のナノ粒子にわたる磁区的な構造や、マトリックス内の

不均質構造に由来するものと考えられる。

次に、これらの結果を合わせて ACV 法による解析を試みた。鉄鋼材料に適用されてきた従来の ACV 法は、SAXS プロファイルと、SANS の核散乱成分の比を解析する手法である。しかし、Co-Pd-Si-O 膜の核散乱プロファイルは強度が弱く解析が困難であったため、磁気散乱プロファイルも用いて従来の ACV 法と同様の解析を行った。この場合、磁気的な構造の形状・サイズが、ナノ粒子の形状・サイズと一致している必要がある。Co-Pd-Si-O 膜では、磁気散乱プロファイルと SAXS プロファイルが高  $q$  領域で一致していることから、この点は確認できた。以上を踏まえて ACV 法を用いて解析した結果、Co-Pd-Si-O 膜の組成は、理想的な状態である Co-Pd ナノ粒子/Si-O マトリックスとは異なることが明らかとなった。ACV 法の結果を説明するためには、Co がマトリックスにも分散していると考え必要がある。マトリックスが  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CoO}$  の混合物であると仮定すると、マトリックスに含まれる Co の量は、全 Co 量の 5 at.% 程度であると見積もられる。以上のことから本研究により、Co-Pd-Si-O 膜において、大部分の Co は Co-Pd ナノ粒子を形成しており、少量の Co がマトリックスに分散していることが初めて定量的に明らかとなった。

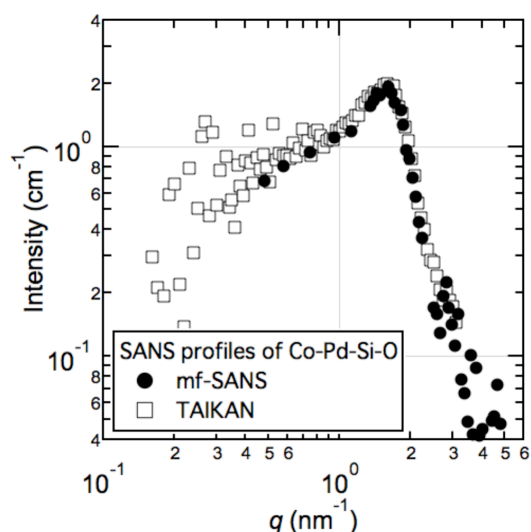


図 1 Co-Pd-Si-O 膜の SANS プロファイル。

(2) Co-Nb-O 膜に対する ACV 法の適用：次に、複合機能性材料である Co-Nb-O 膜においても同様の測定と解析を行った。SANS 測定は TAIKAN を利用して行った。Co-Nb-O 膜の SAXS プロファイルには、Co-Pd-Si-O 膜と同様の鋭いピークが観測されたことから、ナノ粒子が形成されていることが分かった。一方、磁気散乱プロファイルはブロードなピークを示した。これは、磁気構造の形状・サイズが、ナノ粒子の形状・磁気構造とは異なるか、ナ

ノ粒子の組成が一様ではないことを示唆する結果である。Co-Nb-O 膜では、Co-O と Nb-O の生成熱の差が、従来の Co-酸化物膜と比較して小さいことから、ナノ粒子とマトリックスが分離しにくい傾向にあると考えられる。したがって、本研究で観測された磁気構造とナノ粒子の形状・サイズの違いは、ナノ粒子とマトリックスの界面に、Co-O 等による非磁性層が形成されたためだと考えることができる。

SAXS から得られた粒子の体積率は、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS) による組成分析値から Co ナノ粒子と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  マトリックスを仮定して算出した体積率と異なる値となった。これは、Co-Nb-O 膜が理想的な状態である Co ナノ粒子/Nb-O マトリックスとは異なる組成分配を持つことを示唆する結果である。

Co の状態を調べるために X 線微細構造吸収分光 (XAFS) 測定を行った。この結果、金属的な Co だけでなく、Co-O が存在することが分かった。

(3) 太陽電池膜の評価：次世代太陽電池として期待される半導体ナノグラニューラ薄膜の SAXS 測定を行い、基板温度の変更によってナノ粒子が数 10 nm から数 nm へと小さくなることを観測した。また、良好な特性を持つ試料ではナノ粒子の数密度が増大していることを示唆する結果を得た。

(4) mf-SANS の実証：本研究の付加的な成果として、mf-SANS の有用性を実証したことが挙げられる。従来の SANS 装置は、ビーム強度の上昇と小角分解能 (測定可能な最低  $q$  値) の向上、広い測定  $q$  領域等を同時に達成するため、全長 20 m 以上の長さわたって直径 1 m 以上もの真空チャンバーを設置する大型の装置がほとんどであった。しかしながら、中性子集光技術を用い、測定  $q$  領域を試料に合わせて限定することにより、装置のサイズを飛躍的に小さくすることができる。特に数 nm 程度の構造を調べるためには、通常の SANS 装置と比較してビーム発散度や  $q$  分解能を下げ、強度を増大させられる。この発想に基づき、北海道大学の古坂道弘教授によって開発された初めての SANS 装置が mf-SANS である。mf-SANS の全長は数 m 程度と小型であり、従来型 SANS 装置 SANS-U の上に設置することが可能となった (図 2)。mf-SANS の稼働により、本研究に不可欠でありこれまで国内の SANS 装置では測定困難であった  $q > 1 \text{ nm}^{-1}$  の領域を測定することができた。この結果は、mf-SANS を利用して測定と解析を行った初めての例であり、小型 SANS 装置の技術的実証例となった。これにより、小型中性子源やビーム分岐技術等を用いて多数の SANS 装置を

建設し、多様な材料研究へ SANS の利用を拡大できるとの見通しが立った。

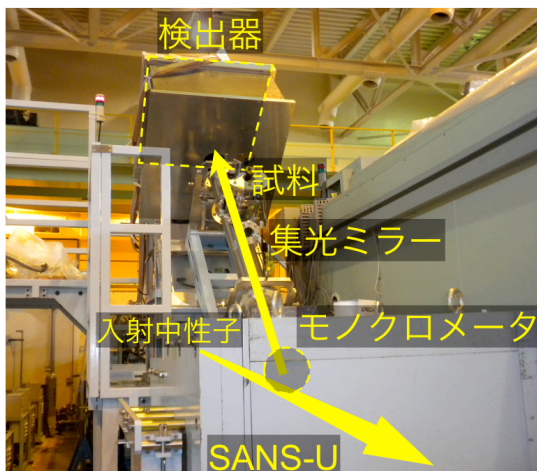


図 2 小型集束型 SANS 装置 mf-SANS。上部の斜めに設置された装置が mf-SANS。下部の箱形の遮蔽体内部に従来型 SANS 装置 SANS-U の光学系が収納されている。mf-SANS は、モノクロメータで斜めに跳ね上げて中性子ビームを取り出し、SANS-U の上に設置された。

#### (5) まとめと今後の展望：

以上のことから、本研究ではナノグラニューラ薄膜に対して SAXS および SANS 測定を行い、磁気散乱成分も含めた ACV 法の適用方法を確立することができた。また、mf-SANS においてナノグラニューラ薄膜の測定・解析環境を構築し、mf-SANS の実用性を示すことができた。

今後は、さらに応用的なナノグラニューラ薄膜へ ACV 法を適用することで、高性能な機能性材料の開発に貢献できるものと期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Y. Oba, M. Ohnuma, S. Ohnuma, M. Furusaka, K. Suresh, and S. Takeda, Nanostructure Characterization of Co-Pd-Si-O Soft Magnetic Nanogranular Film using Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 査読有, Vol. 334, 2013, 45-51.  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.024

[学会発表] (計 10 件)

- ① 大場 洋次郎、中性子・X 線小角散乱法に

よるナノグラニューラ軟磁性体の解析、中性子産業利用推進協議会、2013 年 3 月 1 日、連合会館、東京。

- ② Y. Oba, M. Ohnuma, S. Ohnuma, K. Ohishi, K Takata, J. Suzuki, and M. Sugiyama, 15th International Small-Angle Scattering Conference, 2012 年 11 月 18 日～23 日、Sydney, Australia.

[その他]

ホームページ等

<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PSlab/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大場 洋次郎 (Oba Yojiro)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：60566793

##### (2) 研究分担者

阿部 世嗣 (Abe Seishi)  
電磁材料研究所・光材料グループ・主席研究員  
研究者番号：20202666  
大沼 繁弘 (Ohnuma Shigehiro)  
電磁材料研究所・素形材開発材料グループ・主席研究員  
研究者番号：50142633  
大沼 正人 (Ohnuma Masato)  
物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員  
研究者番号：90354208  
鈴木 淳市 (Suzuki Jun-ichi)  
総合科学研究機構・東海事業センター・主任研究員  
研究者番号：40354899

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：