

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 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360018

研究課題名（和文）：X線CTR散乱ホログラフィによる原子分解界面構造解析法の開発とその応用

研究課題名（英文）：Development and application of a holographic method for the analysis of interfaces with atomic resolution using X-ray CTR scattering

研究代表者

高橋 敏男（TAKAHASHI TOSHIO）

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：20107395

研究成果の概要（和文）：CTR散乱法で観測したX線散乱強度データを光学におけるホログラフィと類似の方法、および繰り返し位相回復法を併用して界面構造を解析する新しい方法を開発した。この方法では、基板結晶上の超薄膜を界面も含めて超薄膜の各原子層を電子密度分布として解析できるので、原子層間の距離、各原子層の電子密度や広がりを求められることが示された。その結果、電子物性や結晶成長機構に関する重要な知見が得られることも分かった。

研究成果の概要（英文）：A new method for obtaining the interface structure of ultra-thin films on substrates from the analysis of X-Ray CTR scattering has been developed with a holographic method and iterative phase retrieval methods. In the method, inter-atomic layer distances, electron density and its distribution in each atomic layer are obtained for ultra-thin films on substrate. The results give valuable information on electronic states and crystal growth mechanisms.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 10,200,000 | 3,060,000 | 13,260,000 |
| 2011年度 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |
| 2012年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,900,000 | 4,470,000 | 19,370,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

薄膜・表面界面物性

キーワード：X線回折，表面・界面，位相問題，カル絶縁体，結晶成長

ホログラフィ，放射光，超薄膜，トポロジカル

1. 研究開始当初の背景

X線回折では、一般に、1回散乱過程が成り立つ。このため、物質によるX線回折波の振幅と位相を測定することができれば、実験データをフーリエ変換することにより、モデルを立てることなく直接的に物質の電子密度分布、すなわち、原子配列を決定できる。ところが、観測できるのは、X線強度であり、X線波の位相情報が喪失してしまう、これが

いわゆるX線回折散乱における「位相問題」である。

物質が3次元周期性のある結晶の場合には、位相問題はほぼ解決しており、直接法などにより、結晶の原子配列を決定することはルーチン化している。ところが、2次元周期性しかない表面界面の原子配列を決定する場合には、2次元単位格子の「面積」は容易に決定できるが、表面に垂直方向には周期性が

無いために、単位格子の「体積」をあらかじめ決定することができない。したがって、単位格子内に含まれる「原子の総数」は未知である。このため、「位相問題」を解決することが極めて困難になっている。

このような背景のもと、我々は世界に先駆けて、光学におけるホログラフィの原理をとり入れることにより、2次元周期構造から得られる表面X線回折データから、表面の1原子層の原子を分解し、その原子像をモデルフリーに実験データから直接再構成できることを理論的に示し、次いで、Si(001)表面上のGe単原子層のGeの原子像を再構成できることを実証してきた。

2. 研究の目的

半導体エレクトロニクスデバイスの高機能化、微細化に伴い、接合面の界面の構造を理解することの重要性が増大しているが、これまで、界面の1原子層を評価する方法がほとんどなく研究が進展していない。我々は、これまでにSi(111)基板結晶にエピタキシャル成長した厚さ数原子層程度の超薄膜FeSiについて、超薄膜と基板との界面の1原子層の構造をX線回折(CTR散乱)データを独自の方法でフーリエ変換することにより、界面単原子層の原子を3次元的に再構成することに成功した。現状では、原子の有無を判別できるとどまっているが、本研究の第1の目的は、この手法をさらに発展させて定量的に電子密度分布として界面の原子像を解析できるように方法論を確立することである。次に、測定の対象を数原子層程度の超薄膜にとどまらず10原子層以上の厚い薄膜などの興味ある系についても界面原子層の原子像を再構成できることを実証し応用していくことを第2の目的としている。

3. 研究の方法

基板結晶上に超薄膜をエピタキシャル成長させ、X線回折実験を行う。X線回折法としては、界面や薄膜の解析に適したX線CTR散乱法を用いる。試料作製の最適条件の探査は、研究室の超高真空試料作製装置で行う。X線回折実験は放射光施設(KEK-PF、あるいはSPring-8)を利用してその場観察で行う。

得られたデータの解析には、ホログラフィの原理を用いた方法で界面構造を明らかにし、その後、必要に応じて超薄膜の構造を原子レベルで解析する。超薄膜が厚い場合には、反復位相回復法を利用して原子層を電子密度分布として解析する。

4. 研究成果

(1) Si(111)基板上のBi超薄膜の薄膜および界面構造

Si(111)-7x7 清浄表面上に室温でビスマスを蒸着すると、膜厚 $\sim 25 \text{ \AA}$ 以上で膜全体がA7型の構造で(001)配向することが知られている。このBi(001)エピタキシャル超薄膜はbilayer(BL)構造をとり、非常に結晶性良く成長し、ラッシュバ効果、量子サイズ効果、トポロジカル絶縁体の母物質や結晶性ペンタセン有機薄膜のテンプレートなど、興味深い研究の場を提供している。

本研究ではBi(001)超薄膜の界面及び膜中の構造をX線CTR散乱法を用いて調べた。試料はKEK-PFのBL15B2において超高真空中で作製し、00rod(鏡面反射)についてその場でX線回折の測定を行った。測定したデータの解析には、我々が開発したホログラフィの手法と反復位相回復法を併用し、以下の手順で行った。

まず、これまでの研究や試料作製条件からBi超薄膜の構造および膜厚のおよそのところは知ることができるので、CTR散乱データより、Biの平均的な格子定数(c軸の長さ)をおよびBLの総数を評価した。次に、ホログラフィの手法により、界面に特異な構造が存在しないかを検討した。その結果、界面層の存在が明らかになった。

以上の結果をもとに、近年、X線散乱の分野で発達した反復位相回復法を用いて超薄膜構造を電子密度分布として最適化した。

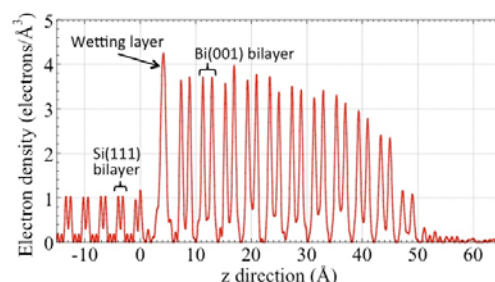


図1: Si(111)上のBi超薄膜の電子密度分布

以上のようにして得られた結果を図1に示す。表面垂直方向の高さ(z)に対して電子密度の値をプロットしてある。左がSi基板である。この結果は、Si基板とBiの間にWetting layer(濡れ層)というものの存在を明確に示している。このため、Bi超薄膜は基板との相互作用は弱く、Bi超薄膜は厚さ方向に対して対称でありfree-standingに近い状態にあることを示している。この結果は、角度分解光電子分光(ARPES)および第一原理計算により得られているスピン縮退がとけておらず深さ方向に対して反転対称性が保たれているという結果を説明できるものである。濡れ層の存在が良質なBi超薄膜結晶成長をもたらしていることを示唆しており、結晶成長の観点からも興味深い結果が得られた。

(2) Bi/Bi₂Te₃/Si (111)の薄膜および界面構造

Bi₂Te₃は典型的なトポロジカル絶縁体として知られている。Si (111) 基板上では、Bi2層とTe3層の5層(QL: Quintuple Layer)を単位としてc軸方向に成長することが知られている。Biの面内格子定数(a=b)はBi₂Te₃に対して約4%大きいので、Bi₂Te₃上のBi超薄膜は、格子歪み誘起によるトポロジカル転移をすることがARPESの測定などから予測されている。本研究では、Si (111) 基板にBi₂Te₃を7QL成長させ、さらにその上にBiを約7BLだけ成長させた。その成長過程はRHEEDによりモニターした。この試料で00ロッドに沿ったX線CTR散乱を測定し、(1)と同様な手順で解析した。

Bi₂Te₃やBi超薄膜のおよその厚さは、成長中のRHEED振動から分かるので、その結果に基づいて、ホログラフィの手法により、予期しない界面構造の有無を確認した。この場合にも、電子密度分布の解析から、Si基板とBi₂Te₃超薄膜界面に界面層の存在することが明確に示された。続いて、反復位相回復法を用いて電子密度分布を最適化した。得られた結果を図2に示す。

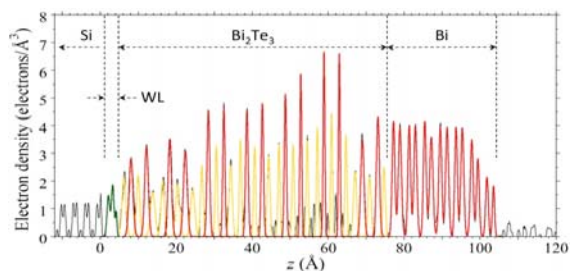


図2: Bi (7BL)/Bi₂Te₃ (7QL)/Si (111) 構造。Si基板を基準に高さ(z) に対して解析された。左からSi基盤、Bi₂Te₃薄膜、Bi薄膜の各原子層の電子密度。赤はBi原子層、黄はTe原子層。緑は界面層。

これらの結果から、Biは表面垂直(c軸) 方向に平均6%縮んでいることが分かる。他方、鏡面反射以外の反射ビームの測定からは面内の格子定数は4%伸長していることが容易に分かる。このことは、Biが歪み誘起でトポロジカル転移することを支持している。

図3は、図2の電子密度分布から原子面間の距離、原子面の幅、原子面内の電子数(積分値)を求めたものである。この結果からさらに詳細な情報が得られる。ホログラフィにより明らかにされた界面の濡れ層(WL) については、比較的厚いことから、結晶成長過程においてバッファ層としての役割を果たしていることが示唆される。また、Bi₂Te₃の最初の2QLは半値幅が広いことから結晶性が悪く、さらに成長とともに半値幅が狭くなり結

晶性がよくなることも分かる。しかし、Bi層との界面の1QLでは再び半値幅が広がることが分かる。

さらに、Bi超薄膜層の最上層では(1)の場合と同様に電子密度が低くなっていることも分かる。

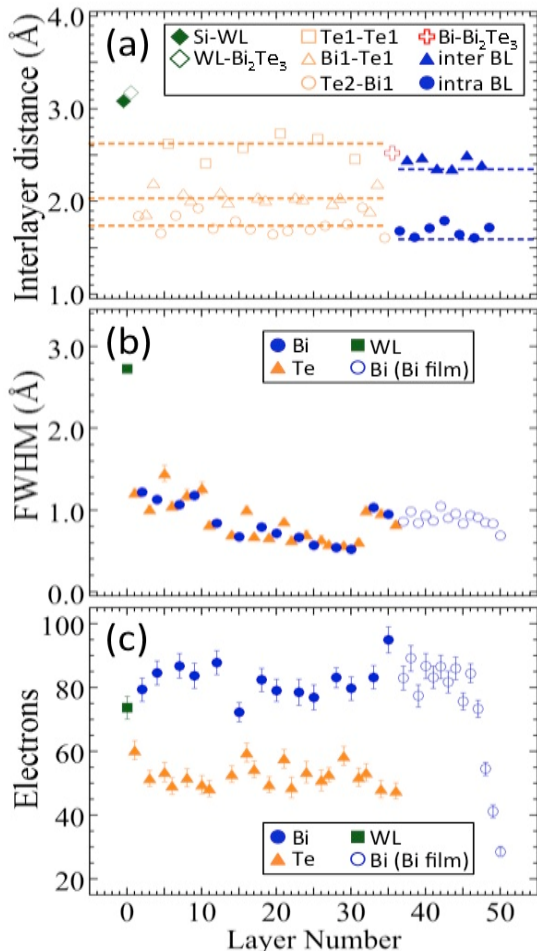


図3: 図2の電子密度分布から求められた原子面間距離(a)、原子層の半値幅(b)、原子層の電子数(c)。

これまでの2つの研究を通して、解析法が確立したので、ペンタセン有機超薄膜構造に応用した。ペンタセンは有機ELデバイスなどへの応用で注目されている物質である。同様な測定および解析から、ペンタセン3分子層の超薄膜を電子密度分布として解析できることがわかった。

本研究で行ったホログラフィで基本構造を確定し、反復位相回復法で構造最適化を行う方法は独創的な方法であり、適用できる試料も広いので、今後多くの超薄膜物質への応用が期待される。

X線CTR散乱データは、ロッドに沿った強度分布を測定するが、通常は、試料や検出器の角度を変えながら1点ずつ測定するので測定時間を要する。このため、X線CTR散乱

データを迅速測定するための測定法を他機関・大学との共同で開発を進めてきた。この測定法を採用することにより、今後は 00 ロッド以外のロッドの測定も迅速に行えるようになり、それに伴い電子密度分布も 3 次元的に最適化されることが期待される。

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 6 件)

- ① Structure of a Bi/Bi₂Te₃ heteroepitaxial film studied by x-ray crystal truncation rod scattering, T. Shirasawa, J. Tsunoda, T. Hirahara and T. Takahashi, Phys. Rev. B **87** (2013) 075449(1-5), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.87.075449
- ② A method for measuring the specular X-ray reflectivity with millisecond time resolution, W. Voegeli, T. Matsushita, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi and Y. F. Yano, Journal of Physics: Conference Series **425** (2013) 092003(1-4), 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/425/9/092003
- ③ X線 C T R 散乱ホログラフィによる表面・界面原子イメージング, 白澤徹郎、高橋敏男, X線結像光学ニューズレター **36**(2012)5-7, 査読有
- ④ 多波長同時分散型光学系を用いた結晶トランケーションロッド散乱プロファイルの迅速測定法の開発, 白澤徹郎、荒川悦雄、Wolfgang Voegeli, 高橋敏男、松下正, 放射光 **25 No. 4**(2012)229-237, 査読有
- ⑤ Interface of a Bi(001) film on Si(111)-7 × 7 imaged by surface x-ray diffraction, T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli, and T. Takahashi, Phys. Rev. B **84** (2011) 075411(1-8), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075411
- ⑥ Quick Measurement of Crystal Truncation Rod Profiles in Simultaneous Multi-Wavelength Dispersive Mode, T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa and H. Tajiri, J. Appl. Phys. **110** (2011) 102209(1-8), 査読有, DOI: 10.1063/1.3661656

[学会発表] (計 27 件)

- ① Voegeli Wolfgang, 実験室特性 X 線源を用いた高速逆格子空間マッピング法の開発, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 28 日, 神奈川工科大学

- ② 白澤徹郎, Cu ドープ Bi₂Se₃ 薄膜の X 線 C T R 散乱法による構造解析, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学
- ③ 杉木祐人, X 線 C T R 散乱法によるトポロジカル絶縁体 Bi₂Se₃ 超薄膜の構造解析, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学
- ④ 白澤徹郎, X 線 C T R 散乱法による Bi/Bi₂Te₃ トポロジカル絶縁体薄膜の界面構造解析, 第 30 回 P F シンポジウム, 2013 年 3 月 14 日, つくば国際会議場
- ⑤ 白澤徹郎, 結晶性ペンタセン絶縁体の表面 X 線回折法による構造解析, 第 26 回日本放射光学会年会, 2013 年 1 月 12 日, 名古屋大学
- ⑥ 高橋敏男, Atomic-layer-resolved imaging of epitaxially grown ultra thin films with X-ray CTR scattering, 第 8 回放射光表面科学研究部会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 2012 年 11 月 17 日, 慶応義塾大学
- ⑦ 高橋敏男, 陽電子回折への招待, P F 研究会「K E K 低速陽電子回折研究および Ps ビーム研究の新展開, 2012 年 10 月 4 日, 高エネルギー加速器研究機構
- ⑧ 白澤徹郎, A Molecular Arrangement of Pentacene in Ultra Thin Film Revealed by Surface, 第 10 回半導体表面に関する日露セミナー (JRSSS10), 2012 年 9 月 26 日, 東京大学
- ⑨ Voegeli Wolfgang, Quick time-resolved X-ray reflectivity using an undulator source, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学
- ⑩ 白澤徹郎, 波長分散型 X 線 C T R 散乱法を用いたルチル TiO₂(110) 表面超親水化反応の時分割測定, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学
- ⑪ 高橋敏男, Reconstruction of Atoms at Surface/interface by Using X-ray Crystal Truncation Rod Scattering, ISSP International Workshop on 3D Atomic Imaging at Nano-scale active sites in materials, 2012 年 8 月 7 日, 東京大学物性研究所
- ⑫ 白澤徹郎, Molecular Arrangement of Pentacene Ultrathin Film Studied with Surface X-ray Scattering, ISSP International Workshop on 3D Atomic Imaging at Nano-scale active sites in materials, 2012 年 8 月 7 日, 東京大学物性研究所
- ⑬ Voegeli Wolfgang, Structure of gold atomic chains on the Si(553) surface and their low-temperature structural changes, ISSP International Workshop on 3D Atomic Imaging at Nano-scale active

- sites in materials, 2012年8月7日, 東京大学物性研究所
- ⑭ 白澤 徹郎, Time-resolved X-ray CTR scattering measurement on the photo-induced hydrophilic transition of the $\text{TiO}_2(110)$ surface, 12th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering (SXNS12), 2012年7月26日, コルカタ (インド)
 - ⑮ Voegeli Wolfgang, Structure of gold atomic chains on the Si(553) surface and their Low-temperature structural changes, 12th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering (SXNS12), 2012年7月26日, コルカタ (インド)
 - ⑯ 白澤 徹郎, Quick Three-Dimensional Reciprocal Space Mapping in the Simultaneous Multi-Wavelength Dispersive Mode, The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, 2012年7月10日, リヨン (フランス)
 - ⑰ 高橋敏男, 透過型 off-Bragg 条件における X線回折強度とビーム軌道, P F 研究会「シリコン単結晶:理想品質へのあくなき追求:半導体産業の米と放射光 X線光学素子として」, 2012年5月27日, 高エネルギー加速器研究機構
 - ⑱ 平原徹, Bi_2Te_3 上の Bi 超薄膜の電子状態と表面構造解析, 日本物理学会, 2012年3月25日, 関西学院大学
 - ⑲ 白澤徹郎, 表面 X線回折法による Bi/ Bi_2Te_3 トポロジカル絶縁体界面の構造研究, 日本物理学会, 2012年3月24日, 関西学院大学
 - ⑳ 高橋敏男, X線 CTR 散乱法を用いた表面及び界面の原子イメージング, 応用物理学会, 2012年3月15日, 早稲田大学
 - ㉑ 白澤徹郎, 多波長同時分散型光学系を用いた迅速3次元逆格子空間マッピング, 応用物理学会, 2012年3月15日, 早稲田大学
 - ㉒ 高橋敏男, ラウエケースの X線 CTR 散乱, 日本物理学会, 2011年9月23日, 富山大学
 - ㉓ 白澤徹郎, 多波長同時分散型 X線 CTR 散乱法の時分割測定への応用, 日本物理学会, 2011年9月23日, 富山大学
 - ㉔ 大山真実, X線 CTR 散乱法によるペンタセン超薄膜の界面構造, 日本物理学会, 2011年9月21日, 富山大学
 - ㉕ 白澤 徹郎, X線 CTR 散乱法による $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$ 界面構造解析, 日本物理学会, 2010年9月26日, 大阪府立大学
 - ㉖ 白澤徹郎, 多波長同時分散光学系を用いたトランケーションロッドの測定Ⅲ, 日本物理学会, 2010年9月23日, 大阪府立大学

- ㉗ Voegeli Wolfgang, Low temperature superstructure formation in gold atomic chains on high-index Si surface, 日本物理学会, 2010年9月23日, 大阪府立大学

[その他]

ホームページ等

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/takahashi_group.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 敏男 (TAKAHASHI TOSHIO)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号: 20107395

(2) 研究分担者

白澤 徹郎 (SHIRASAWA TETSURO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 80451889