

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390121

研究課題名(和文)放射光X線回折による物質表面のモデルフリー構造解析法の確立

研究課題名(英文) Model-free structure analysis of a solid surface by synchrotron X-ray diffraction

研究代表者

田尻 寛男 (Tajiri, Hiroo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：70360831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では試料を透過した回折X線を測定する透過回折を利用したモデルフリーな構造解析法の確立を目指した。実験では薄膜化した結晶が必要であるため、湿式法による試料薄膜化装置を製作した。ミクロン精度の試料位置調整装置を製作、回折実験装置に組み込み実験環境を整備した。表面由来のロッド状の散乱をホログラムとみなすモデルフリー解析手法を採用した。より精密な構造決定のために最小自乗法による構造最適化プログラムも開発・整備した。表面に生成する低次元構造や埋もれた界面からのX線回折データを大型放射光施設SPring-8で取得、モデルフリー構造解析を行い同手法の検証材料となる表面原子像を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to establish a model-free structure analysis by using transmission X-ray diffraction (TXD), in which one observes diffracted X-rays through a sample. We manufactured an instrument for thinning a crystal sample by wet-etching to prepare substrates for TXD experiments. We installed the sample manipulator with micro-meter precision into an diffractometer, which realize an experimental setup enough to execute TXD. A model-free structure analysis based on a holographic interpretation of rod-like scatterings originating from existence of surfaces on materials, is adopted here. For precise structure determination, we developed and utilized a structure refinement program using a nonlinear least square fit. We obtained images of surface atoms by the model-free analysis using data obtained at SPring-8, which are enough to verify a feasibility of the analysis method.

研究分野：X線表面結晶学

キーワード：放射光 X線回折 表面結晶学

1. 研究開始当初の背景

物質と真空の境界面にあたる表面では、固体のもつ並進対称性が破れており、その結果、固体内部とは異なる構造をとり表面特有の物性があらわれる。表面における空間対称性の破れに起因する表面 Rashba 効果などはそのよい例である。一方、固体表面は、低次元物質を創成する反応場でもある。このような興味深い表面現象を理解する上で基礎となるのは表面原子の配列構造であり、表面 X 線回折は、電子線回折とならんで、表面の原子配列を決定する手段として広く利用されてきた。しかし、表面 X 線回折、電子線回折、イオン散乱、光電子回折、走査プローブ顕微鏡、電子顕微鏡など多岐にわたる表面解析手法が存在するものの、新しい表面物理現象が発見された場合に、表面超周期構造を確実に構造決定できる測定法は未だ確立されていない。この状況を打破することが本研究の意義である。

2. 研究の目的

(1) 表面物性を議論する上で基本的な構造情報である固体表面の原子配列を、確実に決定できる基盤計測手法を提供し、表面構造科学分野の発展に寄与することが全体構想である。そこで、本研究では、放射光 X 線回折データのみを用いて表面原子を実空間像として可視化する実験手法の実現を目指す。すなわち、高輝度放射光による表面界面原子の可視化手法(モデルフリーな構造解析手法)を、表面構造解析の切り札として実用化し、標準ツール化することを目的とする。

(2) X 線回折では、回折 X 線を観測する際、位相成分が失われた X 線回折強度のみしか観測できない。この回折強度から失われた位相を復元する問題は、位相問題とよばれ X 線結晶学の大きなテーマの一つである。本研究は、いまだ未解決である固体表面における位相問題を解決する試みでもあり、その原理的な証明に終わらず、実際の表面構造決定の処方箋をしめすことを目指している。初期構造モデルを必要としない解析法は、従来法に比べ格段に解析上の困難を解消し画期的である。

(3) 上記により、解析が困難であった表面科学の話題物質・未知構造物質の構造研究に本手法を活用でき、表面構造の放射光解析の拠点として例えば大型放射光施設 SPring-8 を利活用できるようになる。国内では、SPring-8 次期計画や中型リング計画の立案が進んでいるが、固体表面のモデルフリー構造解析法が普及すれば、これら次期施設においては、本手法が表面構造解析の標準ツールとなるはずであり、本研究を推進することで表面構造科学分野の発展に貢献できると考える。

3. 研究の方法

(1) 解析手法には以下の方法を採用する。ま

ず、表面 X 線回折では、単結晶 X 線回折の結晶学的直接法(Hauptman, Rep. Prog. Phys. 54, 1427 (1991)) に相当する位相問題解決の処方箋が確立しておらず、解析者の経験に頼った初期構造モデルを必要とするなど解析法としての限界があった。そこで、表面超周期構造の面内構造に的を絞った非経験的構造解析法を模索してきた。単位胞が小さければ、従来の表面 X 線回折法で得た実験データから、繰り返し法(Fienup, Opt. Lett. 3, 27 (1978))を用いて構造モデルを立てることなく直接、表面原子に相当する像が得られることを確認している(田尻、高橋、日本放射光学会誌、22, 131 (2009))。本研究では、さらに本解析手法を三次元の表面構造解析に展開するべく、表面に由来する CTR(結晶裁断ロッド) 散乱をホログラムと見なす CTR 散乱ホログラフィの原理(Takahashi ら、Surf. Sci. 493 36 (2001))を組み込んだモデルフリーな表面構造解析法を採用する。

(2) 計測手法には以下の方法を採用する。表面原子を可視化するモデルフリー表面構造解析手法が有効に機能するためには、高精度表面回折データが必要であるが実験技法にも問題があった。すなわち、X 線と物質との相互作用が小さく表面数層からの回折強度が微弱であること、および、単結晶 X 線回折の方法論から発展した逆格子空間上の点マッピング測定が標準測定であることから、表面 X 線回折法は、未だ測定に多大な時間(一日から二日)を要し、測定精度にも限界があった点である。一方で、得られる原子配列の信頼性はきわめて高いという利点がある。ここで問題にしている高精度データを得るための実験技法上の問題は、X 線を試料表面に垂直入射し、透過した回折パターンを測定する透過表面 X 線回折法(田尻、高橋、日本放射光学会誌、22, 131 (2009))で解決できる。同手法は写真法による測定であり、電子線回折における回折パターン測定と同様、表面構造由来の多数の二次元逆格子ロッドからの回折強度を同時に測定でき、従来法に比べ測定時間を大幅に短縮できる。さらに、試料の X 線照射領域を一定に保てるため、表面状態のマクロなばらつきの影響を避けることができ、測定誤差を格段に低減させた高精度測定が可能である。表面 X 線回折測定の迅速化は、近年の研究トピック(C. Schlepütz ら、Acta Cryst. A61, 418(2005))であるが、透過配置による表面 X 線回折強度の同時測定は、我々独自の手法である。そこで、新しい表面回折手法である透過表面 X 線回折法を実験手法として採用し、同手法により高い信号対雑音比で高品位 X 線回折データを収集する。対象表面は半導体表面での吸着系とし、各表面観察に必要な技術開発を行う。

(3) 実験装置・施設の活用法として以下を採用する。本研究の実験遂行には、大強度 X 線源が必須であり、実験は大型放射光施設 SPring-8 の表面・界面構造解析ビームライン

BL13XU で行う。研究代表者は SPring-8 のビームライン BL13XU の主担当者として、表面 X 線回折に適した高フラックス分光結晶である Si(111)非対称分光結晶やプリズム型集光レンズを導入し、利用ビームの高フラックス化を実現している。現状で、10 keV の X 線エネルギーでは、0.1 mm サイズビームで 10^{13} 光子数/秒を超えるフラックスを安定供給できている。これは、X 線表面構造解析用放射光ビームラインでは、世界で一二を争う高フラックスである。すなわち、洗練された X 線光学系と新測定法である透過表面 X 線回折法の組み合わせによって、かつてないほどの高精度データを取得できる実験基盤が整備されている。

4. 研究成果

(1)透過回折実験では数ミクロン厚の試料基板が必要であるため、シリコン結晶基板を湿式化学エッチングによって薄膜化する試料エッチング装置一式およびエッチングの終点検知システムを製作した。毒物であるフッ化水素酸をエッチング液に使用するため耐薬品性および密閉性の高いデザインとした。終点検知システムを備えることにより、試料厚さを再現性よく制御することができ試料基板の作製が効率的に行えるようになった。

(2)透過回折実験を実施する際には、ミクロン程度の試料位置調整が必要である。そのような調整機構をもつ液体窒素冷却三軸試料マニピュレータを製作し、透過 X 線回折装置への組み込みを終え、当初計画していた測定装置の整備は完了した。これにより放射光透過 X 線回折実験を実施できる環境を整えることができた。超高真空中でその場試料観察が可能な透過 X 線回折装置は、国内外において本装置が唯一である。

(3)本研究の実証実験として、大型放射光施設 SPring-8 の共用ビームライン BL13XU において通常の反射配置での測定に加え、二次元検出器を用いた透過配置での回折実験を実施した。パラジウム吸着シリコン(111)表面の CTR 散乱実験に加え、シリコン(001)清浄表面、シリコン(001)基板上的ピスマス一次

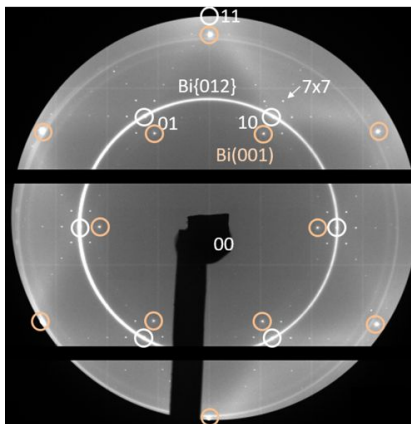


図 1. 放射光透過表面 X 線回折パターン

元鎖、ボロン析出 Si(111)表面のその場試料作製・その場 CTR 散乱測定を実施し良好なデータを得た。ピスマス超薄膜シリコン(111)界面からの透過 X 線回折データも取得した(図 1)。基板からの基本反射に加え界面の 7×7 超周期構造およびピスマス超薄膜からの回折スポットを多数、同時に計測できている。このような表面 X 線回折の広域逆格子計測が実施可能であるのは、国外では放射光施設 PETRA-III のグループ、国内では SPring-8 を活用する我々のみである。

(4)モデルフリー解析手法として、表面由来のロッド状の散乱である結晶裁断ロッド散乱(CTR 散乱)を一種のホログラムと見なす CTR 散乱ホログラフィの原理を採用したモデルフリー解析プログラムを開発した。図 2 に、理想的な CTR 散乱データを使った場合の、表面原子イメージングの結果を示す。実測データを使った結果ではないが、表面層の周期構造を十分な空間分解能で三次元的に可視化できていることがわかる。表面に生成する低次元構造や埋もれた界面からの X 線回折データを大型放射光施設 SPring-8 で取得、モデルフリー構造解析を行い同手法の検証材料となる表面原子像を得ることができた。

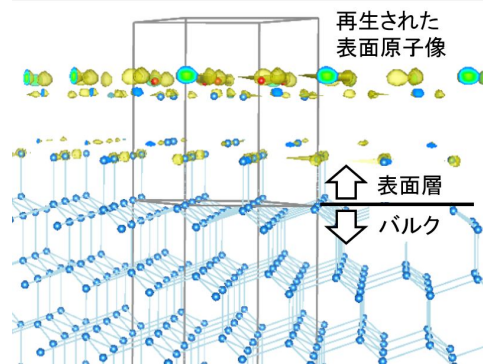


図 2. 再生された表面原子像の例

(5)最小自乗法による構造最適化プログラムの自主開発を行い、放射光表面 X 線回折データの解析で通常考えられる解析条件をほぼ全て取り入れることができた。図 3 に本プログラムによる ScAlMgO₄(0001)表面の解析例を示す。A、B 異なる二つの劈開面について計算したところ、A の劈開面の計算結果(赤

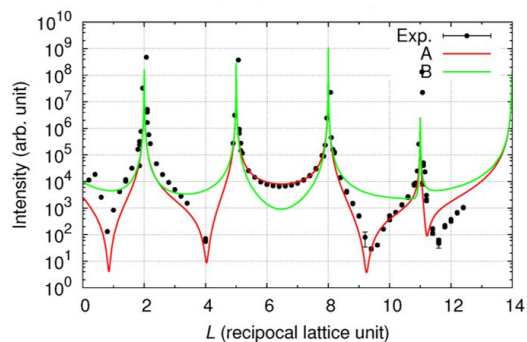


図 3. 最小自乗法による解析例

線)が測定結果(黒丸)を再現しているのが一目瞭然である。さらなる適用範囲拡大を目指し、運動学的回折理論に加え動力的回折理論による計算方式の導入も進めた。研究期間中に10グループを超える研究グループへ本最適化プログラム(ベータ版)を配布し、試用に供している。協力研究グループからのフィードバックに基づきプログラムの改良を行なった後、一般研究者に公開する予定である。現在、同種の表面構造解析プログラムは国内外でも放射光施設 ESRF で公開されているのみであり、我々のプログラムが公開プログラムとしては国内初となる。

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)

[学会発表](計 6件)

田尻寛男、「表面 X 線回折による構造解析における多重散乱の影響」、第 72 回日本物理学会年次大会、2017 年 3 月 17~20 日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)

田尻寛男、「表面 X 線回折の最小自乗法構造解析プログラムの開発」、第 30 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2017 年 1 月 7~9 日、神戸芸術センター(兵庫県・神戸市)

田尻寛男、「趣旨説明 機能発現サイトの三次元可視化最前線」、第 29 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(招待講演)、2016 年 1 月 9~11 日、柏の葉カンファレンスセンター(千葉県・柏市)
Hiroo Tajiri, "Toward 3D holographic imaging of surface atoms by CTR scatterings at SPring-8, BL13XU", The 31st European Conference on Surface Science (国際学会), 2015.8.31~9.4, Centre de Convencions Internacional de Barcelona (Barcelona, Spain).

田尻寛男、「BL13XU における X 線回折による 3D 表面界面原子イメージングに向けた試み」、第 28 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2015 年 1 月 11、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県・草津市)

田尻寛男、「放射光 X 線回折による表面界面の三次元原子イメージング」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演)、2014 年 9 月 17、北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市)

[その他]

ホームページ等

<http://rud.spring8.or.jp/member/0003555.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田尻 寛男(TAJIRI, Hiroo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号:70360831