

## 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 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740200

研究課題名（和文） 光電子回折分光法による化合物半導体人工超格子の  
原子層分解電子状態解析研究課題名（英文） Atomic layer resolved electronic structure analysis of compound  
semiconductor by photoelectron diffraction spectroscopy

研究代表者

松井 文彦（MATSUI FUMIHIKO）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：60324977

研究成果の概要（和文）：光電子回折分光法は、光電子や Auger 電子の元素選択性と構造特有の回折模様によるサイト選択性による原子構造と局所電子状態の非破壊的解析を可能にする。本研究では、表面の複数種ある原子サイトからの光電子パターンを数学的に分離する方法を考案し、原子層ごとに分離した光電子パターンで SiC(0001)表面上のグラフェン層やその下の界面層の構造を解析、原子サイトごとの価電子帯電子状態密度を算出する手法を開発し、InP および InSb(001)表面について適応、光電子パターンの定量評価で重要なバックグラウンドについて詳細に研究し、二次電子が再度結晶格子の原子に吸収されて現れる「ネガパターン」の観測と発生機構について解明した。

研究成果の概要（英文）：Photoelectron diffraction spectroscopy enables non-destructive local atomic and electronic structure analysis owing to the element- and site-selectivity of photoelectron and its angular distribution. We have developed a method to disentangle site-specific photoelectron pattern from different atomic site and studied graphene and its interface between SiC substrate by layer resolved photoelectron patterns. Also, we developed a method for the density of state analysis at each atomic site and applied to the InP and InSb(001) surfaces. Furthermore, we found negative contrast photoelectron diffraction replica in the secondary electron pattern and proposed their origin. Understanding of this phenomenon is essential for the quantitative analysis of photoelectron diffraction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：表面物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光電子回折, Auger 電子回折, 原子構造, 局所電子状態, 化合物半導体, 放射光・軟X線, 非弾性散乱過程, 表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

表面と固体内部とをつなぐ表層下領域は、例えば触媒の水素原子吸蔵の場となったり、情報が行き交う半導体素子の反転層となったりする、いわば「縁の下の力持ち」のような重要な領域で

ある。従来の表面分析法による表層下の局所構造・電子状態解析ではスパッタなどによる破壊的な手法が中心であった。

我々はこの領域に注目し、その電子状態を非

破壊的に原子レベルで調べる新たな手段として光電子回折分光法を開発した。我々はこれまで光電子放出強度角度分布を広い立体角 ( $1\pi$  steradian) で一括取得できる二次元表示型電子分析器 (DIANA) の開発に携わり、二次元光電子分光・回折の研究を行ってきた。その過程で Auger 電子回折と X 線吸収測定を組み合わせた回折分光法を考案するに至った。結晶表面からの Auger 電子回折には、励起原子から散乱原子の方向に前方収束ピークと回折リングが現れ、原子構造解析を可能にする。逆にその強度が由来する励起原子を特定できる。各サイト特有の前方収束ピークと回折模様を原子レベルのプローブとして用いることで、各サイトのスペクトルが得られる。

## 2. 研究の目的

回折分光法では、表面および表層下の局所電子構造について原子レベルで非破壊的に調べることができる点に特徴がある。これまで磁性体薄膜、超伝導体表面、グラファイト、表面超構造・グラフェンなどに適応し、原子層・局所的な電子物性を実験的に引き出すことに成功してきた。本課題では、この手法を III-V 族化合物半導体表面に適応し、埋もれたヘテロ接合界面や置換・ドーパント原子の局所原子配列と電子構造を原子層ごとの解析の実現に向けて手法開発を進めることを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究は放射光施設 SPring-8 BL25SU に設置した二次元光電子分光実験ステーションで行った。表示型分析器 (DIANA) を用いることにより、取り込み角  $\pm 60^\circ$  で光電子を一度に取り込むことができ、他の光電子検出器が一日がかりで行う測定を数秒で行うことができるため、特定元素の周りの情報を簡単に得ることができる。

光電子回折法を価電子帯の分析に適応するにあたって、次の解析法を開発した。

### (a) サイト別状態密度分布解析

周囲の原子配置が違うことより、異なるサイトからはそれぞれ特有の光電子パターンが現れる。これまで回折分光法では前方収束ピー

クから各サイトの情報を抽出していたが、一段進め、回折パターン全体のデータを用いてサイト別の情報を得るアルゴリズムを開発した。

基底  $\mathbf{a}_i$  が正規直交系を成す場合、それらの線形結合で任意のベクトル  $\mathbf{p}$  を表現することができ、の係数はそれぞれの内積  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{a}_i$  となる。 $\mathbf{A} \equiv (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots)$  とその転置行列  $\mathbf{A}^T$  を定義すると、係数は  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{p}$  となる。基底  $\mathbf{a}_i$  が直交していない場合、正規化行列  $\mathbf{M} = \mathbf{A}^T \mathbf{A}$  を用いることで、次式  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{p})$  で簡単に係数を定めることができる。

各サイトの光電子回折パターンを基底として測定データを分解するとそれぞれのサイトの成分が上述の係数を算出することによって得られる。

本研究では、InSb(001) ではアニオンとカチオンサイトからの光電子パターンがちょうど  $90^\circ$  回転した関係にある。内殻の光電子パターンを用いることで、価電子帯の In と Sb のサイト別の状態密度分布が測れることを示した。

### (b) 磁気量子数解析

円偏光軟 X 線で内殻準位を励起すると光の角運動量が放出される電子に受け渡され、その結果、散乱原子の方向に現れる前方収束ピークの位置が光の入射軸周りに回転する。回転角は  $\Delta\phi = m^*/kr \sin^2\theta$  と表される。 $m^*$ 、 $k$  は光電子の角運動量と波数、 $r$  は原子間距離、 $\theta$  は入射光と散乱原子の方向との間の角度である。この「視差角シフト」を用いて原子配列の立体写真撮影ができるが、逆にこの「シフト」の大きさが電子の磁気量子数  $m^*$  に依存することから、始状態の磁気量子数  $m$  を算出することができる。

これまでグラファイトの価電子帯の解析に応用し成功していたが、これを III-V 半導体表面の価電子帯にも適応してみた。

### (c) 方位量子数解析

光電子放出角度分布には遷移行列要素の効果が反映される。気相の分子からの光電子パターンから異方性パラメータ  $\beta$  を解析し励起された分子の対称性の情報を引き出せるが、固体表面からの光電子パターン

についても同じ解析を適用することができる。始状態  $s$  軌道から  $p$  対称性の終状態の遷移では強度の極角依存性は  $\sin^2\theta$  に比例する。他方、 $p$  から  $d$  への遷移の場合は  $2/3 + \sin^2\theta$ 、また  $d$  から  $f$  への場合には  $1 + \sin^2\theta$  に比例する。

内殻光電子パターンの強度角度依存性から方位量子数を実験的に決めることができた。価電子帯の光電子パターンにこれを応用しバンドを構成する軌道について調べることができる。

#### 4. 研究成果

SPring-8にて、三課題(2010A1469, 2010 B1518, 2011A1471)が採択された。また共同研究者との三課題(2010A1468, 2010B 1743, 2011B1583)が採択された。これらのビームタイムを利用し、光電子回折分光法による化合物半導体表面の価電子帯の解析を軸にいくつかの実験を行い、次に挙げる成果を得た。

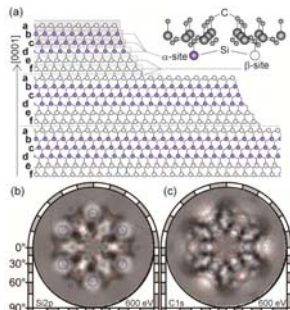
(a) 6H-SiC(0001)表面の複数種ある原子サイトからの光電子パターンを、電子の平均自由行程を考慮することで数学的に分離する方法を考案、適応に成功した。微傾斜試料を用いることにより、二種類の表面の片方を優先的に出現させることができる。本来エネルギー的に同等の二つの異なるサイトが微傾斜試料表面の場合、深さ分布に違いが出るためこのような解析が可能になる【cf. Fig.1雑誌論文4など】。

(b) この結果を受け、6H-SiC(0001)表面に形成したSiON膜の構造を詳細に調べた。界面のN原子層のところ積層欠陥が起きていることを直接回折パターンから明らかにすることができた【学会発表6】。

Fig.1 (a)

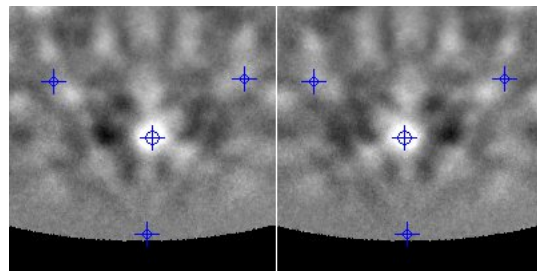
6H-SiC(0001)の断面

図と二種の原子サイト。解析で求めた $\alpha$ サイトの(b) Si 2pおよび(c) C 1sの光電子回折パターン。それぞれ実測したデータより算出した。

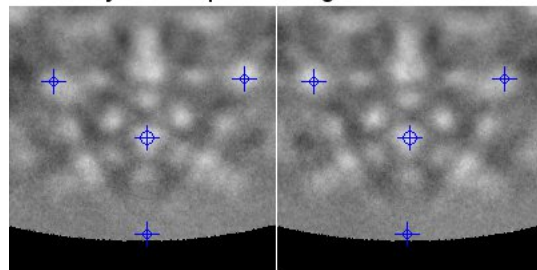


(c) SiC(0001)表面上のグラフェンの形成過程について光電子パターンを測定し研究した。温度変化を詳細に調べ、原子層ごとの光電子パターン分離法を応用・発展することでグラフェン層やその下の界面層からの情報を分離、構造解析を行った。【学会発表9など】

(d) InP(001)表面を化学的にS終端することで、容易に清浄面を得ることに成功、In3d及びP2p準位及び価電子帯からの光電子パターンを測定した。運動エネルギー500 eV以上の領域では価電子帯の光電子パターンにも光電子回折の影響が現れるため、どの原子から光電子が放出されたかが特定できる。内殻の光電子パターンを線形結合し価電子帯の光電子パターンにフィットさせることで原子サイトごとの価電子帯電子状態密度を算出する手法を考案した。



In 3d photoelectron pattern excited by circular polarized light.



Sb 3d photoelectron pattern.

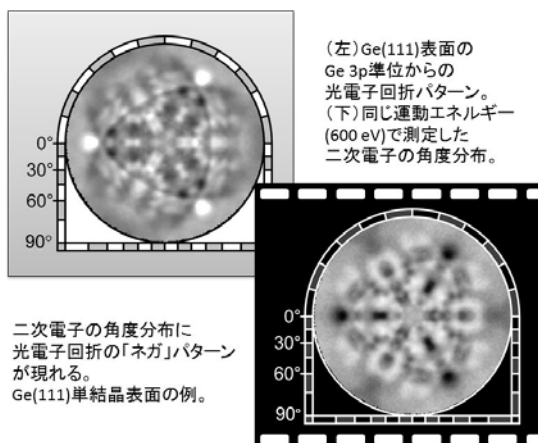
Center spot is forward focusing peak at [111].

Fig.2 InSb(001)表面からの光電子回折パターン。中央の明るい点は[111]方向にある原子による前方収束ピーク。円偏光励起による「視差角シフト」を利用して原子配列の立体写真が得られる。Inから見たSb(上)はSbから見たIn(下)よりも近いので視差角シフトも大きい。

(e) InSb(001)表面を徐々に加熱し電子線回折で確認しながら清浄面を得ることに成功、In3d及びSb3d準位及び価電子帯からの光電子パターンを測定した(cf. Fig.2)。運動エネルギー500

eV以上の領域では価電子帯の光電子パターンにも光電子回折の影響が現れるため、どの原子から光電子が放出されたかが特定できる。内殻の光電子パターンを線形結合し価電子帯の光電子パターンにフィットさせることで原子サイトごとの価電子帯電子状態密度を算出する手法を開発しInSbに適応した。軟X線による価電子帯の励起断面積が小さいため、測定が困難であるが、InPの場合と異なり、InとSbの散乱断面積がほぼ同じため解析は有利である。またInPおよびInSbの表面・界面パッシベーションに用いられるSの原子位置について解析するため光電子回折を測定した。

- (f) 光電子パターンの定量評価で重要なバックグラウンドについて詳細に研究した。二次電子が再度結晶格子の原子に吸収されて現れる「ネガパターン」を観測し、発生機構について解明した。J. Phys. Soc. Jpn.に掲載された論文がEditor's choiceに選定された。【cf. 下図。雑誌論文1など】



- (g) GaN薄膜成長基板として有力なZrB<sub>2</sub>(0001)表面の光電子パターン測定に成功した。表面に形成されるジルコニア薄膜の構造について明らかにした。【学会発表2など】
- (h) Graphiteの光電子回折を詳細に解析、面内の強い散乱による層状物質特有の回折パターンについて理解を深めた。ZrB<sub>2</sub>(0001)表面、及びZrO<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub>界面の光電子パターンの解析に大いに役立った。【論文投稿中】
- (i) 当初、化合物半導体人工格子としてGaAs/AlAs, GaAs/GaSbの組み合わせを検討してい

た。実際に研究が始まり、新たな共同研究へと発展し、現在AlN/SiCの界面の測定・解析を進めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

1. F. Matsui, (他7名1番目) “Negative Photoelectron Diffraction Replica in Secondary Electron Angular Distribution”, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 013601, 2011, 査読有
2. T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, K. Hayashi, “Reconstruction Algorithm for Atomic Resolution Holography”, e.-J. Surf. Sci. Nanotech, **9**, 153-157, 2011, 査読有
3. H. Daimon, F. Matsui, T. Matsumoto, K. Goto, Y. Kato, T. Matsushita, “Direct imaging of three-dimensional atomic arrangement by stereophotography using two-dimensional photoelectron spectroscopy”, Nucl. Instr. and Meth. A, **648**, S139-S141, 2011, 査読有
4. F. Matsui, (他9名1番目) “Site-Specific Stereograph of SiC(0001) Surface by Inverse Matrix Method”, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013601, 2011, 査読有
5. 松井文彦、松下智裕、大門寛「光電子回折分光法による表面・薄膜の原子構造と原子軌道解析」触媒 **53**, 173-177, 2011 査読無
6. F. Matsui, T. Matsushita, H. Daimon, “Stereo Atomscope and Diffraction Spectroscopy – Atomic Site Property analysis” J. Ele. Spectrosc. Relat. Phenom. **178-179**, 221-240, 2010 査読有

〔学会発表〕(計15件)

1. 松井文彦(招待講演)、「光電子回折分光法と立体原子写真による元素・層・サイト依存状態解析」日本応用物理学会 2012.03.15 東京
2. R. Horie, F. Matsui, (他8名2番目) “Atomic structure analysis of crystalline oxide film on ZrB<sub>2</sub> by two-dimensional circularly-polarized-light photoelectron spectro-diffraction” 第6回表面科学に関する国際シンポジウム ISSS-6 2011.12.12 東京
3. 松井文彦(招待講演他5名1番目)、「Fe(111)表面の円偏光光電子・Auger電子回折」日本表面科学会放射光表面科学部会・SPRING-8 利用者懇談会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム 2011.11.26 寝屋川
4. 松井文彦、後藤健太郎、前島尚行、松井公佑、橋本美絵、松下智裕、大門寛「Fe L<sub>3</sub>吸収端での円偏光二次元光電子・Auger電子回折-II」日本物理学会 2011年秋季大会 2011.09.21 富山

5. F. Matsui, T. Narikawa, K. Goto, T. Matsushita, H. Daimon “Direct Observation of the Adatoms and Dimer Atoms at the Initial Stage of Si Surface Oxidation by O KLL Auger Electrons” 半導体界面形成に関する第 13 回国際会議 ICFSI 13th 2011.07.04 Prague
6. N. Maejima, F. Matsui, K. Goto, H. Matsui, M. Hashimoto, T. Matsushita, S. Tanaka, H. Daimon “Atomic and electronic structure analysis of epitaxial silicon oxynitride thin film on 6H-SiC by two-dimensional photoelectron diffraction spectroscopy” 半導体界面形成に関する第 13 回国際会議 ICFSI 13th 2011.07.03 Prague
7. H. Matsui, F. Matsui, T. Matsushita, M. Hashimoto, K. Goto, N. Maejima, H. Daimon “Layer-resolved atomic and electronic structure analysis of graphene on 4H-SiC(0001) by photoelectron diffraction spectroscopy” 半導体界面形成に関する第 13 回国際会議 ICFSI 13th 2011.07.03 Prague
8. 松井文彦、後藤謙太郎、前島尚行、松井公佑、橋本美絵、松下智裕、大門寛「FeL<sub>3</sub> 吸収端での光電子・Auger 電子スペクトルと角度分布」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 2011.01.10 つくば
9. 松井文彦(招待講演 他 5 名 1 番目)「光電子回折分光法による SiC 上グラフェンの局所構造/電子状態解析」放射光表面科学部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム 2010.12.11 東京
10. F. Matsui, (他 7 名 1 番目) “Local atomic and electronic structure analysis of graphene by photoelectron diffraction spectroscopy” GIST-NCTU-NAIST Joint Symposium 2010.11.15 生駒
11. 松井文彦、(他 7 名 1 番目)「光電子回折分光法によるグラフェンの局所電子状態解析」原子分解能 X 線励起ホログラフィー研究会 2011.11.12 仙台
12. 松井文彦、(他 7 名 1 番目)「二次電子角度分布に現れる内殻光電子回折のネガパターン」日本物理学会 秋季大会 2010.09.23 堺
13. 松井文彦(特別講演)「回折分光法と顕微二次元光電子分光法の到達点と展望」尾嶋 CREST 熱海研究会 2010.09.10 熱海
14. 松井文彦、松下智裕、大門寛(依頼講演)「分光法×回折法＝サイト選択的な新解析手法」第 13 回 XAFS 討論会 2010.09.04 草津
15. F. Matsui, M Hashimoto, T Matsushita, N Maejima, H Matsui, K Goto, Y Kato, H Daimon “Negative contrast photoelectron diffraction replica in secondary electron angular distribution” VUVX2010 2010.07.12 Vancouver

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松井 文彦 (MATSUI FUMIHIKO)

奈良先端科学技術大学院大学

研究者番号: 60324977