

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23600018

研究課題名(和文) デバイス界面原子配列の可視化のためのX線定在波法の開発

研究課題名(英文) Development of x-ray standing waves for visualizing an atomic-scale interface of electronic materials and devices

研究代表者

坂田 修身 (Sakata, Osami)

独立行政法人物質・材料研究機構・高輝度放射光ステーション・ステーション長

研究者番号：40215629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：1または2個のシリコン004チャンネルカット結晶、モニタースタビライザフィードバックシステム、水平集光型の屈折レンズ、および、スリットから成る光学系を作製した。入射X線エネルギー12.4 keVに対して、鉛直面内の発散角は1.3 arc sec、水平面内のビーム幅は約2-5 μmと評価した。硫酸溶液中の金単結晶表面とサファイア単結晶基板の薄膜やナノワイヤーを試料とし、基板の金単結晶やサファイア単結晶から完全結晶に対するX線動力的曲線が得られた。この成果から、結晶性の高い特別な基板ではなくふつうに入手できる金属結晶や酸化物結晶の界面構造の解析にX線定在波法を適用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We developed an x-ray optics including one or two Si (004) channel-cut crystals, a feedback-control system for stabilizing an arc-sec angular divergence, refractive micrometer lenses, and limiting slits. A vertical angular divergence of 1.3 arc sec and a horizontal beam size of about 2 μm were evaluated for 12.4 keV incident x-ray photons.

We investigated a gold single crystal surface in H₂SO₄ solution and a thin film and nanowires epitaxially grown on a sapphire single crystal. Rocking curves of diffraction intensities and emission profiles were observed. The curves look like dynamical x-ray diffraction ones for an almost perfect crystal. Dynamical x-ray diffraction phenomena took place in the gold and sapphire substrate, which was quite surprising and unexpected.

Our research outcomes indicate that one will apply the standing wave technique to a structural analysis for a surface system and buried interface of thin film on a non perfect crystal like a metal and oxide material.

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：硬X線定在波 界面原子配列構造 シンクロトロンX線回折 動力的X線回折 高平行X線 マイクロメータX線ビーム 非破壊構造アトミックスケール造解析

1. 研究開始当初の背景

硬X線定在波法は、モデル構造を用いず表面や界面の原子配列構造を非破壊的に決定できるため、結晶性の高い半導体単結晶上の吸着原子の構造、あるいは、その基板に育成された薄膜の界面構造の解析に多く適用されてきた。この場合、硬X線に対する回折角度幅はアークセックのオーダーである。つまり、硬X線定在波は「原子スケールの定規」としての役割を果たす。他方、金属電極表面や酸化物基板上に育成されたデバイスの構造解析に適用された研究例は少ない。通常入手できるそれらの基板結晶には結晶ドメインが存在する。弱い信号強度のため、100マイクロメータ角程度のX線ビームサイズを用いることが多いが、その場合0.01~0.1°の結晶のモザイク性がふつう観察される。その結果、入射X線と回折X線が動力的に干渉せず、半導体結晶に見られるような定在波は観測されなかった。具体的には、試料基板が半導体の場合定在波の強度変調が約100%なのに対し、市販の金属や酸化物単結晶では数パーセント以下と非常に弱い。このため、金属結晶や酸化物結晶が基板であるデバイスの界面構造を調べるには硬X線定在波は使えないということが常識となっていた。

2. 研究の目的

特別に結晶性の高い基板ではなく、ふつうに手に入り用いられる金属結晶や酸化物結晶の基板の界面構造の解析に硬X線定在波法を適用できるように一般化することを目的とする。すなわち、デバイスの界面原子配列の非破壊法による可視化の新しい方法を提案する。入射X線を絞り、その基板の1個の結晶ドメインにX線を照射し見かけ上の結晶性を高めるようにする。加えて、回折面内ではビームは高い平行性を維持する必要がある。本申請により、マイクロメータサイズとその鉛直面内の高平行とが両立するX線ビームを生成する光学系と蛍光曲線、および、回折曲線を記録できる装置から成る回折システムを構築する。

3. 研究の方法

開発したX線回折システムの光学系は、1または2個のシリコン004チャンネルカット結晶、モニタースタビライザフィードバック制御システム、水平集光型の屈折レンズ、および、スリットから構成された。試料の回折ロッキング曲線は回折X線検出器により記録され、定在波曲線は蛍光エミッションプロファイルとして蛍光検出器を用いて記録された。X線ビームは水平方向では数マイクロメータ以下に集光し、鉛直方向ではスリットを用い数10マイクロメータに制限した。

シリコン004チャンネルカット結晶を+、-配置で2個設置した場合の光学系について評価した結果を報告する。入射X線のエネルギーは12.4 keV、入射スリット0.2 mm(横)

0.1 mm(縦)に設定し、試料位置に金薄膜のナイフエッジを置き水平方向にスキャンして強度の差分曲線の半価幅をビームサイズと定義した。屈折レンズとナイフエッジとの距離を180から200 mmの範囲で変えてビームの横幅を測った。横幅を約2-5マイクロメートルと評価した。その場合の単位面積あたりの強度ゲインは20-30であった。さらにナイフエッジをはずしアナライザ結晶としてサファイア単結晶(0001)を設置し入射ビームに垂直な水平軸の周りに回転してそのロッキングカーブの半価幅を入射ビームの発散角と測定した。2個目のチャンネルカット結晶をブラッグ条件からのはずれ角を変えて発散角を測定した。0.7 arc sec はずした場合、発散角は1.3 arc sec と評価した。

4. 研究成果

硫酸溶液中の金単結晶表面試料とサファイア単結晶基板の薄膜やナノワイヤを試料として調べた。その成果は、基板の金単結晶やサファイア単結晶からX線動力的曲線を記録することに成功したことである。これは、それらの基板結晶が見かけ上はSiなどの半導体結晶と同様に高い完全性を有することを実験的に示せたことを意味する。

硫酸溶液中の金単結晶(111)表面試料の構造解析に適用した結果を報告する。入射X線12.4 keVを用い、111、022ブラッグ角近傍で、その試料をロッキングさせて、Au L 蛍光強度、回折強度のプロファイルを同時に記録した(111の例、図1)。作製された光学系のシリコン004チャンネルカット結晶は1個のみ用いた。次の結果が得られた。

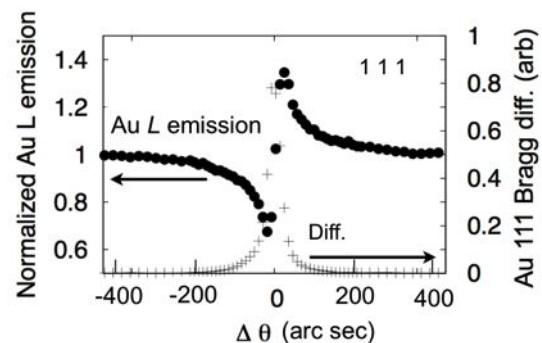


図1 Au(111)からの回折強度、L 蛍光強度 vs. ブラッグ角からのはずれ角。入射X線エネルギー $E_p=12.4$ keV。

1) 回折強度曲線は非対称な形状を示し、その反射率は111、022回折に対して80%以上と高く、また角度幅は40、25 arc secであった。

2) Au L エミッションの形状は、ブラッグ角付近で約40%の強度変調を示した。111回折では、低角で谷、高角で山の形状、022回折ではくぼみ形状であった。これらの特徴はX線動力的曲線に典型的なものである。

また、硫酸溶液中の Co ポルフィリンの原子 1 層を金単結晶表面に作製し、入射 X 線 11keV を用い、サイクリックボルタンメトリー測定をしながら異なる電極電位における in-situ 定在波測定をした。Co K エミッションプロファイルを記録できた (1 1 1 の例。図 2)。

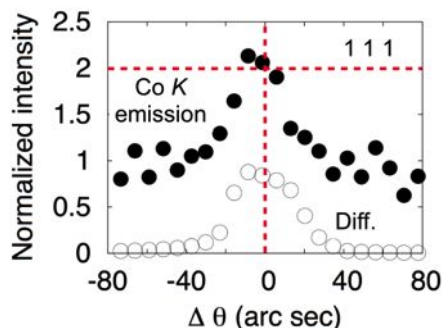


図 2 Au(111) 上の Co ポルフィリンからの K 蛍光強度曲線。Ep=11 keV。

サファイア基板(0 0 0 1)上に育成された NiO の薄膜 (膜厚 1 nm) とナノワイヤー (平均膜厚約 1 モノレーヤに相当) の測定につい

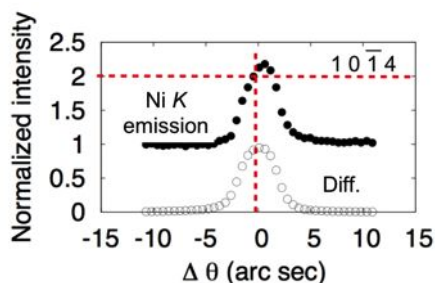


図 3 サファイア単結晶(0 0 0 1) 上に育成された NiO ナノワイヤからの Ni K 蛍光強度曲線。Ep=12.4 keV。

て報告する。サファイアは金に比べて軽元素から構成されているので、回折角度幅は狭くなる。そのため、金単結晶を調べた場合に用いた入射 X 線の鉛直面内の角度発散をより小さくし、かつ、測定中に入射ビーム強度をより安定にする必要が生じた。そこで、試料上流にチャンネルカットを 2 組並べ、フィードバックシステムを用い入射ビーム強度を安定化させた光学系を用いた。

X 線光子エネルギー 12.4 keV を用い、1 0 -1 4, 2 -1 -1 3, 0 0 0 6, 2 1 -3 3, 2 -1 -1 3, 1 1 -2 3, 1 -1 0 2, 0 1 -1 2 のそれぞれのブラッグ角の周りで、試料をロッキングさせ、Ni K の蛍光強度曲線と回折ロッキング曲線を記録した (図 3)。蛍光強度をオフブラッグ角度におけるその強度で規格化し、また、回折強度はダイレクトビーム強度で規格化した。回折強度の反射率は数 10%、とくに、1 0 -1 4 や 2 -1 -1 3 などでは約 90% と高い反射率を得た。

Ni 原子が規則位置を占有していない場合、蛍光強度曲線は回折ロッキング曲線と一致すると予想される。得られた蛍光曲線はロッキング曲線とはピーク位置、形状、高さが一致しないため、Ni 原子はそれぞれの網平面位置に対して規則的な位置を占有していることが示唆された。サファイア/NiO の界面構造を原子スケールで解析中である。

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)

坂田修身、X 線回折法で表界面・薄膜・ナノ構造で何が分かるか / Surface, thin film, and nano structural information obtained using x-ray diffraction、日本結晶学会誌、Vol.33, 2012、Page 492 ~ 500 査読有

[学会発表](計 5 件)

1) O. Sakata, M. Nakamura, Application of Hard X-ray Standing Waves to Structural Analysis of a Au (1 1 1) Substrate Surface, Sep. 16-20, 2013, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto

2) 坂田修身、表面界面に埋め込まれたナノスケール薄膜・ナノワイヤーの定量的構造研究、日本結晶学会(招待講演) 2012 年 10 月 25 日、東北大学

3) Osami Sakata, Yasuhiko Imai, Masashi Nakamura, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Hard x-ray standing waves using a horizontal focusing lens and its application to a sapphire substrate and a gold electrode, SXNS12 (The 12th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering), 2012 年 07 月 25 日 ~ 2012 年 07 月 28 日、Hyatt Regency Kolkata, India

4) Osami Sakata, Yasuhiko Imai, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Application of hard x-ray standing waves to an interface structural analysis of ultrathin NiO nanostripes on a sapphire single crystal, STAC6 (The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics), 2012 年 06 月 26 日 ~ 2012 年 06 月 28 日、メルパルク横浜

5) 坂田修身、今井康彦、中村将志、ふつうの結晶性基板との界面の構造解析に硬 X 線定在波法を適用する試み、日本結晶学会年会、2011 年 11 月 25 日、北海道大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SAKATA_Osami-j.html

http://samurai.nims.go.jp/SAKATA_Osami-e.html

<http://www.researcherid.com/rid/H-2621-2011>

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂田修身 (SAKATA, Osami)

独立行政法人物質・材料研究機構・高輝度

放射光ステーション・ステーション長

研究者番号： 40215629

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

中村将志 (NAKAMURA, Masashi)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 70348811