

(様式 2)

議事録番号

提出 2017 年 12 月 4 日

## 会合議事録

研究会名： 表面界面・薄膜ナノ構造研究会

日 時： 2017 年 10 月 27 日 13:00～17:30

場 所： 千葉大学 工学系総合研究棟 1 4 階会議室

出席者：(議事録記載者に下線)

高橋正光 (量研)、中村将志 (千葉大)、木村滋 (JASRI)、  
田尻寛男 (JASRI)、犬飼潤治 (山梨大)、桜庭裕弥 (NIMS)、  
三木一司 (兵庫県立大)、水津理恵 (千葉大)、坂本一之 (千葉大)  
計 9 名

議題：

- (1) ナノビーム X 線回折による表面界面研究への期待と展望
- (2) 表面界面・薄膜ナノ構造の X 線回折測定にナノビームを利用するさいの課題およびその解決の見通し
- (3) 表面界面・薄膜ナノ構造のナノビーム X 線回折研究を展開する上で、SPring-8 に対する高度化の要望もしくは提案

議事内容：

### 【プログラム】

1. 開催趣旨説明 高橋正光 (量研)
2. SPring-8/BL13XU におけるナノビーム利用 田尻寛男 (JASRI)
3. 燃料電池用合金ナノ粒子触媒の機能と原子配列決定 犬飼潤治 (山梨大)
4. 固液界面におけるナノビーム利用 中村将志 (千葉大)
5. 重金属半導体ドーパントの一次元構造体とその局所構造評価  
三木一司 (兵庫県立大)
6. 異常分散 XRD を利用したハーフメタルホイスラー合金の材料開拓  
桜庭裕弥 (NIMS)
7. ナノビーム X 線回折の現状と将来展望 木村滋 (JASRI)
8. 総合討論

## 1. 目的

量研・高橋から、本研究会の目的を確認するため、開催趣旨説明があった。

最初に、今後の表面分析の動向として、実用材料の表面分析の重要性が指摘された。実際に使われている表面の圧倒的多数は、単結晶でなく多結晶・微粒子である。そこではさまざまな面方位の表面が共存し、ある場合には協奏的な反応が進行している可能性すらある。

実材料表面分析の必要条件是、(1) 特定ポイントの測定、(2) 同一箇所における原子配列・電子状態などの複合的測定、(3) ハイスループットの3点にまとめられる。こういった条件を満たす研究手段として、次世代放射光光源によって大きく進展するであろうナノビームの利用は有効である。これによれば、研究用に特別に用意した試料だけでなく、実材料を直接試料とすることができる。そのため、研究開発期間の短縮や、イノベーションの加速につながり、重要な産業基盤の構築へもつながると期待される。

折しも、軟 X 線を中心とした領域での次世代放射光光源計画の一つである SLiT-J のビームラインデザインコンペが先ごろおこなわれ、SPRUC 表面界面・薄膜ナノ構造研究会の有志でも、ナノビームによる高空間分解能を有効に活かす垂直入射配置での表面分析ステーションの提案をしたところである(図1)。さらに、SPring-8 の高度化によって、X 線領域でもナノビームが一般的になれば、実材料の表面分析に向けた機会は大きく広がる。

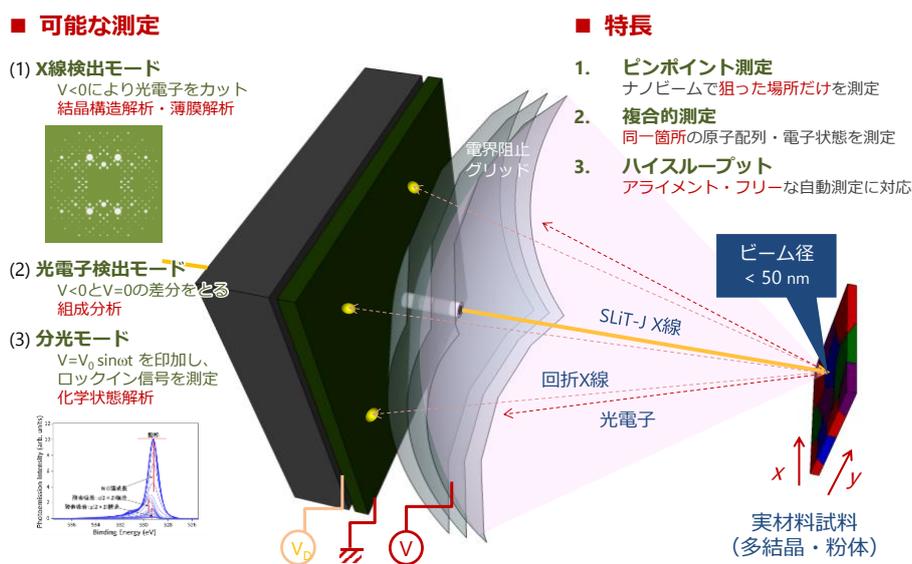


図1 ナノビームによる高空間分解能を有効に活かす垂直入射配置での表面分析方法の提案。

その一方で、超高真空中の表面への展開においては、集光光学系に大きなワーキングディスタンスが要求され、集光サイズを制限する要因となるなど、表面界面・薄膜に特有の課題も存在する。そこで、本研究会では、ナノビームに対する期待と課題を整理し、次世代光源を用いた表面界面・薄膜研究の方向を議論したい。

## 2. ナノビーム X 線回折による表面界面研究への期待と展望

### 2-1. SPring-8/BL13XU における現状と展望

本研究会でもっとも多く使われているビームラインである BL13XU における、表面界面・薄膜回折でのナノビーム利用に向けた取り組みについて、JASRI の田尻寛男氏から紹介があった。BL13XU では、屈折レンズによるマイクロビーム利用（数から数十ミクロン）は一般的になりつつある。このサイズ以下にビームサイズを小さくできないのは、表面散乱反射率が  $10^{-12}$  程度と微弱であるため、ビーム強度がボトルネックとなることが理由である。集光ビーム強度が現状の 100 倍以上なら、表面界面回折でもナノビーム利用が可能であると見積もられる。

小さなビームサイズを有効に利用するためには、試料表面に対して高角で入射し、ビームのフットプリントを小さくすることが求められる。このような観点から、透過配置での薄膜回折の測定が進められている（図 2）。この測定では、多くの表面回折点が一度に測定できるため、リアルタイム測定に向いている。シリコン基板上的ビスマス薄膜成長において、4 原子層目でおこる成長様式の変化が明らかにされた。

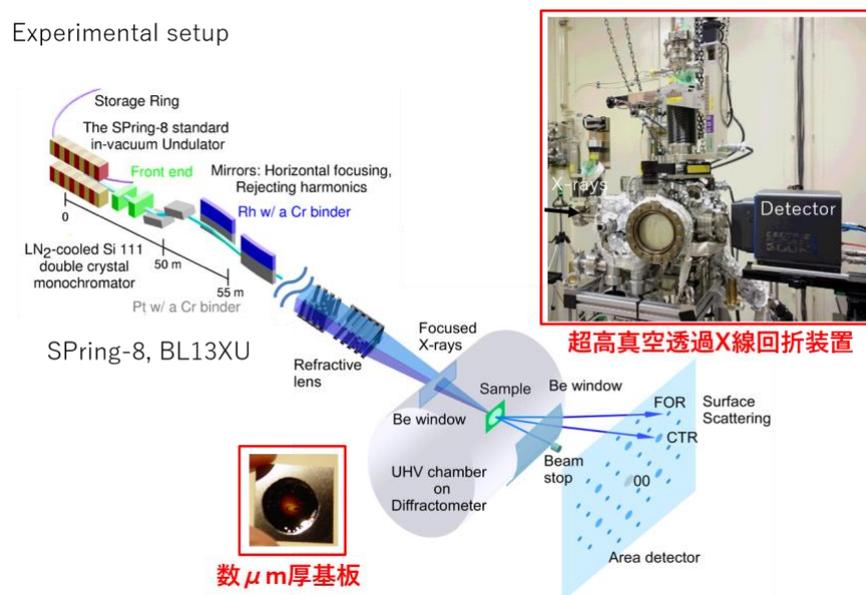


図 2 BL13XU における透過型垂直入射薄膜回折

また、コヒーレント X 線を入射光に用いた透過配置を採用すれば、コヒーレンス散乱による表面モフォロジー観察が可能であることが、予備実験とシミュレーションから示された。SPring-8 光源では、手法のデモンストレーションにとどまるが、次期計画で実現が期待される高輝度コヒーレント光源では、広範な利用展開が可能になる。

## 2-2. 表面化学反応の分析に対するナノビーム利用への期待

山梨大学の犬飼潤治教授からは、ナノビーム利用によって可能になる一粒子計測への期待が述べられた。一例として、燃料電池触媒として用いられる炭素担持 PtCo 合金ナノ粒子の構造と機能との関連の課題が取り上げられ、TEM、電子回折、STEM-EDX による局所構造解析と、X 線回折による平均構造解析を組み合わせるとともに、EXAFS による特定元素まわりの原子配列の情報を加えることによって、高い活性と耐久性を示す合金ナノ触媒の原子構造を決定した研究成果が紹介された。明らかにされた構造は、試料調製時に想定していたものとは異なっており、さらには個々の触媒ナノ粒子の構造の違いを示唆している。燃料電池に限らず、触媒、二次電池、材料科学、生物化学、環境科学、宇宙科学など多くの分野で、個々のナノ粒子の違いに着目した一粒子計測が重要になると予想され、X 線ナノビームと走査プローブ顕微鏡との融合は、一般性を持った一粒子計測手法として大いに期待される。開発の順序としては、一粒子計測の実現がまずは優先で、当面、リアルタイム測定のような時間分解能は求めないが、統計性のために多数の粒子の分析をおこなえる程度の迅速性は必要である。

千葉大学の中村将志准教授からは、電気化学反応の理解に新たな局面を開く分析ツールとしてのナノビームの有用性が指摘された。電気化学反応の解析においては、電極表面の構造だけでなく、水溶液側の電気二重層まで含んだ界面の広域構造を動的に追跡することが重要である。最近 BL13XU において得られた成果でも、燃料電池の正極における反応物質である酸素を連続的に供給できるフローセルを用いた表面 X 線回折測定から、水溶液側の水和ネットワークの有無が触媒活性を著しく変化させることが示された。また、パルス的に印加した電極電位と同期させた時分割 CTR 測定により、水和金属イオンの表面吸着から金属の還元析出に至る、サブミリ秒の時間スケールで進行する電極反応過程を明らかにした研究成果も紹介された。これら原子レベルでの精密解析には、高価なミリメートルサイズの金属単結晶電極が用いられたが、ナノビームが利用可能であれば、微小な金属粒に自然に形成するファセットを測定表面とすることができ、研究対象となる試料の種類が拡大する。また、電気化学的にも、電

極が小さくなることにより、電極表面電位の均一性の向上や、ナノ秒レンジの高速掃引が可能になり、電極表面反応の解析の高度化が大いに期待される。

### 2-3. 固体デバイス表面の分析に対するナノビーム利用への期待

兵庫県立大学の三木一司教授からは、半導体デバイス中の局所構造解析に対するナノビーム利用の可能性が提案された。シリコン中に Bi や Mn など重元素を原子層状あるいは一次元鎖状にドーピングする、いわゆる  $\delta$  ドーピングによって、量子情報処理デバイスやスピントロニクスデバイスへの応用が期待される。これらのドーパントが母結晶中にどのような構造で取り込まれているかは、ドーパントとしての活性化状態を考察するためにも重要である。BL13XU での表面 X 線回折測定、BL37XU での XAFS 測定を通じた、試料全体にわたる多数の局所構造の平均的な評価を活用することで、Mn シングル原子細線のシリコン中への埋め込みや、400°C-600°C で完全に活性化した Bi ドーパントの 1 次元構造の形成の成果が得られている。ただし、ドーパント周りの局所構造は、試料全体で広く見ると、色々な構造が混在している可能性が高い。したがって、ナノビームによって測定範囲を限定した解析が重要である。究極の理想はドーパント 1 つのみを見ることであるが、強度の問題から、次期光源でも難しいと思われる。

NIMS の桜庭裕弥氏からは、スピントロニクスデバイスの評価に対するナノビーム活用の提案がなされた。デバイス性能を飛躍的に向上させる究極的スピントロニクス材料として、近年、ハーフメタルホイスラー合金が注目されている。この系は、構成元素の規則状態が磁性を支配する要因となるが、Co, Mn, Fe など近接する元素で構成されているため、一般的にはその評価が困難である。そこで、BL13XU における異常分散 X 線回折によって、ホイスラー合金薄膜の原子規則状態を評価し、スピン分極率との相関を実証した研究成果が報告された。今後、実用デバイスの実現に向けて必要と考えられる課題として、多結晶の極薄膜試料の解析、深さ分解評価による界面領域とバルク領域の切り分け、サブミクロンサイズデバイスの個別評価が想定され、ナノビームへの期待は大きい。

### 3. 表面界面回折に向けたナノビーム X 線利用の課題と展望

JASRI の木村滋氏から、BL13XU における大気中でのナノビーム X 線回折の現状および課題が紹介された。BL13XU のナノビームステーションでは、集光素子としてフレネルゾーンプレートが採用されている。これは、光軸上に集光点があることが回折実験には大きな利点となり、調整が容易になるので、限られたマシンタイムを有効に使うという観点から非常に重要であったためである。本

システムを用いた利用研究例として、1T-TaS<sub>2</sub> の電荷密度波、Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Ge 微細加工構造の局所歪み、加工基板上の AlN 膜などの成果が得られている。他施設と比較した場合、BL13XU では、恒温実験ハッチによる長時間安定な測定が可能という長所を有する一方、大面積ピクセルアレイ検出器が不整備、低温、高温測定に対応していないという弱点もある。ナノビームを回折実験に利用する際の今後の課題としては、回折計の偏芯誤差、希望する位置にビームを照射する方法の確立、入射ビームの発散角とコヒーレンス長の問題が挙げられる。回折計の偏芯に対しては、エアベアリングのステージやフィードバックシステムの導入が試みられている。二つめの課題への解決策として、BL13XU では、予めオフラインで形状測定することで、任意の位置を回折計の回転中心に合わせるができる技術を開発中である。コヒーレントな集光ビームの利用については、従来の平行ビームを前提にした回折実験のスキームとは異なる新しい測定手法の考案が必要かもしれない。

#### 4. SPring-8 高度化として何が必要か

BL13XU を中心とする表面界面・薄膜ナノ構造 X 線回折の成果と、ナノビーム回折に対する期待の報告に加え、BL11XU における超高真空中マイクロビーム回折の現状をふまえて、以下の観点で総合討論をおこなった。詳細は動向調査報告書に記述されるので、ここでは項目のみを挙げる。

- ・集光ビームのスペック（集光サイズ、ビームフラックス、ズーム機能）
- ・測定環境について（振動や温度の安定化）
- ・SPring-8 で展開すべき特色ある表面界面研究とは何か
- ・検出器・データ収集システムの検討
- ・放射光 X 線回折と相補的に用いられるべき測定手法の整備について
- ・新規測定・解析手法の可能性