

(様式 2)

議事録番号

提出 2013 年 1 月 9 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：2012 年 8 月 24 日

場 所：大阪大学吹田キャンパス R 4 棟（材料開発・物性記念館）研修室

出席者：有賀哲也（京都大・研究会代表）、花田貴（東北大）、木村滋（JASRI）、高橋正光（原研）、坂田修身（NIMS）、白澤徹郎（東京大）、坂本一之（千葉大）、高橋功（関学大）、齋藤彰（大阪大）、田尻寛男（JASRI・副代表）

計 10 名（学生含まず）

議題： 研究報告、および SPring-8 次期計画を含む放射光施設の動向に関する議論・意見交換

議事内容：

### （1）概要

表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究のさらなる進展を目指すために、これまでの研究成果を報告するとともに、SPring-8 次期計画や現 SPring-8 装置に関して議論を行い、研究会としての意見を集約することを目的とした。

### （2）研究報告

有賀哲也氏：本研究会の意義・目的として、ユーザーの声（現場の声）の集約、先駆的研究の推進が強調された。

田尻寛男氏：表面界面構造解析ビームライン BL13XU の高度化の提案。一例として、X線レンズやワイドバンド分光器による利用ビームの高フラックス化の進捗状況報告。新しい解析法として、表面構造のモデルフリー解析が紹介された。

木村滋氏：放射光マイクロ回折によるナノ構造研究について現況と課題の報告。ゾーンプレート、KB ミラー、屈折レンズなどの各種集光素子の長を概観し、ナノビーム集光技術への期待が述べられた。

花田貴氏：放射光を用いた InGa<sub>N</sub> 薄膜評価の報告。窒化物・酸化物成長における表面の効果を検証するための、放射光その場観察に必要な新しい真空装置

(RF-MBE) の提案があった。

高橋正光氏：代表的な水素吸蔵材料である Pd について、表面付近の水素取り込み過程の表面回折による結果と考察。結晶成長ダイナミクスを観察するためにコヒーレント X 線回折を利用する手法を提案。表面における XPCS。

坂田修身氏：圧電体薄膜の電場パルスによるドメインの応答性について、時間分解計測による結果が報告された。X 線定在波法による時間分解計測の展望。

白澤徹郎氏：白色ビームを利用する多波長同時分散光学系を用いた CTR 散乱迅速測定法が紹介された。また、その時間分解計測への展望。

坂本一之氏：表面がもつ（二次元的）対称性に依存して現れる Rashba 効果を、光電子分光で解析した例が示された。Rashba 効果物質表面の構造情報は皆無に等しいため、これら物質表面の放射光構造解析への期待が述べられた。

### （3）総合討論

研究会ユーザーの大半が利用している BL13XU と次世代光源への期待について、総合討論を行った。SPring-8 に関する意見内容は「SPring-8 ユーザー共同体研究会 利用者の動向調査報告書」を参照のこと。現 SPring-8 から SPring-8 次期計画までをつなぐ中期的な視点も、当該研究分野の発展にとって重要であることが再確認された。

※別紙に講演者の発表資料を添付。

以上

# 表面界面・薄膜ナノ構造研究会 第一回研究会資料

有賀哲也（研究会代表、京都大）  
田尻寛男（副代表、JASRI/SPring-8）

SPRUC 表面界面・薄膜ナノ構造研究会  
SPring-8 シンポジウム2012 サテライト研究会  
日時：2012年8月24日（金）13:00-17:00  
場所：大阪大学吹田キャンパス

プログラム（敬称略）

13:00-13:10「はじめに」

有賀哲也（京都大）

13:10-13:35「表面界面構造解析ビームライン BL13XU の現況と高度化計画」

田尻寛男（JASRI）

13:35-14:00「次世代光源への期待：時間分解計測、および定在波法の観点から」

坂田修身（NIMS）

14:00-14:25「マイクロ回折による表面界面・薄膜ナノ構造研究と次世代光源への期待」

木村滋（JASRI）

14:25-14:50「InGaN 薄膜評価と窒化物・酸化物成長その場観察への次世代光源の活用」

花田貴（東北大）

14:50-15:05

休憩

15:05-15:30 「X線回折による表面構造研究と次世代光源への期待」

高橋正光 (JAEA)

15:30-15:55 「多波長同時分散光学系を用いた CTR 散乱迅速測定法の開発と次世代光源への期待」

白澤徹郎 (東京大)

15:55-16:20 「特異なラシュバ効果の発現と X線表面構造研究への期待」

坂本一之 (千葉大)

16:20-17:00 「BL13XU への期待と次世代光源について」

総合討論

# 表面界面・薄膜ナノ構造研究会

- ・ 固体表面界面や、そこに生成する低次元物質の構造や物性が研究対象  
(具体的には、よく規定された金属、半導体結晶のほか、酸化物結晶、有機結晶、触媒の表面層やその上に成長した薄膜、ナノスケール・デバイス材料)

- ・ X線の回折・散乱現象を利用：  
原子レベルの分解能で構造評価・解析する放射光利用

- ・ 表面界面構造解析ビームラインBL13XUが主軸

研究会会員：  
159名  
8月15日時点

- ・ 主たる計測手法：  
表面X線回折法（微小角入射X線回折と結晶裁断ロッド(CTR)散乱）  
反射率法、マイクロビーム回折法、X線定在波法

- ・ 得られる構造情報の質的革新をもたらす新しい計測法の実現  
これによって、新しい表面現象を発見、表面界面機能を解明

- ・ SPring-8次期計画につながる先駆的研究の推進：  
表面構造科学分野でのコヒーレント光やナノ集光ビームおよび、  
フェムト・ピコ秒ビームの積極利用

# 表面界面・薄膜ナノ構造研究会の来歴

## (建設フェーズ)

表面界面構造サブグループ：H6(1994)-H11  
代表：高橋敏男（東大）

(BL13XU建設フェーズ)  
-2002年 BL09回折計利用  
2002年 BL13XU共用開始

H12(2000)-H17  
代表：高橋敏男、副代表 坂田修身（JASRI）

敬称略

## (利用フェーズ)

利用懇 表界面・薄膜ナノ構造研究会/  
Nanostructures of Surface, Interface, and Thin film  
第一期研究会：H18-H19  
代表 吉本護（東工大）、副代表 坂田修身（JASRI）

第二期研究会：H20-H21  
代表 高橋功（関学大）、副代表 坂田修身（JASRI）

第三期研究会：H22-H23  
代表 高橋功（関学大）、副代表 坂田修身（JASRI）

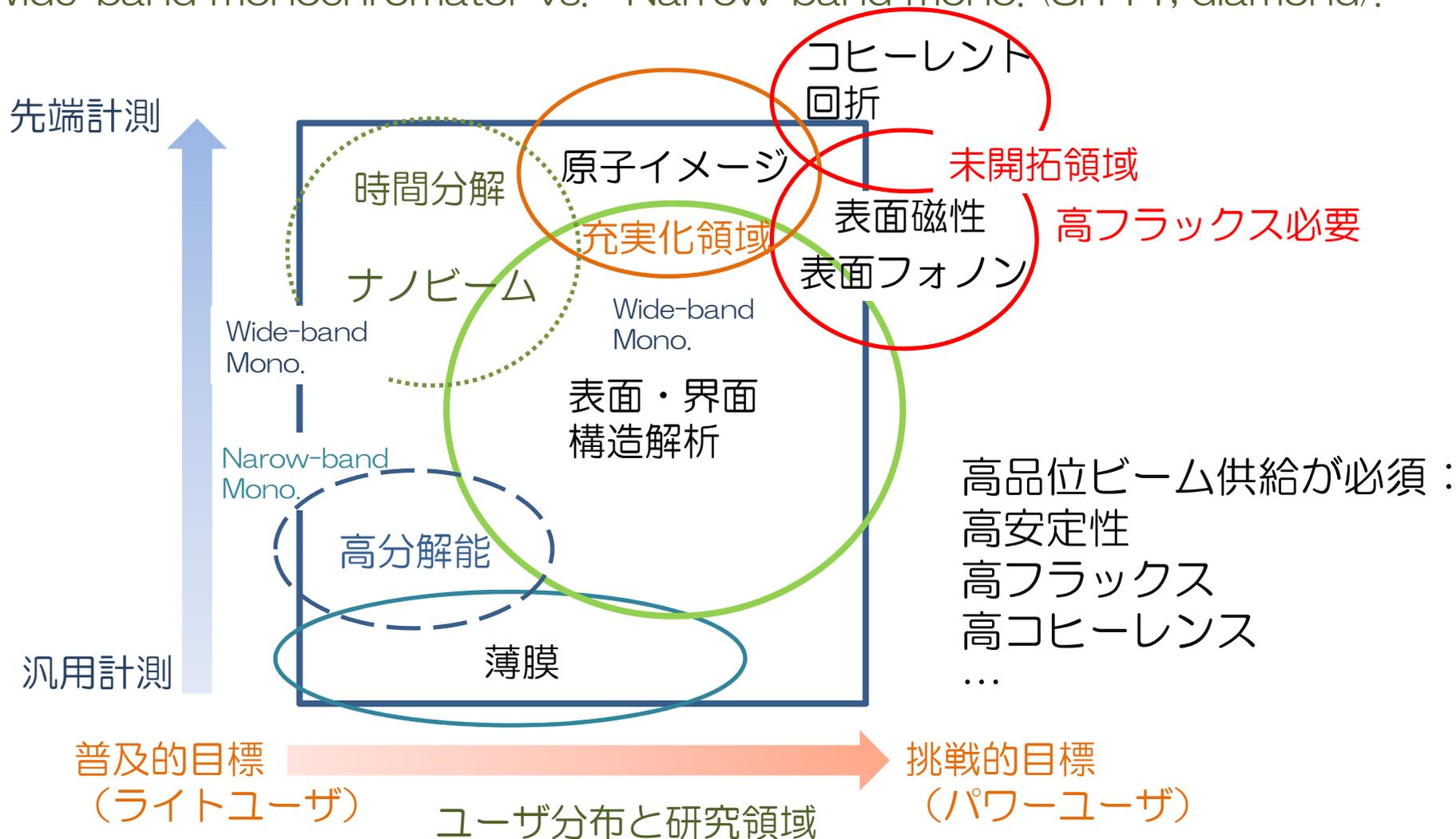
## (利用・次期計画フェーズ)

ユーザー共同体研究会  
表面界面・薄膜ナノ構造研究会/  
Structural Science of Surfaces, Interfaces, Thin-Films, and  
Nano-Materials  
第一期研究会：H24-  
代表 有賀哲也（京大）、副代表 田尻寛男（JASRI）

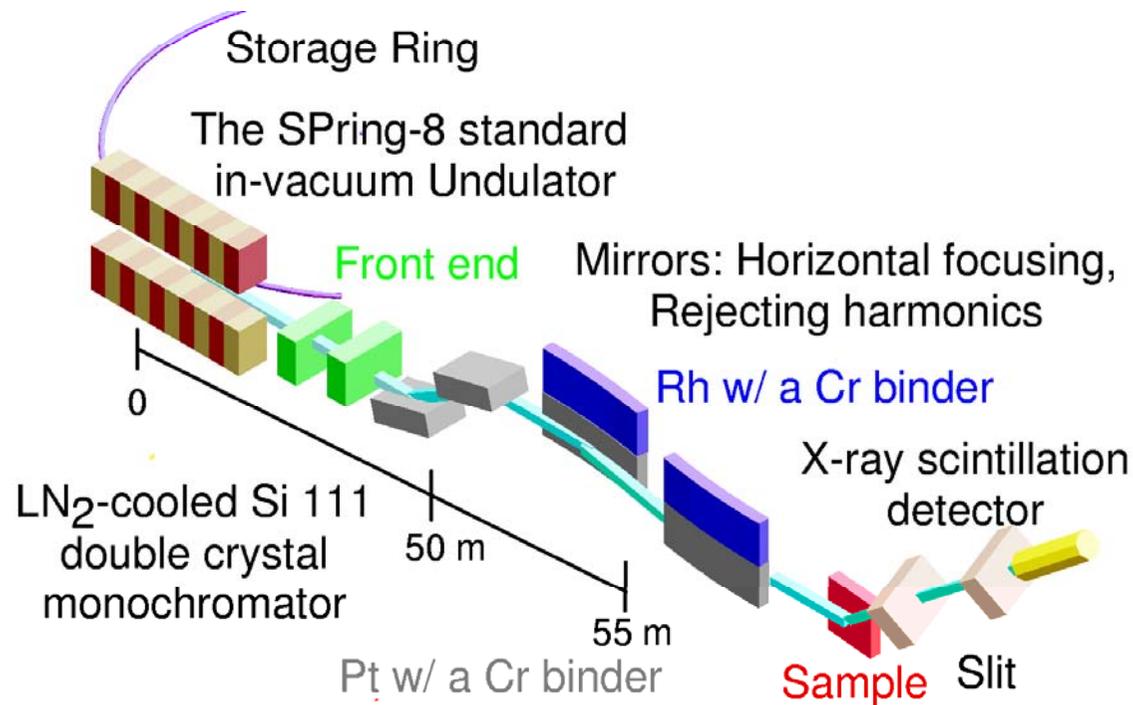
...

# Scope of **surface science** tractable with increased X-ray flux @BL13XU

Wide-band monochromator vs. Narrow-band mono. (Si111, diamond).



# BL13XU for surface and interface structure



**For studying such systems,**

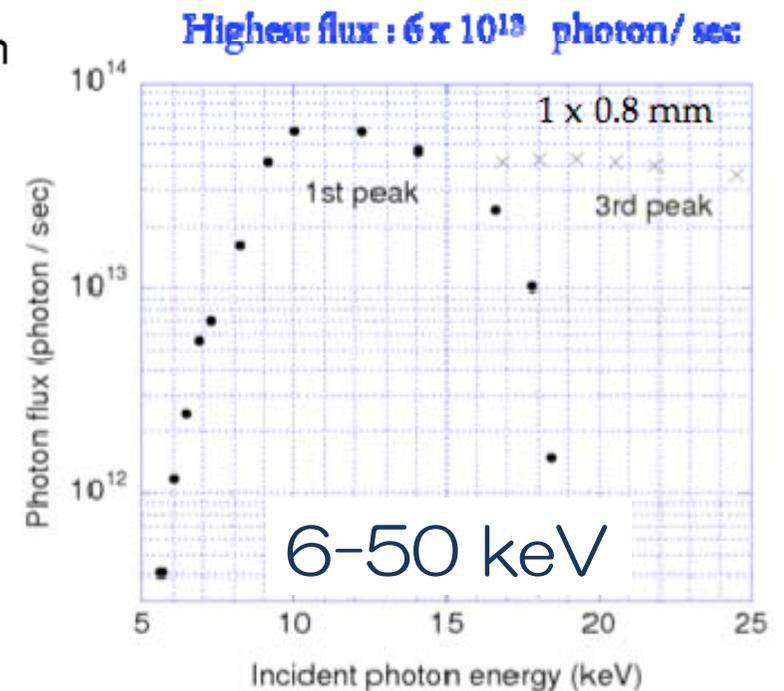
**1. Multi-axis diff.**

**2. S2 + D2 diff. coupled to a UHV chamber**

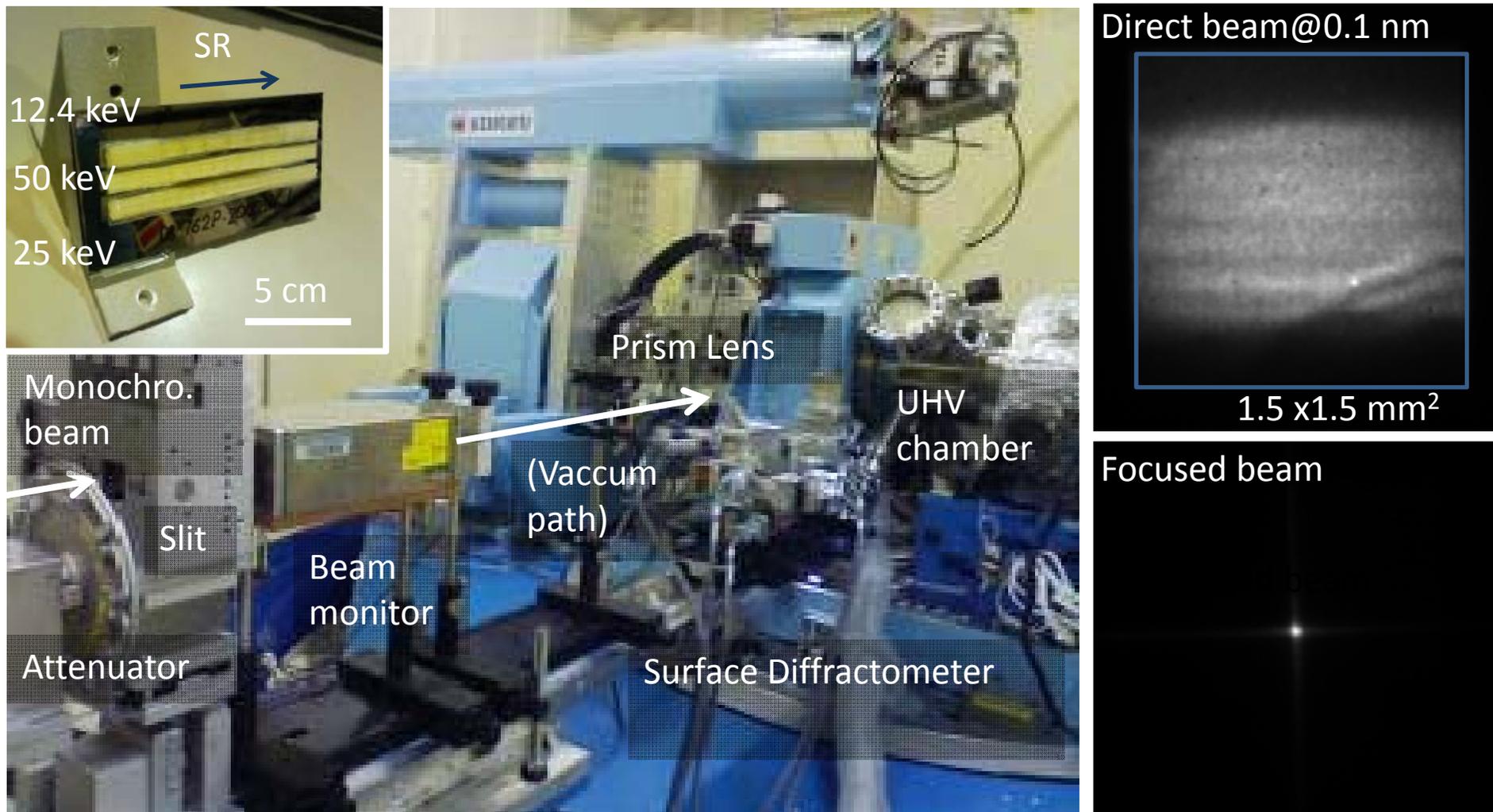
**3. Microbeam diff.**

主に、回折法(diffraction)をもちいて表面・界面の原子配列を解析。バルク結晶の回折強度に比して1億分の1以上( $10^{-8}$ )、強度の弱い表面からのX線回折を検出するには必須の光源。

数原子層程度の低次元構造(2D, 1D)が対象

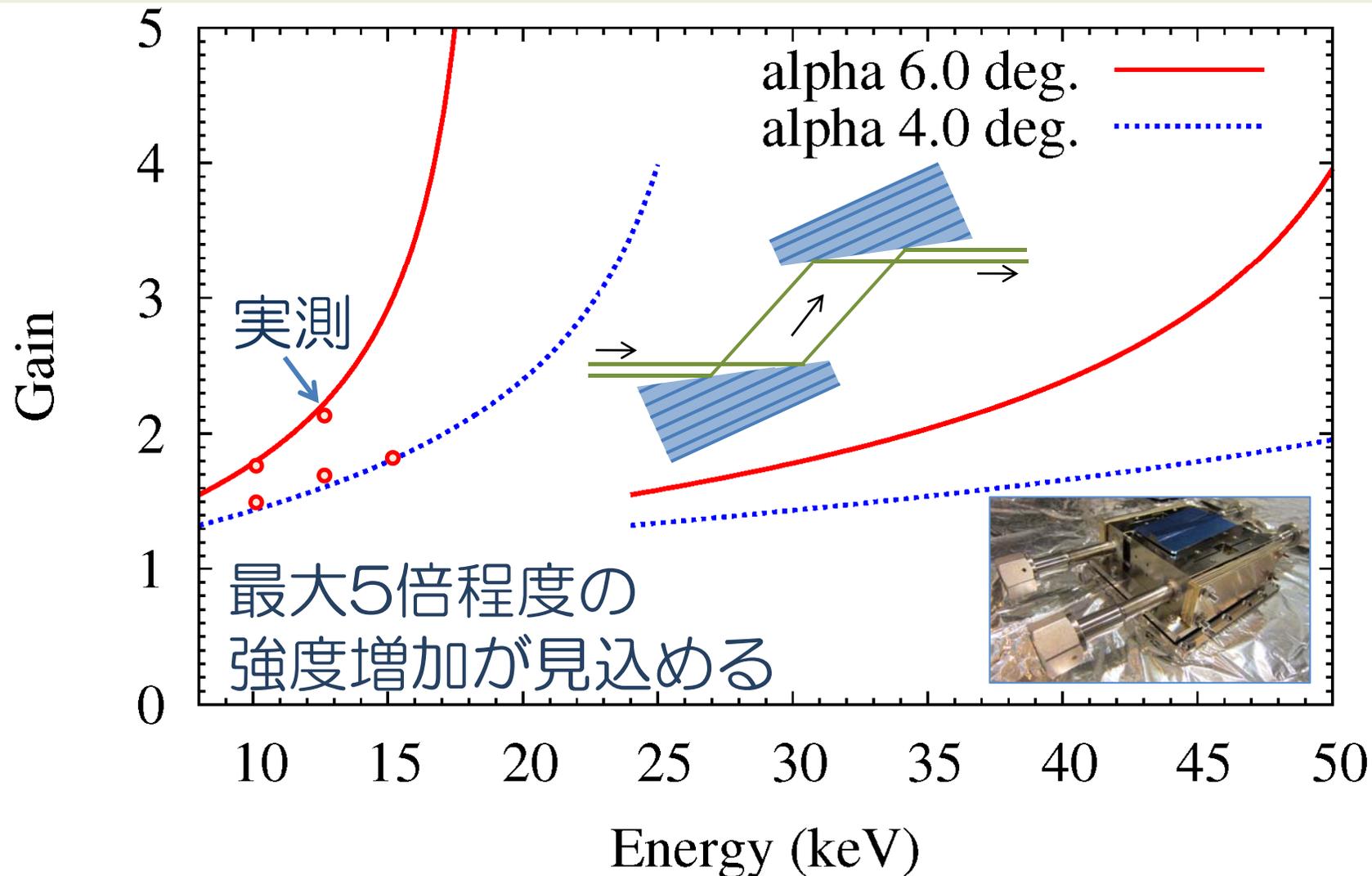


# Higher-flux beam with prism X-ray lens



Gain of prism-type refractive lenses is over **25**.

# 0.1%バンド巾分光結晶（非対称結晶） による汎用条件での強度増大



0.1%バンド巾分光結晶と屈折レンズで、0.1mmビームで $10^{14}$ ph/sに迫る  
Fluxを実現し、ID光源の性能を余すことなく利用

# 現状ID光源での利用ビーム高フラックス化: Summary

表面における先駆的研究（原子イメージング、磁気回折、フォノン散乱、コヒーレント回折）を推進するには、あくなき高フラックス化が肝心

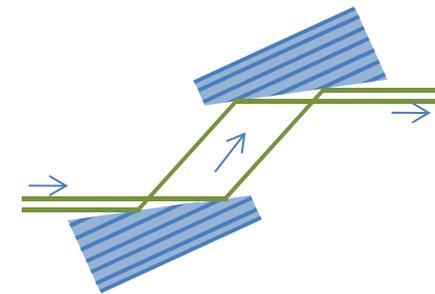
- ・ エネルギーバンド巾0.1%の分光結晶として、  
Si111の非対称結晶が有望：

広いエネルギー領域で入射強度の増大（最大4倍程度）が見込める。

角度発散のデザインが可能。 表面回折では50 urad程度までが適当。

高エネルギーでも高い利得。

50 uradを超える発散ビームの利用についても17 keV付近でR&D可能。



- ・ 屈折レンズで利得25程度をすでに実現（12.4 keV）

- ・ 非対称Si結晶分光器と屈折レンズの組み合わせで  
100 um角ビームの強度を現状の100倍にする

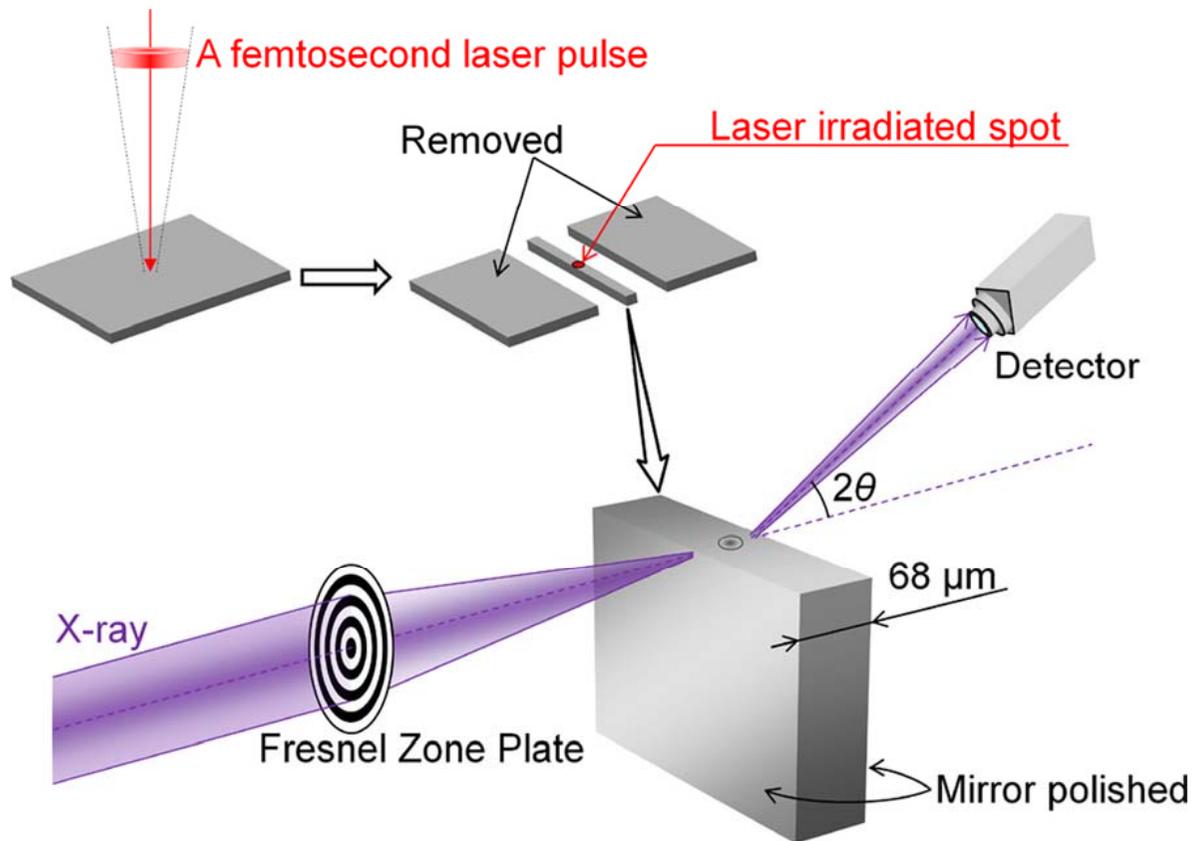
現状  $2 \times 10^{11}$  ph/s >  $2 \times 10^{13}$  ph/s

c.f.  $1 \times 10^{13}$  ph/s @ESRF ID03

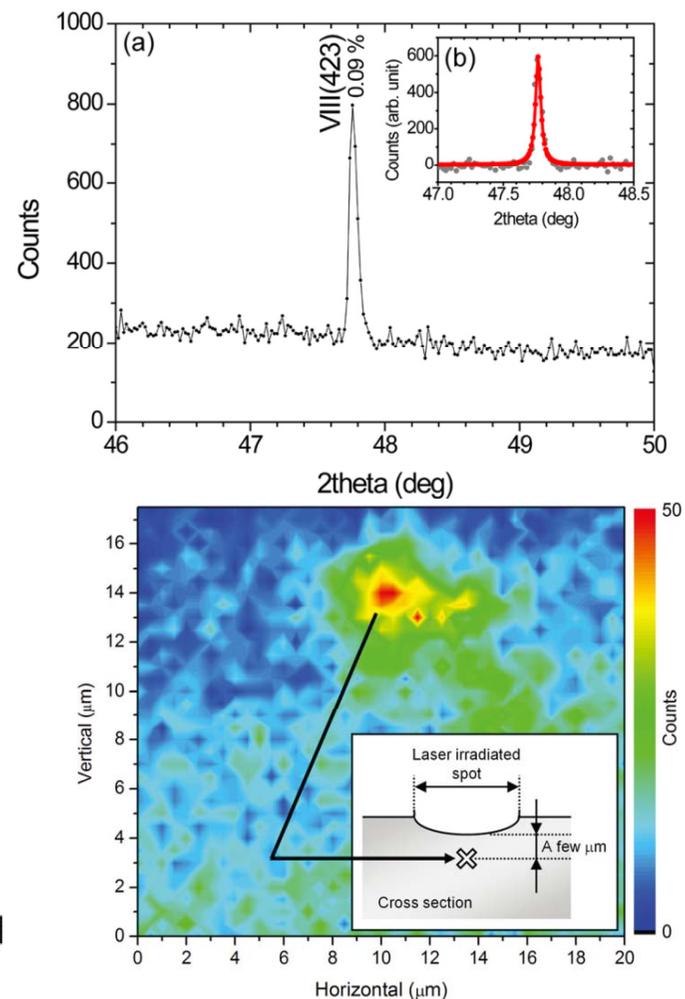
結果、表面回折のシグナル（現状2 cps）は200 cps程度にまで増加する。

# Synthesis of submicron metastable phase of silicon using femtosecond laser-driven shock wave

M. Tsujino et al., JAP 110, 126103 (2011)

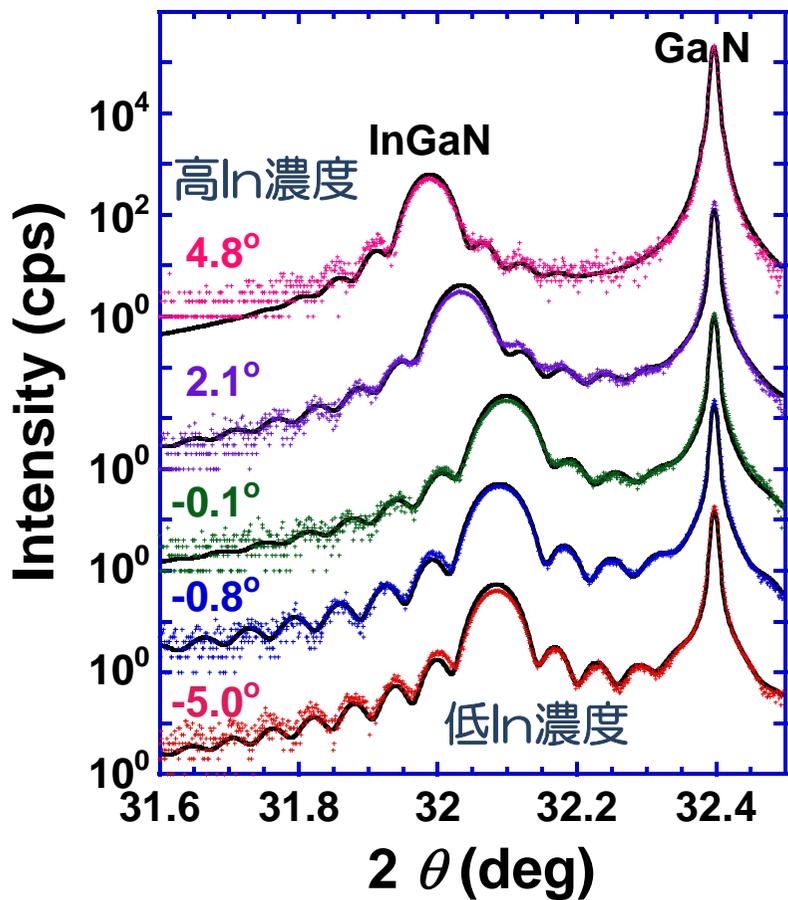


試料の作製方法と測定配置



マイクロ回折で見つけた準安定相  
ピークと回折マッピング

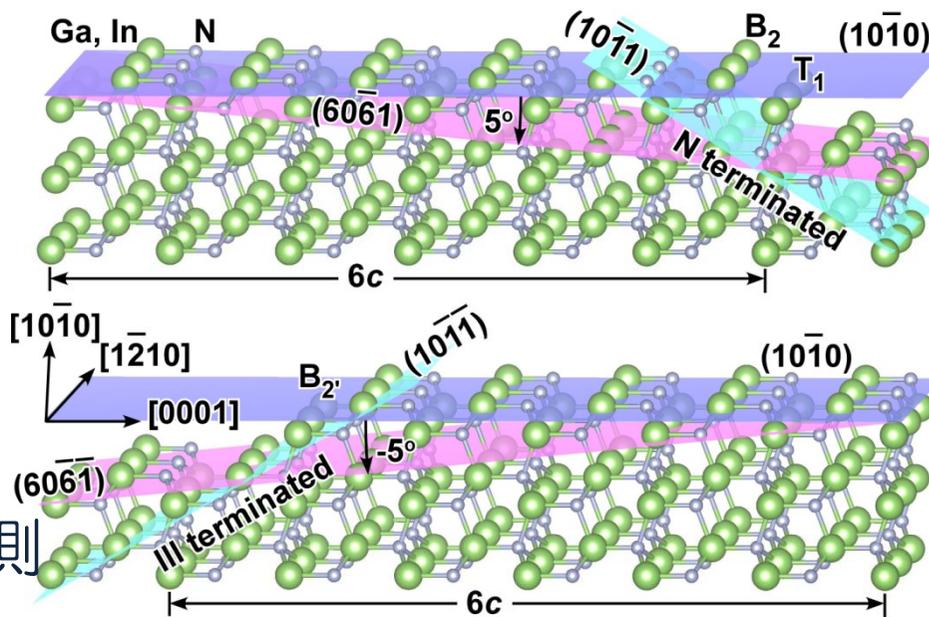
# $m$ 面GaN上InGaN薄膜のIn濃度の非対称off角依存性



異常分散を用いて±cを決定  
c方向に微傾斜したm基板off角符号を正しく判定

+c方向が表面側に突き出した+off角で高In濃度

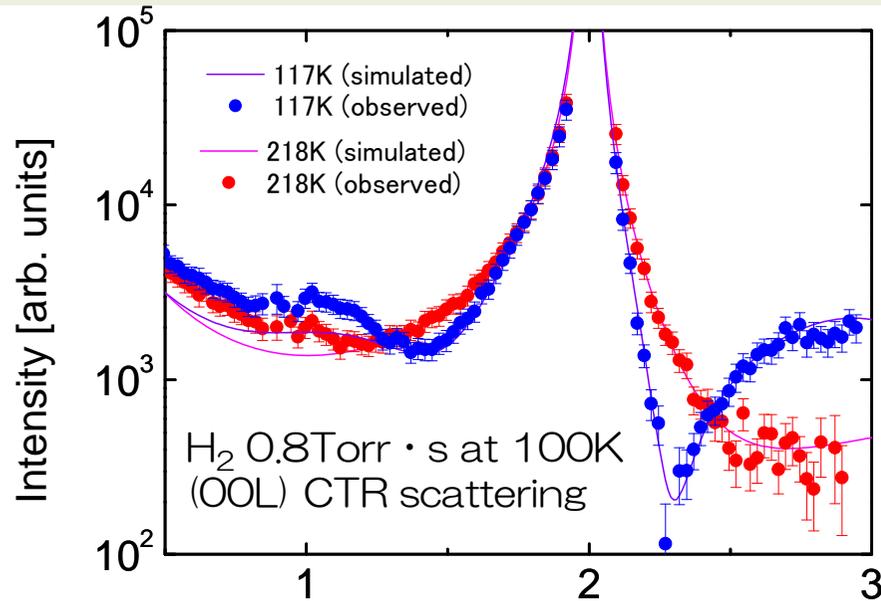
stepでのIII族ボンド数が少ないほうが  
GaのIn置換による結合energy、  
歪energyの損失が小さく高In取込率



三結晶回折法による高分解能計測  
アナライザ (Si111)

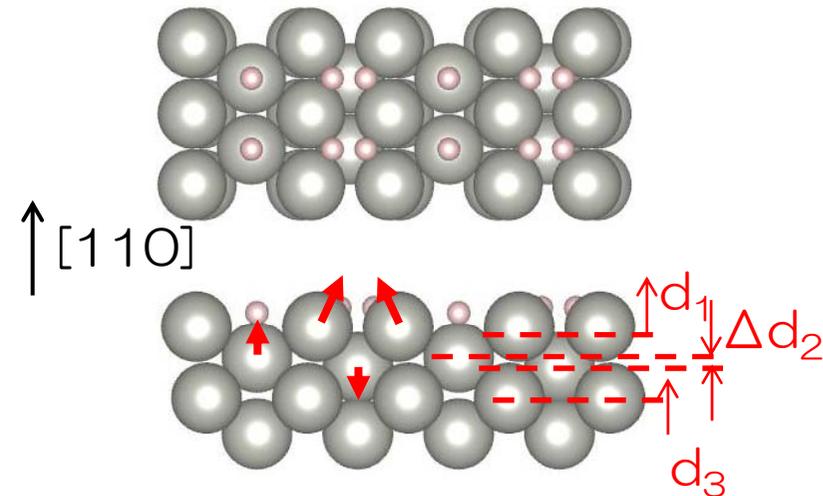
# 水素吸着・脱離にともなうPd(110)の構造変化

原研 高橋正光グループ

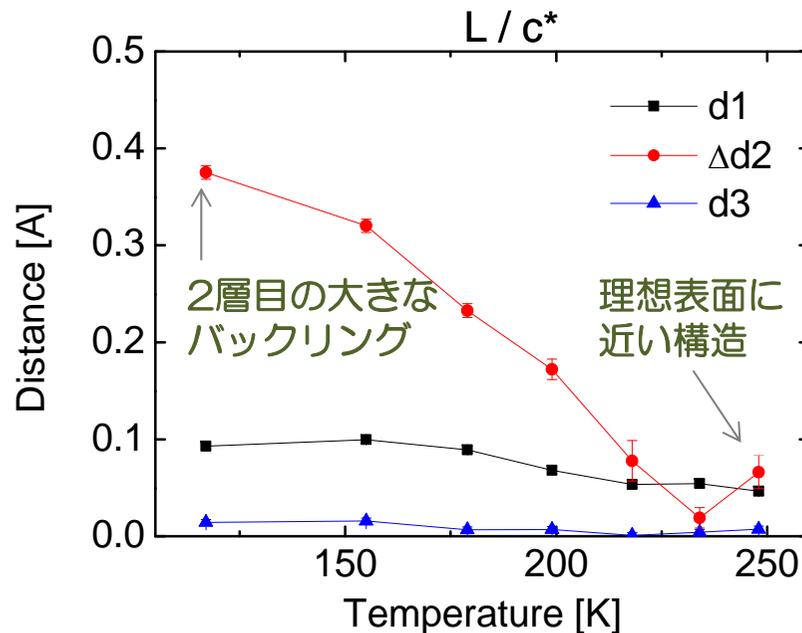


フィッティングパラメータ

● [110]



$d_1$	1層目の座標
$\Delta d_2$	2層目のバックリング
$d_3$	3層目の座標



表面×線回折によるその場構造観察

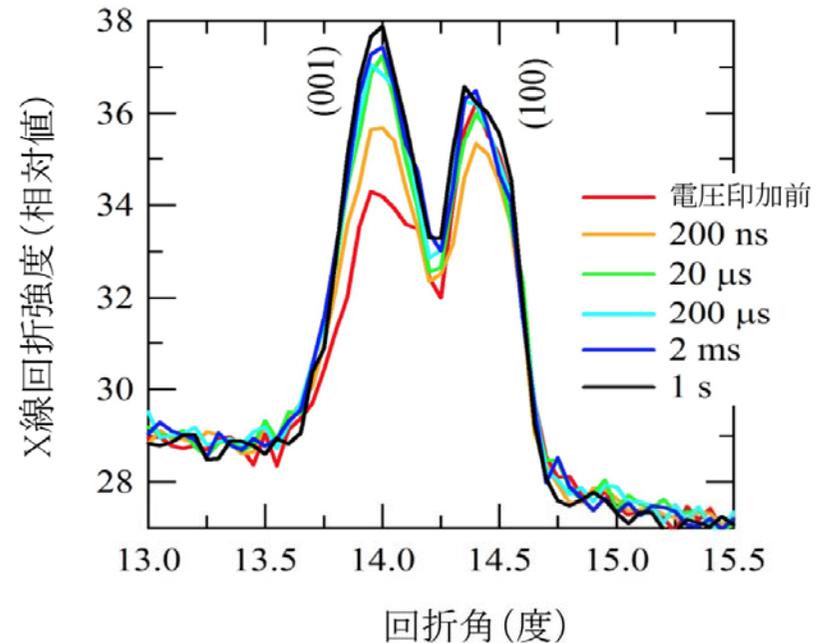
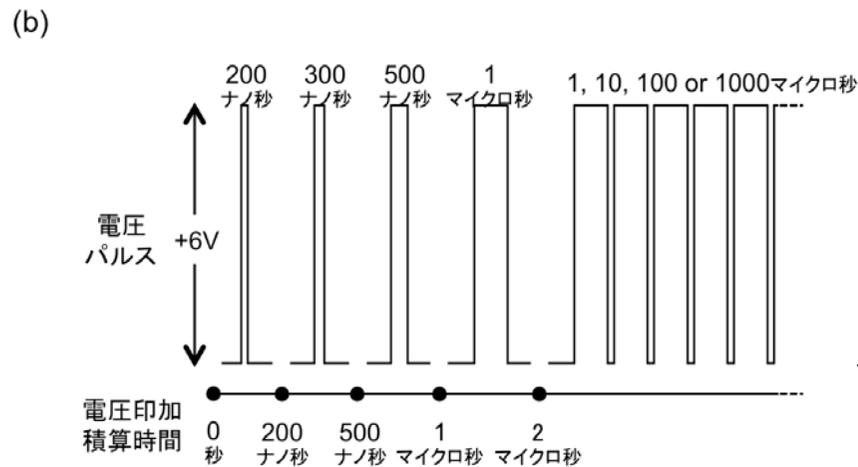
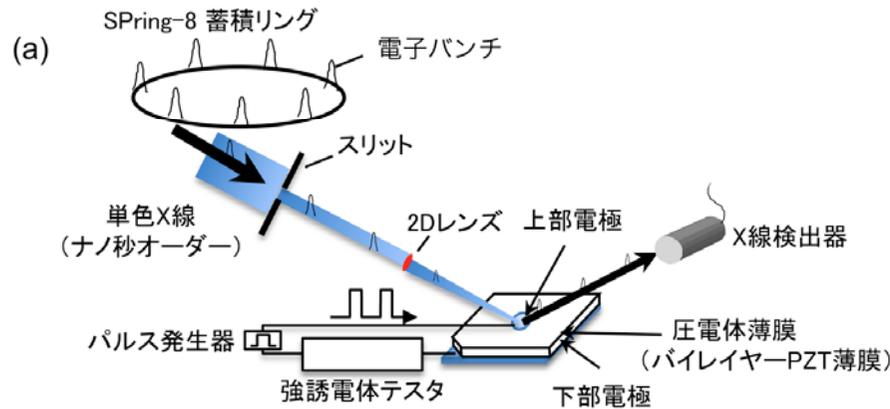
# “ナノドメイン”構造を有する圧電体薄膜の超高速応答を実証

大きな圧電性を示す物質では、電圧を加えた時の結晶自身の伸びよりも、ドメインと呼ばれる微小領域の結晶の向きの変化が、圧電性に大きく寄与

薄膜状の試料では、常に基板に固定されて（クランピング効果）微小領域の結晶の向きの変化が抑制されるために、ドメイン変化は高速に応答できないと言われていた。

試料：強誘電体かつ圧電体であるチタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 薄膜  
 $PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$  (PZT 30/70) (70nm)/  
 $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  (PZT 70/30) (70nm)/Pt/Si

1千万分の2秒の高速で微小領域の結晶の向きが変化することを観測できた。

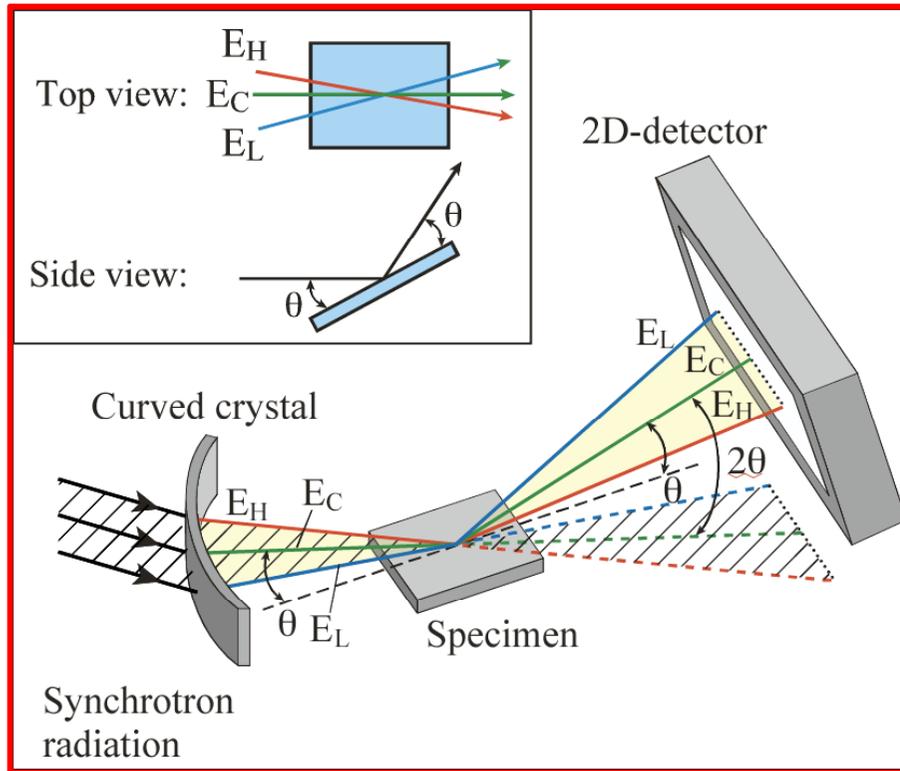


Y. Ehara, S. Yasui, J. Ngata, D. Kan, V. Anbusathaiah, T. Yamada, Q. Sakata, H. Funakubo, V. Nagarajan, “Ultrafast Switching of Ferroelastic Nanodomains in Bilayered Ferroelectric Thin Films”, Appl. Phys. Lett. 99, 182906 (2011)

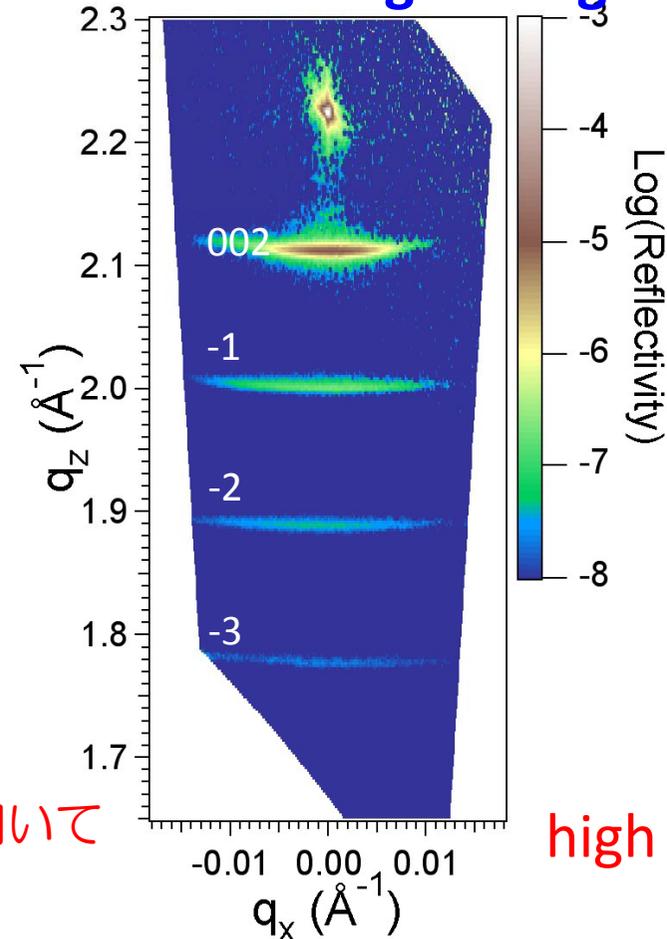
# 多波長分散型配置による新しい測定法

東京大 白澤グループ

彎曲結晶ポリクロメーターを用いる配置



## 2D Reciprocal Space map from a Single Image



収束角の関数で波長が連続的に変化するX線を用いて  
CTR散乱プロファイルを同時測定

DXAFS: T. Matsushita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).

DXR: T. Matsushita *et al.*, Appl. Phys. Lett., **92**, 024103 (2008).

DCTR: T. Matsushita *et al.*, J. Appl. Phys. **110**, 10209 (2011).

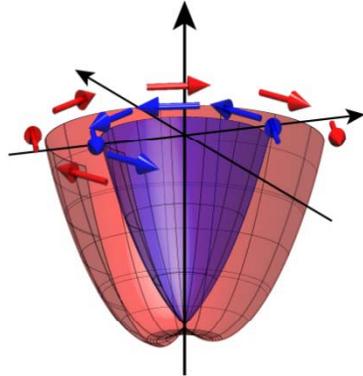
Data collection time 1s

(conventional scan 30000s)

# 特異なラシュバ効果の発現とX線表面構造研究への期待

千葉大 坂本一之グループ

## 二次元自由電子でのRashba効果

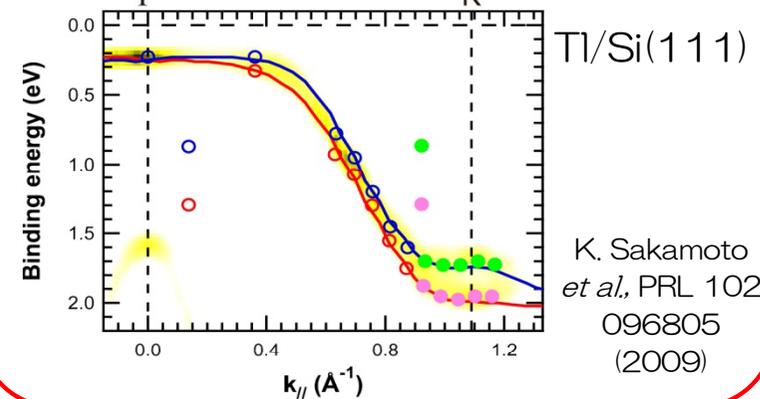


時間反転対称性のある点で発現  
スピンの向きは表面に平行で波数に垂直

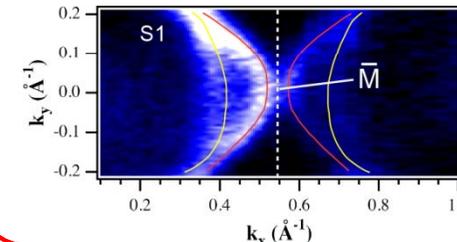
## 実表面でのRashba効果

### 対称性に起因した特異なRashba効果

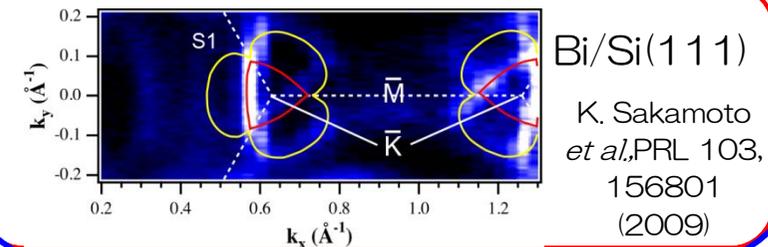
#### $C_3$ : 表面垂直方向のスピンの



#### $C_{1h}$ : 閉じないスピン構造



#### $C_{3v}$ : 時間反転対称性のない点



## 特異なRashba効果

基礎科学的興味

+

応用的興味

高効率・多機能半導体スピントロニクスデバイス

発現のメカニズムの解明

対称性の理解

表面原子構造の決定が不可欠

# SPring-8次期計画：キーワード

1) 標準IDで0.1 mmビームの輝度が現状より3桁アップ。(10<sup>15</sup> ph/s, 電子ビームエミッタンス低減の効果)

1) の条件の下で：

- (ほぼ) 完全コヒーレンスビームが利用可
- pico-sec, femt-secビームが利用可
- ナノ集光ビームが利用可

SPring-8次期計画では、コヒーレント光やナノ集光ビームおよび、フェムト・ピコ秒ビーム等多彩なビームが高輝度で利用できる。

したがって、輝度不足の問題が解消された状態で、これら諸ビーム性能を利用した表面構造物性研究が現実に可能となることが期待できる。

そこで、利用ビームのさらなる大強度化を目指し、上記ビーム性能を限定的ながらも利活用した先端研究を現状光源で支援するための装置整備・高度化を進める。

# Beam property of X-ray sources

	パルス巾 (時間)	バンド巾	エミッタンス (pm.rad)	ピーク輝度 (ph/s/mrad <sup>2</sup> /mm <sup>2</sup> / 0.1%b.w./mA)	平均輝度 (ph/s/mrad <sup>2</sup> /mm <sup>2</sup> / 0.1%b.w./mA)	コヒーレンス
SPring-8 ID	50 ps	2.0%	h:3.4x10 <sup>3</sup> v:6.8	8.0x10 <sup>21</sup> @ 12.4 keV	1.6x10 <sup>20</sup>	△
ERL	0.1 ps	0.3%	100	1.1x10 <sup>26</sup> @ 8.2 keV	4x10 <sup>22</sup>	○
SP8 II ID	1 ps	0.2%	80 80	1.25x10 <sup>26</sup> @ 12.4 keV	5x10 <sup>22</sup> 輝度2桁大	○
XFEL	0.01 ps	0.009%	60	6.5x10 <sup>32</sup> @ 10 keV	2x10 <sup>21</sup> (5x10 <sup>11</sup> ph/shot @10 keV)	◎
シリコン111 ダイヤモンド		0.01%				
ダイヤモンド		0.01%				
ベリリウム		> 0.1 %				
湾曲シリコン		> 0.1 %				
表面回折		< ~0.1%				

$$[\text{Brilliance (輝度)}] = [\text{Brightness}] / 2.35^2 s_x s_y$$

表面回折実験には、バンド巾0.1%程度の分光結晶が望ましい。

Hiroo TAJIRI  
2011.03.11

# Beam property of beamline

Hiroo TAJIRI  
2011.03.11

SPring-8利用者懇談会「表界面・薄膜ナノ構造研究会」

	バンド巾	ビームサイズ (h, v)	光子数@12.4 keV (フラックス)
SPring-8 ID40	2.0%	~1.5x1.0 mm	1x10 <sup>15</sup> ph/s
SP8 ID13+Si mono.	0.01%	1.5x1.0 mm	2x10 <sup>13</sup> ph/s 実測
		0.3x0.3 mm w/ mirror	2x10 <sup>12</sup> ph/s 実測
		0.1x0.1 mm w/ mirror	2.5x10 <sup>11</sup> ph/s 実測
SP8 II ID	0.2%	~0.1x0.1 mm	~1x10 <sup>15</sup> ph/s 輝度2桁大
SP8 II ID + Si mono.	0.01%	0.1x0.1 mm	~2.5x10 <sup>14</sup> ph/s 輝度2桁大、バンド巾1桁小の恩恵
シリコン111 ダイヤモンド	0.01%		
ベリリウム	> 0.1 %		
湾曲シリコン	> 0.1 %		
表面回折	< ~0.1%	h0.1xv0.1 mm	

← 0.1% b.w. mono.で  
1桁強度上げられる

← 0.1% b.w. mono.で  
1桁強度上げられる

c.f. 0.3 mmビーム  
4x10<sup>14</sup> ph/s

バンド巾0.1 %のモノクロメータによって0.1 mmビームを、  
 現世代SP8 ID13: 2.5x10<sup>12</sup> ph/s (集光レンズあり 5x10<sup>13</sup> ph/s)  
 次世代SP8II ID: 1x10<sup>15</sup> ph/s 程度まで強くできるはず

# Direction of upgrading optics@BL13XU for next-generation sources

表面回折実験には、バンド巾0.1%程度の分光結晶が望ましい。



- ・ SPring-8II（次世代光源計画）のアンジュレータ性能を考慮すると、表面・界面X線回折において次世代アンジュレータ光の直接利用も検討に値する。
- ・ そのための表面・界面回折分野の取り組みとして、次世代アンジュレータ光のエネルギー幅に相当する光源を用意して、次世代アンジュレータ光の直接利用についての実験的検証を行うことが有用である。
- ・ この検証に必要なエネルギー幅のビームを生成する光学系として、ワイドバンド結晶を分光器に導入することが考えられる。

表面回折に適したワイドバンド結晶に求められること：

- ・ エネルギーバンド巾および角度発散を制御・デザインできる
- ・ X線光学的精密計測（XSW…）や光学素子を利用できる