

提出 2009年 3月 18日

## 会合議事録

研究会名：SPring-8利用者懇談会 表界面・薄膜ナノ構造研究会

日時：平成21年3月14日（土）12時30-16時30分

場所：

出席者：（議事録記載者に下線）高橋功（関西学院大学）、坂田修身（JASRI/SPring-8）、吉本 護（東京工業大学総理工）、中村将志（千葉大学院）、矢代 航（東京大学）、花田 貴（東北大学）、八田 振一郎（京都大学）、隅谷和嗣（Saga Light Source）、木村 滋（JASRI/SPring-8）、田尻寛男（JASRI/SPring-8）、原田仁平（名大名誉教授）、阪上潔（関西学院大学）、山中宏晃（兵庫県立大学） 計13名

議題：

- 1 参加者の最近の研究紹介
- 2 BL13XUの現状報告と研究会の近未来の展開

議事内容：

一部で実用化が始まっている生分解性ポリマー、PHBとそのランダム共重合体は結晶化度により物理特性を大きくコントロールすることが可能である。高橋氏はランダム共重合体薄膜の表面構造をPHBのそれと比較検討した結果を報告した。たとえばランダム共重合体は80 nm以上の膜厚でも明瞭なX線反射率のフリンジが観察されるのに対して、PHBでは結晶性の高いドメインの出現に起因するラフネスによるフリンジの消失が認められた。またPHBもランダム共重合体も強くb軸配向しており、氏はこれを面内にC-H-Oの弱い水素結合が存在していることの証左とした。さらにランダム共重合体薄膜表面からの020反射の温度ヒステリシスより表面に固有な準安定構造から安定構造への構造転移を見出した。

吉本氏はこれまで進めてきたナノインプリント研究をさらに精緻なものに進めている状況を紹介した。超平坦サファイア基板からのナノ構造の転写を真空中と大気中でガラス基板に転写し、その転写が真空中では著しく改善されることを報告した。ガラスの単位構造であるSiO<sub>4</sub>四面体よりも小さなナノ構造の転写が可能な理由についての説明もあった。さらに、より複雑な表面構造（たと

えばグラファイトの“甲羅構造”)を転写する試みも紹介した。

中村氏はまず電極表面に直接吸着する Au(111) Bi 構造について、従来の  $p\ 2\times 2$  ではなく、単位胞内に水分子と Bi 元素が存在する  $2\times 2$  である構造を報告した。さらにその水の振動モードに関して IR の研究を進めている。また、カチオン元素は遷移金属元素の場合とは異なり、直接表面に吸着せず外部ヘルムホルツ面を有すると言われているが実証されていない。そこで、Ag(100)-Cs を用いて、外部ヘルムホルツ面の存在の有無を調べる研究について報告した。X線定在波法の適用を検討したらどうかという示唆が坂田からあった。

花田氏は Si(001) 上の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (間接遷移型半導体) の熱反応体積成長に関して、in-situ の RHEED 観察と in-situ 表面 X線回折を用いて調べて得られた結果を報告した。X線表面回折の測定結果から、基板温度 450°C で Fe 蒸着を続けた場合最初は  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が出現するが、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が成長に伴い  $\alpha$  相が消失することが分かった。また、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> のアニール効果を報告した。700°C までは方向の異なる 2 個のドメイン構造が観察されたが、700°C 以上のアニールでは単相化が始まり、アニール温度 900°C まで  $\alpha$  相は観察されなかった。

八田氏は、まず Rashba 効果について概説し、表面における反転対称性の破れに起因する Rashba 効果の観測を予測した研究を紹介した。半導体界面や表面などの 2 次元電子系において、面直方向の電場が存在すると面内の自由電子に  $k$  に比例したスピン軌道相互作用が働き、その結果電子スピンは面内で  $k$  ベクトルに垂直方向に量子化され、バンドが分裂する。単純化すると 2 次曲線的なバンド構造が  $k$  方向にシフトしたような形になり、 $k$  の符号が反転すると電子スピンの反転する。このような効果を Rashba 効果と云うそうである。X線回折測定の結果から得られた Ge(111)-Tl の表面原子配列構造を用い、第一原理計算を行いバンドが Rashba 型のスピン分裂を示したことを報告した。

隅谷氏はアルミニウムナイトライド (AlN) の準安定相である  $\beta$ -AlN の薄膜 (膜厚 100 nm) の構造を九州シンクロトロン光センターで調べた結果を紹介した。 $\beta$ -AlN は立方晶の高い対称性のため、六方晶の  $\alpha$ -AlN に見られない特徴的な性質を有するそうである。 $\theta$ - $2\theta$  測定から  $\beta$  の単相を確認し、面内の  $\phi$  スキャンから超平坦サファイア基板と準整合エピタキシャル成長していることを確認した。膜は 180° アンタイ・ドメイン構造から成り、基板と約 19% のミスマッチで膜が準格子整合していることを見いだした。

木村氏はマイクロ回折計の高度化と最近の研究例を紹介した。CCD カメラと遮蔽板を導入することで分解能を劣化させずに測定時間が大幅に短縮できたことを報告した。たとえば、いままでの 1 次元検出器を用いた測定では約 8 時間要

した測定が1時間40分に短縮された(カメラ長115 mm)。また、種々のゾーンプレートを用いてどの程度のマイクロビームを得られるかの測定結果を示した。今のところFWHM 横幅150 nm、縦幅250 nmの集光ビームが得られたと報告された。研究紹介の例としては、InGaN/GaN量子井戸試料の002反射強度の場所依存性を調べた結果などが紹介された。また、水平直線偏光を鉛直偏光に変換する偏光素子の準備が順調に進んでいることも報告された。高橋氏は回転偏光を利用したスピン構造の研究への展開も興味深いと感想を述べた。

矢代氏は、2枚の回折格子を組み合わせて用いるタルボ干渉計によるイメージング研究の紹介とシリコン酸化(窒化)膜/シリコン界面の歪の評価に関して報告した。ラボのX線を用いた結果やSPring8のピンクビームを用いたミリ秒のイメージング測定に成功した例を紹介した。ブラッグ回折条件下でのCTR散乱強度の変調から、格子歪の深さ分布を決定した。プラズマ窒化やプラズマ酸化では、歪分布がそれぞれ特有な深さ分布になることを示唆した。

田尻氏は超高真空チャンバの高度化の現状と透過型X線回折の研究状況を報告した。“低温”チャンバでは、通電加熱ヒータの導入、テスト結果の報告と新たに購入した中性イオン銃(まだ納入されていない)を紹介した。“汎用”チャンバでは試料パーキングスロットの導入と冷却機構の現状について報告した。またその冷却機構を用いて熱散漫散乱強度が落とせた測定例を報告した。

坂田は、今年の11月の報告会での発表内容を復習し試料の限界を報告した上で、いろいろな試料に時分割測定を適用するには低温における回折強度との物性測定の同時測定の必要性を指摘した。その同時測定のために設計、製作を進めているミニチャンバを紹介した。多軸回折計の非常に限られた空間スペースにチャンバを納めるために、省スペース型の冷却機構を用いたこと、真空中で動作する電気プローバを採用したことなどを報告した。また角度制御、場所依存測定可能な定在波測定システムの準備状況と実際に測定した結果を報告した。また結晶ドメインサイズの温度依存性から表面拡散に係る活性化エネルギーを決定しその報告が論文に掲載されたことを紹介した。

それぞれの発表中、あるいは、発表後、活発な質問、討論が行われた。また、今回の発表では、輝度、時間、空間の技術的な進展は確かに感じるがこれまでの知識で理解できる範囲にあり、内容に驚きがなかったというもつとがんばれ(?)という叱咤激励的な感想も原田先生からいただいた。驚きの結果を得るための王道は、このようなまじめな議論を積み重ねることであると、つまり5年後、10年後に表界面・薄膜ナノ構造の分野の新しい科学の創成やブレイクスルーにつながるはずと信じたい。