

## 研究報告書

氏名：山中 宏晃

所属：兵庫県立大学

学年：D2

課題番号：2009B1710

使用ビームライン：BL13XU

課題名：結晶表面層の X 線構造解析法の確立と金属錯体エピタキシャル結晶の界面構造解析への応用

### 【研究の背景・目的】

薄膜試料を対象とした表面・界面の構造解析は、X 線、電子線を用いた表面回折法、定在波法、CTR 散乱法、LEED、RHEED など様々な測定方法が利用されており、試料表面の厚さ数 nm の範囲の二次元構造が決定できる。一方、バルク試料を対象とした単結晶 X 線構造解析からは、試料全体の平均構造として精密な三次元結晶構造が得られる。

本研究では、結晶の表面・界面の二次元構造解析と単結晶の三次元構造解析の中間の領域、これまでほとんど研究対象とされなかった“結晶表面から厚さ数ミクロン程度までの三次元構造”の解析手法（これを結晶表面層の三次元構造解析と呼ぶことにする）の確立を目指す。

単結晶の表面層の三次元構造が得られると、結晶界面を通じた酸素などの小分子の吸収や吸蔵と言った界面現象に伴う構造変化、エピタキシャル結晶などにおける 2 相界面での構造ゆらぎと物性との相関、薄膜結晶の準安定構造の解析など、新たな知見が得られると期待される。また、時分割測定と組み合わせることにより、例えば、小分子の吸収に伴う結晶表面から内部へと伝播する構造変化の様子をその場観察することも可能となり、結晶界面での物質輸送や反応機構の解明に役立つと考えられる。

本研究の最終的な目的は、金属錯体及び有機結晶の表面から厚さ数ミクロン程度の範囲の三次元結晶構造を“結晶表面層の構造解析”によって解析する実験法を確立することにある。また、この実験法を金属錯体のエピタキシャル結晶に対して適用して、結晶表面の目的とする厚さの構造を選択的に解析できること、さらにエピタキシャル界面での構造歪みやそれが解消される過程の解析を目指している。

そのために本課題の実験では、

1) 表面回折法の測定から、通常の単結晶構造解析と同様に三次元構造を得る。

2) X 線のすれすれ入射による結晶表面への X 線の侵入深さを評価する。

ことを目的とした。

“結晶表面層の構造解析”では、目的とする厚さからの回折 X 線を如何にして選択的に測定できるかが重要な点となる。数十から数百ミクロン角の金属錯体結晶の表面の平坦部分にすれすれ入射で X 線を照射し、結晶表面の厚さ数マイクロ～数十ナノメートルの領域

からの反射強度を測定するため、高輝度なマイクロビームを利用する必要がある。このため、SPring-8 での実験が不可欠である。

#### 【実験内容】

X 線回折実験は、BL13XU の多軸回折計を用いて行なった。測定では、スリットで縦 20 $\mu\text{m}$ 、横 10 $\mu\text{m}$  に整形した 8keV の単色 X 線を使用した。検出器にはシンチレーション検出器と二次元検出器を使用した。Si 標準試料の(111)反射を用いて入射 X 線の波長と 2 次元検出器のカメラ長を校正した。X 線波長は 1.555  $\text{\AA}$ 、カメラ長は 158.7 mm であった。

測定には、格子定数が僅かに異なるが同形の結晶構造をとる 2 種類のハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体をエピタキシャル成長させたものと、その基板結晶を用いた。ガラス板上に固定した試料を試料台に真空チャックで取り付け、試料をカプトドームで覆い、ドーム中に He ガスを流した状態で測定を行った。試料を回折計に取り付け、面外回折配置で Si-PIN 検出器を用いて試料の位置を決め、次に結晶方位を決めた。試料を面内回折配置に変更し、試料表面に対して入射角 0.3°で X 線を入射させ、基板結晶とエピタキシャル結晶をそれぞれ試料表面に垂直な軸のまわりで 90°回転させながら回折点を 2 次元検出器により測定した(図 1)。

#### 【実験結果】

X 線回折測定では、2 次元検出器で測定可能と予想された 74 個の回折点のうち 28 個を測定できた。基板結晶とエピタキシャル結晶との回折像(図 2)から、エピタキシャル結晶について測定した回折像(図 2b)には、基板結晶由来の(110)、(112)反射が観測されているとともに、膜結晶に由来すると考えられる(101)反射が観測された。膜結晶由来の(101)反射は同心円方向に伸びており、配向に若干のバラつきが見られるが、基板結晶と方位が揃った単結晶として膜結晶が成長していることが分かった。

今回の測定から、測定上の問題点として、試料の位置調整、特に微小な単結晶試料の表面を入射 X 線ビームと平行にすることが非常に困難であった。実験法の確立のためには、試料の形状の工夫と、試料表面を入射 X 線に平行にする方法の改善が必要であることが明らかになった。

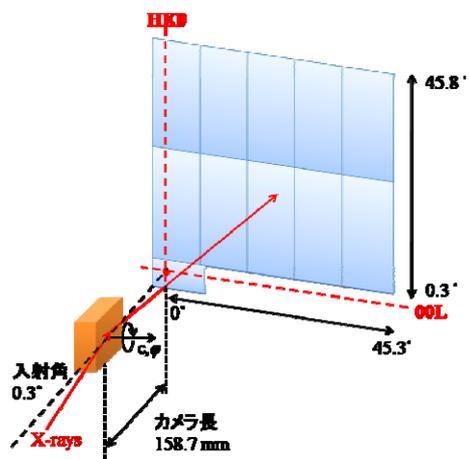


図1 実験のレイアウト

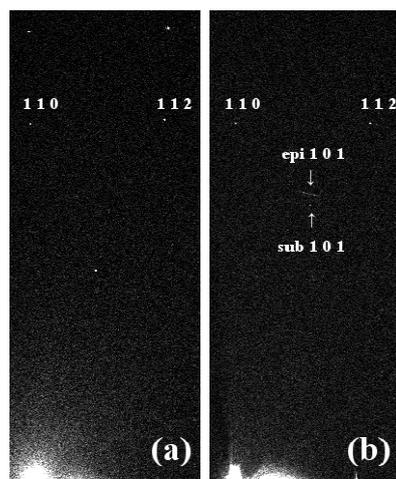


図2 2次元検出器から得られた回折像  
(a)基板結晶 (b)エピタキシャル結晶