

## 最近の研究から

## X線逆格子イメージング法を用いた表界面ナノ構造評価

(財)高輝度光科学研究所 利用研究促進部門 坂田修身

東京工業大学大学院総合理工学研究科 吉本 譲

(独)物質・材料研究機構 ナノ有機センター 三木一司

千葉大学大学院工学研究科 中村将志

東京工業大学大学院総合理工学研究科 舟窪 浩

Osami SAKATA, Mamoru YOSHIMOTO, Kazushi MIKI, Masashi NAKAMURA and Hiroshi FUNAKUBO: Nanostructural Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thinfilms using X-ray Reciprocal-Lattice Space Imaging

We have developed a nondestructive analysis method, which is named X-ray reciprocal-lattice space imaging, based on synchrotron diffraction for quickly characterizing a crystalline nanometer-scale structure in a non-vacuum environment. The basic idea behind the method is that the reciprocal lattice of 1D or 2D structures are an array of sheets or rods, respectively. Thus the reciprocal-lattice space can be recorded for a fixed sample with a 2D X-ray detector fixed. We successfully demonstrated that the method was applicable to structural evaluation of ultrathin NiO wires on a sapphire surface in air, Bi nanolines buried in Si, an interfacial structure of a Au electrode in solution, and a thinfilm of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

## 1. はじめに

表界面のX線構造評価には、表面回折法<sup>1)</sup>、crystal truncation rod(以下CTR)散乱法<sup>2)</sup>、定在波法<sup>3)</sup>がよく用いられる。X線回折・散乱法に限定せず、イオン散乱法、電子線回折法など種々の方法を含めて総合的に表界面の構造評価法が結晶学会誌の特集号で紹介された。<sup>4)</sup>それに加えて表面X線回折法、X線定在波法がそれらの研究例を交えてポイントを押さえて解説されている。<sup>5)</sup>また、表界面の原子スケールの歪みに敏感なX線CTR散乱法について基本から解説されている。<sup>6)</sup>最近では、表面科学分野における放射光結晶学の入門講座において、表界面の構造評価方法を話題にしている。<sup>7)</sup>これらの資料から学習したことをいくつかリストする。高輝度X線源を利用すると、表界面構造からの微弱な回折信号を得ることができる。X線は物質との散乱能が小さい(透過力が高い)ため、表面構造のみならず、埋もれた界面構造を非破壊で調べるのにX線回折法は特に有効である。データ解析に関しては、X線に対する原子散乱因子の正確な情報が蓄積されていること、一回散乱の近似による解析が可能であることなどから、表界面構造を精密に決定できる利点がある。

本稿では、表界面のX線構造評価としては用いられていないX線逆格子イメージング法を用いた最近の研究を紹介する。まず、研究の背景や動機について記し、その

方法の原理や用いる実験配置や装置を説明する。続いて、電子線回折法では測定が困難な環境に置かれた試料からの測定結果を紹介する。大気中に置かれた試料表面上の酸化ニッケルの縞状細線<sup>8)</sup>埋め込まれたごく微量なBi原子細線構造<sup>9,10)</sup>溶液中のAu電極表面<sup>11)</sup>強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜<sup>12)</sup>への適用例を紹介する。ちなみに、本稿はすでに紹介した記事<sup>13)</sup>の内容をより専門家向けに加筆、改変したものである。すなわち、SPring-8やビームラインの紹介、一般的な記載を省き、その代わりに記録されたパターンを解析するために必要な斑点の位置と逆格子とを関係づける式の導出、装置の紹介、さらに、新たな測定結果の紹介などを加えた点である。

## 2. 研究の背景、動機と目的

表面吸着構造、あるいは、界面に埋もれた二次元構造を例にして従来の表面X線回折法の測定手順を復習し、本稿で紹介する研究の動機や目的を説明する。入射線に対する試料の方位角 $\theta$ と $\phi_0$ 、検出器の方位角 $2\theta$ と $\phi_h$ を制御して逆格子空間にある周期的に配列したロッドのある高さからの回折強度を記録する(図1)。ロッドに沿った回折強度を調べて、試料の深さ方向の電子密度分布を評価する。その結果から膜厚、深さ方向の組成分布、表面・界面ラフネスなどの構造情報を引き出せる。表面吸着構造や表面長周期構造の原子配列構造を解析する場合、試料、および、

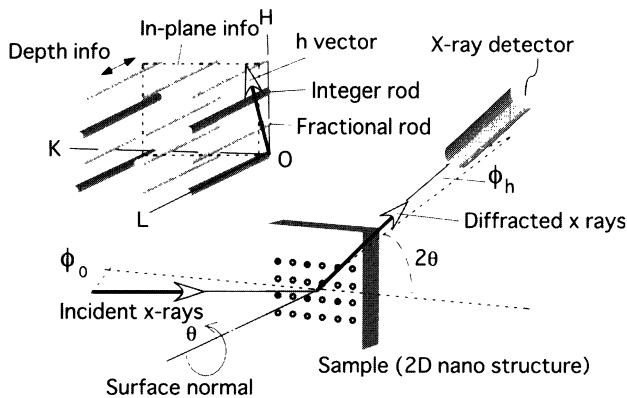


図1 二次元ナノ構造からのX線回折の場合の実空間の構造情報とそれに対応する逆格子空間。ロッド状の逆格子。(Reciprocal-lattice space of a 2D nano-structure and schematic diagram of an X-ray surface-diffraction setup.) 試料と検出器を普通回転して回折強度を測定。

検出器を適切な方位、位置に調節し、ロッドの根元付近で試料のロッキング曲線を記録し、複数のロッド（例えば、独立なロッドとして数十個、さらに、それらの等価なロッド）で同様な測定を繰り返す。収集した測定データを補正、解析し、原子配列の三次元原子配列を決定できる。高輝度放射光を用いても数日の測定時間をする。このように詳細に回折強度を調べる方法を用いると構造モデルを精密に導出できる反面、測定が終了するまで逆格子イメージの全体像をつかみにくい。例えば、反射高速電子線回折法 (RHEED)<sup>14)</sup> を用いて試料表面を作製しながら、逆格子パターンの変化を記録することで表面構造の相変化を追跡できる。このような逆格子パターンの追跡は表面X線回折法を用いて実施することは困難であると思った。以上の背景から、X線回折法により表面構造の逆格子パターンを迅速に記録する方法（X線逆格子イメージング法）を開発することが紹介する研究の目的となった。X線逆格子イメージング法を20 keVのX線を用い超高真空中のシリコン結晶表面を観察した研究例<sup>15)</sup> はあったが、非真空環境（大気中、埋もれた界面、溶液中など）に存在する表面構造に適用した例はなかった。本稿ではX線が試料表面に対して微小角で入射する反射型配置を用いた研究を紹介するが、試料の裏からX線が試料にほぼ垂直に入射する透過型配置を用いた研究<sup>16)</sup> もある。本稿で紹介する内容と研究目的や実験配置は異なるが、逆格子パターンを記録するという点で類似するものとして、透過型試料配置を用いる高エネルギー単色ラウエ法によって、バルク単結晶KMnF<sub>3</sub>の散漫散乱パターンを記録した研究があることを付記する。<sup>17)</sup>

表面X線回折法では10数keV（電子線のエネルギーに換算すると、約100 eV、図2を参照）の入射エネルギーがよく使われる。より高エネルギーの単色X線、つまり、よ

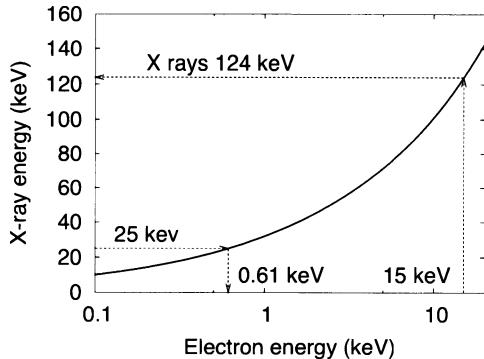


図2 同じ波長を与える電子線エネルギーとX線エネルギーの関係。(Relationship between electron energy and X-ray energy at the corresponding wavelength.) 電子線のエネルギー15 keVはRHEED法で用いられる代表的な値。紹介する研究で用いたX線エネルギー $E_p$ は25 keV。

り大きなEwald球を利用することで、RHEED-likeな測定がX線回折において可能になると考えた。RHEED法で普通に用いられるエネルギー（10～20 keV）のEwald球に匹敵するX線のエネルギーは約100 keVである。100 keVの高エネルギーX線を用い、超高真空雰囲気にある試料表面に限らず、大気中、溶液中に置かれた一次元、二次元構造を有する試料、あるいは、物質内に埋もれた試料からの逆格子イメージを迅速に得る方法を目指し、本稿で紹介する研究はその基礎的な第一歩と位置づけた。

### 3. X線逆格子イメージング法

#### 3.1 X線逆格子イメージング法：原理<sup>8),9)</sup> と配置<sup>9)</sup>

従来の表面X線回折法は、試料、検出器の双方を回転し、試料結晶からの回折強度を精密に測定する。他方、本稿で紹介するX線逆格子イメージング法は、固定した結晶性ナノ構造に単色X線を入射させ、二次元検出器にその逆格子イメージを迅速に記録する方法である。以下に紹介するように、この方法を用いるとナノ構造の結晶系、ドメインの大きさ、方向、長周期性などの結晶情報を得ることができる。この方法を適用できる試料は、一次元、あるいは、二次元の周期性をもつ結晶性ナノ材料である。二次元結晶の逆格子は周期的に配列したロッドになる。また、一次元結晶の逆格子は周期的に配列したシート状になる。図3は、一次元結晶試料に垂直方向、かつ、基板にすれすれに、単色X線が入射する場合の実験配置の模式図である。その一次元結晶がバルク結晶であった場合に生じるブレグ点にシート状の逆格子が重なると考えられる。そのシート状の逆格子とエバート球の交線が、一次元結晶の回折条件である。入射X線の波数ベクトルの始点とその交線を結ぶ扇（斜線部）が、回折X線の波数ベクトルのグループを示す。その結果、筋状の回折像がX線検出器に記録され

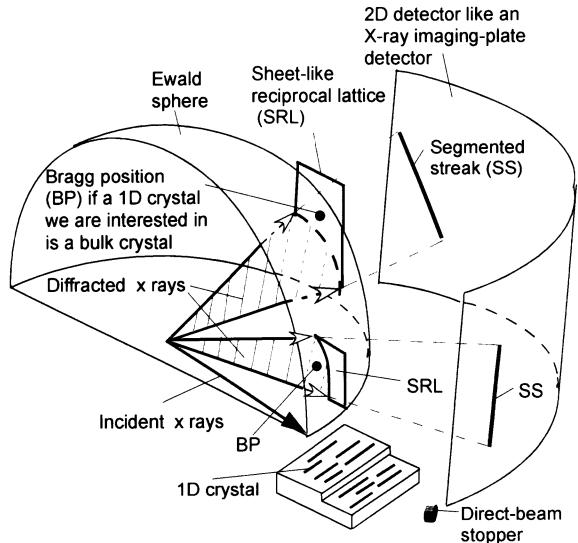


図3 X線逆格子イメージング法の概念図。(Schematic diagram of the X-ray reciprocal-lattice space imaging method.) 試料、検出器を回転しない配置に特徴。一次元結晶試料に垂直方向、かつ、基板にすれすれに、単色X線が入射する場合。

る。一次元結晶のシート形状、二次元結晶のロッド形状である逆格子の場合、三次元結晶の逆格子点の場合より入射X線が回折条件をより容易に満足する。それゆえ、入射X線の強度が十分であるなら逆格子イメージを容易に観測できるはずである。X線逆格子イメージング法はこの特徴を利用している。つまり、逆格子シートが十分広い、あるいは、逆格子ロッドが十分長い場合、回折条件を見つけるために試料を回転する必要がない。後述の試料を回転しない測定例からわかるように、格子定数 $a$ とX線波長の比 $a/\lambda$ がX線のビーム方向では66、ほかの方向で10の場合、面内±50°、面直50°の角度範囲に100個以上の回折斑点を記録できた。

傍題になるが、CTR散乱法や反射高速電子線回折法のみならず、単結晶の構造解析で用いられるラウエ法、回転結晶法とをヒントにし、ナノ構造の迅速解析はどうしたら実現できるかを考えて本法を開発した。

### 3.2 試料の逆格子と検出器上の斑点の位置の関係

回折斑点の指数と検出器上の位置の対応を定式化する。入射X線(波長 $\lambda$ )の波数ベクトル $\mathbf{K}_o$ は水平面内にあると仮定し、それと平行に $Y_L$ 軸、鉛直軸に $Z_L$ 軸をもつ直交座標の実験室系を基準にする(図4)。試料表面と平行に逆格子ベクトル $\mathbf{a}_s^*$ ,  $\mathbf{b}_s^*$ を、表面と垂直方向に $\mathbf{c}_s^*$ を定義する。 $\mathbf{a}_s^*$ ,  $\mathbf{b}_s^*$ のなす角を $\gamma^*$ とする。試料結晶は $Z_L$ 軸周りに角 $\phi$ 回転し、さらに $X_L$ 軸周りに角 $\theta$ 回転して、回折パターンを記録する場合を考える。(注:図1と図4では $\theta$ と $\phi$ の定義が異なることに注意) $\phi = \theta = 0$ の場合、 $-\mathbf{a}_s^*$ を $Y_L$ 軸と平行に定義する。注目する逆格子ベクトル $\mathbf{q}_s$ (=  $h_s \mathbf{a}_s^* + k_s \mathbf{b}_s^* + l_s \mathbf{c}_s^*$ )は実験室系では

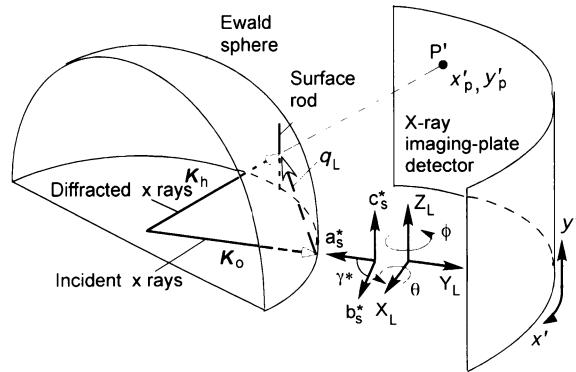


図4 実験室直交座標系と試料の逆格子空間の関係。(Methodology and conventions used in the derivation of a 2D reciprocal-lattice space image.)  $\theta = \phi = 0$  の図。検出器の形状が円筒型の場合。

$$\mathbf{q}_s = \begin{pmatrix} q_x^s \\ q_y^s \\ q_z^s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_s^* k_s \sin \gamma^* \\ -a_s^* h_s - b_s^* k_s \cos \gamma^* \\ c_s^* l_s \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\mathbf{q}_L = R_\phi R_\theta \mathbf{q}_s, \quad R_\phi = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad R_\theta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2)$$

展開すると、

$$\mathbf{q}_L = \begin{pmatrix} q_x^L \\ q_y^L \\ q_z^L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B \cos \theta - q_z^s \sin \theta \\ B \sin \theta + q_z^s \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3)$$

ただし、 $A = q_x^s \cos \phi - q_y^s \sin \phi$ ,  $B = q_x^s \sin \phi + q_y^s \cos \phi$  であり、 $A$ ,  $B$  は  $h_s$ ,  $k_s$  の関数である。回折線の波数ベクトル $\mathbf{K}_h$ は、

$$\mathbf{K}_h = \mathbf{K}_o + \mathbf{q}_L = (q_x^L, q_y^L + 1/\lambda, q_z^L) \quad (4)$$

$\mathbf{K}_h$ がエバルト球と交差する回折条件から、 $q_z^s$ と指數 $l_s$ を求めることが可能である。すなわち、

$$(q_x^L)^2 + (q_y^L + 1/\lambda)^2 + (q_z^L)^2 = (1/\lambda)^2$$

を  $q_y^L$ ,  $q_z^L$  に含まれる  $q_z^s$  について整理すると、

$$(q_z^s)^2 - \frac{2}{\lambda} q_z^s \sin \theta + \frac{2}{\lambda} B \cos \theta + A^2 + B^2 = 0$$

$q_z^s$  について解くと、 $h_s$ ,  $k_s$  の関数として以下のように表せる。

$$q_z^s(h_s, k_s) = \frac{\sin \theta}{\lambda} + \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{2}{\lambda} B \cos \theta + A^2 + B^2\right)}, \quad l_s(h_s, k_s) = q_z^s / c_s^* \quad (5)$$

平面型検出器に記録される斑点Pの位置( $x_p, y_p$ )は、 $\mathbf{K}_h$ のy成分がカメラ長 $D$ に比例することを用いて、つまり、 $q_y^L + 1/\lambda : D = q_x^L : x_p = q_z^L : y_p$  を用いて、

$$x_p(h_s, k_s) = \frac{D q_x^L}{q_y^L + 1/\lambda}, y_p(h_s, k_s) = \frac{D q_z^L}{q_y^L + 1/\lambda} \quad (6)$$

同様に円筒型検出器に記録される斑点P'の位置( $x'_p, y'_p$ )は、

$$x'_p(h_s, k_s) = D \arctan \frac{q_x^L}{q_y^L + 1/\lambda}, y'_p(h_s, k_s) = \frac{D q_z^L}{q_y^L + 1/\lambda} \quad (7)$$

このように、指標 $h_s, k_s$ を与えると、検出器上の斑点の位置、および、指標 $l_s$ を計算できる。

以上は逆格子イメージング法の実験回折パターンと計算回折パターンとを比較して(対称な実験回折パターンがわかりやすい) $\theta, \phi$ を決定するととも表現できる。これは、試料の逆格子と実験室の座標系を関係づけるオリエンテーション行列Uを一度のX線露光で決定できることにほかならない。

### 3.3 小型迅速回折装置<sup>18)</sup>

大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL13XU<sup>19)</sup>において、紹介する測定は実施された。そこに設置されている多軸回折計とイメージングプレートを組み合わせて測定したが、最近では専用の小型カメラ(図5)を用いた測定もしている。このカメラはゴニオメータが $\theta - 2\theta$ 回転台(回転軸は水平軸)に載っており、その回転中心とX線ビームを一致させるために鉛直軸に沿うZ移動台(1 μm/pulse)に載った構造をしている。ゴニオメータは2軸の直交スイベルと鉛直軸周りの $\phi$ 回転台(0.002°/pulse)、および、z移動台(0.1 μm/pulse)を有している。試料表面に対するX線の入射角はθ軸(0.0004°/pulse)によって制御し、試料表面法線周りに $\phi$ 回転台によって試料を回転する。イメージングプレートホルダーは、円筒型(軸は鉛直方向)の2種類(カメラ長(湾曲半径)133, 200 mm)と $2\theta$ 軸に搭載可能なアーチタイプ(軸が水平方向)の2種類(133, 250 mm)を用意した。X線露光時間は、試料に含まれる元素、その膜厚、および、イメージングプレ

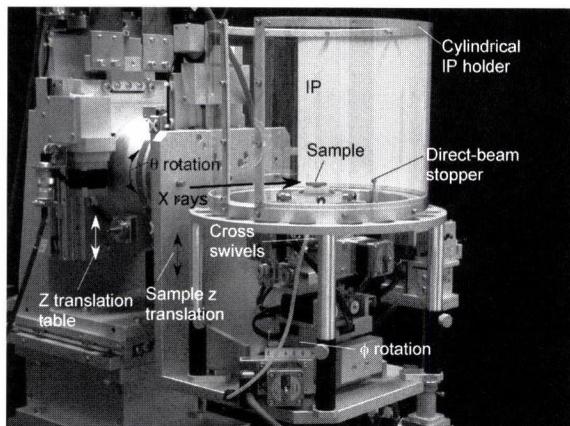


図5 小型迅速回折装置。(Compact X-ray camera for second-to-minute recording of a reciprocal-lattice space image.) (測定に用いた装置の一例)。サイズは約30×36×45 cm。試料からIPまでの距離は133 mmの場合。

ートの感度にそれぞれ依存するが、数秒から数分であった。本装置は特許出願<sup>20)</sup>に基づいて、神津精機(株)からModel SPS-15として製品化された。

## 4. X線逆格子イメージング法の適用例

### 4.1 表面一次元NiO 紹状ナノ細線<sup>8),9)</sup>

実際の一次元ナノ構造の逆格子が予想どおりシート形状になっているかどうか、また、逆格子イメージング法の適用の可能性をまず調べた。レーザー分子線エピタキシー法によって超平坦サファイア単結晶(0001)上に酸化ニッケルを育成し、試料を作製した。原子間力顕微鏡(AFM)観察によれば、その試料は酸化ニッケルの紹状一次元構造をもち、その高さ0.5 nm(4原子層相当)、幅20 nm、長さ数ミリメートルであった。イメージング・プレート二次元検出器に露光した回折パターンを図6に示す。その一次元構造に対して、X線をほぼ垂直に入射させた場合(図3で示した配置に対応)は、筋状の回折像(図6Aの□内)を得られた。同じ試料をその表面法線周りに90°回転した場合、弧状の回折像(図6Bの○内)を観察した。その弧状の回折像は酸化ニッケルの粉末結晶からのデバイシェーラーリングの疑いもあったので、酸化ニッケルの粉末結晶のX線回折データから得られた格子定数を基にしてデバイシェーラーリングのイメージングプレート上の位置を計算し、測定された回折像の位置と比較した。観察された弧状の回折像は、1つもそのデバイシェーラーリングの一部となっていないことを確認できた。結局、筋状、

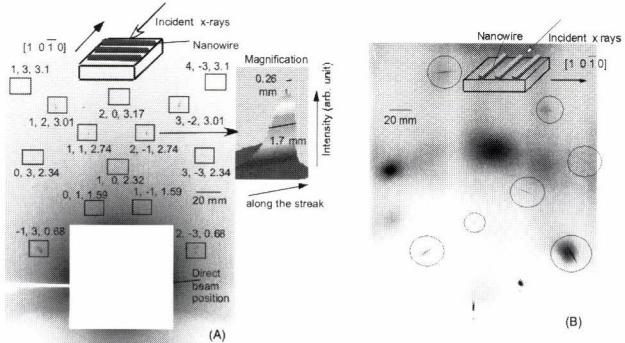


図6 一次元ナノ構造からのX線逆格子イメージングパターン。(X-ray reciprocal-lattice space imaging of striped 1D NiO nanostructures.) 試料は超平坦サファイア(0001)上の紹状酸化ニッケル。□, ○内がそれぞれ、筋状、弧状の回折像。入射X線のエネルギー $E_p$  25 keV。数字は反射の指標。六方晶格子を用い、 $a // [10\bar{1}0]$ ,  $b // [01\bar{1}0]$ ,  $c // [0001]$ 。イメージング・プレート(平面型を利用)検出器に露光時間10分。カメラ長340 mm(A), 190 mm(B)。(A)はAppl. Phys. Lett. 84, 4239 (2004)の図2を引用。(B)はMater. Res. Symp. Proc. 840, Q6.4.1 (2005)の図3を引用。)

弧状の回折像は、一次元結晶のシート状の逆格子に由来すると考えた。このことは、酸化ニッケルの縞状構造はサファイア基板上でエピタキシャル成長し一次元の結晶性を有していることを裏付ける。図6Aの回折像の筋に沿う長さの解析から、縞を横切る方向結晶ドメインサイズ、縞の全幅を約15 nmと見積もれた。また、その回折像の微細構造の解析から、縞の周期が46 nmであることもわかった。この周期はAFM像の結果とほぼ一致した。以上の結果、試料、検出器の双方を回転する従来のX線回折法とは異なり、試料、検出器ともに角度を固定する逆格子イメージング法を用いて、一次元ナノ構造を迅速に評価できることを示せた。

#### 4.2 埋もれた極微量なBi原子細線構造<sup>9),10)</sup>

ナノ・エレクトロニクス素子を作製するには、複数のナノ構造を組み合わせた機能階層化（アーキテクチャー化）が必須である。これまで作製されたナノ構造は、単独構造のものが多かったが、単独では素子構造は実現できない。原子レベルの配線機能、演算機能を付与するには、複数の構造を組み合わせていくことになる。原子細線の埋め込み技術は、その実現のキー・テクノロジーである。埋め込み技術を用いると、細線構造を複雑に組み合わせたクロス構造（配線構造）などを形成できたり、配線構造上にほかの微細構造を配置したりすることが可能になる。

こういった背景のもと原子細線の埋め込み技術の確立をめざし、基板シリコン(001)表面上に自己組織化により成長したビスマス原子細線の作製に成功している。<sup>21)</sup>走査型プローブ顕微鏡観察によると、原子レベルにおいて完全性の高い、長さ0.4 μm、幅1.5 nmのビスマス原子細線が存在している。基板表面は(001)面から[1̄10]の周りに4°カットされているが、ビスマス細線は[1̄10]方向と平行で、かつ、テラス上にランダムに配置していた。その平均被覆率は約1/10モノレーヤであった。この上にシリコンをエピタキシャル成長させて、ビスマス原子細線を埋め込む（敷設する）技術を開発した。ビスマス原子のサイズはシリコン原子より大きいため、ビスマス原子細線がシリコン結晶中に埋め込まれると大きな歪みを生じる。この歪みによって、シリコンのエピタキシャル成長中に、ビスマス原子細線のビスマスが、成長中のシリコンと入れ替わる（表面偏析現象）。この現象のため、ビスマス原子細線は破壊され、シリコン中に埋め込むことができない。この問題を解決するために、一時的にサーファクタントと呼ばれる第3のプロセス材料を利用した。成長中だけ、原子細線とは違う構造のビスマス原子層（サーファクタント）で表面を覆う。成長中、この層が常に表面に存在することで、表面偏析を回避することができ、ビスマス原子細線構造をシリコン中に埋め込むことが可能となる。この過程は基板温度約400 °Cの高温処理過程を含む。最終的に表面に残留したサーファクタント材料は、埋め込みプロセス終了後、

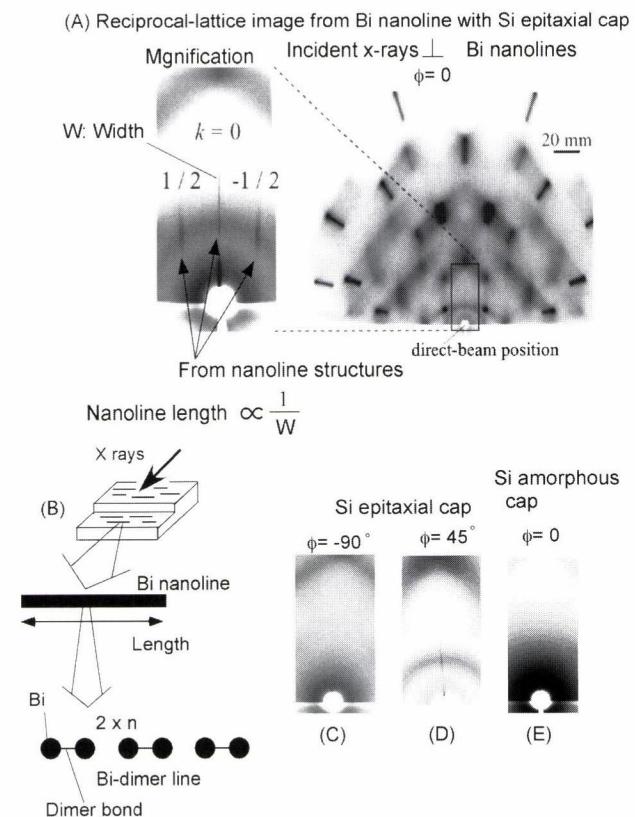


図7 Si(001)に埋め込まれたBi原子細線からのX線逆格子イメージングパターン。(X-ray reciprocal-lattice space imaging of 1D Bi nanowires embedded in Si(001) and schematic view of the nanowires in real space.) 入射X線とBi原子細線がほぼ垂直配置の場合(A)。Bi原子細線とBiペア構造の関係を示す模式図(B)。入射X線とBi原子細線がほぼ平行配置の場合(C)。入射X線とBi原子細線が45°なす場合(D)。アモルファスSiで埋め込んだ試料。入射X線とBi原子細線がほぼ垂直配置の場合(E)。 $E_p = 25$  keV. カメラ長133 mm(円筒型イメージングプレートを利用)。X線露光時間2分。

エッティング薬品により除去した。以上の方法により、膜厚11 nmのエピタキシャル・シリコンでカバーされたBi細線を作製し試料とした。

この試料に埋め込まれたビスマス細線が残っているかどうかが、ナノ素子の機能階層化の技術を確立するための第一歩である。その細線構造が保持されているかどうかをX線逆格子イメージング法で調べた。<sup>9),10)</sup> 25 keVのX線を試料表面にすれすれの角度(0.1°)で入射させ、生じる回折線をイメージング・プレート二次元検出器に記録した(図7)。その拡大図には縦筋の3本の回折像が観察された。その筋状の回折像は、基板シリコンの基本反射の1/2の位置に現れており、 $2 \times n$ ストリーケと呼ばれる。試料を-90°回転した場合(図7C)、筋状の回折像は観察できなかった。また試料を45°回転した場合(図7D)、筋状

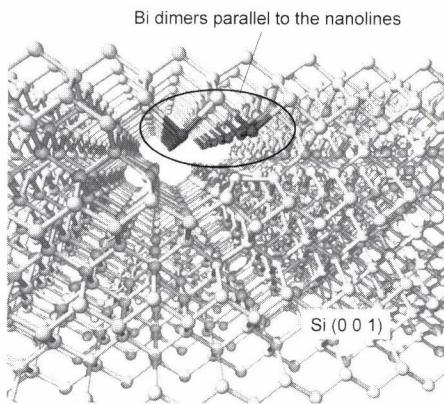


図8 Si(001)に埋め込まれたBi原子細線の構造モデル。  
(Nano-simulated illustration of 1 D Bi nanowires embedded in Si(001).) (Phys. Rev. B **72**, 121407(R) (2005) の図2から引用。)

の回折像は弧になった。これらの結果は、試料が一次元構造を有すること、さらに、作製時の細線と平行方向に2倍周期構造を保持していることを示す。このことから、シリコンに埋め込み時の基板高温処理過程を経ても、ビスマス細線は壊れることなく細線を保持し、その細線内部ではビスマス原子はペア（ダイマー構造と呼ばれる）構造をもっている（図7B）と考えた。中央の筋状の反射像の幅から、細線は100 nmのコヒーレント長をもつことも明らかになった。さらに、X線回折法で得られた構造情報（ビスマス原子細線の一次元構造が維持されていること、ビスマス原子がその一次元方向に沿ってペア構造になっていること）を基にして、最適な原子構造モデルを求めた。構造をモデル化する計算機科学手法（ナノシミュレーション）として、密度汎関数法と呼ばれる方法を用いた結果、提案された埋め込み後の構造モデルを図8に示す。そのナノシミュレーションによると、ビスマス原子は原子1個でシリコン結晶中に構造をつくることができるが、ビスマスペア構造を壊すと、ビスマス原子をペア構造から引き抜くエネルギー損失に加えて、引き抜かれたビスマス原子をシリコン中に置換配置するエネルギー損失も負う。この2重の損失は非常に大きいため、ペア構造は安定に保持されねばならないと理解できる。他方、アモルファスSiで埋め込んだ試料からは、明瞭な筋状の回折像を観察できなかった（図7E）ので、埋め込み時に細線が壊れた可能性が高いと考えた。

#### 4.3 溶液中のAu電極のin-situ測定<sup>11)</sup>

試料は単結晶Au(111)作用極である。参照極としてHg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。 $23 \times \sqrt{3}$ から $1 \times 1$ に変化する（図9CのRange X）界面構造の逆格子イメージ（図9A, B）を $[\bar{1}00]_s$ と $[\bar{1}10]_s$ 方向からX線を入射させて（図9D）記録した。整数次のCTRのQ, Rの周りに界面の長周期構造に由来する斑点が観察された。電位を高くすると

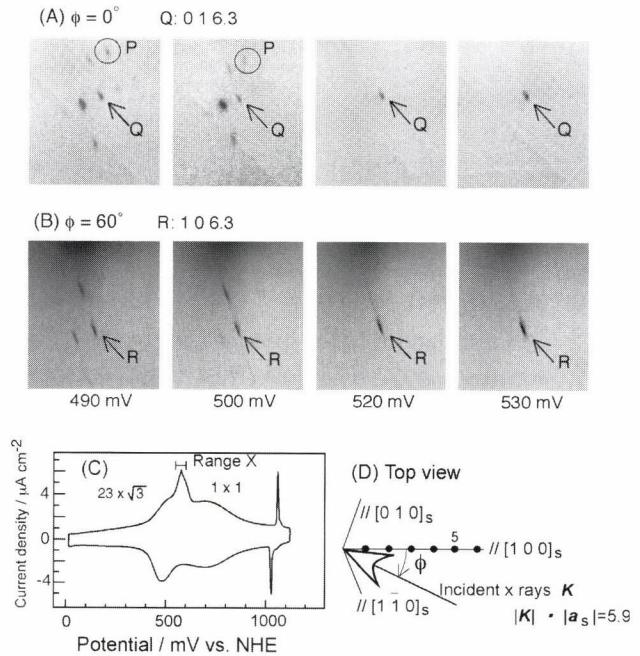


図9 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中のAu電極界面の逆格子イメージ。  
(In-situ and successive shots of X-ray magnified patterns obtained from a surface intermediate of the Au(111) electrode.) 016.3付近(A)と106.3付近(B)。入射角2.25°。サイクリックボルタモグラフ(C)。試料の測定ジオメトリ(D)。反射指数は表面六方晶に基づいて定義されている。 $a_s^*$ ,  $b_s^*$ ,  $c_s^*$ は、それぞれ $-\frac{4}{3}\mathbf{a}^* + \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{2}{3}\mathbf{c}^*$ ,  $-\frac{2}{3}\mathbf{a}^* - \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{4}{3}\mathbf{c}^*$ ,  $\frac{1}{3}\mathbf{a}^* + \frac{1}{3}\mathbf{b}^* + \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ である。 $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ はバルク立方晶の逆格子ベクトルである。

ともにその斑点が整数次の斑点に近づいた。また、106.3（表面で定義される反射指数。詳細は図の説明を参照）周りの斑点の形状は016.3周りのものに比べて長い。これは $23 \times \sqrt{3}$ のドメインが $[010]_s$ 方向がより短い異方的であることを示している。図9Aの左から1番目と2番目で斑点Pが35°回転している（ほかの斑点も同様）。電位により界面構造のドメイン形状が変化し、結果としてCTRのロッドの断面形状が変化したことを示唆する。016.3はバルクのブレグ点である015と018のほぼ中央付近に位置し、最も散乱強度が小さくなる所に近いにもかかわらず、記録できていることは逆格子イメージング法の有効性を示している。引き続き解析中であるが、溶液中の界面構造評価に利用できる可能性を示せたと考えている。

#### 4.4 強誘電体Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>薄膜<sup>12)</sup>

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>（以下BIT）薄膜はその強誘電性を利用した応用が注目されている。<sup>22)</sup>その薄膜構造に関する報告を知らないが、他方バルクBITの結晶構造に関しては斜方晶系のB<sub>2</sub>cb,<sup>23)</sup>あるいは、单斜晶系のB<sub>1a1</sub><sup>24)</sup>と報告されている。

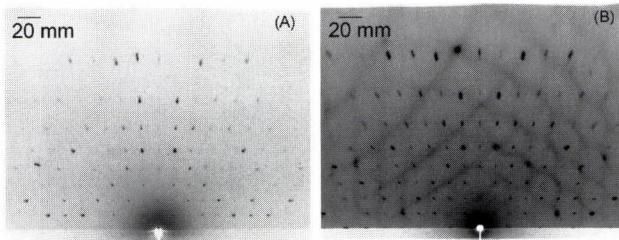


図10  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜からの逆格子イメージングパターン。  
(X-ray reciprocal-lattice space imaging of a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thinfilm.) 膜厚 50 nm. 基板  $\text{TiO}_2$  (101). 入射 X 線 // $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [001]// $\text{TiO}_2$  [010]. 入射角 0.1° (A), 0.2° (B).  $E_p = 25$  keV. カメラ長 133 mm (円筒型イメージングプレートを利用). X 線露光時間 1.5 分.

後者の報告によれば、単位胞内の大きさは  $a = 5.45$ ,  $b = 5.4059$ ,  $c = 32.832$  Å であり,  $c$  軸がほかの軸に比べて 6倍の長さの特徴がある。単位胞内の分子数は 4 個である。試料は  $\text{TiO}_2$  (単結晶ルチル) (1 0 1) 基板上に育成した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (1 0 0) or (0 1 0) 薄膜 (膜厚 50 nm と 3 nm) である。基板の  $\text{TiO}_2$  の  $b$  軸の 7.15 倍であるので、BIT がエピタキシャル成長する場合、薄膜は面内に 2 % の格子歪みをもつことになる。

膜厚 50 nm の試料からの逆格子イメージ (図 10) には面内 ± 50°, 面直 ± 50° の角度範囲に約 120 個の回折斑点が記録された。その薄膜の密度を  $8.05 \text{ g/cm}^3$  と仮定すると、X 線入射角 0.1, 0.2° の場合の X 線の侵入深さはそれぞれ 32, 96 Å である。それぞれの入射角度に対するイメージを比較すると、ほぼ同じ斑点が現れている結果から、薄膜は界面から表面に至るまで単結晶であると考えた。斑点の配置から薄膜の結晶構造は斜方晶系ではなく、より対称性の低い構造であると推測している。図 10B にだけ現れている“亀の甲羅のような模様”は、 $\text{TiO}_2$  基板からの散漫散乱である。その形状が左右非対称である理由は [1 0 1] 軸周りには基板は 2 回対称性をもつからである。また、膜厚 3 nm の超薄膜試料からも同様な逆格子イメージを得られたので、膜厚 50 nm の薄膜と同じ構造をもつ可能性が示唆された。その薄膜構造の詳細を引き続き検討している。以上から、逆格子イメージング法は薄膜結晶の構造評価にも適用可能なことが実証できた。また、界面直下の基板からの散漫散乱強度が記録できることが示された。

## 5. おわりに

従来の表面 X 線回折法と相補的な関係にある X 線逆格子イメージング法を開発した背景、動機を述べ、その方法の原理を説明した。一次元、二次元、および、薄膜の試料を調べた研究例を紹介した。大気中に置かれた縞状  $\text{NiO}$  一次元ナノ構造に初適用し、その方法のアイデアである、ナノ構造のプラッギング条件が非常に見つけやすいことを示

せた。原子層 1 枚分の約 1/10 ときわめて微量な Bi 原子細線構造がエピタキシャルシリコンに埋め込まれた後も、ダイマー(ペア)構造を残している知見が得られた。さらに相変化途中の Au 電極界面二次元構造を観察した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の結果から、逆格子イメージが一目で判別できる可能性を示せた。このように、X 線逆格子イメージング法は非真空環境にあるナノ構造の迅速、非破壊、および超高感度な測定にきわめて有効であることを実証できた。より高エネルギーの入射 X 線と実時間測定が可能な二次元 X 線検出器、微小集光光学系との利用を組み合わせ、文字どおりナノ材料の迅速解析法になるよう展開したい。

## 謝 辞

シンクロトロン X 線測定は SPring-8, BL13XU において次の課題番号で行われた: 2002B0197, 2003A0117, 2003A0697, 2003B0286, 2004B0382, 2005A0101, J05A13XU-0510N, 2004A0534, 2005B0435, 2006A1370, 2006B1457. 本研究の一部は、坂田：科学研究費補助金（基盤研究 C 14540315, 16510096, 基盤研究 B 18310085）、（財）ひょうご科学技術協会 H15 放射光関連共同研究開発助成金、（独）科学技術振興機構（JST）／戦略的創造研究推進事業 CREST の研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」・研究課題「錯体プロトニクスの創成と集積機能ナノ界面システムの開発」における研究テーマ「表面改質構造と多重薄層界面構造の解析」、および、三木：科学研究費補助金（基盤研究 A 19206003）、JST 日中韓フォーサイト事業、池谷科学技術振興財团研究助成金（0181115-A）の助成を受けたものである。

## 文 献

- W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979), P. Eisenberger and W. C. Marra: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081 (1981).
- 例えば、I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **33**, 3830 (1986).
- B. W. Batterman: *Phys. Rev.* **133**, A759 (1964), J. A. Golovchenko, B. W. Batterman and W. L. Brown: *Phys. Rev. B* **10**, 4239 (1974).
- 特集 表面の評価技術、日本結晶学会誌 **29**, 69 (1987).
- 菊田惺志：表面科学会誌 **10**, 50 (1989).
- 原田仁平：結晶学会誌 **32**, 213 (1990).
- 坂田修身：日本結晶学会誌 **47**, 371 (2005).
- O. Sakata, M. Takata, H. Suematsu, A. Matsuda, S. Akiba, A. Sasaki and M. Yoshimoto: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4239 (2004).
- O. Sakata, A. Kitano, W. Yashiro, K. Sakamoto, K. Miki, A. Matsuda, W. Hara, S. Akiba and M. Yoshimoto: Material Research Society Proceedings, 840, Q6.4.1 (2005).
- O. Sakata, W. Yashiro, D. R. Bowler, A. Kitano, K. Sakamoto and K. Miki: *Phys. Rev. B* **72**, 121407(R) (2005).
- O. Sakata and M. Nakamura: The 8th International Conference of Surface Structures, Abstract Book p.203, Th.P44 (2005), O. Sakata and M. Nakamura: in preparation.
- 坂田修身、渡辺隆之、舟窪 浩：第67回応用物理学会学術講演会、31p-V-18、講演予稿集、p.528 (2006), O. Sakata, T. Watanabe and H. Funakubo: in preparation.
- 坂田修身、吉本 譲、三木一司：セラミックス **41**, 992 (2006).

- 14) 例えば、三宅静雄：日本結晶学会誌 **20**, 52 (1978), 井野正三：日本結晶学会誌 **20**, 64 (1978).
- 15) H. Hong, Z. Wu, T. -C. Chiang, P. Zschack, P. Jemian, H. Chen and R. D. Aburano, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3132 (2000).
- 16) H. Tajiri, O. Sakata and T. Takahashi: *Appl. Surf. Sci.* **234**, 403 (2004).
- 17) A. Gibaud, D. Harlow, J. B. Hastings, J. P. Hill and D. Chapman: *J. Appl. Cryst.* **30**, 16 (1997).
- 18) O. Sakata, W. Yashiro and K. Miki: KEK Proceedings 2006-3 'Buried' Interface Science with X-rays and Neutrons, 130 (2006).
- 19) O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito and M. Takahashi: *Surf. Rev. and Lett.* **10**, 543 (2003).
- 20) 坂田修身：超微細構造体のX線迅速構造解析装置, 特願2005-116712, 出願日：平成17年4月14日.
- 21) K. Miki, J. H. G. Owen, D. R. Bowler, G. A. D. Briggs and K. Sakamoto: *Surf. Sci.* **421**, 397 (1999).
- 22) T. Watanabe, T. Kojima, H. Uchida, I. Okada and H. Funakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L309 (2004).
- 23) J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay: *Ferroelectrics* **3**, 17 (1971).
- 24) A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers and A. C. Willis: *Acta Cryst.* **B46**, 474 (1990).

### プロフィール



坂田修身 Osami SAKATA  
 (財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
 Japan Synchrotron Radiation Research Institute  
 /Spring-8  
 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198,  
 Japan  
 e-mail: o-sakata@spring8.or.jp  
 専門分野：X線回折, X線結晶学  
 現在の研究テーマ：X線回折法による表界面・  
 ナノ構造・薄膜構造観察や評価. SPring-8 BL13XU  
 でのユーザー利用研究に役立つ回折法を用いた表  
 界面構造解析法の開発.



吉本 護 Mamoru YOSHIMOTO  
 東京工業大学大学院総合理工学研究科  
 Interdisciplinary Graduate School of Science &  
 Engineering, Tokyo Institute of Technology  
 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259-J2-46  
 4259-J2-46 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-  
 8503, Japan  
 専門分野：ワンドーマテリアルの創製および薄  
 膜・ナノテクノロジー材料工学  
 現在の研究テーマ：新材料に関する創造的研究お  
 よび教育活動など



三木一司 Kazushi MIKI  
 (独)物質・材料研究機構 ナノ有機センター  
 Organic Nanomaterials Center, National Institute for  
 Materials Science  
 〒305-0044 つくば市並木1-1  
 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan  
 専門分野：結晶成長, 微細加工技術, 放射光およ  
 び走査プローブ顕微鏡を基盤としたナノテクノロ  
 ジー.  
 現在の研究テーマ：ビスマス原子細線を利用した  
 原子配線および量子情報処理技術の研究, 有機デ  
 バイスおよびDNAを利用した新規デバイス技術  
 の開拓.



中村将志 Masashi NAKAMURA  
 千葉大学大学院工学研究科  
 Department of Applied Chemistry and Biotechnology,  
 Graduate School of Engineering, Chiba University  
 〒263-8522 千葉市稻毛区弥生町1-33  
 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan  
 専門分野：表面電気化学  
 現在の研究テーマ：金属ナノ微粒子の表面構造お  
 よび電気化学特性の評価



舟窪 浩 Hiroshi FUNAKUBO  
 東京工業大学大学院総合理工学研究科  
 Interdisciplinary Graduate School of Science &  
 Engineering, Tokyo Institute of Technology  
 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259-J2-43  
 4259-J2-43 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-  
 8502, Japan  
 専門分野：CVD法による機能性(特に酸化物)薄  
 膜の作製と評価  
 現在の研究テーマ：機能性薄膜の作製と評価, 大  
 学での教育