

光電子ホログラフィーによるナノ超格子に含まれる微量元素周辺の原子配列の可視化

[1] 組織

代表者：大門 寛
(奈良先端科学技術大学院大学)
対応者：下村 勝
(静岡大学電子工学研究所)
分担者：松井 文彦
(奈良先端科学技術大学院大学)

[2] 研究経過

原子の内殻電子軌道からのX線光電子放出角度分布には、周辺原子によって散乱された干渉パターンが現れているために、放出原子周辺の3次元的な原子構造を解析することができる。この手法は「光電子回折」または「光電子ホログラフィー」と呼ばれて元素の種類ごとの構造解析法として活躍してきた。最近、申請者らのグループとSPring-8(JASRD)のグループの共同研究によってSPEA (scattering pattern extraction algorithm)法という高精度の新しいホログラフィー変換方法が開発され、材料開発への応用が期待できるレベルに近づいてきている。

本プロジェクト研究では、上記光電子ホログラフィーを用いて、化合物半導体人工格子に含まれる微量元素周辺における3次元原子配列の可視化を試みる。III-V族化合物半導体表面に混晶相をエピタキシャル成長させた基板、または硫黄などを用いて表面処理を行った基板を用い、基板原子に追加した微量元素周辺の原子配列を正確に決定することで、材料開発へ応用するための基礎を築く。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。このため、第一段階としてSPring-8にて光電子回折パターン(光電子ホログラム)の計測テストを行うことからスタートした。2010年6月より、電子メールにて研究打ち合わせを行い、実験に必要な試料の準備、試料ホルダーの作製を進めた。そして、2010年12月に、SPring-8のBL25SUにおいて二次元表示型光電子分光装置を用いて、InP(001)表面の光電子ホログラムの取得に関する試行的実験を実施した。

また、本研究の主テーマである光電子ホログラフィーによる原子配列の可視化について多数の講演発表を行った。その中の幾つかを[4]成果資料に記載した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本共同研究プロジェクトに関して、本年度は以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、SPring-8のBL25SUにおいて二次元表示型光電子分光装置を用いて、硫黄処理したInP(001)表面の光電子ホログラムを測定した。InP基板は大気中において事前に硫化アンモニウム処理を行い、表面に硫黄原子を堆積させておいた。およそ300°Cの基板加熱の後、P 2p、In 3d、およびS 2p軌道からの光電子ホログラムを取得した。300°Cの基板加熱後の表面においては、S 2p光電子ホログラムにおいて弱い異方性が見られたが、P 2pの異方性と殆ど同様のパターンであった。このため、硫黄原子はリンサイトを置換している可能性がある。ただし、S 2pの光電子ピークはP 2pと非常に接近しているため、強度の強いP 2pのピークが変動するとS 2pのピーク強度は少なからずその影響を受けることとなる。今回得られたデータのみでは、その影響をどのように考慮するのが妥当であるのか結論は出ていない。

一方、固体内部の情報であるP 2pとIn 3d軌道からの光電子強度分布には非常に明瞭な異方性が観察された。これらのホログラムを用いて、リン原子から見た周辺原子の位置とインジウムから見た周辺原子の位置をSPEA法によって処理してみたところ、非常に正確に実空間における原子位置が再生された。以上のように、この手法が表面における原子配列を可視化させることが可能であることが示された。今後は表面における微量吸着元素である硫黄を基板加熱温度を上昇させることで配列させ、同様の手法で解析を試みたい。

第2に、分子吸着表面に関して光電子ホログラフィーによって原子位置の再生を試みた。過去に高エネルギー加速器研究機構において計測したピラジンを

(C₄H₄N₂)の吸着した Si(001)表面の光電子回折パターンを用いて、SPEA 法によって原子位置の再生を行った。この表面は既に第一原理計算や走査トンネル顕微鏡による解析によって、ある程度構造が判明している。その結果、N 原子から見た周辺原子の位置情報は我々がこれまでに報告したシリコンダイマール間にピラジン分子が吸着するモデルと非常に良く一致した。これまでに分子吸着表面の光電子ホログラフィーの例は殆ど無く、このような系でもこの手法が有効であることを示すことができた。このため、構造モデルがまだ分かっていない分子吸着系にも応用できると考えられる。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトによってスタートした III-V 族化合物半導体に関する研究は、2011 年度前期の SPring-8 への課題申請に発展し採択された。以上のように、明らかに継続発展性のある研究課題となっている。今後、基板温度を制御して硫黄を表面に配列させ、硫黄原子から見た周辺の原子配列を決定する予定である。さらに、化合物半導体人工格子に含まれるドーパントなどの微量元素原子配列を可視化する研究へと発展させる。

[4] 成果資料

講演発表

1. Hiroshi Daimon, "Direct Imaging of Three-Dimensional Atomic Arrangement by Stereophotography Using Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy", Imaging 2010 (8 June 2010 Stockholm, Sweden).
2. F. Matsui, et al., "Negative contrast photoelectron diffraction replica in secondary electron angular distribution, VUVX2010 (July 12, 2010, Vancouver, Canada).
3. 松井文彦 (招待講演), 「分光法×回折法=サイト選択的な新解析手法」立命館大学 SR センターシンポジウム『物性化学の展開』(2010 年 7 月 31 日 立命館大学).
4. 松井文彦ら (依頼講演), 「光電子回折分光法による局所電子状態の研究」, 第 13 回 XAFS 討論会 (2010 年 9 月 4 日 立命館大学) .
5. 下村勝 (招待講演), 「光電子回折を用いた清浄表面および分子吸着表面の構造解析」表面科学会中部支部研究会「見える表面科学」, 静岡大学電子工学研究所 (2010.11.27) .

論文

1. F. Matsui et al., "Stereo atomscope and diffraction spectroscopy-Atomic site specific

property analysis", Journal of Electron spectroscopy and Related Phenomena 178-179, 221-240 (2010).