

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
物質系専攻

平成 24 年度

修士論文

グラフェン/SiC(000 $\bar{1}$) 界面構造の研究

2013年2月28日提出

指導教員：高橋 敏男 教授 印

47-116028：角田 潤一

目次

第 1 章 序論	1
1.1 グラフェン/SiC(000-1)界面	1
1.2 本論文の構成	1
第 2 章 研究の背景と目的	2
2.1 グラフェンとは	2
2.2 グラフェンの作製	3
2.3 SiC{0001}上に成長するグラフェン	4
2.3.1 Si 面グラフェン	4
2.3.2 C 面グラフェン	7
2.4 研究の目的	10
第 3 章 研究手法	11
3.1 表面 X 線回折法	11
3.1.1 原理	12
3.1.2 実験	14
3.1.3 解析	17
(1) 画像処理	17
(2) 補正因子	17
(3) 等価なロッドの平均化	19
(4) 構造モデルの精密化	20
(5) 温度因子	21
3.2 低速電子回折法	22
3.2.1 原理	22
(1) LEED 装置	22
(2) 電子線の回折 (1 回散乱)	24
(3) オージェ電子分光法	27
3.2.2 実験	28
3.2.3 解析	29

第4章 結果と考察	32
第5章 まとめ	42
参考文献	43
謝辞	44

第 1 章 序論

1.1 グラフェン/SiC{000-1}界面

グラフェンはわずか 1 原子の厚さに炭素原子が蜂の巣構造を形成した層状物質である。バンド分散はディラックコーンを示し^[1]、シリコンウェハの 100 倍以上のキャリア移動度をもつ^[2]などの重要な物性から、電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンの作製法は幾つか存在するが、SiC (シリコンカーバイド) 基板を加熱して表面の Si 原子を昇華させることで、SiC 上に高品質なグラフェンをエピタキシャル成長させる方法が注目されている^[3]。Si 面と呼ばれる SiC(0001)、C 面と呼ばれる SiC(000-1)の両面にグラフェンを成長させることができるが、各々のグラフェンの成長過程、物性は異なる。Si 面グラフェンの六方格子は SiC の六方格子に対し面内に 30° 回転して成長し、界面に形成する $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}\text{-}R30^\circ$ バッファ層がキャリア移動度を減少させることが知られている^[4]。この問題は界面に水素を挿入することで解決できる^[4]。一方、C 面グラフェンは基板の結晶方位に対しランダムに成長し、グラフェン層間の相互作用が弱いため、単層グラフェンに近い物性を示す^[5]。また、界面には作製条件によって様々な周期構造が現れるが、その多くは明らかにされていない。界面構造はグラフェンの物性に大きく影響するため、その詳細な解明が必要である。SiC(000-1)上に形成する再現性の高い周期構造には、超高真空下で約 700°C で形成する $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}R30^\circ$ 、約 1050°C で形成する 3×3 がある。2 つは大気中で壊れてしまうが、超高真空下で加熱することで再度形成できる。また、先行研究により 3×3 上にグラフェンが成長することが確認されている^[6]。

1.2 本論文の構成

第 2 章では、研究対象であるグラフェンと基板となる SiC の研究背景について説明し、本研究の目的を述べる。第 3 章では、2 つの実験手法、表面 X 線回折法と低速電子回折法それぞれについて、原理、実験方法、解析方法を説明する。第 4 章では、2 つの実験結果を示し、それらと先行研究による構造モデルを用いた考察を行う。第 5 章では、まとめを述べる。

第2章 研究の背景と目的

2.1 グラフェンとは^[8]

グラフェンは、図 2.1 炭素原子が蜂の巣格子状に配列した 2 次元薄膜物質である。各炭素原子の最外殻電子 4 個のうち 3 個は $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 軌道が混成してできる sp^2 混成軌道に入り、原子間の共有結合に寄与する (σ 電子)。残り 1 個は $2p_z$ 軌道に入り、グラフェン面上を自由に移動する (π 電子)。この π 電子が波数空間上の K 点、 K' 点周辺において、図 2.1(b) のような直線的なバンド分散 (ディラックコーン) をつくる^[1]。伝導帯と価電子帯は K 点、 K' 点 (ディラック点) で接する。分散関係は次のような式で近似的に表される^[7]。

$$E(k) = \pm \frac{hvk}{2\pi} \quad (2.1)$$

ここで、 h はプランク定数、 $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ である。 k_x, k_y は K 点 (K' 点) を原点とした波数空間における座標である。この関数の傾きから、電子の速度 v は波数 k に依らず一定であることがわかる。ゆえに、電子は質量を持たない相対論的粒子 (フェルミ粒子) として振る舞い、その速度は光速のおよそ $1/300$ 、シリコンウェハ内を移動する電子の 100 倍以上であると報告されている^[2]。この高い電子移動度から、グラフェンはシリコンに代わる電子デバイス材料としての実用化が期待されている。バンドギャップがないため電流のオン・オフができないという問題があるが、ナノリボン化や結晶欠陥の導入によってバンドギャップを持たせることができる。

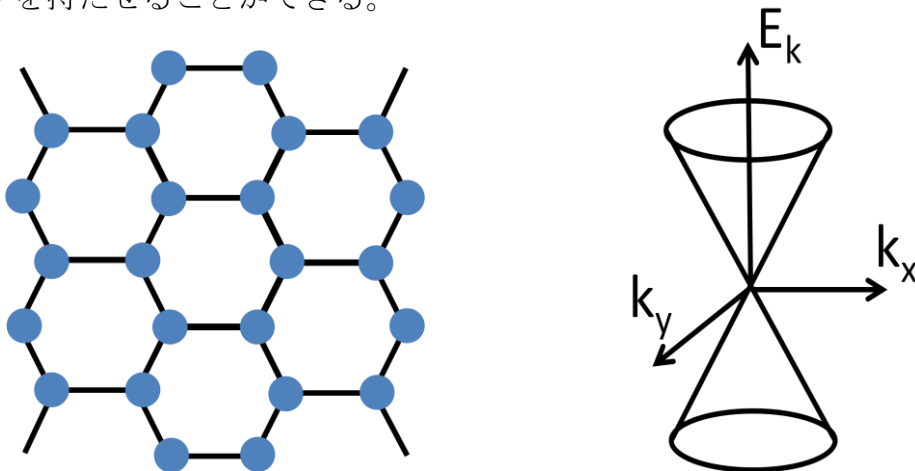


図 2.1 (a) グラフェンの原子構造 (b) グラフェンの K 点周辺のバンド構造

2.2 グラフェンの作製^[8]

グラフェンは、層状物質グラファイトの1層分に相当する物質である。グラファイトの研究の歴史は古く、グラフェンの存在も知られていたが、単原子層を取り出す方法は長く確立されていなかった。しかし、2004年に単原子層の観察と物性測定がなされてから^[9]、様々な方法でグラフェン形成が行われ始めた。そして、2010年のノーベル物理学賞がマンチェスター大学の Andre Geim 教授と Konstantin Novoselov 教授による、グラフェン単離とその特異な電子構造の発見に対して授与されたこと^[9]、グラフェンは広く知られるようになる。彼らが行ったのは、粘着テープを用いてグラファイトから単層グラフェンを機械的に剥離し基板に転写する方法（スコッチテープ法）である。特別な装置を必要とせず、容易に電子移動度等に優れたグラフェンを取り出すことができるが偶然に頼る部分が大きく、面積も数十 μm までと小さい。

これ以外に一般的に用いられるグラフェン作製法を幾つか挙げる。化学的剥離法は、グラファイト層間に酸化剤を入り込ませ、酸化して水溶化したグラフェンを溶液中から得る方法である^[10]。スピncerコーティング等の塗布法により、大面積のグラフェンを得られるが、グラフェンの蜂の巣構造を形作る共有結合が部分的に壊れるため、酸化したグラフェンを還元する必要がある^[11]。この工程が非常に困難であるといわれる。化学気相成長（CVD：Chemical Vapor Deposition）法は、600～1000°C程度の高温中でメタンガス（ CH_4 ）等の原料ガスを流し、触媒作用を持つ金属基板などの上にグラフェンを形成する方法である^[12]。しかし、デバイス応用の際に絶縁性基板への転写が必要であり、その工程のために剥離グラフェンに比べ品質が低下してしまう。エピタキシャルグラフェン法は、超高真空中でシリコンカーバイド（SiC）基板を加熱することで表面の Si 原子だけを昇華させ、残った C 原子によりエピタキシャルなグラフェンを形成させる方法である^[3]。Si 終端された SiC(0001)（Si 面）と C 終端された SiC(000-1)（C 面）の両面方位にグラフェンは成長し、各々の構造、電子物性は異なる。簡便なプロセスによって、大面積かつ高品質なグラフェンを絶縁性基板上に形成できる点でデバイス応用に適しているため、近年注目を集めている方法である。SiC 基板は高価だが、安価な Si 基板上に SiC を形成し、その上にグラフェンを形成する方法もある^[13]。

次節では我々が研究対象とした、SiC{0001}基板表面の熱分解によって形成するグラフェンについて先行研究の紹介を交えて詳しく説明する。

2.3 SiC{0001}上に成長するグラフェン

まず、基板となる SiC{0001}の構造について説明する。SiC{0001}は、SiC(0001) (以下 Si 面) と SiC(000-1) (以下 C 面) の双方をまとめた呼び名である。グラフェン形成に多く用いられるのは、図 2.2 のように SiC バイレイヤーが 4 層周期 ABC*B* で積層した 4H-SiC{0001}と、6 層周期 ABCA*C*B* で積層した 6H-SiC{0001}である。“H” は六方晶系 (hexagonal) であることを意味する。図 2.2 の場合、表面は Si 面になっているが、Si 原子と C 原子を入れ替えれば C 面の構造と等しい。各面上に成長するグラフェンは形成過程や界面を含む構造、電子物性が異なるため、分けて説明する。

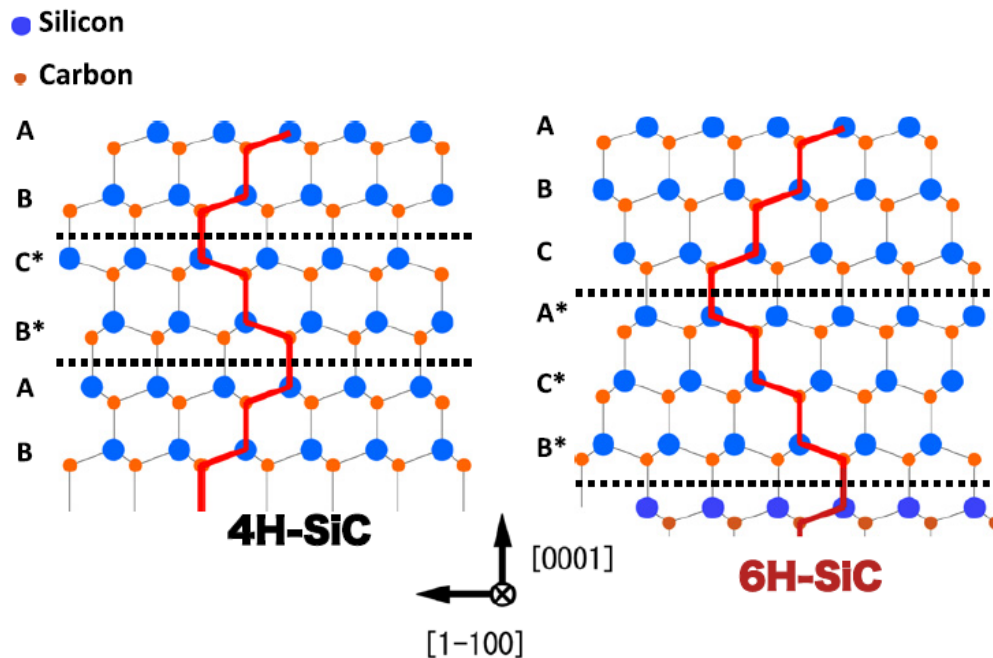


図 2.2 4H-SiC(0001) (左) と 6H-SiC(0001) (右) の構造^[14]

2.3.1 Si 面グラフェン^[4]

Si 面を超高真空中において、およそ 1050°C でアニールすると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 周期構造、およそ 1200°C でアニールすると $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ -R30° 周期構造を持つ表面再構成層 (以下 $6\sqrt{3}$ 層) が現れる。グラフェンの六方格子はおよそ 1350°C のアニールにより、SiC の六方格子に対して面内に 30° 回転して $6\sqrt{3}$ 層の上に形成する。図 2.3(a) の LEED 画像を見ると、 $6\sqrt{3}$ 層 (SiC-1×1 のスポットを囲む 6 つのスポット) とグラフェンのスポットが共存していることがわかる。 $6\sqrt{3}$ 層は C 原子で構成された、グラフェンに似た蜂の巣構造であることが報告

されている。しかし、図 2.3(c)のように $6\sqrt{3}$ 層を構成する C 原子のうちの 3 分の 1 は SiC 基板の Si 原子と共有結合しており、グラフェンが持つような高い電子移動度を示さない。さらに、その上に形成するグラフェン層も界面層と基板との共有結合の影響を受け、電子移動度はグラフェン本来の持つ値に比べ低下する。つまり、 $6\sqrt{3}$ 層はバッファ層として働き、それ故に第 0 層と呼ばれる。この問題を解決するため、およそ 600°C で水素暴露することで SiC 基板表面に存在する Si 原子のダングリングボンドを H 原子で飽和させる。この水素のインターカレーションにより、図 2.3(d)のように $6\sqrt{3}$ 層が基板から切り離され、第 1 層のグラフェンへと変化する。図 2.3(c)の LEED 画像を見ると、 $6\sqrt{3}$ 層のスポットが消えてグラフェンのスポットが強くなっていることがわかる。また、図 2.4 の角度分解光電子分光 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) によるバンド構造からは、左の単層グラフェンが基板からの電子ドーピングによりフェルミ準位がディラック点の上にあるのに対し、右の水素暴露後は二層グラフェンになったことでバンドが増え、ディラック点にフェルミ準位があることから基板との相互作用が弱まったことがわかる。このように Si 面グラフェンの構造に関しては多くの研究がなされており、図 2.5 のように界面構造がすでに明らかにされている^[15]。

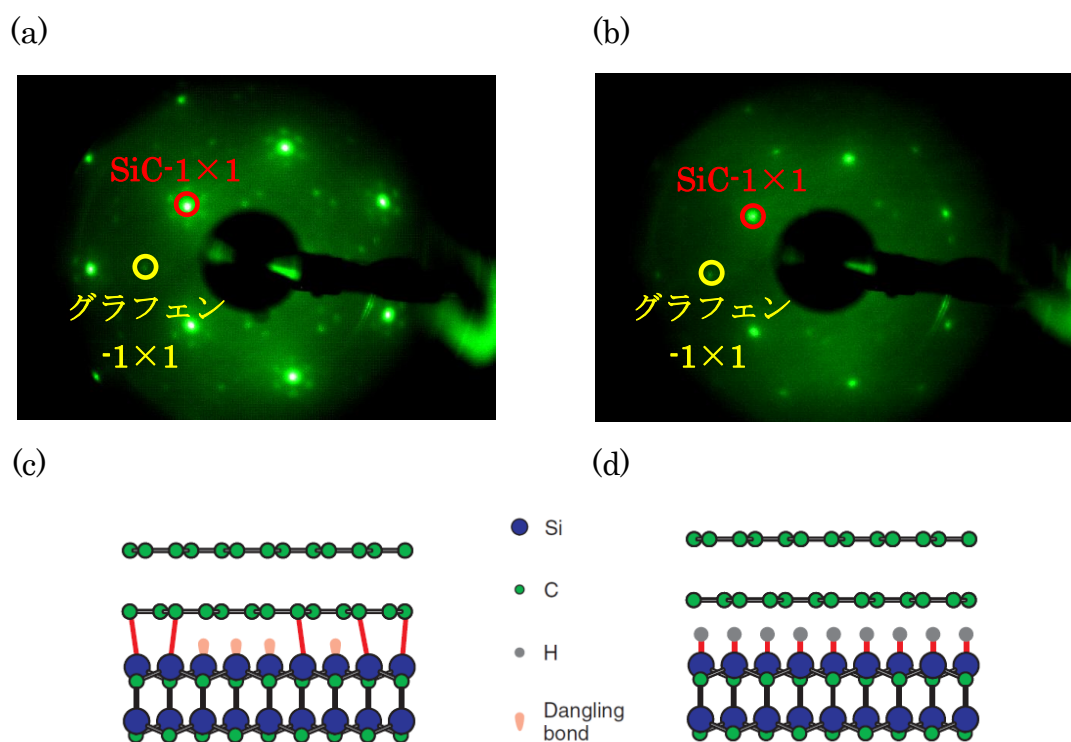


図 2.3 Si 面グラフェンの
 (a) 水素暴露前 (b) 水素暴露後 の LEED 画像 (110eV)
 (c) 水素暴露前 (d) 水素暴露後 の模式図^[4]

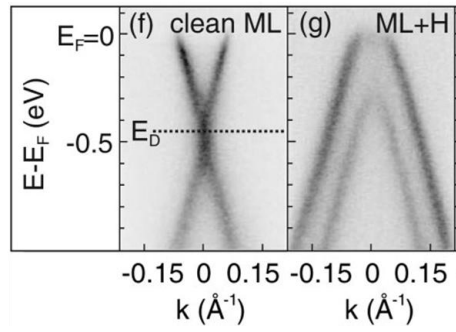
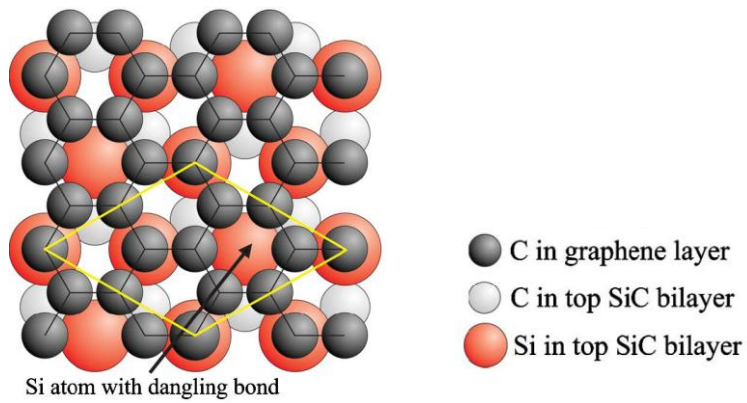


図 2.4 ARPES による Si 面単層グラフェンの水素暴露前（左）、水素暴露後（右）のバンド構造^[4]

(a)



(b)

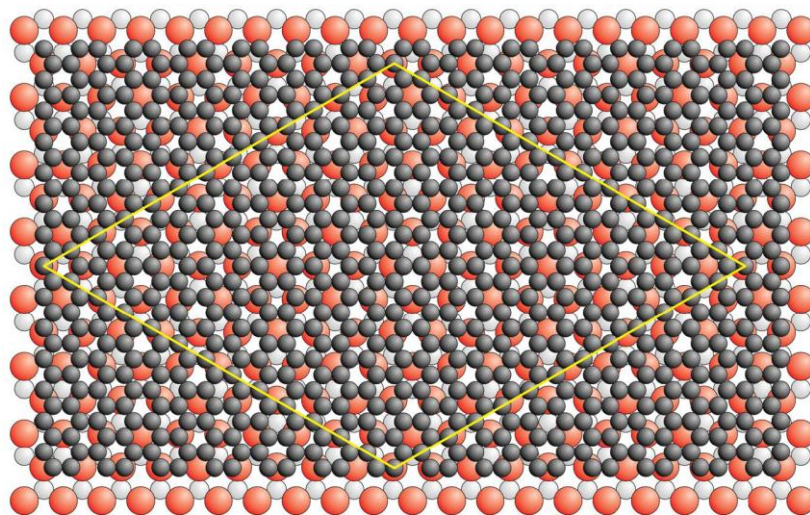


図 2.5 SiC(0001)に現れる (a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° と (b) $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ -R30° の構造モデル^[15]

2.3.2 C面グラフェン

図 2.6 のように、C 面を超高真空中においておよそ 700°C でアニールすると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 周期構造、およそ 1050°C で 3×3、およそ 1075°C で 2×2、およそ 1200°C でグラフェンが形成する。ただし、2×2 は作製が困難であり、3×3 の上にグラフェンが形成される場合が多い^[6]。SiC の六方格子に対して面内に 30° 回転して成長する Si 面グラフェンと異なり、C 面グラフェンは不規則に回転した乱層構造をとる^[5]。図 2.6 右上のように、LEED 画像におけるグラフェンのスポットはリング状に現れる。乱層はグラフェン層間の相互作用が弱いことを意味しており、多層グラフェンであっても単層グラフェンと同等な電子特性を示す^[5]。図 2.7 の計算された C 面グラフェンのバンド構造を見ると、AB 積層した（層間相互作用した）のバンド（破線）が直線ではなく、乱層のバンド（実線）は単層のバンド（点線）とほぼ重なっており、ディラックコーンを保っていることがわかる。これは層数の制御が難しいグラフェン作製において Si 面グラフェンより優れた性質であり、デバイス応用に向いている。どの周期構造も大気開放後に再び超高真空中で観察すると SiC-1×1 しか確認できなくなるが、グラフェンは一度形成されれば大気開放後も残存する。それを再度アニールすると、グラフェン形成前と同様の周期構造が現れる。つまり、グラフェンと SiC(000-1)の界面には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°、3×3、2×2 が存在し得る。

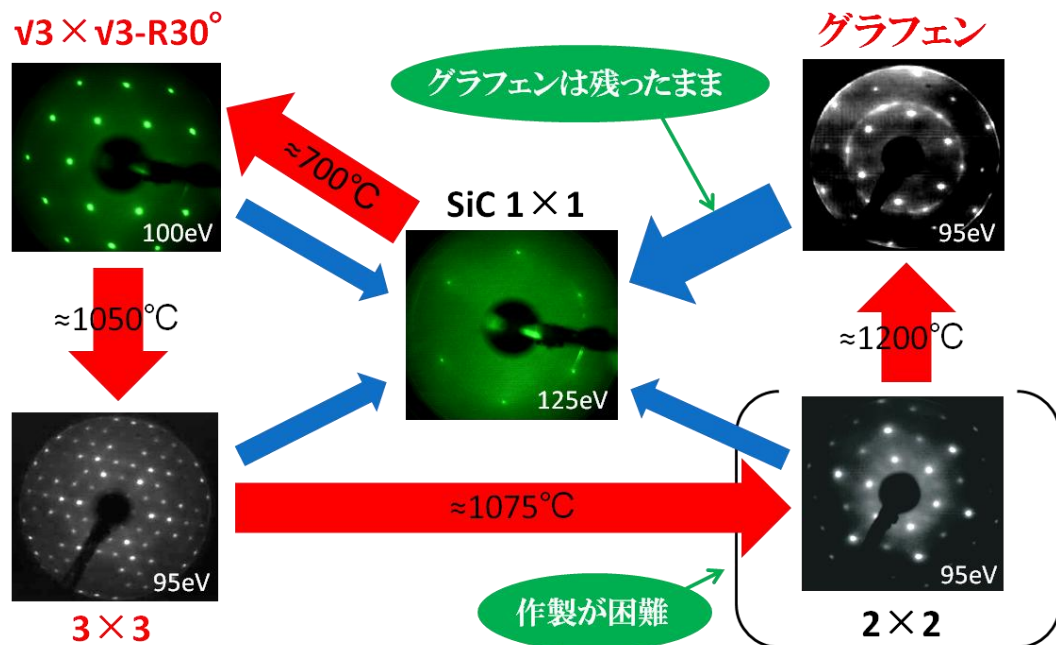


図 2.6 SiC(000-1)のアニーリングによって現れる周期構造^[16]
 (赤矢印はアニーリング、青矢印は大気開放を示す)

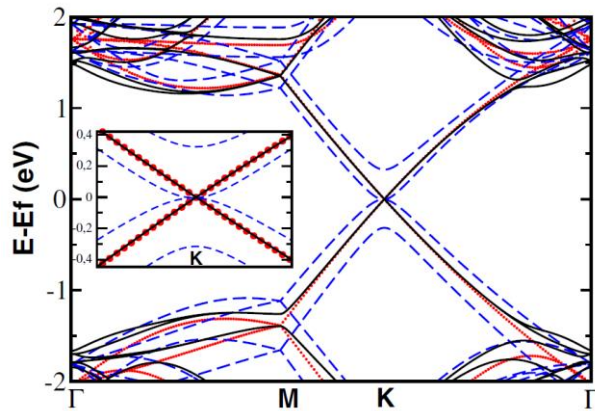


図 2.7 計算された C 面グラフェンのバンド構造（点線が単層、破線が AB 積層した二層、実線が乱層グラフェンを表す）^[5]

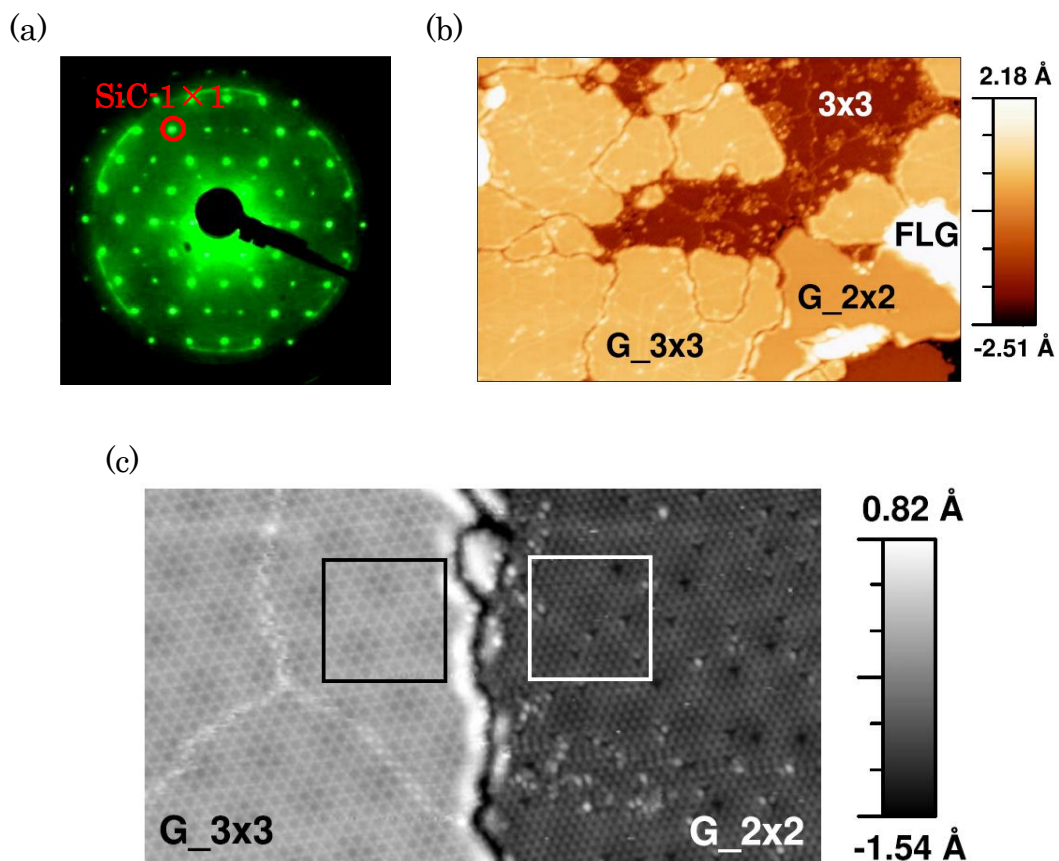


図 2.8 (a) 3×3 , 2×2 , グラフェンが同時に観測された LEED 画像 (78eV)
 (b) 3×3 , 2×2 の上にグラフェンが確認された STM 画像
 ($120 \times 80 \text{nm}^2$, $+2.5 \text{V}$)
 (c) (b)の拡大画像 ($40 \times 20 \text{nm}^2$, -2.0V)^[6]

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ に関しては、X. Peng の理論計算による構造モデル (図 2.9) [17] が提唱されているが、実験に基づいた根拠がほとんどない。 3×3 , 2×2 に関しては、図 2.8(a)の LEED 画像で 3×3 , 2×2 のスポットとグラフェンのリングが同時に観測され、(b), (c)の STM 画像では 3×3 , 2×2 上のグラフェン形成を確認できる[6]。よって、界面にこれらの周期構造が存在するのは明らかである。 3×3 は表面垂直方向の原子層の変位、原子密度を表面 X 線回折法によって決定した Hass のモデル (図 2.10) [18]がある。三次元モデルには、1997 年の H.E.Hoster による構造モデル (図 2.11) [19]を初めとした STM 画像から予測したものが複数あるが、どれも原子間結合距離などの具体的な数値や実験的な裏付けがなく、明確な三次元構造を求めるに至っていない。 2×2 については作製自体が困難であり、実用性の低さから研究対象に含まない。

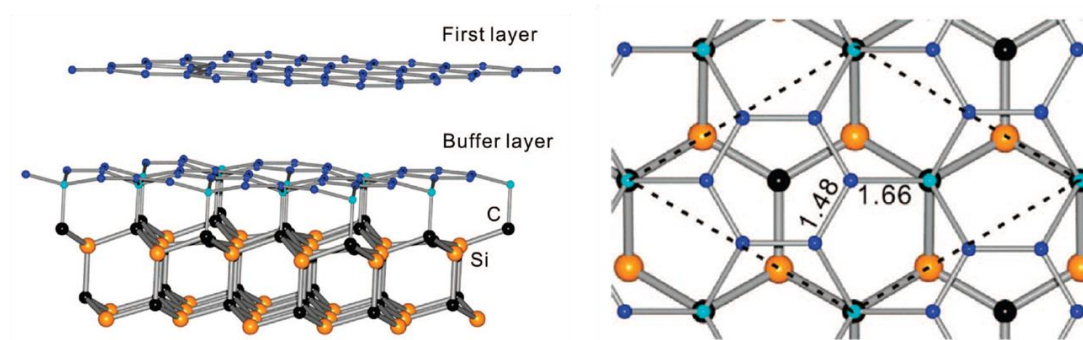


図 2.9 Peng による $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 構造モデル[17]

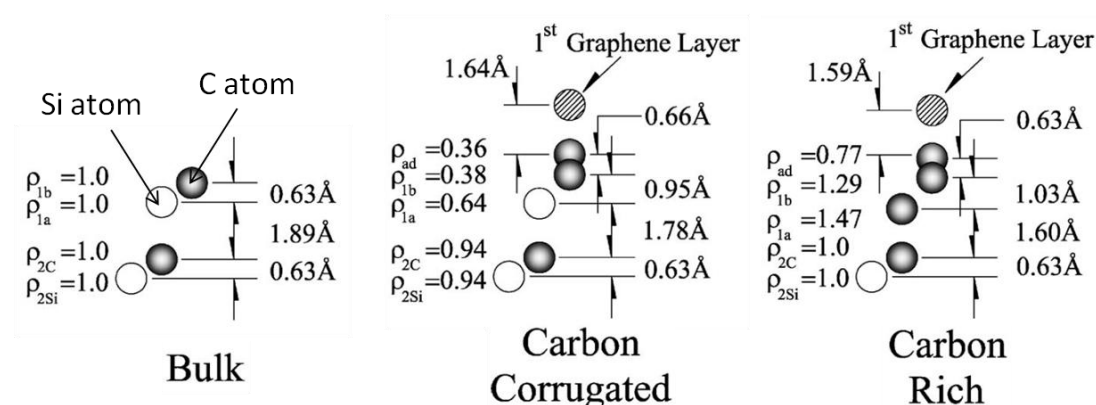


図 2.10 Hass による表面垂直方向の 3×3 構造モデル[18]

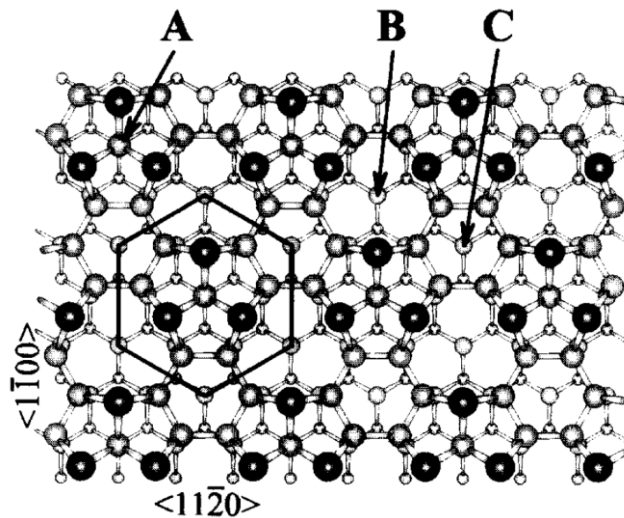


図 2.11 Hoster による 3×3 構造モデル^[19]

2.4 研究の目的

2.1 節では、グラフェンが高い電子移動度を持ち、次世代の電子デバイス材料として期待される物質であると述べた。2.2 節では、グラフェンの作製法の中でもプロセスの容易さ、得られるグラフェンの品質の観点から SiC の熱分解による方法がデバイス応用に適していると述べた。2.3 節では、SiC{0001}の各面上に成長するグラフェンの特徴について説明した。Si 面グラフェン作製の際には、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ バッファ層がグラフェン内の電子移動度を低下させてしまうため水素暴露というプロセスが必要で、グラフェン層はある程度相互作用している。一方、C 面グラフェンは層間相互作用が弱く、多層であっても単層に近い電子特性を示す。また、界面構造は Si 面グラフェンに関しては明らかになっている部分が多いが、C 面グラフェンに関してはほとんどわかっていない。界面はグラフェンの物性に大きく影響するため、原子レベルの界面構造を知ることが非常に重要である。そこで、本研究はデバイス応用に適した C 面グラフェンの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 、 3×3 界面構造を求めることを目的とした。実験手法には表面 X 線回折法 (surface x-ray diffraction, SXRD)、低速電子回折法 (low-energy electron diffraction, LEED) を用いた。

第3章 研究手法

3.1 表面 X 線回折法^[20]

表面 X 線回折 (surface x-ray diffraction, SXRD) 法は、散乱に寄与する表面の原子数がバルクに比べて少ないこと、X 線の物質との相互作用が弱いことから、かつては困難な測定手法とされていた。しかし、近年の放射光光源による入射 X 線強度の飛躍的な向上により、表面の構造解析においても X 線の「物質との相互作用が弱い=1 回散乱を仮定した運動学的解析が可能 (散乱過程が単純なため、高精度の解析ができる)」という恩恵を得られるようになった。また、X 線の侵入深さは電子線などに比べて数 μm と大きく、物質内部に埋もれた界面の構造情報を得られる。

結晶表面からの散乱では、逆格子空間において表面に垂直な方向にすじ状の強度分布、結晶トランケーションロッド (crystal truncation rod, CTR) が現れる^[21]。図 3.1 のように、CTR とはすなわち整数次ロッドである。CTR 上にはバルクの逆格子点 (ブラッグピーク) が存在し、CTR に沿った強度分布を測定することで、表面層の基板に対する相対位置を決定できる。また、ラフネスや緩和にも敏感である。表面 X 線回折法には CTR 散乱法のほかに、GIXD (grazing incidence x-ray diffraction) 法がある^[22]。X 線を 0.1° 程度の非常に浅い角度で入射して分数次ロッド (Fractional order rod, FOR) の根元の部分を測定することで、侵入深さが数 nm に抑えられ、表面の数原子層の構造情報のみを得られるという方法である。得られる情報は面内構造には敏感だが、これだけでは三次元構造を決定できない。CTR や FOR に沿った強度分布測定と合わせて行う必要がある。

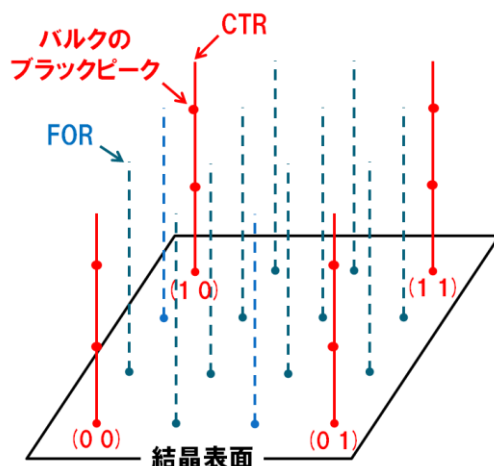


図 3.1 結晶表面に現れる逆格子ロッドの模式図

3.1.1 原理^[23]

無限に大きい三次元結晶からの散乱を考える。基本ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とすると、任意の原点からの位置ベクトル \mathbf{R} は

$$\mathbf{R} = r_1 \mathbf{a}_1 + r_2 \mathbf{a}_2 + r_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_j \quad (3.1)$$

と書ける。ここで、 (r_1, r_2, r_3) は単位格子の位置、 \mathbf{r}_j は単位格子内における原子 j の位置である。次に、逆格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ として、散乱ベクトルを $\mathbf{k} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$ とおく。散乱振幅 $A(\mathbf{k})$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換で表され、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}) &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R} \\ &= F(\mathbf{k}) \cdot \sum_{r_1=-\infty}^{\infty} \sum_{r_2=-\infty}^{\infty} \sum_{r_3=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i r_1 h} e^{2\pi i r_2 k} e^{2\pi i r_3 l} \end{aligned} \quad (3.2)$$

と書ける。ここで、 $F(\mathbf{k})$ は単位格子の構造因子であり、

$$F(\mathbf{k}) = \sum_j f_j e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.3)$$

と書ける。 f_j は原子形状因子である。 $F(\mathbf{k})$ と f_j はそれぞれ単位格子内の電子密度、原子周辺の電子密度をフーリエ変換したものである。

運動学的回折理論に基づき1回散乱を仮定すると、散乱強度 $I(\mathbf{k})$ は定数 C_0 を用いて、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}) &= C_0 |A(\mathbf{k})|^2 \\ &= C_0 |F(\mathbf{k})|^2 \cdot \delta(h - H) \cdot \delta(k - K) \cdot \delta(l - L) \end{aligned} \quad (3.4)$$

と書ける。ここで、 δ はDiracの δ 関数、 H, K, L は整数である。ブラッグ反射は h, k, l が整数となるときに起こる(ラウエ条件)。すなわち、図2.2(a)のようにエワルド球が逆格子点と交わる場合である。 $\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{out}, \mathbf{Q}$ はそれぞれ入射波の波数ベクトル、散乱波の波数ベクトル、散乱ベクトルを表す。

次に劈開され平滑な表面ができた結晶からの散乱を考える。表面構造の二次元性から、式(3.2), (3.4)はそれぞれ

$$A(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}) \sum_{r_1=-\infty}^{\infty} \sum_{r_2=-\infty}^{\infty} \sum_{r_3=-\infty}^0 e^{2\pi i r_1 h} e^{2\pi i r_2 k} e^{2\pi i r_3 l} \quad (3.5)$$

$$I(\mathbf{k}) = C_0 |F(\mathbf{k})|^2 \cdot \delta(h - H) \cdot \delta(k - K) \cdot \frac{1}{4\sin^2(\pi l)} \quad (3.6)$$

となる。式(3.6)より、回折は h, k が整数のときに起こる。 l の値は任意であり、式(3.4)に比べてラウエ条件が緩和された。図示すると、図 3.2(b)のように逆格子点は表面垂直方向にすじ状に伸びた逆格子ロッドとなり、これとエワルド球との交点全てがラウエ条件を満たす。これが CTR の起源である。

一般に、結晶表面はエネルギー的に不安定であるため、表面再構成層を形成する。多くの場合、再構成層は基板よりも大きな周期構造を持つ。例えば、再構成層が基板の 1×1 に対して 3×3 の周期構造を持つとき、その散乱強度分布は 3 分の 1 次の逆格子ロッド、分数次ロッドとして現れる。これが FOR の起源である。

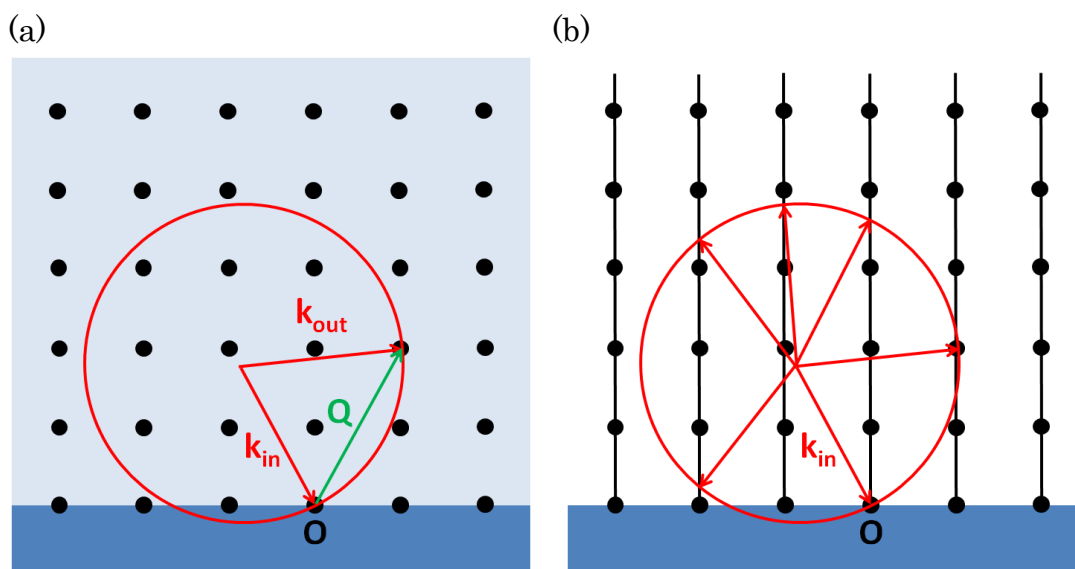


図 3.2 (a)無限に大きい三次元結晶からの散乱を表すエワルド作図
(b)平滑な表面を持つ結晶からの散乱を表すエワルド作図

3.1.2 実験^[24]

実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU で行った。BL13XU は表面界面構造解析を目的としたビームラインで、表面 X 線回折については CTR 散乱法、GIXD 法による測定が可能である。実験ハッチ 3 には、図 3.3 のような X 線窓付きの超高真空槽と大型回折計を組み合わせた X 線回折装置がある。真空チャンバーは、試料清浄表面作製用の加熱装置やスパッタリング装置、表面構造を評価するための LEED や RHEED（反射高速電子回折；reflection high energy electron diffraction）といった電子回折装置、蒸着源、ガス doser、膜厚モニター、四重極質量分析計、真空計を備えている。回折計は大きさ $3.2 \times 3.2 \times 2.3 \text{m}^3$ で、試料、検出器共に水平、垂直方向に自由度を持つ S2+D2 型である。試料はチャンバーの水平 ω 軸、回折計の垂直 α 軸によって、検出器は水平 δ 軸、垂直 γ 軸によって回転する。垂直軸の α 軸と γ 軸は独立に動く。

光源は周期長 32mm（最小 9.6mm、最大 50mm）、周期数 140 の真空封止アンジュレータである。図 3.4 のように光源から 50m の位置に Si(111)反射を用いた二結晶分光器が設置され、6.2keV から 30keV の X 線を利用可能である。分光器下流の光源から 54.3m、55.7mm の位置にはそれぞれ全反射ミラーがあり、高次光を除去する。下流のミラーは湾曲により X 線の集光が可能で、ビームサイズは標準の $100 \mu\text{m}$ から数 μm まで絞ることができる。

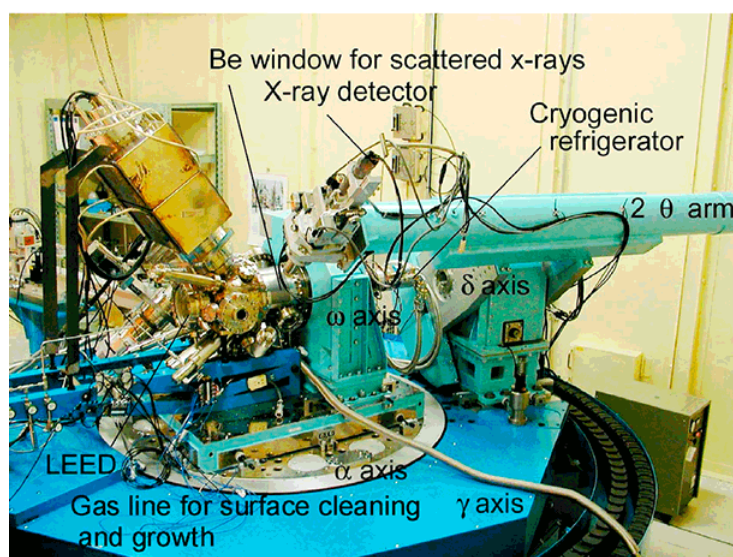


図 3.3 SPring-8, BL13XU の超高真空表面 X 線回折装置^[24]

検出器には、高速二次元 X 線検出器 PILATUS-100k を用いた^[25]。二次元検出器の利点は、試料を回転させてロッキングカーブを測定する必要がなく、積分強度を一度に測定できるため、測定時間を大幅に短縮できることである。また、解析の際にもバックグラウンドを正確に差し引くことができ、高精度の結果が得られる。図 3.5 に試料、検出器、各回転軸の位置関係を示す。ただし、BL13XU では試料の表裏が図とは逆の配置になっている。

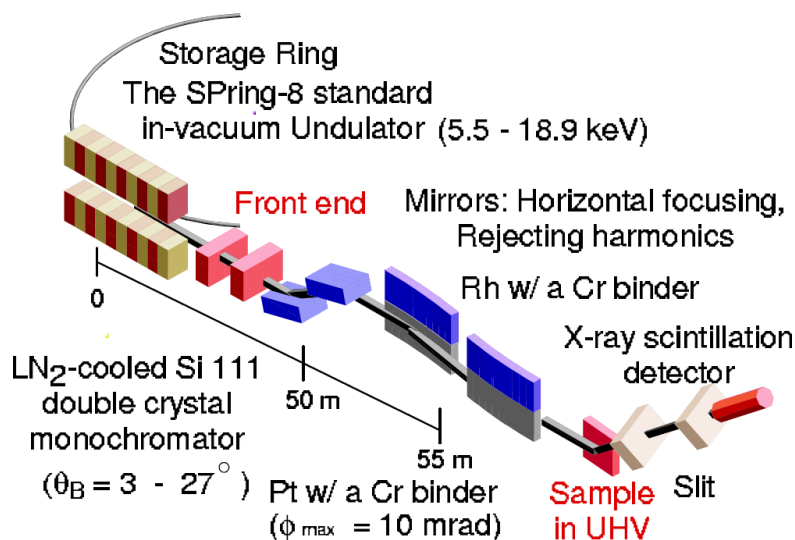


図 3.4 BL13XU の光学系の模式図^[25]

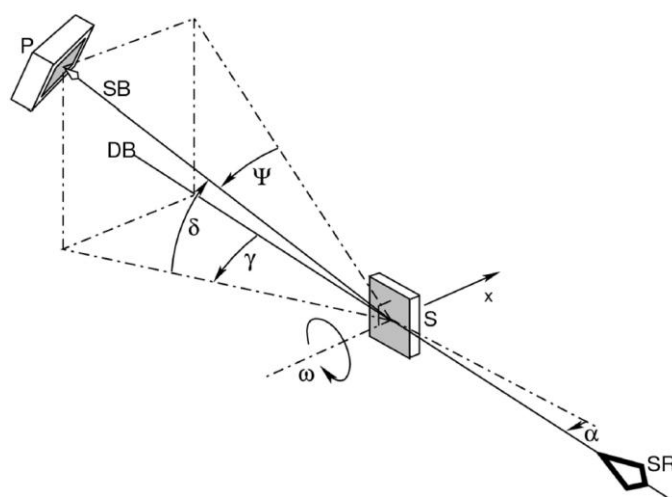


図 3.5 試料、検出器、回転軸の位置関係^[26]

基板には 4H-SiC(000-1)just ウエハを用いた。前処理として 1400°C、30 分間の水素エッチングにより基板表面の清浄化を行った後、 $1.9 \times 10^{-7} \text{Pa}$ の超高真空中において図 3.6 のような過程で通電加熱した。その際、RHEED にて 3×3 周期構造と数層のグラフェンの形成を確認した。グラフェンについてはラマン分光によっても確認した。グラフェンを作製したのは、グラフェンと界面層の層間距離を調べるためである。ここまでは九州大学、田中研究室に行っていた。これを大気開放し、SPRING-8, BL13XU の超高真空チャンバーに導入し、630°C、10 分間の通電加熱により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ を作製した。同チャンバーに備え付けられた LEED により図 3.7(a)を観察し、形成を確認した。同試料の(0 0), (1 0), (0 -1), (0 1), (-1 0), (1 1), (-1 -1), (2 0), (0 2), (2 1), (-1 -2), (1 2), (-2 -1), (3 0), (-3 0), 計 15 本の CTR に沿った X 線散乱強度を in-situ で測定した。 $l = 0.3 \sim 6.2$ の範囲を 0.1 刻みで、構造の 3 回対称性を仮定して一部の等価なロッドは平均化により精度を上げるために 0.2 刻みで測定した。X 線のエネルギーは 10keV である。その後、同チャンバー内にて同試料の 900°C、8 分間の通電加熱により図 3.7(b)の 3×3 を作製し、同様に X 線 CTR 散乱強度分布を測定した。

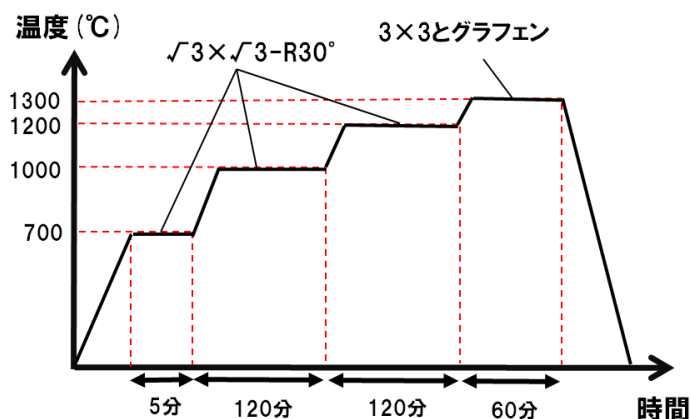


図 3.6 4H-SiC(000-1)基板の前処理加熱過程

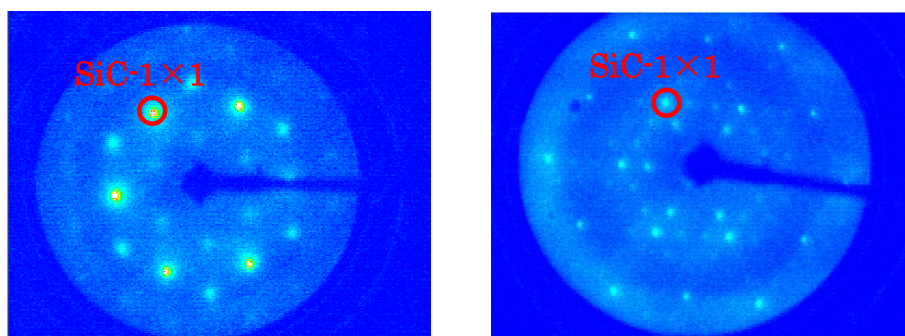


図 3.7 BL13XU にて作製した
(a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ (106eV) (b) 3×3 (182eV) の LEED 画像

3.1.3 解析

(1) 画像処理

まず、二次元検出器 PILATUS-100k により観測された画像から、画像処理ソフトウェア “ImageJ” を用いて積分強度を計算する。図 3.8 は観測された画像の一例である。図のような枠で指定した範囲内において、縦方向に足し合わせた、横方向の強度分布を出力することができる。 I が整数に近いところでは強い反射が見られるため、避けて積分するか、その画像はデータから除く。得られた強度分布は縦方向のピクセル数で割って 1 ピクセル当たりの平均をとり、それをグラフ化したものからバックグラウンドを見積もって、線形あるいはガウス分布で fitting して差し引く。こうして得られた積分強度 I_R から、次節に述べるような実験環境による各種補正を行うことで、精密な積分強度 I_c を導く。

(2) 補正因子^[26]

前節の画像処理によって得られた積分強度を I_R 、補正された積分強度を I_c とすると、各補正因子とそれらの関係は

$$I_c = I_R \frac{1}{C_f} \frac{1}{C_p} C_I \quad (3.7)$$

と表される。

C_f は試料の ω 軸回転による試料表面に対する X 線入射ビームの照射面積の変化（ビームのはみ出し）を補正する因子である。実験では、ビームサイズを試料表面の面積 $6 \times 4 \text{ mm}^2$ よりずっと小さい数 $\mu \text{ m}$ まで絞ることができたため、ビームのはみ出しはない。よって、 $C_f = 1$ とする。

C_p は偏光因子であり、全偏光成分に対する（水平成分と垂直成分の和を 1 としたときの）水平成分の割合を p_h として、

$$C_p = p_h(1 - \cos^2 \delta \sin^2 \gamma) + (1 - p_h)(1 - \sin^2 \delta) \quad (3.8)$$

と表される。実験で用いた X 線は水平成分のみを持つ直線偏光であるため、 $p_h = 1$ として第 1 項のみを考えれば良い。

C_l は検出器が観測する散乱ビームの面積の変化を補正する因子である。図 3.9 のように検出器は逆格子ロッドとエワルド球の重なる領域を観測するが、その面積は l の増加、すなわち ψ の増加に伴い、 $\cos \psi$ に比例して小さくなる。よって、

$$C_l = \cos \psi = \cos \delta \cos(\gamma - \alpha) \quad (3.9)$$

と表される（各角度の関係は図 3.5 参照）。

なお、実験では二次元検出器を用いて積分強度を一度に測定したため、試料を回転させてロックングカーブを測定した場合に用いられるローレンツ因子による補正は必要ない。

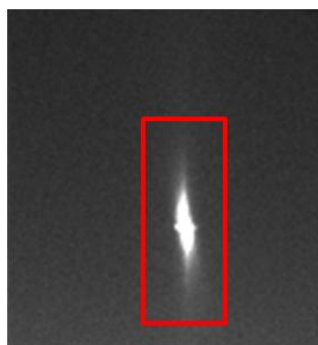


図 3.8 PILATUS-100k により観測された(0 0 3.5)反射の画像

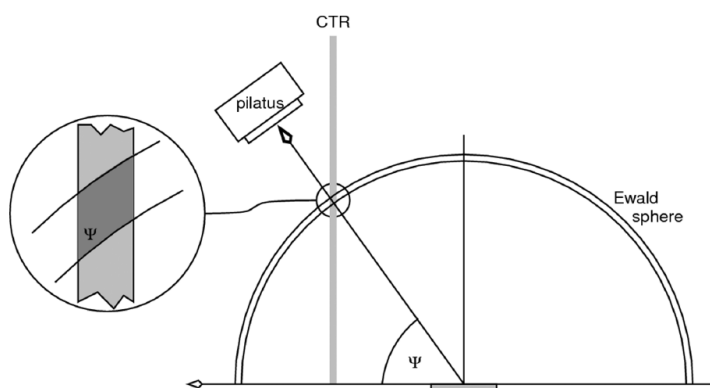


図 3.9 検出器が観測する散乱波の領域の模式図^[26]

(3) 等価なロッドの平均化

複数の等価な逆格子ロッドを測定した場合、それらの補正した積分強度を平均化を行う。等価な2本のロッドのある l における強度を E_1, E_2 、統計誤差を σ_1, σ_2 とそれぞれおくと、強度の平均は

$$E_{ave} = \left(\frac{E_1}{\sigma_1^2} + \frac{E_2}{\sigma_2^2} \right) / \left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} \right) \quad (3.10)$$

と表される。また、最終的な実験誤差は

$$E_{error} = \sqrt{\sigma_{ave}^2 + \varepsilon^2 E_{ave}^2} \quad (3.11)$$

と表される。ここで、 σ_{ave} は統計誤差の平均であり、

$$\sigma_{ave} = \left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

ε は系統誤差であり、

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{S}{E_{ave}} \quad (3.13)$$

と表される。ここで、 N は測定回数、 S は分散であり、

$$S = \sqrt{\left(\frac{E_1^2}{\sigma_1^2} + \frac{E_2^2}{\sigma_2^2} \right) / \left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} \right) - E_{ave}^2} \quad (3.14)$$

と書ける。

ここまでの計算で求められた積分強度の $\sqrt{\quad}$ をとることで構造因子 F を計算し、最終的な実験結果とする。

(4) 構造モデルの精密化^[20]

構築した初期構造モデルの原子座標や温度因子などの構造パラメータを、最小自乗法により

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{\mathbf{h}} \frac{||F_{obs}(\mathbf{h})| - s|F_{cal}(\mathbf{h})||^2}{\sigma^2(\mathbf{h})} \quad (3.15)$$

が最小となるように精密化する。ここで、 $|F_{obs}(\mathbf{h})|$ 、 $|F_{cal}(\mathbf{h})|$ はそれぞれ構造因子の大きさの実験値、計算値である。 s は scale-factor、 N は測定点の数、 P は構造パラメータの数である。 $|F_{cal}(\mathbf{h})|$ は、単位格子内の j 番目の原子の原子形状因子を f_j 、原子座標を \mathbf{r} として

$$|F_{cal}(\mathbf{h})| = \sum_j f_j \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.16)$$

$$f_j = f_j^0 + f'_j + i f''_j \quad (3.17)$$

と書ける。ここで、 f_j^0 は通常の原子散乱因子、 $f'_j + i f''_j$ は最終的な精密化の際に取り入れる異常分散項である。

構造パラメータの fit 度合いを表す **R-factor** は、

$$R = \sum_{\mathbf{h}} ||F_{obs}(\mathbf{h})| - s|F_{cal}(\mathbf{h})|| / \sum_{\mathbf{h}} |F_{obs}(\mathbf{h})| \quad (3.18)$$

と表される。この **R-factor** を判断基準に妥当性のある初期構造モデルを大まかに選び出し、最小自乗法により精密化する。具体的には、**R-factor** が 0.2 以下の初期構造から、0.1 程度になるまで最適化を行う。

(5) 温度因子^[20]

結晶中の原子の熱振動の効果は、温度因子 $T(\mathbf{h})$ を原子散乱因子 $f(\mathbf{h})$ に含めることで考慮され、

$$f(\mathbf{h}) = f_{ideal}(\mathbf{h})T(\mathbf{h}) \quad (3.19)$$

$$T(\mathbf{h}) = \int P(\mathbf{u}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (3.20)$$

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* \quad (3.22)$$

と表される。ここで、 $f_{ideal}(\mathbf{h})$ は熱振動のない理想的な原子の原子散乱因子、 \mathbf{h} は逆格子ベクトル、 \mathbf{u} は原子の平衡位置からの変位、 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ は基本逆格子ベクトルを表す。 $P(\mathbf{u})$ は原子の確率分布関数 $P(\mathbf{u})$ であり、温度因子 $T(\mathbf{h})$ はそのフーリエ変換である。

各原子が独立に調和振動しているとみなせるとき、原子の確率分布関数はガウス分布となる。熱振動が等方的であると仮定すると、温度因子は

$$T(\mathbf{h}) = \exp\left\{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right\} \quad (3.23)$$

と書ける。ここで、 λ, θ はそれぞれ X 線の波長、散乱角である。 B は等方性温度因子であり、原子の平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ を用いて

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (3.24)$$

と表される。

異方性を持つ熱振動や非調和振動を仮定した非等方性温度因子、非調和性温度因子なるものも存在するが、本研究では解析の簡単化のため等方性温度因子を用いる。

3.2 低速電子回折法

低速電子回折 (low-energy electron diffraction, LEED) 法で用いられる数十～数百 eV のエネルギー範囲の低速電子は、物質中で原子による弾性散乱やフォノンやプラズモンの励起による非弾性散乱が起こりやすく、電子の平均脱出深さは数 Å 程度である。これらの性質から LEED、あるいはオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) は表面構造を調べるのに適している^[27]。

3.2.1 原理

(1) LEED 装置^[27]

電子の波動性より、波長 λ と運動量 p との関係は

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.25)$$

と書ける。ここで、 h はプランク定数 ($6.6260755 \times 10^{-34} \text{Js}$) である。一方、電子のエネルギーは

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3.26)$$

と書ける。 m は電子の質量 ($9.1093897 \times 10^{-31} \text{kg}$) である。よって、電子の波長は式(3.25), (3.26)より

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} \quad (3.27)$$

となる。各値を代入して整理すると、

$$\lambda = \sqrt{\frac{150.4}{E}} \quad (3.28)$$

となる。単位は E が eV、 λ が Å である。例えば、電子の加速電圧を 150V とすれば波長はおよそ 1Å と原子間距離と同程度になる。

次に、図 3.10 のように表面に間隔 d で一次元に原子が配列している場合を考える。ここに電子が入射角 θ で入射し、散乱角 ϕ で散乱されるとすると、隣接する原子により散乱される電子との光路差は $d(\sin \theta - \sin \phi)$ となる。これが波長の整数倍となるとき、すなわち

$$d(\sin \theta - \sin \phi) = n\lambda \quad (3.29)$$

を満たすとき (n は整数)、電子波が強め合って蛍光スクリーン上で回折波を観測される。

LEED 装置の概略を図 3.11 に示す。簡単のため、電子線が試料に垂直入射する、 $\theta = 0$ の場合を考える。電子銃のフィラメントから放射された電子は印加電圧によって加速され、エネルギー E で試料に入射、回折される。第 2, 3 グリッドの電位は電子銃のより 1~2V 程度正に保たれており、弾性散乱された電子のみが通過できる。第 1, 4 グリッドは試料と同電位 (アース) に保たれている。蛍光スクリーンは数 keV に保たれており、第 4 グリッドを通過した電子は加速されてスクリーンに衝突し、発光して回折スポットが現れる。LEED 装置の寸法 r と回折スポットの位置 x を測れば、散乱角 ϕ は

$$\sin \phi = x/r \quad (3.30)$$

より求められる。電子の波長は式(3.28)より求められ、 $n = 1$ の1次反射の場合、式(3.5)は

$$d = \lambda \frac{r}{x} = \frac{r}{x} \sqrt{\frac{150.4}{E}} \quad (3.31)$$

のように変形できる。こうして面内の格子定数 d を決定することができる。

(2) 電子の散乱 (1 回散乱) [28]

電子の場合、散乱波は各原子のクーロンポテンシャルにより生じる。電子線の構造因子 $F_e(\mathbf{k})$ は、クーロンポテンシャルの分布 $V(\mathbf{r})$ を用いて

$$F_e(\mathbf{k}) = \int V(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.32)$$

と書ける。散乱長 $\phi(\mathbf{k})$ は、電子の質量 m を用いて

$$\phi(\mathbf{k}) \equiv \frac{2\pi m e}{h^2} F(\mathbf{k}) \quad (3.33)$$

と定義され、散乱波の位相と振幅の情報を含んでいる。これと入射波の強度 $I_0(\mathbf{k})$ を用いて、散乱波の強度 $I(\mathbf{k})$ は

$$I(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) r^{-2} |\phi(\mathbf{k})|^2 \quad (3.34)$$

と書ける。

次に結晶による回折を考える。一原子による散乱を単位格子内の全ての原子に対して足し合わせ、さらにそれを結晶内の全ての単位格子に対して足し合わせる。まず、単位格子のクーロンポテンシャルを各原子のクーロンポテンシャルの和で表すと、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j V_j(\mathbf{r}') = \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (3.35)$$

となる。ここで、 \mathbf{r}_j は単位格子内の j 番目の原子の位置である。その原子の原子散乱因子を $f_{e,j}(\mathbf{k})$ とすると、単位格子の構造因子 $F(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}) &= \int V(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_j [V(\mathbf{r}') \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}'] \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_j f_{e,j}(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (3.36)$$

となる。結晶全体の構造因子 $F_{total}(\mathbf{k})$ は、ある点から n 番目の単位格子までのベクトル $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は単位格子の基本ベクトル)を用いて

$$\begin{aligned} F_{total}(\mathbf{k}) &= \sum_n \left[\sum_j f_{e,j}(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right] \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \\ &= F(\mathbf{k})G(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$G(\mathbf{k}) \equiv \sum_n \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (3.38)$$

と書くことができ、強度は

$$I \propto I_0 |F(\mathbf{k})|^2 |G(\mathbf{k})|^2 \quad (3.39)$$

となる。 $|G(\mathbf{k})|^2$ はラウエ関数であり、

$$|G(\mathbf{k})|^2 = \frac{\sin^2(\pi n_1 \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)} \cdot \frac{\sin^2(\pi n_2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)} \cdot \frac{\sin^2(\pi n_3 \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3)}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3)} \quad (3.40)$$

と表され、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$)が 0 か整数のときに極大値をとり、 n が無限大のときに δ 関数となる。実際に測定対象となる有限な大きさを持つ結晶では、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$ が 0 か整数のとき $n_1^2 n_2^2 n_3^2$ となり、 n が小さいほど幅広のピークを示す。表面付近の反射のみを考慮すれば良い場合には、面内 2 方向は δ 関数に近い鋭いピークを示し、面直方向にのみ強度変調を持つ。逆格子空間においては、面内方向の逆格子ベクトルの指数が 0 か整数のところで、逆格子点が面直方向にのびた棒状の強度分布を示す。これとエwald球が交わる条件で回折が生じ、その強度分布は表面の周期構造を反映する。以上は運動学的理論に基づいている。

図 3.12 のように入射角を一定にして入射電子エネルギーを変えると、エwald球の半径が変化する。すると、エwald球と逆格子ロッドの交点がロッド上を移動する。蛍光スクリーン上で観察すると、エネルギーが大きくなるにつれ回折スポットが内側へ移動していくように見える。つまり、LEED で逆格子ロッドに沿った強度分布を測定するには、入射電子エネルギーを変えながら回折スポットの強度を測定すれば良い。結果は横軸を入射電子エネルギー、縦軸を回折スポット強度とした I-V 曲線で表される。解析の簡単のため、I-V 測定は試料表面に対して対称性の良い入射角（多くの場合、垂直入射）を選んで行う。

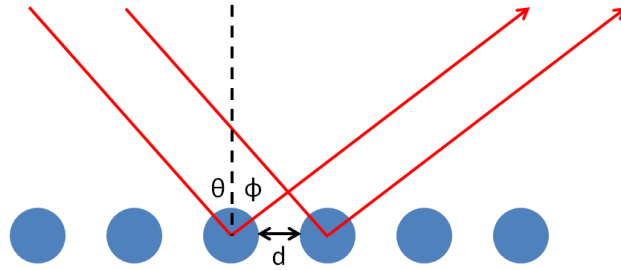


図 3.10 一次元原子列による電子回折

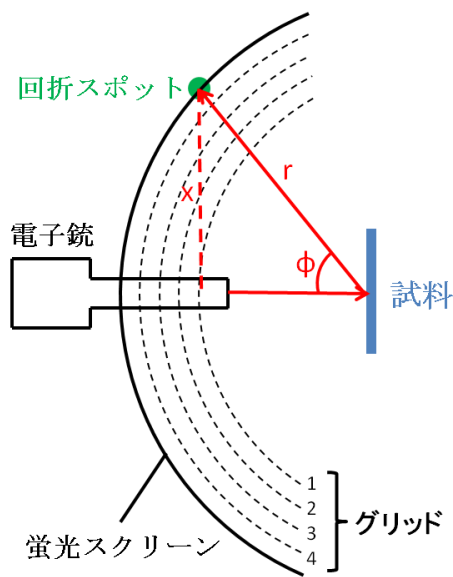


図 3.11 LEED 装置の概略

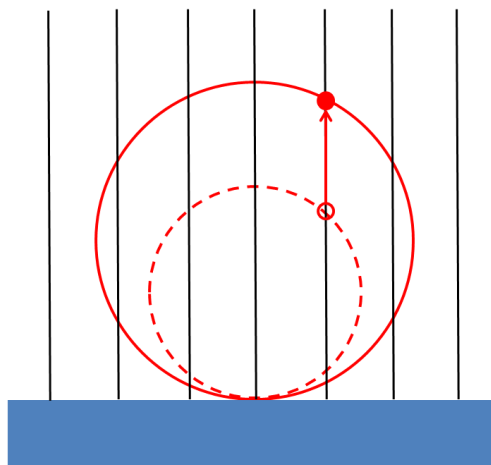


図 3.12 入射電子エネルギーを変えたときの回折スポットの位置変化 (点線はエネルギーを変える前、実線は変えた後のエワルド球を表す)

(3) オージェ電子分光法^[29]

オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) は、細く絞った電子を固体表面に照射し、放出されたオージェ電子のエネルギーと数を測定することで、そこに存在する元素の種類と量を調べる方法である。

図 3.13 にオージェ電子の発生過程の概略を示す。入射電子が試料に当たると、内殻準位 (図の場合、L 殻) の電子がはじき出され、ホールができる (①)。このホールを埋めようと、上の準位 (図の場合、価電子帯) の電子が落ちてくる (②)。その際、準位間のエネルギー差は特性 X 線として放出されるか、同じ準位、あるいは異なる準位の電子 (図の場合、価電子帯の他の電子) に与えられてオージェ電子として放出される (③) かのどちらかになる。一般的に、原子番号が大きな核種であるほど、オージェ電子は放出されにくくなる。図のオージェ電子放出過程を寄与したエネルギー準位の頭文字から LVV オージェ遷移、放出される電子を LVV オージェ電子と呼ぶ。

オージェ電子のエネルギーはエネルギー準位の値によって決まるので、元素固有の値となる。よって、オージェ電子のエネルギーを測定すれば試料表面を構成する元素を同定でき、強度を測定すれば表面組成を決定できる。ただし、複数の内殻準位を持たない H と He からはオージェ電子が発生せず分析できない。また、細く絞った LEED より比較的高いエネルギーの電子を局所的に試料表面に照射するため、長時間の測定は表面に大きなダメージを与えることに注意が必要である。

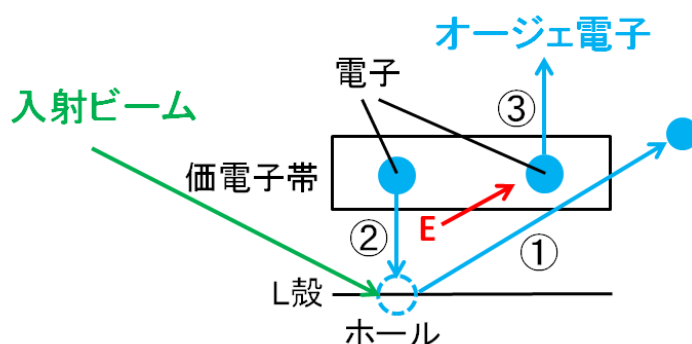


図 3.13 オージェ電子の発生過程の概略

3.2.2 実験

測定には、図 3.14 の超高真空チャンバーLEED 装置を用いた。マニピュレーターにより試料の角度を手動で微調整でき、AES 測定も同装置により行うことができる。基板には 6H-SiC(000-1)ウエハを 2 枚用いた。うち 1 枚は別チャンバーにて前処理として Ar 雰囲気中で 1650°C、15 分間加熱した後、超高真空中で 1100°C、5 分間加熱して 3×3 を作製した。これを大気開放し、図 3.5 の超高真空チャンバーにて観察すると、加熱することなく $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° の形成を確認したため、27 個のスポットに対する I-V 曲線と AES スペクトルを測定した。I-V 測定は垂直入射で行い、入射電子エネルギーは 40~450eV であった。

AES スペクトルは Si 原子のピークが現れる 50~100eV, C 原子のピークが現れる 230~300eV, N 原子のピークが現れる 360~400eV, O 原子のピークが現れる 480~520eV の 4 つのエネルギー範囲について測定した。もう 1 枚の試料も Ar 雰囲気中で同様の前処理を行い、大気開放後、超高真空チャンバーで 1000°C、5 分間加熱して 3×3 を作製し、29 個のスポットに対して同様の測定をした。なお、LEED 解析において界面構造を明確に決定するため、これらの試料にグラフィンは作製しなかった。今実験も前処理は九州大学の田中研究室に行っていた。

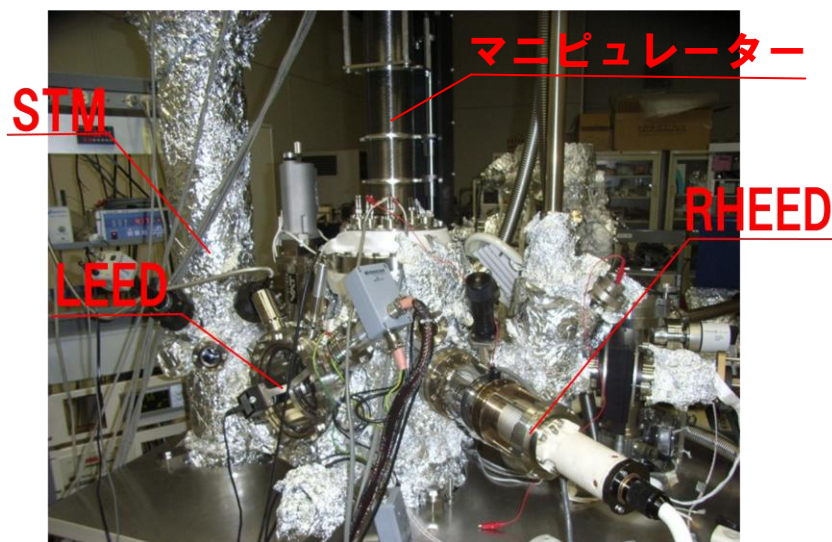


図 3.14 実験に用いた超高真空チャンバーLEED 装置

3.2.3 解析^{[28], [30]}

LEED で用いる低エネルギー電子は物質による散乱断面積が大きく、物質内に入射して外に飛び出してくるまでに 2 回以上散乱を受ける確率が高い。よって、解析は多重散乱を仮定した動力的理論に基づいて行う。I-V 曲線から表面構造を決定するためには、初期構造モデルを構築し、これに対する理論 I-V 曲線を動力的理論に基づいた計算により求める。そして、実験結果と計算結果の I-V 曲線を比較し、実験結果に近づくように構造モデルを変化させていく。2 つの I-V 曲線の一致度は Pendry の R-factor、 R_p によって評価する^[31]。 R_p は I-V 曲線の対数導関数 $L = I'/I$ に依る。 I は各散乱ピークの和としてローレンツ関数により

$$I(V) \propto \sum_g \frac{a_g}{(V - V_g)^2 + V_{oi}^2} \quad (3.41)$$

で定義される。ここで、 V_g は g 番目のピーク位置、 a_g はその高さである。 V_{oi} は内部ポテンシャルの虚部であり、非弾性散乱の効果を含んでいる。 L の $I = 0$ の特異点を避けるため、

$$Y = L/(1 + V_{oi}^2 L^2) \quad (3.42)$$

を定義すると、 R_p は

$$R_p = \sum_g \int (Y_{ge} - Y_{gt})^2 dV / \sum_g \int (Y_{ge}^2 + Y_{gt}^2) dV \quad (3.43)$$

と表される。ここで、 Y_{ge}, Y_{gt} はそれぞれ実験、計算の Y である。 R_p が 0.4 以下であれば、実際の構造に近いモデルであるといえる。

多重散乱の計算では表面構造を複数の原子層として、原子層に入射した電子線を球面波で展開し、原子のポテンシャルによる散乱を扱い、電子により散乱された波が原子層内の他の原子によって散乱される効果も考慮する。さらに、原子層からの散乱波を前方、後方散乱に分け、表面から出ていく波と次の層により散乱される波をそれぞれ考えていく。また、原子のポテンシャルを原子近傍では球対称で近似し、それ以外では一定とするマフィンティンモデルを用いる。この場合、原子のポテンシャルによる散乱振幅は

$$(3.44)$$

$$t = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2mk}\right)\exp(i\delta)\sin\delta$$

で定義される t 行列に原子の熱振動の効果を加えて計算する。ここで、 δ は位相のずれであり、原子のポテンシャルの球対称部分とそれ以外の部分の波動関数の境界条件から求められる。原子層内の他の原子への波の伝搬はグリーン関数 G で表され、原子層内の多重散乱は t と G の積の組み合わせで書ける。原子 1 により散乱された波が同じ原子層の原子 2 により散乱される場合なら、 $t^1G^{12}t^2$ と書ける。そして、原子層内の散乱経路が原子 1 と原子 2 で終わる全ての散乱波の振幅の和は

$$\begin{aligned} T^1 &= t^1 + t^1G^{12}t^2 + t^1G^{12}t^2G^{21}t^1 + t^1G^{12}t^2G^{21}t^1G^{12}t^2 + \dots \\ T^2 &= t^2 + t^2G^{21}t^1 + t^2G^{21}t^1G^{12}t^2 + t^2G^{21}t^1G^{12}t^2G^{21}t^1 + \dots \end{aligned} \quad (3.45)$$

と表され、

$$\begin{aligned} T^1 &= t^1 + t^1G^{12}T^2 \\ T^2 &= t^2 + t^2G^{21}T^1 \end{aligned} \quad (3.46)$$

とも書ける。こうして得られる各原子層による散乱波を前方散乱、後方散乱される場合を組み合わせ、奇数回散乱されて結晶表面の外に出てくる波の回折強度を順に計算する。

実際の構造解析には SAT-LEED (Symmetried Automated Tensor LEED) パッケージを用いた。これによるテンソル LEED 法^[32]では、初期構造モデルにわずかな原子変位を加え、これを一次の摂動として散乱波を求め、I-V 曲線を計算する。そして、原子変位を微小に変化させて、最適な構造を探す。まず、単位格子に含まれる原子からの全散乱振幅は、

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K})\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (3.47)$$

と書ける。ここで、 $f_j(\mathbf{K})$ は j 番目の原子の原子散乱因子、 \mathbf{K} は散乱ベクトル、 \mathbf{R}_j は初期構造における j 番目の原子の位置である。 j 番目の原子が $\delta\mathbf{R}_j$ だけ変位したときの表面でのポテンシャルの変化は

$$\delta V_j = \delta\mathbf{R}_j \cdot \nabla V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (3.48)$$

と表され、このときの散乱振幅の変化は

$$\delta F(\mathbf{k}'_{\parallel}) \approx \sum_j \langle \mathbf{k}'_{\parallel} | \delta V_j | \mathbf{k}_{\parallel} \rangle = \sum_{ij} T_{ij} \delta R \quad (3.49)$$

と書ける。ここで、 $|\mathbf{k}_{\parallel}\rangle$ は表面に平行な運動量 \mathbf{k}_{\parallel} をもつ入射ビームに対する初期構造の波動関数、テンソル T は

$$T_{xj} = \langle \mathbf{k}'_{\parallel} | \nabla_x \delta V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \mathbf{k}_{\parallel} \rangle \quad (3.50)$$

で定義され (T_{yj}, T_{zj} も同様)、X線散乱の構造因子に対応する。 T は一度求めれば変える必要がなく、大幅に計算時間を短縮できる。そして、 R_p が小さくなる方向に $\delta \mathbf{R}_j$ を変化させ、 R_p が最小となる原子座標を求める。

SAT-LEEDには、 R_p が最小になるように繰り返しテンソルLEED法を行うプログラムが組み込まれ、最適な構造を短時間で自動的に求められる。ただし、初期構造からの原子変位が 0.4 \AA 以上になると、近似が効かなくなる。

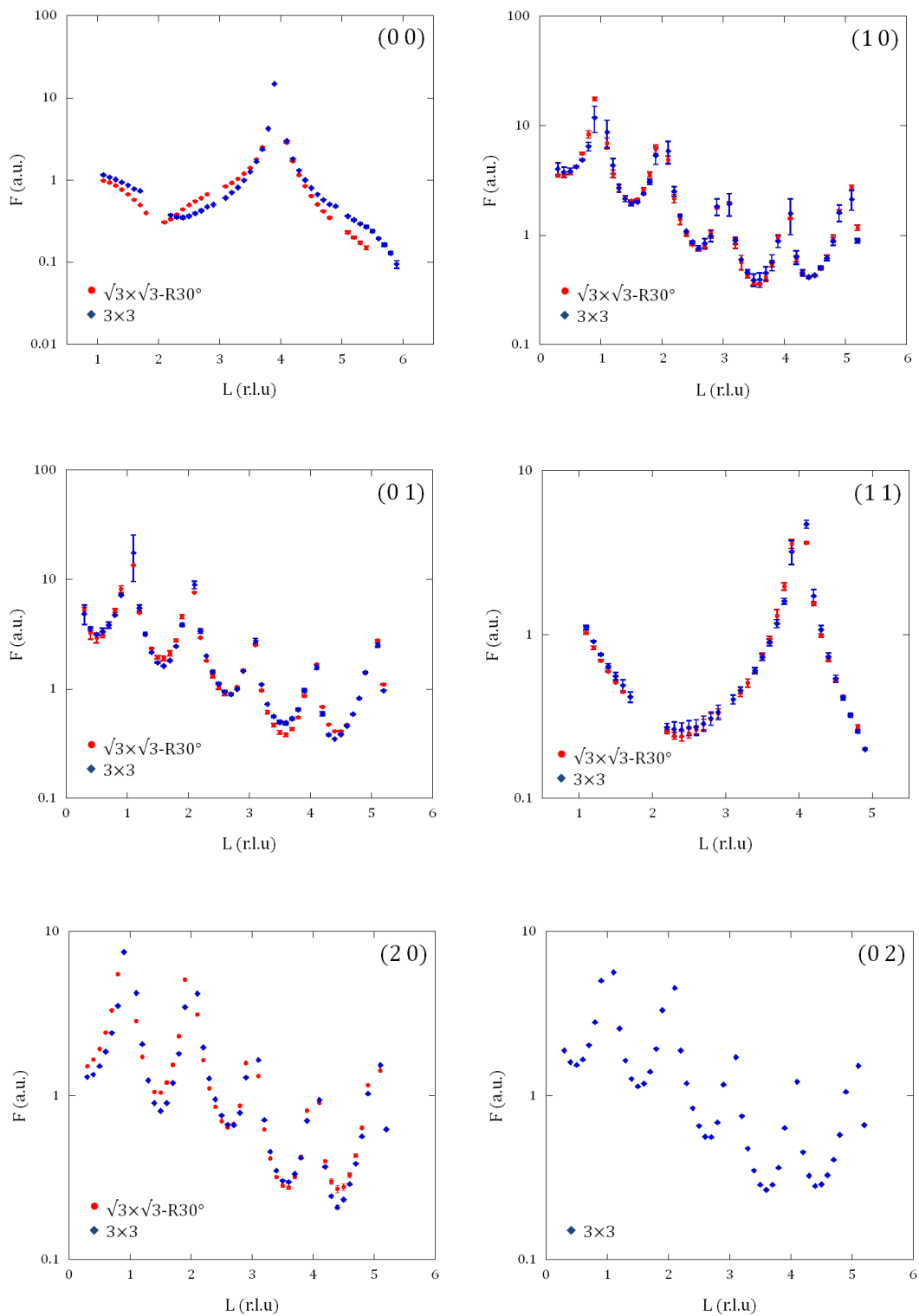
第4章 結果と考察

まず、表面 X 線回折実験の結果について述べる。補正した測定結果を図 4.1 に示す。縦軸は構造因子の絶対値、横軸は散乱ベクトルの z 成分であり、4H-SiC の逆格子単位($2\pi/10.053 \text{ \AA}^{-1}$) によって規格化してある。LEED による観察で構造の 3 回対称性を仮定し、強度分布がほぼ等しくなることを確認したロッド同士については平均化した。平均化を行ったロッドは(1 0)と(0 -1)、(0 1)と(-1 0)、(1 1)と(-1 -1)、(2 1)と(-1 -2)、(1 2)と(-2 -1)である。(0 0)、(1 1)の $L < 1$ の部分、 3×3 の(0 2)、両構造の(3 0)、(0 3) は測定誤差が大きく、解析に適した滑らかなプロファイルを得られなかったため除外した。(0 0)には $L = 2$ 付近のディップの位置など、両表面に明確な違いが見られるが、他の CTR のプロファイルはほぼ同じであった。CTR に違いが見られないのは、表面のラフネスが原因であると推測される。ラフネスが存在する場合、SiC バルク表面には様々な積層表面が混在し、それぞれの上に形成する表面再構成層の向きは異なる。結果、様々な表面構造からの散乱が混じり合い、CTR のプロファイルに違いが現れなかったと考えられる。また、LEED パターンにおいて分数次のスポットを確認したが、分数次ロッドの散乱シグナルは観測できず、GIXD 法やロッドに沿った強度測定を行うことができなかった。X 線のコヒーレンス長に比べて表面構造のドメインサイズが小さく、様々な表面構造からの散乱によりシグナルがブロードになってしまったと考えられる。そこで、解析には(0 0)の測定結果のみを用いた。

まず、図 4.2 の Hass による先行研究^[18]を参考にした。表面 X 線回折法によって測定した(0 0)の強度分布から表面垂直方向の各原子層の変位、原子密度をパラメータとして構造解析を行い、2 種類の 1 次元構造モデルを求めている。 ρ は各層における SiC-1 \times 1 面積当たりの原子数を表している。先行研究による 3×3 の構造モデルの中では、層間距離などの具体的な数値が記載された唯一の構造モデルである。これらの各パラメータの値を用いて、 3×3 の(0 0)の X 線 CTR 散乱強度分布を計算したところ、図 4.3 に示すように大きく異なるプロファイルとなった。図は 1 層のグラフェンの形成を仮定して計算した結果だが、層数を変えても実験結果に近づかなかった。各層の原子密度を固定して、基板からの表面垂直方向の原子層の変位のみをパラメータとして最小二乗法による構造解析を行ったが、プロファイルは一致しなかった。

次に図 4.4 の Hoster の構造モデル^[19]を参考にした。これは 3×3 の最初に提唱された構造モデルで、STM 像から予測して構築されたものである。大きく描かれた原子ほど、高い位置にあることを表している。バルク SiC より上の 2 層を構成する原子の種類、層間距離などの情報は与えられていない。そこで、図から各層の原子密度を求め、それらを固定して原子層の変位のみをパラメータ

として同様に解析を行った。各層の原子密度の値はバルクに近い方から順に、 $\rho_1 = 7/9 \approx 0.78, \rho_2 = 3/9 \approx 0.33$ (9個の原子から成る $\text{SiC-}3\times 3$ の面積当たり、各層を構成する原子はそれぞれ7個、3個の原子) とした。しかし、実験結果をよく再現する構造モデルは見つからなかった。



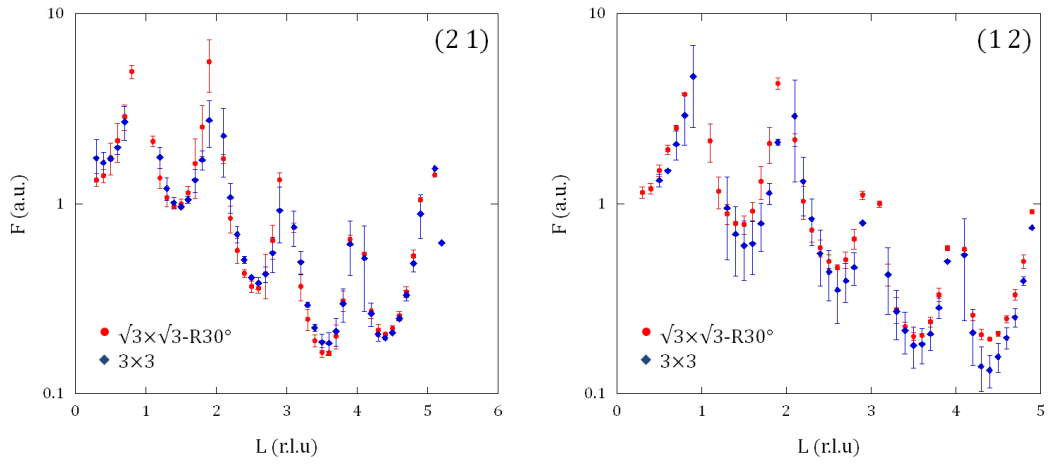


図 4.1 測定された各 CTR 強度分布

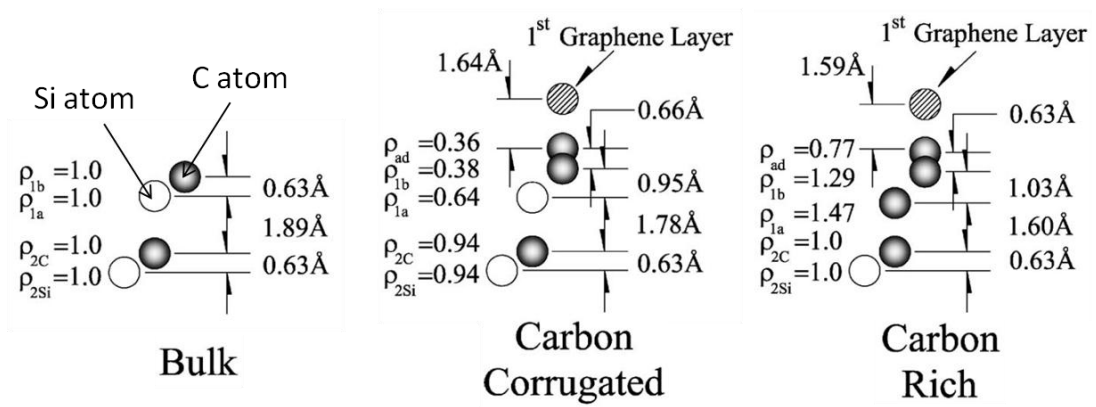


図 4.2 Hass による表面垂直方向の 3×3 構造モデル^[18]

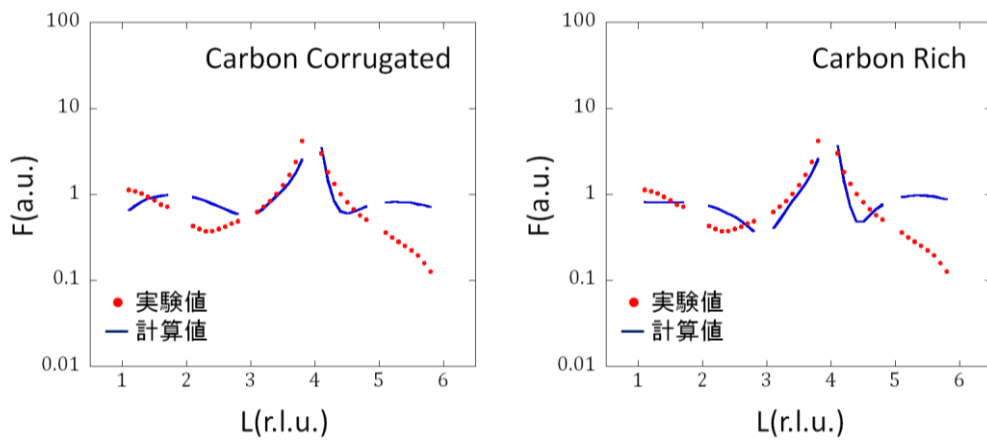


図 4.3 実験結果と Hass モデルの比較

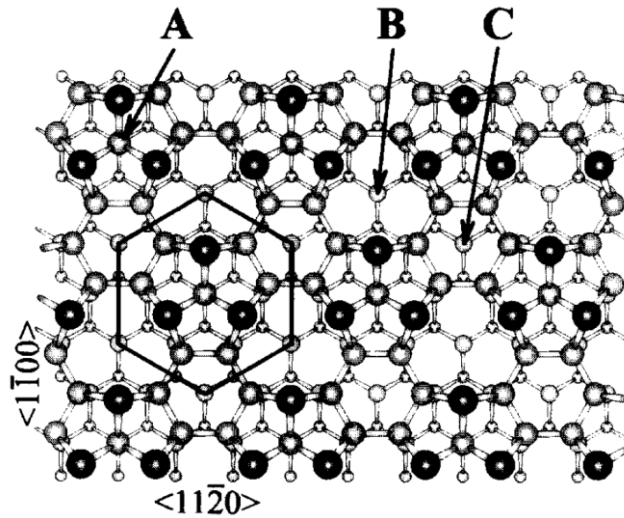


図 4.4 Hoster による 3×3 構造モデル^[19]

そこで、新しい構造モデルを探索した。 3×3 と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ が近い構造であることを仮定し、まず 3×3 の測定結果に対して各原子層の基板からの表面垂直方向の変位、原子占有率をパラメータとして最小自乗法による fitting を行い、得られた構造を参照構造に用いて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ に対して fitting を行った。温度因子をパラメータとしても、プロファイルに変化は見られなかった。fitting 結果のプロファイルを図 4.5 に、各構造パラメータの値を表 4.1(a) に示す。各層の原子占有率 ρ_1, ρ_2, ρ_3 は各原子層における SiC- 1×1 の面積当たりの電子数に変換した。両構造共に実験データを良く再現した構造モデルは 3 種類あった。図 4.5 はモデル 1 のプロファイルだが、3 モデルのプロファイルはほぼ等しく、R-factor はどれも 0.2 以下であった。表 4.1(b) に各パラメータの最適値の 3 モデルの平均値を示す。± の後の値は平均した 3 つのパラメータの分散である。3 モデルの 3×3 の各パラメータは非常に近い値に収束したが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ の各パラメータには大きなばらつきがあり、最適なモデルを見出すことができなかった。 3×3 の ρ_3 の値はグラフェンの電子密度 $\rho_G = 6 \times 3.13 = 18.78$ ^[18] に近く、最上層にグラフェンが 1 層形成していると推測される。しかし、第 2 層と最上層の間隔 D_3 がダイヤモンドにおける炭素原子の結合長 1.54 \AA と比較しても非常に短く、強く相互作用していると考えられる。 D_1 はバルク SiC の SiC-bilayer の Si 層 (1.88 \AA) と C 層 (2.51 \AA) の中間的な距離であり、 ρ_1 が ρ_G よりわずかに大きいことから、図 4.6 のようなグラフェンに似た構造に高さが少しずれた Si 原子が含まれた構造が推測される。図は Peng の第一原理計算による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ の構造モデル^[17] だが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ と 3×3 は一部の原子の高さの違いだけで互いに变化し得るため、先に仮定したように 2 つは近い構造であると考えれば説明できる。

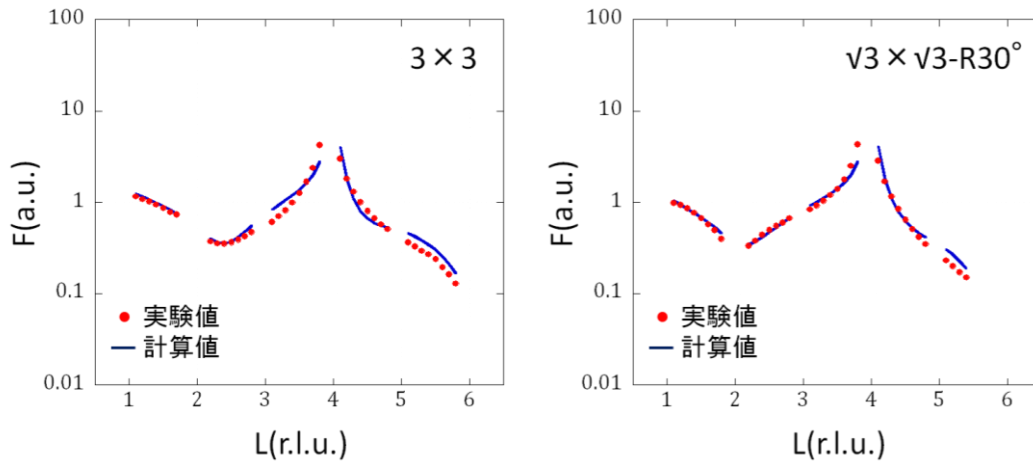


図 4.5 3×3 (左)、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° (右)の(0 0)ロッドの fitting 結果

(a)

		D_1 [Å]	ρ_1 [個]	D_2 [Å]	ρ_2 [個]	D_3 [Å]	ρ_3 [個]	R-factor
3×3	モデル1	2.16	23.3	1.65	4.7	0.91	19.4	0.16
	モデル2	2.13	22.0	1.43	5.0	1.13	19.9	0.15
	モデル3	2.14	22.1	1.41	4.6	1.15	20.2	0.15
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°	モデル1	2.11	23.0	1.74	3.7	0.91	17.8	0.14
	モデル2	2.05	22.5	0.89	5.9	1.74	10.9	0.14
	モデル3	2.05	21.3	1.14	3.7	1.50	19.4	0.13

(b)

	D_1 [Å]	ρ_1 [個]	D_2 [Å]	ρ_2 [個]	D_3 [Å]	ρ_3 [個]
3×3	2.14 ± 0.01	22.2 ± 0.4	1.46 ± 0.09	4.8 ± 0.2	1.11 ± 0.08	19.9 ± 0.4
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°	2.06 ± 0.02	21.7 ± 0.7	1.1 ± 0.1	3.7 ± 0.2	1.50 ± 0.09	18 ± 3

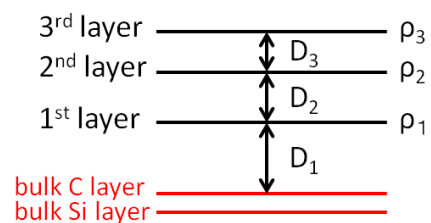
表 4.1

(a) 3つの初期構造モデルに対する

各パラメータの fitting 結果

(b) 3モデルの各パラメータの平均値と分散

※パラメータは右上の図に対応



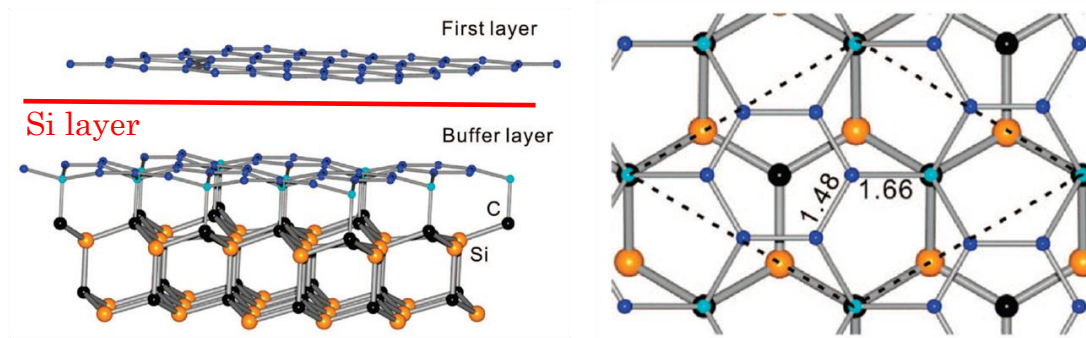


図 4.6 Peng による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 構造モデルと予測される Si 層の位置^[17]

SXRD 実験で分数次ロッドを観測できなかったため、3 次元的な構造解析は LEED I-V データを用いて行った。図 4.7 に測定された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$, 3×3 の LEED パターンを示す。LEED パターンの同色の円で囲まれたスポットは、I-V 曲線のプロファイルがほぼ同じであった。つまり、両表面ともに 3 回対称性と図に赤の破線で示した位置にミラー面を 1 つ持っている。これをもとに等価なロッドの I-V 曲線の平均化を行った結果が図 4.8 である。両表面のプロファイルには明確な違いが見られたが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ の I-V 曲線はすでに知られている図 4.9 の Si_2O_3 層の I-V 曲線 (図 4.10) ^[33] とほぼ一致した。 Si_2O_3 層は酸素が不純物として混入するような環境において SiC 基板 ($\text{SiC}(0001)$, $(000\text{-}1)$ のどちらでも) を約 800°C で加熱すると形成し、大気開放しても安定な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 周期構造を持つ。前処理の Ar 雰囲気下での加熱時に、この異なる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ が意図せず形成して残っていたと推測される。

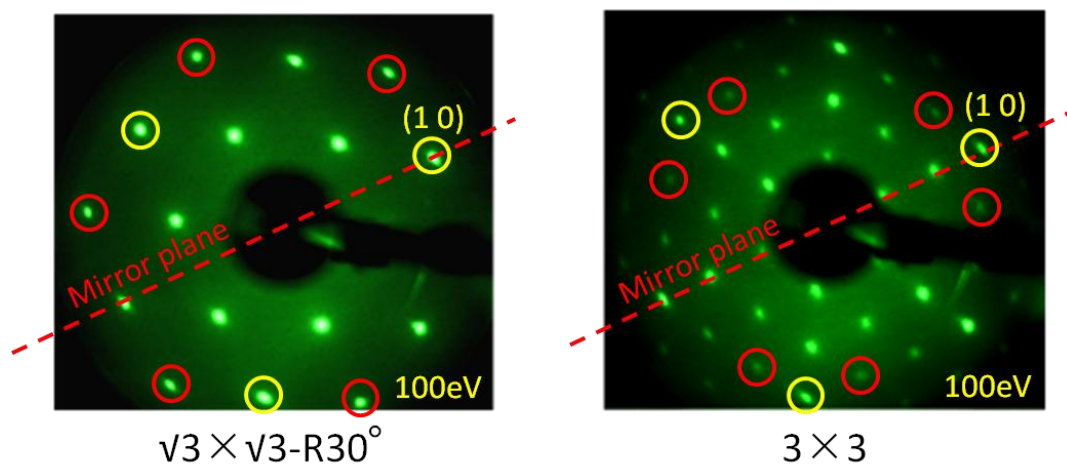


図 4.7 作製した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$, 3×3 の LEED パターン

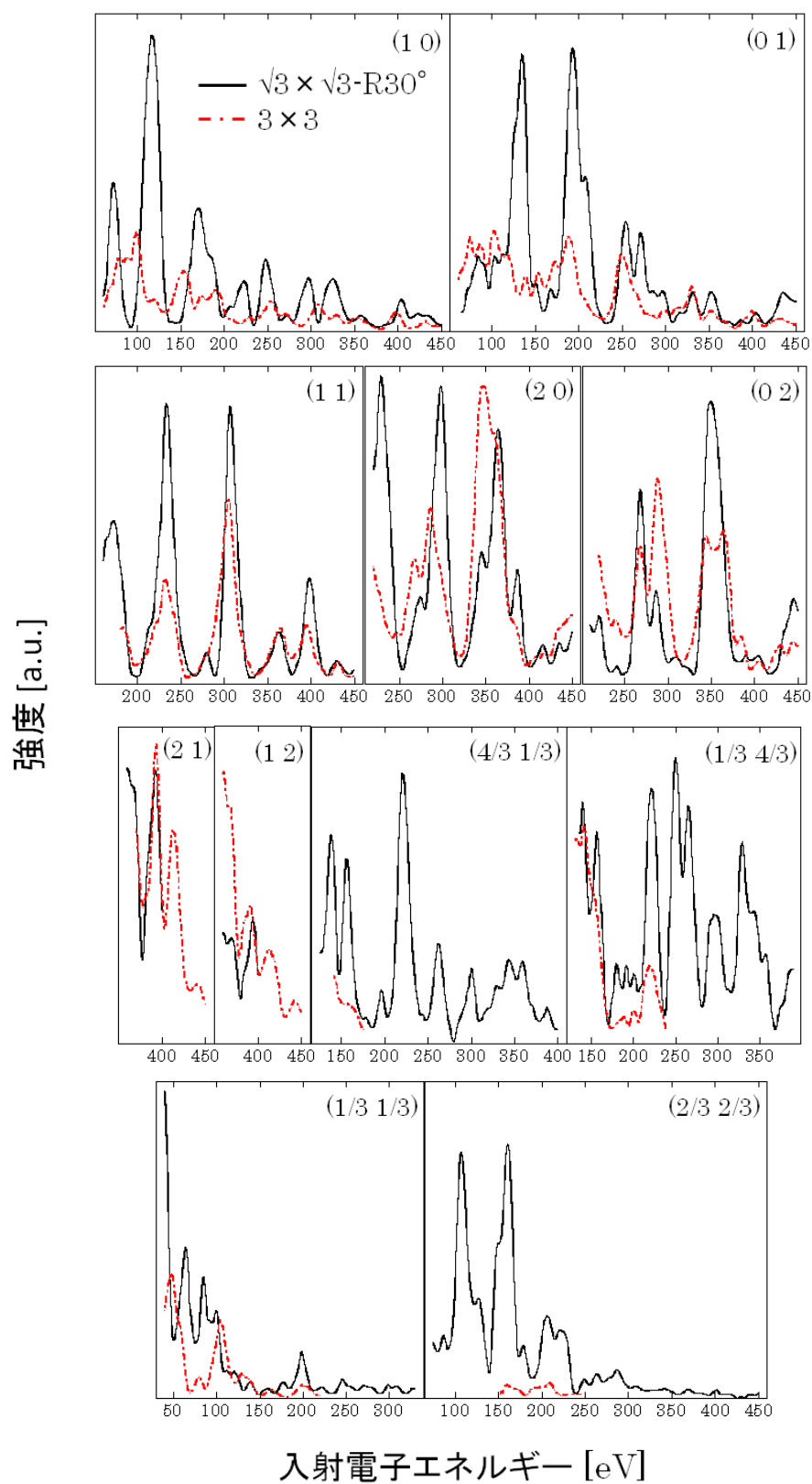


図 4.8 測定された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° (黒) , 3×3 (赤) の I-V 曲線

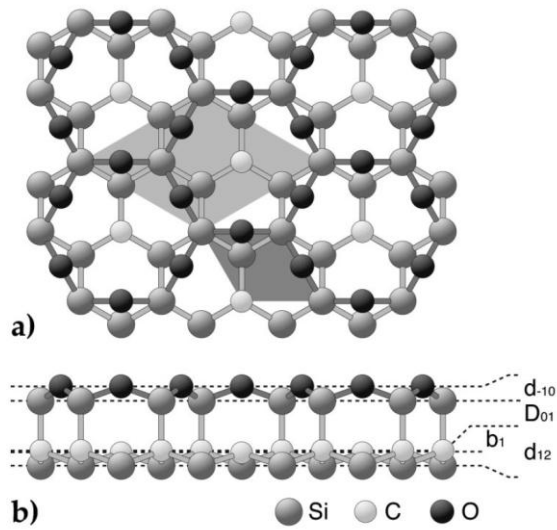


図 4.9 SiC(000-1)上に形成する Si_2O_3 層^[32]

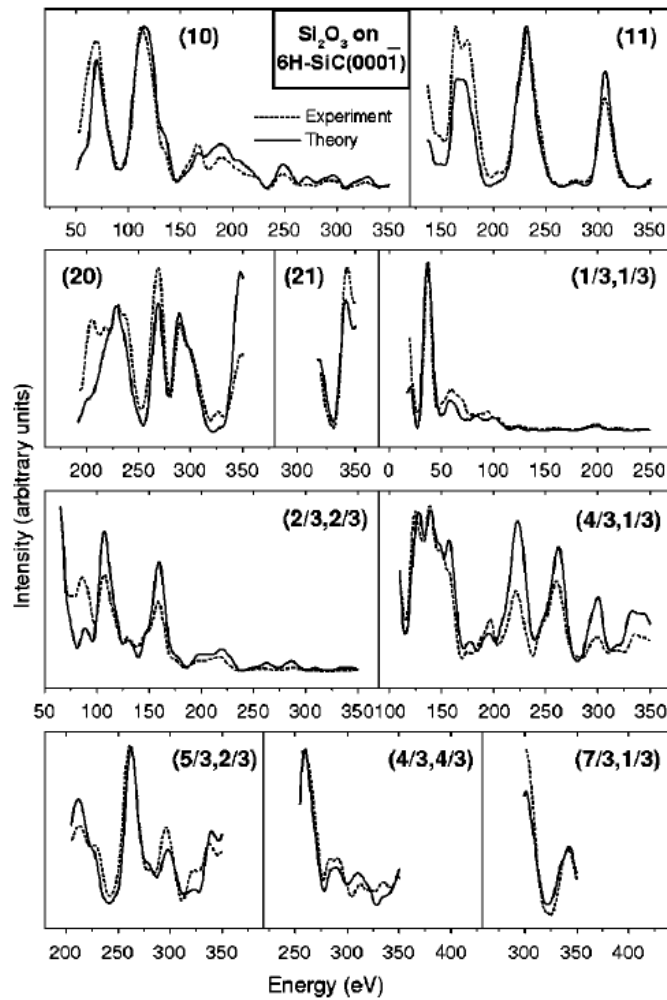


図 4.10 先行研究による Si_2O_3 層の I-V 曲線^[32]

次に、測定した AES スペクトルを図 4.11 に示す。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ のみに現れている、Si-O 結合の存在を示す 65eV 付近のピークと O_{KLL} ピークは Si_2O_3 層の形成を裏付ける結果である。N 原子からのシグナルはどちらの表面にも確認できなかった。 3×3 を構成する原子は C 原子と Si 原子であると推測される。 Si_{LVV} ピークが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ より高温で加熱したことで、多くの Si 原子が昇華したと考えられる 3×3 の方が強く観測されたことは予測に反する結果であるが、Hoster による AES スペクトルの結果^[19]とはよく似ている。LEED 実験の試料は解析の簡単のためグラフェンを作製していない。グラフェンを作製した SXR D 実験の解析結果である表 4.2 と照らし合わせると、LEED 実験の試料の最上層である第 2 層を構成するのは主に Si 原子であると推測される。

構造解析は 3×3 の測定結果に対してのみ行った。初期構造モデルには以下を採用した。

- Hoster らによる C 面 3×3 構造モデル
- Si 面 3×3 構造モデル
- Si 面 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造モデルの一部の原子の高さを変え、 3×3 構造にしたモデル
- Si 基板上など、SiC 以外の表面に現れる 3×3 構造モデル
- 3 回対称性と 1 つのミラー面を持ち、最上層に Si 原子が多く含まれるという情報をもとに構築したモデル

SiC の C 面以外の構造モデルを採用したのは、参考となる先行研究が少なかったためである。また、これらのモデルの表面再構成層の原子の種類 (C と Si)、原子層の高さ (0.4Å ずつ)、温度因子を変えたモデルを試した。さらに、バルク最上層の原子層を Si 原子層としたモデル、計算に表面層として含むバルク SiC-bilayer の数を 1 bilayer または 2 bilayer としたモデルを試した。しかし、このどれもが実験結果と大きく異なり、R-factor が妥当とされる 0.4 以下になる構造は見つからなかった。

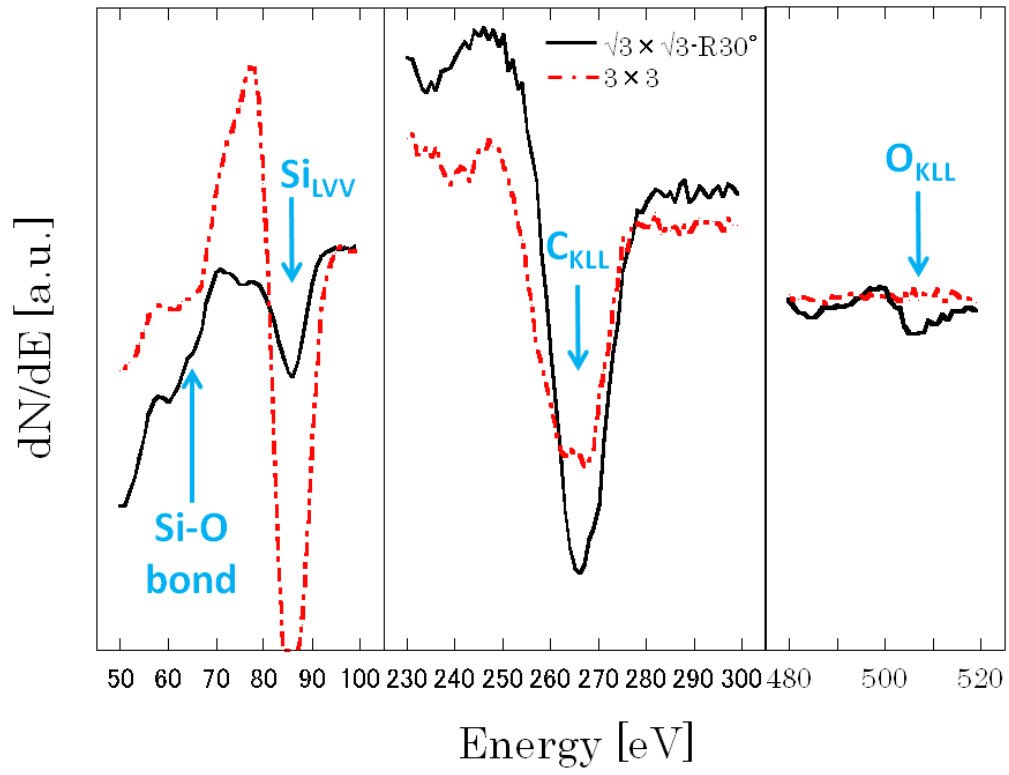


図 4.11 測定された AES スペクトル

第5章 まとめ

グラフェン/SiC(000-1)界面に存在する $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°、 3×3 周期構造に対して構造解析を試みた。

表面 X 線回折法により測定した両構造の(0 0)ロッドの強度分布から、表面垂直方向の原子層の変位、原子占有率をパラメータとして最小自乗法による fitting を行った。 3×3 の各構造パラメータは非常に近い値に収束したが、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°のパラメータには大きなばらつきがあり、最適なモデルを見出すことができなかった。 3×3 の fitting 結果から、SiC バルクの上に 3 層の原子層が存在し、最上の第 3 層はグラフェンであることが推測される。また、第 3 層は第 2 層と強く相互作用していると考えられる。第 1 層はグラフェンに似た構造に高さが少しずれた Si 原子が含まれた構造が推測される。まとめると、新たに提案できる 3×3 の構造モデルは図 5.1 のようになる。先行研究の構造モデルはどれも実験結果を再現しないことがわかった。

LEED I-V 測定の結果からは、両表面ともに 3 回対称性と 1 つのミラー面を持つことがわかった。両表面の回折強度プロファイルには明確な違いが見られた。しかし、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°の試料には Si₂O₃ 層が形成しており、解析対象の試料を作製できなかった。AES スペクトルから、 3×3 を構成する原子は C 原子と Si 原子であり、第 2 層を構成するのは主に Si 原子であると推測される。 3×3 の構造解析により、SXR D 実験と同様に先行研究のモデルはどれも実験結果を再現しないことがわかった。

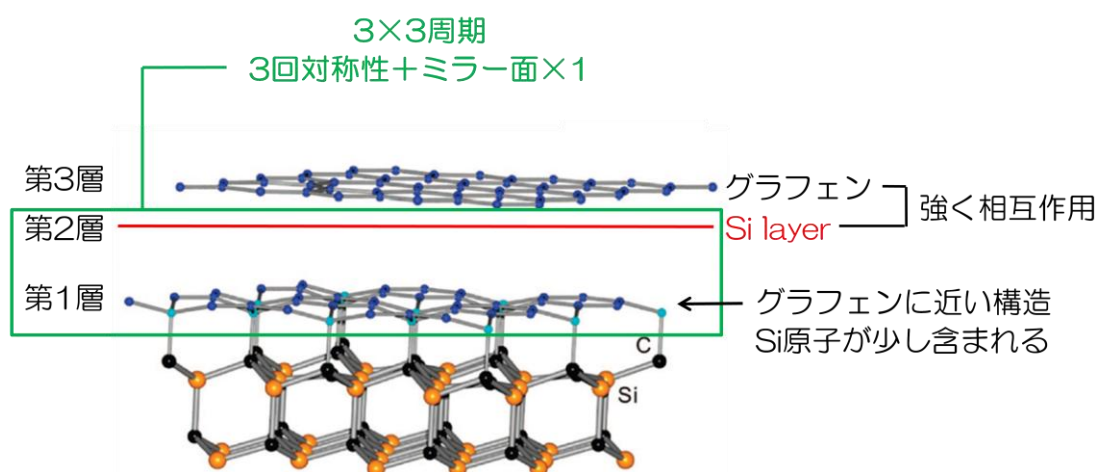


図 5.1 予測される 3×3 構造モデル^[17]

参考文献

- [1] T.Ando et al., J. Phys. Soc. Jpn., **74**, 777 (2005).
- [2] E. H. Hwang et al., Phys. Rev. Lett., **98**, 186806 (2007).
- [3] S. Liang et al., ACS Nano, **5**, 7662 (2011).
- [4] C. Riedl et al., Phys. Rev. Lett., **103**, 246804 (2009).
- [5] J. Hass et al., Phys. Rev. Lett., **100**, 1225504 (2008).
- [6] F. Hiebel et al., Phys. Rev. B, **78**, 153412 (2008).
- [7] J. W. McClure et al., Phys. Rev., **104**, 666 (1956).
- [8] 榎敏明他 著「グラフェンが拓く材料の新領域—物性・作製法から実用化まで—」, 株式会社 NTS (2012).
- [9] K. S. Novoselov et al., Science, **306**, 666 (2004).
- [10] M. Hirata et al., Carbon, **42**, 2929 (2004).
- [11] A. Bagri et al., Nature Chemistry, **2**, 581 (2010).
- [12] L. Gao et al., Nano Lett., **10**, 3512 (2010).
- [13] H. Fukidome et al., Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 01AH03 (2010).
- [14] H. Tochiyara, T. Shirasawa, Progress in Surface Science, **86**, 295 (2011).
- [15] K.V. Emtsev et al., Phys. Rev. B, **77**, 155303 (2008).
- [16] U. Starke et al., J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 134016 (2009).
- [17] X. Peng et al., Nano Lett., **8**, 4464 (2008).
- [18] J. Hass et al., Phys. Rev. B, **75**, 214109 (2007).
- [19] H. E. Hoster et al., Surface Science, **382**, 658 (1997).
- [20] 田尻寛男 学位論文 (2002).
- [21] I. K. Robinson, Phys. Rev. B, **33**, 3830 (1986).
- [22] W. C. Marra et al., J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
- [23] 野島健大 学位論文 (2007).
- [24] 「BL13XU 概要 — SPring-8 Web Site」 <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL13XU/instrument/lang/INS-0000000445/instrument_summary_view> (2012/1/29 アクセス)
- [25] T.Ishikawa et al., Surface Review and Letters, **10**, 543 (2003).
- [26] C. M. Schlepütz et al., Acta Cryst., **A61**, 418 (2005).
- [27] 日本表面科学会 編 「ナノテクノロジーのための表面電子回折法」, 丸善株式会社 (2003).
- [28] 久保公孝 学位論文 (2009).
- [29] 日本表面科学会 編 「オージェ電子分光法」, 丸善株式会社 (2001).

[30] 村田好正 著 「表面物理学」, 株式会社朝倉書店 (2005).

[31] J. B. Pendry, J. Phys. C: Solid st. Phys., **13**, 937 (1980).

[32] P. J. Rous et al., Phys. Rev. Lett., **57**, 2951 (1986).

[33] U. Starke et al., J. Vac. Sci. Technol., **A17**, 1688 (1999).

謝辞

高橋敏男教授には、興味深い研究テーマや貴重な実験環境を与えていただき、研究内容やプレゼンテーションの仕方など、様々な相談に親切にお答えいただきました。白澤徹郎助教には、原理、実験方法、解析方法、発表の構成まで一から丁寧にご指導いただき、多くの知識と経験を授けていただきました。技術専門職員の橋本光博さん、研究室 OB の大山真実さん、修士 1 年の杉木佑人君には、実験を手伝っていただき、生活面でも良き話し相手となっていただきました。高橋研究室の皆様には、それ以外にも講義、輪講、物性研究所の行事、就職活動など様々な場面で助けていただきました。九州大学田中研究室の皆様には、試料の作製をしていただきました。SPring-8 の BL13XU の担当者の田尻寛男さんには、細やかに整備された、貴重な実験設備を使わせていただき、実験中もたいへんお世話になりました。

皆様のおかげで 2 年間の大学院生活を楽しく、有意義に過ごすことができました。心から感謝申し上げます。ありがとうございました。