

(様式第4号)

## 強い重力場処理による Ni/Pd、アモルファス Si/Ge 多層薄膜界面構造制御 Interface structure control of Ni/Pd and a-Si/Ge multi layer thin film by strong gravitational treatment

<sup>1</sup>井口裕介、<sup>2</sup>Zoltán Erdélyi、<sup>3</sup>坂田祐樹、<sup>3</sup>仲谷友孝、<sup>1</sup>真下茂  
<sup>1</sup>Yusuke Iguchi, <sup>2</sup>Zoltán Erdélyi, <sup>3</sup>Yuki Sakata,  
<sup>3</sup>Tomotaka Nakatani and <sup>1</sup>Tsutomu Mashimo,

<sup>1</sup>熊本大学衝撃極限環境研究センター

<sup>2</sup>デブレツェン大学理学部固体物理科

<sup>3</sup>熊本大学大学院自然科学研究科博士前期課程

<sup>1</sup>Shock and Condensed matter Research Center, Kumamoto University

<sup>2</sup>Department of Solid State Physics, University of Debrecen

<sup>2</sup>Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

### 1. 概要

我々は世界にもほとんど例がない、強い重力場(最大 100 万 G)かつ高温の極限環境を用いた物質材料科学研究を行っている。重力場下では原子一つ一つにボディーフォースがかかる、その結果固体中の構成元素の沈降現象を起こすことができる。今回はこれを応用した、Ni/Pd、アモルファス Si/Ge 多層薄膜試料への高温超遠心機による重力場処理を、今まで実験経験の無い 500 度という高温下で行い、放射光を用いてその薄膜や界面構造解析を X 線反射率法(X 線小角散乱法)により検証した。

### (English)

Materials science research using ultra-strong gravitational fields of up to 1 millionG ( $1 \times 10^6$  G) ( $1G=9.8 \text{ m/s}^2$ ) is still mostly unexplored. Under a strong gravitational field, heavy atoms are forced toward the gravitational direction, while light atoms are forced to the opposite direction. As a result, unique crystal states with 1-D atom displacement and 1-D strain can be realized, while the lattice uniformly shrinks under high pressure. A strong gravitational field also results in the sedimentation of atoms in a solid.

In this study, interfacial morphology of Ni/Pd and amorphous Si/Ge multilayer samples which treated by the ultra-centrifuge, with higher temperature ( $500^\circ\text{C}$ ) no one did, were investigated by the SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) using synchrotron radiation.

### 2. 背景と研究目的：

薄膜界面・接合界面構造は半導体デバイスや巨大磁気抵抗など機能材料物性に大きく影響し、これについての研究活動も活発に行われている。しかし、後で説明するような、強い重力場下では原子スケールでの界面構造への影響が予想されるにもかかわらず、未開拓の研究領域である。

熱処理による界面制御研究は既報として①Z. Erdélyi et al., SCIENCE 306, 1913 (2004) 「固溶合金：Mo/V 多層薄膜における過渡的な界面シャープニング」 ②A. Csik, et al., J of Appl Phys, 89, No.

1, 804-806 (2001)「アモルファス Si:Ge 多層薄膜相互拡散のオージェ深さ分析」がある（共同研究のハンガリー：デブレツェン大学固体物理研究科）。いずれも相互拡散係数の違いによって熱処理のみで、特に界面に濃度傾斜をつけたものに関して、より大きなシャープニングを達成するという内容のものである。これを研究のモチベーションとして原子 1 つ 1 つにボディーフォースがかかる重力誘起拡散を用いて界面構造を原子スケールで制御しようとするものである。

申請者は 2009 年にハンガリーデブレツェン大学で共同研究・短期留学を行いアモルファス Si:Ge 多層薄膜において重力場処理を行った試料で界面の大きなシャープニング効果があることを示唆するデータを得た。界面構造の解析は小角 X 線回折を用い、重力処理した多層薄膜試料からのみ 3 つのピークが観察された（図 1）。これをシミュレーションと比較してみると、非対称な界面濃度傾斜を持つモデルの場合と同じような 3 つのピークが現れることが分かった。また、SIMS、SNMS による深さ質量分析もおこなったが、試料由来の原因でよいデータは得られなかった。

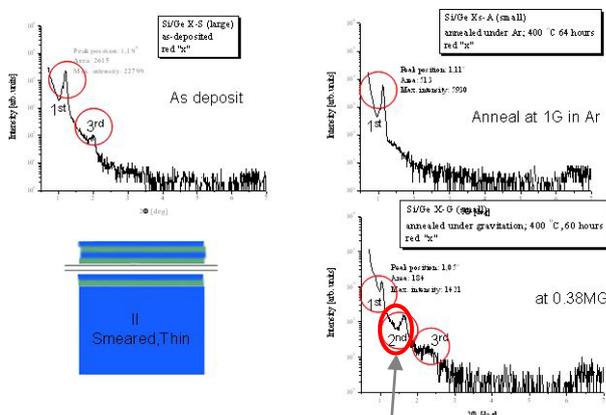
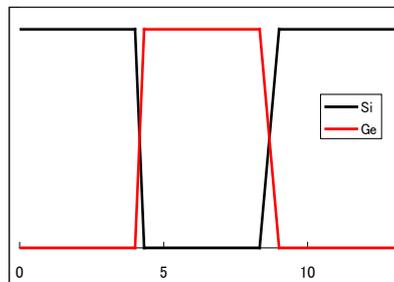
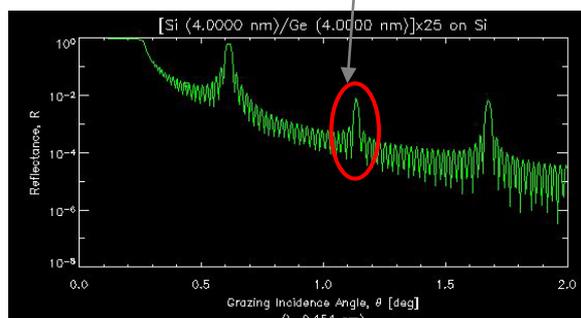


図 1 重力場処理 a-Si:Ge 多層薄膜と出発試料、熱処理のみ試料の小角 X 線回折

右下の回折パターンが重力処理した試料のもので、3 つのピーク(2nd のピーク)が確認され、図 2 で示した界面濃度非対称における SAX シミュレーションのみでこのピークが確認され、それにより界面シャープニング効果が示唆された



Si:Ge=0.3nm Ge:Si=0.7nm

図 2 小角 X 線回折シミュレーション結果。右に示すような非対称な界面濃度傾斜の場合、左のような 3 つのピークが見られる。矢印で示す図 1 の重力処理した中央ピークとのプロファイルは一致している。

また、2010 I 期課題番号：100411N、BL15 で行った上記の試料の放射光を用いた実験で図 3 のような結果が得られた。この結果、シミュレーションなどの検討を行った結果、①重力処理後の試料は多層薄膜のモジュレーションレングス(厚さ、密度、光学的性質)が変化している。②試料の表面酸化もしくは汚染によって 2° あたりでの急激なディップ(窪み)が見られる。

①については汎用の XRD 装置では観察されなかったピークのシフトで、これにより膜の光学的特性の変化が確認された。これは重力場での空孔の問題による密度の変化による光学性質の変化であると予想しそれに基づいたシミュレーションを行っている。②については具体的な論文等がまだ多く発

表されていないが、日本応用物理学会の「埋もれた界面の X 線・中性子解析研究会」の主催：桜井健次編集の X 線反射率法入門 (KS 物理専門書)で触れており、シミュレーションの結果と実験結果が似ていることが現在までに分かっている。

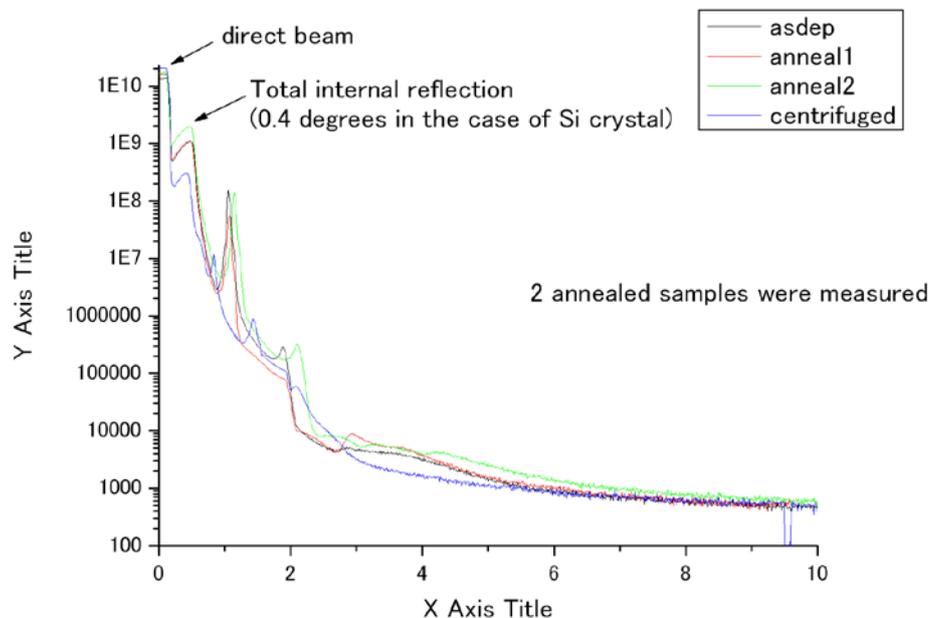


図3 2010 I 期に行った小角 X 線回折実験結果。すべての試料において  $2^\circ$  あたりに表面汚染によるディップが見られるが、重力処理した試料(青線)では  $2^\circ$  あたりに 3 つ目のピークが見られると共にピークのシフトが確認される。

(目的と特色) (400 文字程度)

本申請内容の特色は最高 100 万 G、500 度以上という強い重力場極限環境を用いたナノ(サブナノ)物質材料プロセス「超重力場処理による原子スケール界面構造制御」である。本申請は相互拡散係数の違いによる多層薄膜のシャープニング(図4)と原子の重さによる重力誘起拡散(図5)を組み合わせた界面構造制御研究である。これにより、原子スケールでシャープな接合界面について議論を行う。既に 1 原子レベルの多層薄膜についての研究は多くの領域で行われているが、すべて MBE,CVD など「ボトムアップ」の技術であり、薄膜作成時の表面拡散やアイランド化・ドット化などの問題がある。一方我々の方法は「ボトムアップ・トップダウン」を重ねた方法で、マグネトロンスパッタリングを用いて作成した試料を強い遠心重力場下で処理してより大きな界面シャープニングを得ようとするものである。

界面構造は半導体デバイスや巨大磁気抵抗など機能材料物性に大きく影響するため重力場下での界面構造への影響を調査する。巨大磁気抵抗特性や p・n 型の不純物制御、pn 接合、ナノレベルでの界面制御などの応用が期待される。

また、前回の佐賀シンクロトロンでの実験の結果、重力場での空孔の問題の解決にも大きな進歩が

期待できる研究課題になりえることが分かった。以前から我々の研究では遠心力による高重力の発生と圧力の発生、またそれらの勾配が試料に存在することでバルク試料内での特異な **Vacancy Wind (空孔の風)** 現象が経験的に予測されていた。陽電子寿命測定(PAL 法)で空孔の測定も行ったことがあるが定量的な測定ができず、複空孔が多く生成されたという予測しかできなかった。

今回の目的は、より高輝度な光源を用い、比較的不活性な試料系である Ni:Pd の多層薄膜試料の重力処理試料・アニール試料・出発試料と、前回と同じアモルファス Si:Ge サンプルで重力処理時とまったく同じ環境でアニールしたサンプル(図 3 のアニール試料は Ar 雰囲気で行ったが、重力処理試料は安定した回転による遠心処理のため減圧下で行われる。また装置の使用により潤滑油のコンタミネーションの問題解決のため)、サンプルナノレベル・原子レベルの膜厚や界面構造を測定することである。SIMS などの質量分析では測定不可能だが X 線回折により評価できることがこれまでの実験で分かったので、今回の放射光ユーザーの申請をおこなった。また、今回実験予定の Ni-Pd 多層薄膜はこの実験の後、共同研究者であるハンガリーのデブレツェン大学において SNMS 測定によるサブナノレベルの深さ分析も行う予定である。

#### Interplay of diffusion asymmetry and gravitation field



- Interface morphology:  
– Initially **smeared** interface

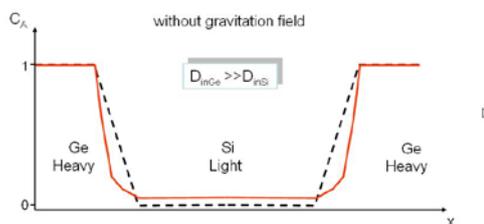


図 4 相互拡散係数の違いによる多層薄膜のシャープニング。

#### Interplay of diffusion asymmetry and gravitation field



- Interface morphology:  
– Initially **smeared** interface

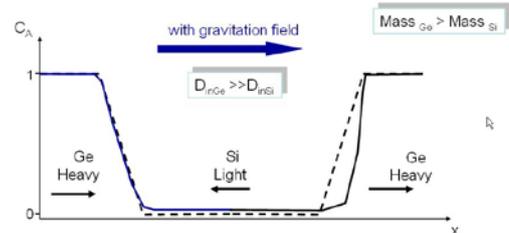


図 5 原子の重さによる重力誘起拡散

※ Si,Ge の拡散係数の違い  $D_{Ge\ in\ Si} \gg D_{Si\ in\ Ge}$  のため、濃度傾斜を付けた初期濃度状態(点線)が Ge の Si への高速拡散により界面のシャープニング(実線)が起こる(図 4)。これは初期濃度に傾斜がない場合は「Ge 中の Ge の拡散係数」が小さいためシャープニングは起こらない。

※ 高重力による原子 1 つ 1 つへのボディーフォースによる重力場誘起拡散と組み合わせた結果、図 5 のように、原子量は  $2.5 \times Si = Ge$  なので矢印のような力(重たい原子が沈降する向きの力)がかかる。図 5 の左側界面(Ge:Si)では Si と Ge が引き付けあう向きに、右側(Si:Ge)では反発するような向きにボディーフォースがかかる。結果右側の界面ではよりシャープになり、左側はシャープニングが鈍化し、非対称な界面プロファイルを持つ材料(実線)ができると予想される。

基礎研究としての強い重力場での接合界面構造がどのような変化を起こし、その原理を解明することと、それを解明した上でよりシャープな界面を持つ巨大磁気抵抗材料の作成など産業応用研究に発展させ強い重力場下での特性や p・n 型の不純物制御、pn 接合、ナノレベルでの界面制御などの応用が期待される。

今回の実験では、Ni/Pd、アモルファス Si/Ge 多層薄膜試料への高温超遠心機による重力場処理

を、今まで実験経験の無い 500 度という高温下で行い、放射光を用いてその薄膜や界面構造解析を X 線反射率法(X 線小角散乱法)によりナノレベル・原子レベルの膜厚や界面構造を測定・検証した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料は

Ni/Pd(Si 基板上)

i 初期界面濃度傾斜あり 50 層 1 層の厚さ 4nm

ii 初期界面濃度傾斜あり 7 層 1 層の厚さ 10nm

①i,ii の出発状態

②i,ii の 500℃、64h 熱処理 inAr、

③i,ii の 500℃、60 h、50 万 G で重力処理 inAr

④i,ii の 500℃、60 h、高温遠心装置内高周波加熱法で熱処理 inAr



青:a-Si or Ni

緑:a-Ge or Pd

$\alpha$ -Si/ $\alpha$ -Ge(Si 基板上)

i 初期界面濃度傾斜あり 50 層 1 層の厚さ 4nm

ii 初期界面濃度傾斜あり 7 層 1 層の厚さ 10nm

①i,ii の出発状態

②i,ii の 500℃、64h 熱処理 inAr、

③i,ii の 500℃、60 h、50 万 G で重力処理 inAr

④i,ii の 500℃、60 h、高温遠心装置内高周波加熱法で熱処理 inAr

したもの合計 16 サンプル。

測定方法は一般的な  $\theta - 2\theta$  測定。多層薄膜側を上に向けて、放射光を半割し、全反射による検出器破損を防ぐためにアテネーターを使う。図 4 のような SAXS 測定、測定領域は 0 度～10 度で行った。放射光の波長は、8keV ( $1.55 \text{ \AA} \approx \text{CuK}\alpha$ ) で行った。

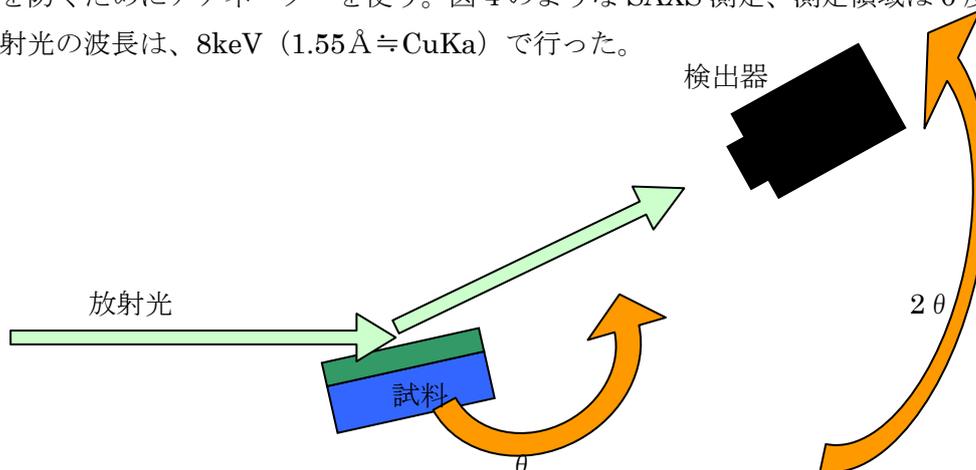


図 4 SAXS 測定モデル図。サンプルのロッキンカーブなどでビームの反割りを行い、 $\theta - 2\theta$  法による SAXS 測定を行った。

#### 4. 実験結果と考察

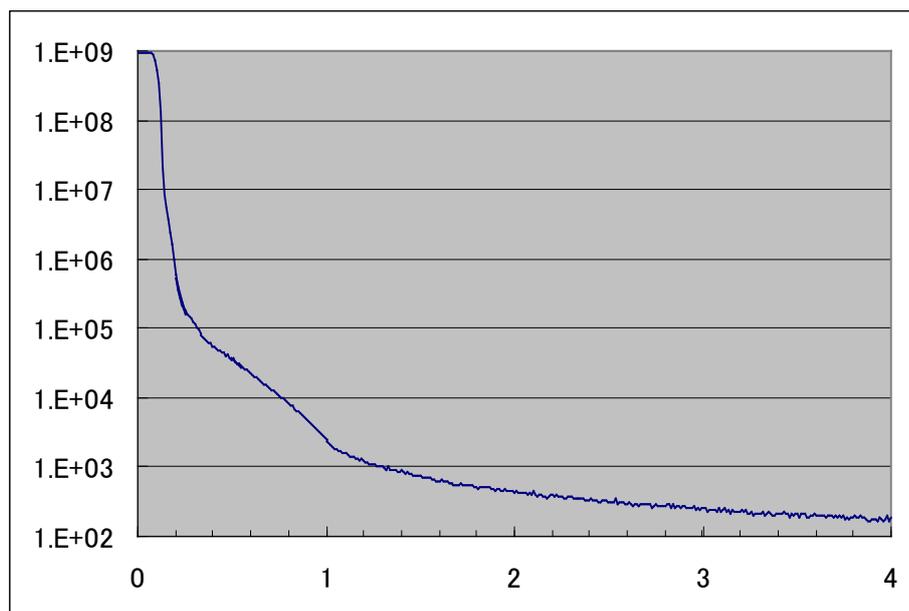


図5 初期界面濃度傾斜あり 50層1層の厚さ4nmのNi/Pdを500℃、60h、50万G、Ar中で重力処理したもののSAXS実験結果。  
Ni/Pdの界面が完全に拡散してしまい濃度がぼやけてしまった結果ピークが見えなかったと考えられる。

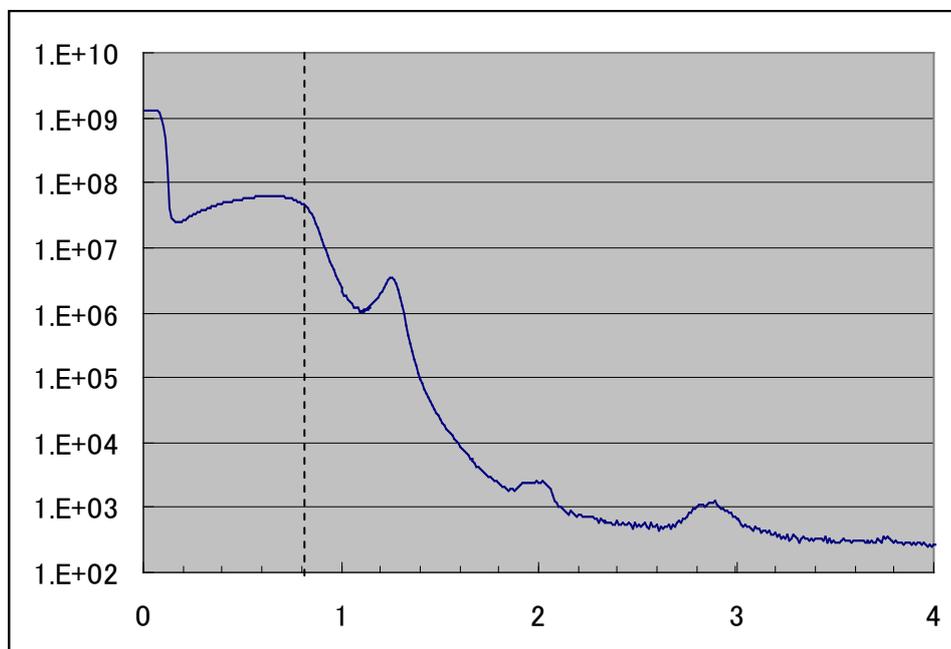


図6 初期界面濃度なしの50層1層の厚さ4nmのNi/Pd出発試料のSAXS実験結果。  
Niの全反射臨界角 $2\theta = 0.8$ 度(破線部)ということが分かった。  
また、いくつかの埋もれた界面による反射ピークが見られた。

図5は初期界面濃度傾斜あり 50層1層の厚さ 4nm の Ni/Pd を 500°C、60h、50万 G inAr で重力処理したものの SAXS 実験結果、初期界面濃度なしの 50層1層の厚さ 4nm の Ni/Pd 出発試料の SAXS 測定結果である。結果として、Ni/Pd、a-Si/Ge においても 500 度、50 万 G、60 時間という処理時間は非常に長く界面拡散が十分に起こったため薄膜解析に十分なデータが得られなかった。

前述の「処理時間は非常に長く界面拡散が十分に起こった」ことを証明するデータとして図6に初期界面濃度傾斜なし 50層1層の厚さ 4nm の Ni/Pd 出発試料の SAXS 実験結果を示す。Ni の全反射臨界角(0.8 度)もはっきりと観察されその他の反射ピークも観察できる。これにより金属 Ni/Pd の高周波加熱でサンプル中に発生した誘導電流の影響により表面が粗く鏡面でなくなったことも示唆される。

そこで、ビームタイム中に前回 2010 I 期課題番号：100411N、BL15 で行った a-Si/Ge(400 度で重力場処理)のデータを再測定する方針にシフトし、前回の課題であった表面汚染を非加熱(界面の拡散を起こさないため)でできるだけ除去したものを測定しなおした結果、S/N 比のよい表面汚染に起因すると思われるディップがほぼ無い、X 線反射率のシミュレーションとほぼ一致するデータが得られた。

これについては今後解析を行って可能な限り早いうちに論文公表する予定である。

## 5. 今後の課題：

a-Si/Ge 半導体については 400 度での重力処理（もしくは 500 度でも 24h など短時間の重力処理）が最適ということが分かった。Ni/Pd については金属なので、いくら遮蔽しているとはいえ高周波加熱機による誘導電流の影響、時間、温度などの最適な条件がこの実験前に十分に行われていなかった。前回の 2010 I 期課題番号：100411N、BL15 の結果で懸念されていた表面汚染・酸化などを防ぐために実験直前に試料を準備することを徹底してそのほかの部分がおろそかになっていた。

今後 Ni/Pd については 1 G 下での十分な検討を行った結果、SIMS(SNMS)での測定がどうか、SAX 測定がどうかを検討したうえで研究を進めていく

## 6. 論文発表状況・特許状況

近日 a-Si:Ge について論文投稿予定。

DIMAT 2011 in France にて発表予定。

Ni:Pd については今後基礎研究を行う予定。

## 7. 参考文献

1. Z. Erdélyi et al., SCIENCE 306, 1913 (2004)
2. A. Csik, et al., J of Appl Phys, 89, No. 1, 804-806 (2001)
3. T. Mashimo, et al., J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)
4. T. Mashimo, et al., Euro. Phys. Lett., 81, 56002-1-4 (2008)
5. T. Mashimo, et al., Appl. Phys. Lett., 91, 231917-1-3 (2007)

## 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

### ・ X 線小角散乱法

X 線小角散乱 (small angle X-ray scattering) とは、X 線を物質に照射して散乱する X 線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法である。略して SAXS ということも多い。今回は多層薄膜界面構造の解析のために用いた。

### ・ 超重力場環境

“Sedimentation of atoms in condensed matter: Theory” T. Mashimo, Philos. Mag. A70, 739-760 (1994)<sup>10</sup> に基づいて丸和電機 (柏、千葉県) と共同で製作した 100 万 G の重力場を発生できる超高温遠心装置を作成した。この特殊遠心装置を用いて世界初の固溶系合金固体中での原子の沈降現象(T. Mashimo, et al, J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)) を実現した。第 1 世代は燃焼ガスタービン、

現在はセラミックボールベアリング使用の圧縮エアタービン、また次世代の磁気軸受けを使用した装置の開発も進めている。

一般相対論を超対称化した、超重力理論とは別のものであり、最近は“強い重力場”や“強い重力場処理”など超重力理論と区別した表現を用いることもある。