

# a-SiO<sub>2</sub>/SiのGI-PDFによる局所構造解析



物性·化学解析部 担当:O宋 哲昊、伊藤 孝憲 c-song@nissan-arc.co.jp 2022.04.26



### 1. PDF解析

- atomic Pair Distribution Function (PDF: 原子二体分布関数) とは
- ・PDFのメリット・特徴
- ・ PDF解析の必要性
- ・ PDF解析の実空間分解能
- ・最近の研究分野(測定試料)

#### 2. GI-PDF(本研究)

- 実験目的
- 測定方法

### 3. 結果

- •1回目全散乱測定
- •2回目全散乱測定
- ・2回目のPDF解析結果

### 4. まとめ

## PDF (原子二体分布関数) とは

■ PDF(G(r))➡ある原子からrだけ離れた位置に存在する原子の数、 あるいは確率を示す。



ピーク位置⇒原子間距離

ピーク面積⇒原子二体の数(散乱強度)



## PDFのメリット・特徴

### ■ PDFは全領域の構造情報を提供する。



- ・非晶質、液体などのランダム系物質の構造解析が可能。
- ・空間構造対称性の有無に関わらす、1次元構造情報が取得可能。
- ・EXAFS解析との相補研究に有効 (最近接を超えた原子相関が観測できるため)。



## PDF解析の必要性

■ PDF解析は、機能性材料の性能に密接な関係がある欠陥、歪み、 ナノ構造について分析が可能。





# PDF解析の実空間分解能

■ 実空間分解能はQ<sub>max</sub>に依存する。

PDF G(r)算出の流れ

全散乱データ ⇒ 構造因子 *F(Q)* ⇒ *G(r)* 

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{Q_{\text{max}}} F(Q) \sin(Qr) dQ$$
$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \begin{array}{l} Q : ib (Qr) dQ \\ \theta : ib (Qr) dQ \\ \theta : ib (Qr) dQ \\ \theta : ib (Qr) dQ \\ \lambda : X線の波長 \end{array}$$







## 最近の研究分野 (測定試料)







### TEM-EDより広い範囲での平均局所構造の観測・考察が 出来る手法を開発 (GI-PDF@SR)

#### TEM-ED (TEM-PDF)

- ・測定試料:粉末、液体、薄膜
- ・測定範囲:nm~サブµm
  (平均な局所構造を評価するには限界)
- ・統計精度:SR-PDFより低い



#### SR-PDF (透過法)

- ・測定試料:粉末、液体 (※薄膜なら、基板から回収して測定)
- ・測定範囲:数十µm~mm
- 統計精度:TEM-PDFより高い



薄膜を分離せず、そのまま局所構造を評価したいニーズ♪ → 透過法ではなくGI-XRDを適用し、全散乱測定。



## 測定方法



### ◆ 試料

① 高密度SiO<sub>2</sub>膜 (500nm) /Si

- ② 熱酸化SiO2膜 (500nm) /Si
- ③ Si waferのみ

### ◆ 解析

- ・G(r)データ:窓関数を利用してフーリエ変換
- PDF-guiを利用してPDF解析



1回目

### 全散乱データ

### φ=0°&入射角=0.5°







## 全散乱データ:差分スペクトル



-600

-800

26

- ・30~31°に存在する差分の誤差はどう解決?
- ・全体的にS/Nが悪い。(smoothingを利用?high Qより輝度を選択?) 特に、高角度領域は振動を観測するのが難しい。
- ・基本的に基板の影響がない条件で測定した方が良いかも。



32

34

30

20 / deg.

28



全散乱データ

#### φ=0°&入射角=0.12°





# G(r)比較 (1~30Å)







# G(r)比較 (1~7Å)







## PDF解析例:高密度膜500nm



得られる情報

- ・格子定数
- ・各元素の位置
- ・温度変位因子
- spdiameter (粒子径)

delta1	0.0	delta2	0.0	spdiameter	6.54759
sratio	1.0	rcut	0.0	stepcut	0.0

Included Pairs all-all											
	elem	x	у	z	u11	u22	u33	u12	u13	u23	occ
1	Si	0.506266	0.0	0.666667	0.0109896	0.0109896	0.0109896	0.00549481	0.0	0.0	1.0
2	Si	0.0	0.506266	0.333333	0.0109896	0.0109896	0.0109896	0.00549481	0.0	0.0	1.0
3	Si	0.493734	0.493734	0.0	0.0109896	0.0109896	0.0109896	0.00549481	0.0	0.0	1.0
4	0	0.618279	0.806013	0.870245	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0
5	0	0.193987	-0.187734	0.536912	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0
6	0	0.187734	0.381721	0.203578	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0
7	0	0.806013	0.618279	0.129755	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0
8	0	-0.187734	0.193987	0.463088	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0
9	0	0.381721	0.187734	0.796422	0.0163417	0.0163417	0.0163417	0.00817084	0.0	0.0	1.0





## PDF解析例:熱酸化膜500nm



得られる情報

- ・格子定数
- ・各元素の位置
- ・温度変位因子
- spdiameter (粒子径)
- ・各相のwt%

5.8	.82499 b				5.82499 90.0 gar			c	5.8	2499						
90.0 bet			ta 🦻	gamma 90.0												
For all	0	4522	20													
Fact	or U	.4533.	39	4		0.0			]		6 435					
derta		.0		_'				spolameter		0.423	000					
srat	tio 1	.0			rcut	0.0	)		stepcut 0.0			0				
ded F	Pairs	all-all														
em	x	у	z	u11			u22		L	u33		u13	u23	00	x	
	0.25	0.25	0.25	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.0	0.0	0.0	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.25	0.75	0.75	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.0	0.5	0.5	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.75	0.25	0.75	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.5	0.0	0.5	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.75	0.75	0.25	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
	0.5	0.5	0.0	0.0	00342	22	0.000	34222	0.000	34222	0.0	0.0	0.0	1.0	)	
							_									
5.58	855		b	5.58	855			c 5.19	781							
90.0			beta	90.0			gamr	na 120.	0							
actor	4.6	8907														
	0.0			do⊭	2 0 0			endia	meter	7 4250	18					
			aeita					spularitecer 7.12500								
sratio	1.0			rc	uc 0.0			S	epcut	0.0						
ed Pa	irs a	II-all														
m	x		у		z		u11	u.	22	u33		u12	u	13	u23	occ
0.	4915:	13 0.0	)	0.6	66667	0.0	495868	3 0.049	5868	0.04958	368 0.	024793	34 0.	.0	0.0	1.0
0.	0	0.4	91513	0.3	33333	0.0	495868	3 0.049	5868	0.04958	868 0.	024793	34 0.	.0	0.0	1.0
0.	50848	37 0.5	08487	0.0		0.0	495868	3 0.049	5868	0.04958	868 0.	024793	34 0	.0	0.0	1.0
0.	47503	36 0.2	67795	0.7	69808	0.0	124258	3 0.012	4258	0.01242	258 0.	006212	291 0	.0	0.0	1.0
0.	73220	0.2	07241	0.4	36475	0.0	124258	3 0.012	4258	0.01242	258 0.	006212	291 0	.0	0.0	1.0
0.	/9275	0.5	24964	0.1	03141	0.0	124258	8 0.012	4258	0.01242	258 0.	006212	291 0	.0	0.0	1.0
υ.	20//9	<del>3</del> 5 U.4	/5036	0.2	30192	0.0	124258	5 0.012	4258	0.01242	258 0.	006212	291 0	.0	0.0	1.0
0	2072	11 0 7	2220F	0.5	6.76.16	0.0	1.79.76.6	2 0 017	4750	0 01242	<b>151</b>		<b>/u</b> 1 ///			
	90.0 Fact delt srat em 5.58 90.0 5.58 90.0 actor lelta1 sratic ed Pa 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.	90.0        Factor      0        delta1      0        sratio      1        led Pairs      0.25        0.0      0.25        0.0      0.25        0.0      0.75        0.5      0.75        0.5      0.5        90.0      0.5	90.0    Factor  0.45333    delta1  0.0    sratio  1.0    em  x  y    0.25  0.25    0.0  0.25    0.75  0.25    0.75  0.25    0.75  0.75    0.75  0.5    0.5  0.0    0.75  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.5  0.5    0.6  0.5    0.475036  0.2    0.782759  0.2    0.782759  0.2	90.0      be        Factor      0.453339        delta1      0.0        sratio      1.0        em      x      y      z        0.25      0.25      0.25      0.25        0.0      0.0      0.0      0.0        0.25      0.75      0.75      0.75        0.0      0.5      0.5      0.0        0.75      0.75      0.25      0.75        0.5      0.0      0.5      0.5        0.75      0.75      0.25      0.75        0.5      0.0      0.5      0.5        0.75      0.75      0.25      0.0        90.0      beta      0.4      0.0        sratio      1.0      0.4      0.491513      0.0        0.491513      0.20795      0.20795      0.2324964        0.475036      0.26795      0.475036      0.26795	90.0      beta      2        Factor      0.453339	90.0      beta      90.0        Factor      0.453339      delta2        sratio      1.0      rcut        led Pairs      all-all      rcut        em      x      y      z      u11        0.25      0.25      0.25      0.000342;        0.25      0.75      0.000342;      0.000342;        0.25      0.75      0.75      0.000342;        0.25      0.75      0.75      0.000342;        0.5      0.5      0.000342;      0.75        0.75      0.25      0.75      0.000342;        0.5      0.5      0.000342;      0.75        0.75      0.75      0.75      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        0.5      0.5      0.0      0.000342;        <	90.0      beta      90.0        Factor      0.453339      delta2      0.0        factor      0.0      delta2      0.0        sratio      1.0      rcut      0.0        led Pairs      all-all      rcut      0.0        0.25      0.25      0.25      0.00034222        0.25      0.75      0.00034222        0.25      0.75      0.00034222        0.25      0.75      0.00034222        0.5      0.5      0.00034222        0.75      0.75      0.00034222        0.75      0.75      0.00034222        0.5      0.0      0.5      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.00034222        0.5      0.5      0.0      0.0	90.0      beta      90.0        Factor      0.453339      delta2      0.0        sratio      1.0      rcut      0.0        sratio      1.0      rcut      0.0        led Pairs      all-all      ut      u        0.25      0.25      0.00034222      0.000        0.0      0.0      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.5      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.00034222      0.000        0.5	90.0      beta      90.0      gamma        Factor 0.453339        delta1      0.0      delta2      0.0      sratio        rcut 0.0        sratio      1.0      rcut 0.0        reut 0.0        olspan="2">olspan="2"        olspan="2">olspan="2"        olspan="2"        olspan="2" <t< td=""><td>90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor      0.453339      delta1      0.0      spdi        delta1      0.0      delta2      0.0      spdi        sratio      1.0      rcut      0.0      spdi        em      x      y      z      u11      u22      u        0.25      0.25      0.0034222      0.0034222      0.00034222      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.75      0.0034222      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.5      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.0<!--</td--><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1    0.0    delta2    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      em    x    y    z    ul1    u22    u33      0.25    0.25    0.25    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.0    0.0    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.25    0.75    0.75    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    <t< td=""><td>90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor 0.453339        delta1 0.0      spdiameter 6.425        sratio 1.0      rcut 0.0      stepcut 0.0        led Pairs all-all        on 0.25 0.25 0.00034222 0.0003422</td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1 0.0    spdiameter 6.42555      sratio 1.0    rcut 0.0    stepcut 0.0      led Pairs all-all      colspan="4"&gt;ull u22 u33 u12 u13      0.25    0.25    0.25    0.0034222    0.00034222</td><td><math display="block"> \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c</math></td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339   </td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339    delta1    0.0    spdiameter    6.42555      sratio    1.0    rcut    0.0    stepcut    0.0      led Pairs    all-all    all-all<!--</td--></td></t<></td></td></t<>	90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor      0.453339      delta1      0.0      spdi        delta1      0.0      delta2      0.0      spdi        sratio      1.0      rcut      0.0      spdi        em      x      y      z      u11      u22      u        0.25      0.25      0.0034222      0.0034222      0.00034222      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.75      0.0034222      0.00034222      0.000        0.25      0.75      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.75      0.25      0.75      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.5      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.0      0.00034222      0.00034222      0.000        0.5      0.5      0.0 </td <td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1    0.0    delta2    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      em    x    y    z    ul1    u22    u33      0.25    0.25    0.25    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.0    0.0    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.25    0.75    0.75    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    <t< td=""><td>90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor 0.453339        delta1 0.0      spdiameter 6.425        sratio 1.0      rcut 0.0      stepcut 0.0        led Pairs all-all        on 0.25 0.25 0.00034222 0.0003422</td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1 0.0    spdiameter 6.42555      sratio 1.0    rcut 0.0    stepcut 0.0      led Pairs all-all      colspan="4"&gt;ull u22 u33 u12 u13      0.25    0.25    0.25    0.0034222    0.00034222</td><td><math display="block"> \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c</math></td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339   </td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339    delta1    0.0    spdiameter    6.42555      sratio    1.0    rcut    0.0    stepcut    0.0      led Pairs    all-all    all-all<!--</td--></td></t<></td>	90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1    0.0    delta2    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      sratio    1.0    rcut    0.0    spdiameter      em    x    y    z    ul1    u22    u33      0.25    0.25    0.25    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.0    0.0    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.25    0.75    0.75    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.0    0.5    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5    0.0    0.00034222    0.00034222    0.00034222      0.5    0.5 <t< td=""><td>90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor 0.453339        delta1 0.0      spdiameter 6.425        sratio 1.0      rcut 0.0      stepcut 0.0        led Pairs all-all        on 0.25 0.25 0.00034222 0.0003422</td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1 0.0    spdiameter 6.42555      sratio 1.0    rcut 0.0    stepcut 0.0      led Pairs all-all      colspan="4"&gt;ull u22 u33 u12 u13      0.25    0.25    0.25    0.0034222    0.00034222</td><td><math display="block"> \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c</math></td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339   </td><td>90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339    delta1    0.0    spdiameter    6.42555      sratio    1.0    rcut    0.0    stepcut    0.0      led Pairs    all-all    all-all<!--</td--></td></t<>	90.0      beta      90.0      gamma      90.0        Factor 0.453339        delta1 0.0      spdiameter 6.425        sratio 1.0      rcut 0.0      stepcut 0.0        led Pairs all-all        on 0.25 0.25 0.00034222 0.0003422	90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor 0.453339      delta1 0.0    spdiameter 6.42555      sratio 1.0    rcut 0.0    stepcut 0.0      led Pairs all-all      colspan="4">ull u22 u33 u12 u13      0.25    0.25    0.25    0.0034222    0.00034222	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339	90.0    beta    90.0    gamma    90.0      Factor    0.453339    delta1    0.0    spdiameter    6.42555      sratio    1.0    rcut    0.0    stepcut    0.0      led Pairs    all-all    all-all </td



- GI-PDFを用いて、基板から薄膜を分離せず、 薄膜の局所構造評価が出来る見込みが得られた。
- 今回のような薄膜の局所構造評価をするためには、 実空間分解能を上げるため (Q<sub>max</sub>↑) の高エネルギーの利用も重要 だが、積分強度 (統計精度) も重要な因子になる事を確認した。
- ■高密度膜には、SiO<sub>2</sub>結晶由来のSi-O, O-O, Si-Si結合が存在し、 熱酸化膜には、SiO<sub>2</sub>結晶由来の原子間結合とSi結晶由来のSi-Si結合が 存在することを確認した。

### ■今後の課題

- 統計精度を上げて (smoothing効果も含む。) 10Å以上のG(r) を検討。 - 他の薄膜試料の全散乱測定・検討。



### 本利用に関してあいちシンクロトロン光センター

### コーディネータ 野崎 彰子様、砥綿 眞一様

### BL8S1 山本健一郎様、酒井久資様

には大変お世話になりました。 ここに感謝の意を表します。

