

## 第3章 金属人工格子の構造

### 3.1 X線回折法

金属人工格子の構造評価に最も広く用いられているX線回折法は、

- (a) 原子レベルにおける試料の平均構造を定量的に評価できる。
- (b) 膜面に垂直な方向の一次元的な周期構造をもつ試料であれば、薄膜であっても容易にしかも十分な回折強度が得られる。
- (c) 非破壊検査法であり、物性測定用の試料でも測定出来る。
- (d) 高温、低温、高圧などの特殊条件下でも測定でき、物性変化に対応した構造評価が可能である。

という特長を有する<sup>(1)~(4)</sup>。ただし、

- (a) 構造を位相空間(逆格子空間)における情報として捕えるため、実空間において周期性をもつ成分を抽出した情報が主体となり、周期性のゆらぎとして観測される局所構造の評価には、詳細な検討が必要である。
- (b) 薄膜という試料の形状のために、三次元構造の評価が容易ではない。

という問題点もある。これらの問題点について実験手法や解析手法の検討が進められているが、他の構造解析手法による局所構造の評価に基づき、解析に用いるモデルの検討を行なうことが望ましい。たとえば、次節で述べられる透過電子顕微鏡による断面構造の直接観察法は、界面近傍の格子整合性や格子欠陥、積層構造の平滑性など、X線回折では得られない実空間における局所的な構造の評価法として特に重要である。また、X線吸収端分光法をはじめとする多くの分光学的手法の併用も重要である<sup>(5)</sup>。

## 3.1.1 金属人工格子の典型的な X線回折パターン

まず、典型的な金属人工格子について、X線回折パターンの測定例を示し、その特徴を述べる。

## (1) 1次元構造の測定 (散乱ベクトルが膜面に垂直な測定)

金属人工格子は、図3.1のように膜面に垂直な方向に金属薄膜を周期的に積み重ねた層状長周期構造をもつ。したがって、図3.1(d)のように散乱ベクトル $Q^\dagger$ が膜面に垂直となる配置でX線回折パターンを測定すると、X線の波長 $\lambda$ 、人工周期 $\Lambda$ である時、ブラッグの式  $2\Lambda\sin\theta = m\lambda$  ( $m$ : 整数) を満たす回折角  $2\theta$  にピー

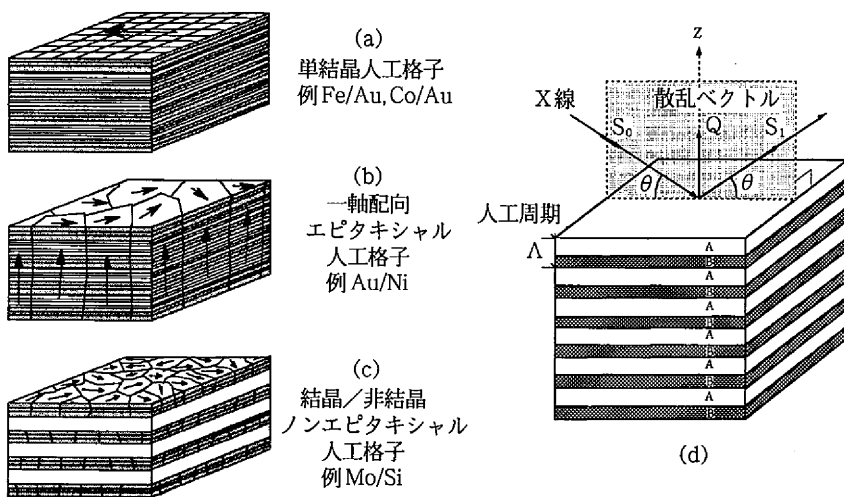


図3.1 典型的な金属人工格子の構造 (a, b, c) と X線回折実験の配置 (d).

$\dagger$ : X線の入射方向と回折X線の方を表す単位ベクトルをそれぞれ $s_1, s_0$ とし、散乱ベクトルを、 $Q = 2\pi(s_1 - s_0)/\lambda$ と定義する。また、 $s_1, s_0$ のなす角を $2\theta$ とすると $Q = |Q| = 4\pi\sin\theta/\lambda$ となり、 $Q$ は運動量の次元をもつ。散乱ベクトルを $s = (s_1 - s_0)/\lambda$ と定義する場合もある。

クが現われるはずである。図 3.1(a)-(c) は典型的な金属人工格子の模式図であり、X線回折パターンの例が図 3.2 である<sup>(6)-(8)</sup>。

(I) 小角域の回折パターン

一般に、薄膜の構造は結晶組織という観点から、単結晶膜、配向多結晶膜、無配向多結晶膜、非晶質膜に分類される。金属人工格子中の構造も図 3.1 のように様々であるが、各金属層の平滑性と膜厚の均一性がある程度保たれていれば、すべて小角域にブラッグピークが観測される。言い換えれば、小角域のブラッグピークは、試料中の周期的な組成変調に起因する。ピーク位置から、ブラッグの式を用いて人工周期が決定されるが、3.1.4 で述べるように、屈折効果の補正を行なう

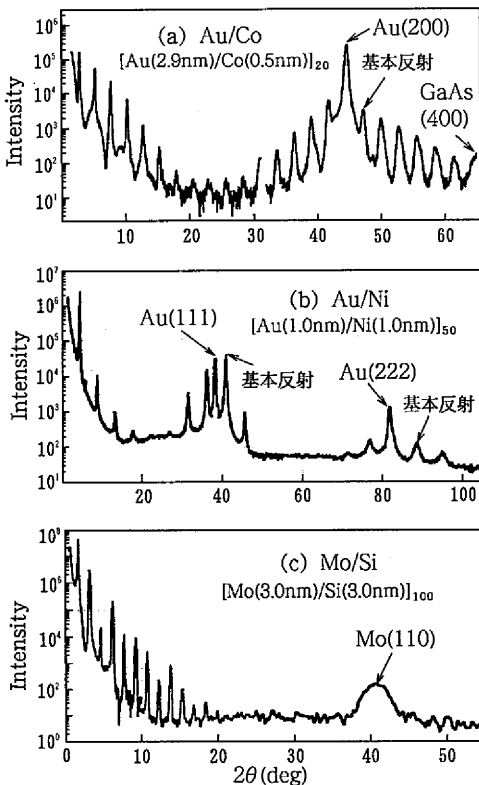


図 3.2 典型的な金属人工格子の X 線回折パターン(散乱ベクトル⊥膜面)。  
 (a) Au/Co (001) 単結晶人工格子<sup>(6)</sup>。  
 (b) Au/Ni (111) 一軸配向エピタキシャル人工格子<sup>(7)</sup>。  
 (c) Mo/Si (結晶/アモルファス) ノンエピタキシャル人工格子<sup>(8)</sup>。  
 (a), (b) では Au バッファ層の強い回折ピークも現われている。

必要がある。また、半値幅や強度から周期構造の完全性が評価される。

## (II) 高角域の回折パターン

Au/Co, Au/Ni人工格子では、高角域にもシャープなブラッグピークがみられる。これらの回折ピークは、図 3.1(a), (b) のように各々の金属層が一定の方位関係を保って配向成長していることに由来し、配向原子面の面間隔に対応した回折角の近傍に強い回折反射が現われる。隣り合う二つのピークの位置  $2\theta_n, 2\theta_{n+1}$  から、次の式を用いて人工周期の値を求めることが出来る。

$$1/\Lambda = 2\sin\theta_{n+1}/\lambda - 2\sin\theta_n/\lambda$$

高角域の回折ピークは強い主反射と複数の副反射から構成され、合金の規則格子やスピノードル分解過程の X線回折パターンに対応させて、基本反射および衛星反射(または超格子反射)と呼ばれる。ただし、3.1.2 で述べるように、2つの配向金属層の原子面間隔の差が大きい場合や、それぞれの金属層がある程度厚い場合には、主反射が試料中の平均格子面間隔に対応した基本格子反射であるとは限らない。したがって、構造モデルを仮定して計算した回折プロファイルと実測強度を比較し、配向格子面、面間隔、周期構造の完全性などを評価する必要がある。

Mo/Si人工格子の回折パターンの中角域には、幅の広い Mo110 反射だけが現れている。ピーク幅  $\Delta 2\theta$  から、Scherrer の式  $\xi = \lambda / (\Delta 2\theta \cos \theta)$  を用いて計算したコヒーレンス長さ  $\xi$  の値は、Mo 一層の膜厚に近いものになっている。図 3.1(c) のように、一方の金属層が配向成長しているが、他方の金属層が非晶質構造や配向性のない微結晶層となっている構造をもつ人工格子の典型的な回折パターンである。3.1.3 で述べるように、膜厚のゆらぎや界面近傍の面間隔のゆらぎのため、このような回折パターンとなる。また、二種の金属層が配向成長していても、周期構造のゆらぎが大きい場合には衛星反射は現れず、それぞれの金属層の配向原子面間隔に対応した位置に幅の広いピークが観測されるだけとなる。金属層がともにアモルファス構造である場合には、中角域に回折反射は現れない。

(2) 3次元逆格子空間における測定

(I) 結晶配向性の評価

Au/Co, Au/Ni人工格子のような配向成長による高角域のブラッグピークが観測される試料について、試料が単結晶膜であるかどうかを評価するため、3次元逆格子空間でX線回折強度が測定されている。図3.3はAu/Fe人工格子のAu(110)\*逆格子面における強度分布である<sup>(6)</sup>。002反射近傍の測定では、基本反射および衛星反射がほぼ等方的な強度分布を示し、試料が単結晶的であること言える。113反射近傍にも明瞭な衛星反射が観測されており、3次元的なAu層とFe層の結晶方位関係が保たれていることが分かる。これに対し、一軸配向エピタキシャル人工格子であるAu/Ni人工格子の場合には、配向軸を含む任意の逆格子面で図3.4

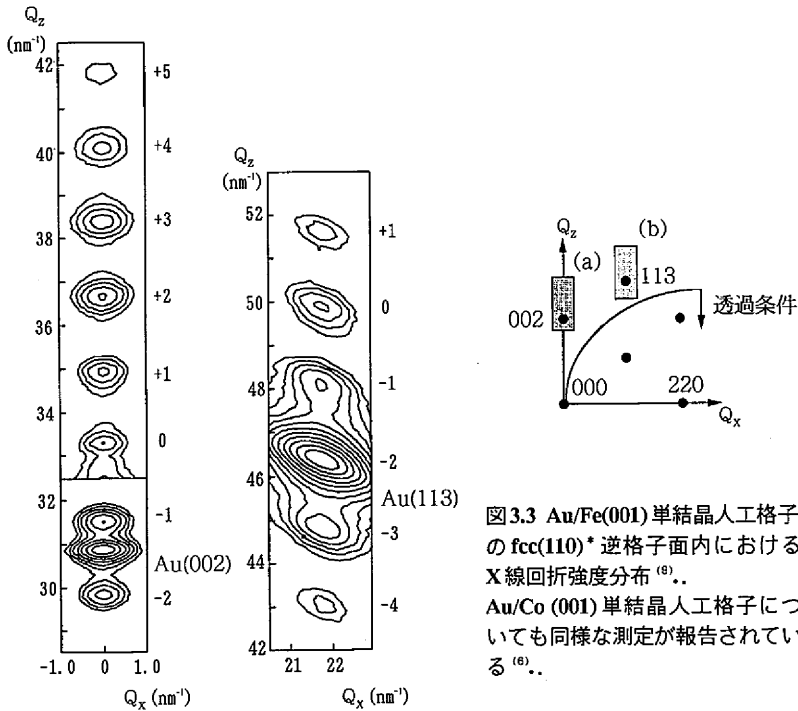


図3.3 Au/Fe(001)単結晶人工格子のfcc(110)\*逆格子面内におけるX線回折強度分布<sup>(6)</sup>.. Au/Co(001)単結晶人工格子についても同様な測定が報告されている<sup>(6)</sup>..

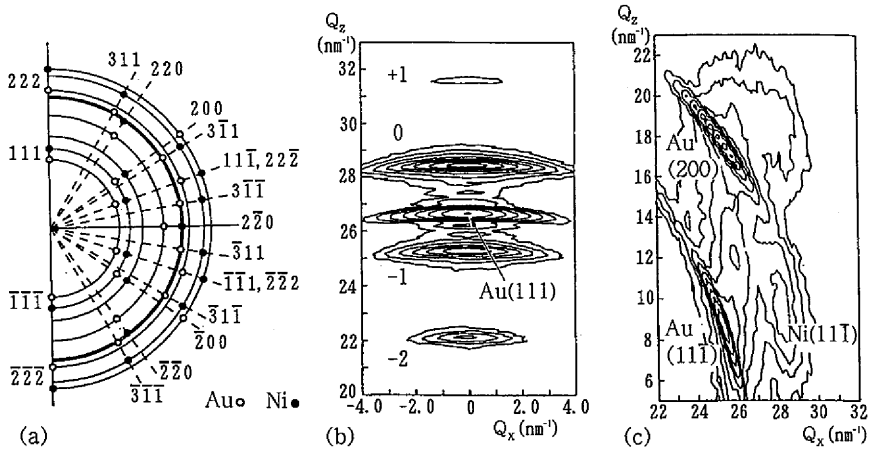


図3.4 Au/Ni(111)一軸配向エピタキシャル人工格子の繊維配向回折パターンと回折強度分布。(a) fcc[111]\* 繊維配向における逆格子点の位置, (b) 図3.2(b)の(111)基本反射とその衛星反射, (c) 111 および 200 逆格子点近傍の強度分布. 配向軸 [111]\* を含む任意の逆格子面内で同様な回折強度分布が得られる.

のような強度分布が観測される。図3.2(b)にみられた基本反射および衛星反射が、逆格子原点を中心とする円弧に沿ってかなり広がっており、結晶の配向にかなり分布があることが分かる。また、111 反射と 200 反射が同一逆格子面内に観測され、一軸性配向構造に特有の繊維回折パターンとなっている。これらの測定には 3 結晶回折計が用いられているが<sup>(8),(10)</sup>、プリセッションカメラやラウエカメラなどを用いた写真法による測定<sup>(11)</sup>も報告されている。

## (II) 面内格子周期の測定

磁気異方性や弾性的性質の研究では、膜面に垂直方向だけでなく、膜面内方向についても格子周期を測定し、結晶歪を定量的に評価することが必要である。面内の格子周期を測定するためには、X線の散乱ベクトルが膜面内にある配置での測定が必要となる。X線が基板を透過する工夫をすれば、対称透過条件での測定が可能である。ただし、入射X線は平行ビームとする必要がある。図3.5は Au/Ni(111) 人工格子の測定例である<sup>(12)</sup>。約 13% の格子ミスフィットがあるため、

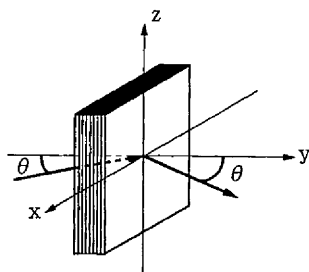
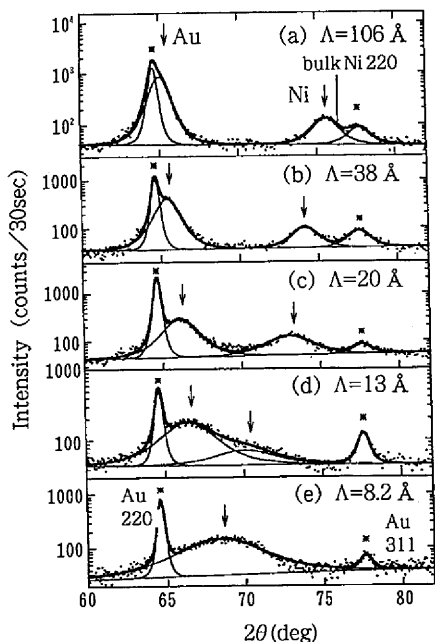


図3.5 Au/Ni (111)一軸配向エピタキシャル人工格子の透過条件でのX線回折パターン(散乱ベクトル//膜面)<sup>(12)</sup>.

回折パターンには独立した Au 220 および Ni 220 反射が現われている。面間隔の値が人工周期の減少に伴い大きく変化することが明らかにされている。GaAs などの単結晶基板上の試料では、基板を化学エッチングにより取り除き同様な測定が可能である<sup>(13)</sup>。また、Grazing-Incidence 法による測定も行なわれている<sup>(14)</sup>。また、単結晶的な試料であれば、図 3.3 の例のように、配向軸から傾いた off-axial な位置にある衛星反射の位置から面内格子定数の値が得られる<sup>(6),(6),(15)</sup>。

### (3) X線回折パターンによる金属人工格子の分類

図 3.6 は、これまで人工格子膜が作製され X線回折パターンが報告されている金属の組み合わせについて、(a)高角域のブラッグピーク(衛星反射)の有無、(b)3次元逆格子空間での測定による単結晶人工格子生成の確認の有無という観点か

ら、筆者の知る範囲で分類した結果である。金属を12配位の金属半径の順に並べてある。(a), (b)両者が報告されている組み合わせを◎, (a)のみが報告されているものを○, その他を△で示した。また、明らかに一方がアモルファス構造をもつ試料しか得られていない組み合わせを▲で示した。もちろん◎や○印の組み合わせでも、試料作製条件によって衛星反射が観測できない場合もある。◎印の金属人工格子には、RHEEDにより単結晶的であることが確認されているものも含めたが、これらにおける結晶方位関係を表3.1に示した。

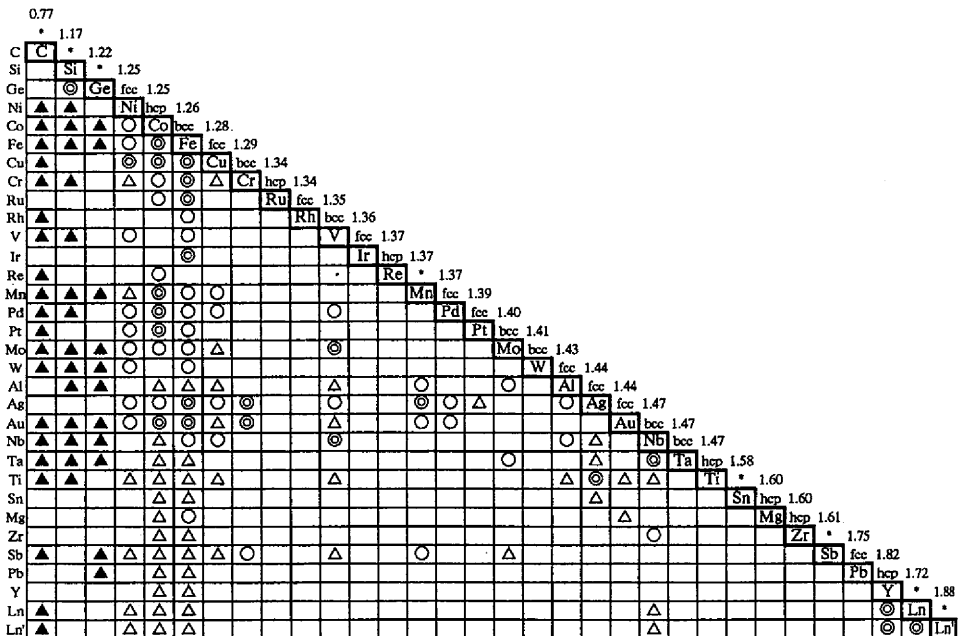


図3.6 X線回折パターンからみた金属人工格子の分類。高角域の衛星反射の有無(有:◎, ○)と、3次元的な配向性の確認の有無(有:◎)により分類したもの。▲は一方の層がアモルファス構造をとるもの。図中の数値は12配位の金属半径または共有結合半径。L<sub>n</sub>, L<sub>n</sub>'は希土類金属。



表3.1 単結晶人工格子の結晶方位関係。

	結晶構造 (* 準安定相)	成長方位	面内方位	方位決定手法 (* 写真法)	構造解析の文献
Ni / Cu	fcc / fcc	(111) // (111)	[110] // [110]	XRD	Phys. Rev. B25(82) 6739
Co / Cu	fcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [100]	XRD*	J. Mag. Soc. Jpn. 11(87) 329
	(fcc, hcp) / fcc	(111, 00.1) // (111)	[110, 11.0] // [110]	XRD	Phys. Rev. B40(89) 5837
Co / Au	bcc* / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	XRD	J. Phys. Cond. Mat. 5(93) 6515
	hcp / fcc	(00.1) // (111)	[11.0] // [110]	XRD	Phys. Rev. Lett. 62(89) 653
Co / Pd	fcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [100]	XRD	Jpn. J. App. Phys. 32(93) 4726
Co / Pt	fcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [100]	RHEED	Phys. Rev. B42(90) 11384
Fe / Co	bcc / bcc*	(110) // (110)	[110] // [110]	RHEED	Euro. Phys. Lett. 22(93) 433
Fe / Cu	fcc* / fcc	(001) // (001)	[100] // [100]	RHEED	J. Mag. Soc. Jpn. 14(90) 339
Fe / Ru	hcp* / hcp	(00.1) // (00.1)	[10.0] // [10.0]	RHEED	Euro. Phys. Lett. 9(89) 803
Fe / Ir	fcc* / fcc	(001) // (001)	[100] // [100]	RHEED	Euro. Phys. Lett. 18(92) 529
Fe / Ag	bcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	RHEED	J. Mag. Mag. Mat. 99(91) 215
Fe / Au	bcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	XRD	J. Phys. Cond. Mat. 5(93) 1173
Cr / Fe	bcc / bcc	(001) // (001)	[100] // [100]	RHEED	Appl. Phys. Lett. 53(88) 162
Cr / Au	bcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	XRD	Phys. Rev. B35(87) 7813
Cr / Ag	bcc / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	XRD	J. Phys. Cond. Mat. 4(92) 5125
V / Mo	bcc / bcc	(001) // (001)	[100] // [100]	XRD*	Phys. Rev. B32(85) 4800
V / Nb	bcc / bcc	(001) // (001)	[100] // [100]	XRD	Solid State Comm. 60(86) 633
Mn / Co	fcc* / hcp	(111) // (00.1)	[11.0] // [110]	XRD	Phys. Rev. B49(94) 8561
Mn / Ag	bcc* / fcc	(001) // (001)	[100] // [110]	RHEED	Phys. Rev. B39(89) 1399
Nb / Ta	bcc / bcc	(001) // (001)	[100] // [100]	XRD	J. Appl. Phys. 60(86) 3523
Ti / Ag	(fcc, hcp) / fcc	(00.1) // (111)	[11.0] // [110]	XRD*	J. Appl. Phys. 53(82) 3628
Gd / Y	hcp / hcp	(00.1) // (00.1)	[10.0] // [10.0]	XRD	Phys. Rev. Lett. 55(85) 1402

### 3.1.2 金属人工格子のX線回折理論

#### (1) 金属人工格子の構造モデル

金属人工格子のX線回折強度を取り扱う主要なモデルとして、(a) 光学薄膜モデル、(b) 組成変調合金モデル、(c) ステップモデルがある。これらは、金属人工格子研究の歴史的経緯と関連しており、金属人工格子研究の目的に応じて使い分けられてきた。

光学薄膜モデルは、小角域のブラッグピーク強度の高さを利用し、軟X線反射鏡や回折格子として金属人工格子を応用する研究に用いられてきた<sup>(16), (17)</sup>。3.1.4

で述べるように、小角域では、軟 X 線だけでなく Cu-K $\alpha$  線などの硬 X 線の場合でも、吸収や屈折などの光学的効果が重要である。また、人工格子の小角散乱の定量的評価にはこの方法による強度計算が必要である。組成変調合金モデルは、スピノーダル分解や相互拡散の研究を目的とした人工格子の研究で用いられて来た。組成と格子面間隔の変調をフーリエ変換により記述するが、かなり複雑な回折強度式となる<sup>(18),(19)</sup>。

ステップモデルは、金属人工格子を半導体超格子と同様に、超薄膜の物性研究や新しい層状物質として取り扱う研究で用いられ始めたモデルである<sup>(19),(20)</sup>。広義のステップモデルは、界面で相互拡散がないことだけを仮定するものである。運動学的回折強度式が比較容易に導かれるため、回折パターンのシミュレーションや、周期構造のゆらぎを解析する場合の基本構造として用いられている。以下、ステップモデルについて詳述する。

## (2) 広義のステップモデル

金属 A, B を一定の厚さ  $D_A, D_B$  で、z 軸方向に N 回交互に積み重ねた金属人工格子を考える。z=0 を基板表面とし、z=0 の位置にある A 層内の原子位置を表すベクトルを  $\mathbf{r}_{Aj}$  とすると、A 層 1 層だけからの散乱振幅は、

$$A(\mathbf{Q}) = \sqrt{I_0} F_A(\mathbf{Q}) = \sqrt{I_0} \sum_j f_{Aj}(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{Aj}) \quad (3.1)$$

となる。 $I_0$  は偏光因子などを含むトムソン散乱強度、 $f_{Aj}$  は原子散乱因子、 $\mathbf{Q}$  は散乱ベクトルである。同様に、z=0 の位置に置かれた B 層 1 層だけからの散乱振幅を  $\sqrt{I_0} F_B(\mathbf{Q})$  と表す。 $F_A(\mathbf{Q}), F_B(\mathbf{Q})$  を層構造因子と呼ぶことにする。周期構造に乱れがないとき、A 層、B 層の位置座標  $z_A, z_B$  は

$$z_A = k\Lambda \quad (k = 0, 1, \dots, N-1)$$

$$z_B = D_A + k\Lambda \quad (k = 0, 1, \dots, N-1)$$

であるから、散乱ベクトルが膜に垂直であるとき ( $\mathbf{Q} \parallel z, Q = |\mathbf{Q}|$ )、人工格子全体

からの散乱振幅は、層構造因子と各層の位相因子  $\exp(iQz)$  の積の和となり、整理すると次式となる。

$$A(Q) = \sqrt{I_0} \sum_{k=0}^{N-1} [F_A(Q) + F_B(Q) \exp(iQD_A)] \exp(iQk\Lambda) \quad (3.2)$$

したがって散乱強度は

$$I(Q) = |A(Q)|^2 = I_0 \left| F_A(Q) + F_B(Q) \exp(iQD_A) \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQk\Lambda) \right|^2 \quad (3.3)$$

となる。kに関する和を含む項は、ラウエ関数

$$L(Q) = \left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQk\Lambda) \right|^2 = \frac{\sin^2(NQ\Lambda/2)}{\sin^2(Q\Lambda/2)} \quad (3.4)$$

となり、ラウエの回折条件  $Q\Lambda = 2m\pi$  を与える。また、回折条件を満たす  $Q$  に対し  $L(Q) = N^2$  となる。 $F_A(Q) + F_B(Q) \exp(iQD_A)$  は人工格子の構造因子  $F(Q)$  である。回折ピーク強度に比例する  $|F(Q)|^2$  は、

$$|F(Q)|^2 = |F_A(Q)|^2 + |F_B(Q)|^2 + F_A(Q) F_B^*(Q) \exp(-iQD_A) + F_A^*(Q) F_B(Q) \exp(iQD_A) \quad (3.5)$$

となる。第1, 第2項は、それぞれ単独のA, B層からの寄与であり、第3項以下はAおよびB層により散乱されたX線の干渉項である。

以上の強度式は、構造が一定であれば、A層, B層内の構造がいかなる場合にも成り立つ。つまり、非晶質構造であっても単結晶であってもよい。あるいは、ステップモデルの定義から離れ界面での拡散があったとしても、界面からの距離に応じた異種原子の存在確率が一定であれば同様の強度式が成立する。

### (3) 単結晶人工格子のステップモデル

次に、図3.7のように金属A, Bの単結晶を積み重ねた人工格子を考える。A, B層はそれぞれ  $n_A, n_B$  枚の原子面(格子面)からなり、z軸方向の面間隔が一定

値  $d_A, d_B$  であるとする。金属 A, B が剛体球のパッキングからなる充填構造をもつとみなした場合には、界面の面間隔は  $(d_A + d_B)/2$  となる。一般性を持たせるため、界面の面間隔の補正值  $\alpha$  を導入し、界面の面間隔が  $(d_A + d_B)/2 + \alpha$  であるとする。このとき、A 層内の原子面の位置座標は、 $z_{Aj} = (j + 1/2)d_A + \alpha/2 : j = 0, 1, \dots, n_A - 1$  となる。B 層についても同様である。また、 $\Lambda = n_A d_A + n_B d_B + 2\alpha$ 、 $D_A = n_A d_A + \alpha$  である。格子面の原子密度 (面密度) を  $\eta_A$  とすると、A 層の層構造因子は

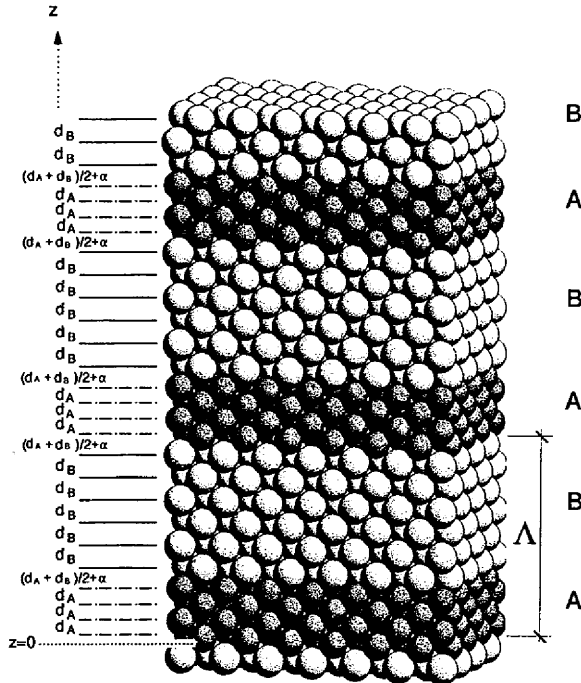


図3.7 単結晶人工格子のステップモデル。bcc 構造をもつ金属 A と fcc 構造をもつ金属 B がともに  $[001]$  配向した構造の図。面内関係方位は  $[100]_{fcc} // [110]_{bcc}$  Au / Fe, Au / Co 人工格子の構造に対応する。

$$F_A(Q) = f_A(Q) \eta_A \frac{\sin(Q n_A d_A / 2)}{\sin(Q d_A / 2)} \exp[iQ(n_A d_A + \alpha) / 2] \quad (3.6)$$

となり、 $F_B(Q)$ についても同様な式となる。これらを式(3.5)に代入し

$$\begin{aligned} |F(Q)|^2 = & f_A^2(Q) \eta_A^2 \frac{\sin^2(n_A Q d_A / 2)}{\sin^2(Q d_A / 2)} + f_B^2(Q) \eta_B^2 \frac{\sin^2(n_B Q d_B / 2)}{\sin^2(Q d_B / 2)} \\ & + 2f_A(Q) f_B(Q) \eta_A \eta_B \frac{\sin(n_A Q d_A / 2)}{\sin(Q d_A / 2)} \frac{\sin(n_B Q d_B / 2)}{\sin(Q d_B / 2)} \cos(\Lambda Q / 2) \quad (3.7) \end{aligned}$$

となる。第1, 2項はA, B両層単独の構造因子の二乗であり、原子面の散乱能 $f(Q)\eta$ の二乗に $n_A, n_B$ 枚の格子面からなる結晶のラウエ関数が乗せられた式となっている。第3項は干渉項である。なお、界面の面間隔の補正因子 $\alpha$ は人工周期 $\Lambda$ に含まれている。

#### (4) ステップモデルによる回折プロファイルのシミュレーション

式(3.7)の内容を明かにするため、Au/Ni人工格子について回折プロファイルのシミュレーションを行なった結果が図3.8である。AuとNiはともにfcc構造をもち、[111]配向しているとし、原子面数 $n_A=4, n_B=5$ 、積層回数 $N=10$ の人工格子を考え、バルク金属の値を用いて $d_A=2.355 \text{ \AA}, d_B=2.035 \text{ \AA}, \eta_A=0.1388 \text{ \AA}^{-2}, \eta_B=0.186 \text{ \AA}^{-2}$ とした。また、 $\alpha=0 \text{ \AA}$ とした。原子散乱因子 $f_A, f_B$ の値として、 $Q$ 依存性を多項式で表す文献値<sup>(21)</sup>を用いた。図3.8(a) - (f)は、それぞれ、ローレンツ偏光因子を含む回折強度、構造因子の絶対値の二乗、ラウエ関数、式(3.7)の第1項(A層単独の寄与)、第2項(B層単独の寄与)、第3項(干渉項)の計算結果である。

図3.8(a)のように、配向成長した理想的な金属人工格子のX線回折パターンには、小角域から高角域まで $Q=2m\pi/\Lambda$ に回折ピークが現われる。図3.8(b), (d), (e)をみると、小角域の回折強度 およびA, B両金属層の配向原子面の面間隔に対応した $Q$ 値( $Q=2\pi/d_A, 2\pi/d_B$ )の近傍の強度が強いことがわかる。 $Q=2.885 \text{ \AA}^{-1}$ ,

$Q=1.443 \text{ \AA}^{-1}$  の位置にある 9 次と 18 次のピークは、試料中の平均面間隔  $d_{AV}=(n_A d_A+n_B d_B+2\alpha)/(n_A+n_B)$  に対応した基本反射である。対応する格子面のミラー指数を用いて  $(111)_0$  および  $(222)_0$  基本反射と表記される。衛星反射は基本反射との回折次数の差を衛星反射の次数とし、 $(111)_{\pm 1}$  などと表記される。

式(3.7)の第1項と第2項の和だけを考えれば、衛星反射の強度比を大まかに予想できる。図3.8(e)に示されているとおり、第1項は  $Q=2\pi/d_A$  の位置に、半値幅がほぼ  $2\pi/n_A d_A$ 、高さが  $(n_A f_A \eta_A)^2$  のピークを示す。第2項も同様である。A層とB層の膜厚がほぼ等しい場合を考える。平均面間隔に対応する基本反射は2つのピークの間位置するため、 $d_A$  と  $d_B$  に大きな差がなければ基本反射の構造因子は衛星反射より大きい値となる。さらに、原子番号が似通っており、面密度  $\eta$  にも大きな差がなければ、衛星反射強度は左右対称に近くなる。原子番号の差

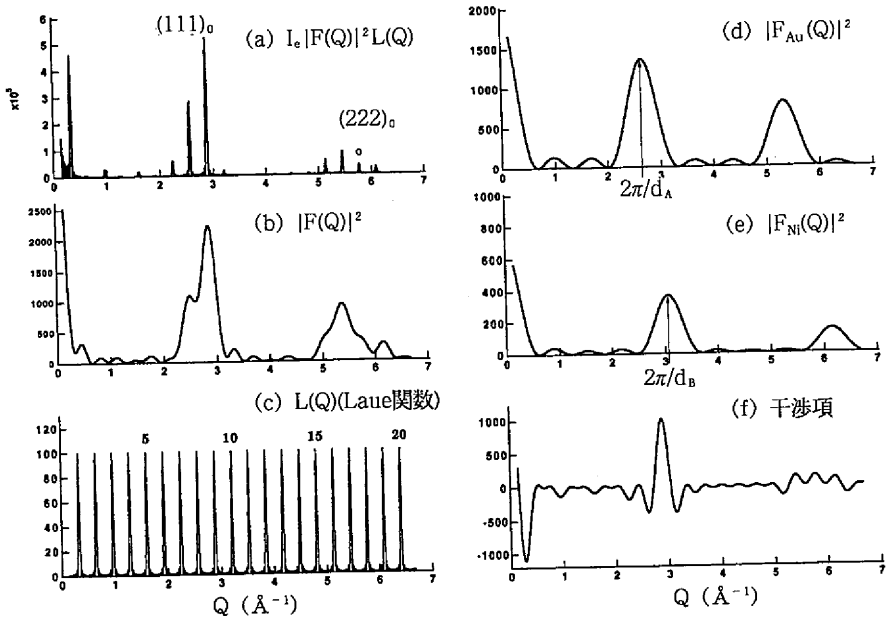


図3.8 単結晶人工格子のステップモデルによる回折強度の計算例。Au(111)/Ni(111)人工格子 ( $n_{Au}=4$ ,  $n_{Ni}=5$ ,  $N=10$ )、金属層内部の構造はバルクの金属と同じとした。

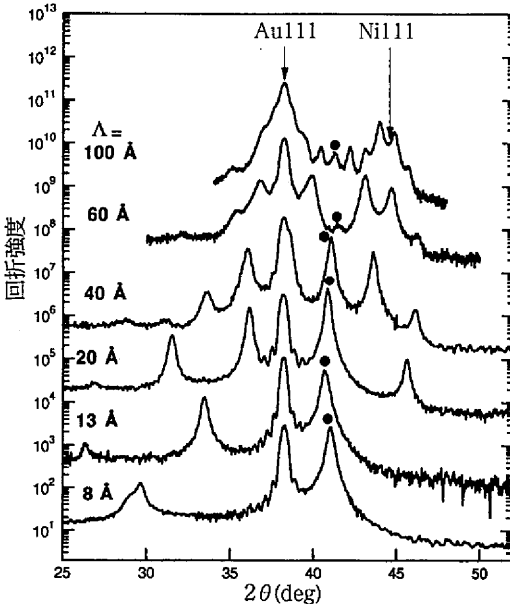


図 3.9 Au(111) / Ni(111)人工格子 ( $D_A = D_B$ ) の回折プロファイルー人工周期による変化の実測値..  $2\theta = 38.2^\circ$  のピークは膜厚 250 Å の Au バッファ層の回折ピークである. ●:基本反射

が大きい金属の組み合わせの場合、一般に原子散乱因子の大きい重原子からなる層中の面間隔が長い為、 $Q$ が小さい負の次数の衛星反射強度が大きくなる。 $d_A$ と $d_B$ の差が大きくなり、2つのピークが遠ざかると、相対的に基本反射の強度は弱くなる。場合によっては、衛星反射の回折強度が基本反射の強度より高くなることもある。図 3.8 では、(111)<sub>0</sub> 基本反射は衛星反射より強いが、(222)<sub>0</sub> 基本反射は (222)<sub>-1</sub>、(222)<sub>-2</sub> 衛星反射より弱い。また、人工周期が長くなり  $n_A, n_B$  が大きくなると  $|F_A|^2, |F_B|^2$  のピーク幅が狭くなり、例えば図 3.9 のように、平均面間隔に対応した基本反射の強度は相対的に弱くなる。

(5) 小角域のブラッグピーク (アモルファス人工格子)

小角域のブラッグピークについて、「成長方向の組成の周期変調によるものである」と表現されることが多い。ここでは、試料中の格子面の存在を無視し、組成の変調だけを考えた場合の X 線回折プロファイルを、ステップモデルに基づき

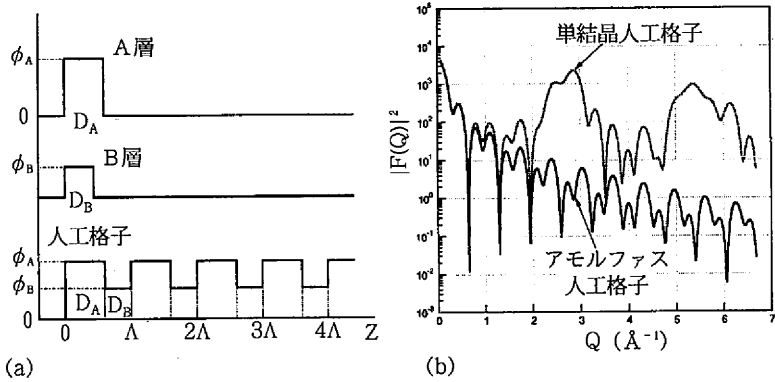


図3.10 アモルファス人工格子のステップモデルによる散乱能密度関数(a)と構造因子(b).

考えてみる。

人工格子を構成するA, B両層が非晶質構造をもつ場合を考える。散乱ベクトル $Q$ が膜面に垂直な場合、構造因子は式(3.1)などの原子に関する和を積分に置き換えたものとなる。被積分関数は $z$ 軸に投影された散乱能密度関数 $\Phi(z)$ と位相因子 $\exp(iQz)$ の積となる。 $\Phi(z)$ は図3.10(a)のようになり、 $\Phi_A$ および $\Phi_B$ はそれぞれの金属の原子散乱因子と原子密度(体積密度)の積である。小角域ではX線原子散乱因子が原子番号に等しいと近似できるので、 $\Phi(z)$ を電子密度関数とみることも出来る。層構造因子は

$$F_A(Q) = \int_0^{D_A} \Phi(z) \exp(iQz) dz = \Phi_A \frac{\sin(QD_A/2)}{Q/2} \exp(iQD_A/2) \quad (3.8)$$

などとなり、これらを式(3.5)に代入し

$$\begin{aligned} |F(Q)|^2 = & \Phi_A^2 \frac{\sin^2(QD_A/2)}{(Q/2)^2} + \Phi_B^2 \frac{\sin^2(QD_B/2)}{(Q/2)^2} \\ & + 2\Phi_A\Phi_B \frac{\sin(QD_A/2)}{Q/2} \frac{\sin(QD_B/2)}{Q/2} \cos(Q\Lambda/2) \end{aligned} \quad (3.9)$$

が得られる。図3.8と同じ層厚を有するAu/Ni人工格子について、式(3.9)の値を



単結晶人工格子に関する式(3.7)の値と比較した結果が図3.10(b)である。両者は小角域ではほとんど一致しており、連続的な散乱能密度関数による近似が、結晶配向した人工格子にもあてはまることがわかる。

式(9)はラウエの回折条件を満たす  $Q=2\pi m/\Lambda$  の値に対し、

$$|F(m)|^2 = |\Phi_A - \Phi_B|^2 \frac{\sin^2(\pi m D_A / \Lambda)}{(\pi m / \Lambda)^2} \quad (3.10)$$

となり、小角域のブラッグピーク強度は電子密度の差の二乗  $|\Phi_A - \Phi_B|^2$  に比例することがわかる。また、 $m D_A / \Lambda$  が整数である時、 $|F(m)|^2 = 0$  となる。例えば、 $D_A = D_B$  である時、偶数次の回折強度はすべて0となる。単結晶人工格子の場合にも小角域の反射については同様であるが、原子配列を無視した散乱密度関数の対称性に基づくものであり、原子配列の対称性に基づく消滅則ではない。したがって、高角域の  $m$  次衛星反射は  $m D_A / \Lambda$  が整数であっても、 $|F(m)|^2 = 0$  となるとは限らない。

### 3.1.3 構造ゆらぎとその効果

実際の金属人工格子のX線回折パターンは、3.1.2で述べたステップモデルで記述される理想的な人工格子のX線回折パターンとは異なる場合がある。構造のゆらぎとして、(a)界面における相互拡散、(b)界面の凹凸(トポロジカルなラフネス)、(c)各金属層の厚さの不均一性、(d)界面近傍の格子欠陥や歪みなどが存在するためである。散乱ベクトルが膜面に垂直な条件で測定したX線回折プロファイルに対する、これらのゆらぎの効果について、運動学的回折理論の範囲内で述べて行くことにする。

#### (1) 界面での相互拡散の効果 (小角域の回折)

小角域の回折パターンに対する界面での相互拡散の効果は、第一近似として、図3.10(a)の理想的な散乱能密度曲線からの変化と考えればよい。相互拡散理論

では、拡散による界面近傍の組成変化を誤差関数で近似するが、構造因子を解析的に計算するモデルとして、図3.11(a)の台形モデルが用いられる。相互拡散がかなり進行した場合には、図3.11(b)の正弦関数による近似も妥当である。また、界面に合金層や化合物層が形成される場合には、図3.11(c)のような3ステップモデルが考えられる。それぞれについて、 $m$ 次のブラッグ反射の構造因子 $F(m)$ を計算した結果も図3.11に示した。

台形モデルでは、相互拡散がない場合の回折強度式(3.10)に、 $\sin^2(\pi md/\Lambda)/(\pi md/\Lambda)^2$ が乗せられた式が得られる。したがって、拡散領域の厚さ $d$ の増加にとともに、 $1/d^2$ に比例してピーク強度が減衰し、高次の反射ほど減衰の度合いが大きい。また、式(3.10)から導かれる膜厚比に対応した特定のピーク強度の消滅には影響がない。正弦関数モデルでは、1次のピークだけが強度をもつ。一方、厚さ $d$ の合金層(化合物層)を仮定したモデルでは、 $F(m)$ に合金層の構造因子と位

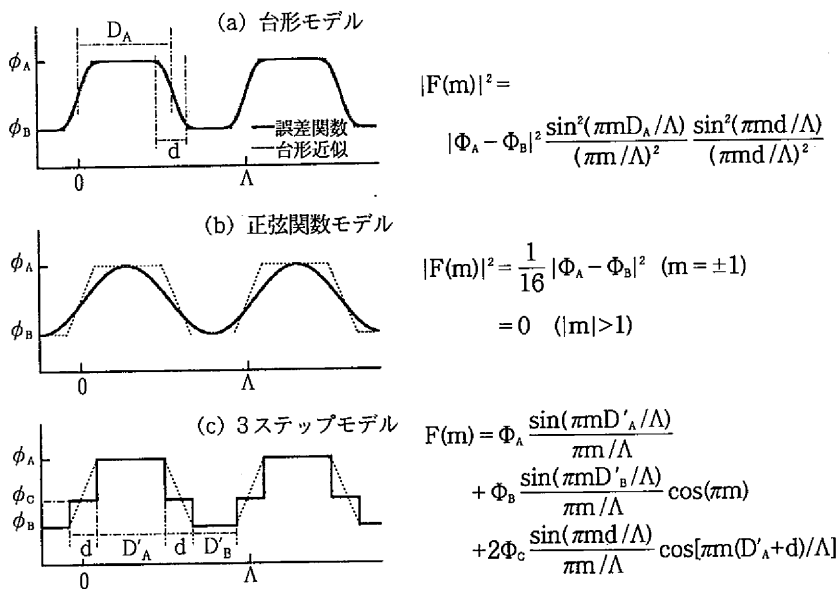


図3.11 界面での相互拡散を記述する散乱能密度関数のモデルと構造因子。

相因子の積が加わる。台形モデルと同様、 $d$ の増加によりピーク強度は減衰するが、 $d$ が小さい領域でも高次反射のピーク強度比の逆転が起こり得る点の特徴である。高角域についても、相互拡散は同様に高次の衛星反射強度を減衰させる<sup>(22)</sup>。

(2) 界面の凹凸の効果

界面の凹凸は、相互拡散と同様、 $z$ 軸方向に投影された散乱密度曲線の界面近傍における変化と観ることが出来、高次反射のピーク強度を減衰させる。ただし、金属人工格子中の界面の凹凸の特徴は、図 3.12(a)の模式図のように、隣り合う界面の凹凸にかなり相関がある点と考えられる。金属人工格子を作製する際に用いる基板表面にかなり凹凸があったとする。凹凸のある基板上に、均一な厚さで人工格子を生成させた場合には、人工格子中の界面は基板表面の凹凸をなぞり、隣り合う界面の凹凸には強い相関があると考えられる。図 3.12 (b)のように柱状のカラムで近似し、各カラム内の人工格子の構造は一定であり、基準基板表面上( $z=0$ )に置いたときの、人工格子からの X 線散乱振幅を  $A_0(Q)$  とする。  $p$  番目のカラムの基板表面の位置を  $\Delta z_p$  とすると、全カラムからの散乱振幅の和は  $A(Q) = A_0(Q) \sum_p \exp(iQ\Delta z_p)$  となる。隣り合うカラムの間に相関がないとし、 $\Delta z_p$ の分布関数がガウス関数  $B\pi^{-1/2} \exp[-B^2(\Delta z_p)^2]$  であるとすると、ピーク強度に対する Debye-Waller 型の減衰因子

$$G(Q) = \sqrt{\pi^{-1}} \exp(-Q^2/4B^2)$$

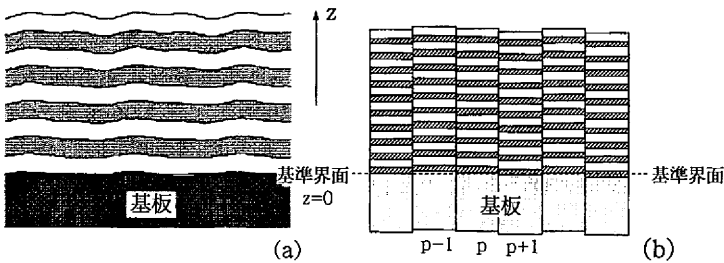


図 3.12 人工格子における界面の凹凸。(a) 隣り合う界面の凹凸に相関がある場合の模式図。(b) 基板界面の凹凸と人工格子中の界面の凹凸が全く同一であるとした場合の模式図。

が得られる<sup>(23)</sup>。Qがz軸と平行な場合には、高次ピーク強度の減衰が界面の凹凸の主要な効果である。ただし、図3.12(a)のように界面の凹凸に相関がある場合、Qがz軸方向から傾いた場合にもかなり散乱強度があると考えられる。この点については3.1.4で触れる。

### (3) 膜厚分布の効果 (I) 一バラ結晶モデル

膜厚分布が金属人工格子の回折パターンに及ぼす効果について、多くの研究がある。ここでは、Mo/Si人工格子の回折パターン(図3.2(e))に現われている典型的な膜厚分布の効果について述べる。

Mo/Si人工格子では、Mo層が配向結晶層であり、Si層はアモルファス構造である。構造因子は、式(3.5)の $F_A(Q)$ に結晶層の層構造因子を、 $F_B(Q)$ にアモルファス層の層構造因子を代入して

$$|F(Q)|^2 = f(Q) \eta_A^2 \eta_B^2 \frac{\sin^2(Q n_A d_A / 2)}{\sin^2(Q d_A / 2)} + \Phi_B^2 \frac{\sin^2(Q D_B / 2)}{(Q/2)^2} + 2f_A \eta_A \Phi_B \frac{\sin(Q n_A d_A / 2)}{\sin(Q d_A / 2)} \frac{\sin(Q D_B / 2)}{Q/2} \cos(Q \Lambda / 2) \quad (3.11)$$

となる。Qが大きい領域では人工格子の構造因子はほとんど $F_A(Q)$ の寄与のみとなり、 $Q = 2\pi/d_A$ に極大値を示す。ただし、ラウエ関数はそのままであるから、 $Q = 2\pi/d_A$ 近傍に衛星反射を伴った幅の狭い回折ピークが現われるはずである。しかし、図3.2のMo/Si人工格子の回折パターンでは、Qの大きい領域にはbcc-Moの110反射に対応する位置に幅の広いピークがみられるだけである。人工周期 $\Lambda$ が連続的な分布関数のゆらぎをもつため、このような回折パターンとなる。

簡単のため、結晶(A)層中の原子面の数 $n_A$ は一定であるとする。これに対しアモルファス(B)層の膜厚 $D_B$ が分布しているとする。k番目のB層の膜厚と結晶層の膜厚の和を $\Lambda_k$ とする。k番目のA層の位置は

$$z_A(k) = \sum_{j=0}^{k-1} \Lambda_j$$

であるから、式(3.2)の散乱振幅はk番目のB層の層構造因子を $F_{Bk}(Q)$ として

$$A(Q) = \sqrt{I_0} \sum_{k=0}^{N-1} [F_A(Q) + F_{Bk}(Q) \exp(iQD_A)] \exp(iQ \sum_{j=0}^{k-1} \Lambda_j)$$

となる。 $F_{Bk}$ の値は $F_A$ よりかなり小さく、また膜厚による変化も小さいとして、 $F_{Bk}$ の平均値 $\langle F_B \rangle$ をとり

$$|A(Q)|^2 = I_0 \left| F_A(Q) + \langle F_B(Q) \rangle \exp(iQD_A) \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQ \sum_{j=0}^{k-1} \Lambda_j) \right|^2 \quad (3.12)$$

となる。構造因子は、式(3.11)の値と、近似的に等しいとみなすことが出来る。ラウエ関数に相当する項は、次の式となる。

$$\left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQ \sum_{j=0}^{k-1} \Lambda_j) \right|^2 = \left| \sum_{k=0}^{N-1} \prod_{j=0}^{k-1} \exp(iQ \Lambda_j) \right|^2 \quad (3.13)$$

仮に、 $\Lambda$ の平均値を $\langle \Lambda \rangle$ 、 $z_A(k) = k\langle \Lambda \rangle + \Delta\Lambda_k$ とし、 $\Delta\Lambda_k$ がガウス分布している場合(熱振動モデル)を考える。 $\Delta\Lambda_k$ の分布関数を $\exp[-(\Delta\Lambda_k)^2/\sigma^2]$ とすると

$$\langle \exp(iQ\Delta\Lambda_k) \rangle = \exp(-Q^2\sigma^2/4)$$

であることを用い、式(3.13)は近似的に

$$\left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQk\langle \Lambda \rangle) \langle \exp(iQ\Delta\Lambda_k) \rangle \right|^2 = \frac{\sin^2(QN\langle \Lambda \rangle/2)}{\sin^2(Q\langle \Lambda \rangle/2)} \exp(-Q^2\sigma^2/2) \quad (3.14)$$

と表される。結晶における熱振動の効果と同等である。ラウエ関数の係数は Debye-Waller 因子であり、高次反射のピーク強度を減衰させるだけで、ピーク幅の広がりには寄与しないため、実測値を再現できない。

熱振動モデルの問題点は、A層の位置の平均値と分布幅を固定した点にある。こうすると、あるA層からみてn番目のA層との距離の分布幅は、nの値にかか

わず一定となる。A層の厚さを固定し、B層の厚さがある平均値の回りに統計分布した場合を考えているのであるから、 $n$ が大きくなるとA層間の距離の不確定性が増すという統計分布を考える必要がある。このようなゆらぎを示す結晶は、パラ結晶(Paracrystal)と呼ばれている<sup>(24)</sup>。また、熱振動モデルは「非累積的なゆらぎ」(Noncumulative Disorder)、パラ結晶モデルは「累積的なゆらぎ」(Cumulative Disorder)と呼ばれる<sup>(25)</sup>。

パラ結晶モデルによる式(3.13)の厳密解は $\Lambda_k$ の分布関数のフーリエ変換Hを用いて

$$N^2 \left[ \operatorname{Re} \left( \frac{1+H}{1-H} \right) - \frac{2}{N} \operatorname{Re} \left\{ H \frac{1-H^N}{(1-H)^2} \right\} \right] \quad (3.15)$$

となる<sup>(24)</sup>(Reは複素数の実部を意味する)。

$$\left| \sum_{k=0}^{N-1} \prod_{j=0}^{k-1} \exp(iQ\Lambda_j) \right|^2 = \left| \sum_{k=0}^{N-1} \prod_{j=0}^{k-1} \langle \exp(iQ\Lambda_j) \rangle \right|^2$$

と近似し、分布関数がガウス関数 $\exp[-(\Lambda - \langle \Lambda \rangle)^2 / \sigma^2]$ (全半値幅 $2\sqrt{\ln 2} \sigma$ )であるとすると、

$$\langle \exp(iQ\Lambda_k) \rangle = \exp(iQ\langle \Lambda \rangle - Q^2\sigma^2/4)$$

であることを用い、拡張ラウエ関数

$$L(Q) = \frac{1 + \exp(-NQ^2\sigma^2/2) - 2\exp(-NQ^2\sigma^2/4) \cos(NQ\langle \Lambda \rangle)}{1 + \exp(-Q^2\sigma^2/2) - 2\exp(-Q^2\sigma^2/4) \cos(Q\langle \Lambda \rangle)} \quad (3.16)$$

が得られる<sup>(22),(26)</sup>。Nがある程度大きければ式(3.16)は式(3.15)と同等である。 $\langle \Lambda \rangle = 67\text{\AA}$ ,  $n_A = 16$ ,  $d_A = 2.22\text{\AA}$ ,  $N = 10$ のMo/Si人工格子について、パラ結晶モデルの回折強度式を用い、回折プロファイルと拡張ラウエ関数を計算した結果が図3.13である。 $\sigma = 1.5\text{\AA}$ の時、実験値と同様、衛星反射は消失し、Moの110反射に対応する位置に幅の広いピークが見られるだけである。

図 3.13 (b) から、「累積的なゆらぎ」は、高次反射のピーク強度を減衰させるとともに、ピーク幅の増大を引き起こすことがわかる。小角域の  $m$  次ピークの半値幅は、近似的に  $\Delta Q(m) = \pi^3 m^2 \sigma^2 / \langle \Lambda \rangle^3$  で与えられる<sup>(24)</sup>。また、ある程度  $Q$  が大きい値になると、拡張ラウエ関数の値は一定 (=1) になる。つまり、結晶層の格子面間隔に対応するような  $Q$  の値の X 線散乱に対し、人工格子としての周期構造は関与しないことを意味する。「累積的なゆらぎ」のために、個々の Mo 層内では、(110) 格子面により散乱された X 線の位相差は一定であるものの、異なる層どうしでは、散乱された X 線の位相差は連続的に分布していることになる。このため、層間の可干渉性は全体としてみれば全く失われた状態に近くなっているといえる。

以上のモデルでは、結晶層中の格子面の数は一定であるとしたが、格子面数の分布を上記の回折強度式に取り込むことが出来る。第一近似として、式 (3.10) の  $F_A(Q)$  を平均値

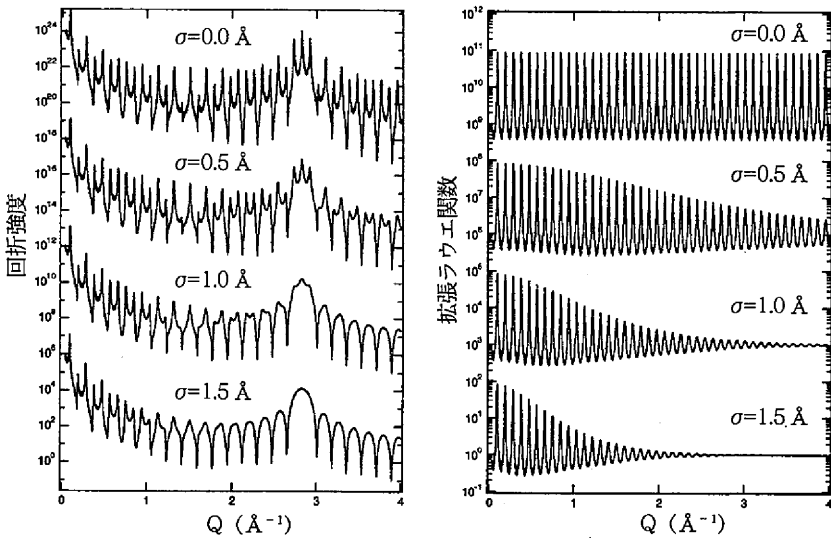


図 3.13 連続的な分布関数で記述される膜厚分布の効果を取り入れたモデルによる Mo / Si 人工格子の回折強度 (a) と拡張ラウエ関数 (b) の計算値。





かなり広がっており、パラ結晶モデルに対応したゆらぎの効果がみられる。しかし、衛星反射のピーク幅をみると、単調には増加しておらず、パラ結晶モデルの結論とは異なることがわかる。

パラ結晶モデルでは、人工格子構造のゆらぎを連続的なガウス分布で近似した。アモルファス層の膜厚の分布や、界面付近の原子面間隔の分布を連続的な分布関数で近似することは妥当である。しかし、単結晶人工格子や一軸配向エピタキシャル人工格子のように、結晶層だけからなる人工格子中の膜厚分布を取り扱う場合には、離散的な分布のゆらぎも考慮する必要がある<sup>(29),(30)</sup>。

層状エピタキシャル成長が起こる組み合わせの人工格子であっても、一方の金属元素の蒸着終了時の膜表面には、1-2原子層程度のステップは存在するはずである。この上に、他方の金属元素を堆積させることを繰り返すわけであるから、結果として試料の断面をみれば図3.15(a)の様な構造になっているはずである。試料を図3.15(b)のようなカラムに分解できると近似し、隣り合うカラム間の可干渉性を無視すれば、一つのカラム内の可干渉性だけを考慮して計算した回折強度の統計和として回折強度が得られる。

A, B各層内の原子面間隔 $d_A, d_B$ は一定とすると、カラム内の構造は $d_A, d_B$ の整数倍の厚さの層がランダムに混合された構造であると近似できる。つまり、膜厚の分布関数は離散的となる。このような構造は、規則合金における逆位相境界間隔の混合による不整合構造や、混合層状粘土鉱物やグラファイトインターカレーション化合物の積層不整と類似の構造である。これらの回折強度については多くの研究があり、Hendricks-Teller法<sup>(31)</sup>あるいは行列法<sup>(32)</sup>と呼ばれる回折強度式が知られている。人工格子について、連続的な分布関数と離散的な分布関数のゆらぎが共存する場合の回折強度式も導かれている<sup>(30)</sup>。

平均膜厚が $D_A = D_B = 10 \text{ \AA}$ のAu/Ni人工格子について、原子面数の出現確率を変え、行列法による回折強度式<sup>(31),(32)</sup>を用いて計算した回折プロファイルが図3.16である。膜厚分布の増大とともに、高次の衛星反射の強度が低下し、ピーク幅も広がっていく。しかし、平均面間隔に対応した基本反射の強度や幅にはあまり変化がない。図3.14の実測のピーク半値幅のQ依存性と良く対応している。

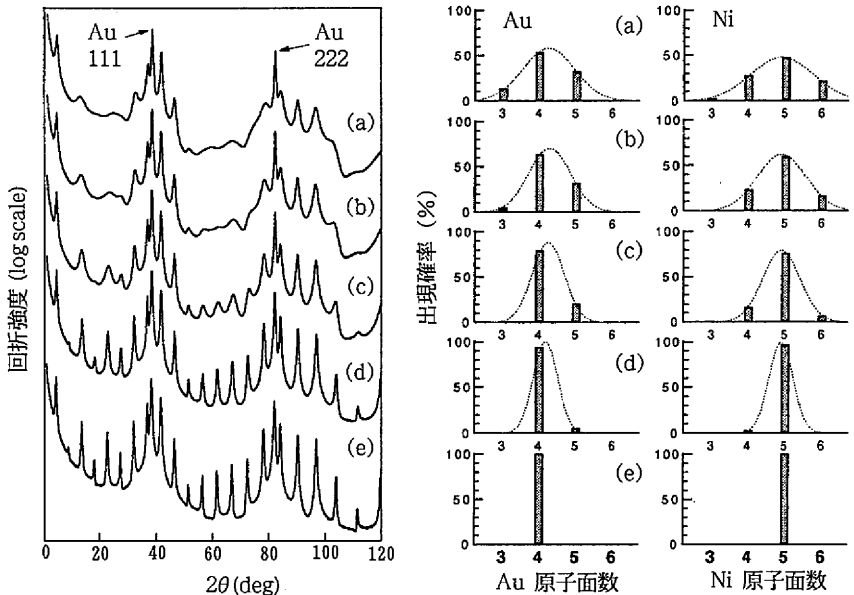


図3.16 離散的な膜厚分布をもつ Au/Ni人工格子の回折強度プロファイル(行列法による計算値). 計算には膜厚 250 Å の Au バッファ層の寄与も含まれている.

### (5) プロファイルフィッティング法による構造解析

最近、以上に述べたような構造ゆらぎの効果を取り入れた回折強度式を用いて、プロファイルフィッティング法による構造解析が行なわれるようになってきている。たとえば、Fullertonらは、連続的な分布関数のゆらぎと離散的な分布関数のゆらぎを同時に取り扱うことの出来る解析プログラムを開発し、Nb/Cu, Mo/Ni, W/Ni, Ag/Mnなどの人工格子について解析を行なっている<sup>(33)</sup>。図3.17はW/Ni人工格子の解析例であるが、WとNiそれぞれについて膜面に垂直方向の平均面間隔がプロファイルフィッティング法により決定され、膜面内方向の格子周期の測定結果と合わせて、人工格子中の格子歪みが評価されている<sup>(34)</sup>。また、離散的な分布関数のゆらぎだけを含む解析プログラムを用いた、Au/Fe人工格子中の bct-Fe<sup>(35)</sup>や Au/Co人工格子中の bcc-Co<sup>(36)</sup>に関する研究、Co/Re人工格子中の積層順に

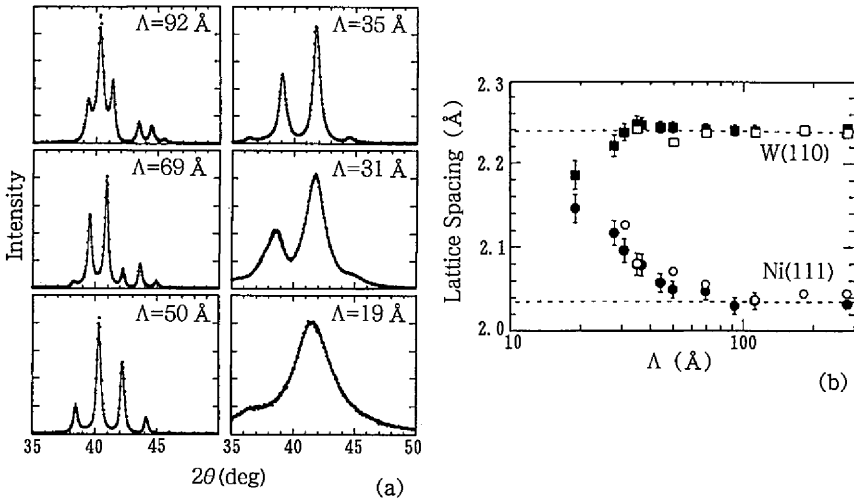


図3.17 プロファイルフィッティング法による構造解析の例(W/Ni人工格子)<sup>(34)</sup>(a), 最小二乗フィットの確認プロット(b). 評価された成長方向の面間隔: W(■), Ni(●)および透過条件の測定によって求められた面内方向の面間隔: W(□), Ni(○).

よる界面での相互拡散の違いに関する研究<sup>(35)</sup>なども報告されている。これらの解析プログラムによって、金属人工格子中の構造のゆらぎを定量的に評価できるようになってきたが、金属人工格子中のそれぞれの金属層の平均面間隔をかなりの精度で決定できるようになってきた点が注目される。つまり、金属人工格子中における格子歪みを定量的に評価できるようになっている。

従来、格子歪みの評価には次のような方法が用いられている。構造のゆらぎがある場合でも、基本格子反射の位置からブラッグの式を用いて計算した面間隔 $d_{AV}$ の値は、それぞれの金属層の平均面間隔を $\langle d_A \rangle$ ,  $\langle d_B \rangle$ , 平均原子面数を $\langle n_A \rangle$ ,  $\langle n_B \rangle$ として

$$d_{AV} = \frac{\langle n_A \rangle \langle d_A \rangle + \langle n_B \rangle \langle d_B \rangle}{\langle n_A \rangle + \langle n_B \rangle}$$

となる。膜厚比  $D_A/D_B$  を一定とした試料の  $d_{AV}$  の値から人工周期による歪みの変化を明らかにした研究<sup>(36)</sup>や、膜厚比  $D_A/\Lambda$  に対する  $d_{AV}$  の変化から外挿によって  $\langle d_A \rangle, \langle d_B \rangle$  の値を求めた研究<sup>(37)</sup>がある。このような解析では、膜厚の測定誤差や、格子歪みにより膜厚が変化することなどのため、ある程度の不確実性が残るが、プロファイルフィッティング法を用いることにより、X線回折パターンだけから  $\langle d_A \rangle, \langle d_B \rangle, \langle n_A \rangle, \langle n_B \rangle$  を決定できる。

また、プロファイルフィッティング法と3.1.1(2)で述べた3次元逆格子空間での測定を併用することにより、金属人工格子中の準安定相とその膜厚による構造変化の様相が明かにされつつある。Frank-van der Merwe型の単層成長モードが起こるエピタキシャル超薄膜では、まず下地結晶層と同じ疑似構造をもつ超薄膜が生成され、ある程度の厚さになると金属本来の結晶構造に戻るとされている。金属人工格子を作製することにより、このような下地疑似構造を多量に安定化させ、その物性を調べることも、金属人工格子研究の主要なテーマの一つである。研究例は表1にまとめたが、fcc-Fe, hcp-Fe, bcc-Coなどの研究がある。また理論的にも、弾性エネルギーに基づく研究<sup>(38)</sup>や、界面における電荷移動の効果を指摘した研究<sup>(37)</sup>がある。

### 3.1.4 光学薄膜モデルと界面ラフネスの評価

あらゆるタイプの人工格子に共通して観測される小角域の回折パターンの定量的な解析には、光学薄膜モデルによる動力的取り扱いが必要である。ここでは、その概略と界面ラフネスの研究例を述べる。

#### (1) X線の屈折率と異常分散<sup>(14),(17),(21)</sup>

金属のX線に対する屈折率は、ほとんど1に近いが、厳密には複素屈折率  $n = 1 - \delta - i\beta$  を考えなければならない。例えば、fcc-Niの場合、Cu-K $\alpha$ 線(波長1.5418 Å)に対し、 $\delta = 2.2 \times 10^{-5}$ ,  $\beta = 5.0 \times 10^{-7}$ である。これらの値は、X線原子散乱因子  $f$  が実数ではなく厳密には複素数  $f(Q) = f_0(Q) + \Delta f' + i\Delta f''$  であることに対応

する。  $f_0(Q)$  は  $Q$  が小さいとき原子番号  $Z$  とほぼ等しい値である。  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  は異常分散項であり、 $X$  線吸収端付近の波長をもつ  $X$  線ではこれらの項がかなりの寄与を示す。屈折率と原子散乱因子の相互関係は、 $r_e = e^2/mc^2 = 2.818 \times 10^{-13} \text{cm}$ 、原子密度  $N_0$ 、線吸収係数  $\mu$  とし、次のようになる。

$$\delta = N_0 r_e \lambda^2 (Z + \Delta f') / 2\pi$$

$$\beta = N_0 r_e \lambda^2 \Delta f'' / 2\pi = \mu \lambda / 4\pi$$

Niの場合には、NiのK吸収端波長 1.488 Åに近いCu-K $\alpha$ 線に対し、 $\Delta f' = -2.956^{(21)}$ であり、絶対値が原子番号28の約10%となる。また、Cu-K $\alpha$ 線の波長が吸収端波長の低エネルギー側にあるため、吸収係数に比例する $\Delta f''$ は0.509<sup>(21)</sup>という比較的小さい値である。

金属人工格子の小角域の回折パターンにおいては、屈折や異常分散の効果を検討する必要がある。特に、 $X$ 線の波長が金属原子の吸収端に近い場合に、これらの効果が顕著である。屈折の効果として、ブラッグピークの位置に変化が起こり、吸収が小さい場合には、 $m$ 次のピークに対し $\sin 2\theta = m^2(\lambda/2\Lambda)^2 + 2\delta$ となる<sup>(40)</sup>。 $\delta$ の値として構成金属の原子濃度に関する荷重平均を計算する必要があるが、 $\delta$ を未定数とした最小二乗プロットによる評価も用いられる<sup>(41)</sup>。異常分散項の変化はピーク強度にも大きく影響を及ぼす。特に、原子番号と原子密度の積で与えられる散乱能密度の値が近い組み合わせの場合には、使用する $X$ 線の波長により大きくピーク強度が変化する。放射光 $X$ 線回折により、Fe/Mn<sup>(42)</sup>およびFe/Nd<sup>(43)</sup>人工格子について強度の波長依存性が検討されている。また、中角域の衛星反射強度に対する効果も重要である<sup>(44)</sup>。

## (2) 光学薄膜モデルによる強度計算<sup>(16),(17)</sup>

光学薄膜モデルでは、金属人工格子を構成する個々の金属層を、厚さ  $t_j$ 、複素屈折率  $n_j$  の均質な媒質とし、界面だけで $X$ 線の反射と透過が起こり、それぞれの金属層中では $X$ 線が平面波として伝播するとみなす。 $X$ 線の波長 $\lambda$ 、入射角 $\theta$

(膜面となす角)に対する単層膜のX線反射率に関する漸化式

$$R_{j,j+1} = a_j^4 \left( \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} F_{j,j+1} + 1} \right)$$

$$a_j = \exp[-i(\pi/\lambda)(n_j^2 - \cos^2\theta)^{1/2} t_j] \quad (3.18)$$

を用いる計算が一般的である。各金属層のフレネル係数から各界面のフレネル反射係数  $F_{j,j+1}$  を計算し、基板 ( $j=n, R_{n,n+1}=0$ ) から真空表面 ( $j=1, a_1=1$ ) まで順次、漸化式を用いて振幅反射率  $R_{j,j+1}$  を計算して行く方法である。反射強度は  $I(\theta) = I_0 |R_{1,2}|^2$  となる。このような取り扱いは、X線回折結晶学における動力学回折理論による取り扱いと同等であることが示されている<sup>(45)</sup>。

### (3) 反射率の測定とラフネスの効果

X線光学素子用の人工格子膜では、一次のブラッグピーク位置での反射率の高さが利用される<sup>(46),(47)</sup>。特性を表わすパラメータとして、反射率の測定値と光学薄膜モデルによる計算値から、次の式を用いて界面ラフネス因子  $\Delta z$  (Debye - Waller 因子) が評価されている。

$$R_{\text{obs}}(Q) = R_{\text{calc}}(Q) \exp[-Q^2(\Delta z)^2] \quad (3.19)$$

$\Delta z$  の値は、3.1.3で述べた膜厚分布、基板表面や界面の凹凸、界面における相互拡散の効果をすべて含む量であり、界面のぼけを大まかに表す量であると言える。しかし、すべての効果が含まれているため、反射率の値は周期積層構造の完成度の厳密な判断基準となる。プロファイルの最小2乗フィットによる界面ラフネスの評価も行なわれている。図3.18の研究例のように式(3.19)を用いる方法<sup>(46)</sup>、式(3.18)中のフレネル反射係数にDebye - Waller因子を乗ずる方法<sup>(47)</sup>、界面を階段状の組成変化で近似して薄層に分解し式(3.18)を用いる方法<sup>(48)</sup>、膜厚の分布をモンテカルロ法的に取り入れた計算<sup>(33),(48)</sup>などによる研究の報告がある。

これらの研究では、散乱ベクトルが膜面に垂直な条件で、鏡面反射率 (Specular

Reflectivity) が測定され、解析されている。したがって、すべての界面のゆらぎを膜面垂直方向に投影したものである。最近、三次元逆格子空間における小角ブラッグピークの研究がいくつか報告されている<sup>(46),(49),(50)</sup>。非鏡面反射率 (Nonspecular Reflectivity) の測定と呼ばれ、中角域のロッキング曲線の測定と同様、X線検出器の角度を固定して、試料を回転させ $\omega$ スキャン法によって測定が行なわれている場合が多い。試料の回転角度に制限はあるが、図 3.18(b) および図 3.19 のように、鋭い鏡面反射ブラッグピークの裾に、逆格子空間で  $Q_z$  軸と垂直な方向に広がった、散漫散乱が観測される。

このような散漫散乱は、図 3.12 に示したような隣り合う界面の間の凹凸の相関によることが、理論的にも明らかにされている<sup>(50)</sup>。散漫散乱に寄与する界面の凹凸は、相関ラフネス (correlated roughness) と呼ばれ、単一界面本来のラフネス (非相関ラフネス) とは区別されるべきものである。Savage らの研究グループは、散漫散乱ピークのプロファイルフィッティングにより、相関ラフネス因子  $\sigma_{\text{corr}}$  と面内相関距離  $\xi$  を評価している。また、鏡面反射率から求めた全ラフネス因子  $\Delta z$  を用

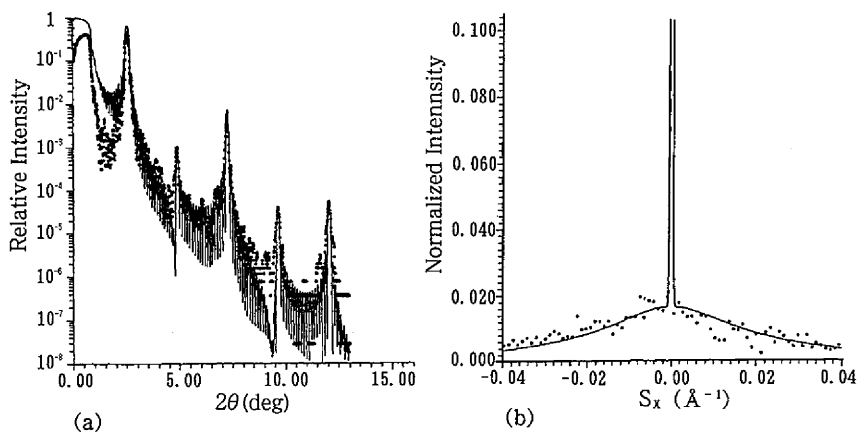


図 3.18 光学薄膜モデルによる小角域の回折パターンの解析例(W/C人工格子)<sup>(46)</sup>。  
 (a) 鏡面反射率の測定とプロファイルフィッティング法による界面ラフネスの評価。  
 (b) 非鏡面反射の測定とプロファイルフィッティング法による相関ラフネスの評価。

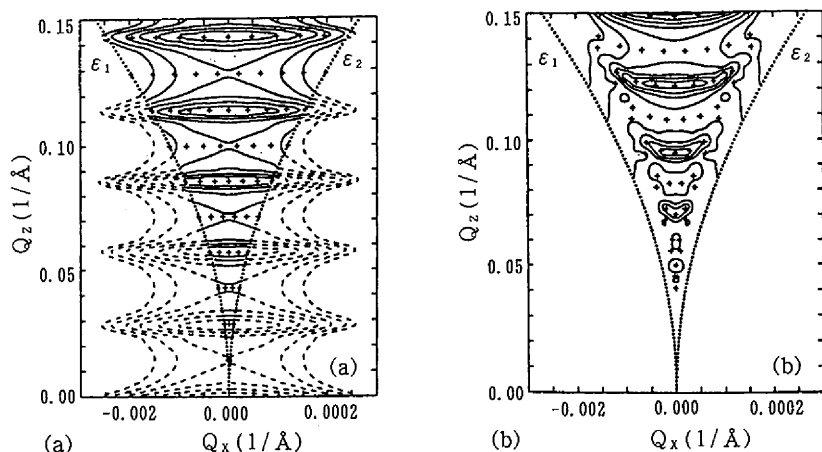


図3.19 逆格子空間における小角域の非鏡面反射強度(計算値)<sup>(50)</sup>。(a)基板の存在を無視した場合の強度分布。点線は基板の存在のために測定できない部分の強度を表す。(b)基板の存在と屈折の効果を取り入れた場合の強度分布。

い、 $\sigma_0^2 = (\Delta z)^2 - \sigma_{\text{corr}}^2$  として、非相関ラフネス因子  $\sigma_0$  の値を求めている<sup>(46)</sup>。図3.18の例では、 $\Lambda = 36.7 \text{ \AA}$ 、 $N=20$ のW/C人工格子について、 $\Delta z = 2.45 \text{ \AA}$ 、 $\sigma_{\text{corr}} = 1.25 \text{ \AA}$ 、 $\xi = 60 \text{ \AA}$ という値が得られている。今後、このような解析手法により、界面ラフネスの様相が明らかにされていくと期待される。中角域の回折パターンについても、界面の凹凸の相関性の寄与がみられるという研究報告もある<sup>(51)</sup>。

金属人工格子のX線回折法による構造評価について、回折強度の解析を行なう上で基本的な事項と、最近の研究例について述べた。金属人工格子の構造には、異なる種類のゆらぎがいくつか含まれているため、物性発現の構造的要因を決定するためには、X線回折実験による平均構造の評価に基づいた構造のゆらぎに関する詳細な検討を行なっていく必要である。また、ここでは触れることが出来なかったが、高圧下や低温など特殊条件下におけるX線回折による研究<sup>(52),(53)</sup>も、今後進められていくと期待される。



## 文献

- (1) Y. Fujii: *Metallic Superlattices : Artificially Structured Materials*, Ed.by T. Shinjo and T. Takada, Elsevier Sci. Pub. Amsterdam (1987) 33.
- (2) 藤井保彦 : 日本金属学会報 **27** (1988) 173.
- (3) D. B. McWhan, *Synthetic Modulated Structure* eds. L.L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press (1985) 43
- (4) D. B. McWhan: *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structure*, Ed. by P. Dhez and C. Weisbuch, Plenum, (1988) 67.
- (5) 例えば, S. Pizzini, F. Baudelet, A. Fontaine, M. Galtier, D. Renard and C. Marliere: *Phys. Rev.* **B47** (1993) 8754.
- (6) L. Wu, K. Shintaku, T. Shinjo and N. Nakayama: *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 6515.
- (7) H. Dohnomae, N. Nakayama and T. Shinjo: *Materials Trans. JIM* **31** (1990) 615.
- (8) H. Nakajima, K. Fujimori and M. Koiwa: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1046.
- (9) N. Nakayama, T. Okuyama and T. Shinjo: *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 1173.
- (10) E. M. Gyorgy, D. B. McWhan, J. J. F. Dillon, L. R. Walker and J. V. Waszczak: *Phys. Rev.* **B25** (1982) 6739.
- (11) 例えば鈴木義茂, 山崎正勝, 増田治訓, 芝田次男, 腰塚直己 : 日本応用磁気学会誌 **11** (1987) 329 .
- (12) N. Nakayama, L. Wu, H. Dohnomae, T. Shinjo, J. Kim and C. M. Falco: *J. Magn. Magn. Mater.* **126** (1993) 71.
- (13) F. J. Lamelas, C. H. Lee, H. He, W. Vavra and R. Clarke: *Phys. Rev.* **B40** (1989) 5837.
- (14) J.A. Bain, L.J. Chyung, S. Brennan, B. M. Clemens: *Phys. Rev.* **B44** (1991) 1184.
- (15) L. Wu, N. Nakayama, B. N. Engel, T. Shinjo and C. M. Falco: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4726.
- (16) E. Spiller: *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structure*, Ed. by P. Dhez and C. Weisbuch, Plenum (1988) 271.
- (17) J. H. Underwood, T. W. Barbee J.: *Appl. Optics* **20** (1981) 3027.
- (18) D. de Fontain: *Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction*, ed. by J. B. Cohen

- and J. E. Hilliard, New York: Gordon and Breach (1966) 51 ; 主要な回折強度式は B. Jin and J. B. Ketterson: Adv. Phys. **38** (1989) 189 にも記載されている。
- (19) A. Segmuller and A. E. Blackeslee: J. App. Cryst. **6** (1973) 19.
- (20) I. K. Schuller: Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1597.
- (21) International Table for Crystallography, vol. IV, Kynoch Press(1974)
- (22) D. B. McWhan, M. Gurvitch, J. M. Rowell and L. R. Walker: J. Appl. Phys. **54** (1983) 3886.
- (23) D. L. Rosen, D. Brown, J. Gilfrich and P. Burkhalter: J. Appl. Cryst. **21** (1988) 136.
- (24) B. K. Vainstein: "Diffraction of X-rays by Chain Molecules" Elsevier Pub. (1966) ; 角戸正夫・笹田義夫・笠井暢民・芦田玉一「X線結晶解析(その理論と実際)」東京化学同人(1978) 227.
- (25) W. Sevenhans, M. Gijs, Y. Bruynseraede, H. Homma and I. K. Schuller: Phys. Rev. **B34** (1986) 5955.
- (26) Y. Fujii, T. Ohnishi, T. Ishihara, Y. Yamada, K. Kawaguchi, N. Nakayama and T. Shinjo: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 251.
- (27) D. Neerincq, H. Vanderstraeten, L. Stockman, J-P. Locquet, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller: J. Phys: Condens. Matter **2** (1990) 4111.
- (28) J. - P. Locquet, D. Neerincq, L. Stockman, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller: Phys. Rev. **B38** (1988) 3582.
- (29) B. M. Clemens and J. G. Gay: Phys. Rev. **B35** (1987) 9337.
- (30) J. - P. Locquet, D. Neerincq, L. Stockman, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller: Phys. Rev. **B39** (1989) 13338.
- (31) S. Hendricks and E. Teller: J. Chem. Phys. **10** (1942) 147
- (32) 柿木二郎: 仁田 勇監修「X線結晶学(下)」丸善(1961) 653
- (33) E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede: Phys. Rev. **B45** (1992) 9292.
- (34) E. E. Fullerton, S. Kumar, M. Grimsditch, D. M. Kelly and I. K. Schuller: Phys. Rev. **B48** (1993) 2560.
- (35) Y. Huai, R. W. Cochrane and M. Suttom: Phys. Rev. **B48** (1993) 2568.

- (36) 例えば A. F. Jankowski: *Superlattices and Microstructures* **6** (1989) 427.
- (37) 例えば P. Bisanti, M. B. Brodsky, G. P. Felcher, M. Grimsditch and L. R. Sill: *Phys. Rev.*, **B35** (1987) 7813; B. N. Engel, C. D. England, R. A. van Leeuwen, M. L. Wiedmann and C. M. Falco: *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5643.
- (38) J. H. van der Merwe and W. A. Jesser: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1509, 1928.
- (39) L. Hubermann and M. Grimsditch: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1403; *Phys. Rev.* **B46** (1992) 7949.
- (40) A. E. Rosenbluth and P. Lee: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 466.
- (41) P. F. Miceli, D. A. Neumann and H. Zabel: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 24.
- (42) N. Nakayama, I. Moritani, T. Shinjo, Y. Fujii and S. Sasaki: *J. Phys. F: Metal Physics* **17** (1988) 429.
- (43) J. P. Simon, O. Lyon, A. Bruson and F. Rieutord: *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 156.
- (44) M. de Santis, A. de Andres, D. Raoux, M. Maurer, M. F. Ravet and M. Piecuch: *Phys. Rev.* **B46** (1992) 15465.
- (45) P. Lee: *Opt. Comm.* **37** (1981) 159.
- (46) D. E. Savege, Y. - H. Phang, J. J. Rownd, J. F. MacKay and M. G. Lagally: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6158.
- (47) C. Lucas, P. D. Halton, S. Bates and T. W. Ryan: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1936.
- (48) H. Vanderstraeten, D. Neerincq, K. Temst, Y. Bruynseraede, E. E. Fullerton and I. K. Schuller: *J. Appl. Cryst.* **24** (1989) 571.
- (49) J. B. Kortright: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3620.
- (50) V. Holy and T. Baumbach: *Phys. Rev.* **B49** (1994) 10668.
- (51) I. K. Schuller, M. Grimsditch, F. Chamber, G. Devane, H. Vanderstraeten, D. Neerincq, J. - P. Locquet and Y. Bruynseraede: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1235; L. Wu, N. Hosoito, N. Nakayama and T. Shinjo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 4171.
- (52) H. Konishi, Y. Fujii, N. Hamaya, H. Kawada, Y. Ohishi, N. Nakayama, L. Wu, H. Dohnomae, T. Shinjo and T. Matsushita: *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1035.
- (53) C. A. Ramos, D. Lederman, A. R. King and V. Jaccarino: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2913.