2. 吸収端近傍の X 線を使って— (2) 特定の元素に着目して—

局所構造を DAFS で捉える

日本原子力研究所大型放射光開発利用研究部 水木純一郎

Jun'ichiro MIZUKI: Study of Local Structure by DAFS

We will describe a rather new X-ray structural technique, Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS), in which the Bragg diffraction intensities of a fixed momentum transfer is measured as a function of the incident X-ray energy. This technique can provide the same short-range structural information as XAFS.

Because DAFS combines the capabilities of diffraction and XAFS into a single technique, it has two enhanced sensitivities compared to the separate technique. These are "spatial selectivity" and "site selectivity". In this chapter semiconductor interface structure study as an example for spatial selectivity and structural study of high Tc superconductor as an example for site selectivity will be shown.

1. はじめに

“DAFS” という言葉が初めて出てきたのは、1992 年の H. Stragier らの論文からである。¹⁾ これは、“Diffraction Anomalous Fine Structure” の略称で、日本語では「回折吸収スペクトル法」とでも呼べばいいであろうか。

構造解析手法としての X 線回折法は歴史が古く、その方法はほぼ確立されていると言ってもいいであろう。この回折法は長周期構造 (LRO) を持つ物質、液体や非晶質などのランダム系物質の幾何構造決定に威力を発揮している。一方、局所構造 (SRO) を解析する手法として、1970 年代に X 線吸収スペクトル法 (XAFS 法) が開発された。当初はランダム系物質の SRO の解析のために開発が進められていたが、今ではランダム系だけでなく LRO を持つ系に対しても応用されるようになり、物理学から医学、生物学にわたる広い分野で XAFS 法が使われるようになっていく。

さてここで紹介する DAFS 法は、回折法と XAFS 法をドッキング (*marriage of diffraction and XAFS*) させた構造解析手法で、それぞれ単独の方法では得られなかった新しい構造情報を得ることができる魅力ある方法である。基本的には XAFS 法と同様に SRO の構造情報を得るものであるが、通常の XAFS 法と大きく異なる点は、DAFS 法には *site selectivity* や *spatial selectivity* が備わっていることである。例えば、同種原子が結晶中で二種類以上の環境の中に存在する場合、通常の XAFS 法ではそれらを平均して観測してしまうが、DAFS 法ではそれぞれを区別

して観測することができる。ここでは二つの実験例を挙げてこれらの特長を実感してもらえれば幸いである。

2. 原 理

DAFS の実験そのものは、回折 X 線強度を入射 X 線エネルギーの関数として測定するものである。今から述べる議論は、DAFS の提案者で、我々との共同研究者でもあるワシントン大学の L. Sorensen 達のグループによって展開されたものである。²⁾

ご存知のように X 線の物質による散乱は、物質を構成する各原子の原子散乱因子 f が重要な働きをする。この原子散乱因子は、散乱ベクトル $\vec{Q}$ と入射 X 線エネルギー E の関数であり一般に、

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f_1(E) + if_2(E) \quad (1)$$

と表される。ここで f_1, f_2 は異常分散項と言われるもので、 f_2 は吸収係数に比例し、XAFS ではこれを直接観測している。吸収原子が孤立しておれば f_2 は E に対してステップ関数的に変化するが、周りに他の原子が取り巻いておればその局所構造を反映して f_2 に振動 (XAFS 振動) が観測されることはよく知られている。さらに f_1 は、 f_2 と Kramers-Kronig (K-K) の関係があり f_1 も振動することが容易に理解される。一方、回折強度 I の方は、 $|f|^2$ に比例している。特定元素の吸収端近傍で入射 X 線エネルギーを変えて I を測定すれば、 f_1, f_2 の振動を反映して I も振動することが予想され、これを解析することにより

回折ピークを与える LRO に関与している特定元素の周りの局所構造が観測されることが期待される。これを定量的に見てみよう。

まず、unit cell に N 個の原子があり、そのうち M 個の格子位置に異常散乱を起こす元素が存在する場合を考えよう。この場合の結晶構造因子 $F(\vec{Q}, E)$ は、次のように表される。²⁾

$$F(\vec{Q}, E) = \sum_{j=1}^N \left(f_0(\vec{Q}) + f_1^0(E) + i f_2^0(E) \right) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) + \sum_{i=1}^M f_2^0(\chi_i(E) + i\chi_2(E)) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \quad (2)$$

R_j (R_i) は、単位胞における (単位胞内での異常散乱を起こす原子の) 原子位置を表している。また、ここで異常散乱を起こす原子の原子散乱因子を次のように定義した。

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f_1^0(E) + i f_2^0(E) + f_2^0(\chi_1(E) + i\chi_2(E)) \quad (3)$$

f_i^0 ($i = 1, 2$) は、異常散乱項のうちエネルギーに対してスムーズな部分を表しており、 χ_1, χ_2 は原子が固体の中に存在する場合に出現する振動項の、それぞれ実数部、虚数部を表している。もし、 M 個すべてが同じ局所構造を持っておれば第 2 項目は位相部分を除いて summation の前に出してかまわない。回折強度は $F(\vec{Q}, E)$ の二乗に比例する量であり、結晶構造因子のエネルギーに対してスムーズな部分 ((2) 式の最初の項) を $F_s(\vec{Q}, E)$ とすれば、

$$I \propto |F_s(\vec{Q}, E) + f_2^0 \alpha \chi_w|^2, \quad \alpha = \sum_{i=1}^M \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \quad (4)$$

$$\chi_w = \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^M (\chi_1 + i\chi_2) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i)$$

と書き表すことができる。実際にこの計算を実行すると、

$$I = C \left[|F_s|^2 + 2f_2^0 (\text{Re}[F_s] \text{Re}[\alpha \chi_w] + \text{Im}[F_s] \text{Im}[\alpha \chi_w]) + (f_2^0)^2 |\alpha \chi_w|^2 \right] \quad (5)$$

となり、この中の振動項を $\chi(E)$ とするとそれは次のように表現することができる。すなわち、

$$\chi = \frac{I(E) - C |F_s(E)|^2}{2C |F_s(E)| f_2^0(E)} = (\cos \Phi_s \text{Re}[\alpha \chi_w] + \sin \Phi_s \text{Im}[\alpha \chi_w]) + \frac{f_2^0}{2 |F_s|} |\alpha \chi_w|^2 \quad (6)$$

ただし、

$$\cos \Phi_s = \text{Re}[F_s]/|F_s|, \quad \sin \Phi_s = \text{Im}[F_s]/|F_s| \quad \text{である。}$$

実際に扱う多くの場合がそうであるように異常散乱を起こす原子が結晶の中で中心対称性をもっておれば、

$$\chi = \alpha (\cos \Phi_s \chi_{1w}(E) + \sin \Phi_s \chi_{2w}(E)) + \frac{\alpha^2 f_2^0}{2 |F_s|} |\chi_w|^2 \quad (7)$$

と表すことができる。この式において、(2) 式の χ の定義からわかるように第 2 項である振動の二次の項 ($|\chi_w|^2$) は一般に小さいとして無視することができ、この結果 DAFS 振動は、XAFS 振動である χ_{2w} と比較して位相が異なるだけであとは XAFS 同様の解析手法が使えることがわかる。故に最終的には DAFS 振動 χ は、

$$\chi(\vec{Q}, k) = \alpha(\vec{Q}, k) \sum_i \left[\frac{N_i f_i(k)}{k R_i^2} \sin \left(k R_i + \delta_i + \left(\Phi_s(\vec{Q}, k) - \frac{\pi}{2} \right) \right) \right] \quad (8)$$

と書き表すことができる。²⁾ この式の notation は、XAFS で一般に使われているもので、詳しくは日本語の教科書³⁾を参照されたい。

また、ここで述べた解析手法とは別に異常散乱原子が中心対称性を持っている場合に、異常散乱項 f_1, f_2 が Kramers-Kronig の関係があることを使って回折強度を iterative に fitting することによって直接、異常散乱項の虚数項、すなわち XAFS 振動を求める方法が提案されている。⁴⁾

これで DAFS 振動の中身、解析方法の原理的なことはお解りいただけたと思うが、実際の実験での DAFS 測定にあたって幾つかの注意すべき点がある。その中で最も重要な点は、回折強度に対する吸収補正である。回折面と試料面が平行で試料の厚み t が薄い場合には回折強度 I は、吸収のない場合のそれを I_0 として、

$$I = I_0 \frac{t}{\sin \theta} \left(1 - \mu \cdot \frac{t}{\sin \theta} \right) \quad (9)$$

となり、 $\mu t / \sin \theta \ll 1$ の場合を除いて吸収係数 μ が回折強度に関ってくる。嫌らしいことに μ は異常散乱項の虚数項に比例、すなわち χ_{2w} に比例しており、(5) 式に新たな χ_{2w} 項が加わることになる。実験では、DAFS を測定している試料の吸収を同時に測定し、それを補正に使用

するのが最も確実な方法のように思われる。

3. Spatial selectivity — Si/B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ /Ge_{1-x}Si_x 界面構造—

上で見たように、DAFSは基本的にはXAFS同様、特定元素の周りの局所構造に関する情報を与える構造解析手法である。しかし、DAFSがXAFSとまったく同じ構造情報しか与えないのであればわざわざ時間のかかるDAFSをする必要がない。今から紹介する界面の局所構造はDAFSでしか観測できないもので、界面という特別な場所だけの (spatial selectivity) 局所構造を観測した例である。

半導体にとって不純物を導入することは生命を吹き込むようなものである。例えば、SiにとってⅢ族元素であるボロン (B) は、ホールを提供する重要な不純物であり、実際のデバイスにも使われている元素である。もしこの不純物を二次元面内に閉じ込めることができたならその面内では高濃度の不純物がドーピングされたことになり、さらに不純物を一層一層コントロールして半導体中に閉じ

込めることが可能になれば、新しい電気的特性を持った新物質を人工的に作り出せるかも知れない。実は、B原子がこの可能性を持っているのである。

Si (111) 表面にB原子を 1/3 モノレーヤ程度吸着させると ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° (以降 $\sqrt{3}$ と書く) の表面超構造が現れることが知られているが、⁵⁾ 更にその上に単結晶Si層でキャップしてもわずかではあるが $\sqrt{3}$ -超構造が界面に保存されることを見出した。⁶⁾ $\sqrt{3}$ -超構造を面に垂直方向に多層に成長させた人工新物質を創るためには $\sqrt{3}$ -超構造を100%残したまま単結晶層を成長させることが要求される。そこで我々は、図1 (a) に示す構造のものを創った。このアイデアは、Siよりも大きなGeを混ぜた上にB- $\sqrt{3}$ -超構造を創ることにより単結晶Siを成長させた時に導入されるストレスを緩和させようというものである (B原子はSi原子に比べて小さいために $\sqrt{3}$ -超構造に寄与している表面第1層のSi原子は、第2層に存在するB原子に吸い寄せられており、⁷⁾ このためその上に成長する単結晶Siとの間で格子不整合が生じる)。実際に、回

図1 (a) Si/B- $\sqrt{3}$ /Ge_xSi_{1-x} (111) の断面概念図
(b) $\sqrt{3}$ -超構造の観測された結晶構造因子
(a) Cross-section view of the sample structure of Si/B- $\sqrt{3}$ /Ge_xSi_{1-x} (111), (b) Observed structure factor of the interface reconstructed structure. The area of the circles are proportional to the integrated diffraction intensities.)

図2 (a) 2/3 (202) 回折ピークの積分強度の観測されたDAFS.
(b) バックグラウンドのエネルギー変化。結晶全体のXAFSに等しい。(文献10)
(a) Observed integrated peak intensity of 2/3 (202) versus energy Three sets of scans are shown in the figure.
(b) Background intensity versus energy, which is XAFS signal.)

折強度から基板がSiだけの場合に比べて大きい領域の $\sqrt{3}$ -超構造が界面に保存されていることが確認された。⁸⁾ それでは、この超構造安定化にGe原子はどの様に働いているのであろうか?という訳で $\sqrt{3}$ -超構造に寄与しているGe原子の局所構造を調べたいのであるが、通常のXAFS法では基板からのGeの情報と界面の超構造を担っているGeからの情報を分離することができず、それらを平均化した情報しか得ることはできない。ところが、DAFS法では $\sqrt{3}$ -超構造からの回折スポットだけに注目することにより、基板の情報をまったく見ないことができる。図1(b)に微小角入射X線回折法によって測定された $\sqrt{3}$ -超構造の結晶構造因子を示す。今回のDAFS実験に用いた逆格子点は $2/3$ (202)で、試料をrockingさせることにより積分強度を見積もった。この回折強度は $\sqrt{3}$ -超構造に関与している原子だけから成り立っている。図2(a)には観測された積分強度をX線エネルギーに対してプロットしたもので、3つのデータセットを重ねて示している。また、同時に観測されるbackground (BG)は、蛍光X線であるためそれをエネ

ギーに対してプロットすれば全Ge原子のXAFS振動が得られる。すなわち、ほとんどのGe原子は、基板に存在しているので基板のGe周りの局所構造情報である。その様子を図2(b)に示す。図3(a)には、図2から求められる $\chi(k)$ を示す。今回の実験では、(6)式における比例定数Cの見積もりをしていないのでDAFS振動の振幅はXAFSとの比較の便宜上、2.25倍している。基板と界面のGeの局所構造の違いを反映して、明らかに振動の様子が異なっている。これらをフーリエ変換したものを図3(b)に示す。XAFSと比べてfirst peakのシフト、second peak以後の様子の違いが観測されている。この系については、本特集の秋本氏の解説に詳細な構造モデル⁹⁾が述べられているので、ここではDAFSが界面だけというspatial selectiveな局所構造を観測できたということを強調しておくだけにする。¹⁰⁾

4. Site selectivity — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ —

DAFSのもう一つの特長であるsite selectivityの例を示すことにしよう。ここで紹介するデータは、L. Sorensen達のグループのものである。²⁾

酸化物高温超伝導体として研究が続けられている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)の結晶は、図4に見るようにor-

図3 (a) 図2で観測されたDAFS, およびXAFSから導き出されたそれぞれの $\chi(k)$.
(b) (a)をフーリエ変換して選られた動径構造関数¹⁰⁾
(a) DAFS χ (open circle) and XAFS χ (solid circle) versus k ($\text{\AA}^{-1}$)
(b) Fourier transforms of the DAFS and XAFS shown in (a).¹⁰⁾

図4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造²⁾ (Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)²⁾

図5 (001), $l = 1, 2, 6$ の DAFS ((a), (b), (c)), および XAFS (d).²⁾ (DAFS data taken at (a): (001), (b): (002), (c): (006), and (d): XAFS.²⁾)

図6 DAFS の実験により分離された Cu (1) サイトと Cu (2) サイトの実験結果と理論計算結果との比較.²⁾ (Demonstration of the site selectivity of DAFS. The site separated Cu (1) and Cu (2) Fourier transform magnitudes are compared with the predictions of the theory.²⁾)

thorombic unit cell を持っており、この中に2種類の Cu-site が存在している。一つは4つの酸素で囲まれた chain site の Cu (Cu (1))、もう一つは5つの酸素で囲まれた plane site の Cu (Cu (2)) である。超伝導機構を探るためにも Cu 原子周りの局所構造を詳細に調べることが重要であると言われており、そのためにもこの2つの site を分離した議論が望まれている。しかし、放射光の偏光の利用と単結晶による XAFS 以外、通常の XAFS では分離することは不可能であるが、DAFS はそれを可能にするのである。構造からわかるように C-軸に垂直な面内で chain site の Cu と plane site の Cu が分離している。そのため (00 l) の l に依存して Cu (1) と Cu (2) の結晶構造因子への寄与が異なっている。例えば、Cu (1) の回折強度への

寄与を1として (001) 回折ピークでは、Cu (2) からの寄与は、 -1.23 、(002) 回折ピークでは、それが -0.5 となる。図5に $l = 1, 2, 6$ の DAFS 測定と XAFS 測定を示す。このように結晶構造因子の違いによって DAFS 信号も大きく異なっていることがわかる。 l の異なった2組のデータセットから Cu (1) と Cu (2) の XAFS 振動を分離することができ、それをフーリエ変換した結果を図6に示す。今の場合、結晶構造は分かっているため理論的に計算することもでき、図にはその結果も合わせて示している。実験値と計算値とは非常によく一致しており、DAFS によりきれいに site を分離して局所構造を解析できたことが示された。

5. おわりに

DAFS が提案されてから3年以上が過ぎたが、まだ数える程度の論文しか発表されていない。これはDAFSが魅力ないからではなく、まだまだ解析方法に開発の余地があること (DAFS 振動から XAFS 振動を導き出すのに幾つかの仮定をしている)、測定に時間がかかること、測定方法、特に background の補正方法の開発等、手を出すにはビームタイムが限られている放射光利用者にとっては少しリスクだからだと考えられる。しかし、XAFS がそうであるように、多くの研究者がDAFSの実験に関係することでbrush upされていくことが期待される。ここでは述べなかったが、吸収端近傍のDAFSを測定すれば (DANES)、site や space を区別したイオン状態、電子状態に関する情報も得ることができDAFSの魅力がさらに広がっていく。皆さんがDAFSへ参加されることを願っている。

文 献

- 1) H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3064.
- 2) L. B. Sorensen *et al.* "Resonant Anomalous X-Ray Scattering, G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Eds), ; J. Cross, PhD. Thesis. (1994) .
- 3) 「X線吸収微細構造」－XAFSの測定と解析－, 学会出版センター, 宇田川康夫編
- 4) I. Pickering, M. Sansone, J. Marsch and G. N. George, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6302.

- 5) H. Hirayama, T. Tatsumi and N. Aizaki, *Surf. Sci.* **193** (1990) L47.
- 6) K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, N. Aizaki and J. Matsui, Extended Abstracts of the 19th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, (1987) 463.
- 7) K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, J. Mizuki and J. Matsui, *Appl. Phys.* **56** (1990) 1225.
- 8) T. Tatsumi, I. Hirose, T. Niino, H. Hirayama and J. Mizuki, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1395.
- 9) 秋本晃一, 本特集
- 10) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin and T. Matsushita, *Jpn. J. Phys.* **32, Suppl. 32-2** (1993) 203.

プロフィール

水木純一郎 Jun'ichiro MIZUKI

日本原子力研究所 関西研究所 大型放射光開発利用研究部, 〒678-12 赤穂郡上郡町 SPring-8 リング棟

Department of Synchrotron Radiation Facilities Project, Kansai Research Establishment, JAERI SPring-8, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-12, Japan

TEL. 07915-8-1835 FAX. 07915-8-0830

e-mail: mizuki@spring8.or.jp

最終学歴: 1979年 東北大学大学院理学研究科博士課程

専門分野: X線・中性子線散乱, 放射光科学, 物性物理

現在の研究テーマ: 放射光X線を使った表面界面構造物性,

趣味: テニス, 相撲, 登山