金属人工格子の構造

藤 井 保 彦*

1. はじめに

2種類の元素、あるいは化合物 A, B を、それぞれ厚さ λ_A, λ_B ずつ交互に N 対層積み重ねて作った人工周期 $\Lambda = \lambda_A + \lambda_B$ を持つ層(膜)状物質を人工格子と呼び、記号 $[A(\lambda_A)/B(\lambda_B)]_N$ で表す。A, B ともに金属、あるいは半導体の場合は、それぞれ金属人工格子、半導体人工格子と呼ばれている。人工格子研究の歴史や作成方法等については、すでに出版されている本⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾や本誌記事⁽⁵⁾を参照していただき、ここでは少なくとも A, B の一方が金属である人工格子を対象として、主にその構造の基礎から最近の話題までを解説する。

金属人工格子作成の目的：

- 基礎(磁性・伝導性・弾性・結晶性等の物性研究やモデル物質として)。
- 応用(新機能材料や光学素子・記憶素子等のデバイスとして)。

いずれの目的であれ、作った人工格子膜は、まずその周期構造の出来具合をチェックする必要がある。このためには、非破壊法である X 線回折法が最も簡便で定量的評価に適している。X 線は主に電子によって散乱される(トムソン散乱)ので、X 線の目から見た原子レベルでの人工格子の構造は、図 1 のように特徴づけられる。すなわち、散乱能(原子種)の分布に関する chemical order と、散乱体(原子)の相対位置の秩序を特徴づける structural order に大別できる。後者はさらに、図に示す如く各層内の構造(結晶、非晶質)、人工周期の乱れ、積層面内の構造(単結晶、多結晶)に関する秩序に分類される。この外にも人工格子を成長させる基板や界面の平坦度の評価が重要になる場合もある。

人工格子の研究が広い分野で行われるようになると、X

線回折の素人も自分の作った膜の構造評価をせざるを得ない。そのために学会講演等で、初歩的な過ちが発表されている場面に出合うことが多くなった。(i)「超周期」という語の使用。(ii) A, B 層の電子密度のコントラストによって生ずる、小角域の低次数ブラッグ反射の回折角から人工周期を求め、設計値より短いと不思議がる。(iii) A, B の積層方向のバルクの面間隔から計算した回折角 $2\theta_A, 2\theta_B$ の中間に、衛星反射を伴った強い主ブラッグ反射を観測し、A, B は互いに面間隔を近づけるように歪んでいると結論する。(iv) 観測されたピークの線幅そのものを用いて可干渉距離を求める。これら(i)~(iv)の1つでも当てはまる方は続けて第2項に、該当しない方はスキップして第3項に進んでいただきたい。

図1 X線の目から見た人工格子構造の秩序。(文献(4)より引用)

2. 人工格子による X 線回折の基礎

周期構造による X 線回折には、結晶内で1回だけ散乱した X 線が互いに干渉し合う運動学的回折と、多重

* 大阪大学助教授；基礎工学部
Structural Aspects of Metallic Superlattices; Yasuhiko Fujii (Faculty of Eng. Sci., Osaka Univ., Toyonaka)
Keywords: metallic superlattices, X-ray diffraction, synchrotron radiation, structural study, super modulus effect, synthetic materials
1987年9月7日受理

散乱の干渉効果を扱う動力学的回折とがある⁽⁶⁾。本項ではまず、人工格子特有の長周期を持つ超格子構造による回折現象を直感的に理解するため、運動学的回折理論を用いて話を進め、後に動力学的取扱いを導入し、両者を使いわけの基準は何かを議論する。

(1) 積層構造

(i) 1次元モデル

平均電子密度 ρ_A, ρ_B の物質 A, B を、約 0.2 nm～数 nm の厚さで交互に積層すると、積層方向への組成変調は必ずしも階段関数的にならず、A, B の相性や基板温度等により図 2 のような種々の界面を造る⁽⁷⁾。この 1 次元モデルの電子密度を $\rho(z)$ (z : 積層方向の距離) とすると、運動学的な X 線の回折強度は次式で与えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

$$I(Q) = L_N(Q) |F(Q)|^2, \quad (1)$$

$$L_N(Q) = [\sin(N\Lambda Q/2)/\sin(\Lambda Q/2)]^2, \quad (2)$$

$$F(Q) = \int_0^\Lambda \rho(z) \exp(iQz) dz. \quad (3)$$

ここで、 $Q = 2k \sin \theta = 4\pi \sin \theta / \lambda$ は散乱ベクトルの大きさ、 $L_N(Q)$ はラウエ関数、 $F(Q)$ は層構造因子である。回折パターン(強度対 Q)は $\Lambda^* = 2\pi/\Lambda$ の整数倍の位置にピークを持ち、そのピークの強度は層構造因子によって変調されることがわかる。式(3)の計算をさらに進めるためには、層内の構造を知る必要がある。 ν 層(A または B 層を表す)が面間隔 d_ν の原子面 n_ν 枚から成る結晶性の場合、および、厚さ λ_ν の非晶質の場合には次のようになる⁽⁸⁾。

$$|F(Q)|^2 = f_A^2 L_A(Q) + f_B^2 L_B(Q) + 2f_A f_B [L_A(Q)L_B(Q)]^{1/2} \cos(\Lambda Q/2), \quad (4)$$

図 2 周期 Λ , 厚さ $N\Lambda$ を持つ人工格子の組成変調の 1 次元モデル。(文献(4)より引用)

$$L_\nu(Q) = \begin{cases} [\sin(\lambda_\nu Q/2)/(\lambda_\nu Q/2)]^2 & \text{非晶質層, (5)} \\ [\sin(n_\nu d_\nu Q/2)/\sin(d_\nu Q/2)]^2 & \text{結晶層, (6)} \end{cases}$$

ここで f_ν は、 ν 原子の X 線に対する原子散乱因子である。式(6)は $d_\nu^* = 2\pi/d_\nu$ の整数倍の位置に半値幅 $2\pi/n_\nu d_\nu$ のピークを持つ、バルクの結晶性を反映したラウエ関数である。一方、式(5)は小さい Q の領域(小角域)では式(6)と似た振舞いをするのに対して、大きい Q の領域(中角域)では Q^{-2} で減衰する。このため、層内構造の情報は中角域の回折パターンに顕著に現れる。図 3 は結晶層・非晶質層の組み合わせによって、回折パターンが如何に変化するかを示したものである⁽⁷⁾。さらに両層が結晶の場合、面間隔の違いによって中角域の回折パターンが如何に変化するかを示したのが図 4 である。(c) のように 8.1% も面間隔の差がある場合でも、両方のバルクの反射位置(図中 A, B)の中間に衛星反射を伴った強い主ピークが現われる。これは式(4)右辺第 3 項の干渉効果によるもので、両層とも無歪みの状態であることに注意すべきである。次に回折パターンの線幅について考えよう。全膜厚で決る式(2)のラウエ関数の幅($\Gamma_N = 2\pi/N\Lambda$)は、各層厚のそれ(式(6))、 $\Gamma_\nu = 2\pi/n_\nu d_\nu$) よりはるかに鋭いため、両者の積で決る回折ピークは前者で支配される。実際の線幅の測定(もちろん装置の分解能を補正した後)から求めた膜厚は設計値より小さいことが多い。これは各層厚が一定ではなく乱れているため、各層で散乱された X 線がもはや完全にはコーヒーレントではないことによる。すなわち、干渉距離 $\xi_\perp$ は観測された線幅 Γ_0 と $\xi_\perp = 2\pi/\Gamma_0$ の関係があり、こ

図 3 層内構造が結晶・非晶質である場合の回折パターンの相違。ステップモデルによる計算に用いたパラメータは次の通り: $\lambda_A = n_A d_A = 7 \times 0.268$ nm, $\lambda_B = n_B d_B = 12 \times 0.232$ nm, $f_A = 26$, $f_B = 12$, $N = 12$ 。破線は層構造因子(式(4))を表す。(文献(4)より引用)

図4 中角域回折パターンの $(d_A - d_B)/d_0$ による変化。破線は層構造因子， $d_0 = (n_A d_A + n_B d_B)/(n_A + n_B)$ ， $n_A = 7$ ， $n_B = 12$ ， $f_A = 26$ ， $f_B = 12$ ， $N = 12$ 。(文献(4)より引用)

れは積層方向のドメインサイズの目安を与えると考えてよい。

(ii) 周期の乱れ

人工格子作成の過程において周期 Λ を完全に制御することは難しく、平均値 Λ_0 のまわりに 0.1 nm 程度のゆらぎが導入されることが多い。このゆらぎを、 $\exp[-(\Lambda - \Lambda_0)^2/\sigma^2]$ とガウス分布で表すと、式(2)のラウエ関数は

$$\tilde{L}_N(Q) = \frac{1 + \exp(-N\sigma^2 Q^2/2) - 2 \exp(-N\sigma^2 Q^2/4) \cos(N\Lambda_0 Q)}{1 + \exp(-\sigma^2 Q^2/2) - 2 \exp(-\sigma^2 Q^2/4) \cos(\Lambda_0 Q)}, \quad (7)$$

と変形される⁽⁸⁾。すなわち、ゆらぎ σ が大きい程、 Q の増大(高い回折角)に伴って強度は急激に減少する。このため中角域の回折パターンには式(4)で与えられる層構造因子が露になって現われ、強度の減少とともに線幅の増大が顕著になる。この様子は図5に示されているが、これは bcc(100)/hcp(00·1)面の積層構造を持つ Fe/Mg 人工格子に対してモデル計算したものである。ここで、 $\Delta\Lambda$ はガウス分布の半値幅であり、 $\Delta\Lambda = 2\sqrt{\ln 2}\sigma = 1.67\sigma$ の関係がある。 $\Delta\Lambda/\Lambda = 0.06$ ($N = 12$) の図は実際に [Fe(1.5 nm)/Mg(3.0 nm)]₆₀ で観測された小・中角域回折パターンをよく再現しており、この人工格子では原子面約1枚分のゆらぎが存在し、蒸着した60対層中約12層分のみがX線をコーヒーレントに散乱できる程度に揃っていると言うことができる。このような解析においては、使用したX線回折計の装置の分解能(スリッ

図5 周期に乱れがある場合の回折パターンの変化。
A=Fe(110), B=Mg(00·2)を想定しており、 $d_A = 0.2027$ nm, $d_B = 0.2605$ nm, $n_A = 8$, $n_B = 12$, $N = 12$ 。(文献(8)より引用)
(1 nm = 10 Å, 1 nm⁻¹ = 0.1 Å⁻¹)

ト、波長分布等による回折 X 線の角度拡がり)を補正することが極めて重要である。

(2) 面内構造

人工格子の結晶層は、最密充填原子面を積層面とすることが多い。一方、それに垂直な膜面内には、エピタキシャル成長を除いて、任意の方位をもった多数の微結晶が存在する。特にガラスやマイラー基板を用いると、第 1 層の核生成・成長が基板上的多数の点から同時に、しかも互いに方位関係を保たずに進行するからである。このような場合には、面内の構造的つながりは短く分断され、面内のブラッグ反射(粉末リング状)の線幅として観測される。図 6 はマイラー基板上に蒸着した $[\text{Fe}(1.5 \text{ nm})/\text{V}(3.0 \text{ nm})]_{100}$ の積層方向($Q_{\perp}$)と膜面内方向($Q_{\parallel}$)に沿った、110 反射のプロファイルである⁽⁹⁾。粉末標準試料 Si による分解能の測定値と比べて両方向に約 5 倍の線幅を持ち、これよりこの人工格子は同図下部の模式図の如く、平均 15~20 nm のカラム状ドメインの集合体であることがわかる。

A, B 層が結晶学的に類似で格子定数の差が小さい場合は、両者の界面(通常はある程度の相互拡散がある)で

伸縮し合って化学結合を保持し、全体にわたって単一ドメインとも言うべき、いわゆるエピタキシャル膜を作る。金属の場合は相性のよい組み合わせは少なく、同じ対称性を持つものでは Cu/Ni, Gd/Y 等がある。図 7 は bcc Nb と fcc Al の組み合わせでも、 $(110)_{\text{bcc}}/(111)_{\text{fcc}}$ 界面でエピタキシャル成長が見られ、 $Q_{\perp}$ と $Q_{\parallel}$ では格子の伸縮(歪)が逆になっているのが観測されている例である⁽¹⁰⁾。

界面付近に歪(coherency strain)と組成変調がある場合は、式(3)の $\rho(z)$ 、および位相因子中の z をフーリエ級数に展開することによって、一般的な回折強度式を求めることができる⁽¹¹⁾。しかし 1 次元モデルでは、界面は凸凹ではあるが組成は完全に変化する場合と、相互拡散によって組成が勾配をもって変化している場合の区別がつかない。この問題は界面での輸送現象等を考える上で重要であるが、まだ確立した評価法はない。しかし、凸凹の高さに関する相関関数を X 線回折によって測定できる道がある筈である。

(3) 動力学的回折効果

X 線は物質に対して 1 よりわずかに小さい屈折率($n = 1 - \delta - i\beta$)を持ち、観測するブラッグ回折角 $2\theta_0$ と

図 6 $[\text{Fe}(1.5 \text{ nm})/\text{V}(3.0 \text{ nm})]_{60}$ の $Q_{\perp}, Q_{\parallel}$ 方向における 110 反射の線幅. Si 220 による分解能関数の測定から可干渉距離を求め、この人工格子の構造を模式的に表わす。(文献(9)より引用)

図7 パルクの Nb(800 nm) の 110 反射(図中破線)と比較して, 薄膜(240 nm)では, 積層方向($Q_{\perp}$)に伸長し, 膜面内($Q_{\parallel}$)に収縮している様子がわかる. この傾向は等膜厚 Al/Nb 人工格子($\Lambda=5.8$ nm)でも, 界面で coherency strain を作ることによって保たれている. (文献(10)より引用)

結晶内での値 $2\theta_B$ との間には屈折効果のため $\theta_0 - \theta_B = 2\delta / \sin 2\theta_B = 2\delta / \sin 2\theta_0$ の違いがある. 図8は, $[\text{Fe}(1.5 \text{ nm})/\text{Mn}(5.0 \text{ nm})]_{40}$ の小角域ブラッグ反射の回折角から運動学的ブラッグの式を用いて直接求めた人工周期であり, 高次数の反射では, 補正は無視できる程小さくなり正しい Λ を与えることがわかる⁽¹²⁾. 人工周

図8 $[\text{Fe}(1.5 \text{ nm})/\text{Mn}(5.0 \text{ nm})]_{40}$ の小角域反射 00 l の回折角 $2\theta_0$ から, 運動学的ブラッグ式 $\Lambda = \lambda / 2 \sin \theta_0$ を用いて求めた, 人工周期の値(○印). 屈折効果を補正すればどの反射からでも $\Lambda = 7.14$ nm と求まる. (文献(12)より引用)

期の乱れがなく平行な界面を持つ人工格子がブラッグ条件を満足しているときには, 図8挿入図の如く X 線の散乱が多数回結晶内で繰り返される. そのため干渉する角度範囲は極めて狭くなり, いわゆる選択反射域, あるいはダーウィン幅

$$\omega_s \propto |F'|/k^2 \sin 2\theta_B \quad (8)$$

の中だけで高い反射率を持つようになる. このような多重散乱を扱う動力学的回折理論による回折パターンは, 解析的に求められるが, 各界面での反射率に関する漸化式を解く方法が最も手軽で広く用いられている⁽¹³⁾. さらにこの方法では, 吸収も考慮し, 全反射域での反射率も同時に計算できる便利さがある.

動力学的回折においては, 結晶内で入射・回折 X 線が十分に干渉し合うために必要な深さがある. その目安は消衰距離 $t_B = vQ/8\pi r_e F' \propto 1/\omega_s$ で与えられる. ここで, v は単位胞体積, r_e は古典的電子半径, F' は層構造因子の実部である. 一方, 光電効果等の吸収による減衰距離を t_a , 人工格子の厚さを $t_s = N\Lambda$, そして結晶の湾曲, 周期の乱れ等によって X 線が t_x の距離進むとコーヒーレンスを失うとすれば, $\text{MIN}[t_a, t_s, t_x] < t_B$ の場合には動力学的回折条件が満足されなくなる. そして, その極限($\text{MIN}[t_a, t_s, t_x] \ll t_B$)では運動学的回折に一致する. しかし, 両回折理論は両極端に位置するので, ここで述べた基準は定性的な目安に過ぎず, 両者を結ぶ理論で, 実験家にもわかり易くすぐ使える表式がほしいものである.

3. 最近の話題

(1) シンクロトロン放射 X 線回折

光速に近い速さで円運動する電子の放つ電磁波(放射光)は, 高輝度・連続スペクトル・偏向性・パルス性等の優れた特性を有するため, 基礎・応用を問わず広い分野で利用されている. 本節では, 放射光によって初めて可能になった, 金属人工格子の主に構造に関する研究を紹介する.

(i) 異常散乱

原子散乱因子は吸収端近傍では異常に大きい波長依存性(異常分散)を示し $f = f^0 + \Delta f + i\Delta f''$ なる変調を受ける. この現象を利用すれば, 電子密度差の極めて小さい, 周期律表で相隣る元素の組み合わせによる人工格子の組成変調も容易に観測できる. Fe/Mn 人工格子では, 実験室の Cu-K α 線源を用いるとほとんど両層のコントラストがつかず, わずかに第1次のピークが高いバックグラウンドの上に観測できるだけである. Nakayama ら⁽¹⁴⁾は, 放射光の波長可変性を利用すると, 図9(a)の如く Mn の K 吸収端(0.1896 nm)直前では $|f_{\text{Fe}} - f_{\text{Mn}}| = |(f_{\text{Fe}}^0 - f_{\text{Mn}}^0) + [\Delta f_{\text{Fe}} - \Delta f_{\text{Mn}}] + i[\Delta f_{\text{Fe}}'' - \Delta f_{\text{Mn}}'']| = |1$

図9 (a)FeとMnの異常散乱因子 $\Delta f'$, $\Delta f''$ の波長依存性. (b)シンクロトロン放射X線による $[\text{Fe}(1.5\text{ nm})/\text{Mn}(5.0\text{ nm})]_{40}$ の小角域1次反射の波長依存性の測定. (文献(14)より引用)

+ $[9.0+0.13i]$ と吸収も小さく、強度にして約100倍の増大が得られることに注目した. 同図(b)は、フォトンファクトリーにおける $[\text{Fe}(1.5\text{ nm})/\text{Mn}(5.0\text{ nm})]_{40}$ の実験結果であり、波長0.1900 nmにおいて顕著な強度の高揚が見られる. この波長を用いて第7次の反射まで測定した結果が図10(上)である. これらの強度を式(3)を用いてフーリエ逆変換すると、積層方向の電子密度分布を求めることができる(図10(下)実線). この結果から、Fe, Mn, 界面各層の厚さはそれぞれ約0.76, 3.79, 1.30 nmであり、Fe層中には約20%のMnが混在していることも明らかになった. X線の波長(エネルギー)が吸収端を越えると、吸収係数は一旦急増した後徐々に減少するが、このとき現われる微細な振動成分はEXAFSとして知られ、標的原子のまわりの局所構造

図10 $\lambda=0.19\text{ nm}$ のシンクロトロン放射X線によって観測された小角域回折パターン(上図)と、その強度の逆フーリエ変換によって求めた電子密度分布(下図). (文献(14)より引用)

を反映している⁽¹⁵⁾.

この手法は、Nb, Zr 両元素のK吸収端に注目して、Nb/Zr人工格子の界面構造の決定に用いられた. そして、バルクでhcpが安定なZr層が、周期が短くなるとNbの影響を受けてbcc構造をとるようになることが明らかにされている⁽¹⁶⁾.

(ii) 磁気散乱

X線(フォトン)と電子の相互作用は、これまで扱ってきたトムソン散乱が圧倒的に大きい、それより数桁弱いスピンとの相互作用も存在する⁽¹⁷⁾. すなわち、X線磁気散乱によって磁性体の磁気構造解析を行うことができる. しかし、これには高輝度光源である放射光が不可欠である. 磁性人工格子においては、純粋な磁気散乱の実験はまだ行われていないが、磁気-異常散乱の干渉効果を利用した研究がある. この場合のX線回折強度は次式で与えられる;

$$I \propto F'^2 + F''^2 - \frac{2\lambda_c}{\lambda} F''(\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{S}, \quad (9)$$

ここで、 $F = F' + iF''$ は結晶構造因子、 $\mathbf{S}$ は磁気構造因子、 $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ はそれぞれ波長 λ の入射、回折線の波数ベクトル、また $\lambda_c = h/mc$ である. 磁場によってS

† X線のエネルギー、波長、波数間の変換式:
 $E(\text{keV}) = 1.2398/\lambda(\text{nm}) = 0.19732k(\text{nm}^{-1})$.

の向きを $k_i \times k_f$ で決まる散乱面に対して反転させると第 3 項の符号が変わり, そのための強度変化の割合 (flipping ratio) は

$$R = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow}) \propto F'' S_{\perp} / (F'^2 + F''^2), \quad (10)$$

となり, F'' に強く依存する. Vettier ら⁽¹⁸⁾はこの方法によりエピタキシャル成長した $[\text{Gd}(6.05 \text{ nm})/\text{Y}(6.05 \text{ nm})]_{40}$ 内における強磁性 Gd (Y は非磁性) の磁気モーメントの分布を測定した. 図 11 (上図) は, Gd 薄膜による L_{II} , L_{III} 吸収端決定のための透過率曲線である. 同下図は, $00 \cdot 4$ 主ブラッグ反射のまわりの第 2, 3 次衛星反射に対する R の X 線エネルギー依存性の測定結果 (黒丸) であり, 吸収端における F'' の顕著な変化を反映している. 図中実線は, Gd 層中にある 21 枚の原子面中の磁気モーメントが, ならだかに界面に向かって減少し

ているとしたモデルによる計算値である. 一般に磁気構造は中性子磁気散乱によって直接求めることができるが, ここでの Gd は中性子の強い吸収体であるため, X 線磁気散乱は相補的役割を果している. 一方, X 線は運動量分解能においては, 中性子回折より 1 桁以上高いので, バルク Ho 中のスピンスリップ⁽¹⁹⁾の検出といったユニークな実験も可能であり将来性のある手法である.

(iii) 定在波法

第 2 項(3)で紹介した動力学的回折条件下でブラッグ反射が起っている場合, 結晶内には定在波が誘起されていることが知られている⁽²⁰⁾. そして, 回折角が式(8)で与えられるダーウィン幅の低角側から高角側に移るに

図 11 $[\text{Gd}(6.05 \text{ nm})/\text{Y}(6.05 \text{ nm})]_{40}$ (各層 21 原子面数) の Gd L_{II} , L_{III} 吸収端 (上図) 付近における flipping ratio のエネルギー依存性. ●印は測定値, 実線はモデル計算. (文献(18)より引用)

図 12 ブラッグ条件下での X 線定在波と原子面との位置関係 (上図). 下図は $[\text{W}(1.2 \text{ nm})/\text{Si}(1.8 \text{ nm})]_{48}$ の rocking カープと ArKα 蛍光 X 線吸収量の実測値 (太線). 細線は計算値. (文献(21)より引用)

つれて、定在波の腹(電場の最強部)の位置が原子面に対して連続的に移動する(図 12(上)参照). このとき、定在波の電場の強さが結晶内に存在する原子の吸収端のエネルギーより高いと、ある角度範囲で蛍光 X 線が放出されることになる. 従って、その収量の角度変化を測定すれば、原子の位置、特に不純物位置を決定できる.

Ar ガスを用いたスパッタリング法で作成した人工格子中には、Ar イオンが不純物としてトラップされている. Matsushita ら⁽²⁴⁾は、 $[W(1.2 \text{ nm})/Si(1.8 \text{ nm})]_{48}$ につき定在波法を用いて両層内の Ar 密度の比を求めた. 図 12(下)は、結晶の回転角に対する第 1 次ブラッグ反射強度(下)と ArK α 蛍光 X 線収量(上)の測定値(太線)である. 細線は完全結晶を仮定し、Si 層と W 層中の Ar の密度比が $\alpha/(1-\alpha)$ としたときの計算値であり、 $\alpha = 0.8$ が最も実測値に近い. すなわち、Si 層の方が約 4 倍 Ar をトラップし易い. この方法は、放射光の強度(低濃度不純物の場合)、波長可変性(蛍光を励起できるエネルギー)、場合によっては偏向性(回折角を 90° にしてトムソン散乱を除去)を利用するエレガントな方法である. しかし、試料は定在波を励起できるほど完全結晶に近い必要があり、彼らの実験でも試料の不完全性のために理論曲線からの外れが見られる.

(2) 金属人工格子の応用

(i) 光学素子

蛍光分析⁽²²⁾や分散型 EXAFS⁽²³⁾等の実験では、 $\Delta E/E = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ の広いエネルギー幅を持つ準単色 X 線の利用が望ましい. ブラッグの式の微分形 $\Delta\lambda = 2d \cos\theta \cdot \Delta\theta$ から、一定の開口角 $\Delta\theta$ 内に幅広い $\Delta\lambda$ を得るためには、大きい d 値を持つモノクロメーター(wide-band-pass-monochromator)を必要とする. 通常の結晶では $d > 1.0 \text{ nm}$ を得ることは困難であるが、人工格子では数 $\text{nm} < d < \text{数 } 100 \text{ nm}$ を任意に作り出すことができるので非常に有望視されている. モノクロメーターとしては高い反射率が要求されるが、作成のガイドラインは、(i) 電子密度の高いコントラスト、(ii) シャープな界面、(iii) 多い積層枚数、(iv) 完全な周期性、(v) 安定な構造である. これまでよく用いられている組み合わせは、非固溶系の W/C, W/Si, Hf/Si, Fe/Mg 等であり、W/C($\Lambda = 3.8 \text{ nm}$)では $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ に対して反射率 68% のものも得られている⁽²⁴⁾. これらは平板モノクロメーターとして使用することを念頭に置いたものであるが、基板を回転楕円面や放物面に加工して積層膜を成長させれば、集光・発散機能を備えた光学素子として働き、特に軟 X 線領域では有用である⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

放射光用光学素子としての人工格子では、熱負荷に対する安定性が重要な因子となる. Fujii ら⁽²⁷⁾は、243 K のガラス基板上に成長させた $[Fe(1.5 \text{ nm})/Mg(3.0 \text{ nm})]_{100}$

を熱的にアニールし、周期構造の時間変化を追跡した. 特徴的なことは、作成直後不明瞭であった層内構造(テクスチャー)が 428 K におけるアニーリングによって発達するが、約 720 ks(200 h)後には人工周期構造がくずれ始める. 温度を 473 K に上げると、数時間で小角域反射、および中角域の衛星反射は消失し、バルクの Fe, Mg の粉末回折パターンに変化する. この Fe/Mg は非固溶系であるが、同様の測定を Fe/V 人工格子についても行い、融点が十分高い金属の組み合わせであっても合金を作る固溶系の場合は、比較的低い温度で相互拡散が起ることがわかった. このことは光学素子としての性能を劣化させることになるので注意が必要である.

(ii) 機能素子

金属人工格子に最も期待されているものは、自然界に存在するバルク金属より異質の物性や機能の発現であろう. 超伝導と磁性に関する研究がこれまで広く行われているが、それらについては文献(4)に詳しい.

Nb, Ta はどちらも水素吸蔵物質として知られているが、Miceli ら⁽²⁸⁾はサファイア基板上にエピタキシャル成長させた Nb/Ta($\Lambda = 2.0 \text{ nm}$)人工格子の水素吸蔵率を調べた. 水素はこれら bcc 格子の侵入型位置に入ることが知られているが、X 線回折では水素を直接検出することは出来ない. しかし、水素の侵入によって格子が膨張し、回折パターンが低角側にシフトすること、および Nb, Ta の吸蔵率の違いによる歪の発生にもとづく 110 主反射両側の第 1 次衛星反射強度の非対称性が観測された(図 13(上)). このデータから歪の大きさを求めて吸蔵水素量を計算し、それを水素ガス圧(673 K)に対してプロットしたのが同下図である(□印). バルクの Nb(○印)と比べて、異常な吸蔵率の増大が観測されており、人工格子が特殊な反応空間を提供していることが興味深い.

金属人工格子のもう一つの興味ある物性として、その弾性異常があるが、これに関しては、Terakura⁽²⁹⁾による解説があるので、ここではその一部と最近我々の行った予備実験の結果を紹介する. これまで弾性定数が測定されているのは、主に人工格子膜面内の 2 軸性弾性率であるが、バルクの値に比べて硬化(hardening)するものと軟化(softening)するものがある. 前者は 2~4 倍の硬化を示し、supermodulus effect と呼ばれており、Au/Ni, Cu/Pd, Cu/Ni, Ag/Pd がこれに属す. 一方、後者としては、Nb/Cu, Mo/Ni, V/Ni が知られているが、周期 $\Lambda = 2.0 \text{ nm}$ 付近においてその異常は最大となる. さらにまた、前者は固溶系 fcc/fcc、後者は非固溶系 bcc/fcc の組み合わせである. これまでの測定はすべて常圧におけるものであるが、最近 Ohishi ら⁽³⁰⁾は、特別に設計した X 線回折用ダイヤモンドアンビル型高压セル⁽³¹⁾を用いて人工格子を加圧(静水圧)し、

図 13 水素を吸蔵して歪んだ Nb/Ta 人工格子 ($\Lambda=2.0$ nm) の bcc 110 第 1 次衛星反射 ($S \pm 1$) の非対称性の温度変化 (上図). 人工格子 (□印) とバルク Nb (○印) の吸蔵率の比較 (下図). (文献(28)より引用)

構造変化を直接観測する方法を開発した。しかし、最高約 20 GPa† の到達圧に対する試料体積は $\phi 0.2$ mm $\times$ t 0.05 mm と微小であるため、通常 X 線では有為なデータは得られず、放射光(フォトンファクトリー)の利用が不可欠である。

現在までのところ等膜厚の Mo/Ni 人工格子につき、 $\Lambda_0=4.0, 8.0, 12.0$ nm (常圧の値) の 3 種類の積層方向の圧縮曲線 (Λ/Λ_0 対圧力) を、最高 7 GPa まで測定している⁽³²⁾。 $\Lambda_0=8.0, 12.0$ nm の試料はバルクとほぼ同じ挙動を示すが、 $\Lambda=4.0$ nm の試料は 3~4 GPa まではほとんど圧縮されず異常な hardening を示す。そして、さらに加圧すると突然掛金ははずれたように異常な softening が起こり、約 7 GPa まで直線的に変化する。1 つの人工格子で hardening, softening 両方が観測されたのはこれが初めてであるが、これらの現象の微視的機構はまだ明らかではない。これまで、特定の周期での弾性異常の発現に対する理論的解釈は、hardening に対しては coherency strain 説とフェルミ面のネステイング説の 2 つがあり、softening に対しては層内結晶構造の不

† 圧力単位: 1 GPa=10 kbar $\cong$ 1 万気圧。

安定化(非晶質化)説がある。いずれも定説とするには、まだまだ実験データが十分でないが、我々の圧縮曲線の直接測定は、これらの理論に対してより厳しいテストを課することができる筈であり、今後他の人工格子も含めて系統的な実験を計画している。そして、ミクロな機構が解明されれば、ダイヤモンドより硬い人工格子や、軟いタングステン等を創造できる可能性があり、応用面でも期待される。

4. おわりに

本文では、人工格子による X 線回折の基礎と金属人工格子の構造に関連した最近の話題を紹介した。もちろん、半導体人工格子との共通点も多いが、半導体では完全にエピタキシャル成長した人工格子が得られるので、各種のモデル物質として用いられている。例えば、最近話題の準結晶としての Fibonacci 格子⁽³³⁾や、量子井戸構造等はその好例であろう。一方、金属人工格子ではエピタキシャル成長するものは極く限られており、大多数のものは混沌とした界面を形成する。この混沌こそ人工格子の本質であり、新機能発現の源であるという意見もあるが、X 線構造解析的にはこれを定量的に評価する方法はまだ確立されておらず、今後の課題である。

人工格子の物性研究、あるいは素子としての応用に際して最も基本的で重要なことは、設計通りの人工周期構造ができ上っているか否かの評価である。X 線回折法は、第 2 項でみたようにその評価法として最も手軽で定量性にも富んでいる。従って、最終の興味が超伝導性や磁性にあらうとも、この手法に精通しておくことが望まれる。

最後に、本稿で紹介した内容に関して有益な議論をしていただいた、新庄輝也、中山則昭(京大化研)両氏にお礼申し上げる。

文 献

- (1) *Modulated Structure Materials*, Ed. by T.Tsakalacos, Martinus Nijhoff Pub., Dordrecht, (1984).
- (2) *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices*, Ed. by F.Nizzoli, K.H.Rieder and R.F. Willis, Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- (3) *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L.L.Chang and B.C.Giessen, Academic Press, New York, (1987).
- (4) *Metallic Superlattices*, Ed. by T.Shinjo and T.Takada, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, (1987).
- (5) 新庄輝也, 細糸信好, 川口建二, 高田利夫: 日本金属学会会報, 23(1984), 689.
- (6) 例えば, X 線結晶学(上・下), 仁田 勇監修, 丸善, (1976); 三宅静雄, X 線の回折, 朝倉書店, (1969); W. H.Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, Wiley, New York, (1945).
- (7) Y.Fujii: 文献(4)中 Chapter 2.

- (8) Y.Fujii, T.Ohnishi, T.Ishihara, Y.Yamada, K.Kawaguchi, N.Nakayama and T.Shinjo : J. Phys. Soc. Jpn., 55(1986), 251.
- (9) Y. Endoh, K. Kawaguchi, N. Hosoito, T. Shinjo, T. Takada, Y. Fujii and T. Ohnishi : J. Phys. Soc. Jpn., 53(1984), 3481.
- (10) D. B. McWhan, M. Gurrvitch, J. M. Rowell and L. R. Walker : J. Appl. Phys., 54(1983), 3886.
- (11) 例えば, D.B.McWhan : 文献(2)中の Chapter 2.
- (12) N.Nakayama : unpublished work.
- (13) J.H.Underwood and T.W.Barbee, Jr. : Appl. Optics, 20(1981), 3027.
- (14) N. Nakayama, I. Moritani, T. Shinjo, Y. Fujii and S. Sasaki : to be published in J. Phys. F.
- (15) 例えば, 早稲田嘉夫 : 日本金属学会会報, 24(1985), 922 ; Y. Waseda : *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1984).
- (16) T.Claeson, J.B.Boyce, W.P.Lowe and T.H.Geballe : Phys. Rev., B29(1984), 4969.
- (17) M.Blume : J. Appl. Phys., 57(1983), 3615 ; K.Namikawa, M.Ando, T.Nakajima and H.Kawata : J. Phys. Soc. Jpn., 54(1985), 4099.
- (18) C.Vettier, D.B.McWhan, E.M.Gyorgy, J.Kwo, B.M. Buntschuh and B.M.Batterman : Phys. Rev. Lett., 56(1986), 757.
- (19) D.Gibbs, D.E.Moncton, K.L.D'Amico, J.Bohr and B. H.Grier : Phys. Rev. Lett., 55(1985), 234.
- (20) B.W.Batterman and H.Cole : Rev.Mod.Phys., 36(1964), 681.
- (21) T.Matsushita, A.Iida, T.Ishikawa, T.Nakagiri and K. Sakai : Nucl. Instrum. & Meth., A246(1964), 751.
- (22) A.Iida, T.Matsushita and Y.Goshi : Nucl. Instrum. & Meth., A235(1985), 597.
- (23) T.Matsushita and R.P.Phizackerley : Jpn.J.Appl.Phys., 20(1981), 2223 ; R. P. Phizackerley, Z. U. Rek, G. B. Stephenson, S.D.Conradson, K.O.Hodgson, T.Matsushita and H.Ohyaniagi : J. Appl. Cryst., 16(1983), 220.
- (24) Y.Ishii, S.Maeyama, T.Kawamura, H.Takenaka and T.Ishikawa : Photon Factory Activity Rept., 3(1985), VI-31.
- (25) Applications of Thin-Film Multilayered Structures to Figured X-ray Optics, Proc. SPIE 563, (1985).
- (26) G.S.Brown and I.Lindau : Nucl. Instrum. & Meth., A246(1986).
- (27) Y. Fujii, T. Ishihara, T. Ohnishi, N. Nakayama, K. Kawaguchi, I. Moritani, T. Shinjo and Y. Endoh : unpublished work.
- (28) P.F.Miceli, H.Zabel and J.E.Cunningham : Phys. Rev. Lett., 54(1985), 917.
- (29) K.Terakura : 文献(4)中の Chapter 7.
- (30) Y.Ohishi, Y.Fujii and T.Matsushita : private communications.
- (31) Y.Fujii, Y.Ohishi, M.Kowaka, N.Hamaya, K.Take-mura, S.Hoshino, K.Tsuiji and S.Minomura : Physica, 139 & 140B(1986), 907.
- (32) Y.Ohishi, Y.Fujii, N.Nakayama, T.Shinjo, T.Matsushita and J.Fujita : private communications.
- (33) J.Todd, R.Merlin, R.Clarke, K.M.Mohanty and J.D. Axe : Phys. Rev. Lett., 57(1986), 1157.

<新 刊 案 内>

材料の評価システム (材料テクノロジー8)

堂山昌男 山本良一 編
岸 輝雄 小間 篤 小宮祥男
大串秀世 田上尚男 大塚正久 共著

本書は、材料開発の創造力を培えるように、材料工学の基礎を重視し、教育的配慮のもとに、計画では全25巻の材料科学の参考書として編集されていると思われる内容であり、学部教科書としてはやや高級、大学院教科書としては若干易しい程度である。この第8巻、材料の評価システムには電子デバイスに関する評価法、材料試験法、非破壊検査法、アコースティックエミッション材料評価法が含まれている。これらの材料評価法の概念を理解するためには好適な参考書であるが、実際の実験手引書としてはなお不十分であり、別の参考書が必要である。各章の見出しは全て○○法となっているのに材料評価システムという書名にした意図が示されていないが現在の一つの測定法のみでの判断では不十分であり、多くの手段(測定法)からの情報を総合して判断すべき時代に来ているので、まづいろいろな評価法を理解し、システム化は各自考えよということかも知れない。内容は次のとおりである。

1. 材料のその場評価手法
電子線回折, AES, エネルギー損失分光, 電子分光
2. 半導体材料プロセスの評価法
デバイス製作, エリプソメトリー, 接合容量, イオン注入
3. 力学的性質評価法
引張, 圧縮, 曲げ, 抗折, ねじり, 硬さ, 衝撃, 疲れ, クリープ, 応力腐食割れ試験法
4. 非破壊評価法
超音波探傷, 放射線透過, 磁粉探傷, 浸透探傷, 電磁誘導等, 各試験法
5. アコースティックエミッション材料評価法
AE法解説, 塑性変形と破壊のAE, AE波形解析 (H.S.)

〔A 5 判 200頁 1987年 2,800円 東京大学出版会〕