位相空間, 実空間で見た金属人工格子構造

中山 則 昭*

1. はじめに

金属人工格子の構造評価には, ほとんどすべての研究で X 線回折法が用いられている. X 線回折法は, 原子レベルにおける試料の構造を, 位相空間(逆格子空間)における情報として, 比破壊的に調べる方法である. 人工格子膜のもつ組成と結晶格子の一次元的な周期的変調に関する知見を, 粉末用のディフラクトメータを用いた場合でも, 比較的容易に得ることができる. ただし, 薄膜という試料の形状のために三次元構造の評価が困難である点, 実空間における周期性をもつ成分を抽出した形での情報である点が問題である.

これらの問題点を補うために, その他多くの構造解析手法が用いられている. とりわけ, 透過電子顕微鏡による断面構造の直接観察法は, 実空間における局所構造の評価法として金属人工格子構造の研究に必須のものとなりつつある. ここでは, X 線回折法を用いて位相空間で見た金属人工格子構造と, 透過電子顕微鏡を用いて実空間でみた金属人工格子構造について, 研究の現状を紹介する.

2. X 線回折による構造評価

X 線回折法を用いて金属人工格子構造を評価する手法については, いくつかのすぐれた総説がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾. 詳細についてはこれらを参照していただくこととして, まず典型的な X 線回折パターンについてその特徴を述べ, 次にいくつかの観点から最近の研究を紹介する.

(1) 典型的な X 線回折パターン

図 1 は Au/Fe⁽⁴⁾, Au/Ni⁽⁵⁾⁽⁶⁾ および Mo/Si⁽⁷⁾ 人工格子の X 線回折パターンである. X 線の散乱ベクトルは膜面に垂直である. 結晶組織という観点から, 金属人工格子をいくつかのタイプに分類できるが, これらの人工格子は各々

図 1 金属人工格子構造の典型的な X 線回折パターン(4)-(7) (散乱ベクトル ⊥ 膜面, 横軸は散乱ベクトルの大きさ $Q=4\pi \sin \theta / \lambda$).

図 2 のような単結晶人工格子(タイプ 1), 一軸配向性エピタキシャル人工格子(タイプ 2), 結晶/非晶質-ノンエピタキシャル人工格子(タイプ 3)の典型的な例である. すべての試料が, 膜面に垂直な方向の周期的な組成変調に由来する小角域のブラッグピークを示している.

タイプ 1, 2 の構造をもつ Au/Fe, Au/Ni 人工格子では, 中角域にもシャープなブラッグピークがみられる. それぞれ下地 Au 層の配向原子面による Au(100) および Au(111) 反射近傍の回折ピークが強い強度を示している. 人工格子中の Au 層の配向は下地層と同じであり, Fe および Ni の配向原子面は bcc-Fe(100), fcc-Ni(111) である. 規則合金の基本反射と超格子反射に対応する回折反射であるが, 通常, 基本反射, 衛星反射とよばれる. 基本反射の位置は, 成長方向の平均格子面間隔⁽⁸⁾に対応する. 回折ピークのシャープさは, 積層方向の原子配列の可干渉性の高さを示すものでありエピタキシャル成長によるものである. タイプ 3 の構造をもつ Mo/Si 人工格子では幅の広い

* 京都大学助教授; 理学部化学教室

Structures of Metallic Superlattices in Real and Reciprocal Space; Noriaki Nakayama (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: metallic superlattices, structural characterization, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, roughness, lattice strain, multilayered films

1992年5月18日受理

図 2 金属人工格子構造の結晶組織。他に、結晶/結晶-ノンエビタキシャル人工格子(例 Fe/Mg), アモルファス人工格子(例 Fe/C)などがある。矢印は結晶方位を表す。

Mo(110) ピークがみられるだけである。人工周期のゆらぎのために、アモルファス Si 層を隔てた Mo 配向結晶層間の可干渉性が失われたためである。

三次元位相空間での X 線回折強度分布をみると、タイプ 1 の構造とタイプ 2 の構造の違いがわかる。図 3(a), (b) 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⁽⁹⁾。Au(002) 反射近傍では、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、試料が単結晶であることを示している。これに対応して、Au(113) 反射の周りにも明瞭な衛星反射が観測されている。図 3(c), (d) は Au/Ni 人工格子の結晶配向軸 Au[111]* を含む任意の逆格子面内で強度分布である⁽¹⁰⁾。Au(111) 反射近傍の強度分布は、逆格子原点を中心とする円弧に沿って広がっており、一軸配向構造を構成する結晶子にかなり配向分布があることを示している。また、(111) 反射と(200) 反射が同一面内で観測され、一軸配向構造に特有の繊維回折パターンとなっていることがわかる。しかし、衛星反射も観測されており、結晶粒内ではエビタキシャル成長が起きていることがわかる。

以上のように、位相空間で見た人工格子構造は様々である。図 2 のような結晶組織の違いに加えて、膜厚分布、格子歪、界面での相互拡散、界面の凹凸、界面欠陥、結晶配向性のゆらぎ、結晶粒径の分布など様々な構造のゆらぎが存在しているためである。

(2) 層状積層構造の完成度

小角域のブラッグピークは組成の周期的変調による回折

図 3 位相空間における X 線回折強度分布(対数スケールの等高図)。(a), (b) Au/Fe 人工格子⁽⁹⁾。(c), (d) Au/Ni 人工格子⁽¹⁰⁾。

ピークであり、すべての人工格子で観測される。ピーク的位置、半幅幅、強度比には、人工周期、可干渉距離、界面における組成変化の急峻性、A, B 層の膜厚比など多くの情報が含まれている。しかし、これらの定量的な評価を行うためには、多重散乱や吸収の効果を取り入れた動力学的回折理論を用いる必要がある⁽¹¹⁾。

Mo/Si 人工格子など X 線光学素子用の人工格子膜では、1 次のブラッグピークについて、回折強度 I_{obs} の入射 X 線

強度 I_0 に対する比 $R_{\text{obs}} = I_{\text{obs}}/I_0$ (反射率) が測定され、層状積層構造の完成度が評価されている⁽¹¹⁾。反射率の理論値 (R_{calc}) は、X 線の波長 λ に依存する構成元素の光学定数 (複素屈折率) の差によって決まる。人工格子構造の完成度を知る目安として、次式のような一種の Debye-Waller 因子が用いられている。

$$R_{\text{obs}} = R_{\text{calc}} \exp \left[- \left(4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \Delta z \right)^2 \right] \quad (1)$$

式中の Δz は界面ラフネス因子とよばれている。図 1 中の Mo/Si 人工格子の場合には $\Delta z = 0.7 \text{ nm}$ ($R_{\text{obs}} = 52\%$, $R_{\text{calc}} = 76\%$) という値が得られる。 Δz の値は、界面の凹凸、界面における相互拡散、基板表面の荒さなどの効果をすべて含む量であるが、現在のところ人工格子構造の完成度の最も厳密な判断基準である。良好な試料では、 $\Delta z = 0.2 \text{ nm}$ 程度の値が得られている⁽¹¹⁾。ただし、タイプ 2 のようなモザイク性の高い試料の値については検討を要する。

高次反射も含めた小角 X 線回折パターンの定量的な解析は、今後の重要な研究課題である。特に、磁気抵抗効果に関して問題となっている「界面ラフネス」の本質を明らかにするためにも詳細な研究が必要である。最近、三次元位相空間における小角ブラッグピークの測定⁽¹²⁾、人工周期のゆらぎを考慮した動力学的回折プロファイルの検討⁽¹³⁾が報告されている。

(3) 累積的な構造のゆらぎ

中角域のブラッグピークについては運動学的回折理論の範囲内で解析が可能である。種々のモデル構造について衛星反射強度の運動学的回折強度が計算され、実測値と比較することにより、相互拡散や格子歪の研究が行われている⁽¹⁾⁽³⁾。しかし、定量的な解析を行うためには周期構造のゆらぎを十分考慮する必要がある。構造のゆらぎが回折パターンに及ぼす効果については多数の研究がある⁽¹⁾⁽³⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。人工格子構造のゆらぎには、離散的な分布関数で記述できる成分と、連続的な分布関数で記述できる成分が複合されている。また、式(1)のような Debye-Waller 因子による強度の低下だけでは記述できない、累積的な効果を示す。

累積的なゆらぎの効果は、回折反射の半値幅に現われてくる。図 4 は図 1 中の Au/Ni 人工格子の回折パターンについて、各ピークの半値幅 ΔQ を散乱ベクトルの大きさ $Q (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$ に対しプロットした図である⁽¹⁰⁾。理想的な結晶であれば、半値幅は結晶の可干渉サイズによって規定される一定の幅をもつはずである。実際には、 Q の増加にともなう単調な増大傾向がみられるとともに、基本反射を極小値とする変調があることが分かる。

連続的なゆらぎは、格子ミスフィットによる界面近傍の面間隔の分布やアモルファス層の膜厚分布に起因する。これらは、理想的な構造に対する干渉関数(ラウエ関数)に作用し、散乱ベクトルの絶対値の増大とともに、ピーク強度

図 4 $[\text{Au}(1.0 \text{ nm})/\text{Ni}(1.0 \text{ nm})]_{50}$ 人工格子の X 線回折ピーク幅。

を減少させ、ピーク幅を単調に増大させる。タイプ 3 の構造をもつ Mo/Si 人工格子の回折パターンが典型的な例であり、Mo(110) 反射に対応するような大きさの散乱ベクトルでは干渉関数のピークが消失し、それぞれの Mo 層からの回折反射を単純に足し合わせたものとなっている。このような連続的な分布関数をもつゆらぎの効果は、結晶性高分子や歪結晶の回折パターンと類似しており、結晶性高分子の場合には、パラ結晶モデルと呼ばれている。

離散的なゆらぎは、試料作製中の膜厚制御の不確実性や薄膜の成長様式に起因する、原子面数の分布である。層状エピタキシャル成長が起こる場合であっても、一方の金属の蒸着終了時に 1-2 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 5 のようないわゆるカラム(column)構造になっていると近似できる⁽³⁾。個々のカラム内の原子面数には分布があり、また原子面数のシーケンスには隣り合うカラム間の相関がないことが分かる。

このような離散的なゆらぎのため、 Au_3Zn などの規則合金にみられる逆位相境界間隔の混合による不整合構造や、インターカレーション化合物の積層不整の場合と類似した回折パターンを示す。離散的なゆらぎに起因する X 線回折プロファイルの特徴は、基本反射で最もピーク幅が

図 5 離散的な分布関数をもつ構造のゆらぎ。(a) 5 原子層/5 原子層人工格子で膜厚誤差が約 5% ある場合のモデル構造⁽³⁾。(b) (a) のカラム近似。

小さく衛星反射の次数の絶対値が増すと幅が大きくなる点である⁽³⁾。実際に、図4のピーク半値幅の Q 依存性はこの特徴を有している。また、基本反射の逆格子ベクトルが超格子反射の逆格子ベクトルと不整合である。ほとんどの金属人工格子で、人工周期 A と基本反射の間隔(平均面間隔 d_{AV})との比 A/d_{AV} は整数ではない⁽¹⁷⁾。実際に図3のAu/Fe, Au/Ni人工格子についてこの値を計算すると18.4, 8.95となる。

今後、このような累積的なゆらぎの効果や、結晶子の配向分布の効果⁽¹⁸⁾などが考慮され、X線回折パターンの強度解析が進められていくと期待される。最近、Fullertonらが、ゆらぎ効果を含む構造精密化法について報告している⁽¹⁶⁾。

(4) 面内構造と格子歪の評価

図1のような散乱ベクトルが膜面に垂直な条件でのX線回折実験は、位相空間における一次元的な測定であり、実空間における膜面に垂直方向の周期性を平均化したものをみているに過ぎない。金属人工格子構造をさらに詳しく調べるためには、図3のような三次元位相空間のプロファイルを解析する必要がある。三次元実空間における金属人工格子構造で、重要な因子は膜面内方向の格子周期である。特に、二つの金属層がエピタキシャル成長しているタイプ1あるいは2の人工格子構造について、磁気異方性や弾性的性質を研究する場合、格子ミスフィットに起因する結晶歪の定量的な評価が重要である。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。

図6は厚さ7 μm のポリイミド膜上に蒸着したAu/Ni(111)人工格子の対称透過条件での測定例⁽⁶⁾である。約13%の格子ミスフィットがあるため、回折パターンには独立したAu(220)およびNi(220)反射が観測されている。しかし、ピーク位置から求めた面間隔はバルクの値とかなり異なっており、面内方向に大きく歪んでいることが分かる。GaAs基板をエッチングして同様な測定を行い、Co/Cu人工格子中のfcc/hcp積層不整合を検討した報告もある⁽¹⁹⁾。X線が基板を透過しない場合には、非対称反射法による測定が可能である。Au/Fe人工格子の場合には、図3のAu(113)反射近傍の衛星反射位置から面内格子周期を知ることができ、下地Au層とほぼ一致する値であることが分かる。面内エピタキシャル方位はAu[220]//Fe[200]、ミスフィットは約0.6%であり、整合界面が形成されているとみなせる。また、Grazing Incidence法によるNi/Mo人工格子の研究も報告されている⁽²⁰⁾。

3. 透過電子顕微鏡による断面観察

実空間における金属人工格子構造を直接観察する方法として、透過電子顕微鏡法は非常に重要である。0.1~1 μm

図6 面内格子周期の測定例⁽⁶⁾(対称透過条件).
[Au(1.0 nm)/Ni(1.0 nm)]₅₀人工格子.

程度の領域における平滑性の観察から、原子配列の直接観察まで広いダイナミックレンジの構造評価が可能である。薄膜の断面を観察するための、イオン研磨法あるいは超ミクロトーム法による検鏡用試料作製の技術が進歩し、人工格子構造にとって必須の構造評価手法となりつつある。

まず、積層構造の平滑性を評価できる点が注目される。たとえば、基板付近と膜表面付近の平滑性の違いが分かる。図7はAu/Ni人工格子の観察例である⁽⁶⁾。試料の基板はポリイミド膜であり、超ミクロトームを用いた切削により、断面観察用試料が作製されている。この試料では、下地層として蒸着した膜厚25 nmのAuバッファ層の近傍では積層構造はかなり平滑であるが、積層回数が増すと、界面が次第に湾曲化していることが分かる。同様な結晶配向性と格子ミスフィットを示すAu/CoおよびPd/Co人工格子についてもよく似た観察結果が報告されている⁽²¹⁾。面内応力の効果とシャドウイング効果が複合された結果と考えられる。広い面内領域での平滑性が必要とされるX線光学素子用の金属人工格子では、このような低倍像による積層構造の直接観察が多数報告されている。たとえば、Mo/Si人工格子について、真空蒸着、直流スパ

図7 Au/Ni人工格子断面の透過電子顕微鏡像⁽⁵⁾.
(a) [Au(5.3 nm)/Ni(5.3 nm)]₁₀.
(b) [Au(3.0 nm)/Ni(3.0 nm)]₁₇.

図8 [Cr(0.2 nm)/Sb(5.0 nm)]人工格子断面の透過電子顕微鏡像⁽²⁵⁾。(a) 基板温度 223 K, (b) 基板温度 363 K。

ット法, 高周波スパッタ法およびイオンビームスパッタ法を用いて試料を作製し, 平滑性の違いを明らかにした報告などがある⁽²²⁾。

原子レベルの構造については, ミスフィット転位⁽²¹⁾, 界面の格子面間隔⁽²³⁾, 積層不整⁽²¹⁾, 界面反応生成物⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾などの高分解能格子像観察が報告されている。図8は異なる基板温度で作製した [Cr(0.2 nm)/Sb(5.0 nm)] 人工格子の観察例である⁽²⁵⁾。基板温度 223 K の場合にはエピタキシャル人工格子は生成されず, Sb(003) 格子縞の方向がそろっていない。これに対し基板温度 363 K の場合には, 界面反応によって生成された CrSb 層が Sb 層とに整合エピタキシャル成長した結果, 隣り合う Sb 層どうしがコヒーレントにつながっていることが明らかにされている。今後, 高分解能観察による原子レベルでの観察が数多く報告され, X 線回折法の結果と比較対比されることにより, 人工格子中の界面での原子配列が解明されて行くものと期待される。

4. ま と め

以上, 位相空間で金属人工格子構造をみるための X 線回折法による研究と, 実空間で金属人工格子構造をみるための透過電子顕微鏡法による研究について述べた。これらの構造評価法では, 解析の定量性の向上が今後の検討課題である。その他, 今後重要であると考えられる手法がいくつかある。まず, X 線吸収端微細構造による局所構造の解析がある。特定元素の周りの局所的な構造環境を試料全体について評価できる点が特徴である。局所情報に弱い X 線回折と, 局所のみを観察で試料全体の情報が得にくい透過電子顕微鏡法の橋渡しが期待される⁽²⁶⁾。実空間における構造評価法としては, 走査トンネル顕微鏡による破断面の観察が期待される⁽²⁷⁾。また, ラザフォード後方散乱法による試料の組成分析も, X 線回折による定量解析を行う際に重要である⁽²⁸⁾。

本稿をまとめるにあたり, 研究成果を引用させていただいた京大化研 新庄輝也教授, 東大物性研 藤井保彦教授をはじめとする共同研究者の方々に感謝の意を表します。

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: 日本金属学会会報, **27**(1988), 173.
- (3) D. B. McWhan: *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structure*, Ed. by P. Dhez and C. Weisbuch, Plenum, (1988), 67.
- (4) T. Okuyama: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), 2053.
- (5) H. Dohnomae, N. Nakayama and T. Shinjo: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 615.
- (6) 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.
- (7) H. Nakajima, K. Fujimori and M. Koiki: J. Appl. Phys., **63**(1988), 1046.
- (8) 例えば, P. Bisanti, M. B. Brodsky, G. P. Felcher, M. Grimsditch and L. R. Sill: Phys. Rev., **B35**(1987), 7813.
- (9) 中山則昭, 奥山哲雄, 新庄輝也: 日本結晶学会年会講演予稿集, (1991), 92.
- (10) N. Nakayama, L. Wu, H. Dohnomae and T. Shinjo: private communication
- (11) 例えば, E. Spiller: *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structure*, Ed. by P. Dhez and C. Weisbuch, Plenum Press, (1988), 67; 山下広順: 日本物理学会誌, **47**(1992), 293.
- (12) J. B. Kortright: J. Appl. Phys., **70**(1991), 3620.
- (13) H. Vanderstraeten, D. Neerincx, K. Temst, Y. Bruynseraede, E. E. Fullerton and I. K. Schuller: J. Appl. Cryst., **24**(1991), 571.
- (14) D. Neerincx, H. Vanderstraeten, L. Stockman, J.-p. Locquet, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller: J. Phys: Condens. Matter, **2**(1990), 4111.
- (15) J. -P. Locquet, D. Neerincx, L. Stockman, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller: Phys. Rev., **B39**(1989), 13338.
- (16) E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede: Phys. Rev., **B45**(1992), 9292.
- (17) B. Window: J. Appl. Phys., **63**(1988), 1080.
- (18) I. Moritani, N. Nakayama and T. Shinjo: J. Phys. Condens. Matter, **2**(1990), 9717.
- (19) F. J. Lamelas, C. H. Lee, H. He, W. Vavra and R. Clarke: Phys. Rev., **B40**(1989), 5837.
- (20) J. A. Bain, L. J. Chyung, S. Brennan and B. M. Clemens: Phys. Rev., **B44**(1991), 1184.
- (21) F. Hakkens, W. Coene and F. J. A. den Broeder: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **231**(1992), 397.
- (22) S. Ogura, M. Niibe, Y. Watanabe, M. Hayashida and T. Iizuka: Proc. SPIE, **984**(1988), 140.
- (23) A. F. Jankowski: J. Appl. Phys., **71**(1992), 1782.
- (24) N. Nakayama, I. Moritani, T. Shinjo, A. Ishizaki and K. Hajimoto: Phil. Mag., **A59**(1989), 547.
- (25) H. Dohnomae, K. Shintaku, N. Nakayama and T. Shinjo: submitted to Appl. Surf. Sci.
- (26) S. M. Heald: Rev. Sci. Instrum., **63**(1992), 873.
- (27) T. Kato, F. Osaka and I. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 1050.
- (28) W. R. Bennett, J. A. Leavitt and C. M. Falco: Phys. Rev., **B35**(1987), 4199.