表面近傍の構造に対する小角散乱測定

奥 田 浩 司^a

^a 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Small-Angle Scattering Measurements for Near-Surface Nanostructures

Hiroshi OKUDA^a

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida Honmachi, Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

Keywords : Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GISAXS), Small-Angle X-ray Scattering (SAXS), Nanostructured Thin Films

1. はじめに

析出物やナノ粒子などの3次元構造が基板の表面に存在するとき、その観察には走査電子顕微鏡 (SEM) や走査プローブ顕微鏡 (SPM) などが用いられる。これらの顕微鏡法は表面の組織の画像を直接与え、直感的にも分かりやすい。一方、X線を利用してマクロな領域からの散乱・回折強度を測定する方法は逆格子空間での散乱強度分布として情報が得られるため、解析にはモデルなどが必要となるが、非破壊で試料内部の構造も評価できる点がメリットである。ここでは表面および表面近傍のナノ構造をすれすれ入射条件の小角散乱法 (Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering, GISAXS 法) によって調べる場合の考え方について紹介する。

すれすれ入射条件とは、試料表面に対してX線の物質に対する全反射臨界角程度の角度で入射することを指す。一般にX線を滑らかな平面試料に対して全反射臨界角程度で入射するとX線の電場強度は試料表面近傍で増強され、内部への透過強度は入射角に敏感に変化する。この現象は表面敏感な蛍光分析などにも利用されているが、GISAXS法の場合には全反射条件よりやや大きな角度で入射することでX線の侵入深さを制御する。小角散乱法になじみのない読者が大多数であると思われるので、ここでは一般的な透過小角散乱法について簡単な説明をした後、GISAXS法の基本的な考え方について基板表面直下に粒子が存在する場合と、バルク基板中にナノ粒子が分布している場合の例を用いて説明する。

2. 透過小角散乱測定

まず小角散乱測定ではどのような信号が得られ、何が分かるのかについて簡単に触れる^{1)~3)}。物質にX線を照射するとX線と物質との相互作用により、X線が散乱され、各原子の電子で散乱されたX線の干渉によってX線強度分布にパターンが現れる。原子間距離程度の距離の干渉効果はX線粉末回折などで知られている回折線を与えるのに対し、ナノ粒子のようにより大きなスケールで凝集した粒子などの分布状態はより小さな角度領域に散漫な強度分布を与える。こ

の散漫散乱が小角散乱である。直感的に言えば、実空間での散乱体の特徴的な長さ d (粒子の直径、あるいは粒子間距離など) と、散乱強度が現れる特徴的な角度領域 θ の間には、散乱ベクトル $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ に対して $d = 2\pi/q$ のような逆数の関係があるため、原子間距離より大きな「ナノ粒子」の散乱はより低角に現れる。この点を球状の粒子を例にして見てゆく。

ナノ粒子を含んだ板状の試料をX線が透過する際、X線は粒子から散乱を受ける。この場合のX線散乱の考え方は基本的には原子による散乱振幅を微小結晶の内部で足し合わせる粉末回折強度の計算と同じであり、散乱強度は^{1),4)}

$$I(q) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp\{iq(r_i - r_j)\} \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで f_i は元素 i の原子散乱因子である。小角散乱が粉末回折の回折ピークの計算と異なる点は、ナノ粒子などが存在することにより、試料の位置によって電子濃度が一定でないことを計算に明示的に取り入れる必要があるため、各位置での原子散乱因子を、試料全体の平均値と平均値からのずれの和に分解する。連続体として取り扱う場合は各原子の原子散乱因子 f を電子密度 ρ の分布に置き換えられるため、電子濃度を平均電子濃度 ρ_0 と平均値からのずれ $\Delta\rho$ に分けて和を積分に変えると、(1)式は

$$\begin{aligned} I(q) &= \iint \{\rho_0 + \Delta\rho(r_i)\} \{\rho_0 + \Delta\rho(r_j)\} \exp(iq(r_i - r_j)) dr_i dr_j \\ &= \rho_0^2 \iint \exp\{iq(r_i - r_j)\} dr_i dr_j \\ &\quad + \iint \Delta\rho(r_i) \Delta\rho(r_j) \exp\{iq(r_i - r_j)\} dr_i dr_j \end{aligned} \quad (2)$$

と書ける。式2の右辺第一項は試料全体が仮想的に一定な平均電子密度となった場合の散乱であり、原点(0°)に非常に鋭い極大を与えると同時に、式を原子ごとの和の形であらわした場合には逆格子点に回折スポットを与える。第二項は、小角散乱の角度領域で値を持つ。この右辺2項が小角散乱強度を与えるが、小角散乱が現れる角度領域では右辺第一項は減衰しているため、その寄与は無視できる。そこで、小角散乱強度の解析には試料中の平均電子濃度からのずれ、 $\Delta\rho(r)$ のみを考慮すればよい。これは、例えば濃度の均一なナノ粒子が試料中に分布しているような場合には濃度の異なる部分の

情報, すなわちナノ粒子の形状が小角散乱の原因となり, 例えば半径 R の球状粒子からの小角散乱は球のフーリエ変換に相当する形状因子 $\Phi(qR)$ を用いて,

$$I(q) = \Sigma \Delta \rho^2 v^2 \Phi^2(q) = \Sigma \Delta \rho^2 v^2 \frac{(\sin(qR) - qR \cos(qR))^2}{(qR)^6} \quad (3)$$

で与えられる。ここで, v は球の体積である。このようなナノ粒子が分散している試料からの小角散乱強度は, 個々の粒子からの散乱の和となる。図 1 は式 (3) を, 半径 $R = 5.4 \text{ nm}$ の場合について計算したものを, 実際の球状析出物試料からの小角散乱の例とともに示したものである。式 (1) から得られる散乱強度は散乱角が大きくなるにつれ単調減少した後, 破線で示す q^{-4} で減衰しながら (ポロッド則) 一定周期で強度の振動を示している。振動周期は粒子半径 R に対しておよそ $qR \sim \pi$ である。一方, 実際測定された散乱強度のプロファイルを比較してみると, 測定データでも同様の一定周期の強度振動が観察されているが, 振幅が q の増加に伴って減衰し, 最終的には直線的になる。これは実際の試料では粒子サイズに分布があり, 異なる周期をもつ強度が重なるためである。サイズ分布が更に広がると振動がまったく見えなくなり, 散乱強度プロファイルは単調減少関数となる。 q の小さい側で実測データが減少しているのは後述の粒子間の干渉効果によるものである。最終的には粒子の形状などを仮定してモデルによる散乱強度のフィッティングをおこなう事が多いが, まず散乱強度曲線から直接計算でいくつかの構造パラメータを得る事ができる。

2. 1 粒子サイズに関係する情報

小角散乱強度から直接的にモデルなしで得られるサイズパラメータとして慣性半径 R_g がある。慣性半径は小角散乱強度, $I(q)$ が

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \dots\dots\dots (4)$$

と近似できる (ギニエ近似) ことから^{1),2)}, 散乱強度の対数を q^2 に対してプロットしたときの傾きから求める事ができる。詳細な導出は小角散乱の教科書¹⁾を参照いただくとして, こ

図 1 Al-7.9%Li 合金からの小角散乱測定プロファイルと単分散粒子の計算強度

の式でポイントになるのは R_g が散乱体の重心に関する慣性モーメントで平均した半径を与えており, 散乱体の形にはよらずに成り立つ。例えば半径 R の球状の粒子であれば $R_g = \sqrt{0.6}R$ であり, また濃度の揺らぎのように明確な界面がない場合にも評価できる。サイズに分布がある場合には $R_g^2 = \langle R^2 \rangle > \langle R \rangle^2$ という重みつき平均半径を与える。

2. 2 粒子の量

小角散乱強度を全 q 空間で積分した値が積分強度, Q である。 Q は粒子の体積率と以下のような関係がある。

$$Q = \int I(q) dq = \int 4\pi q^2 (q) dq = 8\pi^2 \Delta \rho^2 V_f (1 - V_f) \dots\dots\dots (5)$$

$I(q)$ が等方的である場合は 1 次元の散乱プロファイルを積分する。この式から, 散乱強度の積分値は粒子の大きさによらず, 体積率と析出物-母相間の電子密度コントラストだけで決まる, 粒子量を与えるパラメータであることがわかる。例えば析出の粗大化過程では平均サイズが増加しても積分強度は一定値となる。

2. 3 粒子間の距離, あるいは数密度

粒子体積率がある程度高い場合, 粒子配列により隣り合う粒子による散乱波の干渉が起こり, 散乱強度にピークが生じる。配列の極端な場合は粒子の結晶となり, その場合には回折を考える際に用いるラウエ関数を基本に考えなければならないが, 実際には最近接粒子間距離程度の範囲しか明確な相関がない, 液体に近い配置を持つ場合が多い。この場合には粒子間距離は平均最近接粒子間距離, L に対応する散乱ベクトルの位置, q_m で散乱強度が極大をもつため, 得られた散乱強度の極大の位置から

$$L \sim 2\pi/q_m$$

で平均粒子間距離を見積もる。より詳細には液体の分布関数をモデルにしたものや⁵⁾, サイズと粒子間距離の間に拘束条件を入れたもの⁶⁾など, 何らかの分布モデルを仮定して測定された散乱強度にフィッティングをおこなう。精度の高いフィッティングをおこなうためには粒子のサイズ分布の効果と粒子の空間配置の分布の効果を同時に最適化する必要があり, その双方について適当なモデルを選択して非線形フィッティングをおこなう必要がある。しかし試料中のクラスターの量, サイズ, 数などの特徴的なパラメータは上述のような簡単な計算で求める事ができる。

以上の 3 種のパラメータは透過小角散乱強度を測定すると直接算出できるパラメータである。(4)~(6)式から分かるように慣性半径は強度の勾配, 粒子間距離はピークの位置から求めるため, 散乱強度の測定値が相対値であっても求めた慣性半径や粒子間距離の定量性には影響はない。一方積分強度は積分値そのものを用いるため, 相対変化を議論するときを除き, 散乱強度を絶対値, つまり単位体積あたりの散乱強度を電子一個の散乱能を単位として示す必要があり, このような規格化を施した散乱強度測定は絶対強度測定と呼ばれる。絶対強度測定には散乱強度の標準となる試料 (高分子標準試料や水, グラッシーカーボンなど) を測定し, 規格化をおこなう⁷⁾。

3. 表面近傍のナノ構造の評価

試料表面にナノ粒子などの小角散乱を起こす散乱体が分布しているとき、例えば基板表面にナノ粒子が固定されている、あるいは表面にナノドットがエピタキシャル成長している場合などでは、小角散乱を与えるナノ構造は試料の最表面のみに存在する。このような場合、前節で扱ったようにX線を試料に対して垂直に入射し、透過小角散乱強度を測定するのはX線の照射体積中に含まれるナノ構造の体積が少ないうえ、X線が試料の評価対象ではない基板に吸収されてしまう事から非効率である。そこで試料表面にすれすれの角度でX線を入射し、その散乱強度を測定する場合がある。これがすれすれ入射(Grazing Incidence) X線小角散乱法(Small-Angle X-ray Scattering, GISAXS)である^{8),9)}。このような測定に特徴的な、透過小角散乱法とは異なる部分を理解するため、まずすれすれ入射条件での試料とX線の進路を図2に示す。X線は空気中から物質に入射する場合、屈折をおこす。X線領域での物質の屈折率は1より小さいため、全反射は可視光とは逆に、真空側から物質側にX線が進む場合に観察される。全反射臨界角は $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ で与えられ⁴⁾、Cuの K_α 特性X線の場合(波長約1.54 Å)、Si基板に対して δ は 10^{-6} の程度、 α_c は 0.2° 程度となる。ただしここで δ は物質の屈折率実部の1からのずれである⁴⁾。

さて、材料表面あるいは表面近傍のナノ構造を評価するため、臨界角に近いすれすれの角度で入射する場合には、通常は無視できるX線の反射、屈折現象が強い影響を与える。その影響を具体的に見るため、いくつかのケースを図2に示す。ここで①、②、③はそれぞれ入射X線、表界面で反射したX線、屈折して透過するX線を示している。(A)は真空(あるいは一様な媒質)中に粒子が浮かんでいる場合で、散乱を考えるうえで必要なX線は入射X線①だけなので、最

図2 ナノ粒子を透過するX線のナノ粒子の位置による違いの模式図

初に議論した透過小角散乱の考え方で説明する事ができる。(B)はナノ粒子が基板の表面に存在する場合、(C)は粒子は基板上に存在するが、その上に一定の厚さの保護層がある場合、(D)は試料の表面から内部に向かって連続的にナノ構造が分布している場合である。このような試料に対する散乱強度を考えると、(B)では粒子直下にある基板表面により、入射X線が鏡面反射を起こす。そのため、粒子は入射X線、反射X線の2波が透過している状態になる。全反射やそれに近い条件では②の波も入射波①と同程度の強さを持つため、②の波による散乱も考慮しなければならない。(C)は(B)とほぼ同様であるが、ナノ粒子やその直下の界面にX線が届く前に一旦保護膜の表面で反射、屈折を起こしているため、粒子直下の界面に入射するX線の角度は試料表面に入射する角度とは異なる。(D)はX線の反射・屈折が明確に起こるのはナノ粒子のいない表面だけであるため、屈折した波が進む試料内部での散乱は(A)と似ている。以上から、(B)と(C)の例では透過の小角散乱とは異なり、透過X線の小角散乱と反射X線による小角散乱の重ね焼きのような状況が起こっている事が理解できる。そこで、ここでは(C)と(D)のケースについて実例を示しながら解説する。

3. 1 (C)のケース

先ほどは比較を簡単にするため、粒子に入射するX線だけを考えたが、実際には散乱されたX線が外部にある検出器で測定されるまでにどのような経路をとるのか、という考え方が必要になる。図3は膜内にあるナノドットに散乱されて外部の検出器に到達するX線の経路を示したもので、4つの経路を考える。このような計算には歪形波ボルン近似(Distorted Born Approximation, DWBA)が用いられるが¹⁰⁾、結果だけを示すと、図のように入射波がナノドットで直接散乱されて観察されるもの①、ナノドットに散乱された波が直下の界面で鏡面反射し、外部の検出器に届いたもの②、逆にナノドット直下の界面で鏡面反射した波がナノドットにより散乱されるもの③、最後に入射波が界面で鏡面反射して粒子に散乱され、散乱波が更に界面で鏡面反射して外部検出器に到達するもの④の4つの経路になる^{10),11)}。

透過小角散乱の項で既出の粒子形状を表す形状因子 $\Phi(q)$ を用い、(C)のケースについて結果だけを示すと、ある方向で観察されるGISAXSの散乱波の振幅 A は

図3 Si キャップされたGe ナノドット構造でのGISAXS 散乱波の光路

$$A(q_{\parallel}, k_z^i, k_z^f) = -k_0^2(1-n^2) \frac{e^{ik_0 r}}{4\pi r} T_1^i T_1^f \{ \Phi(q_{\parallel}, q_z) \\ + R_{2f}^f \Phi(q_{\parallel}, -k_z^f - k_z^i) + R_1^i \Phi(q_{\parallel}, k_z^f + k_z^i) \\ + R_{2f}^f R_2^i \Phi(q_{\parallel}, -q_z) \} \quad \cdots (7)$$

となる。ただし $q_{\parallel}$ は散乱ベクトルの基板面内方向成分、 k_z^i 、 k_z^f は入射波、出射波の波数ベクトルの z 成分で、散乱ベクトルの z 成分、 q_z とは $q_z = k_z^f - k_z^i$ の関係にある。 R_2^i 、 R_2^f 、 T_1^i 、 T_1^f は各々入射角と出射角での反射、透過に対するフレネル反射および透過係数であり、鏡面反射率の計算の手順により得られるが、界面の粗さや入出射角などに依存する。反射係数は角度の増加と共に急激に減少するが、透過係数は全反射臨界角に相当する部分にピークを持ち、大きな角度では 1 になる一方、反射係数は散乱角の増加に対して桁で減少する。そのため、角度の大きな領域では反射係数のかかる項の寄与は小さくなる¹¹⁾。図 4 は Si 基板上に形成した Ge ナノドットを約 40 nm の Si で被覆したナノドット試料からの GISAXS パターンである。図の点線で囲まれた部分がナノドットによる小角散乱部分である。厚さ(z)方向のサイズが

図 4 Si 基板上の Ge ナノドット構造からの GISAXS パターン

図 5 Si 基板上の Ge ナノドット構造の断面 TEM 像と GISAXS からの評価構造

数 nm 程度以下の散乱体の場合、特徴的な散乱プロファイルは比較的高角側にできるため、(7)式のうち第二項以降の各項はフレネル反射係数が小さくなって無視できる。この場合の解析は比較的単純で、第一項は全反射臨界角付近以外は透過小角散乱とほぼ同様に扱ってよい。図 5 はこのようにして得られた解析結果と断面 TEM によって調べた組織写真の比較である¹¹⁾が、両者はよい対応を示している事がわかる。つまり試料を破壊して断面薄片を作らなくとも形状を評価できる。第一項が透過小角散乱と異なっている点はフレネル係数で、この点については次の例のところで解説する。なお、第 2～4 項が無視できないケースとは、例えばナノ構造自体が比較的大きく(典型的には数十～百 nm)、低角度領域を測定・解析する必要がある場合で、例えばブロック共重合体薄膜などの場合には無視できない場合が多い¹²⁾。ブロック共重合体場合にはマイクロ相分離構造の結晶的な周期性を反映する小角回折スポットを測定するため¹²⁾、GISAXS での動力学的效果は同じ回折指数をもつ回折スポットが q_z の異なる 2 箇所と同時に観察される結果となる。そのため、無視してよいかどうかの判断は比較的容易である。上記の Case (C) で述べたように、動力学的效果を垂直方向に異なる 2 つの入射波があることに相当すると考えれば、あるべき回折スポットの位置が異なる入射方向に対応して縦に 2 つ分かれたと考えればよい。しかし図 4 の破線で囲んだ強度のように連続的に変化する強度分布の場合には強度プロファイルからの判断は難しいため、(7)式を使った散乱強度シミュレーションをおこない、実際の強度と比較する¹¹⁾。

3. 2 (D) のケース

表面近傍に連続的にナノ粒子が分布する場合、粒子が分布している内部で反射波を考える必要はない(基板の厚さは十分厚いため)ので、先ほどの①の過程を考えれば事足りる。(C)のケースのように基板と膜の界面からの反射を考慮する必要がないため、内部の散乱については吸収を含めた屈折効果のみを考慮すればよい。したがってその散乱の式は

$$I(q) = T_1^2 T_1^2 \exp(i(k_z^f - k_z^i) \cdot z) S(k_z^f - k_z^i, q_{\parallel}) dz \quad \cdots (8)$$

とあらわされる。この場合には表面での屈折と内部での吸収の効果を取り込めば十分である。このような試料に対して入射角を全反射臨界角 α_c から順次増加させて X 線の侵入深さを変えながら GISAXS 強度を調べると、試料内部に分布している散乱体の深さ分布の情報が得られる。全反射臨界角より小さな角度領域では、X 線がほとんど透過せず、臨界角相当のところでエバネッセント波に相当する表面での X 線電場増強が起こる。クラスターが非常に小さい場合には屈折効果があまり重要でない高角側領域を扱うため、更に単純化して試料内部の屈折率虚部、つまり吸収効果だけが影響すると考えると散乱強度の式は更に簡単になり¹³⁾、

$$I(q) = \int_0^\infty \Phi^2(q, z) \exp(-\mu z / \sin \theta_i) \exp(-\mu z / \sin \theta_f) dz \quad \cdots (9)$$

特に散乱体が球状のナノクラスターであると考え、散乱強度をギニエ近似で示し、ギニエ近似による解析の対象角度範囲

図6 Al-Ag合金の表面からの平均半径分布

($q < 2\theta_G$)とすると,

$$\cong \int_0^\infty \exp(-R_g(z)^2 q^2 / 3) \exp(-uz / \sin \theta_i) \exp(-uz / \sin(2\theta_G - \theta_i)) dz \quad (10)$$

と表すことができる。このとき、ギニエ近似は低角側の領域、例えば $\theta = \theta_G$ で示される角度の近傍でおこなわなければならないという事を考慮すると、入射角が大きくなる事により逆にギニエ近似をおこなう散乱角に相当する出射角は $2\theta_G - \theta_i$ のように小さくなる。

図6はギニエプレストン(GP)ゾーンを形成するAl-Ag合金の単結晶材を熱処理した試料について、入射角を変化させた場合の平均半径の深さ分布状態を示している¹³⁾。GPゾーンとは、アルミニウム合金などの熱処理過程で形成される微小析出物で、Al-Agの場合のように準安定相として取り扱えるものも存在する。表面に近いほどギニエ半径は小さいが、これは表面での原子空孔枯渇により拡散が遅滞している結果であると考えられる。サイズの変化が見られる表面層はこの解析から約0.3 μm程度であると結論付けられた。どの程度の深さまでの変化が検出可能であるかは膜による吸収効果の他、(10)式に示すギニエ領域の角度と侵入深さを満たす入射角の関係の制限があるため、対象とするナノ粒子のサイズにもよる。例えば大きな粒子が深い位置まで分布しているような場合、ギニエ近似が成り立つ角度領域はごく低角に限られるため、ギニエ近似が成り立つ角度程度の入射角ではX線が十分深く侵入できない、極端な場合ではギニエ近似が可能な角度領域が全反射臨界角程度になってまったく深さ分解測定ができないという場合もありうる。従って、このような深さ分解が可能であるかどうかは評価対象となる粒子の大きさ(ギニエ領域となる角度範囲)とX線が興味のある深さに到達するのに必要な入射角の関係で決まる¹³⁾。上記の例では試料厚さである300 μm程度全体が単結晶の試料であるが、基板上的薄膜であってもX線の侵入深さより膜厚が大きな場合にはバルク試料として同様に扱う事ができる。ただし、これまで解説してきたGISAXSの解析方法が適用できるためには反射率測定・解析が可能な程度に試料表

面が十分平滑であることが必要である。

4. まとめ

すれすれ入射でのX線小角散乱(GISAXS)測定による材料表面近傍のナノ構造の評価の考え方を説明するため、通常の透過小角散乱の概説と、ナノ粒子あるいはナノ析出物を例としてGISAXSの強度の考え方について解説した。2つの例で分かるように、試料の組織や構造によってどの程度厳密な取り扱いが必要となるかが変わってくるが、それは逆に考え方を理解していれば試料に応じて必要以上に厳密な計算をしなくとも十分な情報が得られることでもある。本解説では紙面の関係でGISAXSの強度を計算する場合に重要な鍵のひとつである反射率とフレネル係数の計算方法については割愛した。反射率については成書があり^{14),15)}邦文でも詳しい教科書が出版されている¹⁶⁾のでこれらを参照いただきたい。また、X線の入射角を制御して評価する深さを制御するという手法は回折を使うひずみ評価などでも利用される¹⁷⁾。

本稿がGISAXSに興味を持っていただく端緒となれば幸いである。

(Received October 26, 2015)

文 献

- 1) A. Guinier, D. Fournet; Small-angle Scattering of X-rays, (John Wiley & Sons, New York, 1955).
- 2) O. Glatter, O. Kratky (eds.); Small-angle X-ray scattering, (Academic Press, New York 1983).
- 3) 奥田浩司; 日本結晶学会誌, 41, 327 (1999).
- 4) J. Als-Nielsen, D. McMorrow; Elements of X-ray Physics, 2nd ed., (John Wiley and Sons, Chichester, 2011).
- 5) J. Als-Nielsen, D. McMorrow; X線物理学の基礎, 雨宮慶幸 他監訳 (講談社, 2012).
- 6) W. L. Griffith, R. Triolo, A. L. Compere; *Phys. Rev. A*, 35, 2200 (1987).
- 7) J. S. Pedersen; *Phys. Rev. B*, 47, 657 (1993).
- 8) F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, P. R. Jemian; *Metall. Mater. Trans. A*, 41, 1151 (2010).
- 9) A. Naudon; Modern Aspects of Small-angle Scattering, H. Brummberger (ed.), NATO ASI Series C 451, (Plenum, NY, 1992).
- 10) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley; *Phys. Rev. B*, 38, 2297 (1988).
- 11) M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn; *Phys. Rev. B*, 52, 16855 (1995).
- 12) H. Okuda, M. Kato, K. Kuno, S. Ochiai, N. Usami, K. Nakajima, O. Sakata; *J. Phys. Cond. Matt.*, 22, 474003 (2010).
- 13) A. Hexemer, P. Müller-Buschbaum; *IUCrJ*, 2, 106 (2014).
- 14) H. Okuda et al.; *Trans. Mater. Soc. Jpn.*, 28, 27 (2003).
- 15) J. Daillant, A. Gibaud (eds.); X-ray and Neutron Reflectivity, chaps., 2&3 (Springer Verlag, Berlin, 2009).
- 16) M. Tolan; X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, (Springer Verlag, Berlin, 1999).
- 17) 桜井健次(編); X線反射率法入門, (講談社サイエンティフィック, 2009).
- 18) H. Okuda, J.-K. Shin, S. Iwamoto, K. Morishita, Y. Mukai, H. Matsubayashi, S. Ochiai, A. Otto, E. J. Harley, A. P. Malozemoff, M. Sato; *Scripta Mater.*, 58, 687 (2008).