

蛍光 X 線ホログラフィーによる局所格子歪みの評価

林 好一

東北大学金属材料研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

八方直久

広島市立大学院情報科学研究科 〒731-3194 広島市安佐南区大塚東三丁目 4-1

細川伸也

熊本大学大学院自然科学研究科 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

要旨

蛍光 X 線ホログラフィーは、特定元素周辺を数 nm にわたり三次元原子配列を再生できる優れた 3D 中距離局所構造解析技術である。最近では、原子ゆらぎに対して敏感であることも判明し、局所格子歪みの評価に有効であることが分かってきた。我々はドーパント周辺や混晶に対して、蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、それら格子歪みの状態を評価した。ドーパント周辺では動径方向よりも角度方向に原子がずれやすいことや、同一材料内においても、格子歪みを起こしやすい元素と安定な元素が存在するなど、興味深い事実がいくつも判明した。

1. はじめに

蛍光 X 線ホログラフィー¹⁾は、特定元素周辺の三次元原子配列をホログラムとして記録することができる画期的な構造解析法である。構造モデルを用いた試行錯誤的な類推を必要とせず、測定されたホログラムに簡単なデータ処理を施すことによって、一義的に三次元原子像を再生させることができる。もちろん、原子レベル構造解析手法としては、X 線回折法や X 線吸収微細構造法 (XAFS) が確立されており、非常に多くの分野でよく利用されている。これらの手法と比べた、蛍光 X 線ホログラフィーならではの特徴がいくつかある。まず、X 線回折は、基本的に周期的な原子配列を求める方法であり、そのため試料には並進対称性を要する。それに対して、蛍光 X 線ホログラフィーの場合、試料の並進対称性は必須条件ではなく、方位対称性があれば良い。例えば、有機分子の構造解析を行おうと思えば、結晶を成長させる必要はなく、Fig. 1 のように、基板の上に特定方向に配列 (配向) させることができれば良い。また、そのような理由から、単結晶中のドーパントなどの構造解析に対しても強力である²⁾。同じように特定元素周辺の局所構造解析が行える XAFS は、角度的に平均化した動径分布関数を求める手法であり、第一、二近接原子までの距離や配位数などは、かなり正確な情報を求めることができる。これに対し、蛍光 X 線ホログラフィーは、数 nm にわたる広い範囲の局所構造を三次元原子配列として可視化できる点が強みである。

これを我々は 3D 中距離局所構造と呼んでいるが、この特徴から、nm オーダーの特異なクラスター構造など、従

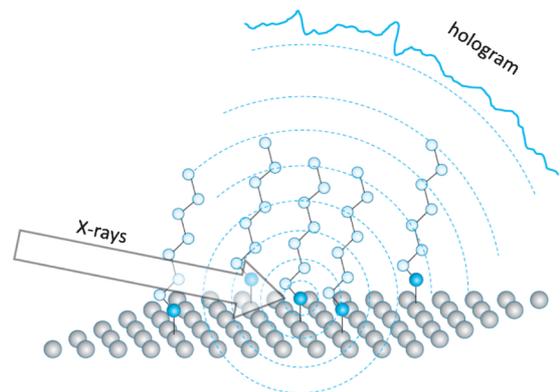


Fig. 1 Concept of X-ray fluorescence holography.

来手法では解明困難であった構造体の発見に対し、有効な手法となっている。我々は2009年に、形状記憶合金の関連材料である $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$ 単結晶における相転移挙動を蛍光 X 線ホログラフィーで評価した。この材料は、常温から低温に向かって parent (P) 相, incommensurate (IC) 相, commensurate (C) 相が存在するが、P 相においては、均一に分布していた原子が、C 相では、半径 8 Å 程度のクラスター的な構造をベースにした不均質な構造へと変化することが明らかとなった。また、クラスター内部は原子ゆらぎが凍結していることも分かり、相転移時のフォノンソフト化に対する極めて有効な構造的知見を提供できた³⁾。

また、原子の、本来のサイト (理想位置) からのずれに対しても非常に敏感であり、再生された原子像を詳細に解

析することにより、局所的な格子歪みに対する定量的な情報が得られる。例えば、ある結晶の中に原子半径の異なるドーパントを添加すると、当然、その周辺の格子は歪むが、何結合先まで歪みが持続するのかが、従来の構造解析法では明らかにできない。我々は、蛍光 X 線ホログラフィーの特徴を活用し、混晶系物質において“長年解決されなかった課題”である、相反する現象のポーリング則とベガード則の両者をつなげるモデルの構築と、局所的な格子歪を引き起こす原子配置を求めることができた⁴⁾。本稿では、蛍光 X 線ホログラフィーの応用研究として、主に局所格子歪みの評価に関して焦点を絞り、いくつかの事例を紹介していきたい。

2. 背景

蛍光 X 線や光電子などの X 線を照射した際の二次放射線の回折現象を利用した構造解析技術は古くから存在する。例えば、Kossel 線や菊池線は、それぞれ、蛍光 X 線、光電子・オージェ電子・非弾性散乱電子が、まさしく、励起ビームを照射した結晶からの Bragg 反射によって形成される二次元パターンであり、古くは、結晶性の評価などに利用されてきた。その Kossel 線⁵⁾や菊池線⁶⁾が発見されたのは、1920年代後半から1930年代前半にかけてであり、一世紀弱前のクラシックな技術と言える。広義に解釈すれば、これら Kossel 線や菊池線も、蛍光 X 線ホログラフィーや光電子ホログラフィーの一部であるが、それらが原子分解能ホログラムだと提唱されたのは、1986年になってからである。その後、検出器の発達も相まって、ホログラフィーとしての研究が急速に進むことになった。

光電子ホログラフィーは、光電子強度のバックグラウンドに対する振幅が20-50%あるために測定が行いやすく、そのために、比較的早い1990年にそのパターンの観測がなされ⁷⁾、原子像の再生まで行われた。一方、0.1%程度の振幅しか持たない蛍光 X 線ホログラフィーも、1996年には、Tegze と Faigel というハンガリーの研究者によってデモンストレーションが行われた⁸⁾。通常の X 線管球を用いた彼らの実験では、十分に統計精度を稼ぐために三ヶ月の測定時間を要した。そのため、高強度の単色 X 線が必要と分かり、そのアクティビティーは、すぐに放射光に移ることとなった。

高強度の X 線と先端の検出システムを組み合わせることによって、三ヶ月の測定時間は数時間に短縮された。また、再生される原子像の分解能は0.5 Å に達し⁹⁾、酸素などの軽元素も可視化できようになった¹⁰⁾。測定できる試料は、前章での述べたように方位対称性を要するために、アモルファスや粉末試料は測定できず、数ミリサイズ以上の単結晶やエピタキシャル膜が対象となる。但し、レンジオーダーを持つ結晶のみでなく、クラスターや表面吸着物、ドーパント²⁾、準結晶¹¹⁾なども適用可能である。

また、前章でも述べているが、非常に正確に測定したホログラムパターンから、数 nm 範囲にわたる 3D 原子像が得られ、原子ゆらぎに対して敏感であることも分かってきた。このような特徴から、ここ数年の間、混晶系の格子歪みの評価やドーパント周辺のナノ構造体解明に対し、様々な新しい知見が得られてきている。筆者の一人林は、放射光学会誌において、蛍光 X 線ホログラフィーの解説を、1998年¹²⁾と2002年に二回執筆した¹³⁾。それから10年以上経ち、今回で3回目であるが、応用研究の面で大きく進展したと考えている。

3. 原子分解能ホログラフィーの原理

蛍光 X 線ホログラフィーには、ノーマル及びインバースという二種類のモードが存在する。Fig. 2 は、その両モードを、単純な二量体モデルを用いて説明したものである。Fig. 2(a) に示しているノーマルモードにおいては、まず、原子 A が入射 X 線によって励起され、蛍光 X 線を放出している。蛍光 X 線の光波の一部は、非常に低い確率であるが、近接原子 B によって散乱され、散乱されない蛍光 X 線の波と遠方で干渉する。これら散乱された波と散乱されない波が、それぞれ、ホログラフィーにおける物体波 (object wave) と参照波 (reference wave) の役割を果たす。従って、ホログラムとは、蛍光 X 線の二次元的な空間強度分布そのものとなる。

二量体の場合、ホログラムパターンは比較的簡単な式で表すことができる。原子 A と B の距離 d 、蛍光 X 線の射出角を θ とすると、物体波と参照波の行路差は、 $d(1 - \cos \theta)$ と表すことができる。原子に散乱される際に、蛍光 X 線の波が位相 π だけシフトするので、蛍光 X 線の波長を λ とすると、 $d(1 - \cos \theta)\lambda$ が半整数のときに、蛍光 X 線の強度の最大値が現れる。原子 A の散乱因子を $f(\theta, \lambda)$ としたときに、蛍光 X 線の強度 $I(\theta, \lambda)$ は、

$$I(\theta, \lambda) = \left| 1 - \frac{\lambda r_e f(\theta, \lambda)}{2\pi d} e^{i2\pi d(\cos \theta - 1)/\lambda} \right|^2 \\ = 1 - 2\text{Re} \left(\frac{\lambda r_e f(\theta, \lambda)}{2\pi d} e^{i2\pi d(\cos \theta - 1)/\lambda} \right) \\ + \left| \frac{\lambda r_e f(\theta, \lambda)}{2\pi d} e^{i2\pi d(\cos \theta - 1)/\lambda} \right|^2, \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 r_e は古典電子半径である。X 線に対する原子散乱断面積は極めて小さいため、 $\lambda f(\theta, \lambda)/2\pi d$ は 10^{-3} 以下となる。従って、式(1)は、

$$I(\theta, \lambda) \cong 1 - 2\text{Re} \left(\frac{\lambda r_e f(\theta, \lambda)}{2\pi d} e^{i2\pi d(\cos \theta - 1)/\lambda} \right). \quad (2)$$

と近似することができる。式(2)の第二項が原子 B の位置

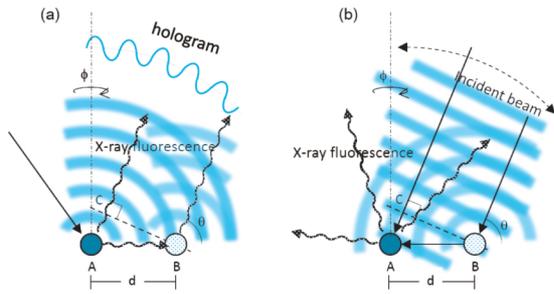


Fig. 2 Principles of X-ray fluorescence holography. (a) Normal mode. (b) Inverse mode.

を記録したホログラムとなる。

Fig. 2(b)には、インバースモードの原理を示す。インバースモードは、ノーマルモードの時間反転バージョンであり、基本的にはノーマルモードと等価なホログラムが記録できる¹⁴⁾。ここでは、原子Aに直接近づく入射X線の波が参照波、そして、原子Bによって散乱された後で原子Aに近づく波が物体波としての役割を果たす。これら参照波と物体波は、原子Aの周辺でX線定在波を形成する。このX線定在波のパターンは、入射X線の方位によって変化し、結果として、原子Aからの蛍光X線の強度変化をもたらす。この蛍光X線の強度の、入射X線の方位に対する関数が、ノーマルモードと等価なホログラムとなる。従って、式(1)もしくは(2)も、そのままインバースモードにも適用される。但し、その場合、 θ は入射X線の方位角、 λ は入射X線の波長となる。

このように、インバースモードの場合、入射X線の波長でホログラムを記録するために、原子Aの吸収端以上のX線の波長すべてでホログラムを記録することができる。この点は、蛍光X線の波長でしかホログラムを記録できないノーマルモードと大きく異なる。多くの波長でホログラムを記録することによって、原子像における様々なゴーストイメージを抑えることができ、より正確な原子像が得られる。そのような理由から、近年の蛍光X線ホログラフィーの実験は、ほとんど、インバースモードで測定されている。

より現実的な大きな原子クラスターを計算モデルとして用いる場合には、式(2)を拡張した次の式(3)を用いる方が便利である。入射X線の波数ベクトル \mathbf{k} とした場合の蛍光X線の強度を $I(\mathbf{k})$ は以下のように表すことができる。

$$I(\mathbf{k}) \cong 1 - 2\text{Re} \sum_j \left[\frac{r_e f_j(\theta_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{k}})}{r_j} e^{i(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - kr_j)} \right] + \left| \frac{r_e f_j(\theta_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{k}})}{r_j} e^{i(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - kr_j)} \right|^2 \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{r}_j はj番目の原子の座標であり、 f_j はj番目の原子の原子散乱因子である。 $\theta_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} と \mathbf{r}_j のなす角である。

式(3)はインバースモードの場合の式であるが、 \mathbf{k} を $-\mathbf{k}$ に入れ替えることによって、ノーマルモードでも使用できる。二項目が、式(1)の場合と同じくホログラムとなる。三項目は、Bragg条件を満たす時以外は、非常に小さい値になるために無視できる。

以下の式(4)は、三次元フーリエ変換とも呼べる Helmholtz-Kirchhoff formula¹⁵⁾の式である。

$$U(\mathbf{k}) = \iint e^{-i\mathbf{k}r} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (4)$$

ここで、 $\chi(\mathbf{k})$ はホログラムであり、 $I(\mathbf{k})$ から振動成分のみを取り出したものである。この式を用いてもホログラムから原子像を再生させることはできるが、多波長ホログラムから再生させる場合には、次式を用いる¹⁶⁾。

$$U(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}r} \iint e^{-i\mathbf{k}r} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (5)$$

この式は、式(4)に $e^{-i\mathbf{k}r}$ を掛けたものであるが、異なる波長のホログラムからの $U(\mathbf{k})$ を足し合わせることで、真の原子像のみを強調させ、ゴーストイメージを低減させることができる。

多波長再生法の効果を示すために、33453個の原子から構成されるCuIクラスターをモデルとして用い、ホログラムの計算を行った。CuIクラスターは、Fig. 3(a)に示すように閃亜鉛構造($a = 6.0518 \text{ \AA}$)を持っており、12.0 keVのX線を照射し、Cuからの蛍光X線を検出することによって、インバースモードでホログラムを記録すると仮定している。ホログラムから、式(5)を用いて再生した原子像の(004)面のIの原子像をFig. 3(b)に示す。観測される原子像は、ゴーストも多いが、実線円で示される実像と破線円で示される共役像の両者が観測されていることが分かる。共役像は、(00 $\bar{4}$)面に存在するI原子に起因し、原点を中心とした点対称な位置に現れる。Fig. 3(c)は、12.0 keV、12.5 keV、13.0 keV、13.5 keV、14.0 keVの5つの入射X線のエネルギー(波長)で記録したホログラムから再生した原子像である。Fig. 3(b)に比べると、共役像はほとんど消え、ゴーストイメージも大きく低減されていることが分かる。

4 keV程度のエネルギー幅において、0.5 keVステップでホログラムを測定することによって、定量的な構造解析が可能となってくるようになってきた。また、より広い範囲を正確に再生させる場合には、エネルギーステップを細かくする必要があることも、経験的に分かっている。

最近では、SPEA-MEM (scattering pattern extraction algorithm using maximum entropy method)¹⁷⁾と呼ぶ、フイッティングベースの原子像再生技術を利用する場合も多い。これは、多くの波長でホログラムを測定できない場合に有効である。また、並進対称ベクトルをオプションとし

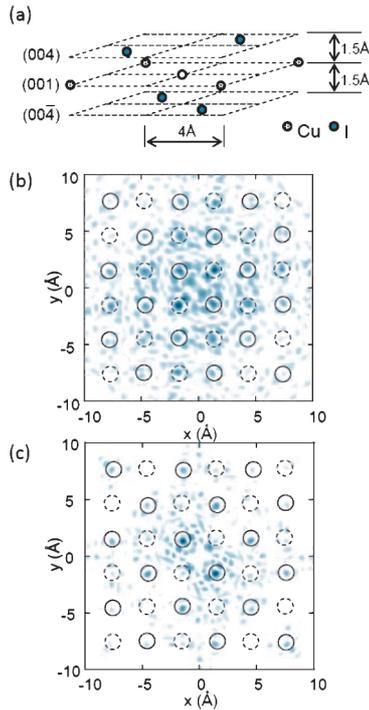


Fig. 3 Atomic images of (004) plane of CuI crystal from the single energy and multiple-energy holograms. (a) Illustration of CuI crystal with a zinc blende structure. (b) The atomic image reconstructed from the theoretical single energy hologram. (c) The atomic image reconstructed from the theoretical multiple-energy hologram.

て再生時に入れることも可能であり、この場合、単波長ホログラムからでも非常に鮮明な原子像を再生することが可能となる。

4. 測定法と実験装置

Fig. 4(a), (b)は、それぞれ、ノーマルモード、インバースモードにおけるホログラム測定法の概念図である。(a)のノーマルモードにおいては、一次ビームによって励起された蛍光X線の空間強度分布がそのままホログラムとなる。従って、広い面積の二次元検出器があれば、試料や検出器を動かすことなく測定できる。但し、試料からは、目的の元素以外の原子からも二次放射線が放出されることが多い。複数元素の蛍光X線が分離できずに検出された場合、様々なパターンの平均値となり、実質的に目的のホログラムは測定できない。このため、検出器には、目的の放射線のみを選択できるエネルギー分解能があることが望ましい。蛍光X線ホログラフィーの場合、適当なエネルギー分解能を有する二元X線検出器が今のところ無いため、高いエネルギー分解能を有する一素子半導体検出器を、試料周りに走査してホログラム測定することが多い¹⁸⁾。

Fig. 4(b)のインバースモードの測定においては、励起

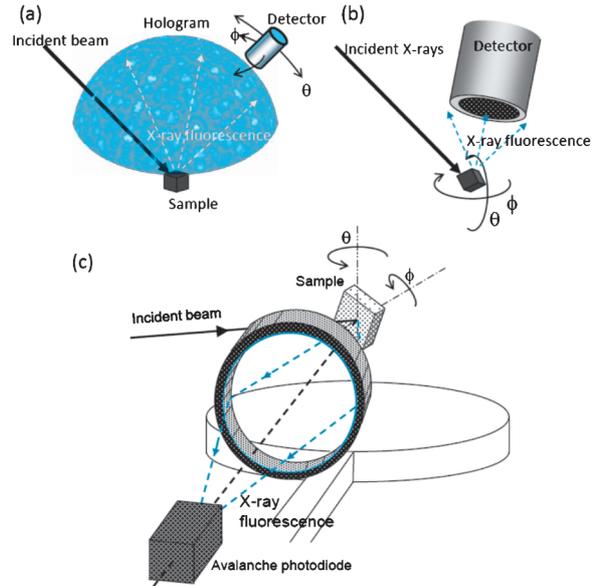


Fig. 4 Schemes of hologram measurements. (a) Normal mode. (b) Inverse modes. (c) Experimental setup with shaped crystal analyzer and avalanche photo diode.

ビームに対して、試料の方位を二次元的に変化させて、そのときの目的元素からの蛍光X線の強度変化を測定することによってホログラムを測定することができる。基本的には、全ての方位に放出される蛍光X線を残さずに検出することが理想的である。しかしながら現実的には難しいので、図のように検出器を近づけて、なるべく広い立体角で検出することが望ましい。我々は、半導体検出器の代わりに、**Fig. 4(c)**のように湾曲した分光結晶と高速X線検出器アバランシェフォトダイオードを組み合わせた検出システムを使うことが多い。この場合、蛍光X線の受光立体角は減るが、1秒間に計測できるX線光子の数は三桁以上向上するため、数時間でのホログラム測定が可能となる。高強度のX線が得られる放射光実験施設において、よく使われるシステムである¹⁹⁾。

蛍光X線ホログラフィーに用いる試料は、形状による蛍光X線の強度変調を避けるために、試料表面は研磨していることが望ましい。X線の入射角 θ が大きい場合でも、試料からこぼれないようにするために、mmオーダーのサイズの試料が必要となる。ただ、数ミクロンのX線を使用することができれば、原理的には、ミクロンオーダーの試料を測ることもできる。また、測定において、試料の回転角 ϕ とX線の入射角 θ の角度ステップは 1° 程度、もしくはそれ以下であり、なるべく波数空間における体積を稼ぐために、走査する角度範囲は $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ と $0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ などの広い範囲が望ましい。

5. 原子のゆらぎと原子像

Fig. 5(a)は、ZnTe単結晶の多波長ホログラムから得ら

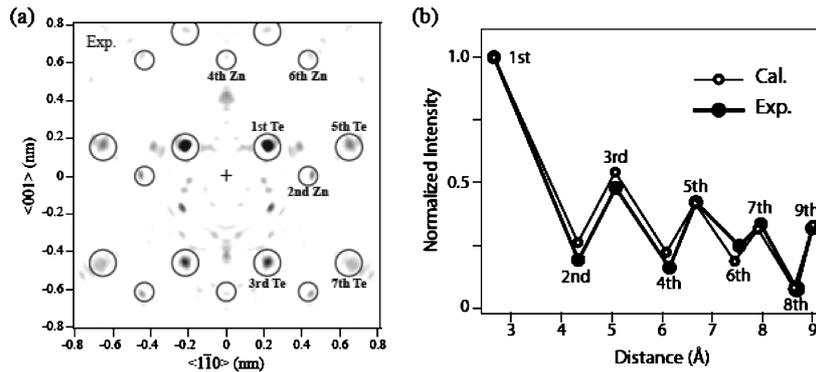


Fig. 5 (a) Atomic images of (110) plane of ZnTe and (b) distance dependence of the image intensities. Taken from Ref. 21.

れた Zn 原子周辺の (110) 面の原子像である。ホログラムは、11.0~14.0 keV (0.5 keV ステップ) の範囲の入射単色 X 線を用いて測定している。図から、像強度は原子番号が大きい程強く、また、原点から遠ざかるに従って減衰していくことが分かる。このように、半径 10 Å 以下で観測される全て原子像の強度をプロットしたものを、Fig. 5 (b) に示す。強度変化がジグザグしているのは、横軸に Zn 原子からの距離をとると、Te と Zn が交互に現れるためである。また、同グラフに、計算によるホログラムから再生した原子像の強度変化もプロットした。実験及び計算値の原子像強度は、第一近接のもので規格化してある。グラフから分かるように、両者の強度変化は非常に良い一致を示している。このように、少なくとも標準試料に対しては、10 波長程度の多波長ホログラム法を用いれば、像強度は計算によって再現できることが分かる。一見、当たり前のことのように感じる読者も多いと思うが、波長の数が少ない場合には、入射 X 線の消光効果²⁰⁾や双画像問題が大きく影響し、このように一致させることは困難である。また、このようなことが可能になった背景には、十分な統計精度でホログラムを測定する技術や、インバースホログラムに残存するノーマルモードの成分を除去する解析法を確立したことなども貢献している²¹⁾。計算と実験値を合わせるといふ点は、他の解析技術では日常的に行われている何気ないことであるが、蛍光 X 線ホログラフィーにおいては、ようやくそのレベルに達した段階である。今後、我々が未知試料を解析する上で重要なポイントとなる。

次章以降で紹介する応用研究の事例は、全て格子歪みに関するものである。そのため、原子位置の特定位置からのずれと、原子像の変化の関連を調べる必要がある。まずは、単純な Zn-Te の二量体モデルを用い、散乱体である Te 原子にある分布を与えてホログラムを計算した。ここでは、Fig. 6(a) 及び (b) に示すように、Te が Zn に対して角度方向にのみシフトする円盤状分布と、動径方向のシフトも考慮した球形状分布の二種類を仮定した。(a) のモデルの必要性は、主に第一近接原子に対してである。一般的

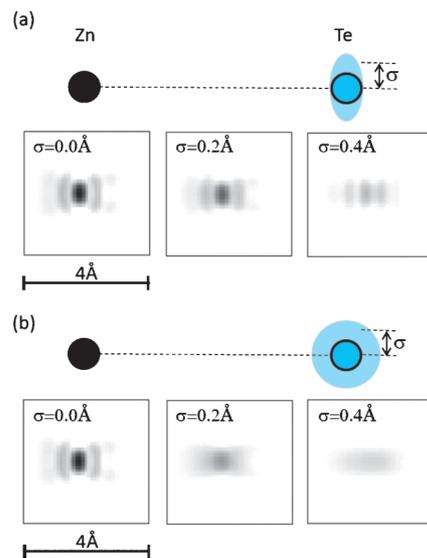


Fig. 6 Atomic images of Te atoms from theoretical holograms with (a) disk-like and (b) sphere distribution models. σ is a half width of half maximum of the Gaussian distribution.

に、二原子間の結合距離は強固である場合が多く、物質の組成が変わり格子定数が変化した場合でも、結合距離は保たれている場合が多い²²⁾。このため、格子歪みを緩和させるためには、角度方向のシフトが重要な役割をもつ。一方、第二近接以降の原子に対しては、このような拘束を考える必要がないので、球状分布で考えて差し支えない。

Fig. 6(a), (b) に示す原子像は、それぞれ、円盤及び球状にガウス分布をもたせた Te 原子からの多波長ホログラムから再生させたものである。ここで、入射 X 線のエネルギーは、11.0~14.0 keV (0.5 keV ステップ) と仮定した。ガウス分布の半値半幅である σ を大きくした場合に、原子像のサイズはさほど変わらずに、強度のみが大きく減衰していることが分かる。これは、ホログラムから再生される原子像の分解能が 0.5 Å であることに起因する。従って、この範囲内で原子位置に分布をもたせても、像の形状には大きな影響を与えない。Fig. 7 は、 σ の値を変えた際

の、原子像の強度変化をプロットしたものである。この図より、強度変化は、二次元的な円盤状分布よりも三次元的な球状分布の方が大きいことが分かる。

6. 応用研究

6.1 ドーパント

単結晶中のドーパントの解析は、蛍光 X 線ホログラフの最も重要な応用の一つである。数 nm 先の広い範囲にわたって 3D 原子像を再生できるという特徴から、ドーパント周辺の局所格子歪みに関して有益な情報を得ることができる。このような構造的性質は、半導体等の電子物性に大きく関与している。我々は、赤外線通信等に用いる InSb に 0.5% ドープした Ga の蛍光 X 線ホログラムを測定した。また、標準試料として GaSb の Ga 蛍光 X 線ホログラムも観測した²³⁾。

Fig. 8 (a) 及び (b) は、それぞれ、(004) 面の $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$

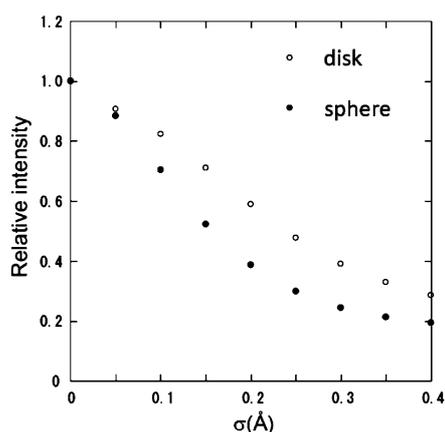


Fig. 7 σ dependences of atomic image intensities. Open and filled circles indicate the intensities obtained disk-like and sphere distributions depicted, respectively, in Fig. 6.

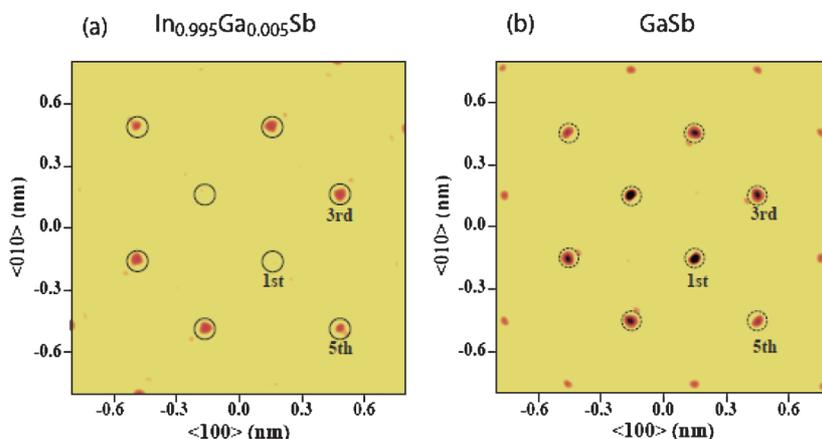


Fig. 8 (Color online) Atomic images of (a) $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ and (b) GaSb on the (004) plane. Circles indicate the ideal atomic positions of the corresponding (a) InSb and (b) GaSb. Taken from Ref. 23.

Sb 及び GaSb の原子像である。両者を比較した際の、最も大きな違いは、第一近接原子の強度である。 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ の場合には、近接の Sb 原子像は非常に弱く、GaSb の場合には強く観測されている。Fig. 9 は、半径 12 Å までにおける、 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ と GaSb における Sb 原子像の強度をプロットしたものである。また、それぞれのプロットの下に、 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ と GaSb の原子像強度の比を示した。実に第一近接原子の強度は、標準試料の 37% である。このように強度が減少する理由は、Fig. 7 の結果を考慮すると、原子半径の異なる Ga が In サイトに置換することによって、第一近接 Sb が大きく揺らいでいることが考えられる。この濃度における Ga-Sb 原子間距離は 2.67 Å であり、マトリックスである In-Sb 原子間距離は 2.80 Å であることを考えれば、約 0.13 Å 内側にシフトしていることになる。しかし、単純に内側にシフトするだけならば、原子像の強度は減衰することはない。

XAFS の結果から、Ga-Sb 原子間距離はかなり強固であり、動径方向のゆらぎも 0.05 Å と非常に小さいことが分かっている。このため、Fig. 6 (a) に示すように、角度方向にのみ大きく揺らいでいることが分かる。この角度方向の分布を計算すると、 $\sigma_a = 0.4$ Å と非常に大きな値となった。このような変化は、 $\text{Cd}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{Te}$ における Zn 周辺の構造にも見られる²⁴⁾。従って、ドーパント周辺の第一近接原子が、動径方向よりも角度方向に大きく変化するという現象は、比較的ユニバーサルな現象なのだと考えられる。さらにグラフを見ると、Ga から遠ざかるに従い、 $\text{In}_{0.995}\text{Ga}_{0.005}\text{Sb}$ と GaSb の原子像の強度値が近づいている。このことより、原子位置が安定化し歪みの緩和が起きていることが分かる。但し、第三近接原子の強度も標準試料の 77% であることから、ゆらぎが持続しており、十分に緩和していないことも分かる。

6.2 混晶

化学量論組成に基づかない混晶は、大きな格子歪みを伴った結晶を構成している。その格子歪みの状態を知るために、様々な混晶に対して、X線回折やXAFSなどの構造評価が行われてきた。例えば、Fig. 10は、希薄磁性混晶半導体 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ の格子定数、Zn-Te、Mn-Te 結合距離の Mn 濃度依存性を示したものである。ここで、X線回折から求まる格子定数 $\sqrt{3}a/4$ は、ベガード則に従い、Mn 濃度とともに大きく値が変化する。一方、XAFSによって求まる Zn-Te、Mn-Te 結合距離はポーリング則に従うので、組成が変化しても殆ど一定である。このような不整合は、X線回折が平均的周期構造、XAFSが2, 3原子先までの短範囲局所構造という、観測できるスケールが異なることに起因する。従って、両者の中間とも言える中距離局所構造を観測できる蛍光 X 線ホログラフィーによ

て、新たな知見が得られる。ここでは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ を試料として選定し、Zn からの蛍光 X 線ホログラムを測定し、得られた原子像を標準試料である ZnTe と比較した。

Fig. 11は、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ と ZnTe の (004) 面の原子像である。ここで観測されているのは、全て Te の像であり、これより $a/4$ 下の位置に Zn 原子が存在する。注意深く両原子像を比較すると、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ における第1, 第3, 第5近接 Te 原子像が、ZnTe のものより弱いことが分かる。しかし、第13近接原子において強度が回復している。

Fig. 12は、横軸に Zn 原子からの距離をとった場合の、Te 原子像の強度変化を、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 及び ZnTe に対してプロットしたものである。このグラフからも分かるように、8 Å 以遠の原子も同様に標準試料の7-8割程度にまで回復している。これらのことは、第3結合距離までは、格子が大きく歪んでいるが、その後、緩和していくことを示

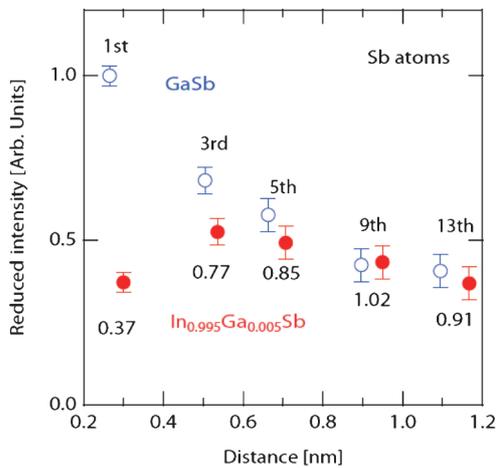


Fig. 9 (Color online) The image intensities of the Sb atoms on the (004) plane in the $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$ and the reference GaSb crystals as a function of the distance from the central Ga atoms, given by solid and empty circles, respectively. The ratios of these intensities are given below the marks.

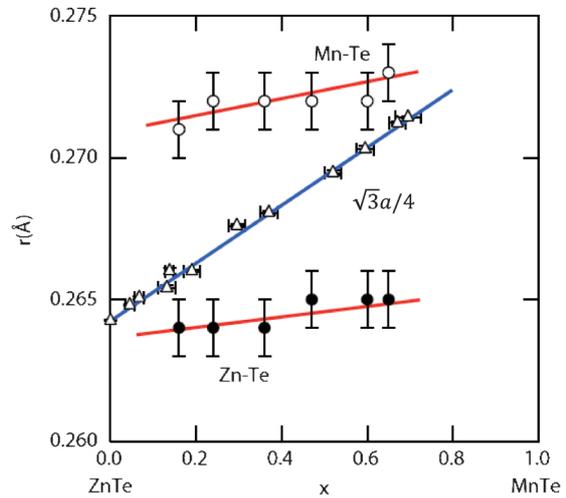


Fig. 10 (Color online) The concentration dependence of the nearest neighbor distance obtained from XD (triangles) and XAFS (circles) results for mixed crystals of $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Taken from Ref. 4.

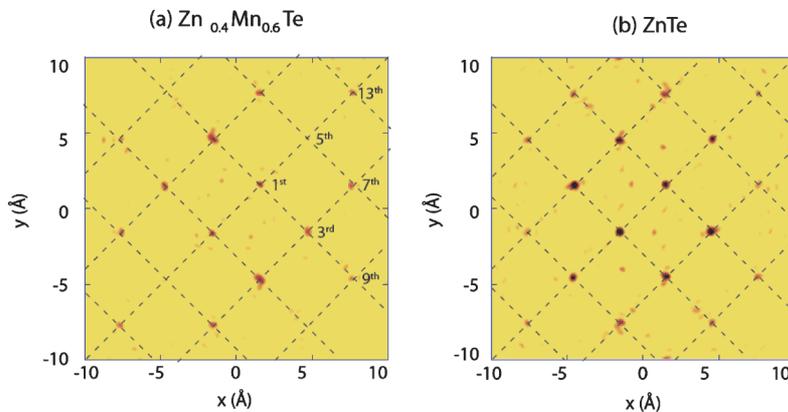


Fig. 11 (Color online) Atomic images around the central Zn atoms on the (001) plane for $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ and ZnTe. The crosses of the dashed lines are the positions of the zinc-blende crystal structure taken from the XD data. Taken from Ref. 4.

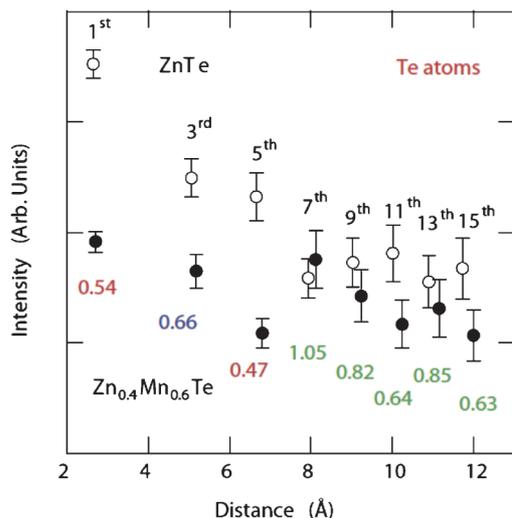


Fig. 12 (Color online) The image intensities of Te atoms in $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ (closed marks) and ZnTe (open marks). The ratios of these intensities are given below the marks. Taken from Ref. 4.

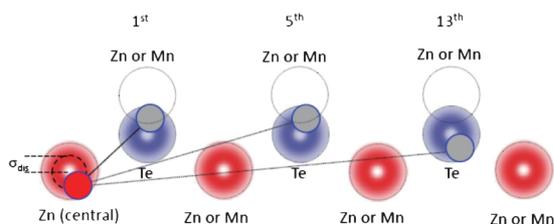


Fig. 13 (Color online) Schematic views of the locomotive wheel model for $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ along the 110 direction. Taken from Ref. 4.

している。

上記結果を素直に解釈すると、ポーリング結合距離を保つことによって引き起こされた格子歪みは、5つの結合を介することによって緩和することが分かる。さらに、Teの原子像強度を詳細に評価することにより、Fig. 13に示す機関車車輪モデルを提唱した。このモデルは、Fig. 6のように単純に原子がガウス分布による広がりをもつのではなく、平均位置は比較的疎な球殻状の分布をもつというものである。結合距離はポーリング則により一定であるために図中の原子を線で結ぶと、そのサイドビューは蒸気機関車の車輪に似てくる。算出された Fig. 13中の d_{dis} は 0.14 \AA である。この構造モデルから、粉末回折パターンや XAFS スペクトルも計算でき、実験値をよく再現できている⁴⁾。また、Jeongらが、同じような混晶系物質である $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ の高エネルギー粉末 X 線回折パターンから、平均位置からの分散を約 0.1 \AA と計算している²⁵⁾。この値と、我々の d_{dis} の値は、比較的近く、結果に妥当性があると考えている。

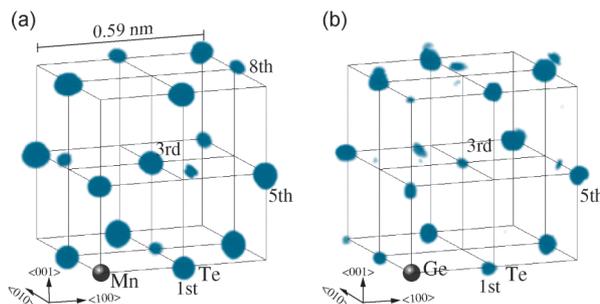


Fig. 14 3D atomic images around central (a) Mn and (b) Ge atoms for $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$.

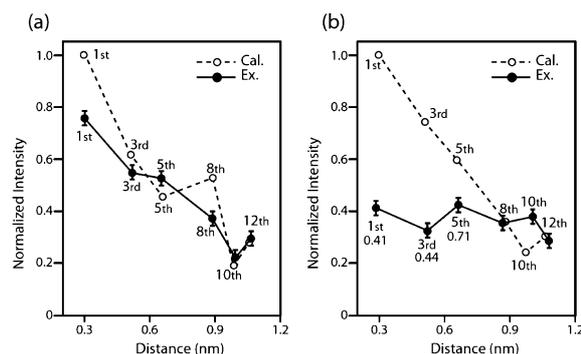


Fig. 15 Experimental (full circles) and calculated (empty circles) intensities of anion images around (a) Mn and (b) Ge atoms.

6.3 同材料における歪みをもつ/もたないサイト

$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ と同じように混晶系の希薄磁性半導体であるが、結晶構造は岩塩型である。但し、母体である GeTe は菱面体構造であり、Mn 添加がどのような役割を果たしているのか興味深い。ここでは、Mn と Ge 両元素の蛍光 X 線ホログラムを測定し、それら周辺の格子歪みの状態の違いがあることを見出した^{26,27)}。

Fig. 14(a), (b) は、それぞれ、Mn 及び Ge の三次元原子像である。図中の交点は、Te 原子の理論位置であり、その位置には原子像が強く観測されている。一方、Mn 及び Ge のカチオンサイトには原子像は強く再生されていない。これは、Mn 及び Ge の原子番号が低く、X 線の散乱能が Te に比べて低いことによる。Fig. 14(a), (b) の三次元原子像を比較して、第一近接の強度の違いが、すぐに分かる。Mn 周辺の Te 原子像は強く再生されているが Ge 周辺のものは弱い。

Fig. 15(a), (b) は、それぞれ、Mn 及び Ge 周辺の原子像の強度をプロットしたものである。また、原子ゆらぎを考慮しない場合の計算ホログラムから再生した原子像の強度もプロットした。まず、Mn 周辺の原子像の強度変化を見てみる。第一近接 Te 原子に関しては、計算値より若干強度が低く、僅かにゆらいでいることが示唆されるが、強く歪んではいないと結論づけられる。一方、Ge 周辺の Te 原子像の強度変化は様相が異なる。こちらは、第一近接原

子の強度も計算値の半分程度であり、第 5 近接原子まで有意に強度が低い。このことから、Ge 周辺のみ格子が大きく歪んでいることが分かる。

既に述べたように、GeTe は菱面体構造をしている²⁸⁾。Mn が Ge と置換し、その濃度が増すことにより、菱面体構造から岩塩構造に変化するが、岩塩構造になっても、その歪みが Ge 周辺のみ保たれていると考えられる。そこで、Ge の位置を NaCl 型格子の格子位置を中心に正規分布でランダムに変位させる計算を行った。分布の分散を σ^2 とすると、Ge 周辺の第一近接 Te 原子のように強度が 50% 程度に弱くなるのは $\sigma \sim 0.3 \text{ \AA}$ であることが分かる。この値は母体の GeTe の変位量 0.28 \AA とほぼ同じであり、定量的にも $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中の歪みの原因が母体の GeTe によるものであることが裏付けられた。

希薄磁性半導体にランダムに存在する磁性元素が協調し、強磁性を発現させるためには、磁性原子同士をつなぐキャリアが必要である。そのキャリアを介した交換相互作用は、磁性元素周辺の対称性が高い程大きくなることが知られている²⁹⁾。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の場合には、Mn サイトの対称性の良さが、強磁性発現に一役買っているのかもしれない。

7. まとめ

筆者らは、蛍光 X 線ホログラフィーに関するいくつかの解説を、これまでも執筆してきたが、格子歪みに関する一連の応用を一つの記事として纏め、このように紹介したのは初めてである。今回のようなターゲットに関しては、原子の位置ゆらぎに敏感であることや、数 nm にわたる広い範囲が解析できるという手法の特徴が活かされ、ドーパント周辺の格子歪みが何原子先まで続くのか、混晶における格子歪みの物理的描像とは如何なるものか、といった問いにある程度答えられたと考えている。

蛍光 X 線ホログラフィーによって発見された、格子歪みに関する新事実、以下の点であろう。1) 原子半径の異なる不純物を添加した場合、その第一近接原子は、動径方向の変化よりも角度方向の変化が大きい。2) 同程度の比率の異種原子がランダムに置換しあう混晶に関しては、全体的に各サイトにおける原子分布の広がりを持つが、ガウス状の分布を仮定するよりも、中心(平均位置)が比較的疎な球殻状の分布を仮定した方が実験結果をうまく説明できる。3) 同一混晶系の材料において、格子歪みを引き起こす元素とそうでない元素が存在する。

このような構造情報は、非常に基礎的なものであるが、材料の物性を理解する上でも重要なものであり、将来的には、新規材料設計にフィードバックできるものと信じている。本稿からは、原子像の強度を詳細な計算で再現したり、標準試料の原子像と比較することにより、定量的な物理パラメーターを引き出すように努力していることが、読

み取れると思う。しかしながら、ここに至るまでの道のりは平たんでなく、十分定量的な議論ができるホログラムを測定する際の入射 X 線のエネルギーの範囲、エネルギーのステップ、最低必要な蛍光 X 線のカウンタ数などの情報や、標準試料測定の重要性に関する発見は、10 数年来にわたる放射光での実験に基づくものである。単純に 3D 原子像再生のデモンストレーションを示すだけであれば長い時間を要しないが、信頼できる定量的な物理情報を提供しようと思えば、長年の蓄積が必要である。

本稿では主に格子歪みに関する応用について述べたが、視点を変えた応用研究もいくつかあり、現在進行中のものも多い。それらは、再び、別の機会に紹介できたら幸いである。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所の宍戸統悦准教授、宇部工業高等専門学校の仙波伸也准教授、豊田工業大学の W. Hu 博士、SPring-8/JASRI の鈴木基寛博士と共同で行った。実験は、SPring-8 (課題番号: 2009B1168) と KEK-PF (課題番号: 2009G608, 2009G584, 2009G551) で行った。KEK-PF/BL6C での実験を遂行するに当たって、東京工業大学応用セラミックス研究所の佐々木聡教授にお世話になった。また、本研究は科研費(24656367, 22360624, 24560016)の助成を受けたものである。ここに深く御礼申し上げたい。

参考文献

- 1) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu and T. Matsushita: *J. Phys.: Condens. Matt.* **24**, 093201 (2012).
- 2) K. Hayashi, M. Matsui, Y. Awakura, T. Kaneyoshi, H. Tani-da and M. Ishii: *Phys. Rev. B* **63**, R041201 (2001).
- 3) W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao and M. Suzuki: *Phys. Rev. B* **80**, 060202(R) (2009).
- 4) S. Hosokawa, N. Happo and K. Hayashi: *Phys. Rev. B* **80**, 134123 (2009).
- 5) W. Kossel: *Z. Phys.* **94**, 135 (1935).
- 6) S. Kikuchi: *Jpn. J. Phys.* **5**, 83 (1928).
- 7) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: *Phys. Rev. B* **42**, 9199 (1990).
- 8) M. Tegze and G. Feigel: *Nature* **380**, 49 (1996).
- 9) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky and A. I. Chumakov: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4847 (1999).
- 10) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky and O. Ulrich: *Nature* **407**, 38 (2000).
- 11) S. Marchesini, F. Schmithüsen, M. Tegze, G. Faigel, Y. Calvayrac, M. Belakhovsky, J. Chevrier and A. Simionovici: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4723 (2000).
- 12) 林 好一, 河合 潤, 早川慎二郎, 後藤俊治, 二瓶好正, 合志陽一: 放射光 **Vol. 11 No. 5**, 11 (1998).
- 13) 林 好一: 放射光 **Vol. 15 No. 15**, 267 (2002).
- 14) T. Gog, P. M. Len, G. Materik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
- 15) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
- 16) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106 (1991).

- 17) T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon and K. Hayashi: *Phys. Rev. B* **78**, 144111 (2008).
- 18) T. Hiort, D. V. Novikov, E. Kossel and G. Materlik: *Phys. Rev. B* **61**, 830 (2000).
- 19) K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki and S. Hayakawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467/468**, 1241 (2001).
- 20) P. Korecki, D. V. Novikov, M. Tolkehn and G. Materlik: *Phys. Rev. B* **69**, 184103 (2004).
- 21) N. Happo, K. Hayashi and S. Hosokawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 116601 (2010).
- 22) J. C. Mikkelsen, Jr. and J. B. Boyce: *Phys. Rev. B* **28**, 7130 (1983).
- 23) S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido and K. Hayashi: *Phys. Rev. B* **87**, 094104 (2013).
- 24) N. Happo, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Hosokawa and K. Hayashi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181**, 154 (2010).
- 25) I.-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, V. Petkov, S. J. L. Billinge and S. Kycia: *Phys. Rev. B* **63**, 205202 (2001).
- 26) 八方直久, 林 好一, 細川伸也, 仙波伸也: 放射線 **Vol. 38, No. 1**, 3-8 (2012).
- 27) N. Happo, K. Hayashi, S. Senba, M. Suzuki and S. Hosokawa: submitted.
- 28) R. W. Cochrane, M. Plischke and J. O. Strom-Olsen: *Phys. Rev. B* **9**, 3013 (1974).
- 29) S. Ueda, H. Tanaka, E. Ikenaga, J. J. Kim, T. Ishikawa, T. Kawai and K. Kobayashi: *Phys. Rev. B* **80**, 092402 (2009).

著者紹介



林 好一

東北大学金属材料研究所 准教授
E-mail: khayashi@imr.tohoku.ac.jp
専門: X線物理, 原子分解能ホログラフ
ィー

【略歴】

1996年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 博士(工)。1996年京都大学大学院工学研究科助手, 東北大学金属材料研究所助手, 助(准)教授。主に放射光を用いた構造解析の研究に従事。2004年3月より現職。



八方直久

広島市立大学大学院情報科学研究科・准教授
E-mail: happo@hiroshima-cu.ac.jp
専門: 半導体物性

【略歴】

1996年広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士後期課程単位取得満期退学, 博士(理学)。広島市立大学情報科学部助手, 同大学講師を経て, 同大学准教授。磁性半導体素材などの作製と, それらに対する放射光を利用した物性研究・教育に従事。2010年4月より現職。



細川伸也

熊本大学大学院自然科学研究科・教授
E-mail: hosokawa@sci.kumamoto-u.ac.jp
URL: <http://crocus.sci.kumamoto-u.ac.jp/physics/SR/index.html>

専門: 放射光物性

【略歴】

1984年京都大学大学院理学研究科博士後期課程・単位取得中途退学, 理学博士。広島大学総合科学部助手, 広島大学理学部助教授, マルブルク大学物理化学研究所研究員, 広島工業大学工学部助(准)教授, 教授を経て, 熊本大学大学院自然科学研究科教授。放射光を用いた物質の構造とダイナミクスの研究・教育に従事。2012年4月より現職。

Evaluation of local lattice distortion by X-ray fluorescence holography

Kouichi HAYASHI

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Naohisa HAPPO

Graduate School of Information Science, Hiroshima City University,
Hiroshima 731-3194

Shinya HOSOKAWA

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology,
Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

Abstract X-ray fluorescence holography is a 3D middle range local structure analysis method, which can provide 3D atomic images around specific elements within a radius of a few nanometers. In addition to such a characteristic, the X-ray fluorescence holography is sensitive to atomic fluctuations, and therefore it is useful for characterization of local lattice distortions. We have applied the X-ray fluorescence holography to the evaluations of lattice distortions around dopants and of mixed crystals. We found interesting facts that first neighbor atoms are displaced more largely along angular direction than radial direction and that there are distorted and undistorted sites in a material.