

トピックス

奨励賞受賞

蛍光 X 線ホログラフィーの進歩

林 好一

東北大学金属材料研究所*

Advances in X-Ray Fluorescence Holography

Kouichi HAYASHI

Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract

X-ray fluorescence holography (XFH) can resolve “phase problem” in crystal diffraction and therefore it provides 3D atomic images around specific elements. Since first demonstration of the XFH in 1996, view of atoms has been improved rapidly with the refinement of the hologram data collection method. The present performance of the XFH makes it possible to apply to impurity, thin film and quasicrystal, and opens a way to practical tool for determination of local structure. In this paper, theory including solutions for twin image problem, advanced experimental systems and application to $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$ are discussed.

1. はじめに

原子レベルでの物質の構造解析は、材料を開発する上で欠かせないプロセスである。原子を直接可視化できる技術として、まず、思い付くのは透過型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡などであり、これらの評価法は科学技術の分野において広く認知されている。一方、X線回折やX線吸収微細構造法に代表されるX線を用いた構造解析技術も古くから用いられており原子レベルでの構造解析を可能とするが、原子配置の決定は直接的ではなく、モデルを用いた試行錯誤的な過程を必要とする。このため、正確な構造決定には、解析にかなりの熟練を要する。簡便に原子の像を得ることができれば、構造決定に到るプロセスも単純になり、材料開発に携わる研究者にとっては大きな助けとなる。蛍光X線ホログラフィー(XFH)とは、その原子を三次元的に記録できる撮像技術であり、Braggが追い求めたX線顕微鏡の夢を実現できる手法である¹⁾。

ホログラフィー法は、当初、Gabor²⁾が透過電子顕微鏡像の分解能を向上させるために発明した方法である。ほとんどの回折技術が、散乱波の強度に対して感度よく測定できるのに対して、位相に関する情報を求めることが出来ない。Gaborは、電子波や光波を物体に照射した際に生ずる散乱波(物体波)と、散乱されることなく物体を素通りした波(参照波)との間の干渉により強度と位相の情報を同時に記録し、そこから三次元的な物体の構造を導き出すことを提案した。このホログラフィー法により、原子像を再生するには、波長がÅのオーダーの光を用いて、かつ、光源が十分に小さい点である必要がある。1986年にSzökeにより原子から放出される光電子や蛍光X線がこの条件を満足していることが指摘され³⁾、Harpらによ

て最初の光電子を用いたホログラムの測定が行われた⁴⁾。光電子ホログラフィーは散乱振幅が大きく、干渉パターンの変化が大きいため測定は比較的容易である。また、表面構造に敏感であるため、単結晶への吸着原子周辺の環境構造解析に盛んに利用されている。一方で、散乱時の位相シフトが複雑であることや多重散乱の問題があるために原子像の再生は容易ではない。X線散乱の場合、多重散乱の影響が無視でき位相シフトも極めて小さいため、フーリエ変換によって原子像の再生が簡単に行える点が最大の利点である。また、X線の侵入深さが約数 μm 程度であることを考慮すると、物質内部の構造を探索可能であることもXFHの特徴である。

XFHの最大の問題点は、ホログラムの振幅がバックグラウンドの0.1%程度しかなく、その測定が困難なことである。このため、実験よりも計算機シミュレーションが先行して行われ、将来的な構造解析法として有望であることが示唆されていた^{5,6)}。1996年にハンガリーのTegzeとFaigel⁷⁾が、初めてその観測に成功したが、統計精度を稼ぐために約2ヶ月間データをため続けた。その後、高輝度放射光源の普及もあり、世界中で行われるようになった。特に、ここ数年における測定時間の短縮化や酸素原子の可視化に代表されるデータの高精度化は特筆すべきものがある。筆者も、日本の放射光施設であるSPring-8やPFを利用して蛍光X線ホログラフィーの実験を行い、実験方法の開発や改善を行ってきた⁸⁻¹¹⁾。特に、半導体材料などの単結晶中の微量不純物元素の局所環境構造解析に有効であることを実証してきている^{12,13)}。本稿では、XFH法の基本原理、最新の実験技術を述べるとともに、SiGe系材料への応用を紹介する。

* 東北大学金属材料研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
TEL: 022-215-2078 FAX: 022-215-2076 E-mail: khayashi@imr.tohoku.ac.jp
2002年度放射光学会奨励賞受賞研究に関して寄稿して頂きました。

2. ノーマルモード及びインバースモード

XFHは、大きく2種類に大別できる¹⁴⁾。蛍光X線を発生する原子を波源として利用する“ノーマルXFH法”と、結晶内で入射X線がX線定在波との相互作用により強度変化を引き起こした蛍光X線を用いてモニターする“インバースXFH法”である。ノーマル蛍光X線ホログラフィー法は、理論・実験において最初に検討された方法であり、原理的に通常の光電子ホログラフィーと同じである。

Figure 1(a)にその原理図を示すが、一次X線によって励起された蛍光X線が、波源となる原子の周囲の原子によって散乱され、散乱されない蛍光X線とはるか遠方で干渉する。検出器を試料の周りで走査し、この干渉パターンを測定することによりホログラムを得ることができる。ただし、この方法の場合、測定に用いる波長が特定元素の $K\alpha$, $K\beta$ 線といった蛍光X線の波長に限定されるため、必ずしも測定に最善の波長が選択できるとは限らないという欠点がある。

この欠点を克服するために、インバースXFH法がGogら¹⁵⁾によって考案された。この方法は**Fig. 1(b)**に示すように、光線が逆進しても同等の現象が生じるという光学的相反定理に基づくものである。X線を結晶に入射すると、原子によって散乱されたX線と散乱されないX線とでX線定在波線と呼ばれる干渉パターンを形成する。この原理を積極的に利用したX線定在波法と呼ばれる構造解析法も全く別個に存在する¹⁶⁾。このX線定在波のパターンは、入射X線の方位に対して変化するため、蛍光X線発生原子位置でのX線の強度も同様に变化する。この入射X線の方位を変えた場合の蛍光X線強度の変化がホログラムパターンを形成する。この方法の場合、ホログラムを記録する波長に吸収端より短波長の任意の波長を選

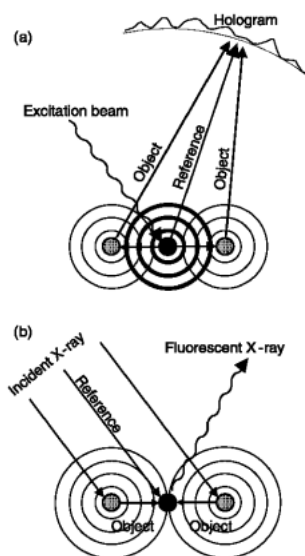


Figure 1. Illustration of XFH principle. (a) Normal and (b) inverse modes.

択できる。その結果、このインバース蛍光X線ホログラフィー法は、先に述べたノーマルタイプの方法に比べ、2つの大きな利点がある。1つめは短い波長でホログラムを記録し、像の分解能の向上が可能であること、2つめは複数の波長で多重にホログラムを記録できることである。このため、インバースXFH法は、複数の波長のX線を選ぶことから「多重エネルギーX線ホログラフィー」と呼ばれている。

3. 双画像問題

単一波長で記録したホログラムから実像を再生する場合、必ず点対称的な位置に共役像が現れる。これをホログラフィーにおける「双画像問題」と呼んでいる。 $x=x_1$ の位置の散乱原子(**Fig. 2(a)**)を再生しようとする場合に、単一波長のホログラムでは、 $x=-x_1$ の位置に共役像が現れる。多数の原子から構成される実際の三次元像をフーリエ変換する際にはこの共役像が大きく影響し正確に再生できない。ホログラフィー法は、強度と位相の情報を同時に記録することが出来る撮像法であることを先に述べたが、実際は、位相の部分は正確に記録できていない。

Figure 2(a)のモデルから構成される蛍光X線ホログラム

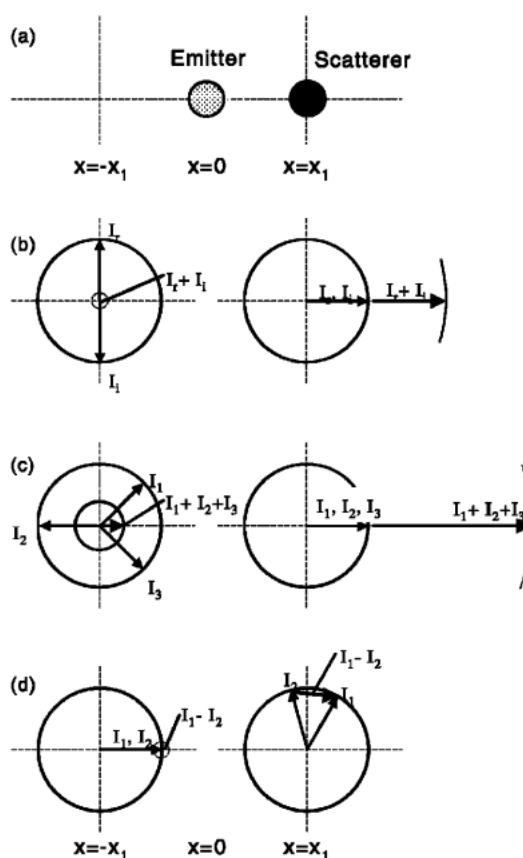


Figure 2. Solution for twin image problem. (a): dimmer model. (b): complex holography. (c): multiple energy holography. (d): two energy holography.

の強度 $\chi(\mathbf{k})$ は次のように式で表現される。

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{2f_1}{kx_1} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_1 - kx_1) \quad (1)$$

ここで、 f_1 は $x=x_1$ にある原子散乱因子で、 k は逆格子空間における波数ベクトルである。光路差 ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_1 - kx_1$) に関する情報が位相 ($\exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_1 - kx_1)$) として与えられると良いが、(1)式から分かるように蛍光 X 線ホログラフィー法では、これの実部しか記録できない。このように、位相に関する一部の情報が欠落していることが、双画像問題の本質となっている。理想的にホログラムを記録するには、強度と位相を完全に記録できる複素ホログラフィー法の発想が重要となる。

蛍光 X 線ホログラフィーと同じような原理を利用した手法に、Korecki らが報告した γ 線ホログラフィーというものがある¹⁷⁾。これは、メスbauer遷移による核共鳴散乱を利用した手法であり、X 線に比べて 2 桁程度散乱断面積が大きいので、X 線のものよりずっとコントラストが大きいという特徴がある。メスbauer共鳴を用いると本質的に波長は固定されるが、光子の位相を変えることはできる。他の共鳴現象と同様に原子核で散乱された γ 線は、共鳴中心からのずれに伴って変化する位相シフトを受ける。狭いメスbauer共鳴ピークの両側に同じだけずれた γ 線を用い、2 つのホログラムの線形結合によって、ホログラムの実部と虚部を分離することができる¹⁸⁾。すなわち、 γ 線ホログラフィーでは次のように記録できる。

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{2f_1}{kx_1} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_1 - kx_1)} \quad (2)$$

この場合、位相が完全に決まるために、再生される原子像に共役像は生じない。これは、再生像をベクトルで表現することによって簡単に説明できる。実部及び虚部のホログラムから、フーリエ変換によって再生される原子像は、それぞれ Fig. 2(b) の I_r, I_i となる。ここで、 $x=x_1$ に生じる像は実像であり、 $x=-x_1$ に生じる像は共役像である。実像及び共役像の I_r, I_i を単独に見るとほとんど変わらない。しかしながら、実像の位相は揃い、共役像の方は 180° 異なるために、両者の和を求めると実像は強め合い、共役像はキャンセルされる。

通常の X 線散乱を用いた場合、吸収端の前後でエネルギーを振っても、位相の変化は僅かであるために、そこから複素ホログラムを構築することは困難である。このため、複素ホログラム的な発想は利用できない。Barton は、この双画像問題を多数の波長で再生した位相情報を含むホログラムを重ね合わせて像を作ることで解決できることを提案した¹⁹⁾。単一波長で記録した原子像の実像と共役像の絶対値は等しいが位相が異なる。この点に着目した

Barton のアルゴリズムは、従来のフーリエ変換を改良したものであり、実像は常に同じ位相で再生されるのに対して、共役像は位相が変化する。Figure 2(c) に、3 つのエネルギーを用いて記録したホログラムを例に示すが、Barton のアルゴリズムを用いて再生すると各々エネルギーにおける原子像 I_1, I_2, I_3 の位相が実像では揃い、共役像ではバラバラである。このために 3 つ再生像を足し込むことにより、実像の強度は増すが、共役像の強度が抑えられる²⁰⁻²²⁾。多重エネルギー X 線ホログラフィー法は、このアルゴリズムを用いて再生するために鮮明な原子像が得られる。

最後に、理研の西野氏が提案した 2 エネルギー法について述べる²³⁾。これは、0.3 keV 程度離れた比較的近い 2 つのエネルギーのホログラムを用い、共役像を除去する手法である。西野の原子像再生アルゴリズムでは、異なるエネルギーの再生像 I_1, I_2 の共役像の位相が揃うように再生される。このため、両エネルギーから得られた再生像の差を取ることで、Fig. 2(d) に示すように共役像のみを除去し、実像のみを残すことが出来る。この手法は、再生像の差分をとるために、より高精度なホログラムパターンを測定する必要がある。2 エネルギー法の利点は、ビームタイムなどの制限で、多くのホログラムパターンが測定できない場合に有効でもあろうが、入射 X 線の波長が特性 X 線に制限されるラポラトリーでの実験で威力を発揮すると考えられる。また、将来的にはさらに数桁高い輝度が期待される X 線レーザーなどの使用で、時分割のホログラム測定なども提案されているが、この場合、ステージの走査に時間のかかるインバース法は適用できない。ノーマル法を採用し、高速でエネルギー分解能のある 2 次元検出器を用い (現段階では難しいが)、 $K\alpha, K\beta$ 線のホログラムを瞬時に測定することが必要となる。

4. 検出器

放射光におけるホログラムの測定は、波長可変である線源の特徴が活かされるインバース法が多く用いられている。第 2 節でも説明してあるが、インバース法におけるホログラムの測定は、入射 X 線に対する試料方位を連続的に変えて蛍光 X 線強度を測定するものである。放出される蛍光 X 線の全収量を測定することが理想的であるが、現実的に困難であるため、なるべく広い立体角で測定することが望ましい。ホログラムパターンのバックグラウンドに対する振幅は 10^{-3} 程度である。このため、統計精度を 0.1% 以下に抑える必要があり、そのためには、一点に対して少なくとも 100 万カウントの蛍光 X 線を検出し、さらに完全なホログラムパターンを得るために数万点の測定が必要である。このため、数時間程度で測定を完了するには入射 X 線の輝度を上げるとともに検出器の検出効率も向上させることが重要である。例えば、市販の X 線半導体検出器の場合、計数率が毎秒 5000 カウントを超えると

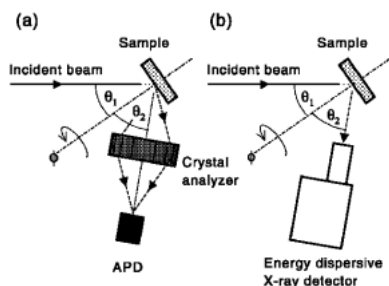


Figure 3. Experimental setup for recording X-ray fluorescence holography. (a): system using crystal analyzer and avalanche photodiode. (b): system using energy dispersive X-ray detector.

数え落としが深刻になり、補正を行っても十分な精度での測定が行えなくなる。このような状況下では、入射 X 線として高輝度なものをを用いても測定時間を短縮することはできない。特に高輝度 X 線が得られる放射光での実験では高速の X 線検出器が必須となる。

高速 X 線検出器の代表的なものとして、アバランシェ・フォトダイオード (APD) があり、 10^8 cps での測定が可能とする²⁴⁾。しかしながら、エネルギー分解能がないために、円筒状の分光結晶で蛍光 X 線のみを分光し集光する工夫が必要である (Fig. 3(a))²⁵⁾。このようなシステムを用いると、1つのホログラムの測定を数時間程で行うことができる。しかしながら、結晶で分光しているために、放出される殆どの蛍光 X 線は捨てており効率が良いとは言えない。このため、入射 X 線の輝度が低い場合や低濃度試料の場合には、十分な蛍光 X 線の強度が稼げない。円筒状の分光結晶の代わりにトロイダル型の分光結晶を用いると、蛍光 X 線の波長は限定されるが、さらに一桁程度反射強度が高くなる。また、カウントレートが 10^7 cps を超える場合には、APD の代わりに、PIN フォトダイオードも使用できる²⁶⁾。

一方、エネルギー分散型の X 線検出器は、試料に近付けることによって立体角を大きくすることが出来る (Fig. 3(b))。多素子半導体検出器やシリコン・ドリフト検出器²⁷⁾などは 10^5 – 10^6 cps の高カウントレートを実現するため、十分ホログラム測定に利用できる。これらを用いる場合の問題点は、目的の元素以外の蛍光や弾性散乱、コンプトン散乱などの X 線が同時に検出され、目的の蛍光 X 線自体のカウントレートが下がってしまうことである。特に、ブラッグ反射が検出器に入ってくる際の影響は大きい。このため、フィルターを用いて不必要な X 線の強度を減衰させることも有効である²⁸⁾。また、Photon Factory の岸本助教授は、APD を電子冷却し、エネルギー分解能を 10% 程度にまで向上させることに成功した²⁹⁾。他のエネルギー分散型検出器に比べると、エネルギー分解能は悪いが 10^8 cps のカウントレートで計測できることは魅力的である。この検出器を用いた測定例を、第 6 節にて述べる。Table 1 には、これまで我々が XFH 実験に使用した

Table 1. Performances of X-ray detectors for X-ray fluorescence holography

| | Count rate (cps) | Solid angle (sr.) | Energy resolution (%) |
|---------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|
| Multi-element SSD (19 elements) | $\sim 10^6$ | ~ 1 | 3 |
| Si drift detector | $\sim 10^5$ | ~ 1 | 3 |
| Cylindrical analyzer & APD | $\sim 10^6$ | ~ 0.01 | 5 |
| Toroidal analyzer & APD | $\sim 10^6$ | ~ 0.1 | 5 |
| Cooled APD | $\sim 10^6$ | ~ 1 | 10 |

検出器のカウントレート、立体角及びエネルギー分解能を示す。ここで表示している数値(特にカウントレート)は、最高値ではなく通常我々が実験で用いている値である。また、SSD やシリコン・ドリフト検出器などの性能はメーカーや仕様によって大きく異なることを付記しておく。

5. 高速スキャン用ソフト

ホログラムを測定するには、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$, $0^\circ \leq \theta_1 \leq 80^\circ$ といった広い角度範囲に渡って数万点のプロットが必要である。ここで、 ϕ 及び θ は、Fig. 3 における試料の回転角とビームの入射角である。これをステージの制御と蛍光 X 線のカウントを別々に行う、いわゆるステップスキャンで行うと必要以上に時間がかかる。 10^6 cps 以上で蛍光 X 線を測定できる場合は、純粋にそれを計数する時間は 3 時間程度で足りる。ステップスキャンだと、ステージの動作に要する時間だけでも 2~3 時間かかり、測定時間の半分は無駄にしていることになる。特に放射光施設での実験は、ビームタイムが数日に限られ、一つの試料に対しても入射 X 線のエネルギーを変え、多重にホログラム測定を行うため高速化は重要となる。

ステージ走査とフォトンカウンティングを並行して行う連続スキャンの採用により測定時間を大幅に短縮できる。我々は、スケーラーに ORTEC974、パルスモーターコントローラーにはツジ電子の PM16C-02 を用いている。ORTEC974 には、onecycle モードと recycle モードの二つの計数モードがあり、通常は onecycle モードを用いるが、我々は recycle mode を用いた。この mode の特徴は、カウンタのバッファの値を読むのと同時に、次のカウントがスタートするため、カウント間の時間がほぼゼロであることである。仮に、ORTEC974 のタイムを 0.1 sec に設定した場合、0.1 sec の間に制御コンピューターが一回以上バッファの値を読むことができれば、0.1 sec での繰り返し測定は可能である。この作業は、コンピューターのクロック周波数が 100 MHz 以上ある最近のコンピューターでは十分実現するスピードである。この ORTEC974 と PM16C-02 の制御は、National Instruments 社製の labVIEW を用いている。Figure 4 に、Photon Factory の BL-3A での実験で使用したホログラム測定のプロ

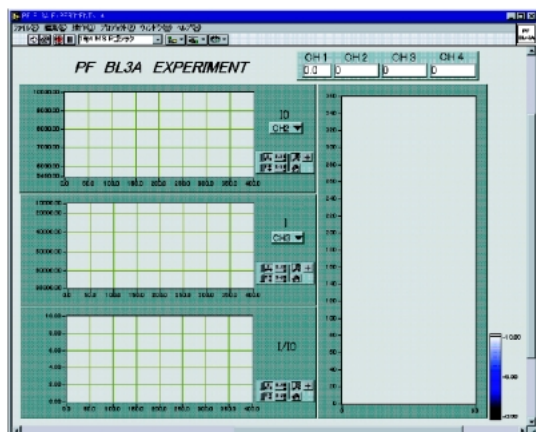


Figure 4. Software for controlling scaler and stepping motor controller.

グラムのフロントパネルを示す。フロントパネルには、ORTEC974の全チャンネル分のカウントと ϕ が360度回転する際の、入射X線および試料からの蛍光X線強度の波形グラフを表示する。また、 ϕ と θ_1 の二次元強度チャートにより測定をしながらホログラムパターンの確認ができる。本ソフトを用いることにより、3時間程度で、一つのホログラムパターンを記録できる。

6. 冷却APDを用いたデータ収集

エネルギー分散型の検出器は、広い立体角で蛍光X線を検出できるため、分光結晶を用いたシステムよりも、入射X線の強度が弱い場合や、希薄試料を用いる場合などに有効である。高速X線検出器であるAPDは室温で20%程度のエネルギー分解能を持つが、ペルチエ素子で -10°C ～ -20°C 程度に冷却することによって、10%にまで向上させることができる。インバースモードにおける蛍光X線ホログラフィーの測定では、 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 線を分けて検出する必要はなく、通常の半導体検出器のような高いエネルギー分解能は必要ない。弾性散乱や他の元素の蛍光X線を分離出来るだけで良い。

ここでは、Ge(001)を用いた測定例を示す³⁰⁾。測定は、PFのBL3Aのビームラインを用いた。入射X線のエネルギーは12.5 keVである。試料より発せられる蛍光X線及び弾性散乱を冷却APDによって検出した。APDからの信号は、前置増幅器によって増幅され、ホログラムの測定に必要なX線の信号のみディスクリミネーターによって選別できる。ディスクリミネーターのレベルを細かく変化させることによって得られたエネルギースペクトルをFig. 5に示す。9.87 keVのGeK α 線と12.5 keVの弾性散乱が分離されていることが分かる。また、ピークの低エネルギー側に尾を引くのが特徴であるが、これは光電子スペクトルのピークを求めるProctor-Sherwoodの方法でフィ

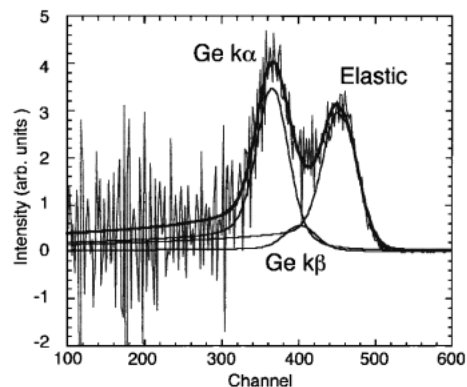


Figure 5. Energy spectra of Ge K fluorescent and scattered x rays measured with cooled APD.

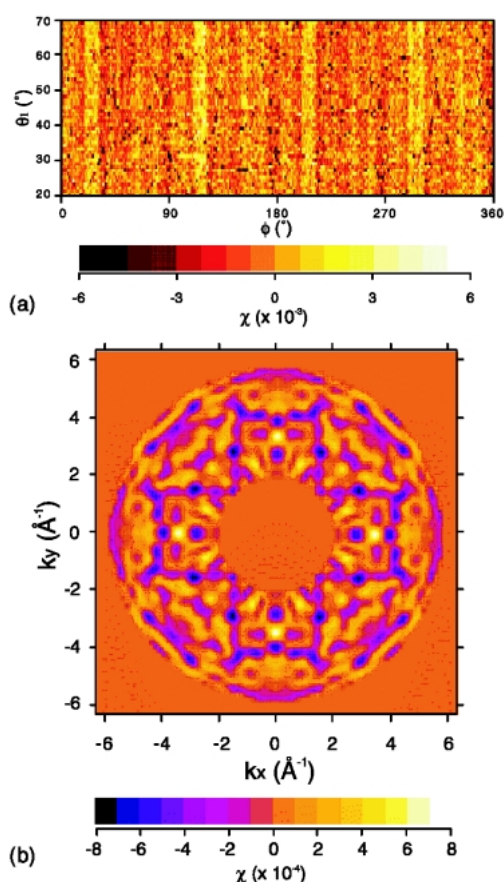


Figure 6. Holograms of Ge 001 single crystal. (a) Raw data. (b) The hologram in k -space obtained from pattern (a) after background removal and low-pass filtering.

ッティングを行っている。XFHの実験時には、320–400 chまでの強度と400 ch以上のカウント数を各々の測定点において読み出しているが、各々のピークの裾が重なるために、そのままでは真の蛍光X線の強度とは言えない。これに対しては、Fig. 5のフィッティングより、どの程度ピークがオーバーラップしているかが分かるため補正することが出来る。 $\theta_2 = 60^{\circ}$ と固定し、 $0^{\circ} \leq \phi \leq 360^{\circ}$ (0.5°

steps), $20^\circ \leq \theta_1 \leq 70^\circ$ (1° step) の範囲でスキャンし、ホログラムの測定を行った。

測定されたデータに対して、まず、入射 X 線強度による規格化、巨大なバックグラウンドの除去を行う。Figure 6 (a) は、その結果得られたホログラムパターンであるが、縦方向のストライプが観測されることが分かる。出射角 θ_2 を固定した上記の実験配置を用いると、得られるホログラムパターンは、一次元的なノーマル XFH の成分と二次元的なインバース XFH 成分の和となる。ストライプは、ノーマル成分によるものである。これは、フーリエフィルタリングで除去でき、純粋なインバースホログラムを抽出できる。ノーマル XFH 成分の除去の後、定在波線を用いた対称操作、ローパスフィルタリングなどの数値処理を行い、最終的には Fig. 6 のホログラムパターンを得る。振幅は、バックグラウンドの 10^{-3} 以下と微弱であるが、精度よく記録されたことが分かる。このホログラムデータより、(001)面、 $(00\frac{1}{4})$ 面の再生を行い、Fig. 7 に示す原子像が確認された。Ge はサイトによって、二つの

異なる環境構造 (ダイヤモンド構造) を持つが、XFH で再生された原子像では、その平均が表示される。Figure 7 (b) のように、 $\frac{111}{444}$ $\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{444}$ $\frac{1\bar{1}\bar{1}}{444}$ $\frac{\bar{1}\bar{1}1}{444}$ の 4 つの原子像が見えるのはそのためである。(001)面の原子像に関しては、真の原子位置より、再生像の方が内側に寄っていることが分かるが、このようなずれは単エネルギーホログラフィーではよく観測される。185771原子の Ge のクラスターモデルを用いて、ホログラムパターンを計算し、そこから再生した原子像も同様の傾向を示した。本実験で示すように冷却 APD は、蛍光 X 線ホログラフィーの測定に適した X 線検出器であることが分かる。入射 X 線のエネルギーを蛍光 X 線のエネルギーからもっと離せば、両者の分離はもっと容易くなる。また冷却 APD の感度は、8 keV あたりでは 80% であるが、16.5 keV では 20% 以下となる²⁹⁾。このような特性を利用すれば、入射 X 線のエネルギーを上げ、その散乱の検出を抑えることも可能である。一方で、低エネルギー側に尾をひくことで、蛍光 X 線強度が入射 X 線強度の干渉を受けることが問題点であるが、このような点が将来的に改善されると、より良いパフォーマンスを発揮すると思われる。

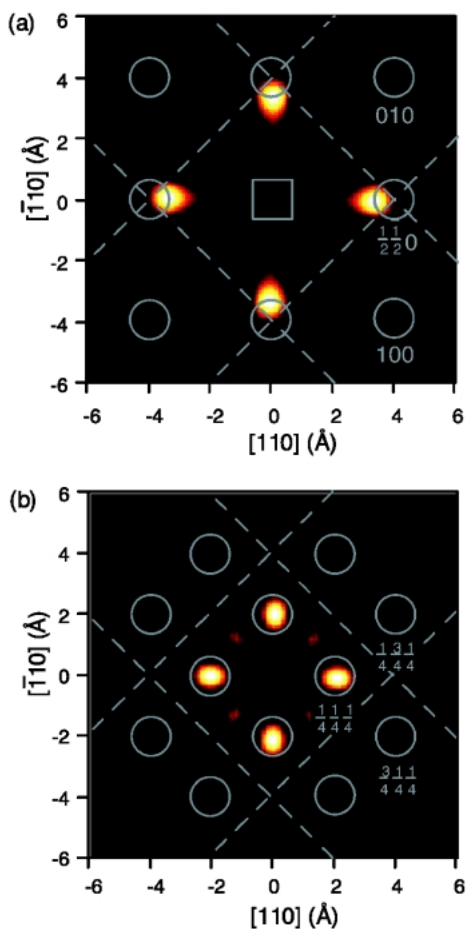


Figure 7. Holographic reconstructions. The planes parallel to the {001} lattice plane cutting through the fluorescence emitter atom and 1.4 \AA above the emitter atom are displayed in (a) and (b), respectively. Grid lines and circles show unit cell and theoretical positions of atoms, respectively.

7. 微量不純物の局所構造解析

単結晶中のドーパント周辺の局所構造解析は、XFH の重要な応用の一つである。我々は、ガリウムヒ素ウエハーに 0.02% ドープされた亜鉛の周りの局所環境構造解析に XFH を適用し、サイト決定に有用であることを立証してきた¹³⁾。今後、さらに実試料に対する応用を広げていくには、ドーピングによって誘起される周辺原子の僅かな位置のずれ、すなわち局所格子歪の定量が不可欠になるとされる。現在、用いられている半導体は圧倒的に Si が多く、固体レーザー等に使用される単結晶も酸化物である。これら半導体や固体レーザーには、不純物を添加して機能性を発現させることが多い。このような試料に対して XFH は大変有用であるが、軽元素である O や Si の可視化も必要となる。これに加えて原子の位置精度を上げることも重要である。このような要求を満たすには、エネルギーを変えた多くのホログラムを記録することが有効となる。我々は、チョコラルスキー法で成長させた $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$ ³¹⁾ を試料に用いて、Ge の XFH の実験を行った。測定には、SPring-8 の高度化提案の補助金で製作した多目的回折計を用いた (Fig. 8)。本装置の蛍光 X 線検出システムは、円筒状分光結晶と APD の組み合わせたものである³²⁾。第 2 節で説明してあるように、本システムは本来微量元素の測定に向かないが、LiF 分光結晶表面がモザイク状になるよう処理を行い、反射強度を増加させる工夫を行っている。また、高輝度の単色 X 線が利用できる SPring8 のアンジュレーター光源が本実験を可能にした。

実験は、SPring8 の BL47XU で行った。用いたエネルギーは、14.5–17.0 keV (0.25 keV steps) であり、 $0^\circ \leq \phi$

$\leq 360^\circ$ (0.3° steps), $20^\circ \leq \theta_1 \leq 76^\circ$ (1° step), $\theta_2 = 45^\circ$ の条件で Ge のホログラムの測定を行った。合計11のホログラムを記録している。15.75 keV で記録されたホログラムパターンを **Fig. 9(a)** に示す。このデータにも、6 節にあるノーマル XFH 成分の除去やローパスフィルターなどと同様処理を行っているが、対称操作に関しては若干異なる手続きを取っている。6 節では、ホログラムパターンを上から見た（逆格子空間での kz 軸を回転中心とした）4 回対称操作しか行っていないが、ここでは定在波線を用いて最終的に完全球面体までに拡張している (**Fig. 9(b)**)。原子像の分解能はホログラムのサイズが大きいほど良くなる。しかしながら、生データのままで、 kz 方向の長さが kx , ky に比べて短いために、原子像の z 方向の分解能

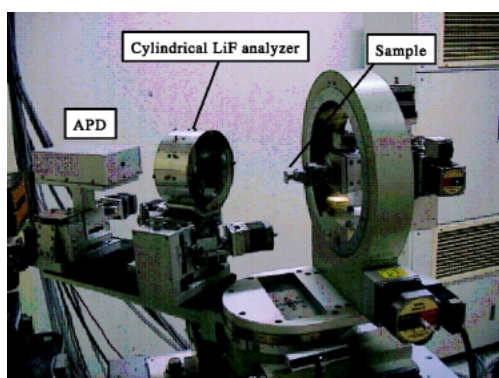


Figure 8. Photograph of X-ray fluorescence holography apparatus at SPring-8.

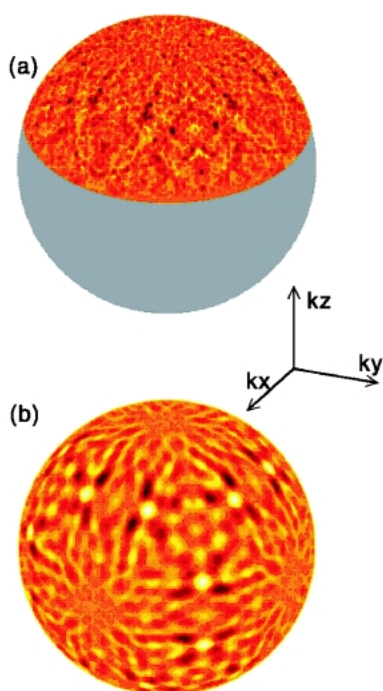


Figure 9. Holograms of $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$. (a): raw data. (b): Fully extended and low-pass filtered data.

は悪くなる。このため原子位置の精度を求める場合には、球面拡張の処理は重要となってくる。

11のホログラムから多重エネルギーホログラフィーのアルゴリズムを用いて、Ge の周りの原子像を再生した。**Figure 10** に第 4 近接まで表示した 3 次元原子像を示す。(実際は、第 7 近接原子まで確認されているが、3D 原子像が複雑になるために表示していない。) 原子像は、異なる 2 種類のサイトを中心としたダイヤモンド構造が重なったものであることが分かる。このため、Ge が Si に置換しているか、または Ge のクラスターを形成している可能性が示唆されるが、原子像より得られる格子定数が Si バルクのものに近いと置換していると結論できる。SiGe 系材料は、X 線回折や XAFS など多く測定されているが³³⁻³⁵⁾、一般的には、Si と Ge がお互いのサイトにランダムに置換することが知られており、上記の結果と矛盾しない。

次に、再生された $\frac{111}{444}$ 原子像 (第一近接原子) の強度を半径方向にプロットしたものを、クラスターモデルを用いた計算によるホログラムから再生した原子像のものと **Fig. 11** に示す。この時のクラスターモデルは、中心の Ge から第一近接までの Si までの距離を 2.38 \AA としてあり、第二近接以遠の Si の位置をバルクの Si 結晶のものと同じにしてある。これは、XAFS 法により $\text{Si}_{0.994}\text{Ge}_{0.006}$ を測り、Ge-Si の距離が 2.38 \AA となることが報告されているためである³⁶⁾。**Figure 11** の原子像の半値幅は、実験値と計算値でかなり異なるが、ピークを中心位置は 0.01 \AA 以内の精度で一致し、XAFS の結果とも合う。但し、原子像の半値幅が 0.5 \AA 以上もあるために、この精度でピークを中心位置が一致したのは偶然である可能性もある。原子像の比較だけではなく、原子位置を求める新たな解析アルゴリズムの開発が重要になると思われる。

多くの SiGe 単結晶・薄膜は、格子歪みを利用し、その物性を制御しようと試みられている材料である。このため、

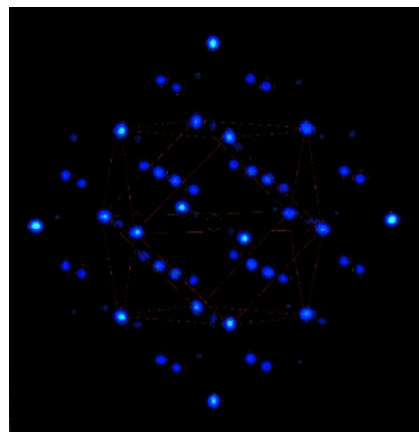


Figure 10. 3D image of atomic environment around Ge in $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$.

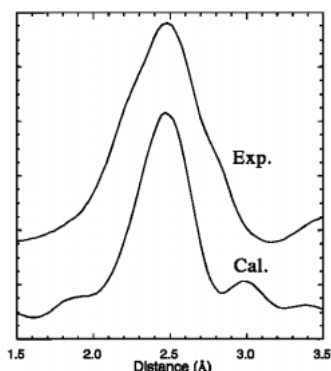


Figure 11. Reconstructed intensities of a single first neighbor atom in radial direction relative to the fluorescent atoms.

XAFSによる測定が多くなされ、様々な条件で作成したSiGe系材料に対して、Ge-Ge、Ge-Siなどの結合距離が0.01 Å以下の精度で決定されている。しかしながら、より詳細に局所格子歪を評価するためには、第二近接やそれ以遠の原子までの距離を精度よく求めることが必要である。XAFSでは多重散乱、第2、第3近接原子からの信号のオーバーラップなどの影響が強くその定量が難しい。XFHでは多重散乱の影響が少ないことや、本実験でも第七近接までのSi原子が鮮明に観測されていることを考慮すると局所格子歪の評価にはより有望と思われる、原子位置を精度よく決定できるようになれば、強力な局所構造解析法になり得ると思われる。

8. まとめ

1998年11月号の本誌に、「蛍光X線ホログラフィー」というタイトルで解説を書いた³⁷⁾。それから約4年間の研究成果を本稿に纏めたつもりである。興味があれば、1998年の解説と比較してみるとよいが、ずいぶんとホログラムデータの質が向上し、そこから再生される原子像が綺麗になったことが分かる。現在、我々は、このXFH法を単に原子の像が再生できる面白い手法ではなく、実際の構造解析に役立たせることが重要であると考えている。他の構造解析法と比較したXFH法の特徴は、特定元素周辺の原子の三次元座標が半径10 Å程度まで決定可能なことである。これまでも、本手法が微量元素のサイト決定に有効であることを主張してきたが、これはX線定在波法などでも求めることが出来る。ところが、この微量元素を添加する際に生じる僅かな格子の歪みを評価することは難しい。また、半導体中のドーパント周辺の環境構造は、材料の物性に深く関わっているため定量評価には強い要望がある。我々は、XFHによる局所格子歪みの解析を目指し、二つの目標を掲げた。本稿でも述べているが、一つは酸素等の軽元素を見えるようにすることであり、もう一つは0.01 Åの精度で原子位置を決定できるようにすることである。未だこれらの目標は達成すべく努力を継続してい

るところであるが、最新の研究成果としてSi_{0.999}Ge_{0.001}のホログラムの測定結果を紹介した。軽元素の再生に関しては、2000年に、TegzeらがNiO中の酸素原子の可視化に成功したという結果もあり³⁸⁾、目新しくない感もあるが、彼等の実験はあくまでバルクに対してである。希薄試料でSiを第7近接まで再生できたことは大きな進歩と考えられる。このように、軽元素の再生にはある程度の目処が立っているが、原子位置決定の精度向上に関しては、今のところ明確な指針を得られていない。シミュレーションからは有望な結果が出ているため³⁹⁾、近い将来、0.01 Åの精度で原子位置を決定することも可能と考えている。しかしながら、従来のように原子像だけから求めるのは限界がある。解決の糸口の一つとして、実測値とモデルによる計算値との比較があると思われる。この場合、正確なホログラムパターン計算が重要となるが、これまでの簡単な一次散乱の理論を用いホログラムの構築だけでなく、多重散乱や動力学理論なども取り入れ⁴⁰⁾、ホログラムの生成メカニズムをもっと深く追求する必要もあろう。

以上、XFHの紹介を行ってきたが、その測定・解析技術は未だ発展途上である。今後も、光源や検出器などに最先端の技術を積極的に取り入れ、ソフトウェアについても常に改善していくことは勿論必要である。しかしながら、本手法は現段階においても、他の測定技術では得られないユニークな材料の構造に関する情報を提供できる。本手法を、広く材料開発の研究者にアピールし、積極的に利用してもらい情報交換することが、本手法の発展に対して最も重要なことであると考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、NEDOと科学研究補助金「特定領域研究(B)」(課題番号:12555170)及び「奨励研究(A)」(課題番号:11750703)から研究費の補助を受けて実施されたものである。本研究はSPring-8共同利用実験課題(1999B0121-ND-np)(2000B0216-CD-np)及び高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設共同利用実験課題(PF-PAC No. 94G365)として行われた。本研究の遂行にあたり、松原英一郎教授(東北大)には多くの貴重な御助言を頂いた。高橋幸生氏(東北大)には、ソフトウェアの作成や実験補助などで御協力頂いた。中嶋一雄教授(東北大)、宇佐美徳隆助教授(東北大)、米永一郎助教授(東北大)にはSiGe単結晶及び薄膜の試料を提供して頂いた。早川慎二郎助教授(広島大)、鈴木基寛氏(JASRI)、鈴木芳生氏(JASRI)、香村芳樹氏(理研)、淡路晃弘氏(JASRI)には、SPring8での実験で技術的な協力を頂いた。西野吉則氏(理研)には、2エネルギー法に関してコメントを頂いた。田中雅彦氏(KEK)、森丈春氏(KEK)には、PFでの実験で技術的な協力を頂いた。岸本俊二氏(KEK)には冷却APDをお借りした。この場を借りて、深くお礼申し上げる。

参考文献

- 1) W. L. Bragg: *Nature* **143**, 678 (1939).
- 2) D. Gabor: *Nature* **161**, 777 (1948).
- 3) A. Szöke: "Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications", edited by D. T. Attwood and J. Boker, AIP Conference Proceedings No. **147**, 361 American Institute of Physics, New York, 1986.
- 4) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: *Phys. Rev.* **B42**, 9199 (1990); *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1012 (1990).
- 5) M. Tegze and G. Faigel: *Europhys. Lett.* **16**, 41 (1991).
- 6) M. Len, S. Thevuthasan, C. S. Fadley, A. P. Kaduwela and M. A. Van Hove: *Phys. Rev.* **B50**, 11275 (1994).
- 7) M. Tegze and G. Faigel: *Nature* **380**, 49 (1996).
- 8) J. Kawai, K. Hayashi, T. Yamamoto, S. Hayakawa and Y. Gohshi: *Anal. Sci.* **14**, 903 (1998).
- 9) K. Hayashi, M. Sai, T. Yamamoto, J. Kawai, M. Nishino, S. Hayakawa and Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1414 (2000).
- 10) K. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5323 (2000).
- 11) K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, S. Kishimoto, T. Mori, M. Tanaka, S. Hayakawa and M. Suzuki: in proceedings of Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, edited by S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright, 567 (2001).
- 12) K. Hayashi, T. Yamamoto, J. Kawai, M. Suzuki, S. Goto, S. Hayakawa, K. Sakurai and Y. Gohshi: *Anal. Sci.* **14**, 987 (1998).
- 13) K. Hayashi, M. Matsui, Y. Awakura, T. Kaneyoshi, H. Tanida and M. Ishii: *Phys. Rev.* **B 63**, R41201 (2001).
- 14) P. M. Len, T. Gog, C. S. Fadley and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B55**, R3323 (1997).
- 15) T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
- 16) M. W. Batterman: *Phys. Rev. Lett.* **22**, 7038 (1969); M. J. Bedzyk and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B32**, 6456 (1985); J. Zegehnagen: *Surf. Sci. Rep.* **18**, 199 (1993).
- 17) P. Korecki, J. Koreski and T. Slezak: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3518 (1997).
- 18) P. Korecki, G. Materlik and J. Korecki: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1534 (2001).
- 19) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106 (1991).
- 20) B. Adams, T. Hiort, E. Kossel, G. Materlik, Y. Nishino and D. V. Novikov: *Phys. Status Solidi B* **215**, 757 (1999).
- 21) D. V. Novikov, B. Adams, T. Hiort, E. Kossel, G. Materlik, R. Menk and A. Walenta: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 315 (1998).
- 22) B. Adams, D. V. Novikov, T. Hiort and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B57**, 7526 (1998).
- 23) Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Hayashi, Y. Takahashi and E. Matsubara: *Phys. Rev. B* in press.
- 24) S. Kishimoto, N. Ishizawa and T. P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 384 (1998).
- 25) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky and A. I. Chumakov: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4847 (1999).
- 26) S. Marchesini, O. Ulrich, G. Faigel, M. Tegze, M. Belakhovsky and A. S. Simionovici: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **352**, 665 (1995).
- 27) C. Gauthier, G. Goujon, J. Goujon, E. Mogueine, P. Dressler, R. Henck and M. Lampert: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 863 (1998).
- 28) K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, M. Takemura, I. Mizushima, H. Tanida and M. Ishii: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, in press.
- 29) S. Kishimoto, H. Adachi and M. Ito: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467/468**, 1171 (2002).
- 30) K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, S. Kishimoto, T. Mori and M. Tanaka: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, in press.
- 31) I. Yonenaga: *J. Cryst. Growth* **198/199**, 404 (1999).
- 32) K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki and S. Hayakawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467/468**, 1241 (2001).
- 33) D. B. Aldrich, R. J. Nemanich and D. E. Sayers: *Phys. Rev.* **B 50**, 15026 (1994).
- 34) J. C. Woicik, K. E. Miyano, C. A. King, R. W. Johnson, J. G. Pellegrino, T.-L. Lee and Z. H. Lu: *Phys. Rev.* **B 57**, 14592 (1998).
- 35) J. C. Aubry, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock, J.-M. Baribeau and T. E. Jackman: *Phys. Rev.* **B 59**, 12872 (1999).
- 36) S. Wei, H. Oyanagi, K. Sakamoto, Y. Takeda and T. P. Pearsall: *Phys. Rev.* **B 62**, 1883 (2000).
- 37) 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*, 第11卷第5号, 361 (1998).
- 38) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky and O. Ulrich: *Nature* **407**, 38 (2000).
- 39) Y. Takahashi, K. Hayashi and E. Matsubara: in proceedings of Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, edited by S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright, 591 (2001).
- 40) M. Tegze and G. Faigel: *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10613 (2001).