

## 蛍光 X 線ホログラフィーの電子材料への応用

東北大学金属材料研究所 林 好一

### 1. はじめに

ホログラフィー法は、当初、Gabor 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、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、その後、光電子ホログラフィーや蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)が実験的に証明された。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。1996 年にハンガリーの Tegze と Faigel が、封入管を用いて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。本稿では、XFH 法の SiGe 系単結晶・酸化物単結晶への応用を紹介する。

### 2. 原理及び実験装置

XFH は、図 1 に示すよう大きく 2 種類に大別できる。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。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。インバース法におけるホログラ

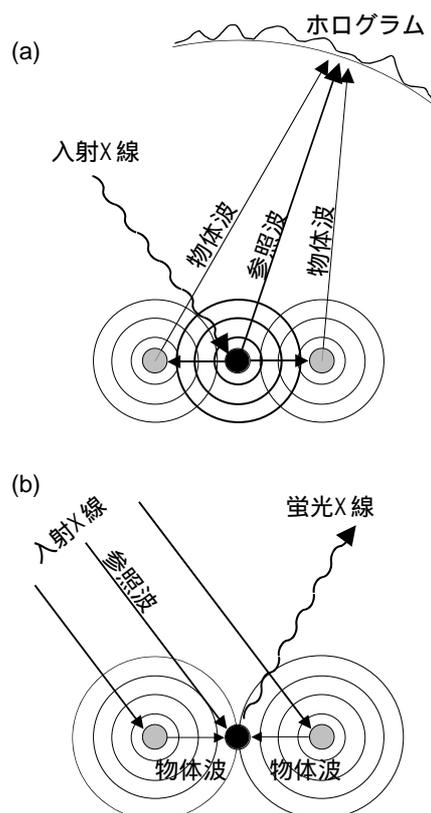


図 1 蛍光 X 線ホログラフィー法の原理 (a) ノーマル XFH 法 (b) インバース XFH 法

μ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。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 での測定を可能とする。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(図 2)。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。

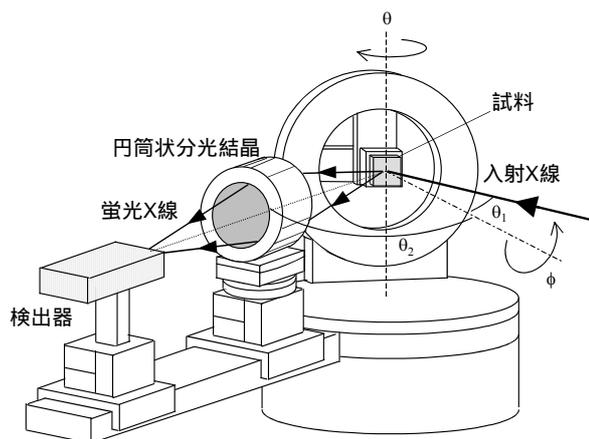


図2 蛍光 X 線ホログラフィー装置

### 3. 微量不純物の局所構造解析

我々は、チョコラルスキー法で成長させた  $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$  を試料に用いて、Ge の XFH の実験を行った。測定には、図 2 に示す SPring-8 の多目的回折計を用いた。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。15.75keV で記録されたホログラムパターンを図 3 に示す。

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。図 4 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

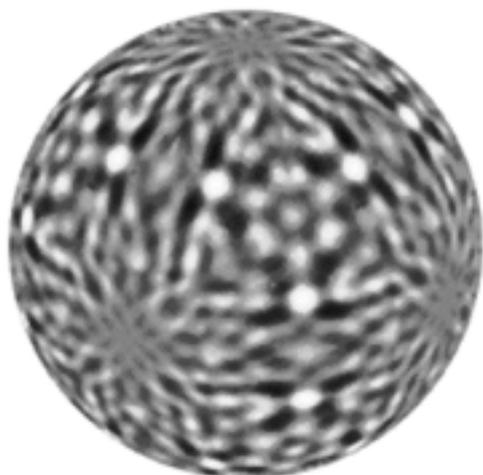


図3  $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$  の蛍光 X 線ホログラム

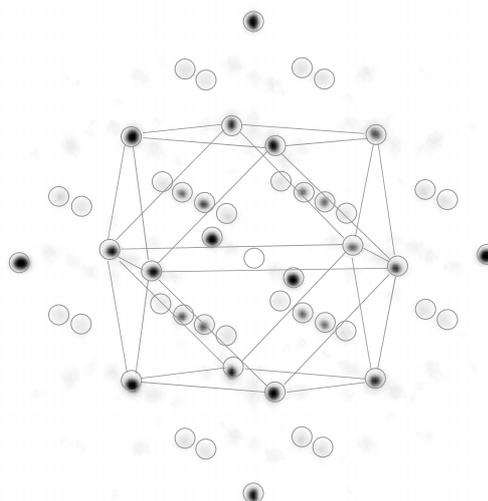


図4  $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$  の原子像

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などで多く測定されているが、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 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ 原子像(第二近接原子)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図5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2.38Å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Si<sub>0.994</sub>Ge<sub>0.006</sub>を測り、Ge-Siの距離が2.38Åとなることが報告されているためである。図5の原子像の半値幅は、実験値と計算値でかなり異なるが、ピークの中心位置は0.01Å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0.5Å以上もあるために、この精度でピークの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。

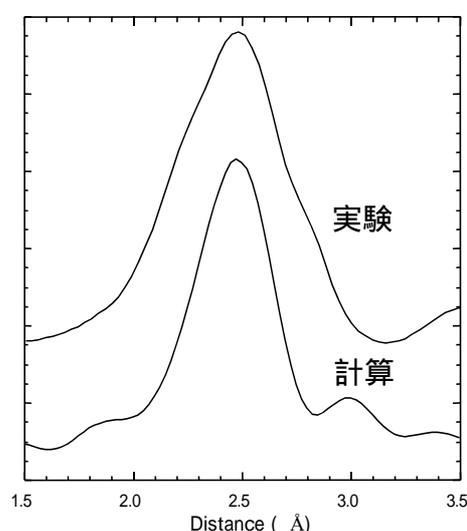


図5 原子像の動径方向の強度分布。

#### 4. 酸化物超電導体の測定

酸化物超電導体や巨大磁気抵抗などに代表される強相関電子系材料は、その物性が変化する転移温度において、電荷秩序や格子歪みが生じることが分かっている。XFH法では、特定元素周辺の三次元的な原子位置を評価できるために、特に歪みの評価に有効である。我々は、まず、銅酸化物系の超電導体の局所格子歪みの評価を行うために、銅の蛍光X線ホログラムを高率良く測定するためのXFH装置を開発した。開発した装置は、図2の円筒状結晶の部分をCuK $\alpha$ 集光用のトロイダル状グラフィットに置き換えたタイプのものである。本装置を用いて、PFのBL3Aで、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>を試料として用い、銅の蛍光を測ることによるホログラム測定を行った。用いたエネルギーは、17.5 - 20.0 keV (0.5 keV steps)であり、0° $\leq\phi\leq$ 360° (0.3° steps)、20° $\leq\theta_1\leq$ 70° (1° step)、 $\theta_2=45^\circ$ の条件でCu K $\alpha$ のホログラムの測定を行った。合計6のホログラムを記録している。図6は18.0keVで記録したNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

の蛍光 X 線ホログラムパターンである。

図 7 は得られたホログラムより再生した原子像である。銅原子の周りの銅やネオジウム原子が明瞭に観測されていることが分かる。今までは、金やゲルマニウム単結晶のような非常に対称性の高い試料を測定したものが殆どであったが、本実験では、対称性の低い試料にも十分適用できることを示している。銅原子の存在する面には、酸素原子も存在するが、ここでは観測されていない。もちろん、原子番号が小さいために再生しにくいことが最も大きな原因であると思われるが、銅原子の最近接原子が酸素であることを考えると幽かにでも見えていて不思議ではない。本試料は、室温で測定したものであるが、酸素原子の揺らぎがもう一つの原因としてあるのではないかと考えられる。試料を冷却した場合のホログラム測定で、原子像どのように改善されるか興味深い。

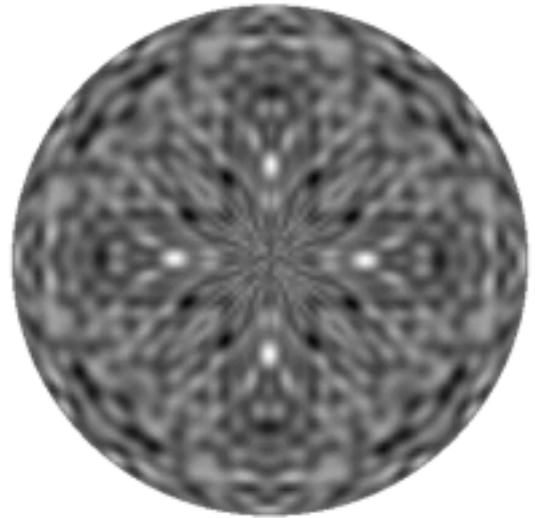
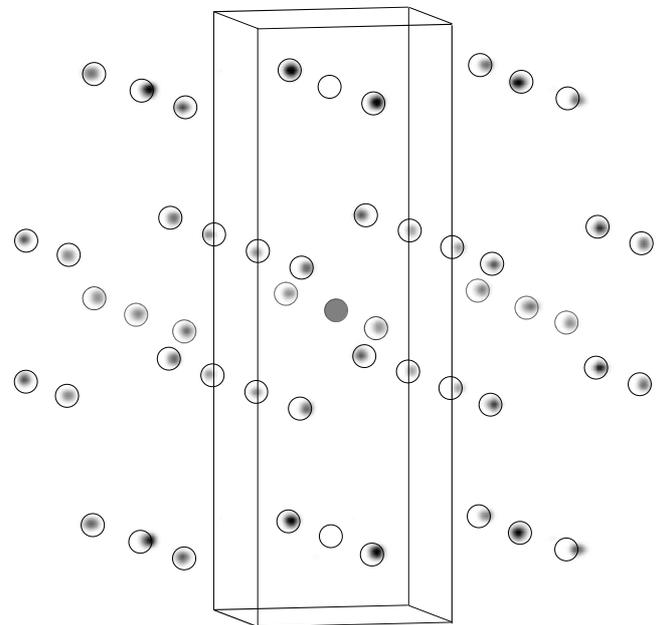


図 6  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の蛍光 X 線ホログラム

## 5. まとめ

本稿では、蛍光 X 線ホログラフィーを用いた応用研究として、 $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$  及び  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  単結晶の構造解析例について紹介した。 $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$  試料に関しては、ドーパント周辺の Si 原子を第 7 近接まで再生でき、軽元素可視化に向けた大きな進歩と考えている。一方、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  試料においては、ペロブスカイト型の複雑な原子配列を再生させることが出来た。依然として、再生された原子像の位置精度の問題や酸素原子の可視化の問題など、解決すべき課題が多く存在するが、これらの結果は、蛍光 X 線ホログラフィーが実用材料の構造解析に十分なポテンシャルを有していることを示している。



● Cu emitter ○ Cu scatterer ○ Nd scatterer

図 7  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の原子像

## 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 ) 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。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(RIKEN)、淡路晃弘氏(JASRI)には、SPring8 での実験で技術的な協力を頂いた。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 APD の件でお世話になった。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 試料は山口博隆博士から提供して頂いた。この場を借りて、深くお礼申し上げる。