

Grazing-incidence 条件の動力的X線回折

東京工業大学工業材料研究所 橋爪弘雄・坂田修身

Hiroo HASHIZUME and Osami SAKATA: Dynamical Diffraction of X-Rays from Crystals under Grazing-Incidence Conditions.

The article reviews recent theoretical and experimental works done on dynamical diffraction of X-rays from Bragg planes nearly perpendicular to the flat surface of perfect crystals under grazing-incidence conditions. At small glancing angles one or both of the two Bloch waves are evanescent. Also, there exists a domain of incidence angles for which the external diffracted wave is evanescent. These properties can be confirmed in reflectivity curve profiles observed from a surface-passivated semiconductor crystal using synchrotron radiation. Measured fluorescence signals confirm the presence of standing waves with nodal and antinodal planes perpendicular to the crystal surface. This can be applied to the localization of overlayer atoms parallel to the surface. [J. Cryst. Soc. Japan 31, 249 (1989)]

1. はじめに

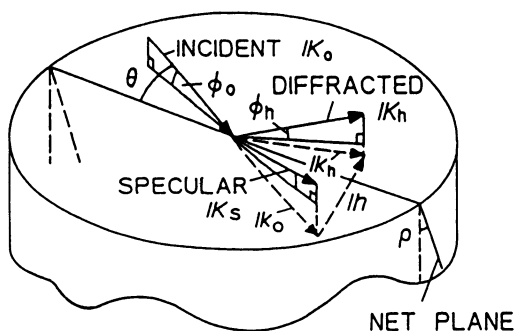
Grazing-incidence X線回折法(GIXD)は結晶の表面にすれすれにX線を入射させ、全反射条件において表面の原子配列が生じるブラッグ反射を測定する実験法である¹⁾。X線は透過性が高いので、通常配置ではバルク結晶の散乱、回折が圧倒的に強く、表面のブラッグ反射を測定することは難しい。GIXDは、全反射条件でX線が固体内に数10 Åしか侵入しない性質を利用して、表面感受性を高めている。X線の散乱過程は電子線より良く分かっており、また、X線では1回散乱の近似が成立つ。それ故、X線回折のデータは単純な運動学的理論を用いて解析することができ、LEED, RHEEDなどの電子線回折法より正確な構造が得られる。GIXDは強力なシンクロトロン放射の出現によって、最近急速に発展した新しい表面構造実験法である²⁾。

しかし、X線回折でも結晶の完全性が高くなると、動力的効果が顕著になる。GIXDでは、通常の条件で期待されない特異な効果が現われる。本稿では、これらについて最近の研究を紹介する。

2. Grazing-incidence 条件

におけるX線波動場

第1図にGIXDの配置を示す。入射X線は結晶表面に対して視射角 ϕ_0 、表面にほぼ垂直な網平面上に対して角度 θ ($\approx \theta_B$:ブラッグ角)を成す。 ϕ_0 が大きい場合は透過波(O波)と回折波(H波)はともに結晶内部に向い、通常のラウエケースの回折になる。しかし、 $\phi_0 \leq \phi_c$ の場合には全



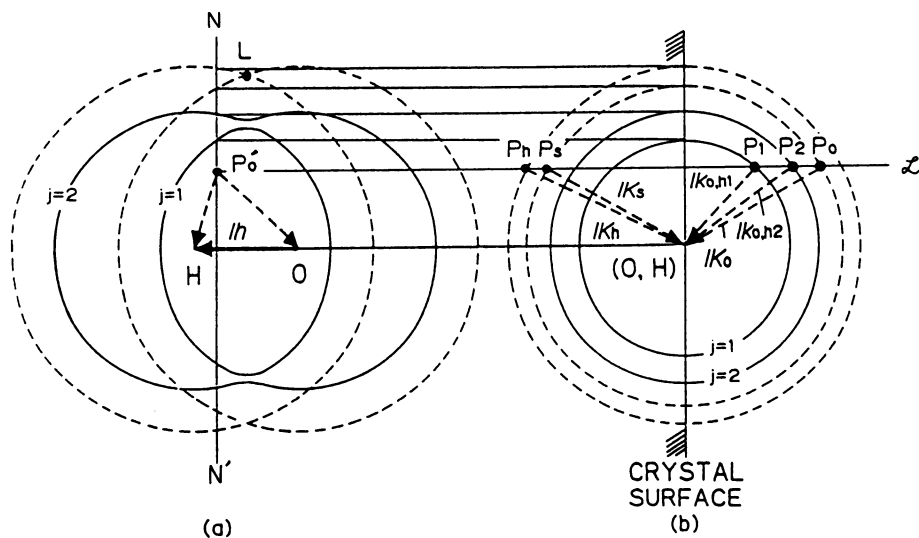
第1図 Grazing-incidence X線回折の配置。全反射条件でブラッグ条件が満たされると、結晶内にO波 k_o 、H波 k_h が励起され、結晶外に鏡面反射波 k_s 、回折波 k_h が生じる。この図は $\rho > 0$ の場合。

反射が起きるため、O波とH波が表面に垂直方向の運動量変化を受け、鏡面反射波 K_s 、回折波 K_h となって結晶外に現われる。ここで、 ϕ_0 はX線の全反射臨界角である($\phi_0 \approx$ 数 mrad)。鏡面反射が関与するX線回折は以前に岸野ら³⁾が扱った。そこでは回折ベクトル h が表面に対して大きな角度を成していたが、GIXDでは h は表面にほぼ平行である。GIXDでは結晶表面の法線が入射ベクトル K_0 と回折ベクトル h の作る面(この面を入射面と呼ぶ)に含まれていない。したがって、入射条件を表すのに2個の独立な角度変数 ϕ_0 と $\Delta\theta(=\theta-\theta_B)$ を用いる。

回折条件下の結晶内に存在する波を直感的に理解するには、分散面を用いるのが良い。分散面は、X線がいろいろな方向から入射するとき、結晶内に励起されるO波、H波の波数ベクトル k_o, k_h ($=k_o+h$)の(実数部の)始点が描く軌跡を逆格子空間に表わしたものである。ただ1つの網平面でブラッグ反射が起きる2波近似では、分散面は逆格子の原点Oと逆格子点Hを中心とする半径 k の2つの球に漸近する2葉の4次曲面である(k は屈折率を考慮した結晶内のX線波数)。第2

図は3次元の分散面を2つの平面で切ったときの切り口を示している。(a)では切断面は結晶表面に平行、(b)では垂直である。ふつうの回折では、入射面による分散面の切り口を考えれば十分であるが、GIXDでは独立な角度変数が2個あるので、3次元の分散面を考える必要がある。結晶内のO波とH波は干渉して波動場を形成する。分散面の2つの枝($j=1,2$)は2種類の波動場に対応している。結晶外の波(K_o, K_s, K_h)はO、Hを中心とする半径 K の球(反射球)で表わされる(K は真空中のX線波数)。 k/K は結晶の平均屈折率 n に等しい。 $n=1+\chi_{or}/2$ と表わせ、 χ_{or} は負で 10^{-6} 程度の量である。

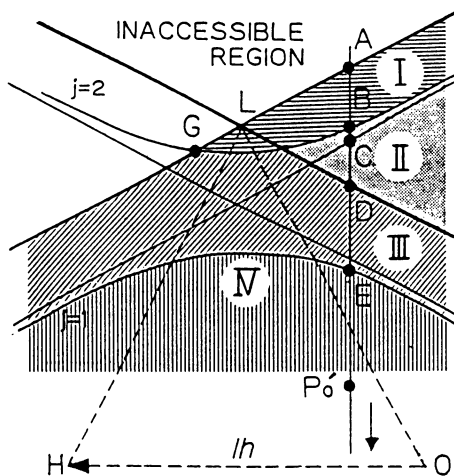
入射条件($\phi_0, \Delta\theta$)が決まると、反射球O上に $P_o, O=K_o$ となる伝波点 P_o が決まる。結晶内の波 k_{oj}, k_{hj} の伝波点 P_j ($j=1,2$)、結晶外鏡面反射波 K_s の伝波点 P_s 、回折波 K_h の伝波点 P_h は、結晶表面における波数ベクトルの境界条件から決まるが、いずれも P_o を通り表面に垂直な直線Lの上にある。 P_j はLが分散面の2つの枝を貫く点、 P_s と P_h は反射球O、Hを貫く点である。 P_s と P_h は鏡面反射波および回折波が上側



第2図 3次元の分散面の切り口。(a) 結晶表面に平行で逆格子原点Oを通る平面による切り口。 P_o' は伝波点の投影。(b) 結晶表面に垂直な平面 NN' による切り口。実線は分散面(j :分枝)、破線は結晶外波の反射球。伝波点 P_1, P_2, P_h, P_s は P_o を通る表面法線L上にある。点線のベクトルは図の面内に無い。L: ラウエ点。この図は網平面が結晶表面に垂直な場合($\rho=0$)について描かれている。

(入射表面側)に向うことを考慮して, 反射球の下半分上を取る. 伝波点が決まると波数ベクトルは $k_{oj} = \overline{P_j O}$, $k_{bj} = \overline{P_j H}$, $K_s = \overline{P_s O}$, $K_b = \overline{P_b H}$ と与えられる.

入射条件によっては直線 L が分散面や反射球と交わらず, 実の伝波点 P_j , P_b が存在しないことがある. このとき波数ベクトルが虚になるので, 波は消衰波 (evanescent wave) になる. 3 次元逆格子空間は実の伝波点の個数により領域 I ~ IV に分けられる⁴⁾ (第 3 図, 第 1 表). 領域 I ~ III と領域 IV では伝波点 P_1 , P_2 がそれぞれ虚である. それ故, これらの領域ではブラッグ条件が満たされても結晶内を伝播する波動場 1 または 2 は生じない. 領域 I と II では伝波点 P_b が虚なので, プ



第 3 図 逆格子空間の領域 I ~ IV. 結晶表面に平行な面による切り口. ラウエ点 L の付近を拡大して示す. $j = 1, 2$: 分散面の枝. L を通る 2 本の直線は反射球 O, H (半径 K) の切り口. これらに平行な直線は結晶内波の反射球 (半径 k) の切り口. P_0' は伝波点 P_0 の投影. L より右で $\Delta\theta < 0$, 左で $\Delta\theta > 0$.

第 1 表 逆空間の領域と伝波点の実虚の関係

領域 \ 伝波点	I	II	III	IV
P_1	虚	虚	虚	実
P_2	虚	実	実	実
P_b	虚	虚	実	実

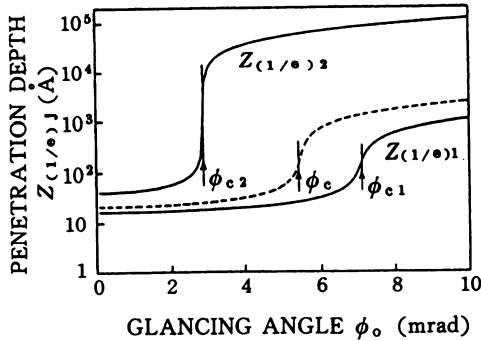
P_s は常に実.

ラッグ条件においても結晶外に回折線が生じない. 領域 II では結晶内に伝播性の波動場 2 が存在するが, その H 波につながる伝播性の回折波は結晶外に生じない. 回折波は消衰波となって結晶表面の直上に局在する (surface-guided wave⁶⁾). 真空中の波が消衰するのはきわめて異常な現象と言えよう.

分散面はロッキングカーブ (反射率曲線) の形を考える上でも役に立つ. いま, ブラッグ条件からはずれ角 $\Delta\theta$ を負のある値に固定し, 視射角 ϕ_0 をゼロから増大させて, 鏡面反射線と回折線のロッキングカーブを測定するとする. ϕ_0 の増大とともに伝波点 P_0 の投影 P_0' は, 第 3 図上で h に垂直な直線上を A から B-E を経て下方へ移動する. AB 間では鏡面反射率はほぼ 100%, AD 間では回折線反射率はゼロであることが予想される. P_0' が分散面と反射球 H の切り口を横切る ϕ ではロッキングカーブに異常が起きる (点 B, D, E). 点 B, E はそれぞれ結晶内に伝播性の波動場 2 と 1 が存在する最小視射角 ϕ_{e2} , ϕ_{e1} を与える. われわれは ϕ_{ej} を波動場 j の全反射臨界面と呼んでいる⁴⁾. 第 3 図から明らかなように, ϕ_{e1} , ϕ_{e2} は $\Delta\theta$ に依存する量である.

波が表面から結晶内に侵入する深さは, $Z_{(1/e)j} = -1/4 \pi \text{Im}(K_{oj} \perp)$ と与えられるが, これを評価するには, 分散方程式を具体的に解いて, 結晶内波 k_{oj} の垂直成分を求める必要がある ($j = 1, 2$). 通常の配置では 4 次の分散方程式を 2 次に簡約化できるが, GIXD では表面にほぼ平行な波が存在するので簡約化ができず, 4 次方程式をまとも解かなければならない⁶⁾. 第 4 図は CuK α 線がゲルマニウム完全結晶に入射し, 表面に垂直な (220) 面でブラッグ条件を厳密に満足する場合について, $Z_{(1/e)j}$ を視射角 ϕ_0 の関数として計算したものである. $Z_{(1/e)j}$ は角度 ϕ_{ej} を境に急激に変化するが, $\phi_0 < \phi_{e2}$ の消衰領域では波動場 j の侵入深さはわずかに数 10 Å である. これは通常のブラッグケースの全反射領域における X 線侵入深さの数%である. ϕ_{ej} はオフ・ブラッグ条件の全反射臨界面 ϕ_c と $\phi_{e2} < \phi_c < \phi_{e1}$ の関係にある[†]. これは分散面と反射球の関係から

[†] ϕ_c と平均屈折率 n は $\phi_c = [2(1-n)]^{1/2}$ の関係にある. したがって, $\phi_c = |\chi_{or}|^{1/2} (= 10^{-3})$ である.



第4図 波の侵入深さ。実線：CuK α 線 (σ 偏光) がゲルマニウム完全結晶の表面に垂直な (220) 面に対しブラッグ条件を厳密に満たす場合 (上側の曲線は波動場2, 下側の曲線は波動場1に対応する), 破線：オフ・ブラッグ条件の場合。 ϕ_{c_j} : 波動場 j の全反射臨界角, ϕ_c : オフ・ブラッグ条件の全反射臨界角。文献4) より引用。

自明であるが、物理的には以下のように説明される。分散面の逆格子原点に近い枝に属す波動場1は同位相のO波とH波から成るため原子面上に定在波の腹をもち、平均より多数の電子を見る。したがって、その屈折率は平均値 (オフ・ブラッグ条件での屈折率) n より小さい。波動場2ではO波とH波の位相が π だけ違っているので、原子面上に定在波の節が存在し、事情が逆になる。原子面上に定在波の腹をもつ波動場1は原子によって強く吸収されるため、波動場2より浅くしか侵入しない。

3. 鏡面反射率と回折線反射率

反射率を計算するには表面における境界条件を解いて、波の振幅を求める。通常のX線回折では「結晶内外の波の電場 E の平行成分が表面で連続」を境界条件とするが、ここでは表面にほぼ平行な波が存在するので、これに「磁場 H の平行成分が連続」という条件を加える³⁾。境界条件の具体的表現は原論文⁴⁾を見られたい。このようにして結晶外の鏡面反射率および回折線の反射率 R_s , R_h が入射角 (ϕ_0 , $\Delta\theta$) の関数として計算される。

われわれは高完全度ゲルマニウム (111) 結晶からロッキングカーブを測定し、計算曲線と比較した⁵⁾。GIXD では入射角が小さく、また、X線の侵入深さが大変浅いので、試料の表面がフラット

であると同時に、非晶質酸化層などが無いことが重要である。そこで、試料を光学研磨し、フッ酸で表面酸化層を除いた後、ブロムで表面を不動態化した⁷⁾。ブロムはゲルマニウムのダングリング・ボンドに結合し、酸化を防ぐ効果がある。測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設で行ない、垂直ウィグラー光源から得たシンクロトロン放射を平行配置二結晶回折法により単色平行化して用いた (波長: 1.54 Å, 発散角: θ 方向 8.6 μ rad, ϕ_0 方向 70 μ rad)。3軸型試料方位調節台を用いて、2つの角度変数 ϕ_0 , $\Delta\theta$ の一方を固定し他方を走査できるようにした。測定された220反射ロッキングカーブの例を第5図に示す。用いた試料の表面方位が (111) 面から僅かにずれていたため、表面法線の周りに試料を180°回転して、220回折ベクトルが上向きの場合 ($\rho > 0$) と下向きの場合 ($\rho < 0$) について測定を行なった (第1図参照)。鏡面反射率曲線 $R_s(\phi_0)$ と回折率曲線 $R_h(\phi_0)$ には以下の特徴がある。

1) $R_s(\phi_0)$ はオフ・ブラッグ条件では $\phi_0 = \phi_c$ に階段をもつ通常のフレネル曲線であるが、ブラッグ条件の近傍では $\Delta\theta$ の値によって2段の変化を示すことがある。2つの階段は $\phi_0 = \phi_{c1}$, ϕ_{c2} に存在する。

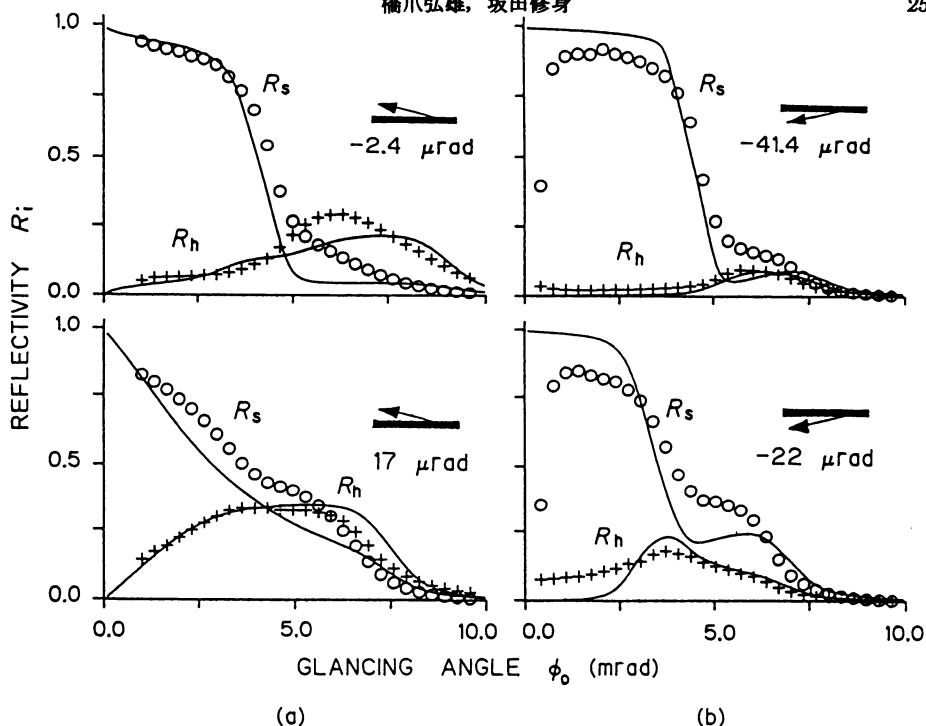
2) 鏡面反射が強い場合でも R_h が数10%に達することがある。これは以前に Afanas'ev ら⁸⁾ が理論計算により予測したことである。

3) 低 ϕ_0 に $R_h = 0$ になる領域があるが、この領域は第3図の領域 I, II に対応する。

4) ρ の符号によって反射率曲線の形状が敏感に変わる。これはもともと結晶表面に小さな角を成す結晶内回折波 k_h の方向が ρ によって敏感に変わるためである。 k_h が上向きの回折をブラッグケース、下向きの回折をラウエケースと呼ぶが、GIXD は両者の境目に相当する。 ρ が正で小さい値の結晶では、低 ϕ_0 でブラッグケース、高 ϕ_0 でラウエケースになる場合がある。

第5図の実験曲線は計算曲線 (図の実線) とかなりよく合っているが、細かく見ると食い違いがある。研磨によって試料表面に歪が導入され、完全結晶の仮定が厳密には成立しないことが原因と思われる。

同様な実験は Cowan ら^{9,10)}, Bernhard ら¹¹⁾ も行なっている。われわれは平面波に近い入射



第5図 $\Delta\theta$ 固定モードの反射率曲線. 実験(データ点)と計算(実線)の比較. R_s : 鏡面反射線, R_h : 回折線. 図中の数字はブラッグ条件からのはずれ角 $\Delta\theta$. (a)回折ベクトルが上向きの場合 ($\rho = 3.3$ mrad), (b)下向きの場合 ($\rho = -3.3$ mrad). 計算曲線には入射X線の発散, 試料表面の平面からのはずれを考慮してある. Ge220 反射, 1.54 Å. 文献6)より引用.

ビームを用いてロッキングカーブを測定したが, Bernhardらは発散したシンクロトン放射を試料に入射し, 回折線の強度分布を位置敏感検出器で測定している. この方法でもわれわれと同程度の角度分解能が得られるが, 鏡面反射線のロッキングカーブは測定できない.

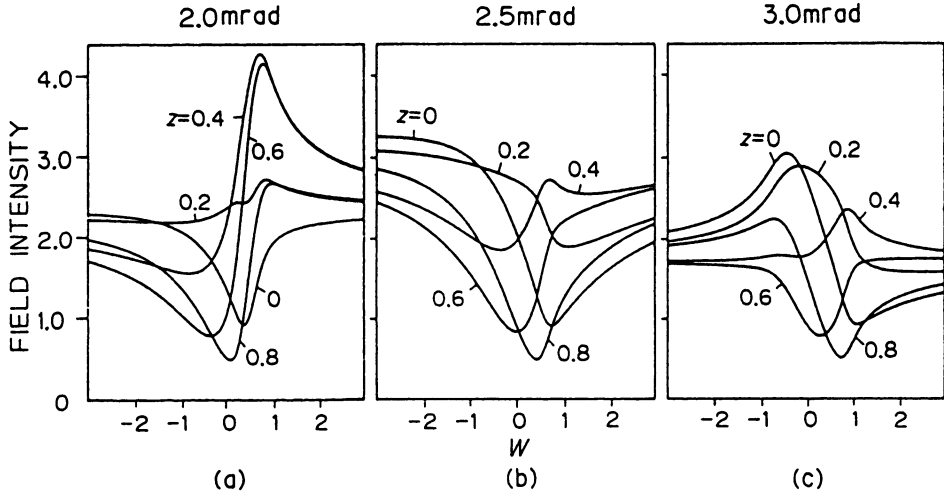
4. 定在波の性質

近年, X線定在波法により表面吸着原子の位置を決める試みが盛んに行なわれている. 多くの実験で試料の網平面は表面に平行であり, 回折配置はブラッグケースになっている. この場合定在波は表面法線の方向に沿って強度変調される. したがって, この配置で決定されるのは, 表面と垂直方向に測った吸着原子と下地表面の距離である. 表面に対して傾いた網平面を用いて表面と平行方向の位置を決定する試みもあるが, GIXDを用いれば, これがもっと直接的に行なえる. 一般に, ラウエケースの結晶内のX線波動場は回折ベクトル

h の方向に網平面周期で変調されると同時に, 深さ方向に周期数 μm でペンデル振動している. 前者が定在波であるが, GIXDの h は結晶表面にほぼ平行である. したがって, この配置を用いる定在波法は吸着原子の表面方向の位置決定に適していると考えられる. ラウエケースの波動場1と波動場2の定在波は位相が π だけ異なり, 腹面, 節面の位置はX線入射条件によって変わらない.

第6図は, $\text{MoK}\alpha$ 線がゲルマニウム(111)完全結晶の(220)面で回折される場合について, 結晶表面上における定在波強度プロファイルをいろいろな場所について計算したものである. z は隣接する2枚の網平面の間の場所を表わすパラメータで, $z = 0$ および 1 は網平面上に対応する. 計算はオフ・ブラッグ全反射臨界角 $\phi_c (= 2.5$ mrad) とその前後の2つの視射角 ϕ_0 についてされている. 強度プロファイルは z の値によって敏感に変化することが分かる. $\phi_0/\phi_c = 1$ の前後でプロファイルがかなり異なるのは, 定在波1と定在波2の

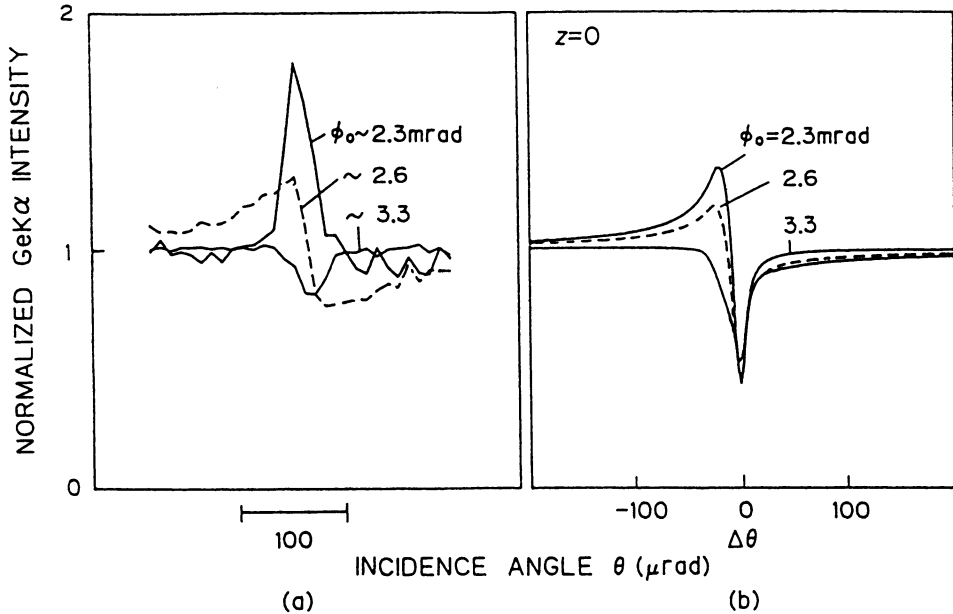
Grazing-incidence条件の動力的X線回折



第6図 結晶表面上における定在波強度の計算曲線. 横軸Wは厳密なブラッグ条件からのはずれを表わす変数. z は隣接する2枚の網平面間の場所. (a) 視射角 $\phi_0 = 2.0$ mrad, (b) 2.5 mrad, (c) 3.0 mrad. Ge 220 反射. 入射X線の発散角としてブラッグ反射幅の1/6を仮定 (σ 偏光). 文献12)より引用.

相対強度の変化による. $\phi_0 < \phi$ および $\phi_0 > \phi$ の領域で ϕ_0 の値が 0.1 mrad 程度変わってもプロフィールはほとんど変化しない. ϕ_0 の絶対値は実験的に 0.1 mrad の精度で決められる. したがって,

ϕ_0 を固定し, 基板結晶の θ をブラッグ条件の近傍で走査しつつ蛍光X線スペクトルを測定すれば, 吸着原子の表面方向の位置 z が決定できる. その精度は網平面間隔の10%以下と考えられる.



第7図 GIXDにおけるGeK α 蛍光線の強度. オフ・ブラッグ条件の値で規格化. (a) 実験, (b) 完全結晶を仮定した計算 (入射線の角度発散, 深さ方向に関する積分および吸収の効果を含む). 試料: ゲルマニウム(111)結晶. 220反射, 入射X線のエネルギー17 keV. 文献12)より引用.

第7図aは表面研磨したゲルマニウム結晶から測定された $\text{GeK}\alpha$ 蛍光線の強度プロフィールである。(111)表面にほぼ垂直な(220)網平面を17 keVの平行X線で励起した。蛍光曲線は $\phi < \phi_c (= 2.5 \text{ mrad})$ の場合は山を示し, $\phi > \phi_c$ の場合は谷を示している。 $\phi = \phi_c$ では低 θ 側に山,高 θ 側に谷があり,通常のブラッグケースの場合と比較すると,山と谷の位置が逆になっている。 ϕ の値によって定在波1と定在波2の(220)原子面上における相対強度が変化し,それが蛍光曲線の形に反映する。第7図bは完全結晶を仮定した理論曲線である。カーブの特徴は実験曲線と一定しているが,細部は異なっている。通常の方法で研磨した半導体結晶の表面には,深さ数 10\AA にわたって歪が存在するためと思われる。

ブラッグケースの回折を用いる通常の定在波法では,定在波は1個しかなく,X線入射条件を変えたとき,その腹面が空間を移動する現象を利用して原子位置を決定する。これに対し,GIXDでは定在波は2個あり,その位置は入射条件を変えても動かない。変化するのは,それらの相対強度である。第6図は,入射条件を変えたとき2個の定在波の作る全電場強度が網平面からの距離 z に応じて特徴的なプロフィールを描くことを示している。原子は全電場強度に比例して二次放射線を生ずるので,そのプロフィールを計算曲線と比較することにより位置決定ができるのである。

文 献

- 1) W. C. Marra, P. Eisenberger, A. Y. Cho : J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
- 2) R. Feidenhans'l: Surf. Sci. Report **10**, 105 (1989).
- 3) S. Kishino and K. Kohra: Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 551 (1971).
- 4) O. Sakata and H. Hashizume: Report RL-EMTIT (Tokyo Inst. Tech.) **12**, 45 (1987).
- 5) P. L. Cowan: Phys. Rev. B **32**, 5437 (1985).
- 6) O. Sakata and H. Hashizume: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1976 (1988).
- 7) P. L. Cowan, J. A. Golovchenko and M. F. Robbins: Phys. Rev. Lett. **44**, 1680 (1980).
- 8) A. M. Afanas'ev and M. K. Melkonyan: Acta Crystallogr. A **39**, 207 (1983).
- 9) P. L. Cowan, S. Brennan, T. Jach, M. J. Bedzyk and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **57**, 2399 (1986).
- 10) T. Jach, P. L. Cowan, Q. Shen and M. J. Bedzyk: Phys. Rev. B **39**, 5739 (1989).
- 11) N. Bernhard, F. Burkel, G. Gompfer, H. Metzger, J. Peisl, H. Wagner and G. Walner: Z. Phys. Cond. Matter **69**, 303 (1987).
- 12) H. Hashizume: Presented at *the Intern. Conf. on Surface and Thin-Film Studies Using Glancing-Incidence X-ray and Neutron Scattering*, Marseille (1989); Proceedings to be published in J. de Physique.