

解説

単結晶及び添加元素に対する構造解析のための蛍光 X 線ホログラフィー

林 好一^{1,*}, 宍戸統悦¹, 八方直久², 細川伸也³

¹ 東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

² 広島市立大学大学院情報科学研究科, 731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

³ 広島工業大学第三世代放射光利用研究推進センター, 731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1

X-ray Fluorescence Holography for Structural Analyses of Crystals and Their Dopants

Kouichi HAYASHI^{1,*}, Toetsu SHISHIDO¹, Naohisa HAPPO², Shinya HOSOKAWA³

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, 3-4-1 Ozukahigashi, Asaminami-ku, Hiroshima 731-3194

³Center for Materials Research Using Third-Generation Synchrotron Radiation Facilities, Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima 731-5193

Received October 10, 2008; E-mail: khayashi@imr.tohoku.ac.jp

Among various characterization techniques of single crystals, only X-ray fluorescence holography (XFH) provides three dimensional atomic images around specified elements. The XFH uses interference of X-rays around fluorescing atom, and can record the atomic resolution hologram around a specified element. Its current performance makes it possible to apply to ultra thin film, impurity and quasicrystal. In this article, we show the theory, measuring system, data processing and applications of the XFH.

Key Words: X-Ray Fluorescence Holography, X-Ray Scattering, Single Crystal, Impurity

1. はじめに

先端材料の一部を担う様々な単結晶開発技術の進展は、現代社会において欠かせない。また、P 型、N 型シリコンのように、単結晶の物性・機能性を制御することを目的として、単結晶育成時に不純物を添加することが多い。結晶格子における不純物の原子サイトや、その周辺の局所構造に関する情報を得ることは、機能性発現のメカニズムを理解する上で重要である。単結晶 X 線回折法は、原子レベルでの構造解析法として、半世紀前から用いられている歴史ある技術であるが、原理的に結晶を構成する主成分の平均的な構造しか得られない。従って、元素選択的な構造解析法である X 線吸収微細構造法が有効であるが、これも原理的には目的元素の周りの動径分布構造が分かるだけである。従って、これらの手法を十分に活用しようとすれば、実験値と仮定に基づく原子配列モデルを用いた理論計算から得られるプロファイルとのフィッティングが必要となる。また、そのためには X 線回折や X 線吸収微細構造法の十分な知識と経験が要求される。それ故、一義的に結晶構造を決定できる三次元原子イメージング技術が、重要な単結晶キャラクタリゼーションの一つであると認識されつつある。蛍光 X 線ホログラフィーは、この要求に対する一つの解決法である。

ホログラフィーは、ハンガリーの Gabor が電子顕微鏡の性能を向上させることを目的として発明した撮像技術である[1]。彼の方法は極めてシンプルで、物体を散乱した電子波を、物体を透過した電子波で干渉させたパターンを記録するものであった。多くの研究者は Gabor の方法によって固体中の原子が可視化できることを期待したが、当時は実現し得なかった。

その後、ホログラフィーはレーザーの発明によって大きく進展した[2]。1986 年に、Szöke は単結晶を構成する原子から放出される光電子や蛍光 X 線が、原子分解能を持つホログラムを形成することを指摘した[3]。彼のアイデアは、1990 年に Harp らによる光電子ホログラフィーの実験によって証明された[4]。光電子ホログラフィーは表面の構造解析に威力を発揮するが、電子の固体内での平均自由行程が数~数十 Å と短いことから、固体内部の構造解析は不得手である。一方、蛍光 X 線ホログラフィーは、1991 年からコンピューターシミュレーションによって、その可能性を示唆されていたが[5]、しばらくは実現には至らなかった。理由は、蛍光 X 線中に含まれるホログラム成分の寄与が 0.1~0.01 % と大変小さく、実験が困難なためである。

蛍光 X 線ホログラフィーの最初の実験は、Tegze と Faigel による SrTiO₃ の構造解析によるデモンストレーションとして行われた[6]。この実験は、通常の封入管式 X 線発生装置と半導体検出器を用いており、そのシグナルの弱さのために、2、3 ヶ月におよぶ測定時間を要した。今日、ホログラムは、強力な放射光 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数時間で測定することができる。現状のパフォーマンスとしては、再生される原子像の分解能は 0.5 Å に達し[7]、酸素などの軽元素も問題なく可視化できる[8]。測定できる試料は、それを構成する原子の配列が並進対称性を持っている必要があるが、ロング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[9]、準結晶[10]なども適用可能である。著者らも、これまで、単結晶中の不純物周辺の環境構造解明に本手法を用いてきた。本稿では、著者ら

の成果を中心に蛍光 X 線ホログラフィーの原理及び装置、応用に関する最新の成果を述べる。

2. ホログラム生成の原理

蛍光 X 線ホログラフィーには、ノーマルモードとインバースモードの 2 種類がある。両モードの原理を、Fig.1 に示す 2 量体モデルを用いて説明する。Fig.1 (a) では、ノーマルモードの原理を示すが[6]、まず、X 線や電子線などによって原子 A が励起され、それにより蛍光 X 線が発せられる。ここで、近接原子 B に散乱された蛍光 X 線が物体波としての役割を果たし、一方、散乱されず直接外側に伝搬する蛍光 X 線が参照波としての役割を果たす。これら物体波、参照波が遠方で干渉することによりホログラムが形成される。実際にはホログラムは試料の周りの蛍光 X 線の強度を検出器で測定することによって記録できる。一方、インバースモードは、ノーマルモードの光学的相反定理を利用したものである[11]。Fig.1 (b) はインバースモードの原理を示したものである。この場合、原子 B によって散乱された X 線が直接原子 A の位置に到達する入射 X 線と干渉することによって定在波を生ずる。定在波のパターンは入射 X 線の方位によって変化し、それに従い、原子 A から放出される蛍光 X 線の強度も変化する。入射 X 線の方位を変えた際の強度変調を記録することによってノーマルモードと等価なホログラムを測定できる。インバース蛍光 X 線ホログラフィーを用いれば、目的元素の吸収端以上のエネルギーを持つ X 線ならば、どのような波長であってもホログラムを記録できるというメリットを持つ。実際に単純な系でホログラムがどのように表示されるのかを、Cu-I 二量体を用いて計算した。Fig.2 (a) にその結果を示す。ここでは、Cu が蛍光 X 線発生原子 (Fig.1 の原子 A) で、I が散乱原子 (Fig.1 の原子 B) の役割を果たしている。インバースモードを用い、27.8 keV の X 線でホログラムの測定を行っていることと仮定している。表示されたパターンは、 $k_x = |\mathbf{k}| \cos \phi \cos \theta$, $k_y = |\mathbf{k}| \sin \phi \cos \theta$ の関係式で得られる \mathbf{k} 空間で表示してある。ここで \mathbf{k} は入射 X 線 (ノーマルモードの場合には蛍光 X 線) の波数ベクトルであり、X 線の波長とは、 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ の関係がある。

次に、より現実的な試料に近い複数の散乱原子を含むクラスターモデルを用い、ホログラムの計算を行うこととする。以下の式は、一般的なホログラムの計算式である。

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

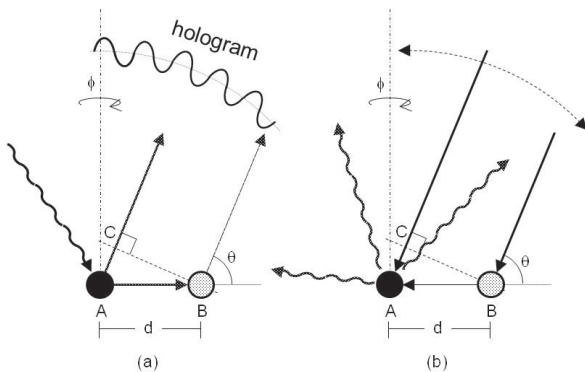


Fig.1 Principle of X-ray fluorescence holography. (a) Normal mode. (b) Inverse mode.

ここで、 r_j は散乱原子 j の座標、 θ_j^k は \mathbf{k} と r_j のなす角、 r_e は古典電子半径、 f_j は原子 j の原子散乱因子である。上式はインバースモードの場合であるが、ノーマルモードのときには \mathbf{k} を $-\mathbf{k}$ に置き換えればよい。式 (1) の第二項目はホログラム振動を意味し、振幅は 10^3 程度である。第三項目は、Bragg 反射の条件を満足するとき以外は、その振幅が 10^{-6} 程度となるために通常は無視してよい。式 (1) を用いて、立方硫化亜鉛 (ZnS) 構造をもつ CuI のホログラムパターンを計算した。ここでは、半径約 60 Å の 33453 個の原子から構成されるクラスターを計算モデルとして用いた。また、入射 X 線のエネルギーは 27.8 keV とし、インバースモードで Cu の蛍光 X 線のホログラムを記録すると仮定した。表示されるホログラムパターンを Fig.2 (b) に示すが、蛍光 X 線発生原子から、かなり遠方まで原子が存在するため、全体的に複雑な微細構造を呈していることが分かる。さらに、このホログラムパターンには、ライン状の構造が見えるが、これは、結晶内で入射 X 線がブラッグ反射を起こすときに生じる X 線定在波線と呼ばれるものである。これはノーマルモードにおいては、Kossel 線と呼ばれるものであり、電子線回折における菊池線と基本的には同種のものである。我々が測定するホログラムパターンの見え方は、Fig.2 (b) のものに近い。

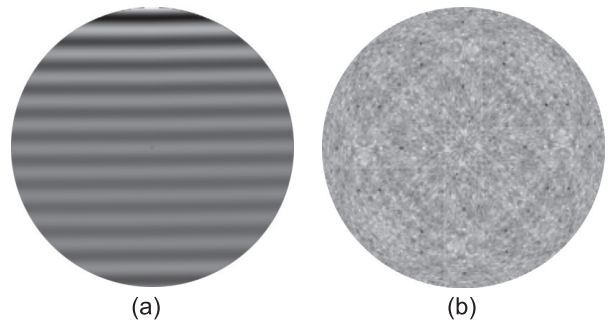


Fig.2 Hologram patterns from Cu-I dimer and CuI cluster with 33453 atoms.

3. 原子像再生

我々が、よく目にするフレネル型のホログラフィーでは、ホログラムを記録した感光板に、レーザー光を照射することによって再生できる。蛍光 X 線ホログラフィーの場合には、そのような方法で原子像を再生することは出来ないが、測定されたホログラムをコンピューターによりフーリエ変換させることによって原子像を得ることができる。再生の際には、次に示す Helmholtz-Kirchhoff の式を用いる[12]。

$$U(\mathbf{r}) = \iint e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (2)$$

式 (2) を用い、Fig.2 (b) のホログラムパターンから、(110) 面の原子像を再生した。Cu 周辺のホログラムからの再生像なので、原点はからず Cu 原子となる。Fig.3 (a) は、その結果である。図中の実線および破線の丸は、それぞれ、I および Cu 原子が本来、存在する位置を示す。再生像には全体的にバックグラウンドが多い。また、第一近接の I 原子の位置には、はっきりと原子像が観測されるが、その他の原子はバックグラウンドに埋もれており、本来の位置に原子があるようには見えない。また、この再生像は上下対称となっているが、第一近

接の I 原子に関しても、その点対称位置に原子像が表示されている。これは共役像と呼ばれている。その他にも、アーティファクトと呼ばれる原子像以外の像が多く生成されている。

共役像が生じる問題を、光学の分野では通常、双画像問題と呼んでいる。このような欠点は、いくつかの波長で記録したホログラムから再生した原子像を重ね合わせることで解決できる[13]。その時に用いるアルゴリズムは、式(2)を若干改良したもので、以下のように記述できる。

$$U(\mathbf{r}) = e^{-ikr} \iint e^{-k \cdot r} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (3)$$

再び、Fig.2(b)の計算で用いた CuI クラスタを用い、入射 X 線を 26.8, 27.3, 27.8, 28.3, 28.8 keV と変えていった場合のホログラムパターンを計算し、式(3)を用いて原子像を再生した。結果を、Fig.3(b)に示すが、共役像は完全に除去され、アーティファクトも抑えられているために、原子像が Fig.3(a)に示す単一エネルギーのものに比べ、はるかに鮮明になっていることが分かる。

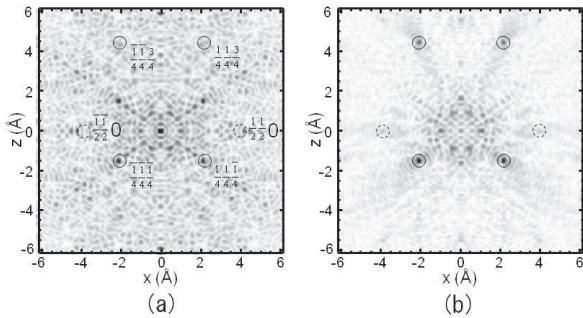


Fig.3 Reconstruction by (a) single energy and (b) multiple energy CuI holograms.

4. 実験装置

蛍光 X 線ホログラフィーの測定は、Fig.4(a)に示すセットアップを用いて行うことができる。前の節で説明したように、蛍光 X 線ホログラフィーには、ノーマルモードとインバースモードが存在するが、ノーマルモードにおいては、入射角 θ_1 は固定され、 ϕ 及び θ_2 を 2 次元的に角度走査することによってホログラムが測定される。通常、 ϕ 及び θ_2 のステップ幅は 1 度より小さな角度に設定する。また、検出器の前には、受光角を制限するためのスリットを置く。なるべく大きな \mathbf{k} 空間でホログラムを記録するために、 ϕ 及び θ_2 はできるだけ大きな角度範囲($0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$, $0^\circ \leq \theta_2 \leq 80^\circ$)にセットした方がよい。インバースモードの測定においては、基本的に Fig.4(a)の θ_1 と θ_2 の関係が入れ替えるだけでよい。そのため、 θ_2 は固定となり、 ϕ 及び θ_1 の関数として蛍光 X 線強度を記録すれば、それがホログラムとなる。

エネルギー分散型半導体検出器は、Fig.4(a)のセットアップで測定するには便利な検出器の一つである。ホログラムの振幅は、そのバックグラウンドとなる蛍光 X 線強度の 0.1 %程度である。これは、1 ピクセルあたり最低 100 万カウントの蛍光 X 線光子を測定しなければならないことを意味する。半導体検出器の最大カウントレートは、一般的な市販品では、1 万(カウント/秒)程度である。このため、十分な精度のデータを得ようとすれば、数週間以上の測定時間を要する。

しかしながら、測定に放射光を用いる場合、ビームタイムは通常数日程度と限られているために半導体検出器は適さない。このため、目的の蛍光 X 線のみを高計数率で検出する必要がある。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があり、 10^8 cps での X 線の検出を可能とする。しかしながら、エネルギー分解能がないために、Fig.4(b)に示すように円筒状もしくは樽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[14]。このようなシステムを用いれば、1 つのホログラムの測定を数時間程度で行うことができる。

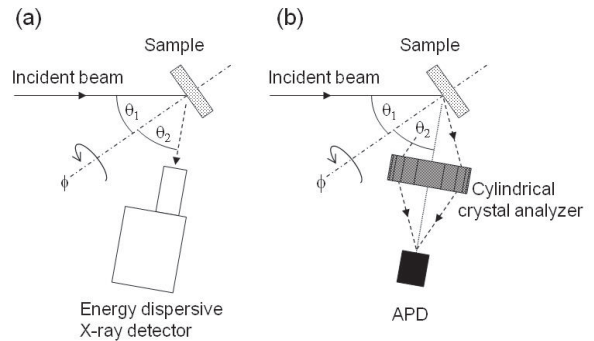


Fig.4 Experimental setup for recording X-ray fluorescence holography. (a) System using energy dispersive X-ray detector. (b) System using a shaped crystal analyzer and an avalanche photodiode.

5. 応用例

まず最初に、バルク単結晶の測定例として、ZnO のホログラム及び原子像を Fig.5(a), (b)に示す。実験は、第三世代放射光施設 SPring-8 の BL37XU において、Fig.4(b)に示す実験配置を用いてホログラム測定を行った。単結晶試料の表面は(0001)面である。ここでは、ZnK α 線を測定しているため、Zn 原子を中心とした原子像が最終的に得られる。Fig.5(a)に示すホログラムパターンは、14.0 keV で測定したものである。得られたホログラムパターンは、Fig.2(b)の計算によるホログラムパターンと同様に、明瞭に X 線定在波線が観測される。Fig.5(b)の原子像は 12.0~14.5 keV (0.5 keV ステップ)のホログラムを Barton の多重エネルギー再生アルゴリズム[13]で再生したものである。本来、三次元イメージが得られるが、簡単のため Zn の存在する(0001)面を表示させている。Fig.5(b)に

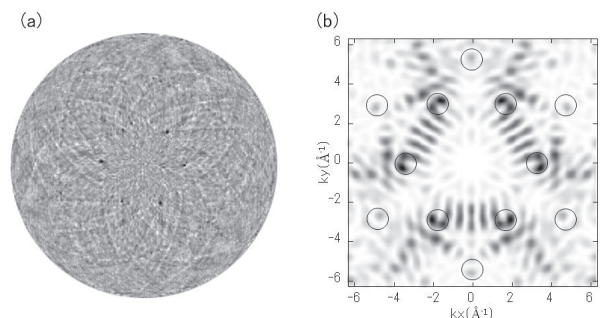


Fig.5 Hologram of (a) ZnO bulk crystal and (b) reconstructed image.

示されている円の中心が実際の原子位置であり、このあたりに強度の極大値があることから原子像が観測されていることが分かる[15]。得られている原子像には、比較的、原子像以外のアーティファクトが強く観測されているが、これは異なる(入射)X線のエネルギーで記録したホログラムの数を増やすことによって解消できる。このように、標準的な単結晶では、多くの試料に対して測定が行われ、原子像が再生されることが確認されている。また、若干複雑な $Zn_{1-x}Mn_xTe$ などの混晶系の単結晶に対しても測定を行っているが、この場合、原子のゆらぎの度合いによって、原子像に強弱がつくため[16]、将来的にはゆらぎの定量に対する応用も考えられる。

次に、単結晶中に含まれるドーパント周辺の局所構造解析に対する応用について述べる。用いた試料は、チョクラスキー法で育成した $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$ 単結晶であり、Gaの蛍光X線を検出することによってホログラムの測定を行った。試料表面は(111)面であり、実験は、放射光実験施設フォトンファクトリーのBL6CにおいてFig.4(b)の実験配置を用いて行った。ここでは、ドーパントであるGaの蛍光X線を測定することによってホログラムを記録したため、最終的に得られる原子像はドーパント周辺のものとなる。入射X線のエネルギーは、10.5~12.5 keV(0.5 keV ステップ)とした。Fig.6は、Gaを中心としたときの(110)面の原子像である。理解を助けるために、閃亜鉛構造をベースにした原子配置のモデルをFig.7に示す。Fig.6において、実線の丸は純粋なInSb単結晶における原子位置を指している。また、ここでは、特に第一近接のSb原子の挙動に関して興味があるために、X線吸収微細構造(XAFS)によって得られた原子位置(正確にはGa-Sbの原子間距離が分かる)も、破線の丸として表示した。この図から分かるように、おおまかに原子像は母体であるInSbの閃亜鉛構造を再現していることが分かる[17]。しかしながら、一方で第一近接のSb原子の像も含め、観測されている原子像の多くが実際の位置より僅かにずれている。このよう

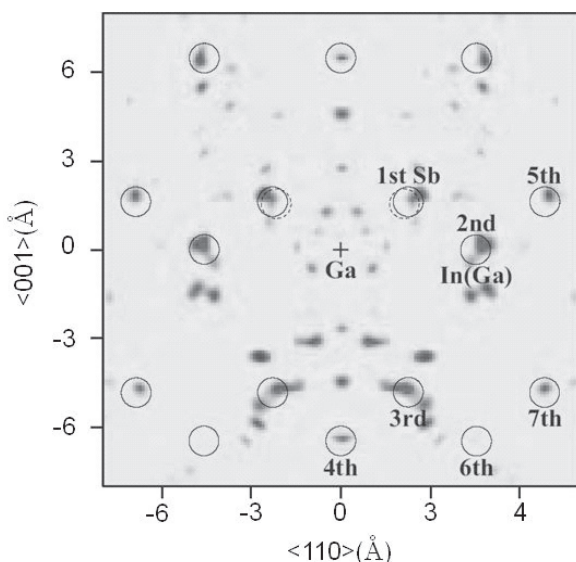


Fig.6 An atomic image for $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$ single crystal around the central Ga atom (cross) on the (110) plane. Thick circles represent the atomic positions for pure InSb single crystal, and thin circles at the first neighboring sites are the approximated positions of the first neighboring Sb atoms obtained from the present XAFS result.

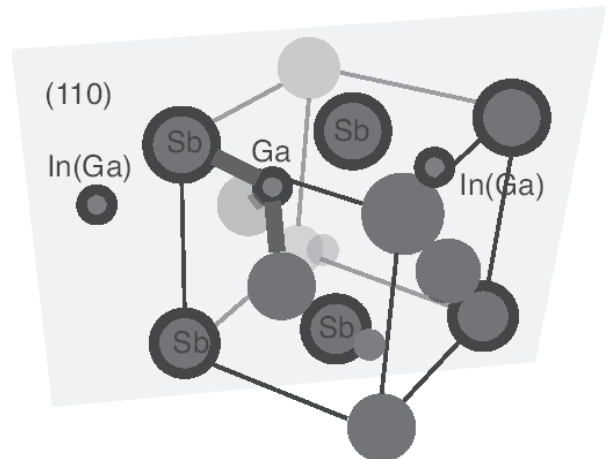


Fig.7 Schematic view of the zinc-blende structure of $In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$ mixed single crystal. Small circles indicate In or Ga atoms, and large circles represent Sb atoms. Thick circles are located on a (110) plane, and correspond to the atomic images in Fig.3.

な問題点は、上記のZnOの場合と同様で、十分な数のホログラムが測定されていないことも原因の一つであるが、X線の散乱に起因するホログラフィー自体の内在的な問題もある。従来のフーリエ変換だけではなく、フィッティングベースの再生アルゴリズムを用いることによって解決できると考えている[18]。

6. まとめ

蛍光X線ホログラフィーの原理や実験手法、最近の成果に関して解説した。他にも原子を観測する技術として、透過型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡などが、様々な科学分野においてルーチン的に利用されている。しかしながら、それらは基本的に透過や表面像であり、バルク内部における三次元的な原子配列の決定は困難である。これに対し、蛍光X線ホログラフィーは、特定元素の周辺を半径10 Åの範囲まで、原子像を再生することに最大のメリットがある。このため、我々は主に結晶内の添加元素周辺の局所構造解明に本手法の有用性を見出してきた。その他にも、局所的な格子歪が物性に関与しているとされている強相関電子系材料や、その中距離秩序の解明が待たれている三元系半導体化合物などに対する応用が期待されている。また、蛍光X線ホログラフィーのポテンシャルは高く、現状よりもさらに、そのパフォーマンスを引き上げることは可能であると思われる。今後、未知試料に対しても、本手法の適用により、新しい構造に関する知見が得られていくであろう[19]。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、科学研究費基盤B(課題番号18360300)の補助を受けて実施されたものである。本研究の遂行にあたり、松原英一郎教授(京都大)、寺田靖子氏(JASRI)には、実験時の技術的指導、試料提供に関して協力いただいた。また、佐々木聡教授(東工大)には、高エネ研フォトンファクトリーの実験において、様々なサポートをいただいた。また、本研究は、SPring-8共同利用実験課題(2003A0406-NS2-np)、PF共同利用実験課題(No.2007G039, 2007G573)として行われた。

References

- 1) D. Gabor, *Nature*, **1948**, 161, 777.
- 2) E. N. Leith, J. Upatnieks, *J. Opt. Soc. Am.*, **1965**, 53, 1377.
- 3) A Szöke, *AIP Conference Proceedings*, **1986**, 147, 361.
- 4) G. R. Harp, D. K. Saldin, B. P. Tonner, *Phys. Rev.*, **1990**, B42, 9199.
- 5) M. Tegze, G. Faigel, *Europhys. Lett.*, **1991**, 16, 41.
- 6) M. Tegze, G. Feigel, *Nature*, **1996**, 380, 49.
- 7) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, A. I. Chumakov, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 4847.
- 8) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, O. Ulrich, *Nature*, **2000**, 407, 38.
- 9) K. Hayashi, M. Matsui, Y. Awakura, T. Kaneyoshi, H. Tanida, M. Ishii, *Phys. Rev.*, **2001**, B63, R41201.
- 10) S. Marchesini, F. Schmithüsen, M. Tegze, G. Faigel, Y. Calvayrac, M. Belakhovsky, J. Chevrier, A. Simionovici, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 4723.
- 11) T. Gog, P. M. Len, G. Materik, D. Bahr, C. S. Fadley, C. Sanchez-Hanke, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3132.
- 12) J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 1356.
- 13) J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 3106.
- 14) K Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki, S. Hayakawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2001**, 467/468, 1241.
- 15) K. Hayashi, T. Hayashi, T. Shishido, E. Matsubara, H. Makino, T. Yao, *Bunsekikagaku*, **2006**, 55, 441 [in Japanese].
- 16) S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, To be submitted.
- 17) S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Takata, N. Happo, H. Ikemoto, T. Shishido, K. Hayashi, *J. Cryst. Growth*, In press.
- 18) K. Hayashi, T. Hayashi, T. Shishido, E. Matsubara, H. Makino, T. Yao, T. Matsushita, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 014119.
- 19) K. Hayashi, *Adv. Imag. Elect. Phys.*, **2006**, 140, 119.