

解説

## 新しい局所構造解析手法 「回折 XAFS (DAFS)」

水木 純一郎

NEC 基礎研究所

**New Structural Technique  
- Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) -**

Jun'ichiro MIZUKI

Fundamental Research Laboratories, NEC

We review new X-ray structural technique, Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS). This technique combines the diffraction with the absorption spectroscopy (XAFS), which was demonstrated for the first time by University of Washington and NIST group. DAFS measures the Bragg diffracted intensities of a fixed momentum transfer with changing in incident X-ray energies, and exhibit a fine structure versus X-ray energies analogous to XAFS. We will show that DAFS provides not only all of the usual information of XAFS, but also spatial selectivity and site selectivity. The data reported by H. Stragier (University of Washington) et al., by C. E. Bouldin (NIST) et al., by D. J. Tweet (NEC) et al., and by I. J. Pickering (EXXON) et al. are shown in this paper. Finally, potential use of DAFS in future will be discussed.

### 1. はじめに—放射光様様—

放射光は実に有り難い希望の光である。これから解説しようとする新しい構造解析手法は、放射光が高強度の幅広いエネルギーをもった連続光であるために可能となったもので、放射光様様である。

今更言うまでもないが、物性研究を行っている研究者にとって対象とする物質の構造の知見を得ることは最も重要な仕事の一つである。それが持つ物性、あるいは機能と構造との関係を明らかに

することにより、物性・機能の制御、新機能物質創生へと夢は広がっていく。

ところで構造解析のためのプローブとしては、X線、中性子線、電子線がよく知られており、その中でもX線回折法は歴史が古く、解析手法はほぼ確立されていると言ってもいいであろう。この回折法は言うまでもなく、長周期構造(LRO)を持つ物質の幾何構造決定に威力を発揮してきた。しかし、液体や非晶質などのようにLROを持たないものは、主に局所構造(SRO)が物性(特に電子物

性)を左右しており、回折法はこのような系にはあまり有効な手段とは言えない。そこでX線吸収スペクトルを解析するXAFS法が1970年代に開発され、今ではランダム系だけでなくLROを持つ系に対しても応用されるようになり、物理学から医学、生物学にわたる広い分野でXAFS法が使われている。これを反映して放射光実験施設のXAFSビームラインが最もbusyなビームラインのようである。(分刻みでユーザのマシントimeが割り当てられているようである。)

さて、これから紹介するのは、上に述べた回折法とXAFS法をドッキングさせた構造解析手法で、日本語で「回折吸収スペクトル」法とでも言っておこう。基本的には、XAFSと同様にSROの構造情報を得るものであるが通常のXAFS法と大きく異なる点は、この方法にはsite selectivityや、spatial selectivityが備わっていることである。例えば、同種原子が結晶中で二種類以上の環境の中に存在する場合、通常のXAFS法ではそれらを平均して観測してしまうが、「回折吸収スペクトル」法ではそれらを区別して観測することが出来る。具体例を挙げれば、半導体表面、界面に存在する再配列構造に注目してXAFS測定を試みてもその構造を担っている原子がbulk基板と同じ原子である場合には区別して観測することは難しい。また、回折では平均構造としての長周期構造を議論する事が出来、通常の結晶構造解析ではこれで十分であるが、LROを担っている特定元素の周りに存在する局所的な歪、即ち回折には現れにくいSROを議論することは至難の技である。これもまた「回折吸収スペクトル」法では比較的簡単に観測することが出来る。それでは何故、これらを観測することが可能となるのであろうか？

## 2. アイディア

ご存知のようにX線の物質による散乱は、物質を構成する各原子の原子散乱因子 $f$ が重要な働きをする。この原子散乱因子は、散乱ベクトル $\vec{Q}$ と

入射X線エネルギー $E$ の関数であり一般に

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f_1(E) + if_2(E) \quad (1)$$

と表される。 $f_1$ ,  $f_2$ は、いわゆる異常分散項と言われるもので、特に $f_2$ は吸収係数に比例しXAFSでは直接これを観測している。図1に示すように、吸収原子が孤立しておれば $f_2$ は $E$ に対してステップ関数的に変化するが、周りに他の原子が存在しておれば、その局所構造を反映して $f_2$ に振動が観測されることはよく知られている。更に $f_1$ ,  $f_2$ はKramers-Kronigの関係で結び付けられているので $f_1$ も振動することが容易に想像される。一方、回折強度 $I$ は、 $|f|^2$ に比例している。特定元素の吸収端近傍でエネルギーを変えて $I$ を測定すれば $f_1$ ,  $f_2$ の振動を反映して $I$ も振動することが予想され、これを解析することにより回折ピークを与えるLROに関与している特定元素の周りの局所構造が観測されることが期待される。この事実に注目したのがワシントン大学のSorensenらのグループであり、彼らはこの構造評価手法をDAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)と名付け、後ほど述べるようにCuで実際に実験を行い解析に成功した<sup>1)</sup>。実は、既に1987年にDAFSがXAFSと同じSROの情報を持っていることを指摘した論文が発表されているが<sup>2)</sup>、指摘したに留まり、残念ながら解析を実際には行っていなかった。

このように回折スポットに注目しているということによってsiteを選んでいることが理解でき(site selectivity)、また、回折スポットが特定の空間位置、例えば表面や界面からのものであれば吸収原子の存在する空間を選んでいることが容易に理解できる(spatial selectivity)。

## 3. 振動項の中身

### 3.1 原理は簡単!

既に述べたように、原子散乱因子は、磁気散乱項を考慮しなければ散乱ベクトル $\vec{Q}$ と、入射Xエ

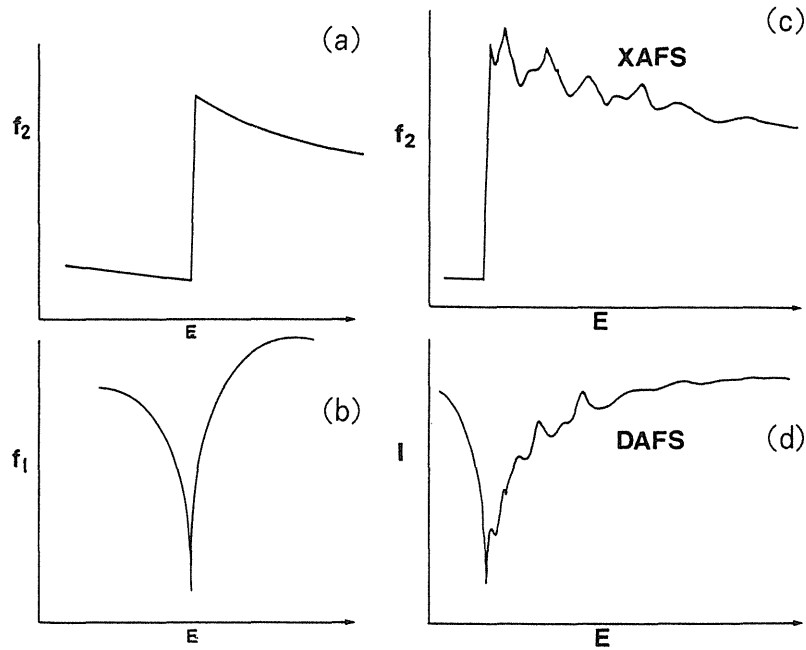


Fig.1 Schematic drawings of (a): imaginary and (b): real part of an anomalous form factor in an isolated atom, and the figure also shows the schematic drawings of (c): XAFS and (d): DAFS.

エネルギー  $E$  の関数として(1)式のように近似的に表現される。厳密には異常分散項は、入射、及び散乱 X 線の波数ベクトルにも依存する量であるが、一般にはそれは非常に小さく無視することができる。異常分散項の詳しい説明は、教科書<sup>3)</sup>、あるいは解説<sup>4)</sup>を参照していただくこととして、ここでは XAFS との比較で議論を進めていきたい。

XAFS の原理を簡単に振り返ってみよう。X 線吸収係数  $\mu$  は、いわゆる Fermi の黄金則と呼ばれる

$$\mu = \frac{\hbar}{2\pi} |\langle \Psi_f | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f + E) \quad (2)$$

で与えられることが知られている。ここで  $\Psi_i$ 、 $\Psi_f$  はそれぞれ始状態、および終状態の波動関数である。例えば K 殻からの励起の場合  $\Psi_i$  は 1S 状態である。XAFS で重要なのは終状態である。X 線によって内殻からたたき出された光電子は吸収原子から外に伝搬していく球面波 ( $\phi_{out}$ ) として表現される。この波は周囲に他の原子が存在する場合には

それにより後方散乱を受け ( $\phi_{in}$ )、この結果、終状態は ( $\phi_{out}$ ) と ( $\phi_{in}$ ) の和で表現される ( $\Psi_f = \phi_{out} + \phi_{in}$ )。このことを考慮して実際に(2)式を計算すると ( $\phi_{out}$ ) と ( $\phi_{in}$ ) の干渉項が現れ、これが XAFS 振動を与えるものとなる。このように振動の原因を考えると、これを解析することにより吸収原子の周りの局所構造の情報が得られることが直観的に理解できる。また、 $\mu$  は原子散乱因子の虚数項  $f_2$  と、

$$f_2(E) = \frac{E}{4\pi e^2 CN} \cdot \mu(E) \quad (3)$$

の関係にあり、従って XAFS は直接  $f_2$  に比例する項を測定していることになる。

一方、回折強度に現れる振動項を議論するために、(1)式の原子散乱因子を次のように書き換えてみよう。

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f_1^0(E) + if_2^0(E) + f_2^0(\chi_1(E) + i\chi_2(E)) \quad (4)$$

$f_i (i=1,2)$  の右上のゼロは、原子が孤立しているときの散乱因子を表しており、 $\chi_1, \chi_2$  は原子が固体の中に存在する場合に出現する振動項の、それぞれ実数部、虚数部を表している。ここで虚数項を今までのように  $f_2$  とすれば、 $\chi_2$  は

$$\chi_2 = \frac{f_2 - f_2^0}{f_2^0} \quad (5)$$

となり、XAFS 振動を与えるものとなることがわかる。ここで新たに導入した、 $\chi_1, \chi_2$  も Kramers-Kronig の関係で結び付けられていることが簡単に証明できる。

さて、話を単純にするために unit cell に一つだけ原子が存在する場合を考えよう。回折強度  $I$  は、 $\chi_1, \chi_2$  が小さいとしてこれらの一次までを考慮すれば、

$$I \sim C[(f_0 + f_1^0)^2 + (f_2^0)^2 + 2f_2^0\{(f_0 + f_1^0)\chi_1 + f_2^0\chi_2\}] \quad (6)$$

と表現でき、当然ながら回折強度にも  $\chi_1, \chi_2$  が含まれており XAFS と同様の情報が得られることが分かる。C は実験条件に依存するスケールングファクターである。

もう少し分かりやすい形にしてみよう。先にも述べたように  $\chi_2$  は XAFS 振動であり、

$$\chi_2 \propto \sin(kr_j + \delta_j(k)) \quad (7)$$

と書け、更に  $\chi_1$  はそれと位相が  $\pi/2$  だけ shift していることを考慮すると、回折強度は、

$$I \sim C \cdot \left[ (f_0 + f_1^0)^2 + (f_2^0)^2 + 2f_2^0 \sqrt{(f_0 + f_1^0)^2 + (f_2^0)^2} \right. \\ \left. \cdot A \cdot \cos(2kr_j + \delta_j(k) - \alpha) \right] \\ \alpha = \tan^{-1} \frac{f_2^0}{f_0 + f_1^0} \quad (8)$$

と書き直すことが出来る。このように DAFS 振動は XAFS 振動に比べて位相が  $(\pi/2 - \alpha)$  shift しただけのものであることが明かとなった。但し、(6) 式に見るように実験から振動の振幅を求める場合には注意を要する。即ち、通常の XAFS では振動の振幅は全体のシグナルを spline したものをバックグラウンド吸収 ( $\mu_0$ ) としてシグナルからさっ引き、それを ( $\mu_0$ ) で規格化して求められるが、DAFS では、(8) 式より実験から求められる振動項は、

$$A \cdot \cos(2kr_j + \delta_j(k) - \alpha) = \frac{I - C[(f_0 + f_1^0)^2 + (f_2^0)^2]}{2f_2^0 \sqrt{(f_0 + f_1^0)^2 + (f_2^0)^2} \cdot C} \quad (9)$$

であり、分子に現れている観測値  $I$  からさっ引かれる値は spline したものでよいと思われるが、分母の値はそれとは異なる。このため、計算された<sup>5)</sup>  $f_0, f_1, f_2$  を用いて  $C$  を見積り分母の値を計算するのが一つの方法であろう。

### 3.2 ちょっと待った!

実際に回折強度を解析する場合に忘れてはならない項がある。そう、吸収項である。回折が運動学理論で説明される場合、吸収項を  $A(Q,E)$  として回折強度は、

$$I = I_0 \cdot A(Q,E), \quad A(Q,E) = \frac{1 - e^{-2\mu t/\sin\theta}}{2\mu} \quad (10)$$

と表現される。ここで  $I_0$  は吸収がない場合の回折強度、 $t$  は試料の厚さである。簡単のために回折面と試料面が平行の場合を考えた。試料が厚い場合には、

$$I = I_0 / 2\mu \quad (11)$$

また、薄い場合には、

$$I = I_0 \frac{t}{\sin\theta} \left[ 1 - \mu \cdot \frac{t}{\sin\theta} \right] \quad (12)$$

となり、 $\mu t / \sin\theta \ll 1$  の場合を除いて吸収係数  $\mu$  が回折強度に関わってくる。嫌らしいのは、 $\mu$  は  $f_2$  に比例、即ち  $\chi_2$  に比例していることであり、(6)式に吸収補正からの新たな  $\chi_2$  項が加わることになる。このように解析を簡単にするためには今のところ\*できるだけ薄い試料で実験することが必要である。

(\* 解析方法が確立しているわけではないので、厚い試料でも簡単に解析できる方法があるかも知れない。§4でその一つの方法を述べる。)

### 3.3 一般化の試み

さて、これまでは DAFS の原理を解り易くするために unit cell に原子が一つだけ存在する場合を考えてきた。しかし、実際の結晶はもっと複雑であり、しかもその場合にこそ DAFS が威力を発揮するのである。そこで unit cell に  $N$  個原子があり、そのうち  $m$  個の原子が異常散乱 (異常分散効果が現れる散乱) に関与する場合を考えよう。即ち、unit cell に  $m$  個の同種原子があり、X線の入射エネルギーをその原子の吸収端に選んだ場合である。この場合の結晶構造因子  $F(\vec{Q}, E)$  は、(4)式を使って次のように表される。

$$F(\vec{Q}, E) = \sum_{j=1}^N (f_0 + f_1^0 + if_2^0)_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} + \sum_{l=1}^m f_2^0 (\chi_1 + \chi_2)_l \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l} \quad (13)$$

第一項目の和は、unit cell 内の全ての原子についてのものであり、これらをまとめて  $F^0$  としておこう。この項はエネルギーに関して振動を与えないスムーズな関数であり、振動を与える項は第二項目に押し込められている。第二項目は、unit cell 内の異常散乱を起こす原子について和をとったものである。回折強度はこれらの自乗で与えられ、振動項の二次の項を無視すれば次のように表現さ

れる。

$$I \propto |F^0|^2 + 2 \cdot \sum_{l=1}^m R_l [f_2^0 F^0 \chi_1 e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l}] + 2 \cdot \sum_{l=1}^m I_m [f_2^0 F^0 \chi_2 e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l}] \quad (14)$$

当然のことながら回折強度の振動には、(6)式で見たように  $\chi_1$ 、 $\chi_2$  の両方が関与していることがわかる。異常散乱を起こす  $m$  個の原子が占める格子位置の中で、局所構造の観点からみて異なった  $n$  種類の site が unit cell に存在する場合に、次に示す  $W_i$  を定義して(14)式を書き直すと便利である。

$$I \propto |F^0|^2 + 2 \cdot R_l [f_2^0 F^0 \chi_1 \cdot \sum_{i=1}^n W_i] + 2 I_m [f_2^0 F^0 \chi_2 \cdot \sum_{i=1}^n W_i] \quad (15)$$

ここで、 $W_i = \sum_{n=1}^N \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{in})$ 、 $m = \sum_{i=1}^n \lambda_i$  である。 $W_i$  は、unit cell の中で局所構造が同じものだけを集めたもので、結晶におけるその site の重みを表している。例えば、異常散乱を起こす原子の中で、ある site を占めているものの情報だけを得るためにはどの回折スポット ( $Q$ ) を選べばよいかはいくつかの  $Q$  で  $W_i$  を計算すれば解る。非常幸運な場合を除いて一般には、異なったいくつかの  $Q$  で DAFS を測定し、それらを連立方程式で解くことによって各 site 毎の情報を区別した DAFS 振動を得ることが出来る。

これですべての道具立てが整ったので実際の実験で今までの議論を確かめてみよう。

## 4. さあ、実験!

### 4.1 Cu-foil

Sorensen らを中心とするワシントン大学のグループは、Cu-foil を試料として DAFS を測定し、上記議論の正しいことを実証した<sup>1)</sup>。簡単に彼らの実験を紹介しよう。先にも述べたように、吸収の効果を少なくするために厚さ 2000Å の Cu(111)

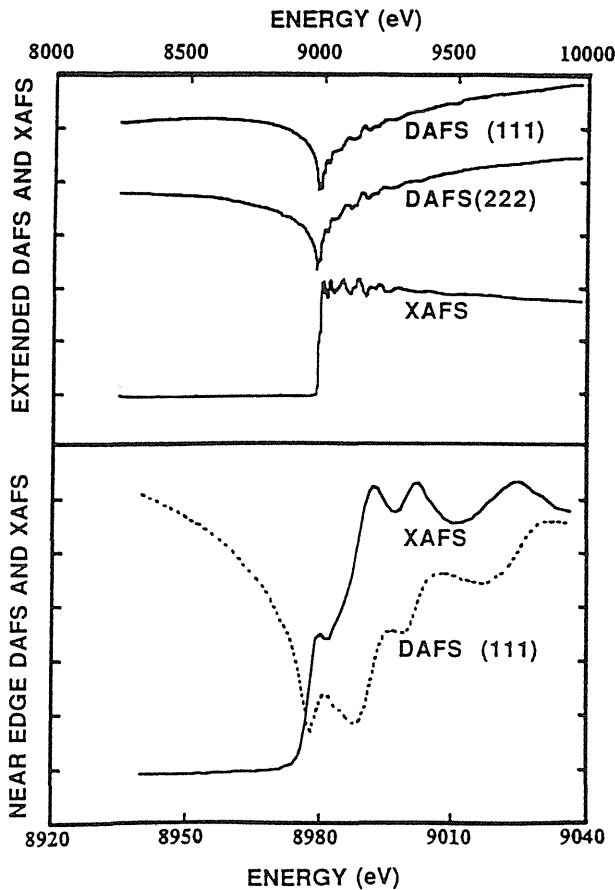


Fig.2 Comparison of the raw DAFS and XAFS signals. The measured DAFS and XAFS fine structure oscillations are both about 12% peak-to-peak when normalized to their corresponding edge step or cusp drop. (taken from references 1), 13)).

エピタキシャル膜をマイカ上に成長させたものを試料とした。(111), (222)の回折スポットのピーク強度のエネルギー変化を測定し、図2にその結果を示す。図には同時に観測された蛍光X線収量のエネルギー変化、いわゆる蛍光XAFSのデータも示されている。予想されたように実際に振動が観測されているのがわかる。図2のデータをもとにスムーズな spline を求めてそれをバックグラウンドとしてデータからさっ引き、適当に規格化したものが図3に示されている。この図からわかるように(111)と(222)のDAFSのシグナルはほぼ一致しているが、一方XAFSのそれは明らかに二つとは異なっている。しかし、図4に見るようにそ

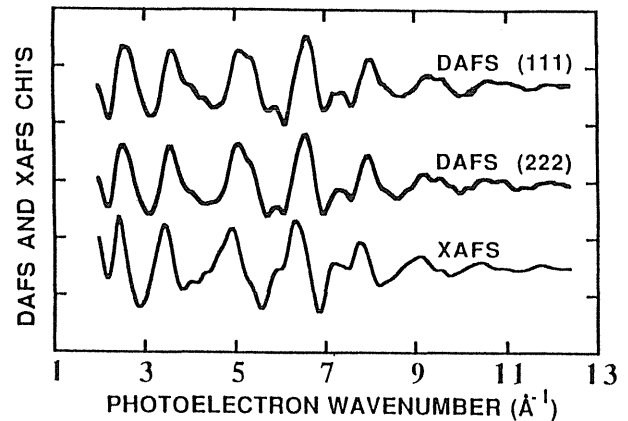


Fig.3 The background-subtracted and normalized DAFS and XAFS signals. Two DAFS data sets have been overplotted to show the reproducibility of the measurements. (taken from reference 1)).

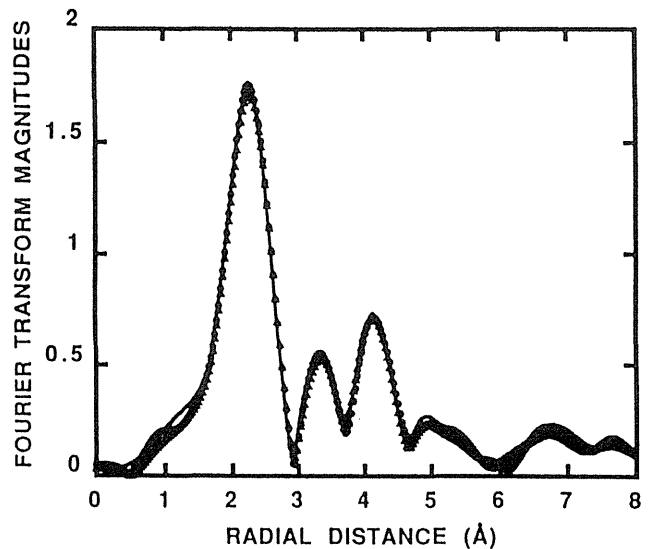


Fig.4 The Fourier transform magnitudes of the DAFS and XAFS signals. The symbols are as follow: circles, Cu(111) DAFS; triangles, Cu(222) DAFS; lines, Cu XAFS. (taken from reference 1), 13)).

れらをフーリエ変換したものの絶対値は見事に三つとも一致しており、それぞれのDAFS、あるいはXAFS振動は位相のみが異なっていることがうかがえる。彼らはこの位相差を求めるためにXAFSの解析ではおなじみの multiple back-filtered method で、図4で見られる第1ピーク、第2ピークをもう一度フーリエ変換を行った。図5がそれ

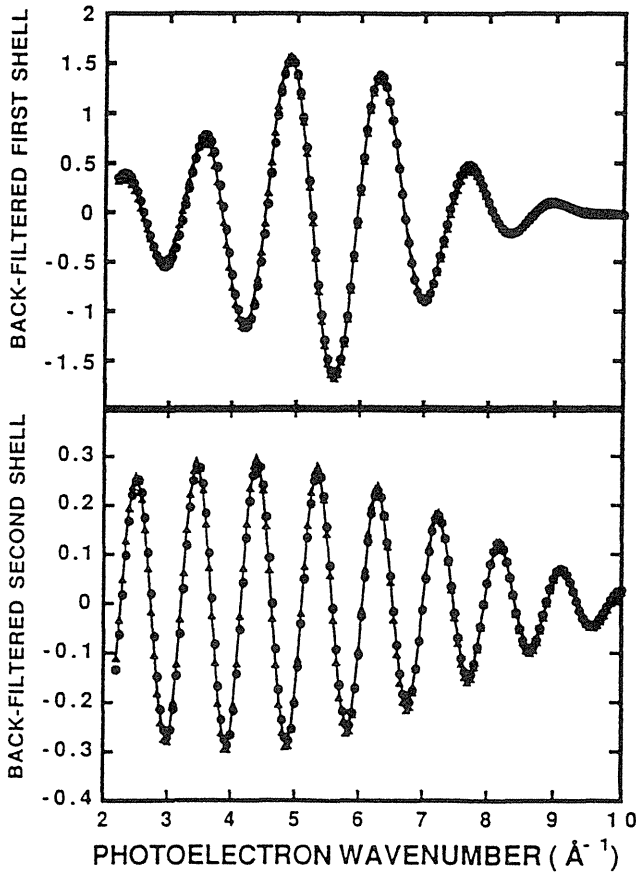


Fig.5 The Fourier back-filtered first- and second-shell DAFS and XAFS signals for a single data set. The symbols are as follows: circles, Cu(111) DAFS; triangles, Cu(222) DAFS; lines, Cu XAFS. The Cu(111) first- and second-shell DAFS signals have shifted by 90 and the Cu(222) first- and second-shell DAFS signals have been shifted by 67. (taken from reference 1)).

それぞれの結果で、(111)に関しては、第1ピーク、第2ピークで、それぞれ $90 \pm 6^\circ$ 、 $83 \pm 12^\circ$ の位相差を考慮すればXAFSと完全に一致し、また(222)に関しては、第1ピーク、第2ピークそれぞれに対して、 $70 \pm 6^\circ$ 、 $64 \pm 12^\circ$ という値を求めている。ここで(111)について、XAFSと比べてほぼ $90^\circ$ の位相差が得られているのは、(5)におけるDAFS振動への $\chi_2$ の寄与と、(6)式で議論した吸収項からの $\chi_2$ の寄与が偶然にもキャンセルしたためである。(5)式で示したようにDAFS振動の位相は構造因子に関係しており、そのため(222)については(111)

の場合と位相差が異なっている。

これで実験的にもDAFS振動がXAFSと同じ情報を含んでおり、解析も位相差だけを考慮すれば後はXAFSと同様の方法で行えることが示された。

#### 4.2 XAFSに勝った!

##### -Spatial Selectivity-

通常のXAFSでは、例えば基板と同じ種類の原子からなる表面や界面の一原子層、あるいは数原子層の局所構造を解析するのは、基板からのシグナルに隠されてしまうために至難の技である。ところがDAFSではそれをいとも簡単にやることが出来る。その例をこれから示そう。

半導体にとって不純物を導入することは非常に重要なことであり、生命を吹き込むようなものである。例えばSiにとってボロン(B)はホールを提供する重要な元素である。もしこの不純物を二次元面内に閉じこめることが出来たならば、その面内では高濃度の不純物がドーピングされたことになり、さらに不純物を一層一層コントロールして半導体中に閉じこめることが可能となれば、新しい電気特性を持った新物質を人工的に作り出せるかも知れない。実は、Bがこの可能性を持っている。

我々は、図6-(a)に示す構造の試料を作ること成功した<sup>6)</sup>。即ち、Si(111)表面の上にBを $1/3$ モノレーヤ吸着させると( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30(以降 $\sqrt{3}$ と書く)の表面超構造が現れることが知られているが<sup>7)</sup>、更にその上にSi層でキャップしても $\sqrt{3}$ -超構造は界面に保存されているのである。これは図6-(b)に示すようにB原子が表面第2層のSi位置に置換して入り $\sqrt{3}$ -超構造を安定にしていることに理由があるようである。しかし、epi-Si層でキャップした場合には界面にストレスが導入され、アモルファスSiでキャップした場合に比べて $\sqrt{3}$ 構造の領域が少なくなっていることが、X線の回折強度から予想される。 $\sqrt{3}$ -超構造を面に垂直

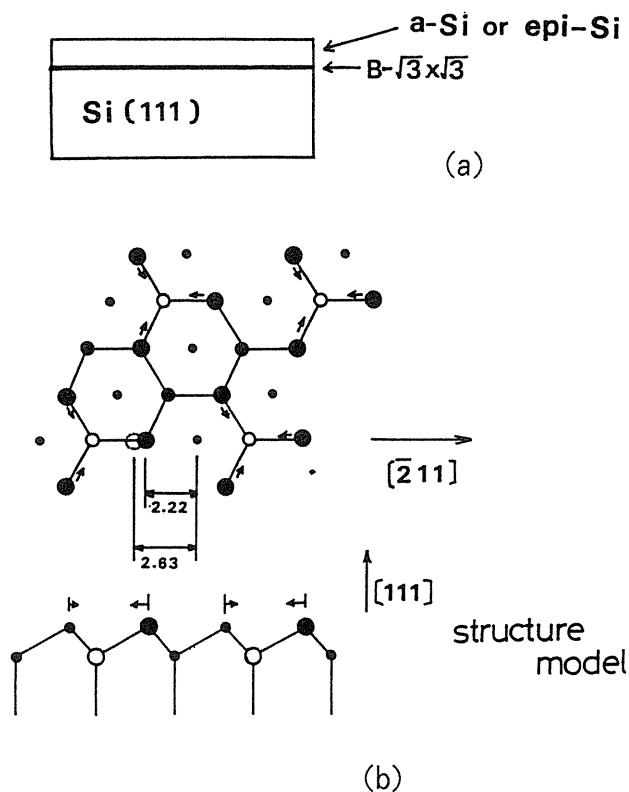


Fig.6 (a), Cross-sectional view of the sample structure of Si/B- $\sqrt{3}$ /Si(111).

(b), Structure model for the B-induced  $\sqrt{3}$  structure; top view of B- $\sqrt{3}$ /Si(111) surface, and side view ((011) plane) of B- $\sqrt{3}$ /Si(111) surface. The symbols of the top view drawing are as follows: largest solid circles, top layer of Si; middle-size solid circles, second layer of Si; smallest solid circles, third layer of Si; open circles, Boron.

方向に多層に成長させた人工新物質を作るためには  $\sqrt{3}$ -超構造を100%残したまま epi層を成長させることが必要である。そこで図7-(a)に示す構造のものを作った。このアイデアは、Siよりも大きなGeを混ぜた上に B- $\sqrt{3}$ -超構造を作ることにより、epi-Si層を成長させたときに導入されるストレスを緩和させようというものである。実際にSiだけの場合に比べて(図6-(a))大きい領域の  $\sqrt{3}$  構造が界面に保存されていることを超構造からの回折強度の増加により確かめた<sup>9)</sup>。予想通りGe原子により界面  $\sqrt{3}$ -超構造が安定したことは解ったが、超構造安定化のためのGe原子の役割を知るた

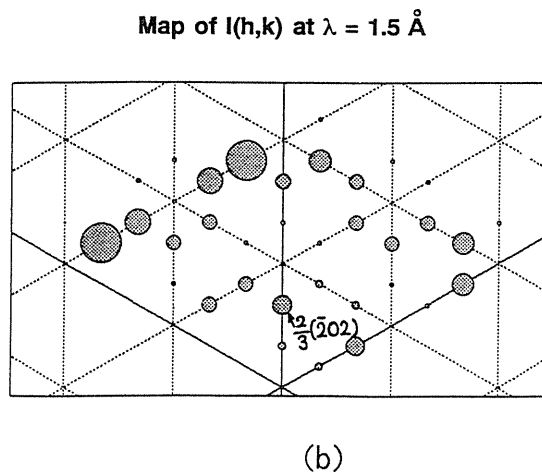
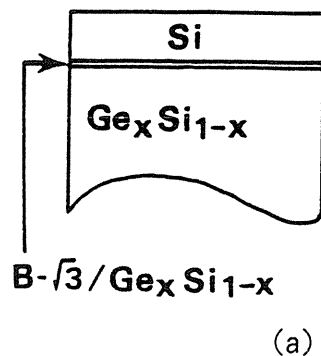


Fig.7 (a), Cross-sectional view of the sample structure of Si/B- $\sqrt{3}$ /Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>.

(b), Observed structure factor of the interface reconstructed structure. The area of the circles are proportional to the integrated diffraction intensities.

めには界面構造を詳しく調べる必要がある。一つの方法は、表面X線回折方法により多くの逆格子点での回折強度を測定して回折する方法であるが<sup>9)</sup>、今回のように界面ストレスを議論したいような場合にはXAFS法による局所構造を調べることも重要である。しかし、一般のXAFS法では基板からのGeの情報と界面の超構造を担っているGeからの情報を分けて議論することは出来ず、それらを平均化した情報しか得ることは出来ない。ところがもうお分かりのように、今まで説明してきたDAFS法ではそれが可能となる。図7-(b)に微小角入射X線回折法によって測定された  $\sqrt{3}$ -超構造の結晶構造因子を示す。この中でDAFSの実



験に用いた逆格子点は、比較的回折強度の強い  $2/3(202)$  を選び、試料を rocking させることにより積分強度を見積もった。この時に観測される background (BG) は、主に基板の Ge からの蛍光 X 線であるため、BG をエネルギーに対してプロットすれば平均の (基板からの) XAFS 振動が得られる。これらの様子を図 8-(a) に示す、図 8-(b) には図 8-(a) から求められる  $\chi(k)$  を示す<sup>10)</sup>。図 8-(b) における DAFS 振動の振幅は XAFS との比較の便宜上、2.25 倍している。基板と界面の構造の違いを反映して、明らかに振動の様子が異なっている。これらをフーリエ変換したものを図 9 に示している。これによると、XAFS と比べて first peak のシフト、second peak 以後の様子の違いは界面構造を反映したものと思われる。実は我々は、この試料の異常分散効果を利用した微小角入射 X 線回折の実験により界面構造モデルを提案しており (図 10)<sup>11)</sup>、これが正しいければ unit cell に四種類の Ge の位置があるために XAFS との違いを議論するのはそんなに簡単ではない。一般化のところで議論したように、詳細な構造解析を実行するためには幾つかの逆格子点について DAFS を測定してそれぞれを分離する必要がある。あるいは少々消極的かもしれないが、図 10 で提案している構造モデルが正しいかどうかをチェックするデータとして今回の界面 DAFS の結果を使うこともできる。すなわち、構造モデルから予想される DAFS を計算し、それと実験値とを比較してモデルの評価、あるいは refinement を行うことも可能であろう。しかし、preliminary な実験として界面構造の情報を基板からのものと分離できることを示すことができたと考えている。ちなみにこの実験では散乱に寄与しているのが数原子層であるため、3.2 節で議論した吸収の影響はほとんど無視することが出来る。

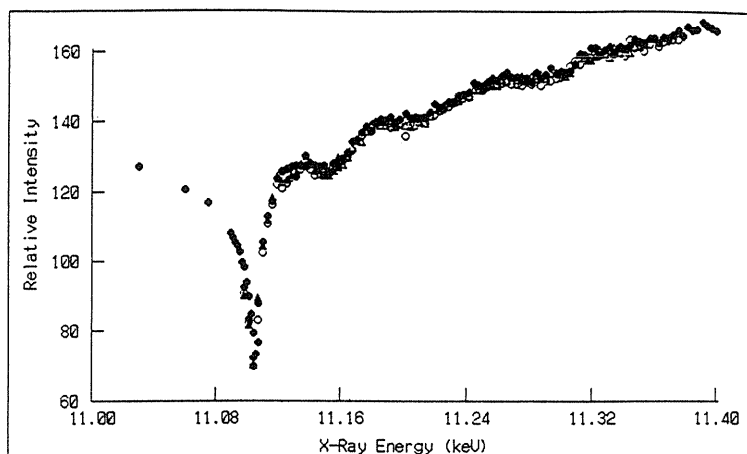
#### -site selectivity-

DAFS のもう一つの特徴である site selectivity を

利用した実験を紹介しよう。Exxon のグループは、スピネル構造を持つ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の tetrahedral site と octahedral site を占める Co 原子の局所構造をそれぞれ区別して測定することを試みた<sup>12)</sup>。吸収を少なくするために  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  で薄めたものを試料としている。その上で彼らは吸収補正をするために DAFS と同時に実際の試料の吸収項も実測し、吸収のあるものの DAFS 測定に成功している。結晶構造の特徴から、(222) ピークは octahedral site を占める Co 原子のみを含み、(422) ピークは tetrahedral site を占める Co 原子のみの情報を含んでいる。図 11-(a) に吸収補正を施した後のそれぞれの回折積分強度のエネルギー依存性を示し、11-(b) にその実験データを使って計算された XAFS データを示す。彼らの解析は § 3 で示した方法とは異なった方法を採用している。reference 12) には詳しく述べられていないが、 $f_1$ 、 $f_2$  が Kramers-Kronig の関係で結ばれていることを利用して、積分強度から計算で  $f_2$  のみを selfconsistent に求めている。その結果が 11-(b) に示されている。site selectivity が保証されていることは、unit cell に octahedral site が二個、tetrahedral site が一個存在するために (222) 回折強度から得られた XAFS データの  $2/3$  倍したものと、(422) のその  $1/3$  倍したものの合計がバルクの  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の XAFS に等しくなることで確かめられている (図 11-(b) の top と示されているデータ)。裏話をしておくと、彼らはこの論文<sup>10)</sup> を第 7 回 XAFS 国際会議で発表したのであるが、そこでは“DAFS”でなく、“DIFFRAXAFS”と名付けていた。しかし、会議期間中に集まって協議した結果、今後彼らも“DAFS”と呼ぶことに賛成した。蛇足ではあるが、誰が圧力をかけたわけでもなく、ただ“DAFS”の方が舌を噛まずに簡単に呼べるという理由だけからであることを断っておく。

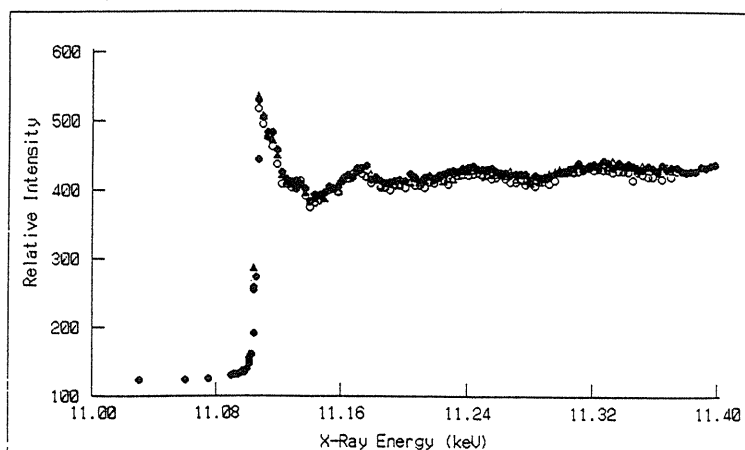
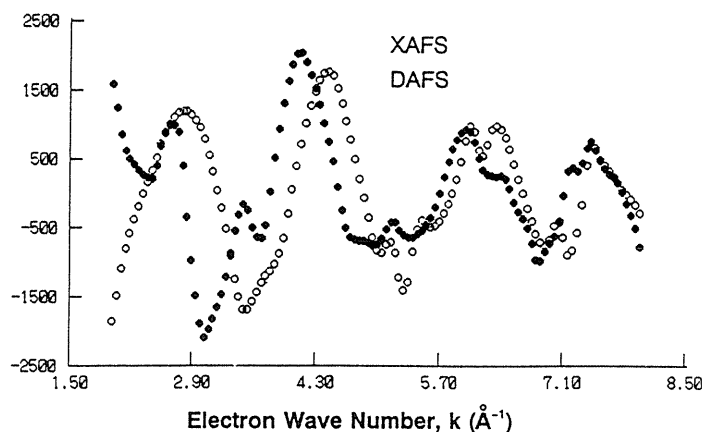
もう一つの site selectivity を示す実験例は、NIST (National Institute of Standards and Technology) とワシントン大学のグループによって試み

Integrated Peak Intensity versus Energy: DAFS



Background Intensity versus Energy: XAFS

(a)

DAFS and XAFS  $\chi(k)$  Data

(b)

Fig.8 (a), Top figure is the integrated peak intensity of 2/3(202) versus energy. Near the Ge K-shell absorption edge the peak intensity exhibits a sharp dip, followed by clear oscillations. Three sets of scans are shown in the figure. (taken from reference 10)) Bottom shows the background intensity versus energy, which is XAFS signal.

(b), DAFS  $\chi$  (open circle) and XAFS  $\chi$  (solid circle) versus  $k$ . The DAFS was extracted from the average of the three scans shown in Fig.8 (a). (taken from reference 10)).

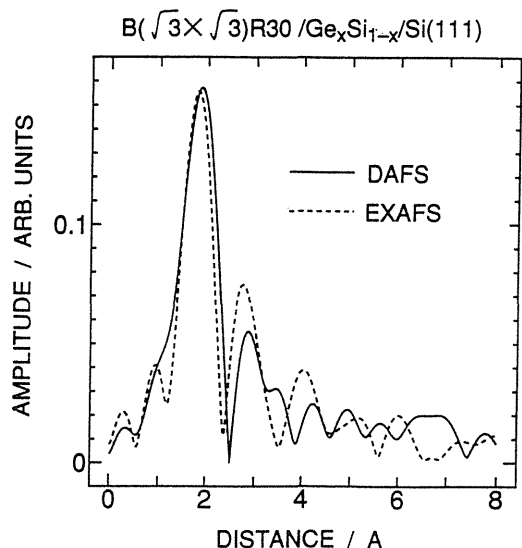


Fig.9 Fourier transforms of the DAFS and XAFS shown in Fig.8 (b). Both Fourier transforms were performed over the range  $k=2.5 - 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ , using a Hanning window. (taken from reference 10)).

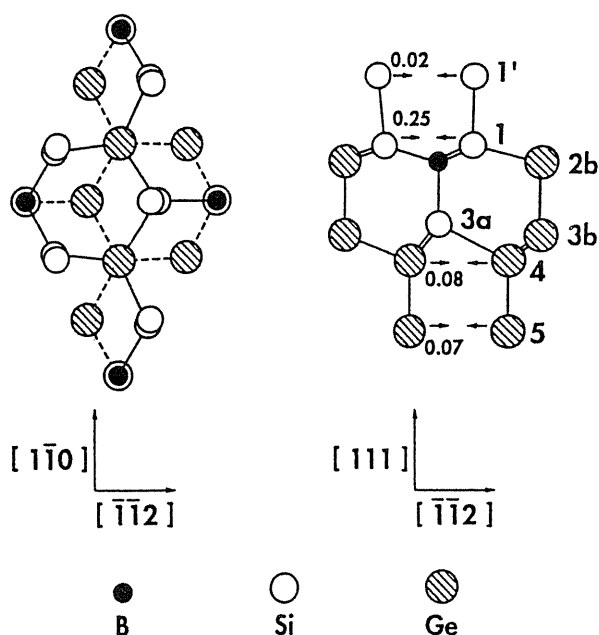
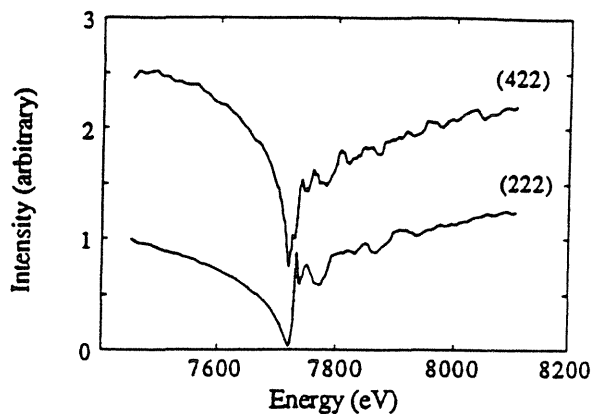
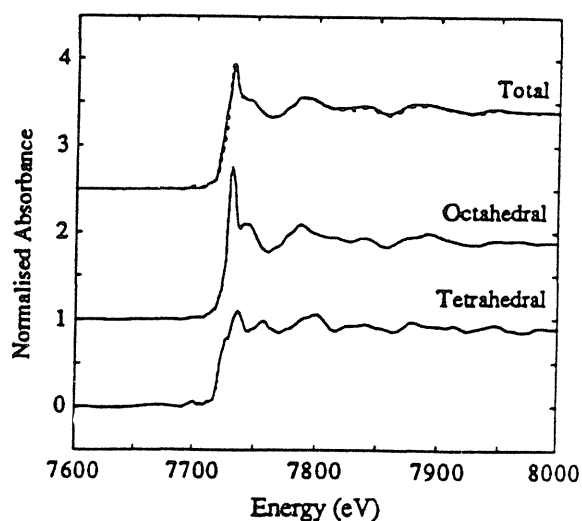


Fig.10 Structure model of the interface reconstructed structure on  $\text{Si}(111)/\text{B}-\sqrt{3}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . (taken from reference 11)).

られた酸化物超伝導体の  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の実験である<sup>13)</sup>。この超伝導体の構造の特徴は、図12に示すように<sup>14)</sup>、いわゆる chain site と plane site の、unit cell に二種類の Cu-site を持つことである。超



(a)



(b)

Fig.11 (a), DAFS of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  using (422) and (222) diffraction intensities. The (422) and (222) diffraction peaks represent contributions from the tetrahedral Co and octahedral Co, respectively. (taken from reference 12)).

(b), Co K-edge XAFS spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Lower two traces are site-specific XAFS spectra extracted from (422) and (222) DAFS data. Top, solid trace is the bulk absorbance, with the dotted trace being the sum of the lower two trace ( $2/3 \text{ Co}_{\text{oct}} + 1/3 \text{ Co}_{\text{tet}}$ ). (taken from reference 12)).

伝導の機構を探る上で Cu 原子の周りの局所構造の様子を詳しく調べる事が重要であると言われており、そのためにも Cu-site を区別した議論が望まれている。彼らは、逆格子点 (00l) のいくつかの l

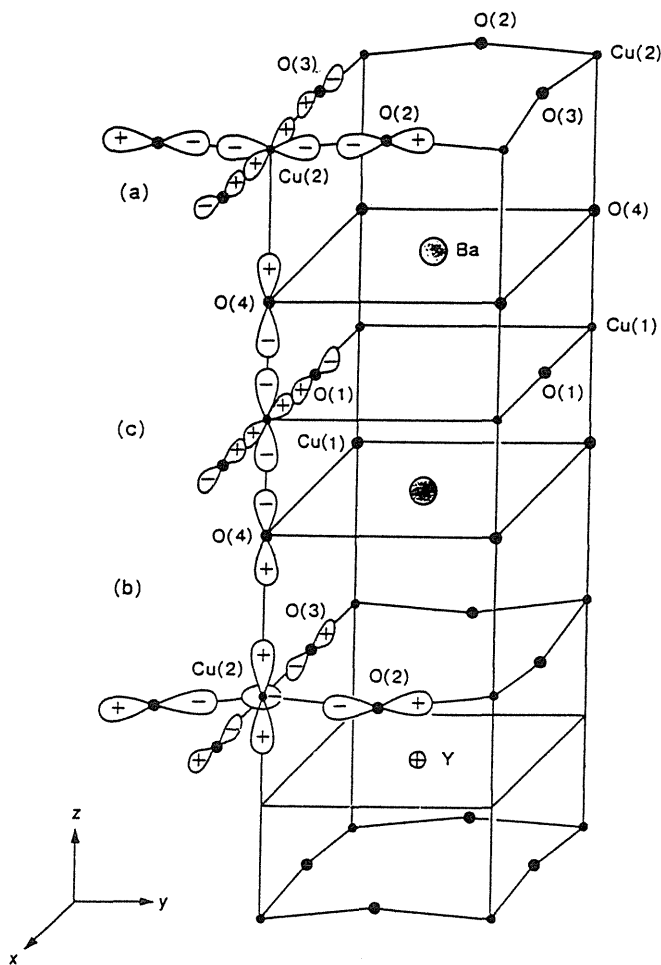


Fig.12 Structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . (taken from reference 14)).

でDAFSを測定し、3.3で述べた結晶構造因子を考慮することにより、二つの異なる $l$ のペアを使ってchain siteのCuとplane siteのCuの情報を分離している。図13-(a)に(003)、及び(001)のDAFSを示す。ご覧のように結晶構造因子の違いによりDAFSの様子はかなり異なっている。これは(13)で示したように、回折強度が弱いピークの場合には $\chi_1$ 、 $\chi_2$ の項が重要になってくることで理解できる。この点は通常のXAFSと違っており、時にはDAFSの方がXAFSよりも振動が見やすくなる場合が考えられる。図13-(b)には異なるペア(異なる $l$ の組み合わせ)で計算分離されたそれぞれのDAFSをフーリエ変換した結果が示されている。異なる $l$ の組み合わせから計算され

たもの一致はかなり満足のいく結果となっている。二つのsiteが異なる局所構造を持っていることが明かである。このように、単結晶や配向試料を準備して入射X線の偏光特性を利用しなくとも二つの異なるCu-siteを分離することができるが示された。酸化物超伝導体の研究の立場からすれば、DAFSの超伝導転移温度前後での振る舞いに興味を持たれる。

## 5. 将来は明るい!

DAFSの考え方はまだ始まったばかりである。ここで紹介した実験データは、私が知っているDAFSに関するすべてのものである。即ち、まだ論文としては四つしか発表されていない。ここで示した以上の解析方法が考えられるかも知れないし、新たな問題点が出てくるかも知れない。今までのところ考えられるDAFSの特徴を、XAFSとの比較でまとめてみると、

(1) site-selectivityがある。(2) spatial-selectivityがある。

ということになり、XAFSをしのぐものとも言えるかも知れない。と言っても回折X線を捕まえている限り対象となる試料はlong range orderを持ったものに限られる。一方XAFSは、long range orderを持った結晶に限らず、むしろ液体やアモルファスの構造解析に威力を発揮していることを思うと、DAFSがXAFSに取って代わるものではない。しかし、その点を除けば(1)、(2)のような、XAFSでは得られなかった情報が得られるのも事実であり魅力を感じる。

今後期待される応用を考えてみよう。

[I] DAFSのnear edge領域を議論することにより、siteやspaceを選んで原子のvalence状態を解析し、環境による電子状態の変化を調べる。すでにこの種のpreliminaryな実験が $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の試料でなされている<sup>13)</sup>。

[II]磁性体を試料とし、磁性を担う原子の吸収端を利用した「磁気DAFS」。特にフェリ磁性体の

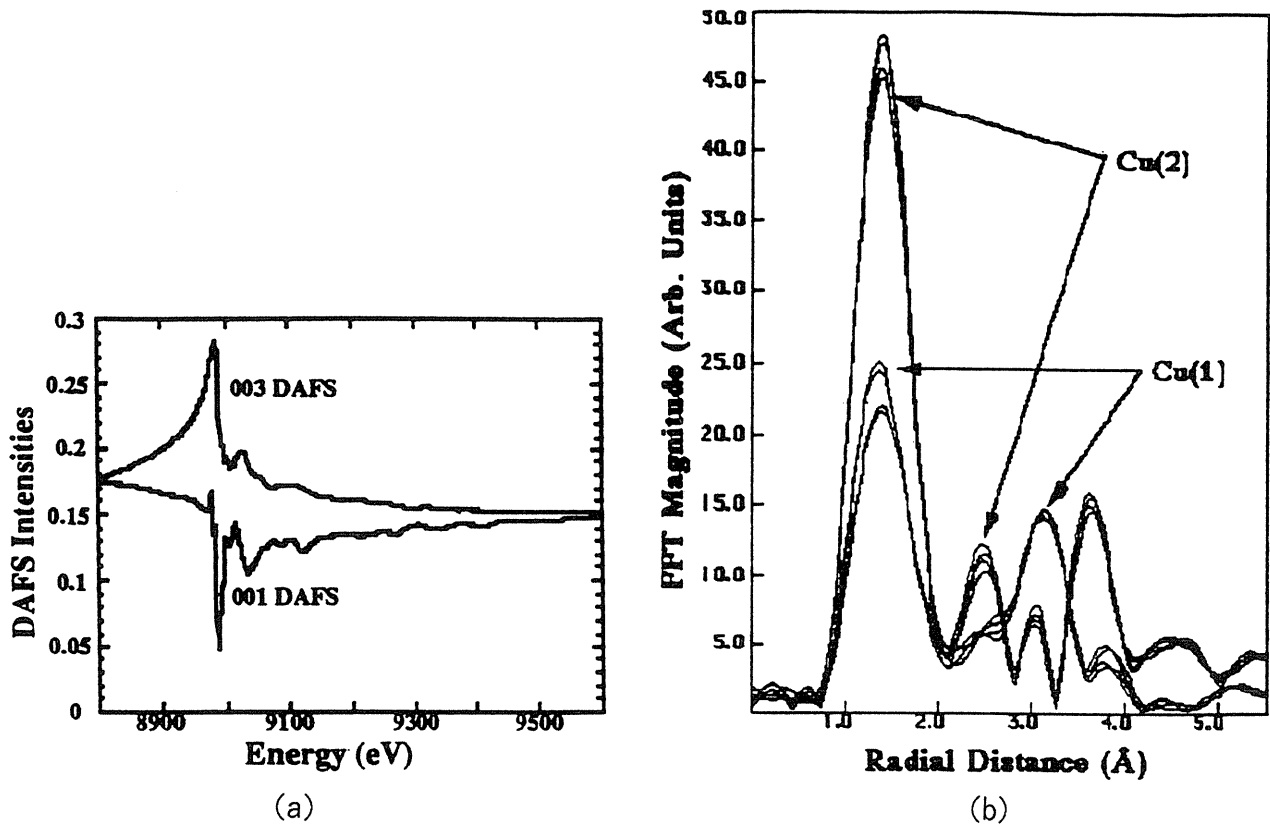


Fig.13 (a), DAFS of (001) and (003) reflections of a 2000 Å film of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . The dramatic change in the shape of the DAFS spectra is due to different crystallographic weightings of the two Cu sites and the variation in size and phase of the overall Cu DAFS relative to the scattering from other atoms. (taken from reference 13)).  
 (b), The Fourier transform magnitudes of two Cu sites. The transforms were determined by constructing pure Cu(1) and Cu(2) DAFS  $\chi$  by taking linear combinations of different (00  $\nu$ ) DAFS  $\chi$ . The two lines for Cu(2) and Cu(1) indicate the error introduced by using different pairs of (00  $\nu$ ) reflections. (taken from reference 13)).

ように site によって磁気状態の異なる場合の near edge を含めた DAFS は、磁性を担う原子の電子状態と、それに影響を与える局所構造とを解析することにより、両者の関連を議論する事が出来る。これは、基本的には並河氏らによって見つけられた X 線共鳴磁気散乱<sup>15)</sup> を利用するものである。

[Ⅲ] 結晶欠陥の研究。欠陥というのは少し大きいかも知れないが、結晶が本来の理想的な構造を持っておれば禁制反射である逆格子点で、例えば混晶の場合には組成比のずれ、あるいは欠陥などの結晶の不完全性が原因で有限な回折強度が観測される場合、この逆格子点での DAFS は欠陥の構

造に関する情報を含んでいるはずである。

[Ⅳ] 基板と同種原子から成る界面の表面の構造、それらの構造相転移への応用。主に長距離秩序を議論していた相転移について、DAFS を測定することにより同時に短距離秩序の情報も得ることができ、相転移の理解が深まるものと思われる。これに関連して surface melting, surface roughening 等の研究に応用するのも面白いかも知れない。

以上取らぬ狸の皮算用であるが思うままに述べさせてもらった。何回も言うようであるが、

DAFSはまだ始まったばかりである。私としてはこの手法は、今後いろんな系に応用され発展していくと信じているが、そのためにはXAFSがそうであるように、多くの研究者がDAFSの実験を行い、有効性、あるいは問題点を明らかにしていくことが必要であると考えている。そのためにもこの拙文がDAFSを知らなかった研究者に、「面白そうやな、ちょっとやってみよか」と感じていただけるものになれば幸せである。

### 【謝辞】

DAFSに関して常に最新情報を流して頂いているワシントン大学のSorensen教授、NISTのBouldin博士に感謝している。我々の実験はBL-9C、BL-16Aで行われ、その時の共同研究者であるNECマイクロエレクトロニクス研究所Tweet氏、秋本氏、NEC基礎研究所木村氏、広沢氏、KEK放射光実験施設松下教授に感謝申し上げる。

### 文献

- 1) H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3064 (1992).
- 2) I. Arcon, A. Kodre, D. Glavic and M. Hribar, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **48**, C9-1105 (1987).
- 3) D. H. Templeton, *Handbook on Synchrotron Radiation*, edited by G. Brown and D. E. Moncton (Elsevier, Amsterdam), Vol. 3 (1991).
- 4) 例えば、深町共栄, *日本結晶学会誌* **19**, 51 (1977).
- 5) S. Sasaki, *KEK Report* 88-14, (1989).
- 6) K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, N. Aizaki and J. Matsui, *Extended Abstracts of the 19th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 463 (1987).
- 7) H. Hirayama, T. Tatsumi and N. Aizaki, *Surf. Sci.* **193**, L47 (1988).
- 8) T. Tatsumi, I. Hirose, T. Niino, H. Hirayama and J. Mizuki, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1395 (1990).
- 9) K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, J. Mizuki and J. Matsui, *Appl. Phys.* **56**, 1225 (1990).
- 10) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin and T. Matsushita, *Jpn. J. Phys.* **32**, Suppl. **32-2**, 203 (1993).
- 11) D. J. Tweet, K. Akimoto, T. Tatsumi, I. Hirose, J. Mizuki and J. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2236 (1992).
- 12) I. Pickering, M. Sansone, J. Marsch and G. N. George, *Jpn. J. Phys.* **32**, Suppl. **32-2**, 206 (1993).
- 13) C. E. Bouldin, J. C. Woicik, H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr and L. B. Sorensen, *Jpn. J. Phys.* **32**, Suppl. **32-2**, 198 (1993).
- 14) 小谷章雄, *パリティ*, **03**, 36 (1988).
- 15) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4099 (1985). 並河一道, *応用物理*, 55巻, 10号, 962 (1986).