

多波長同時分散型光学系を用いた結晶トランケーションロッド散乱プロファイルの迅速測定法の開発

白澤徹郎

東京大学物性研究所

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

荒川悦雄

東京学芸大学

〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

Wolfgang Voegeli

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

高橋敏男

東京大学物性研究所

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

松下 正

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨

表面・界面構造の動的変化の時分割測定を目指して、X線結晶トランケーションロッド (CTR) 散乱プロファイルを迅速に同時測定する方法を開発してきた。この方法では、彎曲結晶ポリクロメーターを用いてX線の進行方向と波長が1対1に対応した波長分散集束X線ビームを作り、焦点に置いた試料からの散乱分布を2次元位置敏感型検出器で測定することで、広範囲のCTR散乱分布を同時に測定する。測定法の原理と測定例を紹介して、時分割測定に応用可能であることを示す。

1. はじめに

多くの積層型のデバイスにおいて機能が発現するのは表面や界面であり、その性質が動作性能を左右する。また、動作原理に直結していない場合でも、表面・界面の品質が動作性能のボトルネックとなることがあるため、その構造を詳細に評価したいという要望が高まっている。デバイスの微細化や原子レベルで制御した積層構造の作製技術の向上が進むなか、このような要望は今後ますます高まっていくだろう。また、表面や界面に物質内部とは質的にまったく異なる物性が表れることもあり^{1,2)}、新しい現象を開拓する場としての重要性も高い。原子配列構造は物性の発現機構を探るうえで最も基本となる情報である。表面・界面構造の決定がそのまま物性の解釈につながることもあり³⁻⁵⁾、新しい物性を理解するには、原子レベルの構造情報が不可欠である。

さらに時間軸にまで目をむけると、表面・界面が関与する動的構造変化には、薄膜成長、触媒反応、電極反応、光や電場磁場などの外部刺激に対する応答、デバイス動作下での構造変化など、重要なものがいくつもある。表面・界面構造の時間変化をその場観察したいという要望は多くの研究開発の場に存在しているだろう。

埋もれた界面の構造を光学的あるいはプローブ顕微鏡法で非破壊的に観察するのは困難である。これにはX線散乱を用いた方法が威力を発揮する。X線結晶トランケーションロッド (Crystal Truncation Rod, CTR) 散乱法は、表面や界面の構造を原子レベルで明らかにすることが可能な方法である。CTR散乱とはその名のとおりに、結晶の電子密度が表面で打ち切られることによって、表面に垂直な方向に連続的に現れるロッド状の散乱である (Fig. 1)。CTR散乱はBragg点同士を結び、散乱強度はBragg点から離れるに従って $1/q_z^2$ に比例して減衰する (ステップ関

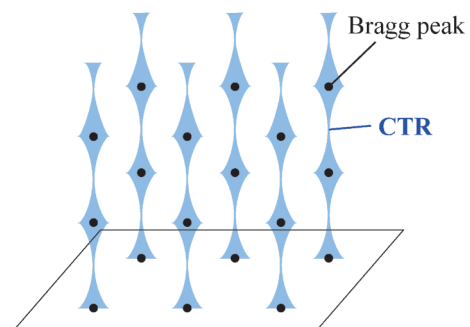


Fig. 1 A schematic drawing of crystal truncation rod.

数をフーリエ変換すると i/q_z になり、散乱強度は i/q_z の絶対値の二乗である $1/q_z^2$ に比例する)。結晶表面上に表面の2次元格子と整合する擬2次元周期構造（表面再構成構造やエピタキシャル薄膜）が形成される場合は、CTR散乱は基板からの散乱と擬2次元層からの散乱が干渉したものになる^{6,7)}。CTR散乱分布はこの干渉効果により敏感に変化するため、構造解析によって擬2次元層の原子配列および基板表面との位置関係を原子レベルで知ることができる⁸⁾。CTR散乱法は放射光の利用が始まった1980年代から利用されるようになり、その後、測定法も吟味されて^{6,9,10)}様々な環境下で多様な試料に対して用いられるようになった。解析法に関しても、散乱実験における位相問題を解き、実験データから直接的に表面・界面の原子像を得る方法の研究が進んでおり¹¹⁻¹³⁾、CTR散乱法は現在では表面・界面構造を信頼性高く明らかにできる手法として確立されている。

表面・界面構造は擬2次元構造であり面直方向には局在しているため、詳細な構造を知るためには、CTRに沿った散乱強度プロファイルを広範囲にわたって測定する必要がある。通常のCTR散乱の測定では、単色化および平行化された放射光を用いて、ポイント検出器を用いたロッキングカーブ測定⁹⁾や、位置敏感型検出器を用いて試料のロッキングを行わない静的モードの測定^{6,10)}が用いられる。いずれの場合でも、試料と検出器を逐一動かして散乱強度を一点ずつ測定することでCTR散乱プロファイルを得る。CTR散乱強度はBragg点から十分離れると一原子層からの散乱強度と同程度になり、反射率 10^{-6} から場合によっては 10^{-10} 程度の弱い散乱強度になる。このため、広範囲のCTR散乱プロファイルの測定には時間がかかり、1本のプロファイルを測定するのに、アンジュレーター光源を用いても数時間を要する場合がある。

このような理由から、CTR散乱法は動的な構造変化の観察にはほとんど用いられてこなかった。時分割測定法の1つとして、薄膜の成長過程を調べるのに、特定の逆格子点の散乱を観察する位置に試料と検出器を固定して、散乱強度の時間変化を秒からサブ秒の時間分解で測定するという方法が用いられている¹⁴⁻¹⁶⁾、逆格子空間の1点の変化を見ているだけなので、得られる構造情報は限定的である。構造が可逆的に変化する現象の場合は、ポンププローブ法によってナノ秒スケールの時間分解能が得られている¹⁷⁾、CTR散乱プロファイルを得るためには何度も実験配置を変える必要があり、その上、1つの配置で100万回以上の繰り返し測定を強いられる場合もあるため、この方法は繰り返し精度がかなり高い現象にしか適用できない。広範囲のCTR散乱プロファイルを同時測定することができれば、これらの問題を低減することができる。我々は試料や検出器を一切動かすことなく、これを可能にする方法の開発を進めてきた¹⁸⁾。本稿ではこの方法の原理と測定例および開発の最近の進展について説明する。

2. 彎曲結晶ポリクロメーターを用いる新しい測定法

広範囲の逆格子空間にわたる散乱X線強度をいっぺんに測定する方法には、波長（エネルギー）分散法と角度分散法がある。前者では、白色の平行X線ビームを試料に入射し、エネルギー分解能のある半導体検出器によって測定した散乱X線のスペクトルを逆格子空間の散乱強度分布に変換する方法が用いられ¹⁹⁾、後者では、集束ビームとして角度分散させた単色X線を入射して、位置敏感型検出器によって検出位置の関数として逆格子空間の散乱強度分布を測定する方法が用いられる^{20,21)}。いずれの方法にも一長一短がある。波長（エネルギー）分散法では白色X線の連続スペクトルを有効利用することができるが、データの質は検出器の性能に大きく依存する。半導体検出器では、エスケープピークやコンプトン連続²²⁾のために、CTR散乱プロファイルを散乱強度の大きなBragg点近傍から散乱強度の小さな領域まで同時に定量測定するのは困難である。一方、角度分散法ではエネルギー分解の問題は生じないが、広い移行運動量 q の範囲を同時にカバーするためにはX線束の角度発散がある程度大きい必要がある。これを実現するX線光学系の制約のために、放射光源を用いた例はなく実験室X線源の場合に限られている。実験室X線光源では反射率 10^{-6} 以下の散乱強度を短時間で測定するのは困難である。

我々が開発した実験法は放射光源を用いた一種の波長分散法である。実験レイアウトをFig. 2に示す。この方法では、集束する波長分散X線ビームを試料に入射して、散乱X線のスペクトルを2次元検出器上の位置の関数として測定する¹⁸⁾。波長分散集束X線ビームは、彎曲結晶ポリクロメーターを用いて作り出す。水平面内に幅をもつ白色放射光を、彎曲結晶に透過配置で入射させると、回折格子面に対する入射角度が結晶表面に沿って連続的に変化するため、Bragg条件を満たすX線波長も連続的に変化する。彎曲結晶からの回折X線は次の関係から与えられるように集束する²³⁾。

$$\frac{1}{d_{s-c}} + \frac{1}{d_{c-f}} = \frac{2}{r \cos \theta_0}$$

ここで、 d_{s-c} は光源から結晶までの距離、 d_{c-f} は結晶から焦点までの距離、 r は結晶の曲率半径、 θ_0 は入射ビームの中心におけるBragg角である。本稿で紹介する実験では、これらのパラメーターは $d_{s-c}=29.3$ m, $d_{c-f}=210$ mm, $r=425$ mm, $\theta_0=6.1^\circ$ であり、回折格子面にはSi(111)面を用いた。焦点に置いた測定試料からの散乱X線を2次元検出器で測定すると、ピクセル毎に波長と出射角が異なる散乱X線が検出されるため、これを逆格子空間の散乱強度分布に変換することで、CTR散乱プロファイルを同

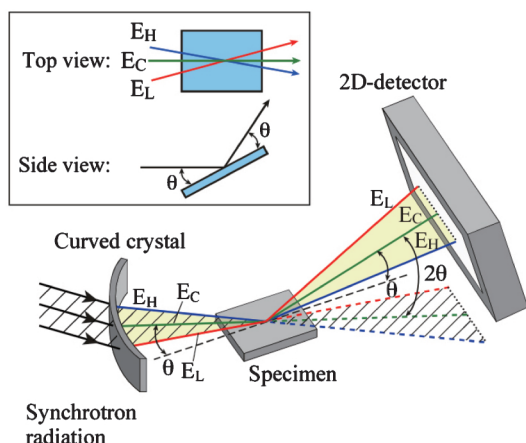


Fig. 2 (a) X-ray optical layout of the simultaneous multi-wavelength dispersive diffractometry. The white X-ray beam from a synchrotron source is incident on the curved crystal in transmission geometry, and the fan-shaped horizontally converging multi-wavelength X-ray beam is produced. θ is the glancing angle of the convergent X-ray beam with respect to the specimen surface. E_L , E_C , and E_H are X-ray components of the lowest, central, and highest energies, respectively. The X-rays are scattered from the specimen with the exit angle of θ . In the specular reflection geometry, since θ is almost independent of the X-ray energy, the CTR scattering profile appears as the horizontal line on the two-dimensional detector.

時に得ることができる。原点を通る対称反射 CTR (00 ロッド) を測定する場合 (Fig. 2) は視射角 θ と出射角が波長に依らずにほぼ同じ (扇状ビームの中心と縁において θ の違いはわずかに 0.06% である) になり, $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ の関係により波長の分散範囲に比例した q の範囲の散乱強度プロファイルが検出器上で水平方向に現れる。この方法では, 散乱 X 線のスペクトルを検出器上の位置の関数として記録するため検出器のエネルギー分解能が必要なく, 従来の波長 (エネルギー) 分散法のように検出器のエネルギー分解能の限界のために生じる定量測定の問題が起きない。このような彎曲結晶を用いた波長分散集束 X 線ビームは, X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定²⁴⁾や, X 線反射率計にも応用されている²⁵⁾。

3. 新手法を用いた測定

3.1 実験方法

本稿で紹介する実験データは KEK PF-AR の NW2A において測定したものである。光源にはアンジュレーターを用い, アンジュレーター光は光源から 29 m 下流の実験ハッチに導かれている。ハッチ内でのアンジュレーター光の鉛直方向及び水平方向の幅はそれぞれ 0.5 mm 及び 18 mm であった。実験ハッチの上流に備えられた鉛直方向の集光ミラーで集光し, さらに下流の 2 枚の Rh コートの高調波除去ミラーを用いて 24 keV 以上の X 線をカットした。彎曲結晶ポリクロメーターには厚さ 0.2 mm の Si ウェ

ハーを用いた。曲率半径は 425 mm であった。回折格子面には結晶表面に垂直な (111) 面を用いた。彎曲結晶を入射ビームに対して水平面内で 6.1° 回転させ, 15.9–22.6 keV の範囲にエネルギー分散した集束 X 線ビームを作った。PF-AR では光源のエミッタンスが大きいため (水平エミッタンス $296 \text{ nm} \cdot \text{rad}$), アンジュレーター光といえどもそのスペクトルのピークはそれほど鋭くなく, またピークの裾でも X 線強度は十分高く上記のエネルギー範囲にわたって十分な強度が得られる。検出器にはピクセルアレイ検出器 PILATUS-100K²⁶⁾ (画素サイズ: $172 \times 172 \mu\text{m}^2$, 検出面積: $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$, シリコン有感層の厚さ: $320 \mu\text{m}$) を, 試料から 100 cm の距離に置いて用いた。本測定法では, Bragg 点近傍の大きな散乱強度から 1 原子層と同程度の散乱強度まで変化する CTR 散乱プロファイルを同時測定するため, 検出器には広いダイナミックレンジと, 1 つのピクセルに入った信号強度の近接ピクセルへの広がり (Point spread function) が小さいことが求められる。PILATUS のダイナミックレンジは 10^6 (20 bit) と大きく, さらに Point spread function が原理的には無視できるため, 本測定法に非常に都合の良い検出器である。試料には, GaAs (001) 上に成長させた GaAs/AlAs 超格子を用いた。12 原子層の GaAs (厚さ 3.39 nm) と 8 原子層の AlAs (厚さ 2.26 nm) を 50 回繰り返し積層した超格子である。この試料は香川大学工学部の小柴研究室より提供していただいた。試料表面を集束 X 線ビームの焦点に設置した。試料表面に対する視射角 θ 及び検出器の回転角 2θ の回転軸は水平面内にあり, 回転軸が集束 X 線ビームと交わるようにゴニオメーターを調整した。Ga と As の蛍光 X 線の除去には PILATUS のエネルギー弁別機能を利用し, しきい値を 13.4 keV に設定した。

測定した CTR 散乱強度を定量化するためには, 散乱 X 線スペクトルを入射 X 線スペクトルで規格化する必要がある。このためには, 入射 X 線スペクトルには構造が無いほうが望ましい。NW2A のアンジュレーターではギャップにテーパーをつけることができるため²⁷⁾, これにより準単色ピークを無くして滑らかなスペクトルにして実験に用いた。入射 X 線強度は, 測定試料が無い状態で検出器を $2\theta = 0^\circ$ の位置にして, 様々な厚さの減衰板を入れて入射強度を測定し, 減衰板無し強度を外挿値として求めた。ビームラインの集光ミラーと高調波除去ミラーで計 3 回の鏡面反射を経ているので高調波の寄与は無視できるほどに小さく, このような減衰板を入れての測定が可能となった。入射 X 線ビームの検出器上でのエネルギー分布は, 5 種類の金属箔を集光位置に置き, 検出器上に現れる 5 つの吸収端の位置を曲線合わせすることで見積もった。これらの測定から得られた入射 X 線スペクトルの大部分において, 入射強度はピクセルあたり $1\text{--}4 \times 10^8 \text{ count/s}$ であった。以下に示すデータでは, 散乱 X 線スペクトル $I(E)$ を入射 X 線スペクトル $I_0(E)$ で規格化した反射率 $(I(E) -$

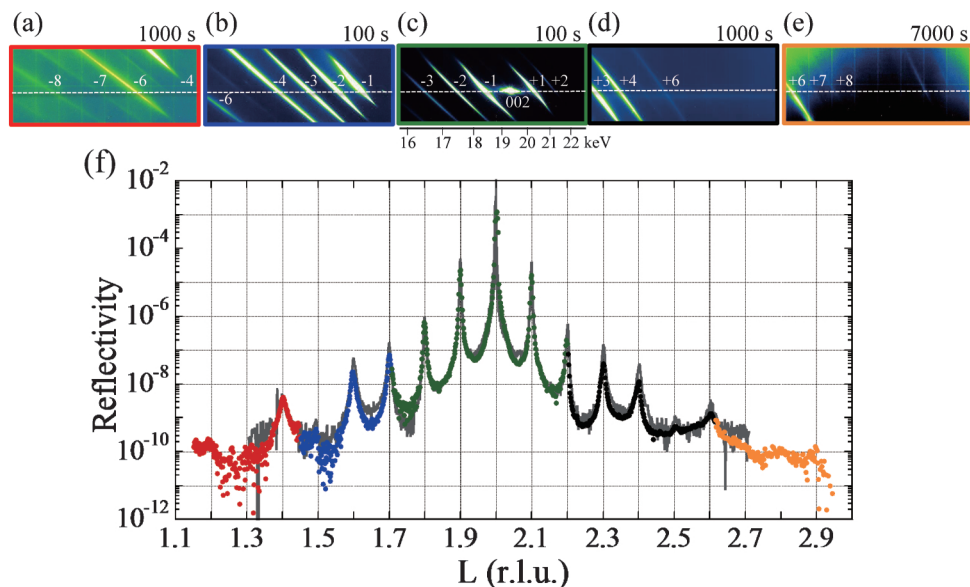


Fig. 3 CTR scattering around the 002 Bragg point from the GaAs/AlAs superlattice grown on the GaAs(001) substrate, measured with the present multi-wavelength dispersive diffractometry. (a)–(e) Scattering intensity pattern recorded by the two-dimensional detector, where the energy scale of the X-rays is shown in (c). Data collection times were (a) 1000 s, (b) 100 s, (c) 100 s, (d) 1000 sec, and (e) 7000 s. The glancing angle was (a) 4.43° , (b) 5.60° , (c) 8.09° , (d) 9.08° , (e) 10.25° . The simultaneously covered q_z range is (a) 1.12–1.59, (b) 1.41–2.01, (c) 2.04–2.90, (d) 2.29–3.25, (e) 2.58–3.66 in the reciprocal lattice unit ($1/5.6533 \text{ \AA}^{-1}$). (f) Reflectivity profile (filled circles) obtained by connecting the reflectivity profiles along the center of the CTR represented as dashed lines in (a)–(e). Reflectivity profile measured in the conventional angle scan mode with a monochromatic X-ray beam is also shown as the solid line.

$I_B/I_0(E)$ をプロットしている。ここで I_B は散乱バックグラウンドの強度であり、検出器の隅のピクセルにおける強度とした。

3.2 同時測定した CTR 散乱プロファイル

Fig. 3(a)–(e) は本測定法を用いて同時測定した 00 ロッドの散乱強度分布である。これらの測定では、本測定法で定量測定することができる最低反射率を評価するために露光時間を十分に長くしており、**Fig. 3(a)–(e)** の露光時間はそれぞれ (a) 1000 s, (b) 100 s, (c) 100 s, (d) 1000 s, (e) 7000 s である。これらのイメージは異なる θ と 2θ の配置で測定したものであり、カバーする逆格子空間の範囲が異なる。それぞれの範囲は、移行運動量の表面に垂直な成分 $q_z (\text{\AA}^{-1})$ を逆格子の基本ベクトル成分 $c^* = 1/c = 1/5.6533 \text{ \AA}^{-1}$ で規格化した L を用いると、(a) $1.12 < L < 1.59$, (b) $1.41 < L < 2.01$, (c) $2.04 < L < 2.90$, (d) $2.29 < L < 3.25$, (e) $2.58 < L < 3.66$ であり、最大・最小比は全て $q_z^{\text{max}}/q_z^{\text{min}} = 1.42$ である。00 ロッドに沿った散乱強度プロファイルは、図中の破線で示す水平方向に現れる。斜め方向に現れる強度分布は CTR の水平面内の散乱強度分布であり、これについては後の 3.3 項で説明する。破線に沿った 00 ロッドのプロファイルを繋げたものを **Fig. 3(f)** に示す。 $L = 2$ のピークは基板 GaAs の 002 Bragg 反射であり、 $\Delta L = 0.1$ の間隔で現れるピークは超格子周期による反射である。 L

$= 1.5$ と 2.5 における -5 次と $+5$ 次の超格子反射ピークは禁制則によって弱くなっている。

比較のために、KEK PF BL-4C において単色 X 線を用いて従来の θ - 2θ スキャン法で測定した CTR 散乱プロファイルを **Fig. 3(f)** に実線で示した。X 線エネルギーは 9.5 keV であり 2 結晶モノクロメーターで単色化した。散乱 X 線は、アナライザー結晶により分光してポイント検出器 (NaI シンチレーションカウンター) により検出した。これら 2 つの測定法では X 線波長と検出器の受入角から決まる CTR の積分領域が異なり、波長分散法の方が 3.5–5 倍大きい。比較のために波長分散法のデータはこれを除してプロットしている。2 つのプロファイルは 002 反射と超格子反射ピークの強度以外は良く一致している。波長分散法では $L = 1.2$ と $L = 1.8$ における -8 次と $+8$ 次の超格子反射が見えており、 10^{-10} オーダーの反射率まで定量測定できていることを示している。Bragg 反射や超格子反射の鋭いピーク強度が角度スキャン法より小さく測定されているのは、波長分散法の波数分解能 Δq_z が 7–8 倍悪いためである¹⁸⁾。波長分散法では、波数分解能はおもに検出器の画素サイズ ($172 \mu\text{m}$) によって制約されている。画素サイズが $50 \mu\text{m}$ である場合は分解能が 2–3 倍向上するため、高分解能測定のためには、より小さな画素をもつ検出器の開発が待たれる。ただし、画素サイズ $172 \mu\text{m}$ を用いた場合でも Δq_z は 10^{-3} \AA^{-1} 程度であるため、試料の

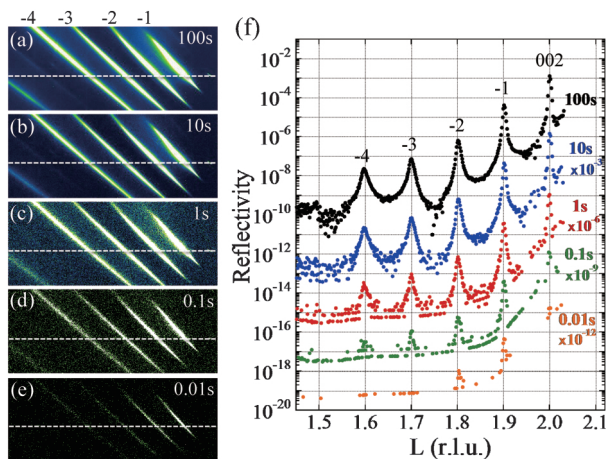


Fig. 4 (Color online) CTR scattering around the 002 Bragg point as measured in the multi-wavelength dispersive mode with short data collection times, 100 s, 10 s, 1 s, 0.1 s, and 0.01 s. The curves for 10 s, 1 s, 0.1 s, and 0.01 s are vertically shifted by 3, 6, and 9 order of magnitude, respectively, for the sake of clarity.

厚さが 10^3 \AA 以下である場合には問題にならない。

迅速測定的能力を検証するために、露光時間を短くして測定した00ロッドの散乱分布を **Fig. 4** に示す。**Fig. 4(a)–(e)** は露光時間(a) 100 s, (b) 10 s, (c) 1 s, (d) 0.1 s, (e) 0.01 s で測定したイメージである。これらの CTR (破線方向) に沿ったプロファイルを **Fig. 4(f)** に示す。見やすさのために、10 s, 1 s, 0.1 s, 0.01 s のプロファイルにはそれぞれ 10^{-3} , 10^{-6} , 10^{-9} , 10^{-12} を乗じてプロットした。上述した単色 X 線による角度スキャン法では、同等のプロファイルを測定するのに約 3 時間を要したが、本測定法では露光時間 10 s でも十分に SN 比の良いプロファイルが得られている。また、0.1 s のプロファイルでは反射率が 3×10^{-8} である $L = 1.6$ の -4 次の超格子反射が見えている。反射率 10^{-8} は一原子層の反射率の目安となる値であるため、本測定法が表面・界面の不可逆なあるいは繰り返し測定が困難な動的変化をサブ秒スケールで追従できる能力を持つことが示された。

3.3 逆格子空間マップの同時測定

逆格子点近傍の X 線散乱強度分布を調べることで、結晶サイズ、格子歪み、欠陥などの情報を得ることができるため、超格子や薄膜試料の構造評価に用いられている²⁸⁾。本測定法において 2 次元検出器上に現れる散乱強度分布は、逆格子空間のある断面の散乱強度分布と見なすことができる。これを説明するために、**Fig. 5** に Ewald 球による 00 ロッドの切断面と検出器上での強度分布の関係を示す。この配置では、2 次元検出器上の縦方向のピクセル列に沿ったプロファイルは、角度スキャン法におけるポイント検出器の 2θ スキャンで測定したプロファイルに相当する。波長分散法では、横方向のピクセル列に沿って波

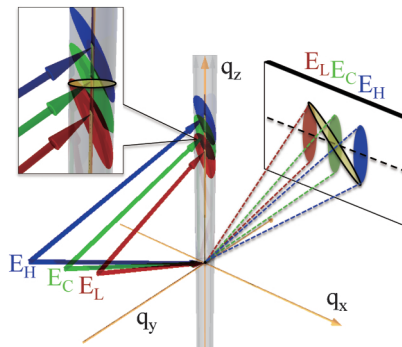


Fig. 5 (Color online) A schematic drawing of the scattering distribution from 00 CTR with a finite width in the multi-wavelength dispersive mode. The left part shows the scattering condition in the reciprocal space, where the Ewald spheres with the three energies E_L , E_C , and E_H intersect the CTR. The right part is the corresponding scattering pattern on the two-dimensional detector. The scattered X-rays of different energies are detected as ellipses of different sizes on the detector. The in-plane scattering power distribution along the diameter of the CTR, shown as the horizontal ellipsoidal plane in the enlarged view of the reciprocal space, is recorded as the scattering intensity profile along the oblique line on the detector.

長が変化するため、異なる波長で測定した 2θ スキャンのプロファイルを横方向に並べたものが同時に得られる。集束 X 線ビームの集束角が約 $\pm 2^\circ$ と小さいため、2 次元検出器上の強度分布を、中心波長の散乱面内 (**Fig. 5** における $q_y q_z$ 面内) における散乱強度分布と見なすことができる。**Fig. 5** に示すように、ある q_z における q_y 方向に沿った強度分布は検出器上において斜めのプロファイルとして現れるため、**Fig. 2(a)–(e)** および **Fig. 3(a)–(e)** のイメージにおいて斜めに現れている強度分布は、超格子反射の q_y 方向の強度分布になる。

Fig. 6(a) に $q_y q_z$ 面内の散乱強度分布を示す。露光時間 1 s で測定した 1 枚のイメージを逆格子空間の強度分布に変換したものである。単色 X 線を用いた角度スキャン法で測定した散乱分布を **Fig. 6(c)** に示す。試料と検出器の配置を 100 回以上変えながら測定したものであり、測定には 9 時間を要した。**Fig. 6(a)** と **(c)** を比較すると、 $q_z = 0.336 \text{ \AA}^{-1}$ における -1 次と $q_z = 0.318 \text{ \AA}^{-1}$ における -2 次の超格子反射ピークの散乱分布が概ね良く一致しているのが分かる。試料を表面法線を軸に 90° 回転して測定すると、**Fig. 6(b)** に示す $q_x q_z$ 面内の散乱強度分布が得られる。**Fig. 6(a)** の $q_y q_z$ 面内の分布と比べると、 $q_z = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ から 0.28 \AA^{-1} の間にある -1 次から -4 次の超格子反射ピークの散乱分布が小さく、顕著な異方性があることが示唆される。実際に、角度スキャン法で測定した結果と比べてみると、**Fig. 6(d)** に示すように、本測定法から得られた -1 次の超格子反射の q_y 方向の強度プロファイル (▲印) と、 q_x 方向のプロファイル (●印) は、実線で示す角度スキャン法で測定したプロファイルと良く一致しており、本測定法に

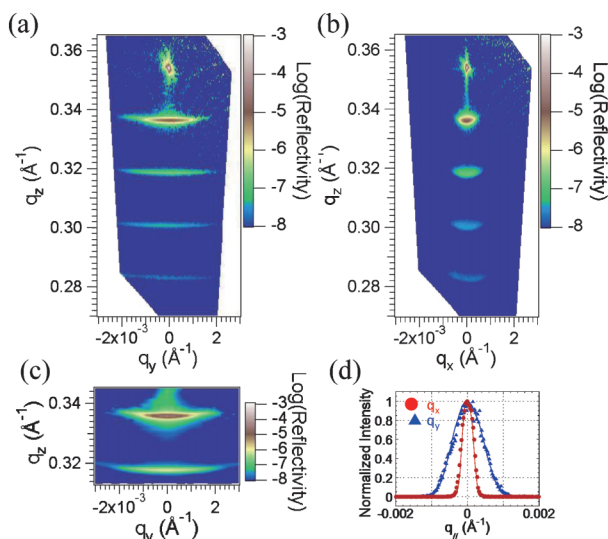


Fig. 6 (a) and (b): Two-dimensional reciprocal space maps obtained by converting two-dimensional images recorded in the multi-wavelength dispersive mode. Both of the images were recorded with the data collection time of 1 s. The direction of the central beam component of the incident convergent beam is along q_y ([110] direction of the GaAs) in (a) and q_x ([1 $\bar{1}$ 0] direction of the GaAs) in (b). The direction of q_z is the [001] direction of the GaAs. (c) A two-dimensional reciprocal space map in the $q_y q_z$ plane measured with the conventional angle scan method. (d) Intensity profiles of the -1st order superlattice reflection peak at $q_z = 0.336 \text{ \AA}^{-1}$ along the q_y and q_x directions, which are plotted with triangles and circles, respectively. The solid lines are the corresponding profiles measured with the angle scan method.

よる2次元逆格子空間マッピングが、散乱分布の異方性を正確にとらえていることが分かる。この方法を利用すると、試料を面内回転させながら測定するだけで、3次元の逆格子空間マップを迅速に測定することができるため²⁹⁾、薄膜、超格子、ナノ構造などの静的及び動的な構造を3次元的に評価するのに大変有用である。

4. まとめと今後の展望

4.1 方法論としての完成度

彎曲結晶ポリクロメーターによる多波長同時分散光学系を用いることで、試料や検出器を一切動かすことなく、広範囲のCTR散乱プロファイルを迅速に同時測定することに成功した。同時測定したCTR散乱プロファイルは、単色X線を用いた従来法で測定したものと良く一致しており、定量的な測定法として利用できることを確認した。測定可能な最低反射率は 10^{-10} オーダーであり、表面・界面原子層の原子レベルの構造情報を得るのに十分である。また、一原子層からの散乱強度の目安となる反射率 10^{-8} オーダーのCTR散乱を100 msの時間分解能で測定することができるため、表面・界面における非可逆的な構造変化をサブ秒スケールで観察することが可能である。さら

に、広範囲の2次元逆格子空間マップを一度に測定することができるため、薄膜やナノ構造の迅速な構造評価や、成長過程などの動的構造変化の観察に有用である。また、波長分散光を用いているため、異常分散を利用した元素選択的な方法^{30,31)}にも威力を発揮すると期待される。なお、本稿では00ロッドのデータのみを示したが、任意の非対称反射ロッドの同時測定も可能である¹⁸⁾。さらに本測定法ではCTR散乱が反射率として求められるので、実験値と計算値のスケール因子が不要になり、信頼性の高い構造解析が期待できる³²⁾。

4.2 同時観察できる逆格子空間の範囲の拡大

現段階で方法論の主要な要素は確立できたと思っているが、更なる高効率化を目指して、同時観察できる逆格子空間の範囲を広げる方法を検討している。本稿で紹介した条件では、同時観察できる範囲は $q_z^{\max}/q_z^{\min} = 1.42$ である。複数のBraggピーク間のCTR散乱分布を全て同時測定するためにはこの値を2以上にしたい。1つの方策は、集束X線のエネルギー分散をさらに大きくすることである。このためには、単純には白色放射光ビームの水平方向の幅を広げて、彎曲結晶表面に対する入射角の分散を大きくすればよいが、ビームラインの都合上、白色X線ビームの幅を現在の値より広げるのは困難である。この打開策として、非対称反射を用いた彎曲結晶ポリクロメーターの利用を検討している。現在用いている彎曲結晶では回折格子面が結晶表面と直交するように結晶を切り出している。これを格子面が垂直方向から傾くように切り出すと、表面に対する白色X線の視射角がこの傾きの分だけ小さくなるため、結晶表面上における白色X線のfootprintが大きくなり、白色X線のビーム幅を実効的に大きくすることができる。この方法によって、条件によっては q_z^{\max}/q_z^{\min} を3程度まで大きくすることができる。さらにこの値を大きくするには、集束X線ビームの集束角を利用するとよい。本稿の実験配置では試料表面を水平面に置いているが、これを鉛直面に置くことで、波長分散に加えて視射角にも分散をつけることができるため、 q_z^{\max}/q_z^{\min} の値はさらに大きくなる。

4.3 時分割測定

時分割測定への応用として、現在は、ルチル型TiO₂表面における紫外線誘起超親水化反応に伴う表面構造の変化³³⁾や、電気化学的成長法の場合の観察の実験を行っている。これらの不可逆的な構造変化の観察は1-10秒程度の時間幅で行っているが、可逆的な構造変化の場合は、繰り返し測定によってさらに短い時間スケールの時分割測定を行えると期待している。例えばパルス外場を放射光パルスに同期させたポンププローブ法によって、薄膜や超格子試料のナノ秒スケールの構造変化を逆格子空間マップの時間変化として観察することができるため、このような実

験を行うための検討を進めている。さらに、将来より強力な光源が使用できるようになれば、繰り返し測定を行わなくとも、ミリ秒の時間分解能が実現する可能性もある。このような実験を通して、本測定法が表面・界面構造の時間分解測定に強力な方法であることを示し、様々な分野で利用されるようになることを目指している。

4.4 コンビナトリアル測定

作製条件の異なる試料を次々に測定したい場合は、本測定法を用いたコンビナトリアル測定が有効である。コンビナトリアル測定とは、組成、温度、蒸着量などを変化させたグラデーション状の試料を1つの基板上に作り、次々に分析を行う方法である^{34,35)}。本測定法を用いれば、このようなコンビナトリアル試料を集束X線ビームの焦点に置いて、並進させながら次々に逆格子空間マップを測定することで短時間のうちに試料データベースを作ることができるため、ハイスループット測定法としての工業的な利用価値が高いと考えている。

謝辞

GaAs/AlAs 超格子試料を提供していただいた香川大学工学部の小柴俊教授に感謝いたします。また、本研究の推進に関して種々のサポートをいただきました。高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの河田洋教授に感謝いたします。本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題2010G012のもとに行われたものである。本研究の一部は高エネルギー加速器研究機構の共同開発研究として行われた。

参考文献

- 1) C. L. Kane and E. J. Mele: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005); M. Z. Hasan and C. L. Kane: *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- 2) A. Ohtomo and H. Y. Hwang: *Nature* **427**, 423 (2004).
- 3) P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martocchia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca and Y. Yacoby: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
- 4) Y. Wakabayashi, J. Takeya and T. Kimura: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066103 (2010).
- 5) T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli and T. Takahashi: *Phys. Rev. B* **84**, 075411 (2011).
- 6) T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa and S. Kikuta: *Surf. Sci.* **191**, L825 (1987).
- 7) I. K. Robinson and R. T. Tung: *Phys. Rev. B* **38**, 3632 (1988).
- 8) R. Feidenhans'l: *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989); I. K. Robinson: *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 3, edited by G. Brown and D. Moncton (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991), ch. 7; I. K. Robinson and D. J. Tweet: *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599 (1992).
- 9) E. Vlieg: *J. Appl. Cryst.* **30**, 532 (1997).
- 10) C. M. Schlepütz, R. Herger, P. R. Willmott, B. D. Patterson, O. Bunk, Ch. Brönnimann, B. Henrich, G. Hülsen and E. F. Eikenberry: *Acta Cryst. Sect. A*, **61**, 418 (2005).
- 11) D. K. Saldin, R. J. Harder, V. L. Shneerson and W. Moritz: *J. Phys.; Condens. Matter* **13**, 10689 (2001).
- 12) M. Sowwan, Y. Yacoby, J. Pitney, R. MacHarrie, M. Hong, J. Cross, D. A. Walko, R. Clarke, R. Pindak and E. A. Stern: *Phys. Rev. B* **66**, 205311 (2002).
- 13) T. Takahashi, K. Sumitani and S. Kusano: *Surf. Sci.* **493**, 36 (2001).
- 14) E. Vlieg, A. W. Denier van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. Macdonald and C. Norris: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2241 (1988).
- 15) P. H. Fouss, D. W. Kisker, F. J. Lamelas, G. B. Stephenson, P. Imperatori and S. Brennan: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2791 (1992).
- 16) J. D. Ferguson, G. Arikian, D. S. Dale, A. R. Woll and J. D. Brock: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 256103 (2009).
- 17) A. Grigoriev, D.-H. Do, D. Min Kim, C.-B. Eom, B. Adams, E. M. Dufresne and P. G. Evans: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 187601 (2006); J. Y. Jo, P. Chen, R. J. Sichel, S. J. Callori, J. Sinheimer, E. M. Dufresne, M. Dawber and P. G. Evans: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 055501 (2011).
- 18) T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa and H. Tajiri: *J. Appl. Phys.* **110**, 102209 (2011).
- 19) K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß and H. Rossner: *Meas. Sci. Tech.* **14**, 336 (2003).
- 20) M. Ohtani et al.: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3594 (2001).
- 21) H. Tameoka, T. Kawase, M. Tabuchi and Y. Takeda: *Phys. Stat. Sol. C* **8**, 294 (2011).
- 22) 日本放射光学会 監修 岸本俊二, 田中義人編: 放射光ユーザーのための検出器ガイド—原理と使い方 講談社サイエンティフィク (2011).
- 23) F. N. Chukhovskii and M. Krisch: *J. Appl. Cryst.* **25**, 211 (1992).
- 24) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 25) T. Matsushita, Y. Inada, Y. Niwa, M. Ishii, K. Sakurai and M. Nomura: *J. Phys.: Conf. Ser.* **83**, 012021 (2007); T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada, M. Nomura, M. Ishii, K. Sakurai and E. Arakawa: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 024103 (2008); T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii and M. Nomura: *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **167**, 113 (2009); T. Matsushita, E. Arakawa, T. Harada, T. Hatano, Y. Higashi, Y. F. Yano, Y. Niwa, Y. Inada, S. Nagano and T. Seki: *AIP Conf. Proc.* **1234**, 927 (2010).
- 26) H. Toyokawa, M. Suzuki, Ch. Brönnimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, G. Hülsen and P. Kraft: *AIP Conf. Proc.* **879**, 1141 (2007); P. Kraft et al.: *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 368 (2009).
- 27) S. Yamamoto, K. Tsuchiya and T. Shioya: *AIP Conf. Proc.* **705**, 235 (2004).
- 28) U. Pietsch, V. Holy and T. Baumbach: *High-Resolution X-ray Scattering: from thin films to lateral nanostructures*, Vol. 3, edited by G. Brown and D. Moncton (Springer, New York, 2004).
- 29) 白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 松下正: 第25回日本放射光学会, 佐賀, 2012年1月.
- 30) K. Akimoto, K. Hirose and J. Mizuki: *Phys. Rev. B* **44**, 1622 (1991).
- 31) M. Takahashi and J. Mizuki: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055506 (2006).
- 32) S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara and M. Aono: *Phys. Rev. B*, **52**, R8711 (1995).
- 33) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Nature* **388**, 431 (1997).

- 34) T. Ohnishi et al.: Appl. Phys. Lett. **79**, 536 (2001).
35) P. Nolte, A. Stierle, N. Kasper, N. Y. Jin-Phillipp, H.

Reichert, A. Rühm, J. Okasinski and H. Dosch: Phys. Rev. B **77**, 115444 (2008).

著者紹介



白澤徹郎

東京大学物性研究所 助教
E-mail: sirasawa@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：表面物理学

【略歴】

2006年3月九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。博士（理学）。2006年4月日本学術振興会特別研究員，2007年2月より現職。



荒川悦雄

東京学芸大学 准教授
E-mail: arakawae@u-gakugei.ac.jp

専門：放射光科学

【略歴】

1995年3月総合研究大学院大学数物科学研究科博士課程修了。博士（学術）。1995年4月東京学芸大学教育学部助手（2007年4月から助教），2007年10月より現職。



Wolfgang Voegeli

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特任助手

E-mail: wolfgang.voegeli@kek.jp

専門：表面科学，X線回折

【略歴】

2007年3月名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）。2007年4月日本学術振興会外国人特別研究員。2009年4月東京大学物性研究所特任研究員。2011年4月より現職。



高橋敏男

東京大学物性研究所 教授
E-mail: ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：回折物理学，表面物理学

【略歴】

1976年3月東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程中退。工学博士。東京大学生産技術研究所助手，同工学部助手，同物性研究所助教授を経て2004年3月より現職。



松下 正

高エネルギー加速器研究機構 名誉教授

E-mail: matsus@post.kek.jp

専門：X線光学，放射光科学

【略歴】

1972年3月東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了（工学博士）。1975年7月東京大学助手工学部助手，1980年7月高エネルギー物理学研究所助教授，1988年4月同上 教授，1991年4月同上 研究主幹併任，1997年4月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所企画調整官（副所長）併任，2006年3月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所副所長退任，2008年3月高エネルギー加速器研究機構停年退職，2008年4月高エネルギー加速器研究機構名誉教授，現在に至る。

Development of a quick method for crystal truncation rod scattering profile measurement by using a simultaneous multi-wavelength dispersive mode

Tetsuroh SHIRASAWA Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan
Etsuo ARAKAWA Tokyo Gakugei University, Koganei 184-8501, Japan
Wolfgang VOEGELI Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan
Toshio TAKAHASHI Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan
Tadashi MATSUSHITA Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

Abstract To conduct time-resolved measurements of structural kinetics or dynamics at surfaces and interfaces, we have developed a quick method of simultaneously measuring X-ray crystal truncation rod scattering (CTR) profile. This method uses a curved crystal polychromator to produce a horizontally convergent multi-wavelength X-ray beam having a one-to-one correlation between wavelength and direction. A scattering distribution on a two dimensional position sensitive detector from a specimen placed at the focus represents a CTR scattering profile of a wide q range. We describe the principle of the new method and show results of the measurement to demonstrate the capability of the method for time-resolved CTR scattering measurements.