

目次

第 12 章 動力学的回折法の展開	443
12.1 特殊な回折条件での回折現象	443
12.1.1 極端な非対称反射	443
12.1.2 垂直入反射	445
12.1.3 多波回折	447
12.1.4 共鳴条件下での回折	451
12.1.5 コッセル線・擬似コッセル線	454
12.2 歪んだ結晶に対するビーム理論	455
12.2.1 局所的逆格子ベクトル	456
12.2.2 ビーム理論のペニング - ポルダーによる基礎固め	456
12.2.3 アイコナールの利用	457
12.2.4 ベリー位相の利用	461
12.3 高木 - トーパン流の動力学的回折理論	461
12.3.1 歪んだ結晶の場合	461
12.3.2 完全結晶の場合	465
12.4 ダーウィン流の動力学的回折理論	466
12.4.1 1枚の原子面の場合	466
12.4.2 単位格子分の原子層の場合	467
12.4.3 原子層の積み重ねの場合	468
参考文献	473
索引	475

第 12 章

動力的的回折法の展開

動力的回折理論の基礎的な事柄は、基礎編第 5 章においてエwald - ラウエ流に基づいて説明した。それについて、ここではエwald - ラウエ流で各種の回折現象を紹介する。さらに高木 - トーパン流とダーウィンの動力的回折理論について説明する。最近、これらに基づく数値計算がコンピューターの高速化に伴い容易になり、回折現象の詳細な解析に役立っている。

なお、X線定在波法の応用は 13.5.2 で、ロッキング・カーブ法の応用は 14.4.1 など、記述している。

(フォトリック結晶)

最近、可視光領域では波長と同程度の周期の屈折率分布をもつナノ構造が実現し、**フォトリック結晶** (photonic crystal) とよばれる。X線の動力的回折理論で示されているバンド構造 (基礎編 5.1.3 参照) と同じものが形成されるが、相互作用が強く、X線が 2 波で扱われるのに対して、可視光では極めて多くの波が関わる。フォトリック結晶は新しい方式の光の制御に利用されている。

12.1 特殊な回折条件での回折現象

12.1.1 極端な非対称反射

極端な非対称反射の条件のもとで、全反射の臨界角に近い微小な視射角をもつ X 線が入射する場合は、鏡面反射が無視できない。基本方程式として、近似した 2 次式ではなく、鏡面反射波を取り入れ、入射波と反射波に屈折の効果を正確に考慮するために、つぎのようにもとの 4 次式 (5.37) を用いる。その際、ここでは σ 偏光 ($|P| = 1$) を扱う。

$$(k_0^2 - k^2)(k_g^2 - k^2) = K^4 P^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.1)$$

図 12.1 のように回折面が結晶表面と角 α をなすとして、入射波 (波数ベクトル \mathbf{K}_0 , 電場 E_0) が微小な視射角 $\theta_0 \equiv \theta_B - \alpha$ で入射し、回折波 (\mathbf{K}_g, E_g) が出射角 $\theta_0 + 2\alpha \equiv \theta_B + \alpha$ で出射し、鏡面反射波 (\mathbf{K}_m, E_m) が角 θ_0 で出射する場合を考える¹⁾。これらの波が表面で満たすべき波数ベクトルの連続性は、結晶表面に垂直な方向 (z) と平行な方向 (t) の成分で表わせば

$$K_{0t} = K \cos \theta_0, K_{gt} = K \cos(\theta_0 + 2\alpha), K_{mt} = K_{0t}, K_{mz} = -K_{0z} \quad (12.2)$$

と表わせる。ここで、 $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_g| = |\mathbf{K}_m| = K$ である。結晶中で屈折率を考慮したときの入射方向と回折方向の波の波数ベクトルを $\boldsymbol{\kappa}_0, \boldsymbol{\kappa}_g$ ($|\boldsymbol{\kappa}_0| = |\boldsymbol{\kappa}_g| = \kappa$) とし、分散点 A_i に対応した入射方向と回折方向の波の波数ベクトルを $\mathbf{k}_0^{(i)}, \mathbf{k}_g^{(i)}$ とすれば、境界面での波の位相の連続性から、波数ベクトルの結晶表面に平行な成分は等しく、

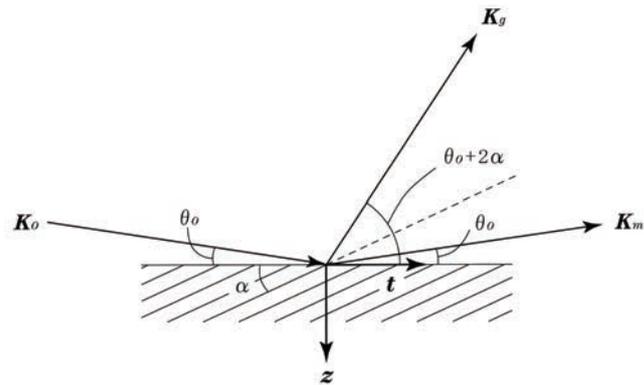


図 12.1 X 線の微小角入射で生ずる非対称反射と鏡面反射

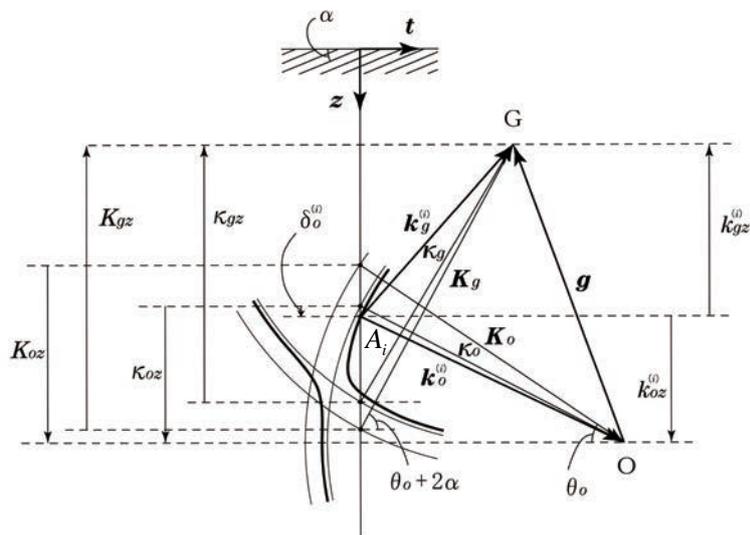


図 12.2 微小角入射の場合の分散面¹⁾

$$K_{Ot} = \kappa_{Ot} = k_{Ot}^{(i)}, K_{Gt} = \kappa_{Gt} = k_{Gt}^{(i)} \quad (12.3)$$

となる。したがって (12.1) は

$$(k_{Oz}^{(i)2} - \kappa_{Oz}^2)(k_{Gz}^{(i)2} - \kappa_{Gz}^2) = K^4 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.4)$$

のように結晶表面に垂直な成分を用いて表わされる。この分散面を図 12.2 に示す。分散点 A_i に関連する波の波数ベクトル $\mathbf{k}_0^{(i)}, \mathbf{k}_g^{(i)}$ の結晶表面に垂直な成分は図から分かるように

$$k_{Oz}^{(i)} = \kappa_{Oz} - \delta_0^{(i)}, k_{Gz}^{(i)} = g \cos \alpha - k_{Oz}^{(i)} \quad (12.5)$$

となる。ここで $\delta_0^{(i)}$ は共鳴不足度の一種である。分散面上には図 12.3 のように、4 つの分散点があるが、X 線エネルギーの流れの方向は分散面に垂直であるので、分散点 A_1 と A_4 ではエネルギーの流れは結晶の下側に向かい、分散点 A_2 と A_3 では上側に向かう。結晶が十分に厚い場合には分散点 A_1 と A_4 の波だけを考えればよい。

結晶内外での波の振幅はつぎの 2 つの境界条件を満たす必要がある。これは未知数が増えたのに応じて境界条件の数も増やさなければならないからである。ひとつは、2 波近似でふつうな電場の振幅の連続性についてで

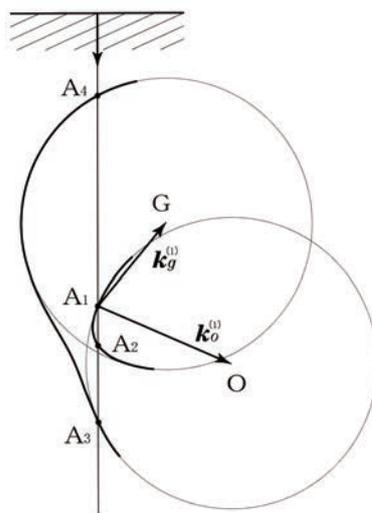


図 12.3 微小角入射の場合の分散面上での分散点

$$E_0 + E_m = E_{01} + E_{04}$$

(12.6)

$$E_g = E_{g1} + E_{g4}$$

であり、もうひとつは、磁場の振幅の連続性、すなわち電場の振幅の表面に垂直方向での微分の連続性についてで

$$(E_0 - E_m)K_{0z} = E_{01}k_{0z}^{(1)} + E_{04}k_{0z}^{(4)}$$

(12.7)

$$E_g K_{gz} = E_{g1}k_{gz}^{(1)} + E_{g4}k_{gz}^{(4)}$$

である。これらから鏡面反射波と回折波の強度曲線、 $|E_m/E_0|^2$ と $(|\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{z}|/|\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{z}|)|E_g/E_0|^2$ が得られる。実際に、Si (555) 非対称反射 ($\alpha = 54.74^\circ$) で $\lambda = 1.02431\text{\AA}$, $\theta_0 = 9'43.2''$ ($\theta_c = 8'56.3''$) の場合、Si (555) 対称反射との平行配置 2 結晶法により測定すると、鏡面反射波のロッキングカーブは半値幅 $7.4''$ 、ピーク反射率 0.14 となる²⁾。

なお、この実験配置では表面に敏感な測定が可能なので、半導体表面層の微小な格子歪みについての定量的な情報が得られる。³⁾

12.1.2 垂直入反射

対称ブラッグケース ($b = -1$) でブラッグ角が $\pi/2$ 近傍のほぼ垂直入反射の場合には、回折にあずかる X 線の角度広がり、ふつうの回折条件の場合での数秒に比べて、数百倍に大きくなる一方、エネルギー幅はかなり狭くなるという特長がある^{4, 5)}。いま吸収を無視した無限の厚さの結晶を考える⁶⁾。垂直入反射の幾何学的ブラッグ条件 ($\theta_B = \pi/2$, $g = 2K_B = 4\pi E_B/hc$) から入射波のエネルギーと視射角がそれぞれ

$$E = E_B(1 + \varepsilon) \quad (\varepsilon \ll 1) \quad (12.8)$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \delta\theta \quad (\delta\theta \ll 1) \quad (12.9)$$

のようにわずかにずれているとき、(5.62) のブラッグ条件からのずれを表わすパラメーター α は

$$\alpha = (\delta\theta)^2 - 2\varepsilon \quad (12.10)$$

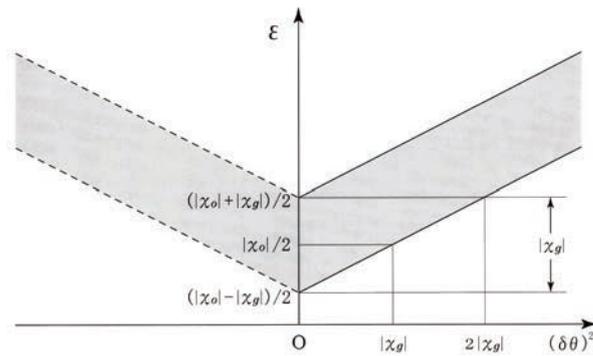


図 12.4 垂直入射条件を満たす $\varepsilon - (\delta\theta)^2$ の領域⁶⁾

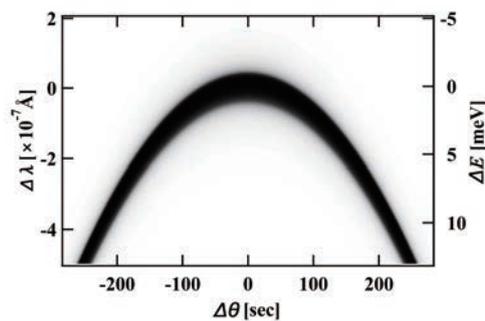


図 12.5 Si(0016) 面での垂直入射条件近傍における角度と波長に関する全反射領域 ($\Delta\theta, \Delta\lambda$)⁷⁾

のようになる。なお、ふつうの条件では α は (5.63) のように表わされるが、ここでは、その近似を高めている。したがって (5.61) は

$$W = \frac{\{(\delta\theta)^2 - 2\varepsilon + \chi_0\}}{|\chi_g|} \quad (12.11)$$

となる。これから $W = \pm 1$ のときの ε と $\delta\theta$ の関係式

$$\varepsilon = \frac{(\delta\theta)^2}{2} + \frac{(|\chi_0| \pm |\chi_g|)}{2} \quad (12.12)$$

が得られる。図 12.4 のように縦軸に ε 、横軸に $(\delta\theta)^2$ をとって描いた 2 本の線の間で回折が生ずる。厳密に垂直入射条件を満たす $\delta\theta = 0$ のときの縦軸上でみれば、エネルギー E_B は屈折効果で $E_B(1 + |\chi_0|/2)$ にくる。そこを中心とするエネルギー幅を ΔE とおけば、 $\Delta E/E = |\chi_g|$ である。また角度広がり $\varepsilon = |\chi_0|/2$ のとき $2|\chi_g|^{1/2}$ であり、 $\varepsilon = (|\chi_0| + |\chi_g|)/2$ のときには $2|\chi_g|^{1/2}$ まで広がる。 $\Delta E =$ 数 meV ときわめて小さいので、垂直入射型の高分解能モノクロメーターとして利用される。なお、厳密に垂直入射条件を満たす角度位置は多波回折が生ずる特異点である。

表面が (001) 面に平行な Si 結晶板で、(0016) 面の垂直入射を起こさせたときの全反射領域を図 12.5 に示す。 $\theta = \theta_B + \Delta\theta$ ($\theta_B = 90^\circ$)、 $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ ($\lambda_0 = 0.678881 \text{ \AA}$) として、 $\Delta\theta$ と $\Delta\lambda$ (ΔE) によって表わしている。Si の格子定数は 5.43105587 \AA としている。この図から垂直入射条件 ($\Delta E = 0$) のとき $\Delta\theta$ は広い角度幅をもつが、そこから ΔE を数 meV ずらすと、狭い角度幅の 2 つのピークに分かれる。この様子を正確に表わしたのが、図 12.6 のロッキングカーブである。ここでの計算には、後述のダーウィンの動力的回折理論が用いられている。

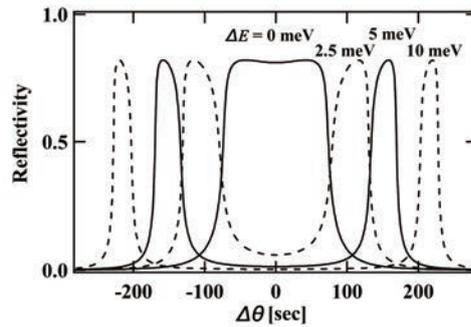


図 12.6 入射 X 線のエネルギーを $\theta_B = 90^\circ$ のときの値からずらしていった場合のロッキングカーブのプロファイルの変化⁷⁾ (図 12.5 に対応)

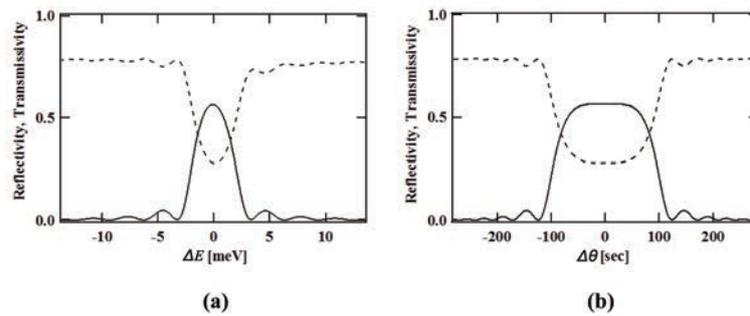


図 12.7 垂直入射条件における薄い結晶からの回折強度曲線（実線）と透過強度曲線（破線）(a) エネルギー走査 (b) 角度走査^{7, 8)}

(薄い結晶の場合)

結晶が薄いと、反射波とともに透過波が生ずる。この場合の強度曲線を後述のダーウィンの動学的回折理論により計算した結果を図 12.7 に示す。Si の 00 16 反射で、結晶の厚さは $200 \mu\text{m}$ であって、垂直入射条件の近傍でエネルギー走査と角度走査をした場合の反射波と透過波の強度変化を示す。

ダーウィン流の動学的回折理論では、回折条件はエワルト球と結晶トランケーションロッド (13.4.1) との交点として表されるので、ロッキングカーブの半値幅が角度走査では広がることやピークが 2 つに分かれることが直感的に理解できる。⁹⁾

12.1.3 多波回折

X 線回折はふつう、入射波につながる 1 つの透過波と 1 つの回折波の合わせて 2 波で生じているが、幾何学的条件によっては、回折波が 2 つ、3 つなどになり、3 波、4 波などの多波回折が生ずることがある。

3 波回折では、図 12.8 に示すように、 g 格子面による回折とともに h 格子面による回折が同時に起きる。波数ベクトルの間には

$$\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}, \quad \mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h} \quad (12.13)$$

が成り立つ。これらから得られる

$$\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_h + \mathbf{g} - \mathbf{h} \quad (12.14)$$

の関係は、結晶中で h 回折波がいわば入射波となり、 $g - h$ 格子面による回折を介して g 回折方向の波も生ずることを表わしている。これがもとの g 回折波と干渉して 2 波回折のときどちがった回折強度が生ずる。もとの h 回折波と g 回折波が同じぐらいの強さであるとき、干渉により g 回折波の強度が減少する

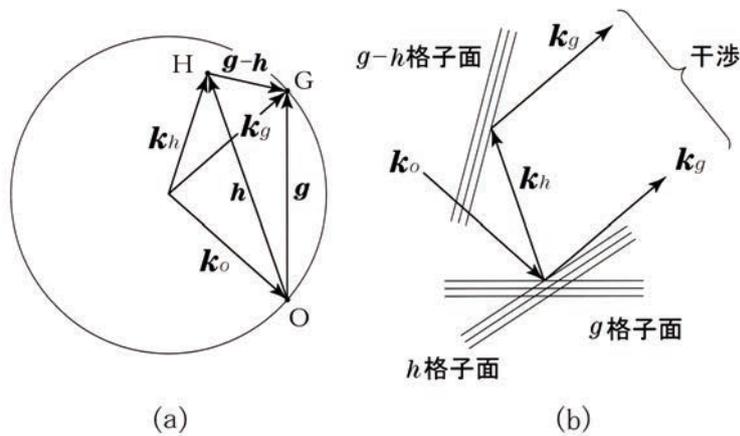


図 12.8 3波回折 (a) エワルドの作図 (b) 1回反射と2回反射の波の干渉

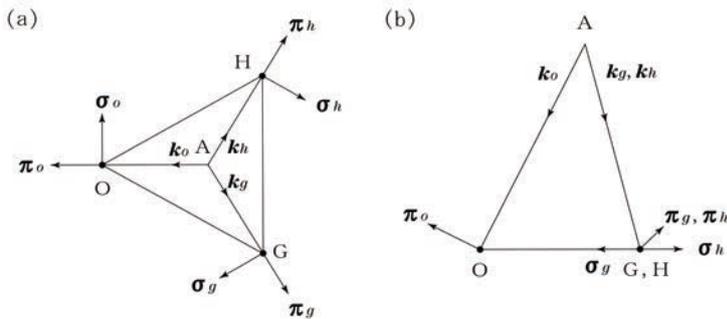


図 12.9 3波回折における偏光単位ベクトル π_i と σ_i の向きのとおり方 (a) 平面図 (b) 正面図¹⁰⁾

'Aufhellung'(**抜けあがり**)の現象や、もとの g 回折波が禁制反射あるいは弱い反射のとき、干渉により g 回折波の強度が増加する 'Umweganregung'(遠回り反射)が観測される。

多波回折の厳密な解析は動力的回折理論に基づいて行なわれる。基本方程式 (5.23) は (5.38) を用いて

$$\frac{2\xi_g}{K} E_g = \sum'_h \chi_{g-h} E_h \tag{12.15}$$

と表わされる。ここで和のダッシュは $h \neq g$ を示す。いま $k_g/|k_g|$ と直交系をつくる単位ベクトル π_g, σ_g を導入し、 E_g の π_g, σ_g に平行な成分をそれぞれ $E_{g\pi}, E_{g\sigma}$ とすると、(12.15) は

$$\begin{aligned} \frac{2\xi_g}{K} E_{g\pi} &= \sum'_h \chi_{g-h} \{ (\pi_g \cdot \pi_h) E_{h\pi} + (\pi_g \cdot \sigma_h) E_{h\sigma} \} \\ \frac{2\xi_g}{K} E_{g\sigma} &= \sum'_h \chi_{g-h} \{ (\sigma_g \cdot \pi_h) E_{h\pi} + (\sigma_g \cdot \sigma_h) E_{h\sigma} \} \end{aligned} \tag{12.16}$$

となる。各 π_i, σ_i の向きを選び方は自由である。3波回折の場合には基本方程式は6個の式になる。図 12.9 では、すべての σ_i が逆格子点 O, G, H を含む面に平行になるように選ばれている。2波回折の場合には、 σ_o と σ_g は散乱面に垂直に選ばれるので、4個の式はふつう σ 成分の2式と π 成分の2式に分けられ、 σ 偏光と π 偏光を独立に扱えるが、多波回折では σ 偏光と π 偏光がからみ合い複雑になる。

(スーパーボルマン効果)

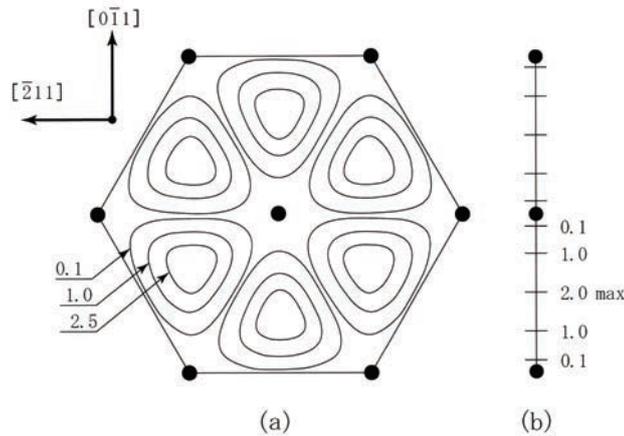


図 12.10 Ge の (000), (044), (220), (202), (242) と (224) の 6 波回折における, 動力的吸収係数のもっとも小さいモードの定在波の等強度分布 (表面 \parallel (111), AgK α , $T = 300$ K) 比較のために (000) と (220) の 2 波回折の場合も示す¹¹⁾.

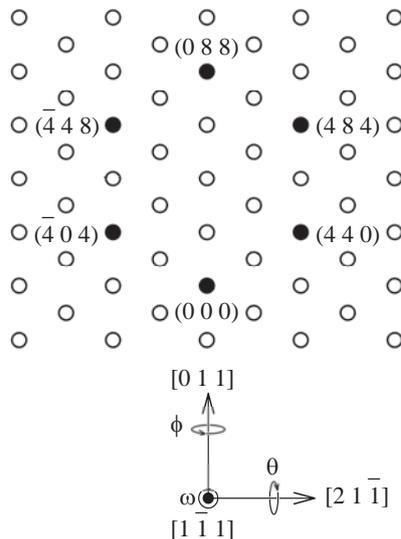


図 12.11 6 波回折のピンホール・トポグラフの方位関係 $[1\bar{1}1]$ 方向に垂直な面での逆格子点の配列で, 黒丸は 6 波に関係する¹²⁾.

2 波回折のラウエケースで厳密に回折条件を満たしたときの動力的吸収係数は, 単なる吸収係数に比べて 1 桁ぐらい小さくなり, X 線が格段に透過しやすくなる現象がボルマン効果である. 多波回折では, 少数のモードに限られるが, 動力的吸収係数はさらに 2 桁ぐらい小さくなり, **スーパーボルマン効果**ともよばれる.

図 12.10 は表面が (111) 面に平行な Ge 結晶で, 前方回折波と, 表面に垂直に入っている (044), (220), (202), (242), (224) 面による 5 つの同時反射波からなる 6 波ケースにおいて生ずる定在波の強度分布を [111] 方向から見た実格子空間内にプロットしたものである. 正六角形の辺が $\langle 220 \rangle$ 方向に平行になっており, 12 個のモードのうち動力的吸収係数のもっとも小さいモードの定在波に注目している. 等強度分布は原子から離れたところで最大になっている. 熱振動による原子変位の 2 乗平均根 (r.m.s.) の値が黒丸の大きさと示されているが, 2 波回折の場合の定在波と比べると, 原子から一層離れて, 熱振動の影響を受けにくくなっているのが分かる.

(多波回折でのピンホール・トポグラフ)

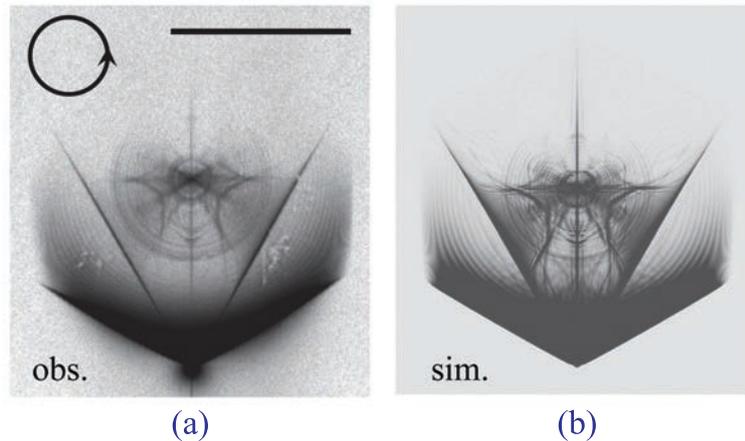


図 12.12 6波回折のピンホール・トポグラフの前方回折像 (a) 実験 バーの長さは 10 mm. (b) 計算^{13, 14)}

ピンホールで絞ったビームを結晶に入射して、多波回折を起こさせると、複数の回折強度パターンからなるピンホール・トポグラフが得られる。図 12.11 に 6 波ケースを起こさせるように選んだ逆格子点の 1 例を示す。表面が $(1\bar{1}1)$ 面に平行な Si 結晶板 (9.911 mm 厚) で、表面に垂直に入っている 5 つの格子面 (440) , (484) , (088) , $(\bar{4}48)$, $(\bar{4}04)$ による同時反射を起こさせ、6 波回折条件を満たすようにし、結晶板の裏面に平行に置かれたイメージングプレート (ピクセルサイズ $50 \mu\text{m}$) 上に回折強度パターンが六角形状に配列して観測された¹²⁾。放射光 (18.5 keV) をピンホール ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) を通し、さらに透過型移相子 (第 16 章参照) により生成した円偏光を用いている。図 12.12(a) は撮影された (000) の前方回折波のピンホール・トポグラフであり、中心付近が 6 波回折による像で複雑な回折過程を反映した微細構造が見られる。同心円はコーン状のエネルギー流の存在を示唆している。その強度分布は円偏光入射なので偏っていない。真下の黒点は透過線によるハレーションである。周囲の直線状の像は 440 , $\bar{4}84$ 反射などの 2 波回折で生じている。高木 - トーパン方程式が、偏光因子の定義に工夫を施すことにより多波回折に適用できるように拡張され¹⁴⁾、このトポグラフの計算機シミュレーションに用いられている。図 12.12(b) は、球面波の入射条件のもとで、結晶を表面に平行な 2000 層に分け、各層は小さな六角錐の要素に分割して数値計算された。観測された回折像の強度分布とよく一致している。

(3 波回折による結晶構造因子の位相の決定)

多波回折では、回折強度曲線のプロファイルに結晶構造因子の位相の情報が含まれる。ここでは 3 波回折の場合について触れる。3 波回折はつぎのようにして生じさせる (図 12.13(a))。はじめに g 反射を起こす配置にして、結晶を g ベクトルのまわりに回転する。この方位角 ψ を変える ψ 走査では、 g 反射条件が保たれたまま、もうひとつの逆格子点 H がエwald球を横切るときに、 h 反射が同時に生ずる。このとき 2 波回折の場合の 2 枚の双曲面状の分散面が変形するとともに、それらの分散面の間に 3 番目の分散面のシートが入るが、その配置が 2 枚の分散面のどちら側に寄っているかに、3 重積 $\chi_g\chi_{-h}\chi_{h-g}$ あるいは $F_gF_{-h}F_{h-g}$ が関係するが、その位相 $\alpha_g - \alpha_h + \alpha_{h-g}$ は 3 位相構造不変量といい、原点の取り方に依存しない¹⁶⁾。ここでは簡単のために対称中心をもつ結晶を考えるので、3 重積の位相は 0 あるいは π である。この場合、3 重積は実数で、3 波回折に関わる 3 つの構造因子の符号の積 $S \equiv S_gS_{-h}S_{h-g}$ が $S > 0$ あるいは $S < 0$ である。一方、分散面の第 3 番目のシートの配置は、実験的には g 反射方向の回折強度のプロファイルに非対称性をもたらす。図 12.13(b) のように、プロファイルが ψ 走査において低角側で強く、高角側で弱くなる場合の非対称性を符号 S_L を用いて $S_L < 0$ と表わし、逆の場合を $S_L > 0$ とする。さらに逆格子点 H がエwald球に入ってくる場合 (in) は符号 S_R を用いて $S_R > 0$ と表わし、出ていく場合

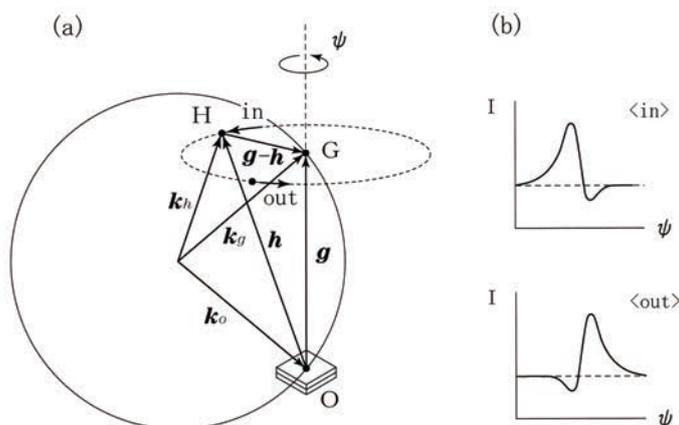


図 12.13 3波回折でロッキングカーブのプロファイルに含まれる位相情報 (a) ψ 走査 (b) プロファイルの観測 $S_L < 0$, $S_R > 0$ の場合と $S_L > 0$, $S_R < 0$ の場合¹⁵⁾

(out) は $S_R < 0$ とする. このように決めると, $S_L \times S_R$ が S に等しいことが示されている¹⁵⁾. 実際に例えば, Ge で $G = 222, H = 113$ ($G - H = 11\bar{1}$) の Umweg 反射の場合, $S = S_{222}S_{\bar{1}\bar{1}3}S_{\bar{1}\bar{1}1} < 0$ であり, プロファイルは in のとき $S_L < 0$, out のとき $S_L > 0$ となるのが観測される. なお, 対称中心のない結晶でも, 測定した回折強度曲線のプロファイルを計算曲線とフィッティングさせて位相情報を得ることができる¹⁷⁾. この手法によりリゾチーム, ヘモグロビンのように巨大分子で位相決定が実証されている.

12.1.4 共鳴条件下での回折

エネルギー選択性のある放射光を利用すれば, 共鳴条件の関わる動力的回折現象を観察することができる. ロッキングカーブのプロファイル, X 線定在波の状態などに通常の動力的回折の場合とは異なった特徴を示す¹⁸⁾.

共鳴条件下では, 2波近似の基本方程式から

$$(k_0 - k)(k_g - k) = \frac{P^2 k'^2}{4} \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.17)$$

が成り立つ. ここで, k_0 と k_g はそれぞれ結晶中の O 波と G 波の波数 (複素数) で, $k = k' + ik''$ ($k' = K(1 + \chi'_0/2)$, $k'' = K\chi''_0/2$) は結晶中の平均の波数である. 共鳴不足度 ξ_0 と ξ_g を $\xi_0 = k_0 - k$, $\xi_g = k_g - k$ とすれば, (12.17) は

$$\xi_0 \xi_g = \frac{P^2 k'^2}{4} \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.18)$$

となる. ξ_0 と ξ_g は複素数であるから, (12.18) は複素分散面を表わす. 実数部の分散面は通常の分散面と同様に扱われるのに対して, 虚数部の分散面は入射条件による異常透過・吸収の変化を与える.

(12.18) の右辺の $\chi_g \chi_{\bar{g}}$ はふつう吸収を無視して, $\chi_g \chi_{\bar{g}} = |\chi_g|^2$ のように近似されるが, ここではつぎのように表わす (5.2.2 参照).

$$\chi_g \chi_{\bar{g}} = \bar{\chi}_g^2 (u + iv) \quad (12.19)$$

ここで

$$\bar{\chi}_g^2 = |\chi'_g|^2 + |\chi''_g|^2 \quad (12.20)$$

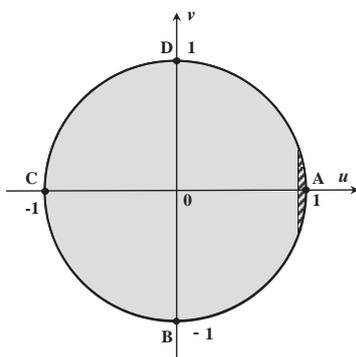


図 12.14 $u + iv$ の単位円 斜線の部分は $\kappa \leq 0.1$ の領域を示す. 点 A, B, C と D で典型的な共鳴条件をもつ.

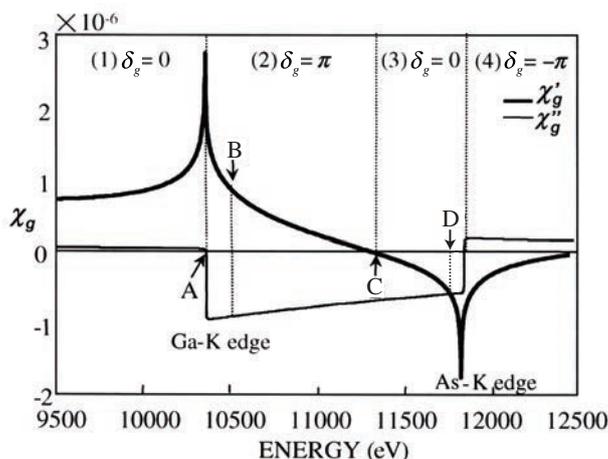


図 12.15 GaAs 200 反射での Ga と As の K 吸収端近傍における χ'_g と χ''_g 4 つのエネルギー領域で δ が変化する. 点 A(10.3645 keV), B(10.5020 keV), C(11.3430 keV) と D(11.8050 keV) は図 12.14 に示された点に対応する¹⁹⁾.

$$u = (|\chi'_g|^2 - |\chi''_g|^2) / \bar{\chi}_g^2, \quad v = (1 - u^2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta_g \quad (12.21)$$

$$\delta_g = \alpha''_g - \alpha'_g, \quad \alpha''_g = \arg(\chi''_g), \quad \alpha'_g = \arg(\chi'_g) \quad (12.22)$$

$\chi'_g = 0$ または $\chi''_g = 0$ とおくことで, u は 1 から -1 までの値をとるのが分かる. 図 12.14 に示すように, (12.21) の u, v が満たす $u + iv$ の複素面上での範囲は, $\delta_g = 0$ または π のときは単位円の周上の値をとり, それ以外のときは単位円の内側の値をとる. なお, 特性 X 線を用いる実験では選択できる波長が限られ, $\kappa \leq 0.1$ ($\kappa = |\chi''_g|/|\chi'_g|$) であるから, u は $0.98 \leq u \leq 1$ の範囲にある. これは単位円内の, $u \approx 1$ のごく限られた領域である.

いま, 単位円上の特別な 4 点に注目する. A: $(u, v) = (1, 0)$ では, $\chi''_g = 0$ で, χ'_g だけが値をもち, C: $(-1, 0)$ では逆に $\chi'_g = 0$ で, χ''_g だけが値をもつ. B: $(0, -1)$ では, $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ で, $\delta_g = \pi$ すなわちそれらが異符号であり, D: $(0, 1)$ でも同じく $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ であるが, $\delta_g = 0$ すなわちそれらが同符号である.

例として GaAs の 200 反射をあげると, その結晶構造因子は単位格子の原点に Ga 原子を置けば

$$F_g = 4 [(f_{\text{Ga}}^0 + f'_{\text{Ga}} + if''_{\text{Ga}}) - (f_{\text{As}}^0 + f'_{\text{As}} + if''_{\text{As}})] \quad (12.23)$$

であり, $Z_{\text{Ga}} = 31$ と $Z_{\text{As}} = 33$ が近い値をもつので, f_{Ga}^0 と f_{As}^0 の差は小さい. したがって吸収端近傍で共鳴散乱の効果は目立つ. Ga と As の K 吸収端近傍における 200 反射の χ'_g と χ''_g を図 12.15 に示す.

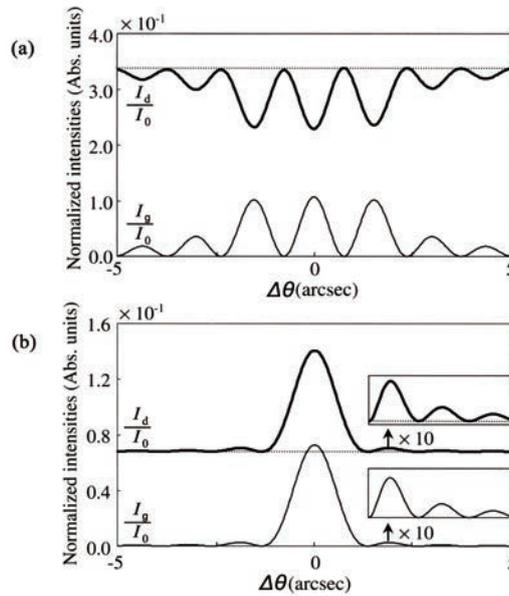


図 12.16 (a) と (b) はそれぞれ、点 A と点 C の X 線エネルギーでの GaAs 200 反射の計算された回折強度曲線 (I_g/I_0) と透過強度曲線 (I_d/I_0)

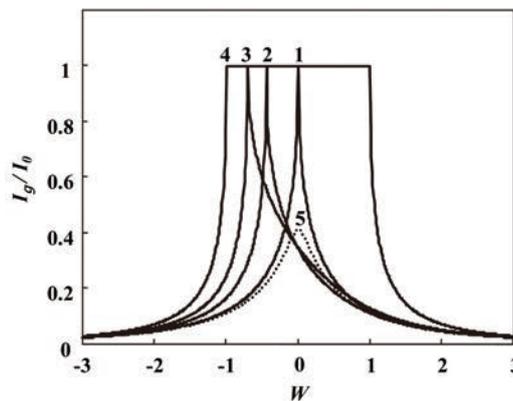


図 12.17 ブラッグケース対称反射の回折強度曲線 曲線 1: $\chi'_g = 0, \chi''_g$ だけ ($g = -1$), 曲線 2: $|\chi'_g| = |\chi''_g|/2$ ($g = -0.8994$), 曲線 3: $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ ($g = -0.7071$), 曲線 4: χ'_g だけ, $\chi''_g = 0$ ($g = 0$), 曲線 5: $\chi'_g = 0, \chi''_g$ だけ ($g = -1.1$)

GaAs は極性結晶であるが、200 反射では極性を示さず、 $|F_g| = |F_{\bar{g}}|$ が成り立ち、 δ_g は 0 あるいは π である。図のようにエネルギーの領域を 4 つに分けると、 χ'_g と χ''_g の符号の変化から、 δ_g は (1)~(4) の領域に対して $0, \pi, 0, \pi$ と変わる。点 A, B, C, D は図 12.14 の点に対応している。対称ラウエケースの GaAs 200 反射においてつぎの条件のもとで計算された回折と透過の強度曲線が図 12.16 である²⁰⁾。薄い結晶板 (厚さ $45 \mu\text{m}$) であって、ペンデル縞に対応する振動的で対称なプロファイルになっている。入射 X 線のエネルギーは共鳴条件近傍の図 12.14 の点 A と点 C に選ばれている。点 A では、非共鳴の場合と同様に、G 波どうしの干渉縞と O 波どうしの干渉縞が逆位相の関係にあって、回折と透過の強度曲線は振動の凹凸の角度位置が逆になっている。一方、 χ''_g だけが値をもつ点 C では、対照的に干渉縞が同位相の関係にあって、振動の凹凸の位置が一致している。また、点 A と点 C の透過強度曲線は平均吸収係数による値 (図に水平な点線で示す) と比べると、それぞれ下と上にある。これは、動力的な異常透過・吸収の効果が、点 A では効いていないのに対して、点 C では、効いていることを意味している。これらは放射光を用いた実験で確かめられている。

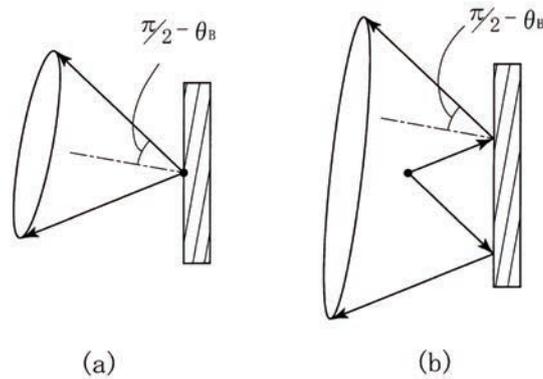


図 12.18 コッセル線 (a) と擬似コッセル線 (b) の形成

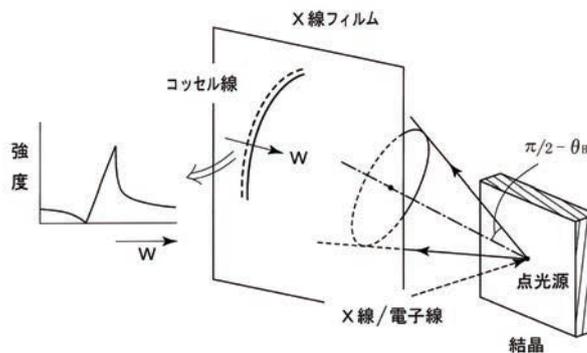


図 12.19 コッセル線の黒白構造

ブラッグケースでの対称反射の回折強度曲線についてみると、図 12.17 に示すように曲線 1 は $\chi'_g = 0$ で、 χ''_g だけが値をもつ場合で、しかも $|\chi'_0| = |\chi''_g|$ を仮定し $g = \chi''_0/|\chi_g| = -1$ としており、ピーク反射率 1 のきわめて鋭く対称なプロファイルである。これは分散面の相対する双曲線が $W = 0$ でギャップがなくなり、接するためである。曲線 2 と 3 は、それぞれ $|\chi'_g| = |\chi''_g|/2$ ($g = -0.8994$) と $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ ($g = -0.7071$) の場合で、 $|g|$ が減るにしたがい、反射率 1 のピークの位置が順に $W = 0$ からずれ、幅が非対称に広がる。曲線 4 は χ'_g だけが値をもち、 $\chi''_g = 0$ ($g = 0$) の場合で、 $-1 \leq W \leq 1$ の範囲で反射率 1 のシルクハット型をしている。曲線 1 で $|\chi'_0| = |\chi''_g|$ ($g = -1$) としたが、温度効果を考慮して $|\chi'_0| = 1.1|\chi''_g|$ ($g = -1.1$) とすると、曲線 5 のようにピークがなまった形になる²¹⁾。このプロファイルは実際には核共鳴散乱で観測される (第 20 章参照)。

12.1.5 コッセル線・擬似コッセル線

単結晶に X 線または電子線をあてると、結晶中に生じる特性 X 線が入射線として働き、回折を起こす。回折線は結晶中の点状の X 線源を頂点とし、格子面の垂線を軸として $\pi/2 - \theta_B$ を半頂角とする円錐上にあり、コッセル線 (Kossel line) とよばれる²²⁾ (図 12.18(a))。フィルム上にはいくつかの格子面での回折に関係する円錐の切口として 2 次曲線群が得られ、これをコッセル図形 (Kossel pattern) という。これは電子線の菊池パターンに相当している。

コッセル線 (反射型) は写真フィルム上で黒線 (強度過剰) と白線 (強度不足) が並んで観察される (図 12.19)。コッセル線は X 線波動場の強度と相反定理 (reciprocity theorem) で関係づけられる。点光源と観測点を入れ替えても同じ現象が生ずるという光学の相反定理は、結晶による回折現象にも適用される。

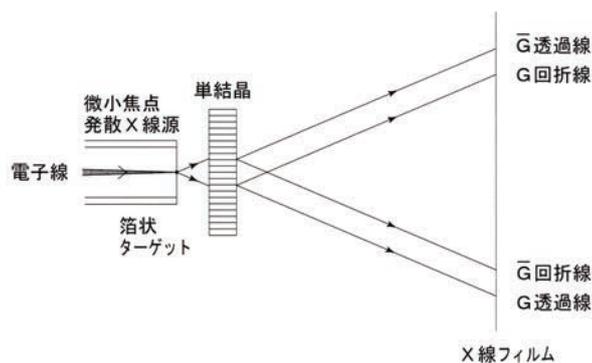


図 12.20 擬似コッセル図形撮影の配置 発散 X 線が板状結晶に入射し、G 格子面とその裏の \bar{G} 格子面による回折と透過の図形を撮影する。

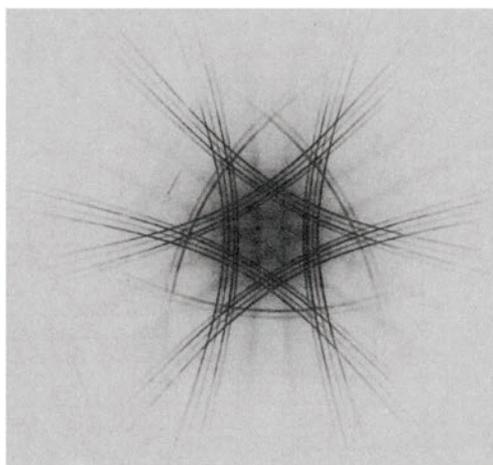


図 12.21 Ge 単結晶板 (表面 \parallel (111)) からの擬似コッセル図形

結晶内の点 A にある原子から放出された球面波状の X 線が動力的回折によって結晶外の遠方にある観測点 B に生ずる波の強度は、点 B から発する球面波状の X 線が結晶で動力的回折を受け点 A に生ずる波の強度に等しい²⁾。

点状の X 線源のごく近くに単結晶板を置くと、発散 X 線による回折が生じ、同様な回折線が得られ、**擬似コッセル線** (pseudo-Kossel line) とよばれる (図 12.18(b))。その 2 次曲線群が擬似コッセル図形であり、電子線のコッセル - メレンシュテット図形 (Kossel-Möllenstedt pattern) に相当する。擬似コッセル図形の撮影は微小焦点 X 線発生装置を用いて図 12.20 のような配置で行なわれる。Cu 薄膜ターゲットからの発散 X 線で撮影した Ge 単結晶 (表面 \parallel (111)) の擬似コッセル図形を図 12.21 に示す。 $2\bar{2}0$ などの表面に垂直な格子面から 6 回対称のコッセル線が形成される (外側の 2 本と内側の 2 本はそれぞれ $\text{CuK}\alpha$ 線と $\text{CuK}\beta$ 線による)。

なお、Ge 単結晶での $\text{GeK}\alpha$ 線によるコッセル線において異常透過した $\{220\}$ 線の交点で生ずる同時反射が調べられている²³⁾。

12.2 歪んだ結晶に対するビーム理論

歪んだ結晶に対する回折理論には、X 線ビームが結晶中を曲がりながら進むビーム軌道に着目する**ビーム理論**と結晶内の波動場の伝播を偏微分方程式で記述する**波動理論** (12.3 参照) がある¹⁰⁾。

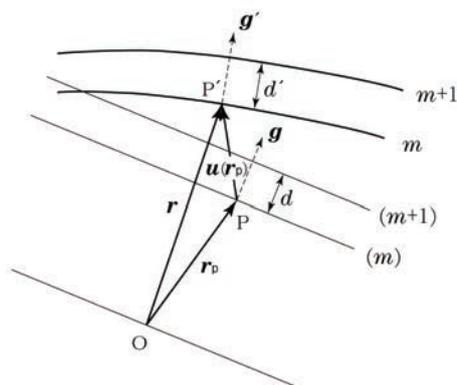


図 12.22 歪みによる格子面の変形 対応する逆格子ベクトルも書き込まれている。

12.2.1 局所的逆格子ベクトル

はじめに、歪みのある結晶における逆格子ベクトルを導入する。図 12.22 に示すように、完全結晶の格子面は原点から m 枚目に対して

$$G \equiv \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_p = 2\pi m \quad (m: \text{整数}) \quad (12.24)$$

のように表わされる。逆格子ベクトル \mathbf{g} は

$$\mathbf{g} = \text{grad } G \quad (12.25)$$

で定義され、 $|\mathbf{g}| = 2\pi/d$ (d : 格子面間隔) である。一方、歪んだ結晶では、完全結晶の格子面上の \mathbf{r}_p にある点 P が変位ベクトル $\mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ だけずれて $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_p + \mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ にある点 P' に移る。微小な歪みの場合、 $\mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ はほぼ $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ に等しいとする

$$\mathbf{r}_p = \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r}_p) \simeq \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (12.26)$$

の近似が成り立つので、(12.24) の \mathbf{r}_p を変形後の \mathbf{r} を含む表示に書き換えて

$$G'(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{g} \cdot \{\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})\} = 2\pi m \quad (12.27)$$

この曲面が歪んだ結晶の格子面を表わしている。隣りあう格子面の法線方向の距離を d' とすれば

$$|\text{grad } G'(\mathbf{r})| d' = 2\pi \quad (12.28)$$

と書くことができる。 $\text{grad } G'(\mathbf{r})$ は歪んだ格子面に垂直で、その大きさは $2\pi/d'$ であるので、これを $\mathbf{g}'(\mathbf{r})$ とおき、局所的逆格子ベクトルとよぶ。これはつぎのように表わされる。

$$\mathbf{g}'(\mathbf{r}) = \text{grad } G'(\mathbf{r}) = \mathbf{g} - \text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.29)$$

したがって、逆格子ベクトルの局所的变化 $\Delta\mathbf{g}$ はつぎのようになる。

$$\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g}'(\mathbf{r}) - \mathbf{g} = -\text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.30)$$

12.2.2 ビーム理論のペニング - ポルダーによる基礎固め

ペニング (P. Penning) とポルダー (D. Polder) によるビーム理論²⁴⁾ では、結晶内の歪みが十分に小さい場合を扱い、局所的には完全結晶とみなす。局所的波動場は局所的逆格子ベクトルと局所的波数ベクトル

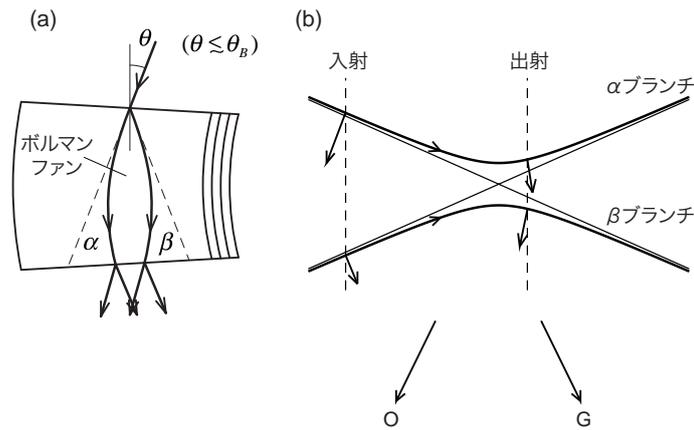


図 12.23 対称ラウエケースにおいて一様に歪んだ結晶中でのビームの軌道 (a) とそれに対応する分散面 (b)

ルを用いて完全結晶に対する動力学の理論により表わされる．わずかな歪みがあると回折条件は場所的に変わる．それにしたいが O 波と G 波との振幅比が変わり，両波からなるブロッホ波の光路は広がることなく曲がりながら進む．その事情は，歪みにより回折条件が変わるために分散点が分散面上を移動し，それに応じて X 線のエネルギー流の方向が変わるとして理解できる．つまり，実空間でのビームの軌道は，分散面を 90° 回転して得られる双曲線に相似になる．

対称ラウエケースについて見てみると，図 12.23(a) のように回折面が一様にごくわずかに歪んでいて，平面波の入射線の回折面となす角 θ が θ_B よりわずかに小さいとする． X 線が結晶中に伝播するとともに，分散面の形はほとんど変わらないが，分散点は移動していく．その際，点 O はそのまま，分散面の O 波の漸近線は共通であるが，点 G は動きそれに従い， G 波の漸近線は動く．これは図 12.23(b) のように分散面を固定して考えると，入射から出射まで分散面上の分散点が移動することになる．図 12.23(a) のビームの 2 本の軌跡は，図 12.23(b) の分散面の α ブランチと β ブランチの形を反映して，双曲線状をしている．

12.2.3 アイコナールの利用

さらにそれを発展させて，光学で屈折率が場所的にゆるやかに変わっている場合に曲がって進むビームの記述に用いられるアイコナールの概念が導入された．光学でのアイコナールは平面波あるいはその波束を扱うのに対してここではブロッホ波あるいはその波束が扱われる．その加藤の理論の概略をつぎに述べる (25, 26)．

歪み勾配がゆるやかな場合に動力学的回折理論の基本方程式 (5.23) の解を

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \exp\{iS_0(\mathbf{r})\} + \mathbf{E}_g(\mathbf{r}) \exp\{iS_g(\mathbf{r})\} \quad (12.31)$$

のように，(5.34) とはちがって，振幅と位相に変化をもたせた形に表わす．これは変形された (modified) ブロッホ波とよばれる．位相 $S_0(\mathbf{r})$ と $S_g(\mathbf{r})$ を光学からの類推でアイコナール (Eikonal) とよぶ．局所的波数ベクトルがアイコナールから

$$\mathbf{k}_0(\mathbf{r}) = \text{grad } S_0(\mathbf{r}) \quad , \quad \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) = \text{grad } S_g(\mathbf{r}) \quad (12.32)$$

のように得られ，(5.9) に対応して局所的ブラッグ条件

$$\mathbf{k}_g(\mathbf{r}) = \mathbf{k}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{g}'(\mathbf{r}) \quad (12.33)$$

を満たすとする．また (5.36) に対応した局所的分散面を仮定する．結晶内の点 P から点 Q まで波が進むとき，その軌道に沿って波数ベクトルを

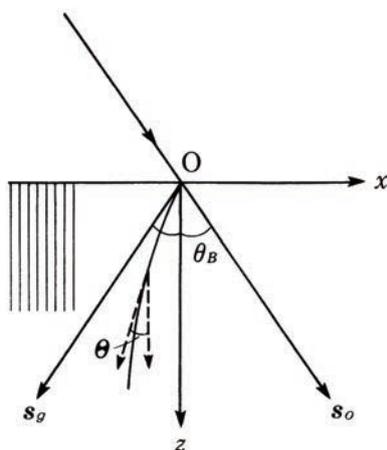


図 12.24 ビーム軌道を決めるための座標系 入射点を原点 O として結晶表面に垂直な内向き方向に z 軸, 表面に平行に x 軸をとる. s_0 と s_g はそれぞれ k_0 と k_g 方向を向き, 斜交座標軸をつくる.

$$S_0(Q) - S_0(P) = \int_P^Q \mathbf{k}_0(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}, \quad S_g(Q) - S_g(P) = \int_P^Q \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (12.34)$$

のように積分することにより, 変形されたブロッホ波の位相 (アイコナル) が求められる. フェルマーの原理に相当して, この位相積分が極値をもつときがビームの軌道であることが示されている. すなわち, ビームの軌道は変分原理により

$$\delta \int \mathbf{k}_0(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad \text{あるいは} \quad \delta \int \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

で与えられる.

ビーム理論では結晶内でビームの形を保つ必要があり, ペンデル縞の周期ぐらい離れた 2 点で歪みの大きさが格子面間隔に比べて十分に小さいような弱い歪みの場合に対して適用できる.

(対称ラウエケースでのビームの軌道)

この方法に従い, 対称ラウエケースにおけるビームの軌道は

$$\pm \frac{d}{dz} \left(\frac{p}{\sqrt{1-p^2}} \right) = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta_B} \frac{\partial^2}{\partial s_0 \partial s_g} \{ \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \quad (12.35)$$

のように求められる. ここで図 12.24 のように斜交座標系をとっており, $\partial/\partial s_0 = \mathbf{s}_0 \cdot \text{grad}$, $\partial/\partial s_g = \mathbf{s}_g \cdot \text{grad}$ であり, \mathbf{s}_0 と \mathbf{s}_g はそれぞれ透過方向と回折方向の単位ベクトルである. \pm の符号はそれぞれブロッホ波 α と β に対応する. また

$$p = \frac{\tan \theta}{\tan \theta_B} = \frac{1}{\tan \theta_B} \frac{dx}{dz}, \quad \frac{p}{\sqrt{1-p^2}} = W \quad (12.36)$$

と置いている.

(12.35) は歪みの勾配が一定の場合には容易に解ける. (12.35) の右辺を一定値 U とおき, 入射点 $x = z = 0$ で $W = W_0$ として積分すると

$$\left(\frac{Ux}{\tan \theta_B} \pm \sqrt{1+W_0^2} \right)^2 - (Uz - W_0)^2 = 1 \quad (12.37)$$

が得られる. ビームの軌道はこの双曲線の一部になる. 各ブロッホ波は双曲線の U の符号に依存したブランチの 1 つに対応する. 図 12.25 は $U > 0$ および $U < 0$ の場合の例である²⁷⁾. ブロッホ波 α のビームの

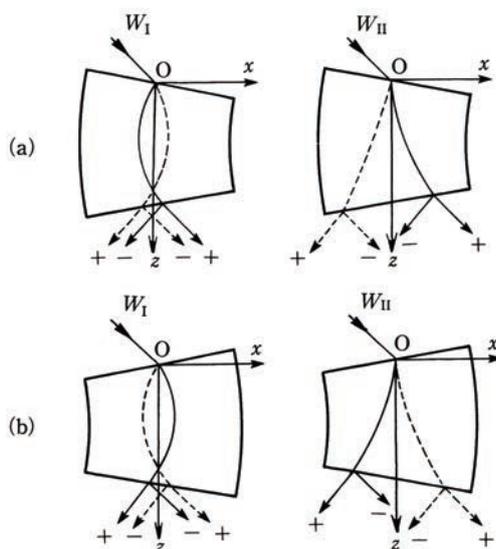


図 12.25 一様な歪み勾配をもつ結晶中でのビーム軌道 (ブロッホ波 α : 実線, ブロッホ波 β : 破線)²⁷⁾ 歪み勾配: (a) $U > 0$, (b) $U < 0$ 入射条件: $W_I < W_{II}$ 出射強度: + 増加, - 減少

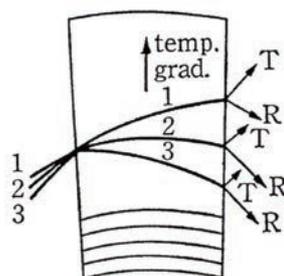


図 12.26 温度勾配で歪んでいる結晶中のビーム軌道の曲がり ブロッホ波 α だけを描いている。

軌跡は格子面の曲がりと同じ向きに曲がり, ブロッホ波 β は逆向きになる. また軌道の曲率半径は格子面のその 10^4 倍ぐらい大きい. これは X 線エネルギーの流れに対する角度拡大作用 (5.3.5 参照) によっている. 出射面上での各ブロッホ波に対応する強度は, そこでのエネルギー流の方向が回折方向に近ければ回折波の方が増し, 逆に透過方向に近ければ透過波の方が増す. これらの現象は図 12.26 のような, 一定の温度勾配をつけた結晶で観測されている.

(対称ブラッグケースでのビームの軌道 — 蜃気楼回折)

5.3.5 で述べたように, ラウエケースでは, ボルマンファンの中心付近 ($W \approx 0$) で数秒の角度発散の入射線が結晶中で数十度に広がり, 線束の発散角の拡大率は 10^5 倍に及ぶ. これは $W \approx 0$ の近くで分散面が大きく曲がることによる. ブラッグケースでも $W \approx -1$ の近傍で同様な発散角の拡大作用を示し, $W \approx -1$ 付近で異常透過する (図 5.30 参照). ここではその領域に注目する.

いま, 歪み勾配が一定で, ごくわずかに歪んでいる結晶において対称ブラッグケースをみしてみる. 図 12.27 のようなカンチレバー (片持ち梁) により平行平板結晶の一端をクランプし, 他端に力を加えると, 結晶の上面は長手方向に伸び, 表面に平行な格子面の間隔は表面から深さ方向に広がっていく²⁸⁾. 結晶片の長手方向に垂直な面を散乱面とし, X 線が水平に入射するように, カンチレバーを傾ける. ビームの軌道はつぎのような双曲線の形をとる.

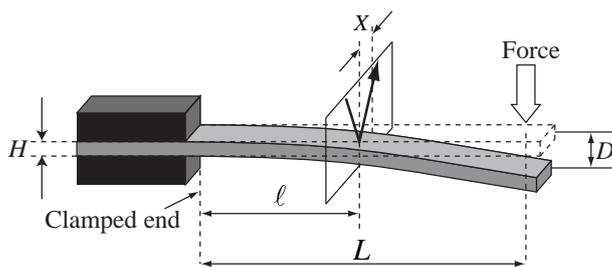


図 12.27 結晶板に一定の歪み勾配を与えるカンチレバーと入射・出射 X 線の配置

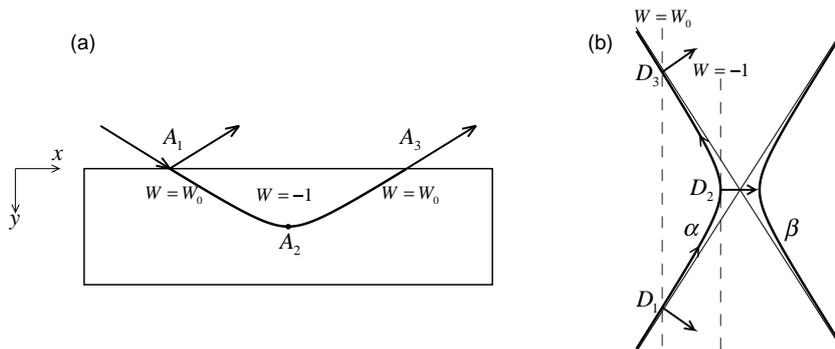


図 12.28 (a) 対称ブラッグケースにおいて一様に歪んだ結晶中でのビームの軌道 (蜃気楼回折) (b) それに対応する分散面

$$\left(\frac{Uy}{\tan \theta_B} + W_0 \right)^2 - \left\{ Ux \pm (W_0^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 = 0 \tag{12.38}$$

ここで、

$$U = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta_B} \frac{\partial^2}{\partial s_0 \partial s_g} \{ \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \tag{12.39}$$

図 12.28(a) に示すように、結晶片の断面の長い方向を x 軸、短い方向を y 軸とし、散乱面は $x - y$ 面に平行にとっている。複号の + は W_0 がプラス、- は W_0 がマイナスに対応する。この式は、ブラッグケースの場合からしばらく経ってから報告されている²⁹⁾。なお、この軌道は高木 - トーパン方程式を用いても求められている。

図 12.28(a) の歪んだ結晶において点 A_1 に $W = W_0$ で入射したビームは、図 12.28(b) の対応する分散面上では α ブランチに属する発散点 D_1 にあるとする。ビームが結晶中を伝播し、 $W = -1$ の点 A_2 に来たとき、分散面上では発散点 D_2 に移る。さらに $W = W_0$ で表面の点 A_3 に戻り、分散面上では発散点 D_3 に至る。分散面上の各点でポインティング・ベクトルが法線方向を向くので、結晶中では弓なりの軌道になっている。このようにビームの軌道が結晶表面に戻ってくる現象は蜃気楼回折 (mirage diffraction) とよばれる。蜃気楼は、光が大気密度の大きい層の方へ進むことで生ずるが、いまの場合にも結晶表面に平行な格子面の間隔が表面に近いほど密になっており、似た現象がみられるからである。

図 12.29 に示すように、入射線の視斜角を小さくしていくと、はじめ図 12.28(a) と同様に、ビームの軌道 T_1 は弓なりの形をして点 A_3 に戻るが、つぎに 2 回の弓なりを経て、点 A_3 に至る軌道 T_2 が生ずる。さらに視斜角が小さくなると、弓なり 3 個の軌道なども生ずる。入射波が球面波の場合には、視斜角が異なるビームから生ずる蜃気楼回折や裏面からの反射などが重なりあい、表面から出射するビームに干渉縞が観測される。また表面に直角な端面に到達し、出射する波が干渉し、強くなる場合があり、Si 結晶中を 10 mm ぐらいの距離を伝播するのが観測されている^{30, 31)}。

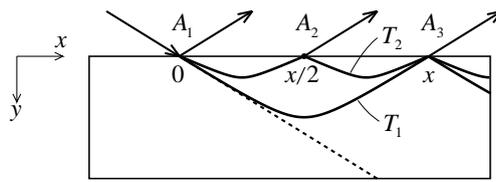


図 12.29 一様に歪んだ結晶において入射光の視斜角が θ_B よりごくわずかに小さい場合のビームの軌道を T_1 , 少しずつ大きくした場合の軌道を順に T_2, T_3 で示す。

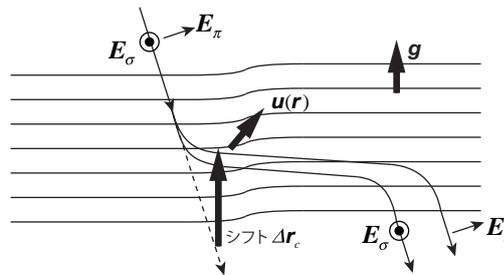


図 12.30 ベリー位相の利用により得られたビームの軌跡 σ 偏光と π 偏光で軌道に違いが生ずる。

12.2.4 ベリー位相の利用

量子力学系においてハミルトニアンに含まれる外場パラメーターが時間とともに断熱的に（非常にゆっくりと）変化する場合、波動関数はふつうの動力的位相 $\exp(-iEt/\hbar)$ に加えて余分な位相をもつ。これをベリー位相（Berry phase, 幾何学的位相）といい、パラメーターがもとに戻ってもゼロにならない場合がある。ベリー位相の概念を導入して、歪んだ結晶中での動力的回折理論に基づく X 線波束の伝播が扱われた^{32, 33)}。それによると、時刻 t における波束の重心の位置 $\mathbf{r}_c(t)$ はつぎのように与えられる。

$$\mathbf{r}_c(t) = \mathbf{v}_g t + \mathbf{g} \left\{ \frac{1}{2k^2} \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_c(t)) \right\} \frac{k}{\Delta k} \quad (12.40)$$

ここで (12.40) の右辺で、第 1 項は完全結晶での群速度 \mathbf{v}_g が関わる。第 2 項が歪みによる補正で、 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における歪み、 Δk は分散面におけるギャップを表わす。この第 2 項により結晶中でのビームの軌跡は図 12.30 のように、ブラッグ角から低角側にごくわずかに外れて入射した波束は、歪みのある領域で回折面に沿った方向に傾いていき、あたかも横にすべっているように見える。 $k/\Delta k \sim 10^6$ であるので、横すべりは巨大である。これは図 12.29 の T_1 の軌道に対応している。実際に、厚さ $100 \mu\text{m}$ の Si 結晶薄板をワックスで固定して歪みを与え、15 keV X 線、400 反射で結晶中の 5 mm ぐらいの距離を伝播させ、1.5 mm の横すべりを観測している^{34, 35)}。

12.3 高木 - トーパン流の動力的回折理論

12.3.1 歪んだ結晶の場合

エwald - ラウエ流の動力的回折理論は波動場を逆空間で記述しているのに対して、高木 - トーパン流では実空間で記述されるのが大きな特徴で、入射波の状態、入射面・出射面の形状などの境界条件に容易に対応できるとともに、結晶中に含まれる各種の格子欠陥の回折像の計算機シミュレーションに適用されている³⁶⁻³⁹⁾。

ここでは波動場を電束密度 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ で表わすことにする。マクスウェル方程式から得られた、媒質中の波動場を表わす式 (2.32) から出発するが、歪みのある結晶での $\chi(\mathbf{r})$ と $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ の展開の仕方がエwald - ラ

ウェ流とは異なる。歪んだ結晶内の点 \mathbf{r} における χ の値は、歪みのない場合にその点が位置していた点 $\mathbf{r}_p \equiv \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})$ における完全結晶での χ の値 χ_p と同じであるとする。すなわち

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_p\{\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.41)$$

完全結晶内で χ_p は

$$\chi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.42)$$

のように歪みがないときの逆格子ベクトル \mathbf{g} でフーリエ級数に展開されるので、(12.41) は

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp[i\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\}] \quad (12.43)$$

と書かれる。

一方、 $D(\mathbf{r})$ についてはつぎのように展開する。

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \exp[i\{\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\}] \quad (12.44)$$

$\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ は $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ であり、(12.44) は多くの波の重ね合わせで表わされているが、完全結晶でのブロッホ波とつぎの点で異なる。各波が純粋な平面波ではなく、波数ベクトルが

$$\begin{aligned} \mathbf{k}'_{\mathbf{g}} &= \text{grad}\{\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \\ &= \mathbf{k}_{\mathbf{g}} - \text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \\ &= \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}' \end{aligned} \quad (12.45)$$

であるので、(12.44) は (12.29) の局所逆格子ベクトル \mathbf{g}' に基づく展開であると考えられる。また、各波の振幅 $D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ は場所の関数であって、その変化は X 線の波長にくらべて十分にゆるやかであるとする。このように歪みがあると、ブロッホ波は、一種の散乱を受ける。

(12.43) と (12.44) を (2.32) に代入し、 $D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ と $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ がゆるやかに変わる関数として微量を無視して得られた式において、指数関数の係数がゼロでなければならないという条件からつぎの式が得られる。

$$(\mathbf{s}_{\mathbf{g}} \cdot \text{grad})D_{\mathbf{g}} = -iK\beta'_{\mathbf{g}}D_{\mathbf{g}} + \frac{1}{2}iK \sum_{h \neq \mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}-h} D_{h[\perp \mathbf{k}_{\mathbf{g}}]} \quad (12.46)$$

ここで $\mathbf{s}_{\mathbf{g}}$ は $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ 方向の単位ベクトルで、 $\mathbf{s}_{\mathbf{g}} \cdot \text{grad} \equiv \partial/\partial s_{\mathbf{g}}$ である。 $D_{h[\perp \mathbf{k}_{\mathbf{g}}]}$ は D_h の $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ 方向に垂直な成分ベクトルである ((5.13) 参照)。また $\beta'_{\mathbf{g}}$ は

$$\beta'_{\mathbf{g}} = \frac{|\mathbf{k}'_{\mathbf{g}}|^2 - k^2}{2K^2} = \beta_{\mathbf{g}} - \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial s_{\mathbf{g}}} \{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.47)$$

で定義される。ここで

$$\beta_{\mathbf{g}} = \frac{|\mathbf{k}_{\mathbf{g}}|^2 - k^2}{2K^2} \approx \frac{|\mathbf{k}_{\mathbf{g}}| - k}{K} \quad (12.48)$$

$\beta'_{\mathbf{g}}$ はブラッグ条件からのずれを表わす量で、完全結晶でのずれ $\beta_{\mathbf{g}}$ (対称反射の場合、 $\beta_{\mathbf{g}} = -P|\chi'_{\mathbf{g}}|W$) に歪み場による寄与が加わる。

2波近似の場合、(12.46) は偏光因子 P を用いると、各偏光成分に対して2組の方程式でつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} &= \frac{i}{2} KP\chi_{-g} D_g(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial D_g(\mathbf{r})}{\partial s_g} &= \frac{i}{2} KP\chi_g D_0(\mathbf{r}) - iK\beta'_g D_g(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (12.49)$$

この実空間における波動場 D_0 と D_g に関する連立偏微分方程式は、高木 - トーパン (Taupin) 方程式とよばれる。ここで斜交座標 (s_0, s_g) を用い、 $\partial/\partial s_0$ と $\partial/\partial s_g$ を扱っているが、これは電子回折の場合のコラム近似において θ_B が小さいので深さ方向 z に注目し、 $\partial/\partial z$ だけが問題にされるのと対照的である。

高木 - トーパン理論ではラウエ理論で用いられる分散面の概念はない。しかし、歪みがごく小さい場合には $D_0(\mathbf{r})$ と $D_g(\mathbf{r})$ はそれぞれ平面波に近い 2 つの波からなり、分散面のブランチ α と β に属するブロッホ波に対応させて考えることができる。

(境界条件)

境界条件は、 D が境界面で連続であることである。結晶表面は平面である必要はなく、曲面でもよい。また入射波は平面波である必要はなく、球面波でもよいなど、条件選択の自由度は大きい。

入射波は

$$D = D^a(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.50)$$

で表わす。これが平面波に近い場合には、 $D^a(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} についてゆるやかに変わる。境界面上の位置ベクトルを \mathbf{r}_e とすると、境界条件は

$$\begin{aligned} D^a(\mathbf{r}_e) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_e) &= D_0(\mathbf{r}_e) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_e) \\ &+ D_g(\mathbf{r}_e) \exp[i\{\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r}_e - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_e)\}] \end{aligned} \quad (12.51)$$

となる。いま

$$D^a(\mathbf{r}) = D^a(\mathbf{r}) \exp\{i(\mathbf{K} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}\} \quad (12.52)$$

で定義される D を導入すると、(12.51) は

$$\{D^a(\mathbf{r}_e) - D_0(\mathbf{r}_e)\} - D_g(\mathbf{r}_e) \exp[i\mathbf{g} \cdot \{\mathbf{r}_e - \mathbf{u}(\mathbf{r}_e)\}] \quad (12.53)$$

となり、これが表面上の任意の点で満たされるためには

$$D_0(\mathbf{r}_e) = D^a(\mathbf{r}_e) \quad (12.54)$$

$$D_g(\mathbf{r}_e) = 0$$

である必要がある。

D_0 と D_g に一種のユニタリ変換を施せば、つぎのような D_0 と D_g に関して対称的な式も得られる。

$$\frac{\partial D_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} = \frac{i}{2} KP\chi_{-g} \exp\{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} D_g(\mathbf{r}) \quad (12.55)$$

$$\frac{\partial D_g(\mathbf{r})}{\partial s_g} = \frac{i}{2} KP\chi_g \exp\{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} D_0(\mathbf{r})$$

なお、高木 - トーパン方程式はエwald - ラウエ流の動力的回折理論に基づく式をフーリエ変換することにより導出できる⁴⁰⁾。

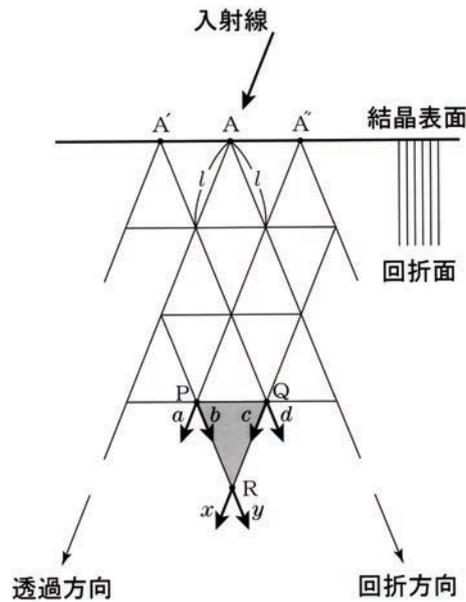


図 12.31 高木 - トーバン方程式の数値計算に用いるメッシュ構造^{41, 42)}

この波動理論は強く歪んだ領域にも適用でき、ビーム理論よりも適用範囲が広い。強く歪んだ領域で例えば、分散面の α ブランチ上の分散点に属する波が β ブランチ上の分散点も励起する現象 (interbranch scattering) が起こり、厚い結晶中でも両方のブランチの波動場が共存する状態がつけられる。このような現象も計算にとり込まれるが、波動理論では分散面の概念を用いていないので、それが生じていることは計算機シミュレーションの結果から読みとることになる。

高木 - トーバン方程式の数値計算のために、図 12.31 のように、結晶内の散乱面を 3 角形状のメッシュで区分する^{41, 42)}。メッシュの単位は、 $\triangle PQR$ で、 \vec{QR} が透過方向、 \vec{PR} が回折方向である。 \vec{PR} と \vec{QR} は同じ長さ l で、消衰距離よりも十分に小さいことが必要である。対称的な形をした高木 - トーバン方程式 (12.55) を

$$\frac{\partial D_0}{\partial s_0} = AD_g, \quad \frac{\partial D_g}{\partial s_g} = BD_0 \quad (12.56)$$

のように表わす。ここで A と B はつぎのようにおく。

$$A = \frac{i}{2} K P \chi_{-g} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}), \quad B = \frac{i}{2} K P \chi_g \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) \quad (12.57)$$

$\triangle PQR$ の点 R での透過方向と回折方向の波の振幅 x と y は、点 P、および点 Q それぞれでの透過方向と回折方向の波の振幅 a と b 、および c と d からつぎの差分方程式

$$\frac{x - c}{l} = A \frac{d + y}{2}, \quad \frac{y - b}{l} = B \frac{a + x}{2} \quad (12.58)$$

を解くことによって求められる。この式は QR の中点、および PR の中点で (12.56) を近似している。細く絞られた球面波が入射する場合には、点 A で値をもつが、その両側の点 A'、点 A'' では値をもたない。この条件を入れた計算を結晶の内側に向かって順に繰り返すことにより透過波と回折波の強度分布が得られる。この際、(12.55) および (12.56) における $D_c(\mathbf{r})$ と $D_g(\mathbf{r})$ が、それぞれ $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ と $\exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r})$ を変調する振幅であることに注意する必要がある。結晶中での X 線の吸収を取り扱う際には \mathbf{k}_0 および \mathbf{k}_g は、複素数ベクトルとなる。実際の振幅を計算するときには、 \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_g の虚数成分による X 線の減衰効果を考慮しなければならない。

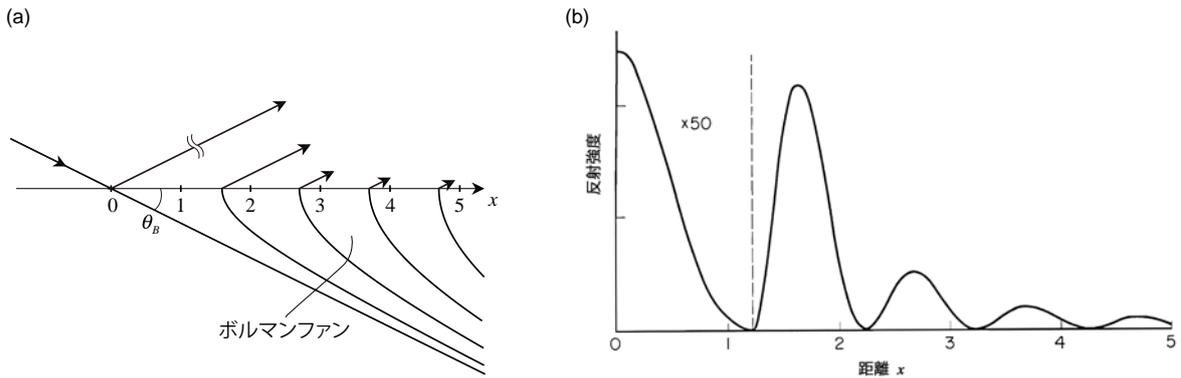


図 12.32 (a) 対称ブラッグケースで、球面波の入射の場合にボルマンファン内に生じるペンデル縞のピーク強度の位置図 5.41 のラウエケースに対応する。(b) 入射面から出射する回折波の強度分布 (計算)⁴³⁾ x : 結晶表面上の入射点からの距離 (ペンデル縞の周期を単位として)

このような手法により Si 単結晶中の転位や微小欠陥によって生ずる歪みのトポグラフィ像が計算されている (応用編 II 参照).

12.3.2 完全結晶の場合

歪みのある場合の高木 - トーパン方程式で $\beta' = 0$ とおけば、完全結晶での高木 - トーパン方程式が

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0}{\partial s_0} &= \frac{i}{2} K P \chi_{-g} D_g \\ \frac{\partial D_g}{\partial s_g} &= \frac{i}{2} K P \chi_g D_0 \end{aligned} \quad (12.59)$$

のように得られる。ここで実空間での波動場 D_0 と D_g は、入射波と回折波の波数ベクトルの方向の単位ベクトル s_0, s_g からなる斜交座標 (s_0, s_g) で表わされる。この連立偏微分方程式を結晶の入射、出射表面での波動場の境界条件のもとで解くことにより、エwald - ラウエ流で求められたと同じ回折強度曲線、ペンデル縞の強度分布などの式を得ることができる。

(球面波入射での対称ブラッグケースにおけるペンデル縞)

ペンデル縞の強度分布は、これまでラウエケースを専ら扱ったが、ここでは球面波入射での対称ブラッグケースに触れる (図 12.32(a)). 対称ブラッグケースのペンデル縞の強度分布は、高木 - トーパン方程式を用いて得られる。 δ 関数で近似される非常に狭い幅の波が入射するとして図 12.32(b) のように計算された⁴³⁾。これは球面波の入射の場合と同じ結果を与える。横軸は結晶表面上の入射点 $x = 0$ からの距離で、ペンデル縞の周期 Λ ((5.134) 参照) を単位にしている。反射強度は $x = 0$ で非常に強く、それに続いてごく弱いピークの列が見られる。これは実際に、Si 440 反射, Mo $K\alpha_1$ 線で、結晶の近くに $10 \mu\text{m}$ 幅のスリットを置き、回折線を撮影し、ペンデル縞の 4 本のピークを観察している。

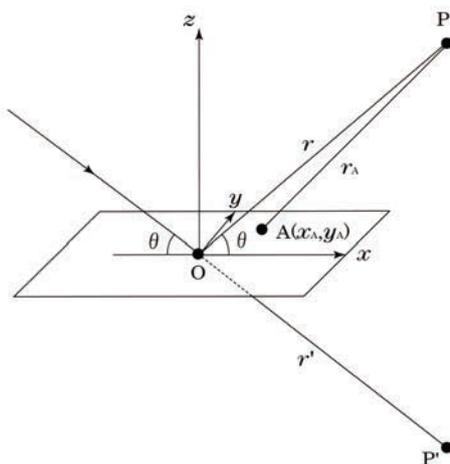


図 12.33 1 枚の原子面に平面波が入射したときに生ずる反射波と透過波

12.4 ダーウィン流の動力的回折理論

ダーウィン (Darwin, 1914)⁴⁴⁾ による動力的理論は、エwald - ラウエ流の動力的理論より歴史的に先行したが、エwald - ラウエ流の方がよく用いられてきた。ダーウィン流の理論では、結晶を表面に平行な原子層に分割して各層での X 線の反射率と透過率を求め、繰り返し反射の結果として結晶からの反射強度を得るもので、最近コンピューターの性能向上に伴い、その有用性が見直されるようになってきた¹⁷⁾。一般的にブラッグケースとラウエケースの対称反射・非対称反射が扱われるが、特に表面・界面の構造解析に適している。それは結晶表面近傍の原子面一層ごとに原子のずれを計算に取り込んで、シミュレーションを行なうことができるからである。さらに、微小角の入射条件や反射条件、垂直入射条件での回折現象の解析にも適用されている。ここでは、対称ブラッグケースについて述べる。

12.4.1 1 枚の原子面の場合

はじめに 1 種類の原子からなる 1 枚の原子面における X 線の透過波と鏡面反射波を求める。図 12.33 のように振幅 1 の平面波が入射したとき、点 P での反射波は光路が最短になる原子面上の点 O からくる。O を原点とし、原子面に直角に z 軸、z 軸と OP を含む散乱面内の原子面上に x 軸、それらに直角に y 軸をとる。入射線の視斜角を θ とすれば、原子面上の点 $A(x_A, y_A)$ にある原子による散乱波は、 σ 偏光だけに注目して

$$-\frac{r_e f(\sin \theta / \lambda)}{r_A} \exp[ik(x_A \cos \theta + r_A)] \quad (12.60)$$

と表わされる。ここで、 $\exp(ikx_A \cos \theta)$ は入射波の点 P での位相が原点 O での値と異なることによって生じている。また $\overline{AP} = r_A$,

$$\begin{aligned} r_A &= [(r \cos \theta - x_A)^2 + y_A^2 + r^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \\ &= r \left(1 - \frac{2x_A \cos \theta}{r} + \frac{x_A^2 + y_A^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (12.61)$$

であり、 x_A, y_A は r に比べてごく小さいので、2 次の項までとると、

$$r_A = r - x_A \cos \theta + \frac{x_A^2 \sin^2 \theta + y_A^2}{2r} \quad (12.62)$$

点 P での散乱波は原子面上の各原子からの散乱波の合成であるから、つぎのような積分で表される。ただし原子の面密度を N_s とし、(12.60) の分母の r_A を r としている。

$$E_P = -\frac{r_e N_s f(\sin \theta / \lambda)}{r} \exp(ikr) \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{ik(x_A^2 \sin^2 \theta + y_A^2)}{2r}\right] dx_A dy_A \quad (12.63)$$

と表わされる。この積分はフレネル積分である。一般につぎの 2 つの積分

$$C(u) = \int_0^u \cos \frac{\pi}{2} v^2 dv, \quad S(u) = \int_0^u \sin \frac{\pi}{2} v^2 dv \quad (12.64)$$

はフレネル積分とよばれ、 $u \rightarrow \infty$ のとき $C(u) \rightarrow 1/2$, $S(u) \rightarrow 1/2$ となる。これらを用いれば、

$$\int_0^u \exp(i \frac{\pi}{2} v^2) dv = C(u) + iS(u) \quad (12.65)$$

のように表わされる。

(12.63) の積分は原子面上で $-\infty \sim \infty$ ととられるが、実際には原点 O を中心に第 1 フレネル帯の半径 $\sqrt{\lambda r}$ ぐらいの範囲が積分に寄与する。いま

$$s = \sqrt{\frac{k \sin^2 \theta}{\pi r}} x_A, \quad t = \sqrt{\frac{k}{\pi r}} y_A \quad (12.66)$$

とおけば、

$$\frac{\pi r}{k \sin \theta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \frac{\pi}{2} s^2) ds \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \frac{\pi}{2} t^2) dt = \frac{\pi r}{k \sin \theta} (1+i)^2 = i \frac{\lambda r}{\sin \theta} \quad (12.67)$$

であるから (12.63) は

$$E_P = -i \frac{r_e N_s \lambda}{\sin \theta} f(\sin \theta / \lambda) \exp(ikr) \quad (12.68)$$

となる。これは原子面上の各原子からの球面波状の散乱波が合成されて、再び平面波が形成されることを示している。また散乱波の位相は、 $-i \equiv \exp(-i\pi/2)$ であるから、入射波に対して $\pi/2$ だけ変わっている。点 P' における前方散乱波では、 $f(\sin \theta / \lambda)$ を $f(0)$ に置き換えたものになる。点 P' での透過波は入射波と前方散乱波の重ね合わせで

$$E_{P'} = 1 - i \frac{r_e N_s \lambda}{\sin \theta} f(0) \exp(ikr) \quad (12.69)$$

となる。

非対称反射や skew 反射に相当する幾何学的配置についても、1 枚の原子面による透過波、反射波については、(12.68), (12.69) の θ をそれぞれ入射線および反射線が表面となす角度 θ_o , θ_g で置き換えればよいことが示されるので⁴⁵⁾ 後述の議論は容易に非対称反射や skew 反射に拡張することが可能である。

12.4.2 単位格子分の原子層の場合

つぎに、表面に平行な原子層の積み重ねの理想的な結晶があるとする。原子層はいくつかの原子面からなり、図 12.34 のように単位格子 (体積 v_c , 厚さ d) をとる。いまその原子層の 1 つだけを考える。j 番目の原子面の深さを Δd_j とし、j 番目の原子面上の k 番目の原子の散乱因子を f_{jk} とすると、原子構造因子はつぎのようになる。

$$F_g = \sum_{j,k} f_{jk}(\sin \theta / \lambda) \exp(2i\phi \Delta d_j / d) \quad (12.70)$$

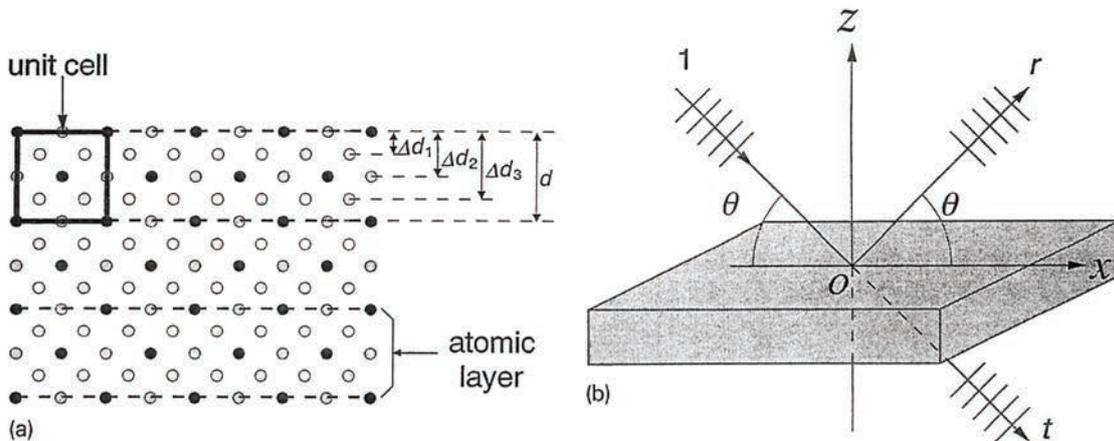


図 12.34 (a) 原子層の積み重ねからなる結晶厚さ d の原子層が 4 枚の原子面で構成されている場合を示している。(b) 1 原子層による X 線の反射と透過^{46, 47)}

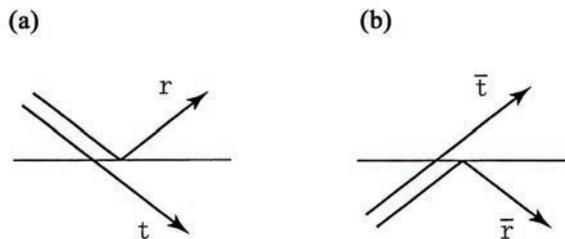


図 12.35 1 原子層による X 線の反射振幅と透過振幅 (a) おもての面から入射の場合 (図 12.34(b) と同じ) (b) 裏の面から入射の場合

$$F_0 = \sum_{j,k} f_{jk}(0) \tag{12.71}$$

ここで ϕ は層の厚さ d によって生ずる位相差である。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta \tag{12.72}$$

図 12.35(a) に示すような原子層の反射振幅 r と透過振幅 t は (12.68) と (12.69) から、例えば (12.68) の $N_s f$ は $(d/v_c)F_0$ となることを考慮すれば、つぎのように表わされる。

$$r = -i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} P F_g, \quad t = 1 - i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} F_0 \tag{12.73}$$

ここで P は偏光因子である。原子層に裏から入射する場合の反射振幅 \bar{r} と透過振幅 \bar{t} はつぎようになる (図 12.35(b)).

$$\bar{r} = -i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} P F_g, \quad \bar{t} = 1 - i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} F_0 \tag{12.74}$$

12.4.3 原子層の積み重ねの場合

X 線が図 12.36 のように各原子層 j で透過方向と反射方向に繰り返し散乱されるとき、各層のすぐ上で透過波と反射波の振幅を E_{0j} と E_{gj} のように表わすとす。隣接する 2 つの層間での振幅にはつぎのようなダーウィンの定差方程式 (difference equation) とよばれる関係が成り立つ。

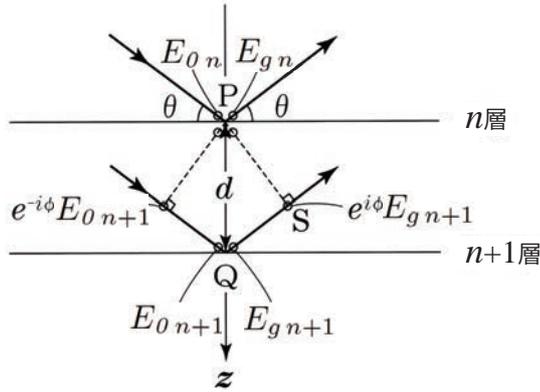


図 12.36 隣接する原子層間での透過波と反射波の振幅

$$E_{gn} = rE_{0n} + e^{i\phi}\bar{t}E_{gn+1} \quad (12.75)$$

$$e^{-i\phi}E_{0n+1} = tE_{0n} + e^{i\phi}\bar{r}E_{gn+1} \quad (12.76)$$

ここで、図において点 Q のすぐ上での反射波 E_{gn+1} は点 S まで平面波状に進むと、そこでの位相が点 P のすぐ下でのところの位相と一致する。したがって、点 P のすぐ下での波には光路長 $\overline{QS} = d \sin \theta$ による位相因子 $e^{i\phi}$ ($\phi = 2\pi d \sin \theta / \lambda$) がつき、 $e^{i\phi}E_{gn+1}$ となる。その結果、(12.75) のように、 n 層のすぐ上では、反射波 E_{gn} は E_{0n} の反射 rE_{0n} に、この $e^{i\phi}E_{gn+1}$ の透過 $\bar{t}e^{i\phi}E_{gn+1}$ を加えたものになる。同様に n 層のすぐ下では、(12.76) が成り立つ。(12.75) と (12.76) を行列形式に書き換えると、

$$\begin{bmatrix} E_{0n} \\ E_{gn} \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_{0n+1} \\ E_{gn+1} \end{bmatrix} \quad (12.77)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{te^{i\phi}} \begin{bmatrix} 1 & -\bar{r}e^{i2\phi} \\ r & (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i2\phi} \end{bmatrix} \quad (12.78)$$

結晶が N 枚の原子層からなる場合、結晶の上面での振幅と結晶の下面での振幅の関係は、結晶の下面では上向きの波はなく $E_{gN} = 0$ であることを考慮して

$$\begin{bmatrix} E_{00} \\ E_{g0} \end{bmatrix} = \mathbf{A}^N \begin{bmatrix} E_{0N} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (12.79)$$

となる。 \mathbf{A}^N は Carley-Hamilton の定理によりつぎのように表わすことができる。

$$\mathbf{A}^N = \frac{1}{\rho_+ - \rho_-} ((\rho_+^N - \rho_-^N)\mathbf{A} - \rho_+\rho_-(\rho_+^{N-1} - \rho_-^{N-1})\mathbf{E}) \quad (12.80)$$

ここで \mathbf{E} は単位行列であり、 ρ_+ と ρ_- は \mathbf{A} の固有値

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{2t} \left\{ e^{-i\phi} + (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i\phi} \pm \sqrt{(e^{-i\phi} + (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i\phi})^2 - 4t\bar{t}} \right\} \quad (12.81)$$

である。(12.79)、(12.80) と (12.81) から結晶全体からの反射波の振幅は

$$\begin{aligned} R_N &= \frac{E_{g0}}{E_{00}} \\ &= \frac{(\rho_+^N - \rho_-^N)(e^{-i\phi}r/t)}{(\rho_+^N - \rho_-^N)(e^{-i\phi}/t) - \rho_+\rho_-(\rho_+^{N-1} - \rho_-^{N-1})} \end{aligned} \quad (12.82)$$

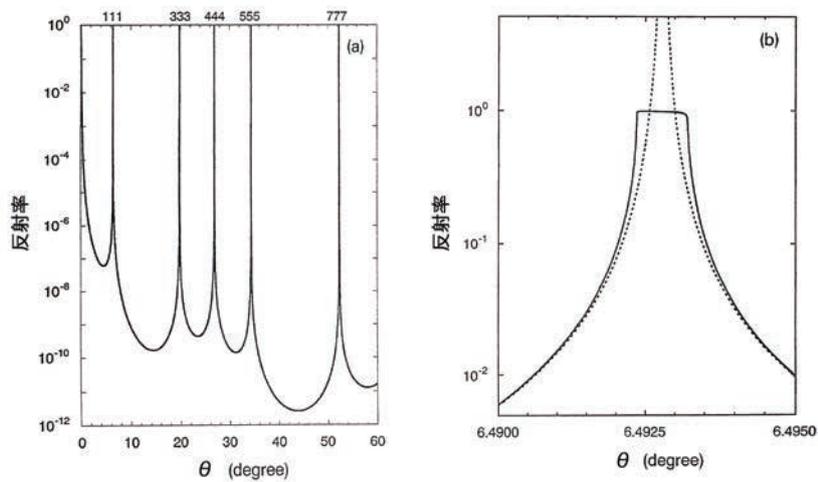


図 12.37 (a) 無限に厚い Si(111) 表面からの MoK α 線 (σ 偏光) の反射率 (b) 111 反射付近の拡大図⁴⁴⁾

ふつう結晶は十分に厚く、 $N = \infty$ と考えてよい。この場合、(12.82) は

$$R_{\infty} = \frac{e^{-i\phi} r/t}{e^{-i\phi}/t - \rho_{\pm}} \quad (12.83)$$

となる。新しいパラメーターとして

$$\eta = \frac{e^{-i2\phi} - (t\bar{t} - r\bar{r})}{2\bar{r}} \quad (12.84)$$

を用いると (12.83) は

$$R_{\infty} = \eta \pm \sqrt{\eta^2 - (r/\bar{r})e^{-i2\phi}} \quad (12.85)$$

と書き換えられる。± の符号は物理的条件から選ばれる。X 線の結晶表面からの反射率は $|R_{\infty}|^2$ として得られる。Si (111) 表面からの反射率の計算結果を図 12.37 に示す。ブラッグ条件が満たされるのは 2ϕ が 2π の倍数になるときである。図 12.37(b) に見られるようにブラッグ反射のところで動力的回折効果の特徴であるシルクハット型の回折強度曲線になる。これに対して運動学的回折では、反射波の振幅は結晶内の原子によって 1 回だけ散乱された波を位相を考慮し加え合わせて得られる。位相部分以外の因子はまとめて K とおくと、無限に厚い結晶に対して反射率は

$$|R_{kin\infty}|^2 = |K \sum_{n=0}^{\infty} e^{i2n\phi}|^2 = \left| \frac{K}{1 - e^{i2\phi}} \right|^2 \quad (12.86)$$

となる。これはブラッグ条件を満たすところで反射率が無限大に発散することを示しており、図 12.37(b) にも点線で描かれている。

一方、ここでのダーウィン流の動力的回折理論の取り扱いにおいて、視斜角がブラッグ角から大きくずれている場合を見ると、 $t\bar{t} \approx 1$ 、 $r\bar{r} \approx 0$ であるから (12.84) の η は

$$\eta = \frac{e^{-i2\phi} - 1}{2\bar{r}} \quad (12.87)$$

となり、(12.85) から

$$|R_{\infty}|^2 = \left| \frac{r}{1 - e^{i2\phi}} \right|^2 \quad (12.88)$$

と近似される。これを (12.86) と比較すると、運動学的理論に基づく式と同じ形をしている。 $K = r$ とおけば、ブラッグ条件から大きくずれたときには、(12.86) を反射率の式として使うことができることになる。この結果はブラッグ条件からかなりずれたところで観測される CTR 散乱は運動学的理論により定量的に取り扱えることを示している。

ダーウィン流の動力的回折理論は、さらにブラッグケースとラウエケースの非対称反射、skew 反射、垂直入射多波回折、表面回折などへと展開されている^{45, 47)}。

参考文献

- 1) S. Kishino and K. Kohra: Jpn. J. Appl. Phys. **10** (1971) 551.
- 2) S. Kimura, J. Harada and T. Ishikawa: Acta Cryst. A **50** (1994) 337.
- 3) K. Akimoto and T. Emoto: J. Phys. Condens. Matter **22** (2010) 473001.
- 4) K. Kohra and T. Matsushita: Z. Naturforsch. A **27** (1972) 484.
- 5) A. Caticha and S. Caticha-Ellis: Phys. Rev. B **25** (1982) 971.
- 6) Yu. V. Shvyd'ko, E. Gerdau, J. Jäschke *et al.*: Phys. Rev. B **57** (1998) 4968.
- 7) 今井康彦 (高輝度光科学研究センター): 私信.
- 8) S. Kikuta, Y. Imai, T. Iizuka *et al.*: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 670.
- 9) T. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) Suppl. A271.
- 10) T. Joko and A. Fukuhara: J. Phys. Soc. Japan **22** (1967) 597.
- 11) A. M. Afanas'ev and V.G. Kohn: Acta Cryst. A **33** (1977) 178.
- 12) K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji and Y. Yoda: Acta Cryst. A **59** (2003) 311.
- 13) K. Okitsu: SPring-8 Research Frontiers 2004, p.142.
- 14) K. Okitsu: Acta Cryst. A **59** (2003) 235.
- 15) S. L. Chang: Acta Cryst. A **38** (1982) 516.
- 16) K. Kambe: J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 13.
- 17) E. Weckert and K. Hümmel: Acta Cryst. A **53** (1997) 108.
- 18) 深町共栄, 根岸利一郎, 川村隆明: Rigaku-Dennki Journal **31**, No.1 (2000) 4.
- 19) R. Negishi, M. Yoshizawa, S. Zhou *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L884.
- 20) R. Negishi, T. Fukamachi, M. Yoshizawa *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **77** (2008) 023709.
- 21) T. Fukamachi and T. Kawamura: Acta Cryst. A **49** (1993) 384.
- 22) W. Kossel, V. Loeck and H. Voges: Z. Phys. **94** (1935) 139.
- 23) M. Umeno: phys. stat. sol. (a) **11** (1972) 501.
- 24) P. Penning and D. Polder: Philips Res. Report **16** (1961) 419.
- 25) N. Kato: Acta Cryst. **13** (1960) 349.
- 26) N. Kato: Acta Cryst. A **25** (1969) 119.
- 27) C. Malgrange: "Textbook of International Summer School on X-Ray Dynamical Theory and Topography", August 1975, Limoges France.
- 28) H. Yan, O. Kalencil and I.C. Noyan: J. Appl. Cryst. **40** (2007) 322.
- 29) J. Gronkowski and C. Malgrange: Acta Cryst. A **40** (1984) 507.
- 30) 深町共栄, 川村隆明: 日本結晶学会誌 **54** (2012) 37.
- 31) T. Fukamachi, S. Jongsukswat, Y. Kanematsu *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **80** (2011) 083002.
- 32) K. Sawada, S. Murakami and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 154802.
- 33) 澤田 桂: 放射光 **20** (2007) 367.

- 34) Y. Kohmura, K. Sawada and T. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 244801.
- 35) 香村芳樹, 澤田 桂, 石川哲也: 放射光 **24** (2011) 152.
- 36) S. Takagi: Acta Cryst. **15** (1962) 1311.
- 37) S. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 1239.
- 38) D. Taupin: Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. **87** (1964) 469.
- 39) 高木佐知夫: 日本結晶学会誌 **13** (1971) 248.
- 40) 沖津康平: X線分析の進歩 **36** 集 (2005) 95.
- 41) 沖津康平: 物性研究 **53-4** (1990) 437.
- 42) K. Okitsu, S. Iida, Y. Sugita *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 3779.
- 43) T. Uragami: J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 147.
- 44) C. G. Darwin: Phil. Mag. **27** (1914) 315, 675.
- 45) W. Yashiro and T. Takahashi: Acta Cryst. **A56** (2000) 163.
- 46) S. Nakatani and T. Takahashi: Surf. Sci. **311** (1994) 433.
- 47) T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. **326** (1995) 347.

索引

記号/数字

入射方向	443
回折方向	443
α ブランチ	457
β ブランチ	457
π 偏光	448
ψ 走査ぶろふぁいる	450
σ 偏光	443, 448
1 回反射と 2 回反射の波の干渉	447
2 次曲線	454
2 波近似	444, 451, 462
3 波回折	448, 450
3 番目の分散面のシート	450
6 回対称のコッセル線	455
6 波回折	449
6 波ケース	449

C

Carley-Hamilton の定理	469
CTR 散乱	471
CuK α 線	455
CuK β 線	455
Cu 薄膜ターゲット	455

G

GaAs	452
Ge 単結晶	455

S

skew 反射	467, 471
---------	----------

X

X 線エネルギーの流れ	444
X線定在波法的应用	443
X線波束の伝播	461

あ

アイコナール	457
異常吸収	451
異常透過	451, 455
位相決定	451
一定の温度勾配をつけた結晶	459
一定の歪み勾配	459
イメージングプレート	450
薄い結晶板	453
エネルギー走査	447
エネルギーの流れに対する角度拡大作用	459
エネルギー幅	445, 446
エwald-ラウエ流理論	443
エwald球	450
エwaldの作図	447
エwald-ラウエ流理論	461
円偏光	450
温度効果	454

か

回折強度曲線	453
回折波	443
回折面	443
外場パラメーター	461

核共鳴散乱	454
角度走査	447
角度広がり	445
加藤の理論	457
干渉縞の位相	453
カンチレバー (片持ち梁)	459
幾何学的ブラッグ条件	445
菊池パターン	454
擬似コッセル図形	455
擬似コッセル線	454
擬似コッセル線 (pseudo-Kossel line)	455
球面波入射	465
球面波の境界条件	464
球面波の入射条件	450
境界条件	444
共鳴条件	452
共鳴条件下での回折	451
共鳴不足度	444, 451
鏡面反射	443
鏡面反射波	443, 445, 466
行列形式	469
局所的逆格子ベクトル	456
局所的波数ベクトル	457
局所的ブラッグ条件	457
局所的分散面	457
極性結晶	453
極端な非対称反射	443
虚数部の分散面	451
禁制反射	448
屈折効果	446
屈折率	443
群速度	461
計算機シミュレーション	450, 461
結晶が十分に厚い場合	444
結晶構造因子の位相情報	450
結晶中での屈折率	443
結晶内でのビームの形	458
結晶表面	443
格子欠陥の回折像	461
高分解能モノクロメーター	446
コーン状のエネルギー流	450
黒線 (強度過剰)	454
コッセル-メレンシュエット図形 (Kossel-Möllenstedt pattern)	455
コッセル図形 (Kossel pattern)	454
コッセル線	454
コッセル線の黑白構造	454
固有値	469
コラム近似	463

さ

実数部の分散面	451
磁場の振幅の連続性	445
斜交座標系	458
出射角	443
消衰距離	464
シルクハット型の回折強度曲線	470
蟹気楼回折	459, 460
垂直入射多波回折	471
垂直入射	445

垂直入反射条件	446	ビームの軌跡	461
数値計算に用いるメッシュ構造	463	微小角入射	443, 444
スーパーボルマン効果	448	微小角の入射条件	466
線束の発散角の拡大率	459	微小角の反射条件	466
全反射の臨界角	443	微小焦点 X 線発生装置	455
全反射領域	446	微小な視射角	443
前方回折波	449	微小な歪み	456
前方散乱波	467	歪み勾配が一定	458
相反定理 (reciprocity theorem)	454	歪みのある結晶における逆格子ベクトル	456
た			
ダーウィンの定差方程式 (difference equation)	468	歪み場	462
ダーウィン流理論	443, 446, 466	歪んだ結晶	456
第 1 フレネル帯	467	歪んだ結晶に対する波動理論	455
対称ブラッグケース	445	歪んだ結晶に対するビーム理論	455
対称ラウエケース	453	歪んだ格子面	456
高木-トーパン (Taupin) 方程式	450, 460, 463-465	非対称反射	443
高木-トーパン (Taupin) 流理論	443, 461	表面回折	471
多波回折	446, 447	表面・界面の構造解析	466
単位行列	469	ピンホール・トポグラフ	449
単位格子分の原子層	467	フーリエ級数	462
定在波	449	フーリエ変換	463
定在波の状態	451	フェルマーの原理	458
電束密度	461	フォトニック結晶	443
振幅の連続性	444	ブラッグケース対称反射	453
透過型移相子	450	ブラッグ条件からのずれ	445
透過強度曲線	453	フレネル積分	467
透過波	466, 467	ブロッホ波	457
同時反射	447, 449, 455	ブロッホ波の位相 (アイコナル)	458
動力学的回折理論	443	ブロッホ波の散乱	462
動力学的吸収係数	449	分散点	444
動力学理論基本方程式	448, 457	分散点が分散面上を移動	457
遠回り反射	448	分散面	444, 456
特殊な回折条件	443	分散面におけるギャップ	461
特性 X 線	452	別のブランチ上の分散点も励起する現象 (interbranch scattering)	464
な			
波の位相の連続性	443	ペニング-ポルダーのビーム理論	456
入射波	467	ヘモグロビン	451
抜けあがり	448	ベリー位相 (Berry phase, 幾何学的位相)	461
熱振動による原子変位	449	偏光単位ベクトル	448
は			
白線 (強度不足)	454	偏光のからみ合い	448
波数ベクトル	444	ペンデル縞	453
波数ベクトルの積分	458	ペンデル縞の強度分布	465
波数ベクトルの連続性	443	変分原理	458
波束の重心の位置	461	ボルマン効果	449
発散 X 線	455	ま	
ハミルトニアン	461	マクスウェル方程式	461
ハレーション	450	無限の厚さの結晶	445
半値幅	445	や	
バンド構造	443	ユニタリー変換	463
ビームの軌道	456, 458	弱い歪みの場合	458
ビーム軌道	458	ら	
		リゾチーム	451
		ロッキングカーブ	445
		ロッキング・カーブ法の応用	443