

統計的動力学回折理論の実験的検証

学位論文内容の要旨

通常の結晶構造解析においては、大きさが $100\mu\text{m}$ 程度の試料を用いてX線回折強度を測定する。このように小さな試料の回折強度は、X線が結晶中で一回だけ散乱されると仮定する運動学的回折理論で説明される。しかし、結晶が大きくなると多重散乱が無視できなくなり、多重散乱を考慮した動力学的回折理論が適用される。動力学的回折理論は完全結晶の回折現象の説明に成功を収めた。しかし、実在する結晶は転位などの格子欠陥を多量に含んで乱れているため、動力学的回折理論を直接適用することはできない。このため、乱れた結晶に対する理論がいくつか提案されている。その一つに Kato の統計的動力学回折理論がある。

Kato(1980,1994)の統計的動力学回折理論は、結晶中の波動場及び強度場を結晶の完全性に依存する三つのパラメータを用いて記述している。これらは結晶の長範囲の完全性を表す静的 Debye-Waller 因子 E 、短範囲の完全性を表す格子位相因子の相関距離 τ 、そして結晶中の波動場の相関距離 l の三つである。この三つの値が求められると、消衰効果の補正や結晶の完全性を評価することができるかと期待されている。このような理由で、この理論の改良に関する研究や実験的研究が数多く行われてきた。これらの研究では、理論に含まれる二つの相関距離の値がしばしば議論されている。

Kato は統計的動力学回折理論を提案する際に、波動場の相関距離 l は消衰距離 A と静的 Debye-Waller 因子 E で決まるとして $l = AE$ と仮定した。それに対し、Becker and Al Haddad(1990,1992)は l の値は格子位相因子の相関距離 τ と同程度の長さであることを理論的に示した。また、Pavlov and Punegov(1998)は τ や A に比べて l の値は十分小さいことを理論的に示した。一方、理論の妥当性を検討する実験的研究では、Schneider ら(1992)は微小格子欠陥を含んだ試料からの γ 線の積分反射強度を、結晶の厚さの関数として測定して、Kato の理論と比較した。その結果、二つの相関距離は無視することができて、 E のみで測定された積分反射強度の変化を説明できることを示した。これに対し、Takama and Harima(1994)は Schneider らと同様の試料を用いて、白色X線を入射線として積分反射強度を波長の変化に対して測定し、Kato の理論と比較した。その結果、X線積分反射強度の波長依存性を理論で説明するためには二つの相関距離が無視できないことを示した。Kato はラウエケースで得られる積分反射強度を主に扱ったが、その後 Bushuev(1998)はブラッグケースで得られるロッキングカーブの説明に理論を拡張した。この理論は歪を含んだ多層膜などの結晶性の評価に適用されている。しかしながら、適用されたブラッグケースの理論では l が初めから無視されている。

このように、Kato の統計的動力学回折理論に含まれる二つの相関距離の取扱は研究者ごとに異なっている。また、Kato の理論は全ての結晶の回折現象を説明できる理論であるのにもかかわらず、理論の妥当性を検討する実験的研究は完全に近い結晶を試料としたものがほとんどである。

以上のことを考慮し、本論文では Kato の回折理論が乱れた結晶のX線回折に適用できるかを実験的に明らかにする。また、測定結果と Kato の理論を比較して二つの相関距離の値を決定する。そして、X線と γ 線を用いた実験的研究で二つの相関距離の扱いが異なっている原因を明らかにする。これらを明らかにするために、転位を含んで結晶性が乱れている Si 単結晶を試料として、X線積分反射強度を試料の厚さの関数として測定する。この結果得られた積分反射強度を説明する E 、 τ 、 Γ の値を求める。そして、入射波の波長と二つの相関距離が積分反射強度に与える影響をコンピュータシミュレーションの手法で調べ、X線と γ 線で相関距離の取扱が異なる理由を明らかにする。

本論文は全6章からなっている。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、運動学的回折理論と動学的回折理論を簡単に説明し、すでに提案されている乱れた結晶に対する回折理論をいくつか紹介した。また、本研究で実験的検証を行った統計的動力学回折理論を詳しく説明し、理論によって与えられる積分反射強度の式を示した。その後で、最近の理論的研究を紹介し、二つの相関距離がどのように扱われているかを述べた。

第3章では、まず乱れた結晶の準備と測定方法について述べた。試料には転位密度が異なる三種類の Si 単結晶を用意した。実験では四軸回折計を用いて ϕ 軸傾斜法で結晶の有効厚さを変えながら、積分反射強度変化を測定した。

第4章では、測定したX線積分反射強度に吸収や入射強度などの補正を加えた。 E 、 τ 、 Γ を全て独立変数としたモデルで測定結果を理論と比較したところ、理論は測定結果を良く説明することが明らかになった。その際得られた E は 0.321 から 0.574 となり、結晶が乱れていることを示した。また τ は 0.003 μm から 0.108 μm で、 Γ は 2.4 μm から 7.3 μm であった。本研究で得られた Γ の値は、これまでに実験的研究で報告されている値とは全く異なっていた。

第5章では、理論に含まれる二つの相関距離について考察を行った。 E 、 τ 、 Γ を全て独立変数としたモデルの他に、二つの相関距離に対して $\tau=\Gamma=0\mu\text{m}$ 、 $\Gamma=0\mu\text{m}$ 、 $\tau=\Gamma$ の制限を加えた三つのモデルで測定結果の説明を試みた。その結果、三つのパラメータを独立変数とする以外には、理論は測定結果を良く説明できないことが分かった。また、入射波の波長と理論に含まれる二つの相関距離が積分反射強度に与える影響をコンピュータシミュレーションで調べた。その結果、二つの相関距離は消衰距離で割られた形で積分反射強度の式に含まれるので、波長が短くなり消衰距離が長くなるほど、二つの相関距離が積分反射強度に及ぼす影響は小さくなることが分かった。これは、波長の短い γ 線では τ と Γ を考慮しなくても理論は積分反射強度の厚さに対する変化を説明できることを意味する。

第6章では、本研究の結論とまとめを示した。

本研究では、転位を含んで大きく乱れた結晶からのX線回折に対しても統計的動力学回折理論が適用できることを明らかにした。また、X線積分反射強度を統計的動力学回折理論で説明するためには、結晶の完全性に関するパラメータ E 、 τ 、 Γ の全てが必要であることを明らかにした。 Γ が無視できないことは、X線のロッキングカーブから結晶評価を行っている研究結果を、 Γ を考慮して再検討する必要があることを意味している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 政 勉
副 査 教 授 前 晋 爾
副 査 教 授 堤 耀 広
副 査 助 教 授 高 間 俊 彦

学 位 論 文 題 名

統計的動力学回折理論の実験的検証

通常の結晶構造解析においては、0.1mm 以下の厚さの試料からの X 線回折強度が測定される。このように試料が薄い場合には、X 線が結晶中で一回だけ散乱されると仮定する運動学的回折理論が良い近似として適用される。しかし、結晶が厚くなると多重散乱が無視できなくなり、運動学的回折理論では X 線回折強度を説明できなくなる。特に完全結晶の場合には、一度回折条件を満たした X 線は結晶中の全ての格子面で回折条件を満たすため、結晶中に複数の波動場が現れる。しかし、実在する結晶は点欠陥や転位などの格子欠陥を含んでいるため、このような動力学的回折理論を直接適用することはできない。格子欠陥を含んだ結晶からの回折現象を説明する有力な理論として Kato (1980, 1991) の統計的動力学回折理論が提案された。Kato の理論は格子欠陥による歪場が結晶中に統計的に分布していると仮定して、結晶中の波動場や強度場を平均と平均からのずれの和として記述する。従って、結晶中の歪場の分布が一様であるならば、完全結晶から非常に乱れたものまで広範囲に適用することができる。Kato の理論では、結晶の乱れを次の三つのパラメータを用いて記述する。一つは結晶中の格子面がどの程度乱れているかを現す静的 Debye-Waller 因子 E で、結晶全体の構造完全性を特徴付けるパラメータである。他の二つは長さの単位を持つ相関距離である。格子位相因子の相関距離 τ は格子面の乱れが相関を持つ距離で、結晶中の歪場の形状や密度などと直接関係するパラメータである。他の一つは、波動場の揺らぎの相関距離を特徴付けるパラメータ Γ である。これらのパラメータを実験的に決定することにより、実在の結晶の構造完全性を定量的に評価することができる。

これまでに行われた実験的研究では試料として微小格子欠陥を含んだ程度の完全に近い結晶が使われてきた。また、入射波には X 線やそれよりも波長の短い γ 線が使われてきた。これらの実験的研究の過程で、波動場の相関距離 Γ の取扱いに問題があることが明らかになった。このような背景のもとで、本論文では、転位を含んだ Si 単結晶からの X 線積

分反射強度を測定し、乱れた結晶に対する統計的動力学回折理論の適用性について検証した。

第 1 章では本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、運動学的回折理論、動力学的回折理論、Kato の理論よりも前に提案された乱れた結晶に対する回折理論を説明した。次に、Kato の統計的動力学回折理論を詳しく説明し、実験に適用できる積分反射強度式を示した。

第 3 章では測定に用いた試料および実験方法について述べた。特に、試料中の転位の分布と密度、結晶厚さの変化法について詳しく述べた。また、転位密度が異なる三種類の Si 単結晶についての X 線積分反射強度の測定結果を示した。

第 4 章では、X 線積分反射強度の結晶厚さ依存性を示した。解析の結果、Kato の統計的動力学理論は、完全結晶だけでなく転位密度 $1.5 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 程度の乱れた結晶における X 線積分反射強度の厚さ依存性も良く記述できることが明らかになった。この解析で、転位密度の異なる三種類の試料について、完全性を評価する 3 つのパラメーター E 、 τ 、 Γ を求めた。

第 5 章では、上で求めた相関距離 Γ が γ 線を用いた報告に比べて極めて長くなっている理由について考察した。その結果、X 線や γ 線の波長が短くなって消衰距離が長くなると、積分反射強度に与える相関距離 τ と Γ の影響が小さくなることを見いだした。特に、波長の短い γ 線の場合には、これら二つの相関距離を正しく求めることができないことを示した。

第 6 章には本研究の結論とまとめを述べた。

これを要するに、著者は転位密度の高い乱れた結晶からの X 線積分反射強度の厚さ依存性が統計的動力学回折理論で記述できることを明らかにした。また、強度の厚さ依存性から結晶の完全性を表す三つのパラメータを定量的に評価できることを示し、相関距離 Γ が無視できないことを明らかにした。これらの結果は、応用物理学および量子物理工学の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。