

X線セクショントポグラフィの計算機シミュレーション

- FZ-Si結晶中の歪み中心の評価 -

富山大学 理学部 沖津康平

歪み、或いは欠陥を含んだ結晶のX線セクショントポグラフィ図形(セクション図形)を、歪んだ結晶に適用できる動力学理論(高木-トウパンの式)を用いた計算機シミュレーションにより求める研究を行なった。

本研究の主な成果として、FZ-Si結晶中に、歪み中心が存在することを報告している。これは、実験によるセクション図形にシミュレーション図形をフィッティングさせることにより得られた結果である。

歪み中心のサイズを示すめやすとして、 $\sim 10\mu\text{m}$ という数字をはじきだしたが、バルク単結晶としては完全性の極致に達しているといわれる高純度FZ-Si結晶中に、このような大型の欠陥が存在することは、予想外であり、デバイス形成用基板としての応用面で大きな問題となり得る。

一方、X線回折学における本研究の意義は、一つの大きな歪み中心を含んだ結晶のセクション図形を初めて確認したことにある。

実験によるセクション図形にシミュレーション図形をフィッティングさせて結晶欠陥、或いは歪みを特定しようとする試みは、以前より為されていたが、シミュレーションの際仮定する格子欠陥は、転位、双晶、微小角粒界等であり、一つの歪み中心を仮定し、かつ実験結果とフィッティングさせたという前例はない。

歪み中心は、最高(14 14 0)の、高次反射によるセクショントポグラフィにより検出されたが、これほど高次の反射は実験室系では実現できず、シンクロトロン放射光の短波長(0.4Å)を用いて初めて可能となったものである。

歪み中心を仮定してのシミュレーションを始めるにあたっては、かなりの準備が必要であった。すなわち、高木-トウパンの式を数値的に解く手法、プログラムが正しい結果を与えることを確認する必要があった。

その為にも、完全結晶、更に、積層欠陥、微小角粒界を含む結晶に対するシミュレーションを行ない、実験との対応に於いて実績のある解析解、或いは数値解との比較を行なった。ま

た、結晶によるX線の吸収、異常透過現象（ボルマン効果）が正しく扱えるかどうかの確認を行ない、これらのことに多くの紙数をさいている。

目 次

第1章 本研究の背景と実験

- 【1-1】 X線セクショントポグラフィーとその応用
- 【1-2】 シンクロトン放射光による高次反射セクショントポグラフィー
- 【1-3】 本研究のきっかけとなった実験結果
- 【1-4】 過去に行なわれたセクション図形の計算機シミュレーション

第2章 動力学的回折理論

- 【2-1】 基本方程式の導出
- 【2-2】 2波近似による分散面の方程式の導出
- 【2-3】 動力学的現象の作図による解釈
- 【2-4】 結晶中でのX線の吸収

第3章 シミュレーションの方法

- 【3-1】 高木-トウパンの式
- 【3-2】 高木-トウパンの式の差分法
- 【3-3】 結晶表面における境界条件（一般論）
- 【3-4】 球面波の境界条件

第4章 シミュレーション方法の評価

- 【4-1】 完全結晶のセクション図形
 - 【4-1-1】 完全結晶のセクション図形の解析解
 - 【4-1-2】 吸収を考慮しないシミュレーション
 - 【4-1-3】 吸収を考慮したシミュレーション
- 【4-2】 積層欠陥 (stacking fault) を含む結晶のセクション図形
 - 【4-2-1】 積層欠陥 (stacking fault) とは
 - 【4-2-2】 積層欠陥を含む結晶のセクション図形の解析解
 - 【4-2-3】 積層欠陥を含む結晶に対するシミュレーションの方法
 - 【4-2-4】 積層欠陥を含む結晶に対するシミュレーション結果
- 【4-3】 微小角粒界 (misorientation boundary) を含む結晶のセクション図形
 - 【4-3-1】 微小角粒界 (misorientation boundary) とは

【4-3-2】 微小角粒界を含む結晶に対するシミュレーションの方法

【4-3-3】 微小角粒界を含む結晶に対するシミュレーション結果

第5章 歪み中心を含む結晶に対するシミュレーション

【5-1】 球対称な歪み場

【5-2】 歪み中心の位置と比例定数: a の特定

【5-3】 歪み中心のサイズの評価

【5-4】 結晶表面による応力緩和(鏡像力)の効果

総括

謝辞

参考文献

第1章 本研究の背景と実験

【1-1】 X線セクショントポグラフィとその応用

1910年代にエバルト(Ewald), ダーウィン(Darwin), ラウエ(Laue)らによって与えられた, X線回折における動力学理論は, 1950年代に無転位のSi結晶の製造技術が開発されて, その検証のための絶好の実験対象を得た. またこの技術の開発により, Si基板上に回路を集積し, 電子デバイスを形成することが可能となり, その高集積化指向に伴ない, Si結晶の評価は, 技術面からも, 益々重要な要請となってきている.

X線セクショントポグラフィは, 上のような事情のもとに, 主にSi結晶を対象として, X線回折学の発展, 及びSi結晶を利用したデバイスの改善という, 学際的, 技術的両面にわたって, 重要な役割を果たしてきた.

Fig. 1-01に, 一般的な実験配置を示す.

スリットによって幅を制限した単色X線を用いて, 試料結晶に対してブラッグ条件を満足するように入射させる. 結晶中で, 図中縦線を施した領域(Borrmann fan)に波動場がひろがり, 回折線の強度が原子核乾板(nuclear plate)に記録される. これがセクション図形である.

完全度の高い結晶のセクション図形の一例をFig. 1-02に示す.

加藤は, 入射波を球面波とみなすべきであることを指摘し, "球面波動力学理論"によって, 平行な干渉縞(ペンデル縞)の強度分布を説明した.¹⁾²⁾ (式(4-01)参照)

加藤らはまた, 無秩序に歪んだ結晶に対するペンデル縞の強度分布を"統計的動力学理論"によって与えており³⁾, これを用いて, 杉山, 飯田, 杉田, 竹野らは, ペンデル縞の周期の測定から, CZ-Si結晶中の微小な酸化物析出物の大きさと数密度を求める研究を行なって

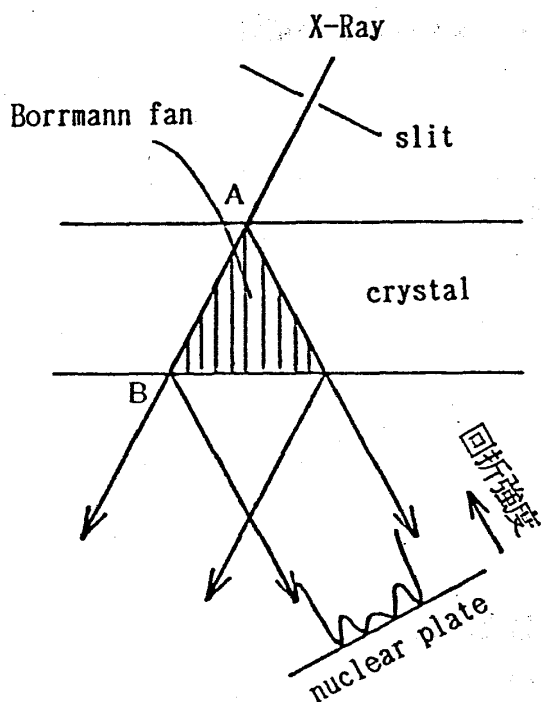


Fig. 1 - 0 1

セクショントポグラフの一般的実験配置
回折強度が原子核乾板に記録される。

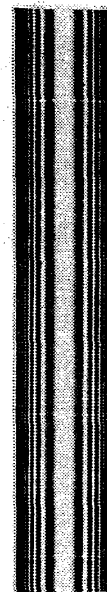
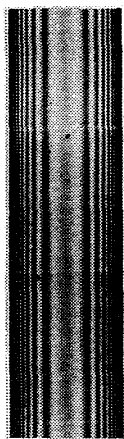
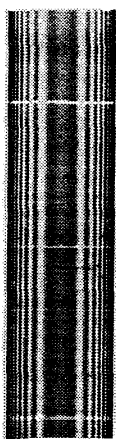


Fig. 1 - 0 2

FZ-Siのセクション図形。



as grown



650°C 100h

Fig. 1 - 0 3

MCZ-Siのセクション図形。
熱処理前後で縞の数が変化。

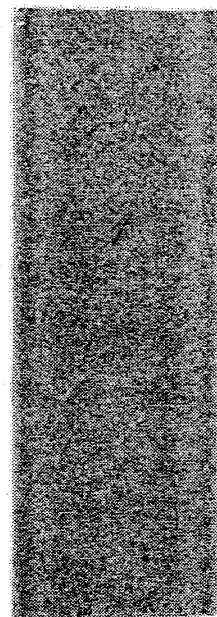


Fig. 1 - 0 4

1000°Cで熱処理したCZ-Si
酸化物析出物像がみられる

いる。^{4) 5) 6)} (Fig. 1-03)

析出物のサイズが大きいと、ペンデル縞は観察されなくなり、Fig. 1-01のABのライン上の析出物像が直接観察されるようになる。(Fig. 1-04)

その他、Borrmann fanの中に、転位や面欠陥を含む場合のセクション図形に関する報告が数多くなされている。

【1-2】 シンクロトロン放射光による高次反射セクショントポグラフィ

最近(1981年)わが国においても、シンクロトロン放射光の設備(高エネルギー物理学研究所 フォトン・ファクトリー)が実現し、超強力なX線源として、現在その可能性が模索されている。

本研究における高次反射(最高(14 14 0))によるSi結晶のセクショントポグラフィも、封入管等をX線源とした従来の光学系では実現できなかった実験である。

実験配置をFig. 1-05に示す。シンクロトロン放射光は、Si(111)モノクロメーターで0.4Åの波長(実験室系では得られない短波長)に単色化され、スリットと、ビームの強度モニタ用のイオンチェンバーを通過して、試料結晶に入射する。

対称ラウエケースで回折した波の強度が、原子核乾板(nuclear plate)に記録され、更にシンチレーションカウンターで回折強度をモニタする配置になっている。

尚、放射光の電気変位ベクトルは、Fig. 1-05で、紙面に垂直な方向に偏向している。

試料結晶は、[111]方向に成長させた高純度、高抵抗のas-grown FZ-Siの(111)ウェーハーで、長径約36mm、単径約32mm、厚さ約3.3mmの卵型断面の平行平板である。表面をmechano-chemical polishingした後、chemical etchingして、鏡面に仕上げてある。

厚さ： $t = 3.3 \text{ mm}$ は、0.4Åの波長に於いて、 μ (線吸収係数)に対して $\mu t \sim 1$ となる程度の数字である。

セクショントポグラフィの撮影に用いた試料結晶の反射面は、(440)、(880)、(12120)、(14140)で、各々散乱角： θ_B が異なるが、試料の同じ位置にビームを入射させるため、試料を支持するゴニオヘッドの回転軸が、試料のX線入射側表面にあるように調整されている。

それぞれの反射の0.4Åの波長に対する諸定数を、Table 1-01に示す。

Si(111)モノクロメーターからの出射ビームは、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ (rad)}$ の角度ひらきをもっているため、それぞれの反射の ω_s (ブラッグ反射をおこす角度範囲)より充分大きく、球面波入射とみなすことができる。

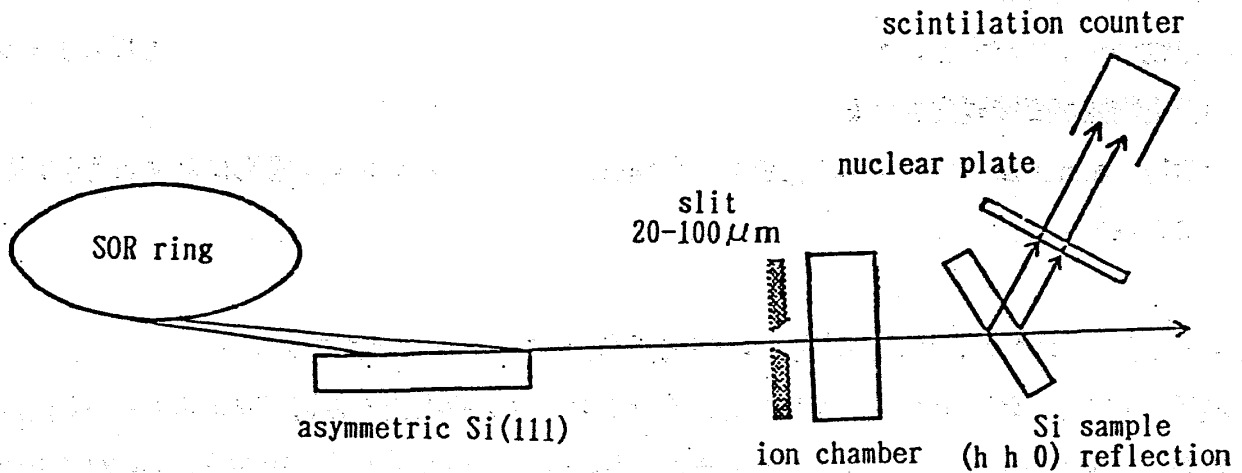


Fig. 1 - 0 5

シンクロトロン放射光を利用した セクショントポグラフィーの光学系。
 モノクロメーターには 深く入射して浅く出射する非対称反射を用いて
 いるため、十分な角度ひらきをもったビームが、試料に入射する。
 ビームの電気変位は、紙面に垂直な方向に偏向している。

| | θ_B (deg) | 分極率 $ \chi_h $ | ω_s (rad) | 消衰距離 : τ (m) | スリット幅 (μm) |
|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 4 4 0 | 12.02 | 3.82×10^{-7} | 1.88×10^{-6} | 1.02×10^{-4} | 20 |
| 8 8 0 | 24.62 | 1.09×10^{-7} | 2.89×10^{-7} | 3.32×10^{-4} | 50 |
| 12 12 0 | 38.68 | 3.54×10^{-8} | 7.26×10^{-8} | 8.82×10^{-4} | 100 |
| 14 14 0 | 46.81 | 2.09×10^{-8} | 4.19×10^{-8} | 1.31×10^{-3} | 100 |

Table 1 - 0 1

$\lambda = 0.4 \text{ \AA}$ における Si の各反射に対する諸定数 (室温での値)

$$\omega_s = \frac{2 C |\chi_h|}{\sin 2\theta_B} \quad \tau = \frac{\cos \theta_B}{K C |\chi_h|}$$

この実験は、CZ-Si中の微小な酸化物析出物の大きさ、数密度を、高次の反射を用いることで、より高精度に求める目的で行なわれたものであり、FZ-Siはリファレンスとして用いられる筈であった。すなわち、CZ-SiとFZ-Siを試料結晶とした、セクショントポグラフィ図形の、ペンデル縞の間隔を比較する予定であった。

これは、FZ-Siを、リファレンスとするに足るほど、完全度の高い結晶と考えてのことであったが、次節に示す実験結果により、予想はくつがえされた。

【1-3】 本研究のきっかけとなった実験結果

前節で述べた配置で得られたセクション図形をFig. 1-06に示す。(この実験は、当研究室(富山大学 結晶物理学研究室)の竹野, 矢合らによって行なわれたもので、本稿の筆者(沖津)は直接関与していない。)

(440)反射においては、ペンデル縞はほぼ平行であるが、高次の反射になるにつれ、図の上部と下部に大きな乱れが観察される。

本研究の対象としたのは、図中上部に見られる“目玉”のような図形で、「結晶中に歪み中心があるとすれば、この図形が説明できるかもしれない」という程度の淡い期待から、本研究はスタートした。

【1-4】 過去に行なわれたセクション図形の計算機シミュレーション

高木-トウパンの式(本稿第3章参照)を用いて、転位(dislocation)を含んだ結晶のセクション図形をシミュレートする試みは、高木, 石田らのグループ, オーティエ(Authier), エペルボア(Epelboin)らのグループによって行なわれている。

Fig. 1-07にオーティエらによって行なわれたシミュレーションと実験によるセクション図形の一例を示す。⁷⁾

両者をフィッティングさせることにより、実際の結晶中の転位線の向きや、バーガースベクトルを特定できる。

高木-トウパンの式を解く、という立場によらないシミュレーションも行なわれている。

片川, 加藤らは、「定留位相法」という方法でボルマンファンの中に面欠陥を含む場合のセクション図形のシミュレーションを行なっている。Fig. 1-08は、双晶を含んだ水晶によるセクション図形に、計算機シミュレーションによる図形をフィットさせた例である。¹⁾

本研究で行なったシミュレーションはすべて、高木, オーティエらと同じく高木-トウパンの式を数値的に解く、という立場で行なわれたものである。

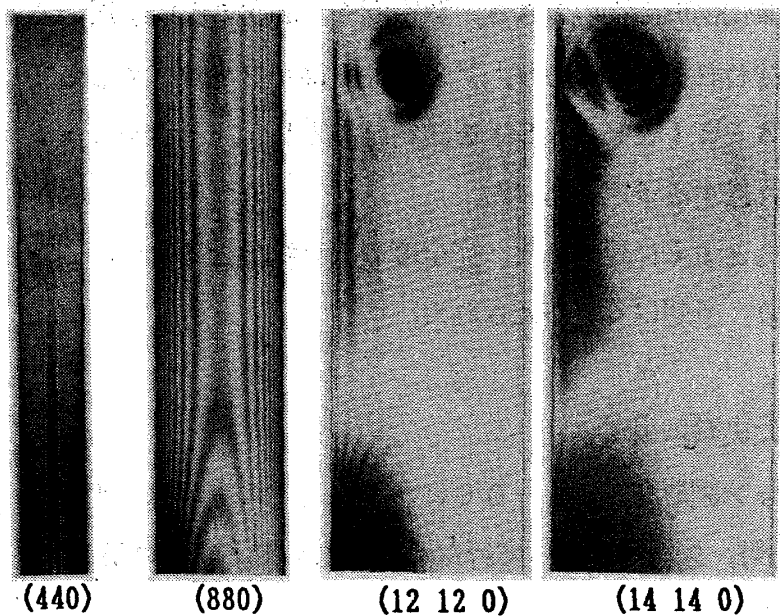


Fig. 1-06 $\longrightarrow h$ $\left| \begin{array}{l} \text{---} \\ 2\text{mm} \end{array} \right|$

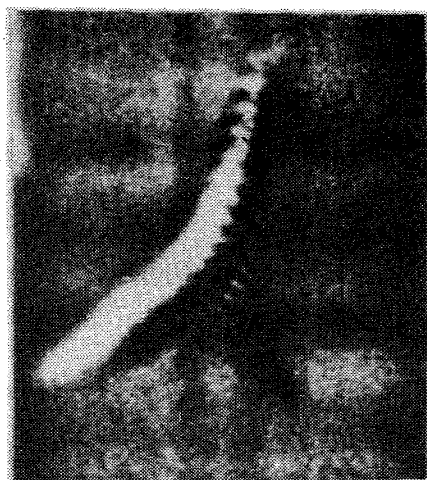
$\lambda = 0.4 \text{ \AA}$ にたいする, 各反射のセクション図形.
as grown FZ-Si. 図上部の同心円状の乱れを
説明すべく本研究を始めた.



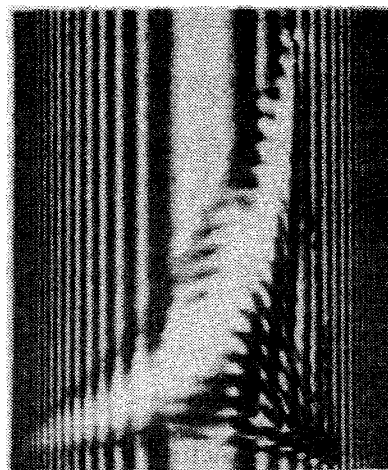
実験 シミュレーション

Fig. 1-08

水晶のセクション図形の双晶の像¹⁾
定留位相法によるシミュレーショ
ン図形を実験に合わせている.



実験



シミュレーション

Fig. 1-07

実験とシミュレーションによる転位のセクション図形⁷⁾

MoK α Si(220) 反射

第2章 動力学的回折理論

本研究のシミュレーションで用いた、高木-トウパンの式（(3-01)式）は、これ自体が歪んだ結晶に適用可能な動力学理論で、その数学的な明解さは、動力学理論の最終的な形ではないかとさえ思わせるほどである。

高木-トウパンの式は、動力学的回折現象のほとんどすべてを説明する力を持っているが、この式を一見しただけでは、それらの諸現象を直観的に理解することは難しい。

動力学的回折理論を扱った成書の多くは、基本的概念の導入と説明に、ラウエ流の理論を採用している。

本章でも、次章以降の記述に、最小限必要な概念の導入を、ラウエ流に従って行なう。

【2-1】 基本方程式の導出

結晶中の電磁場が一定振動数で振動する時、マックスウェル (Maxwell) の方程式から次の方程式を導くことができる。

$$\nabla^2 \mathbf{D} + 4\pi^2 \mathbf{K}^2 \mathbf{D} + \text{rot} \cdot \text{rot} \mathbf{P} = 0 \quad (2-01)$$

\mathbf{D} : 電気変位

\mathbf{P} : 電気分極

\mathbf{K} : 入射波の波数

χ を分極率とすると、 \mathbf{P} と \mathbf{D} の関係は次式のようになる。

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{D} \quad (2-02)$$

分極率： χ は、結晶中の単位胞を周期とする周期関数だから、次のようにフーリエ展開できる。

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-03)$$

\mathbf{r} : 位置ベクトル

\mathbf{g} : 逆格子ベクトル

また、波動場： \mathbf{D} は、平面波が、単位胞を周期とする“変調関数”によって変調されていると考えることができるので、次のように表わされる。

$$D = \sum_{\mathbf{h}} D_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-04)$$

ただし, $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$ は,

$$\mathbf{k}_{\mathbf{h}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h} \quad (2-05)$$

\mathbf{k}_0 : 結晶中の透過波の波数ベクトル

\mathbf{h} : 逆格子ベクトル

(2-02), (2-03), (2-04) を, 式(2-01) に代入すると次式が得られる.

$$\sum_{\mathbf{h}} \{ (K^2 - \mathbf{k}_{\mathbf{h}}^2) D_{\mathbf{h}} - \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} [\mathbf{k}_{\mathbf{h}} \times [\mathbf{k}_{\mathbf{h}} \times D_{\mathbf{g}}]] \} \times \exp(-2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{r}) = 0 \quad (2-06)$$

式(2-06) が成り立つためには, すべての \mathbf{h} について, $\{ \quad \}$ の中身が 0 にならなくてはならない. 多少の計算ののち次式が得られる.

$$\frac{\mathbf{k}_{\mathbf{h}}^2 - K^2}{\mathbf{k}_{\mathbf{h}}^2} D_{\mathbf{h}} - \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} [D_{\mathbf{g}}]_{\mathbf{h}} = 0 \quad (2-07)$$

$[D_{\mathbf{g}}]_{\mathbf{h}}$: $D_{\mathbf{g}}$ の $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$ 方向に垂直な成分ベクトル

上式(2-07) は, すべての \mathbf{h} について成立すべき式であり, 動力学理論の基本方程式とよばれる.

【2-2】 2波近似による分散面の方程式の導出

入射波が, ブラッグ条件をほぼ満足するとき, 透過波と回折波のみの振幅が大きく, 他の波の振幅は 0 である, という考え方が充分よい近似を与える. これを 2波近似という. 2波近似を用いることにより, 式(2-07) は, 次の 2つの式にまとめられる.

$$\frac{\mathbf{k}_0^2 - K^2}{\mathbf{k}_0^2} D_0 - \chi_0 D_0 - C \chi_{-\mathbf{h}} D_{\mathbf{h}} = 0 \quad (2-08-a)$$

$$\frac{k_h^2 - K^2}{k_h^2} D_h - \chi_o D_h - C \chi_{+h} D_o = 0 \quad (2-08-b)$$

上式(2-08)において、Cは偏向因子で、

$$C = \begin{array}{l} 1 \quad : D_o, D_h \text{ が入射面に垂直} \\ \cos 2\theta_B \quad : D_o, D_h \text{ が入射面に平行} \end{array} \quad (2-09)$$

上でいう入射面とは、 k_o と k_h の方向に対して、ともに平行な平面である。

$$k = \left(1 + \frac{1}{2} \chi_o\right) K \quad (2-10)$$

kを上式(2-10)のように定義し、 χ_o が、 $\chi_o \sim 10^{-4}$ 程度の小さな値であることを考慮すれば、式(2-08)は、次のようになる。

$$\frac{k_o^2 - k^2}{k_o^2} D_o - C \chi_{-h} D_h = 0 \quad (2-11-a)$$

$$-C \chi_h D_o + \frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} D_h = 0 \quad (2-11-b)$$

上式(2-11)が D_o, D_h に対して、0でない解をもつためには、

$$\left(\frac{k_o^2 - k^2}{k_o^2}\right) \left(\frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2}\right) = C^2 \chi_{+h} \chi_{-h} \quad (2-12)$$

上式(2-12)が成り立たなければならない。

更に、 ξ_o, ξ_h を、次式のようにおき、

$$\xi_o = k_o - k \quad (2-13-a)$$

$$\xi_h = k_h - k \quad (2-13-b)$$

入射波の波数 K に対して, k_o, k_h, k の値は, $< \chi_o (\chi_o \sim 10^{-4})$ 程度の誤差で等しいことを考え合わせると, 式 (2-12) は次のようになる.

$$\xi_o \xi_h = \frac{1}{4} K^2 C^2 \chi_h \chi_{-h} \quad (2-14)$$

上式 (2-14) は, 分散面の方程式とよばれ, ξ_o, ξ_h は, それぞれ透過波, 回折波に対する, 励起不足度とよばれている.

【2-3】 動力的現象の作図による解釈

Fig. 2-01 は, 逆格子空間上に, 分散面の方程式 (2-14) を描いた図である.

逆格子原点 O 及び逆格子点 H から, 距離 K の軌跡がそれぞれ, l_o^v と l_h^v , O と H から, 距離 k ($k = (1 + \chi_o/2) K$) の軌跡が, それぞれ l_o^o と l_h^o である. 図のサイズに比べて, 点 O 及び H は, はるか下方にあるため, 円が直線のように描かれている. l_o^o と l_h^o を漸近線とする双曲線が, 分散面である. 結晶中に励起される透過波, 回折波の波数ベクトルの起点は, この分散面上にある. (終点は O 及び H)

図中の直線 n は, X 線が入射する結晶表面の法線である.

結晶表面では波面は連続していなければならない. すなわち, 入射波と, 結晶中に励起される透過波の波数ベクトルは, X 線が入射する結晶表面に平行な成分が一致していなければならない.

したがって, Fig. 2-01 の図中, ブラッグ条件を完全に満たす点 L から α (rad) だけずれた入射波 K によって, 結晶中に励起される波は, $k_o^{(1)}, k_o^{(2)}$ 及び $k_h^{(1)}, k_h^{(2)}$ の波数ベクトルをもつ.

わずかに波数ベクトルの異なる波の干渉による“うなり”は, 動力的回折の最も大きな特徴である.

Fig. 2-02 は, Fig. 2-01 の再掲である.

この図で, 消衰距離: τ と, ブラッグ反射の角度幅: ω_s という量を説明しようとしている.

結晶表面に対して, ブラッグの反射面が垂直 (対称ラウエケース) で, ブラッグ条件を完全に満足するとき, Fig. 2-01 に描いた直線 n は, 図の L 及び E を通り, P_1, P_2 で分散面と交わる.

線分 P_1P_2 の長さを $1/\tau$ とすれば, 結晶中での波の“うなり”の周期は, τ となるで

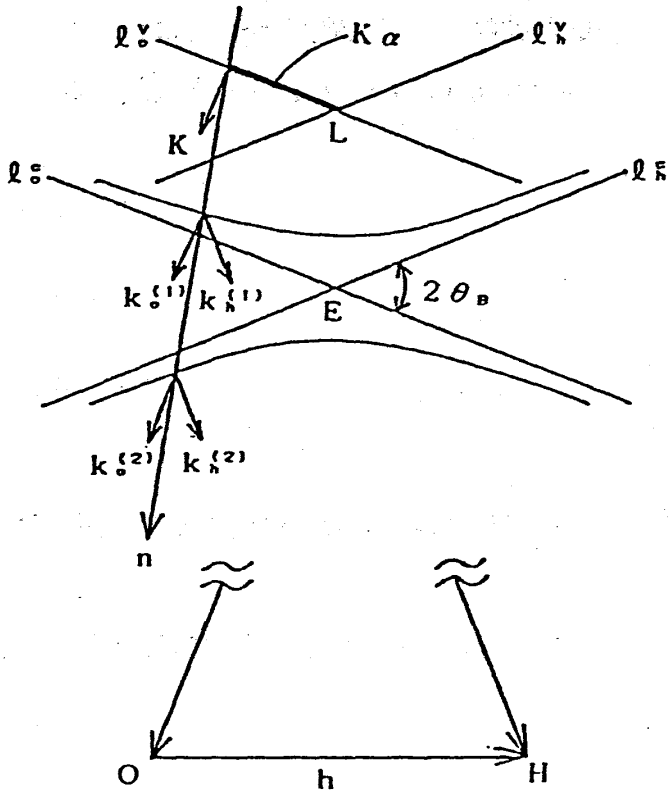


Fig. 2-01

入射波 K によって、2つの分散面上に、4つの波が励起される。すなわち結晶表面で、X線は複屈折する。

n は、結晶表面に垂直な直線。

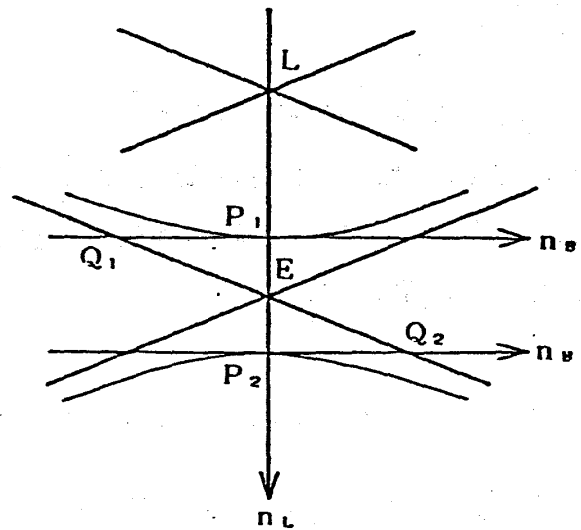


Fig. 2-02

n_L は、対称ラウエケースのときの結晶面法線。

n_B は、対称ブラッグケースのときの結晶面法線。

消衰距離： τ は $1/\tau = P_1 P_2$

ω_s は $K\omega_s = Q_1 Q_2$

あろう。この τ を消衰距離とよんでいる。

また、結晶表面に対して、ブラッグの反射面が、平行(対称ブラッグケース)なとき、直線 n は、直線 LE に垂直で、線分 Q_1Q_2 を横ぎる角度範囲内で、分散面と交わらない。この範囲で入射波は100%ブラッグ反射され、この角度幅を ω_s ($K\omega_s = Q_1Q_2$) と表記する。

τ 及び ω_s の表式は次のとおりである。

$$\tau = \frac{\cos \theta_B}{KC |\chi_h|} \quad (2-15)$$

$$\omega_s = \frac{2C |\chi_h|}{\sin 2\theta_B} \quad (2-16)$$

τ は、結晶の厚さ: t を、 ω_s はブラッグ条件からのずれ: $\Delta\theta_B$ を規格化するのに便利な量である。

すなわち、異なる回折を用いた実験でも、 t/τ と $\Delta\theta_B/\omega_s$ が同じであれば、同じ結果を与える。

【2-4】 結晶中でのX線の吸収

結晶中でX線が吸収されるのは、主に光電効果による。しかし、そのような吸収のメカニズムを特に意識しないで、吸収の影響を便宜的に扱う方法がある。分極率 χ のフーリエ展開の式(2-03)を再掲する。

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \chi_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-17)$$

このとき、 χ のフーリエ項 $\chi_{\mathbf{h}}$ は次のように表わされる。

$$\chi_{\mathbf{h}} = \frac{1}{V_u} \int_{V_u} \chi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (2-18)$$

V_u : 単位胞の体積

$\int_{V_u} d\mathbf{v}$: 単位胞内での積分

$\chi(\mathbf{r})$ が実数のとき、 $\chi_{-\mathbf{h}} = \chi_{+\mathbf{h}}^*$ となり、吸収は考慮されない。これは電気変位 D と電気分極 P が、完全に逆位相で振動する場合に相当する。

D と P を完全な逆位相の関係からずれていると考えることより、すなわち、 $\chi(\mathbf{r})$ を複素数であると考えることによって、電場が電子にエネルギーを与える描像を取り扱うことができる。

このとき、 $\chi_{-h} \neq \chi_{+h}^*$ となる。

第3章 シミュレーションの方法

【3-1】 高木-トウパンの式

1962年、高木により²⁾、1964年、トウパン (Taupin) により³⁾、歪んだ結晶に適用可能な動力学理論として、透過波、回折波の振幅に対する次のような連立偏微分方程式が導かれた。

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi K C \chi_{-h} D_h \quad (3-01-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = -i\pi K C \chi_{+h} D_o + i2\pi K \beta_h' D_h \quad (3-01-b)$$

D_o : 透過波の振幅

D_h : 回折波の振幅

K : 入射波の波数

C : 偏向因子 (1 or $\cos 2\theta_B$, θ_B : ブラッグ角)

\mathbf{h} : 回折ベクトル

χ_{+h} : 分極率のフーリエ項 (+h成分)

χ_{-h} : 分極率のフーリエ項 (-h成分)

\mathbf{u} : 格子変位ベクトル

$\frac{\partial}{\partial s_o}$: 透過方向の微分

$\frac{\partial}{\partial s_h}$: 回折方向の微分

$$\beta_h' : \beta_h' = \beta_h - \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial s_h} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})$$

β_h : ブラッグ条件からのずれを表わす量 (Fig. 3-03 参照)

1973年、加藤は、高木とトウパンが導いた式と同等で、かつ対称性のよい、次のような

形の式を導いた。¹⁰⁾

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi K C \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) D_h \quad (3-02-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = -i\pi K C \chi_{+h} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) D_o \quad (3-02-b)$$

(notationは、式(3-01)と同じ)

式(3-01)と(3-02)は、位置ベクトル： \mathbf{r} の関数として、格子変位ベクトル： $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ を含んでいる。したがって適当な境界条件を与えてこの式を解くことにより、歪んだ結晶中の波動場を求めることができる。

しかし、式(3-01)または(3-02)が解析的に解けているのは、結晶が完全な場合と、歪み勾配が一定の場合に限られており、それ以外の場合には、計算機によって数値解を求めなければならない。これがすなわちシミュレーションである。

【3-2】 高木-トウパンの式の差分解法

本稿で取り扱うシミュレーションは、平行平板結晶に対して、ブラッグの反射面、結晶表面、及びX線入射方向と回折方向によって決定される面が互いに垂直な場合(対称ラウエケース)に限っている。高木-トウパンの式の差分解法も、対称ラウエケースに限って記述する。

また、本研究では主に、加藤が導いた(3-02)式を用いたので、こちらのタイプの式を解くことを前提に記述を進める。

Fig. 3-01は、結晶中に、X線の透過方向と回折方向に平行なメッシュをきざんだ様子を示している。

Fig. 3-02は、メッシュによって切りとられた一つのクサビを示す。クサビの稜の長さ： l が、実験条件における消衰距離(波動のうなりの周期を示す距離)より充分小さくなるようにメッシュをきざむ。

式(3-02)に 於いて、

$$A = -i\pi K C \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (3-03-a)$$

$$B = -i\pi K C \chi_{+h} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (3-03-b)$$

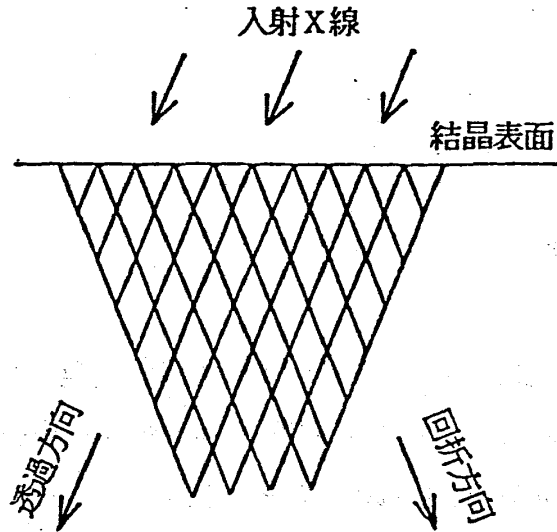


Fig. 3 - 0 1

結晶中に、透過方向 回折方向に平行なメッシュをかける。

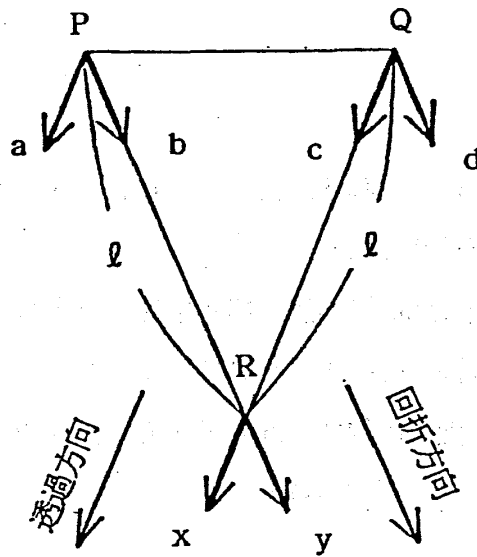


Fig. 3 - 0 2

結晶中にきざんだくさびの1つを取り出して描いた図。
きざみの長さ l を充分小さくすれば、PRの midpointと
QRの midpointで高木-トウバンの式の差分形が成り立つ。

とおくことにより,

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = A D_h \quad (3-04-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = B D_o \quad (3-04-b)$$

高木-トウパンの式を, 上式(3-04)のように簡略に表現する.

Fig. 3-02の P, Q, R における透過波, 回折波の振幅をそれぞれ a, b, c, d 及び x, y とすると, l が充分小さければ, QRの中点で, (3-04-a)式は, 次のようになる.

$$\frac{x-c}{l} = A \frac{d+y}{2} \quad (3-05-a)$$

PRの中点で, (3-04-b)式は, 次のようになる.

$$\frac{y-b}{l} = B \frac{a+x}{2} \quad (3-05-b)$$

すなわち a, b, c, d が与えられれば, 式(3-05-a)と(3-05-b)を連立させて解くことにより x, y が求められる.

Fig. 3-01のX線入射表面の節点で適当な境界条件を与えれば, 結晶内部に向かって, 節点における透過波, 回折波の振幅が順次求められてゆく.

シミュレーションは, 結晶裏面(出射側表面)の透過波, 回折波の振幅が求められるまで, 上述の計算を繰り返すことによって行なわれる.

【3-3】 結晶表面における境界条件(一般論)

Fig. 3-03は, 逆格子空間で, 入射波の波数ベクトル: K と, 結晶中の透過波及び回折波の波数ベクトル: k_o, k_h との関係を示したものである. 波数 K の入射波は, 結晶中の電子による分極のため, 結晶表面でわずかに屈折し結晶中での透過波の波数: k は, $k = K(1 + \chi_o/2)$ となる. ($\chi_o < 0$)

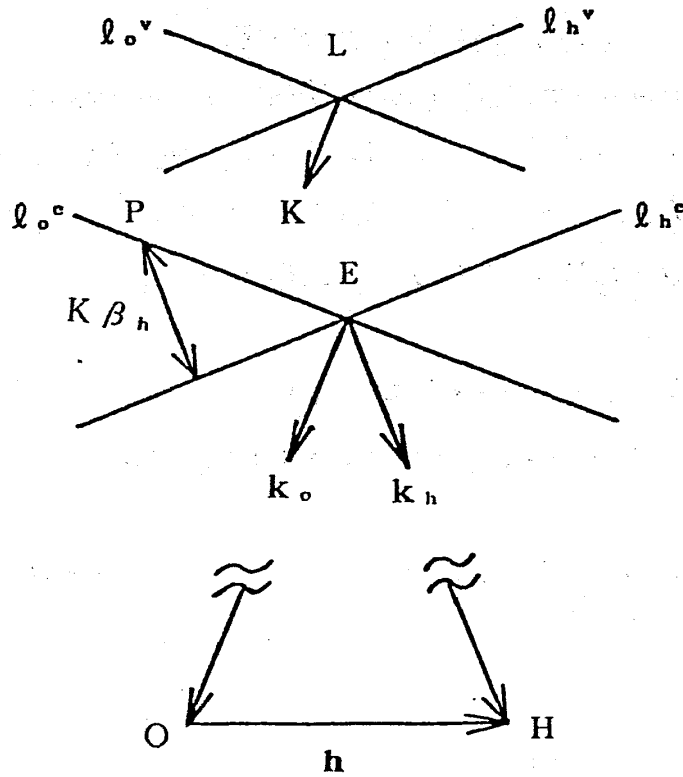


Fig. 3-03

加藤形 高木-トウパンの式 (3-02) は、結晶中の透過波 回折波の波数ベクトル k_0 , k_h の起点が、 l_0^ϵ と l_h^ϵ の交点 E にあるものとして導かれている。

高木の形 (3-01) 式では、 k_0 , k_h の起点は、 l_0^ϵ 上 (たとえば P) にあればよい。点 P から l_h^ϵ におろした垂線の長さが、 $K\beta_h$ である。

図中、逆格子原点：Oから、距離Kの軌跡が l_o^v 、距離 $k (=K(1+\chi_o/2))$ の軌跡が l_o^c である。 l_o^v 、 l_o^c は実際には円弧であるが、逆格子原点 O、及び逆格子点 H は、図のサイズより、はるか下方にあるため、 l_o^v 、 l_o^c が直線のように描かれている。

同様に、逆格子点：H から距離Kの軌跡が l_h^v 、距離 k の軌跡が l_h^c である。

(l の右肩の添字Vは in Vacuum, Cは in Crystalの意)

式(3-02)は、結晶中での透過波、回折波の波数ベクトルの起点が l_o^c と l_h^c の交点：Eにあることを要求する。(式(3-01)においては、制限はもっとゆるやかで、透過波、回折波の波数ベクトルの起点は、 l_o^c 上であればよい。)すなわち $k_o = EO$ 、 $k_h = EH$ とし、結晶中の波動場は次の形に表わされることを想定している。

$$D(\mathbf{r}) = D_o(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}) + D_h(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}) \quad (3-06)$$

ところで、結晶表面の位置ベクトルを \mathbf{r}_s とし、結晶表面における波動： $D(\mathbf{r}_s)$ が、次式のように表わされるとする。

$$D(\mathbf{r}_s) = D_o^v(\mathbf{r}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s) \quad (3-07)$$

(D の右肩の添字Vは in Vacuum の意)

ただし、入射波の波数ベクトル： \mathbf{K} は、Fig. 3-03の l_o^v と l_h^v の交点：Lに起点があるとす。 (終点は、逆格子原点：Oである)

結晶表面： \mathbf{r}_s では波の連続の条件が保たれていなくてはならないから、式(3-06)に $\mathbf{r} = \mathbf{r}_s$ を代入したものが(3-07)を満たさなくてはならない。すなわち、

$$D_o^v(\mathbf{r}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s) - D_o(\mathbf{r}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}_s) - D_h(\mathbf{r}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_s) = 0 \quad (3-08)$$

上式で $\mathbf{K} - \mathbf{k}_o$ は結晶表面に垂直だから (Fig. 3-03参照),

$$\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s) = \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}_s) \quad (3-09)$$

したがって式(3-08)は、次のようになる。

$$\{D_o^v(\mathbf{r}_o) - D_o(\mathbf{r}_o)\} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}_o) - D_h(\mathbf{r}_o) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_o) = 0 \quad (3-10)$$

上式の第1項と第2項は、異なる振動を与えるから、

$$D_o(\mathbf{r}_o) = D_o^v(\mathbf{r}_o) \quad \text{境界条件} \quad (3-11-a)$$

$$D_h(\mathbf{r}_o) = 0 \quad (3-11-b)$$

上式(3-11)が境界条件となる。

【3-4】 球面波の境界条件

前節に於いて、式(3-11)によって、境界条件の一般的な形を求めたが、本節では、球面波入射の場合どのような境界条件を与えたらよいかを論ずる。

Fig. 3-04は、細いビームが結晶表面にブラッグ条件を満足するように入射する様子を示している。結晶表面の位置： \mathbf{r}_o の原点は、結晶表面のX線入射点にとる。

Fig. 3-05は、ブラッグ条件を完全に満足する入射波の波数ベクトルとブラッグ条件から $\pm \delta$ (rad)だけずれた波数ベクトルの関係を示している。

$\pm \delta_{\text{MAX}}$ (rad)のひらき角をもった入射波に対しては、前節の $D_o^v(\mathbf{r}_o)$ は、 $\mathbf{K} + \mathbf{K} \delta \Delta \mathbf{k}_u$ ($\Delta \mathbf{k}_u$: \mathbf{K} に垂直な単位ベクトル)の波数の平面波の積分で与えられるから、

$$\begin{aligned} D_o^v(\mathbf{r}_o) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_o) &= \int_{-\delta_{\text{MAX}}}^{+\delta_{\text{MAX}}} \exp(-2\pi i (\mathbf{K} + \mathbf{K} \delta \Delta \mathbf{k}_u) \cdot \mathbf{r}_o) d\delta \\ &= \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_o) \\ &\quad \times \int_{-\delta_{\text{MAX}}}^{+\delta_{\text{MAX}}} \exp(-2\pi i \cos \theta_B K r_o \delta) d\delta \quad (3-12) \\ \therefore D_o^v(\mathbf{r}_o) &= \int_{-\delta_{\text{MAX}}}^{+\delta_{\text{MAX}}} \exp(-2\pi i \cos \theta_B K r_o \delta) d\delta \end{aligned}$$

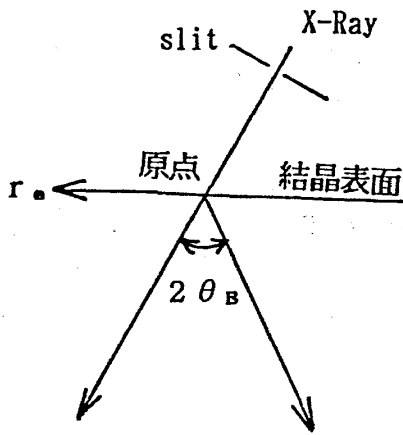


Fig. 3-04

結晶表面の位置: r_0 は, X線の入射点を原点にとると扱いやすい.

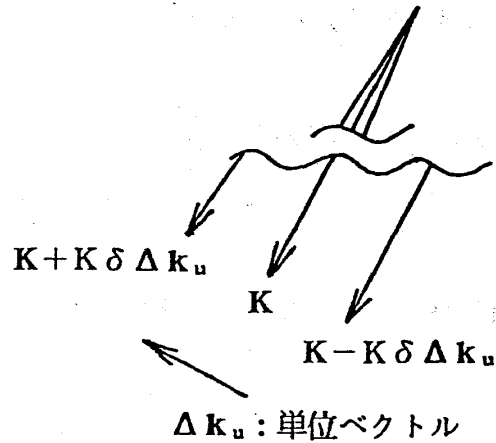


Fig. 3-05

球面波は, 平面波の位相を積分したものとする.
 Δk_u は K に垂直.
 K から δ (rad) だけずれた波は, $K + K\delta\Delta k_u$ の波数をもつ.

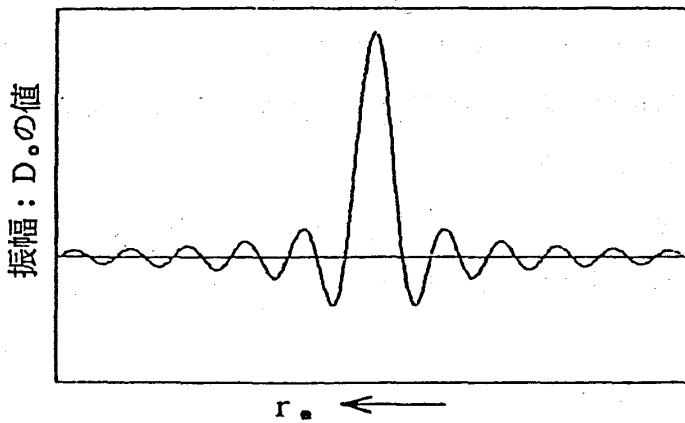


Fig. 3-06

ひらき角をもった入射波の入射表面での境界条件.
 ひらき角を無限にするとデルタ関数になる.

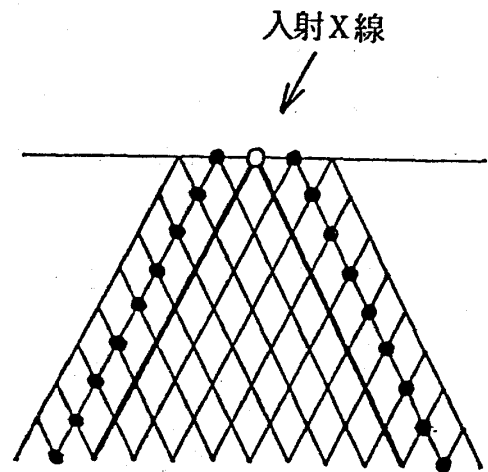


Fig. 3-07

球面波の入射波は, 入射点でのみ値をもつ.
 シミュレーションは, 黒丸 (●) より内側でのみ行なう.

$$= \left[\frac{\exp(-2\pi i \cos\theta_B K r_0 \delta)}{-2\pi i \cos\theta_B K r_0} \right]_{-\delta_{MAX}}^{+\delta_{MAX}}$$

$$= \frac{\sin(2\pi \cos\theta_B K r_0 \delta_{MAX})}{\pi \cos\theta_B K r_0}$$

(3-13)

したがって、式(3-11)のa, bの境界条件は、

$$D_o(r_0) = \frac{\sin(2\pi \cos\theta_B K r_0 \delta_{MAX})}{\pi \cos\theta_B K r_0} \quad (3-14-a)$$

球面波境界条件

$$D_h(r_0) = 0 \quad (3-14-b)$$

となる。

式(3-14-a)の $D_o(r_0)$ は、Fig. 3-06のような関数になるがこれは、 $\delta_{MAX} \rightarrow \infty$ とすると、ディラックのデルタ関数の定義にはかならない。

したがって、球面波入射の境界条件として、Fig. 3-07の白丸(○)の点(入射点)でのみ、透過波に値を与え、表面上の他の節点では、透過波、回折波の振幅とも $D_o = 0$ $D_h = 0$ と与える。

したがって、Fig. 3-07において、シミュレーションは、図中黒丸(●)の節点の内側にある節点でのみ、計算すればよいことになる。

第4章 シミュレーション方法の評価

本研究の最終目的は、本稿【1-3】(Fig. 1-06)に示した、“目玉”のようなセクション図形を説明することにある。

第3章でその為のシミュレーションの手法を説明したが、上の目的に進む前に、この手法の正しさを確かめてみる必要がある。

完全結晶、及び積層欠陥(stacking fault)を含む結晶のセクション図形に対しては、実験結果をうまく説明する、解析的な解が求められている。これらのケースについてシミュレーションを行ない、解析解と比較した。

また本稿【1-4】に紹介した、「定留位相法」によるシミュレーションが、微小角粒界(misorientation boundary)を含むケースについて行なわれ、特徴的なセクション図形が求めら

れている。¹⁾ このケースについても高木-トウパンの式によるシミュレーションを行ない、立場の異なるシミュレーションどうしの比較を行なった。

【4-1】 完全結晶のセクション図形

【4-1-1】 完全結晶のセクション図形の解析解

Fig. 4-01は、セクションポトグラフ（対称ラウエケース）におけるBorrmann fan の中に斜交座標をとった様子を示している。

図中、点Pにおける回折波の強度： $|D_h|^2$ は、次のように与えられる。

$$|D_h|^2 = a \exp \{-\mu (l_o + l_s)\} \times |\beta_o J_o(\beta_o(x_o x_s)^{1/2})|^2 \quad (4-01)$$

a : 入射波強度に比例した定数

$$\beta_o : \beta_o = \frac{2\pi K C (\chi_{+h} \chi_{-h})^{1/2}}{\sin 2\theta_B}$$

K : 入射波の波数

C : 偏向因子 (1 or $\cos 2\theta_B$)

χ_{+h} : 分極率のフーリエ項 (+h成分)

χ_{-h} : 分極率のフーリエ項 (-h成分)

μ : 線吸収係数

$J_o(\)$: 0次第1種ベッセル関数

この式(4-01)は、 $\chi_{-h} \neq \chi_{+h}^*$ のとき、すなわち β_o を複素数にしたとき、結晶中でのX線の吸収をも考慮に入れることができる。

次節以降、 $\chi_{-h} = \chi_{+h}^*$ (吸収を無視)の場合と、 $\chi_{-h} \neq \chi_{+h}^*$ (吸収考慮)の場合にわけて、記述する。

【4-1-2】 吸収を考慮しないシミュレーション

現実の結晶中をX線が伝搬するとき、光電効果等により、必ず吸収がともなう。その意味で $\chi_{-h} = \chi_{+h}^*$ ということは実際にはあり得ない。

しかし、セクションポトグラフィの試料の厚さは、 $\mu t \sim 1$ 程度 (μ : 線吸収係数, t :

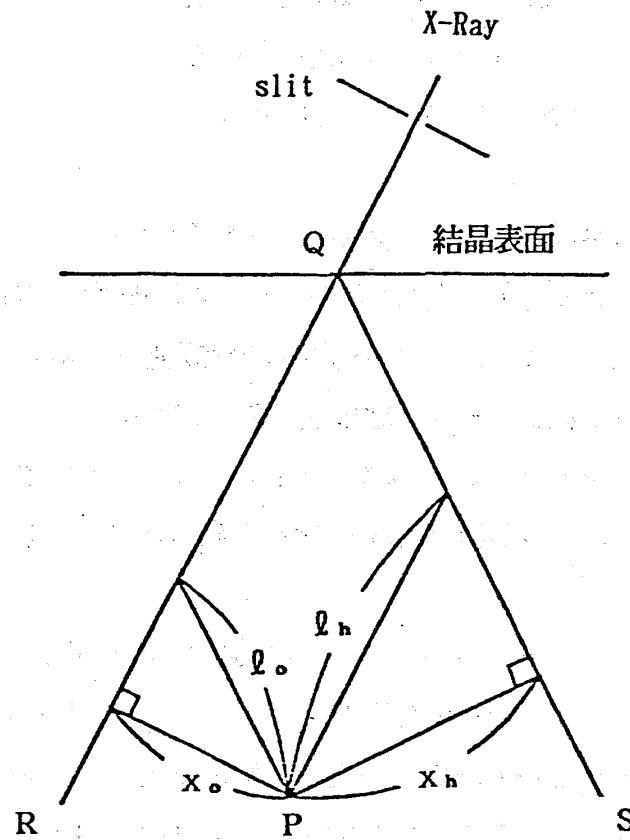


Fig. 4 - 0 1

ボルマンファンの中に斜交座標をとった様子。

観測点 P から直線 QR, および QS におろした垂線の長さが,
それぞれ, X_o , X_h .

l_o , l_h の方向は, それぞれ, QS, QR に平行.

試料の厚さ) に選ぶことが多く、この程度の厚さでは、セクション図形の強度分布は、吸収を無視した場合と大差ない。

試料の厚さを厚くするにつれて、ペンデル縞の強度分布は、吸収無視の場合と大きく異なってくる。このことは次節に記述するが、吸収の効果がどのような形であらわれてくるかを、次節においてよりはっきりさせるため、本節では敢えて、吸収を無視した場合について記述する。

Fig. 4-02 および Fig. 4-03 は、0.4Åの入射波に対して、それぞれ、Si(880)反射、Si(12120)反射を仮定したときのセクション図形にあらわれる、ペンデル縞の強度分布を示している。

横軸に、回折ベクトルに平行な位置を、縦軸に、回折強度をとっている。

Fig. 4-02, Fig. 4-03とも、左の3枚のグラフに解析解を、右の3枚にシミュレーション結果をプロットしてある。また、(880)反射の消衰距離： τ_{880} に対して、上から順に、 $5\tau_{880}$, $10\tau_{880}$, $15\tau_{880}$ の厚さの結晶を想定している。

完全結晶に対するシミュレーションは、【3-2】の(3-03)式で、 $u =$ 一定(例えば $u = 0$)とおいて(3-05)式を解くという操作を繰り返せばよく、改めて記述する必要はないと思う。

尚、解析解の計算、及びシミュレーションに用いた諸定数を、Table 4-01に示す。

Fig. 4-02, Fig. 4-03とも、解析解とシミュレーション結果は、よい一致を見ている。

Fig. 4-02, Fig. 4-03のあわせて6組の、解析解とシミュレーション結果のうち、どれか1組について、フルスケールを合わせる調整をすれば他の対もすべて、解析解とシミュレーション結果は一致してくる。

ただし、図を見やすくするため、Fig. 4-03の縦軸のフルスケールは、Fig. 4-02のフルスケールの0.2倍の値にとってある。

Fig. 4-04は、シミュレーションのために、結晶に幅： d のメッシュをきざみ、球面波の境界条件として、入射点における透過波の振幅にのみ、値を与えた様子を示している。

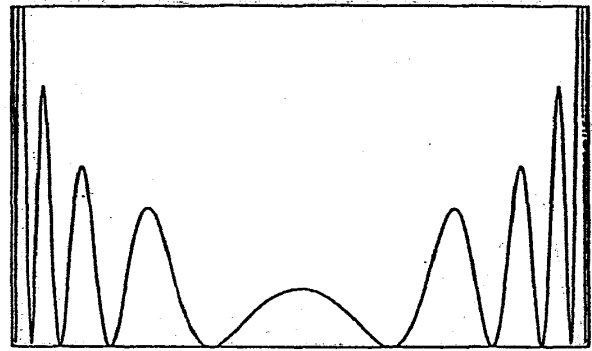
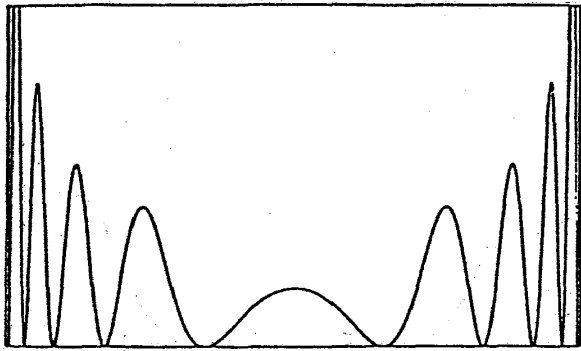
これは【3-4】で示した、“デルタ関数の境界条件”を疑似的に与えるものであるが、【3-4】の式(3-14-a)で、 $\delta_{MAX} \rightarrow \infty$ としたらどうなるかをもう一度検討し直す。

$$D_o(r_o) = \lim_{\delta_{MAX} \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin(2\pi \cos \theta_B K r_o \delta_{MAX})}{\pi \cos \theta_B K r_o} \right] \quad (4-02)$$

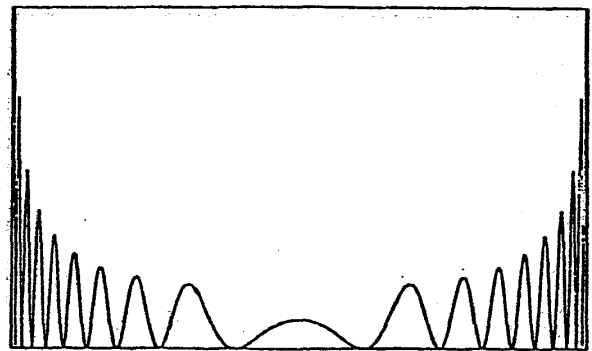
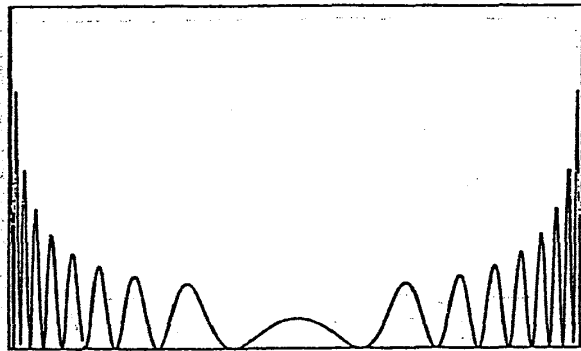
上の式で δ_{MAX} を次のように変数変換する。

解析解

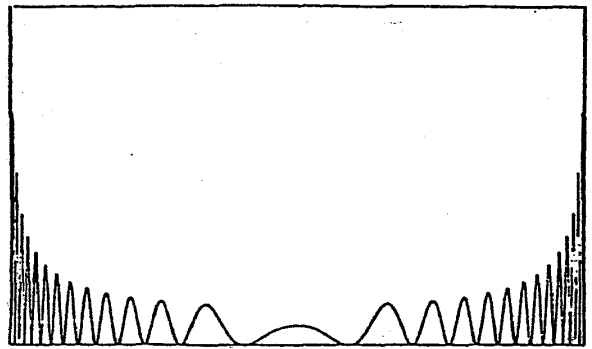
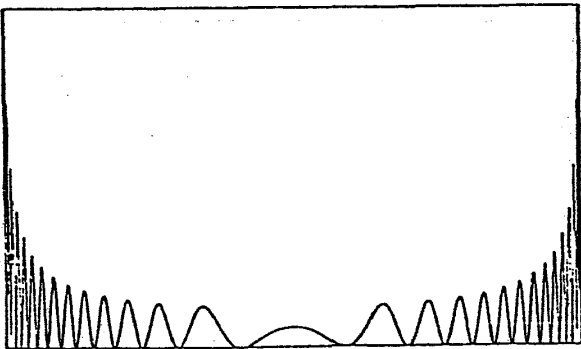
シミュレーション



厚さ : $t = 1.66 \text{ mm} (= 5 \tau_{880})$



厚さ : $t = 3.32 \text{ mm} (= 10 \tau_{880})$



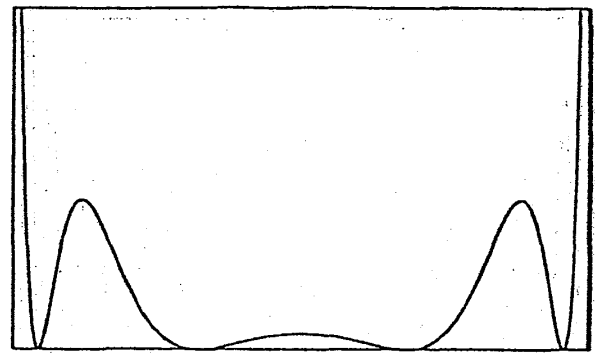
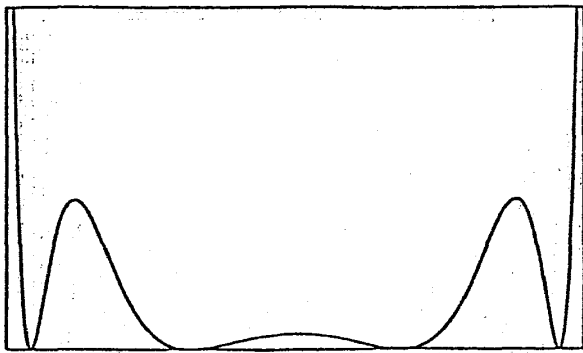
厚さ : $t = 4.98 \text{ mm} (= 15 \tau_{880})$

Fig. 4 - 0 2

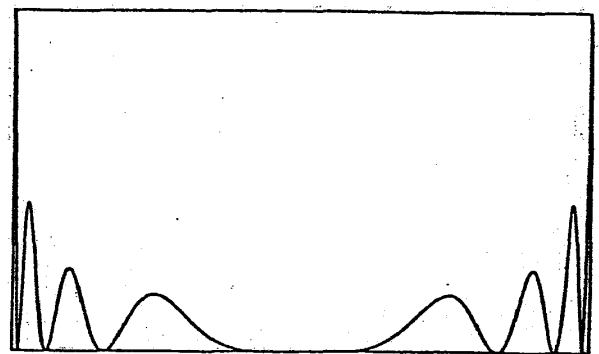
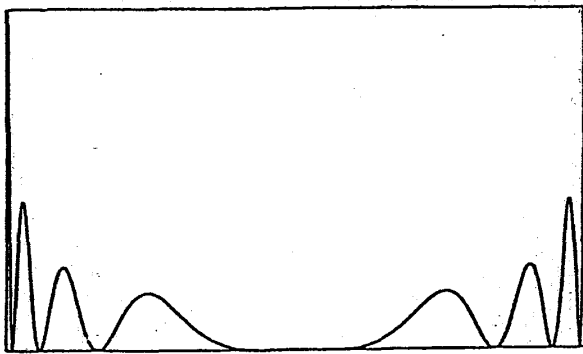
結晶中でのX線の吸収を無視した, 解析解 (左) とシミュレーション (右) の比較. $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$ Si (8 8 0) 回折を想定している.

解析解

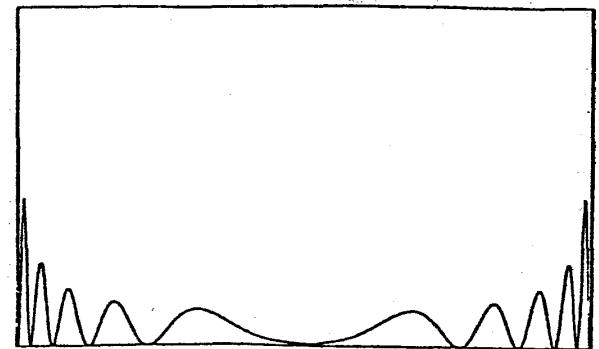
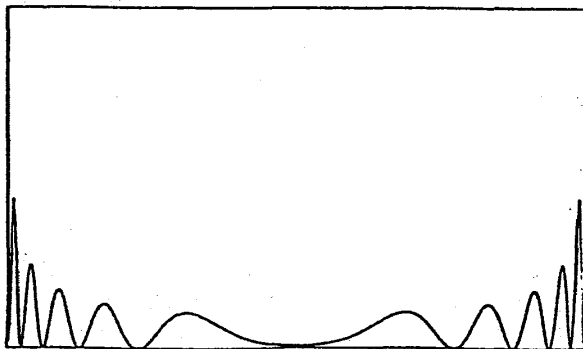
シミュレーション



厚さ : $t = 1.66\text{mm} (= 5 \tau_{880})$



厚さ : $t = 3.32\text{mm} (= 10 \tau_{880})$



厚さ : $t = 4.98\text{mm} (= 15 \tau_{880})$

Fig. 4 - 0 3

結晶中でのX線の吸収を無視した, 解析解 (左) とシミュレーション (右) の比較. $\lambda = 0.4\text{\AA}$ Si (12 12 0) 回折を想定している.

| | θ_B (deg) | 分極率 $ \chi_h $ | 消衰距離 : τ (m) | β_0 (m^{-1}) | 偏向因子 : C |
|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| 8 8 0 | 24.42 | 1.09×10^{-7} | 3.32×10^{-4} | 2.27×10^4 | 1 |
| 12 12 0 | 38.68 | 3.54×10^{-8} | 8.82×10^{-4} | 5.70×10^3 | 1 |

Table 4-01

Fig. 4-02 と Fig. 4-03 のシミュレーションと解析解の計算に用いた諸定数. $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$, 室温での値.

$$\tau = \frac{\cos \theta_B}{KC |\chi_h|} \quad \beta_0 = \frac{2\pi KC |\chi_h|}{\sin 2\theta_B}$$

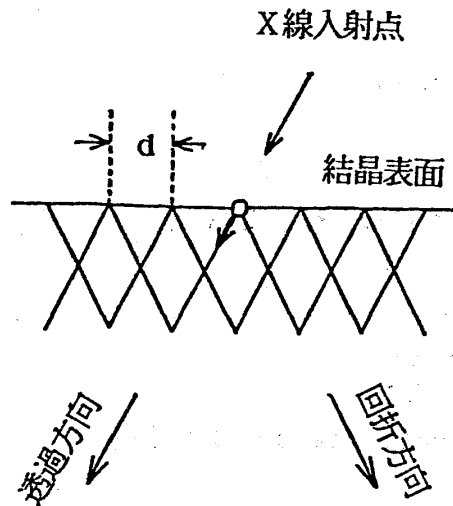


Fig. 4-04

結晶中に横幅 d のメッシュをかけ, 結晶表面での境界条件として, X線入射点での透過波にのみ振幅 $D(0)$ を与える.

$D(0)$ は幅 d の領域を代表する値である.

$$\delta_c = 2\pi \cos \theta_B K \delta_{MAX} \quad (4-03)$$

(4-03) 式を (4-02) 式に代入すると次のようになる。

$$D_o(r_o) = \frac{1}{K \cos \theta_B} \lim_{\delta_c \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin(\delta_o r_o)}{\pi r_o} \right] \quad (4-04)$$

(4-04) 式の $\lim [\quad]$ は、 r_o に関するデルタ関数の標準的な定義式である。境界条件はこれに、 $1/K \cos \theta_B$ を乗じたものであることに注意すべきである。

さて、ここで Fig. 4-04 の入射点でのみ与える、透過波の振幅が、いかなる値であるべきかを考える。この値を $D(0)$ とおく。

Fig. 4-04 で、メッシュのきざみの横幅は、 d である。

$D(0)$ は d の幅を代表する値であると考えられるので、この“疑似的デルタ関数”の積分値、あるいは“面積”は、 $d \times D(0)$ であるとみなすことができよう。

(4-04) 式が実際の境界条件であることを考え合わせれば次式が成り立つべきである。

$$\frac{1}{K \cos \theta_B} = d \times D(0) \quad (4-05)$$

したがって $D(0)$ の値は次のようになるべきである。

$$D(0) = \frac{1}{d \times K \cos \theta_B} \quad (4-06)$$

d : メッシュのきざみの横幅 (Fig. 4-04 参照)

実際、上式 (4-06) のように境界条件を与えてシミュレーションを行なった結果、Fig. 4-02, Fig. 4-03 に示したように、シミュレーションと解析解 (式 (4-01)) がうまく一致した。

【4-1-3】 吸収を考慮したシミュレーション

セクショントポグラフィーにおいて、 $\mu t \gg 1$ (μ : 線吸収係数, t : 試料の厚さ) となるほどに、試料結晶を厚くすると、得られるセクション図形は、端の方で弱く、中央部で強く、

感光したものとなる。

シミュレーションにおいても、この結果が現われなければ、現実をうまく再現するものとはいえない。

【4-1-1】の(4-01)式は、 β_0 の値が虚数成分をもつことにより、すなわち $\chi_{-h} \neq \chi_{+h}^*$ とすることにより、中央部で強く感光するセクション図形を、うまく説明することができる。

この際、 $(\chi_{+h}\chi_{-h})^{1/2}$ の実部の値を正にとれば、虚部の値も、吸収の程度に応じた、正の値でなければならない。

χ_h の値は、結晶構造因子から、次式により計算される。

$$\chi_h = - \frac{\lambda^2}{\pi V_u} \frac{e^2}{mc^2} \exp(-M) F_h \quad (4-07)$$

λ : X線の波長 V_u : 単位胞の体積 M : 温度因子

e^2/mc^2 : 古典電子半径 F_h : 結晶構造因子

上式(4-07)で $\exp(-M)$ は原子の熱振動による補正項で、 M の値は、回折ベクトルの2乗に比例する。

結晶構造因子 F_h は、原子形状因子(atomic form factor)から、次のように計算される。

$$F_h = \sum_n f_n \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (4-08)$$

\sum_n : 単位胞に含まれる原子についての和

f_n : n 番目の原子の原子形状因子

(原子の種類が同じであれば同じ値)

\mathbf{h} : 逆格子ベクトル

\mathbf{r}_n : n 番目の原子の位置ベクトル

原子形状因子: f は理論計算より、数表に与えられている。ただし、

$$f = f_0 + f' + i f'' \quad (4-09)$$

| θ_B | $(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}$ | | $\beta_o (m^{-1})$ | | 偏向因子 : C |
|------------|----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| (deg) | 実部 | 2.09×10^{-8} | 実部 | 3.29×10^3 | |
| 46.81 | 虚部 | 3.21×10^{-10} | 虚部 | 5.05×10^1 | 1 |

Table 4-02

吸収を考慮する場合の諸定数, Si (14 14 0), $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$, 室温.

$\chi_{-h} \neq \chi_h^*$ であるため, $(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}$ は, 虚数部をもつ.

同時に, β_o の値にも 虚数成分が現われる.

$$\beta_o = \frac{2\pi K C (\chi_h \chi_{-h})^{1/2}}{\sin 2\theta_B}$$

f_o は X 線の波長によらず, 散乱ベクトルの大きさのみに依存する量であり, f' , f'' が, X 線の波長に依存した補正項である. f_o , f' , f'' はいずれも実数で, f'' が吸収に寄与する.

吸収を考慮した シミュレーションと解析解 (式(4-01)) の比較は, 0.4 \AA の入射波に対して, Si (14 14 0) 回折を想定して行なった.

Fig. 4-05 に, 試料の厚さを 3 種類に変化させたときの, 解析解 (左側) とシミュレーション結果 (右側) を示す.

試料結晶が厚くなるにつれて, 吸収の効果 (ボルマン効果) により, 中央部が強く感光する様子が, うまくシミュレートされ, 解析解とよく一致する.

ただし 図を見易くするため (4-01) 式の $\exp\{-\mu(l_o + l_h)\}$ の項は, 解析解からも, シミュレーション結果からも除いてある.

尚, シミュレーション及び解析解の計算に用いた諸定数を, Table 4-02 に示す.

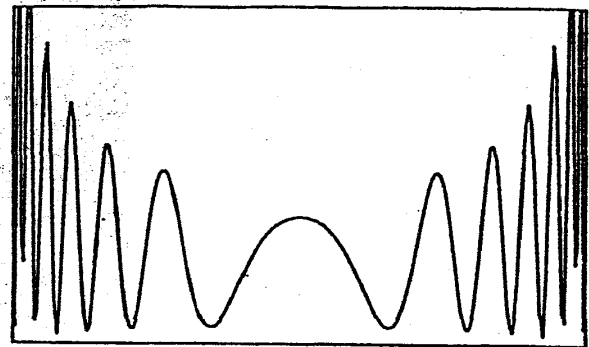
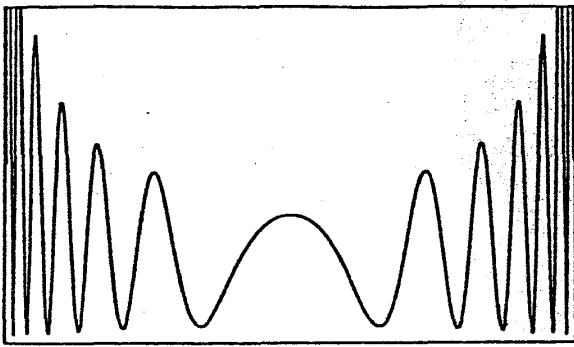
【4-2】 積層欠陥 (stacking fault) を含む結晶のセクション図形

積層欠陥 (stacking fault) を含んだ結晶に対するセクション図形に関しては, 多くの研究がなされ, その特徴的な図形は, しばしば “砂時計” (hour glass) とよばれる (Fig. 4-06).

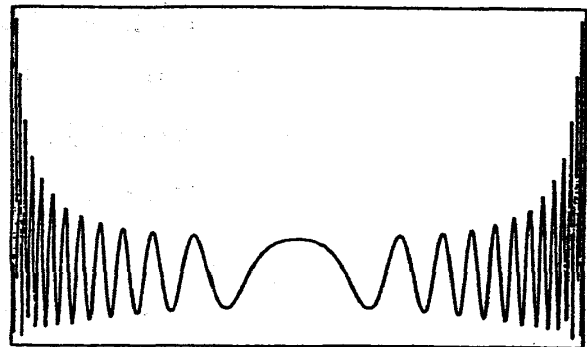
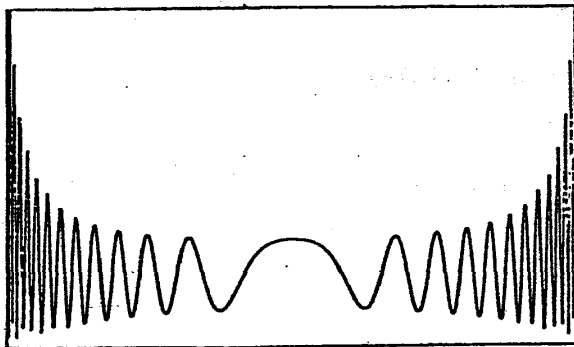
“砂時計” は, 欠陥を含んだ結晶に対するセクション図形としては, 解析的に説明されている, 唯一の例である.

解析解

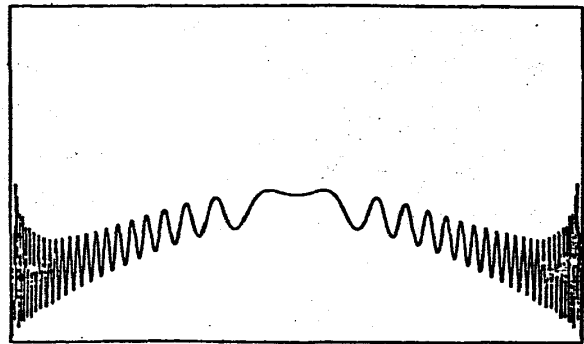
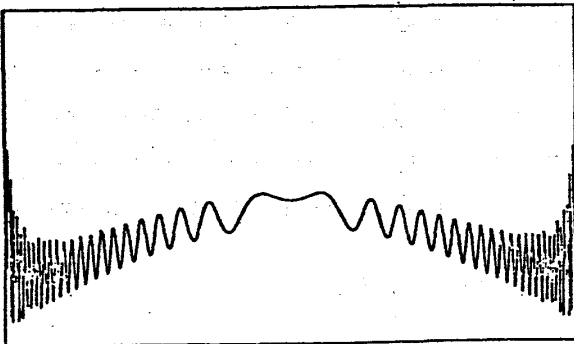
シミュレーション



厚さ: $t = 9.3 \text{ mm}$ ($\mu t \sim 3$)



厚さ: $t = 18.6 \text{ mm}$ ($\mu t \sim 6$)



厚さ: $t = 37.2 \text{ mm}$ ($\mu t \sim 12$)

Fig. 4-05

結晶中でのX線の吸収を考慮した、解析解(左)とシミュレーション(右)の比較。 $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$ Si (14 14 0) 回折を想定している。
結晶が厚くなるほど、吸収の効果(Borrmann-effect)が著しくあらわれる。

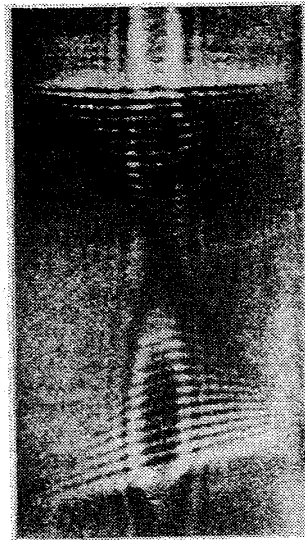
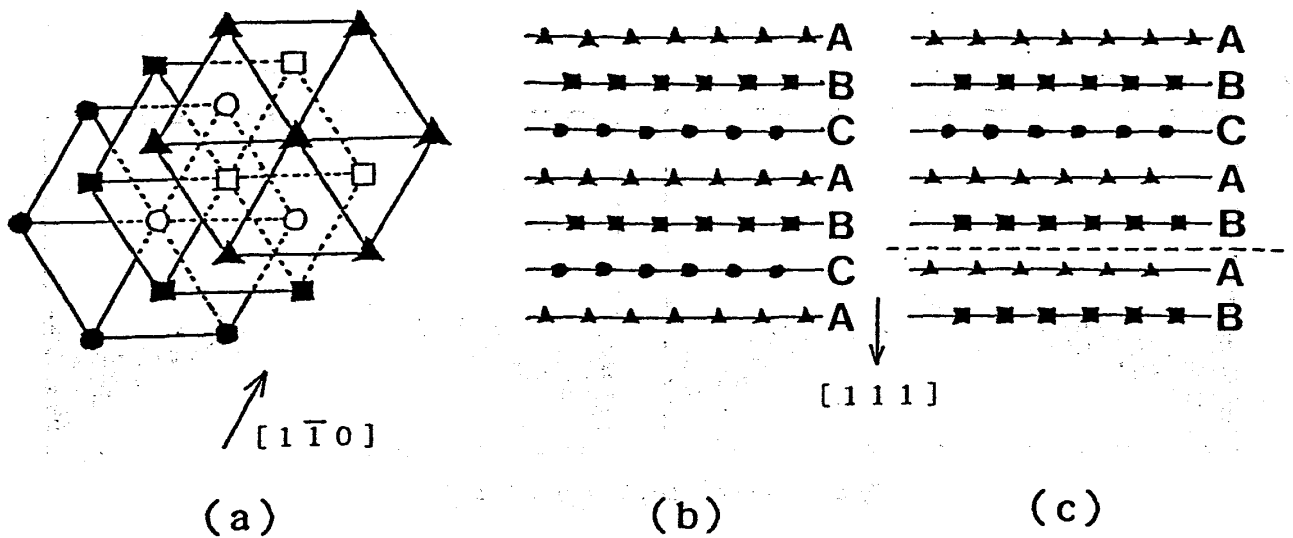


Fig. 4-06
 ドロマイト ($MgCa(CO_3)_2$)
 の積層欠陥の像。⁷⁾
 MoK α (100) 回折



(a) FCC格子を $[1\bar{1}0]$ 方向から
 ながめた図。

(b) FCC格子を(a)の図 矢印
 $[1\bar{1}0]$ からみた図。

(c) FCC格子の積層欠陥 (破線)

Fig. 4-07

高木—トウパンの式によるシミュレーションの立場からも、簡単な手法で取り扱うことができたので、シミュレーション手法の検証対象として、完全結晶について、この“砂時計”を試みた。

【4-2-1】 積層欠陥 (stacking fault) とは

結晶がある断面を境界として、その両側が互いに変位ベクトル： u_{SF} (u_{SF} は結晶の基本並進ベクトル： a, b, c の整数倍の1次結合で表わすことができない)の平行移動の関係にあるとき、その断面を、積層欠陥という。

積層欠陥の代表例として、面心立方格子 (FCC格子) の (111) 面の重なりをの乱れを、あげることができる。

Fig. 4-07は、FCC格子の (111) 面の重なりを示している。

FCC格子は、 $[111]$ 方向からみると、異なる格子点 $A(\blacktriangle), B(\blacksquare), C(\bullet)$ をもつ、3種類の (111) 面の周期的な重なりであるとみなすことができる。(Fig. 4-07 (a))

これを、 $[111]$ に垂直な、 $[1\bar{1}0]$ 方向からみたのが、Fig. 4-07 (b)である。

Fig. 4-07 (c)は、ABCABC…の正しい重なりが乱れた様子を示している。

図中破線を境として下が上に対して、変位ベクトル $u_{SF} = -(111)/3$ だけ、平行移動した関係にある。この破線の面が積層欠陥である。

【4-2-2】 積層欠陥を含む結晶のセクション図形の解析解

Fig. 4-08 (a)は、平行平板結晶中に、積層欠陥 (横線を施した面) が斜めにはいつている様子を示している。

Fig. 4-08 (b)は、ボルマンファンだけを取り出して描いた図である。図中 ABCD の部分に“砂時計”の図形があらわれる。

ボルマンファン (3角形QRS) をFig. 4-08 (b)の図中 y方向からみた図が、Fig. 4-08 (c)である。

直線 TU が、積層欠陥である。

観測点 P から、直線 QR 及び QS におろした垂直の長さをそれぞれ、 x_o, x_h とする。

更に U から、QR と平行に UU' をひき、T から QS と平行に TT' をひいたとき、P から、直線 UU' 及び TT' におろした垂線の長さをそれぞれ、 x_o', x_h' とする。

このとき、観測点 P での回折波の強度、 $|D_h|^2$ は、次式で表わされる。¹⁾

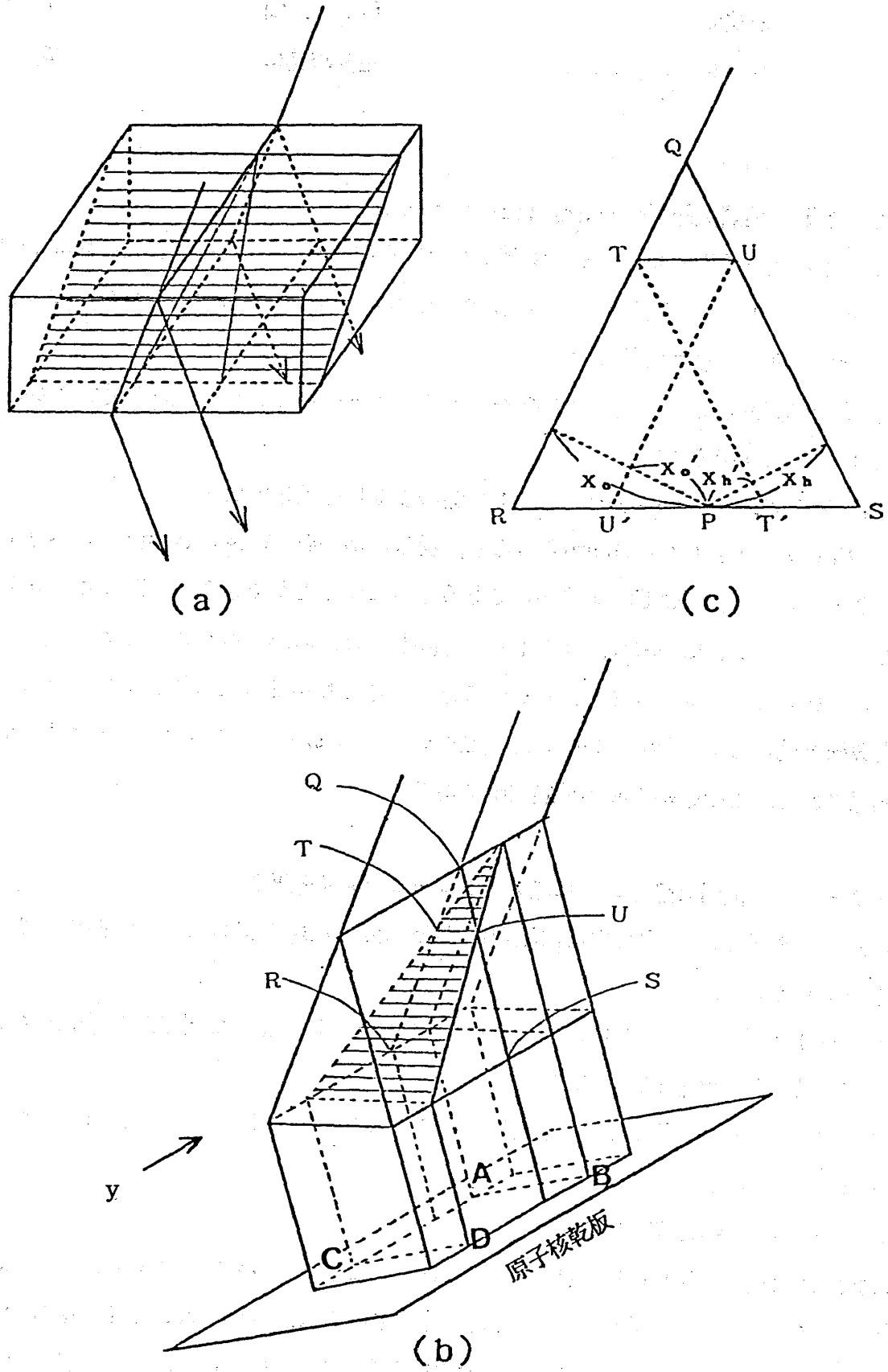


Fig. 4-08 積層欠陥とボルマンファン

$$|D_h|^2 = a \beta_o | (P_h + \sigma Q_h) |^2 \quad (4-10)$$

$$P_h = \left(\frac{x_o + x_h \exp(+i\delta)}{x_o + x_h} \right) \times \sin \left(\beta_o (x_o x_h)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \right) / (x_o x_h)^{1/4}$$

$$Q_h = \left(\frac{x_o' (1 - \exp(-i\delta))}{x_o' + x_h'} \right) \times \sin \left(\beta_o (x_o' x_h')^{1/2} + \frac{\pi}{4} \right) / (x_o' x_h')^{1/4}$$

a : 入射X線の強度に比例した定数

$$\beta_o : \beta_o = \frac{2\pi KC (\chi_{+h} \chi_{-h})^{1/2}}{\sin 2\theta_B}$$

$$\delta = 2\pi (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF})$$

\mathbf{h} : 散乱ベクトル

\mathbf{u}_{SF} : 欠陥面での格子変位ベクトル

(4-10)式の中の σ の値は、Fig. 4-08(c)の観測点Pからの垂線 x_o' と x_h' が結晶の中に向かうとき、 $\sigma = -1$ 、外に向かうとき $\sigma = 1$ 、 x_o' と x_h' が片方が結晶の中へ、もう一方が外へ向かうとき、 $\sigma = 0$ の値をとる。

解析解(4-10)式は、本稿【1-4】で触れた、「定留位相法」の考え方により、解析的に導かれたものである。

【4-2-3】 積層欠陥を含む結晶に対するシミュレーションの方法

積層欠陥を含んだ結晶は、欠陥面をはさんで、その両側は完全結晶とみなせる。したがって、X線の入射点から欠陥面に達するまでのシミュレーションは、完全結晶の場合と同じである。

欠陥面で積層欠陥の性質に応じた操作を行ない、出射面まで、再び完全結晶の場合と同じシミュレーションを行なえばよい。

欠陥面での操作については、以下に3つの考え方を記述する。

1) 高木-トウパンの式の格子変位ベクトル： \mathbf{u} をそのまま利用する考え方

高木-トウパンの式(3-02)を再掲する。

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi KC \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) D_h \quad (4-11-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial S_h} = -i\pi KC \chi_{+h} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) D_o \quad (4-11-b)$$

\mathbf{u} : 格子変位ベクトル

(その他の notation は式(3-01)参照)

積層欠陥面において、欠陥の下(X線出射側)の結晶が、下陥の上(X線入射側)の結晶に対して、変位ベクトル: \mathbf{u}_{SF} だけずれているとする。

最も簡単な考え方は、(4-11)式において、入射点から欠陥面までは、 $\mathbf{u}=0$ とおいてシミュレーションを行ない、欠陥面から出射面までは、 $\mathbf{u}=\mathbf{u}_{SF}$ とおいて計算するというものである。

すなわち、X線入射点から、欠陥面までは次の式を解く。

$$\frac{\partial D_o}{\partial S_o} = -i\pi KC \chi_{-h} D_h \quad (4-12-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial S_h} = -i\pi KC \chi_{+h} D_o \quad (4-12-b)$$

欠陥面から、出射面までは、(4-12)式を次のように変更する。

$$\frac{\partial D_o}{\partial S_o} = -i\pi KC \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_h \quad (4-13-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial S_h} = -i\pi KC \chi_{+h} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_o \quad (4-13-b)$$

この考え方は、(4-11)式を最もストレートに使うやり方であるが、最初、高木が導いた形の式((3-01)式)に適用することができない。(3-01)式は、格子変位ベクトル: \mathbf{u} の微分を含んでおり、積層欠陥面では、これが無限大となってしまうからである。

(3-01)式を使おうとすれば、別の工夫が必要になる。

2) 分極率 χ_{+h} , χ_{-h} を欠陥面の上下で変える, という考え方

欠陥の上下で格子変位はなく, その代わりに, 分極率 χ が変わっているとみなす考え方も可能である。

分極率 χ は、結晶の単位胞を周期とする 周期関数である。動力的回折理論の伝統的な扱いにより、欠陥面の上 (X線入射側) で $\chi(\mathbf{r})$ が次のようにフーリエ展開されるとする。

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \chi_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (4-14)$$

変位ベクトル : \mathbf{u}_{SF} だけずれた、欠陥面の下 (X線出射側) では、分極率 $\chi'(\mathbf{r})$ は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \chi'(\mathbf{r}) &= \chi(\mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF}) \\ &= \sum_{\mathbf{h}} \chi_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF})) \end{aligned} \quad (4-15)$$

$\chi_{\mathbf{h}'}$ を次のようにおくと、

$$\chi_{\mathbf{h}'} = \chi_{\mathbf{h}} \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (4-16)$$

(4-15) 式は次のようになる。

$$\chi'(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}'} \chi_{\mathbf{h}'} \exp(-2\pi i \mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}) \quad (4-17)$$

したがって、(4-16) 式より、欠陥面の上における、 $\chi_{+\mathbf{h}}$ 、 $\chi_{-\mathbf{h}}$ に対して欠陥面の下の、 $\chi_{+\mathbf{h}'}$ 、 $\chi_{-\mathbf{h}'}$ は、次の関係にある。

$$\chi_{+\mathbf{h}'} = \chi_{+\mathbf{h}} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (4-18-a)$$

$$\chi_{-\mathbf{h}'} = \chi_{-\mathbf{h}} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (4-18-b)$$

このことは、1) で説明した (4-12) 式から、(4-13) 式への移行と結果的に同じである。

3) 波の位相を欠陥面の上下で変える、という考え方

欠陥面の上下で、分極率 : $\chi_{+\mathbf{h}}$ 、 $\chi_{-\mathbf{h}}$ も、格子変位 : \mathbf{u}_{SF} も変化させず、X線の波の位相を変える、という考え方も可能である。

高木トウパンの式(4-11)・((3-02)式の再掲)は、結晶中の波動場： $D(\mathbf{r})$ が次のように表わされることを前提にしている。

$$D(\mathbf{r}) = D_o(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}) + D_h(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}) \quad (4-19)$$

高木トウパンの式は、上式(4-19)の $D_o(\mathbf{r})$ と $D_h(\mathbf{r})$ にたいする、微分方程式である。

欠陥面より上での波動場が(4-19)式の $D(\mathbf{r})$ のように表わされるしとした時、欠陥面で次式のような位相変調： $D(\mathbf{r}) \rightarrow D'(\mathbf{r})$ があると考える。

$$\begin{aligned} D'(\mathbf{r}) &= D(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF}) \\ &= D_o(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF})) \\ &\quad + D_h(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF})) \end{aligned} \quad (4-20)$$

上式(4-20)において、 D_o 及び D_h は、X線の結晶中での消衰距離程度(例えば、Table 4-01参照)の周期で振動する量である。

消衰距離は、格子変位： \mathbf{u}_{SF} に比べて充分大きいので、次式が成り立つと考えてかまわない。

$$D_o(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF}) = D_o(\mathbf{r}) \quad (4-21-a)$$

$$D_h(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{SF}) = D_h(\mathbf{r}) \quad (4-21-b)$$

D_o' 及び D_h' を次のようにおく。

$$D_o'(\mathbf{r}) = D_o(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (4-22-a)$$

$$D_h'(\mathbf{r}) = D_h(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (4-22-b)$$

(4-21)式及び(4-22)式を(4-20)式に代入すると、

$$D'(\mathbf{r}) = D_o'(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}) + D_h'(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}) \quad (4-23)$$

上式 (4-23) は, (4-19) 式の波動場の, 原点の位置を格子変位: \mathbf{u}_{SF} だけ移動させた表示にほかならない。

したがって, シミュレーションが積層欠陥面に達したところで, (4-22) 式による, $D_o \rightarrow D_o'$, $D_h \rightarrow D_h'$ の位相変換を行えば, 欠陥面より下の波動場は, 欠陥面より上の部分で用いたのと, 同じ式で計算することができる。すなわち,

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi KC \chi_{-h} D_h \quad (4-24-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = -i\pi KC \chi_{+h} D_o \quad (4-24-b)$$

上式 (4-24) でX線入射点から欠陥面までのシミュレーションを行なったのち, (4-22) 式の位相変換を行ない, 更に,

$$\frac{\partial D_o'}{\partial s_o} = -i\pi KC \chi_{-h} D_h' \quad (4-25-a)$$

$$\frac{\partial D_h'}{\partial s_h} = -i\pi KC \chi_{+h} D_o' \quad (4-25-b)$$

上式 (4-25) により, 出射面までのシミュレーションを行なう。

(4-25) 式に (4-22) 式を代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_o}{\partial s_o} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{u}_{SF}) \\ = -i\pi KC \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_h \end{aligned} \quad (4-26-a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_h}{\partial s_h} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{u}_{SF}) \\ = -i\pi KC \chi_{+h} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_o \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_o \end{aligned} \quad (4-26-b)$$

となり, 更に,

$$\mathbf{h} = \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_o \quad (4-27)$$

\mathbf{h} : 散乱ベクトル

を考慮すれば、(4-26)式は、

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi KC \chi_{-h} \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_h \quad (4-28-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = -i\pi KC \chi_{+h} \exp(+2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_o \quad (4-28-b)$$

上式(4-28)と同等である。

(4-28)式は、本節1)の(4-13)式と同じである。すなわち、ここで述べた欠陥面における、“波動場の位相変調”という考え方も、本節1), 2)の考え方と、結果的には同等であるということがわかる。

“位相変調”の考え方は、最もまわりくどいが、後で述べる、微小角粒界を含んだケースのシミュレーションでは、どうしてもこの考え方に依らなければならない。

【4-2-4】 積層欠陥を含む結晶に対するシミュレーション結果

積層欠陥を含んだケースのシミュレーションは、MoK α_1 線の入射、Si(220)回折によるセクショントポグラフィを想定して行なった。

上記の条件における諸定数をTable 4-03に示す。

Moの封入管から出るX線は偏向がないので、実際のセクション図形は、 $C=1$ 及び $C = \cos 2\theta_B$ (C :偏向因子)によるものが合成された図形となるが、解析解とシミュレーションの比較は、 $C=1$ の場合についてのみ行なった。

また結晶の厚さは $372 \mu\text{m}$ (この数字に特に意味はない)とおいて、結晶中でのX線の吸収は考慮しなかった。

欠陥面における格子変位 \mathbf{u}_{SF} は $\mathbf{u}_{SF} = (111)/3$ とおいている。

Fig. 4-09 (a) は、Fig. 4-08 (a) の、ボルマンファンだけを取り出して描いた図である。横線を施した面が積層欠陥である。

Fig. 4-09 (a) の図中、矢印y方向及びx方向からボルマンファンをみた図がそれぞれ、(b)と(c)である。

(b)の図中 a~f の断面で観測される回折強度のシミュレーション結果と、解析解((4-10)式)を比較した。

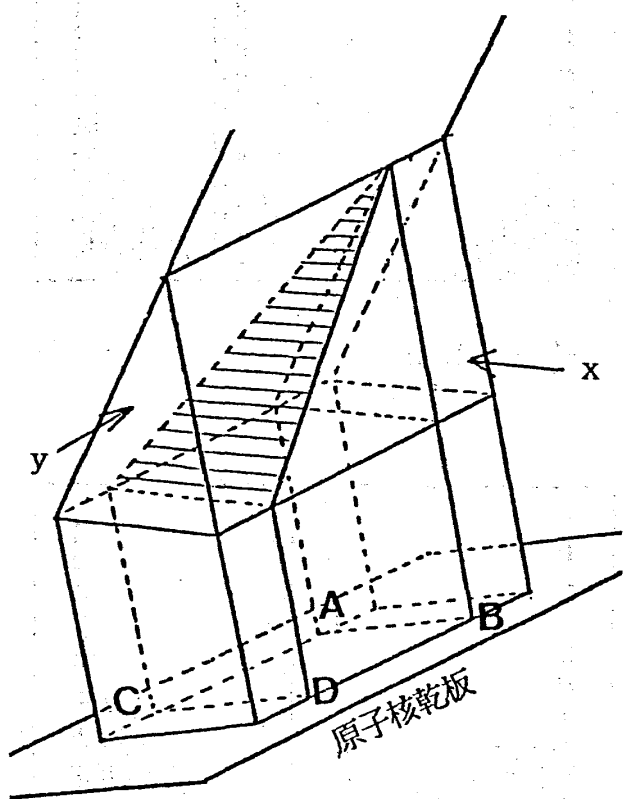
すなわち、(c)の図で、a~f の位置に積層欠陥があるものとして計算したシミュレーションと解析解の比較を Fig. 4-10 (a)~(f) に示す。

| θ_B (deg) | $ \chi_h $ | 消衰距離 : τ (m) | β_o (m^{-1}) | 偏向因子 : C |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-------------|
| 10.64 | 1.90×10^{-8} | 3.66×10^{-5} | 4.64×10^5 | 1 |

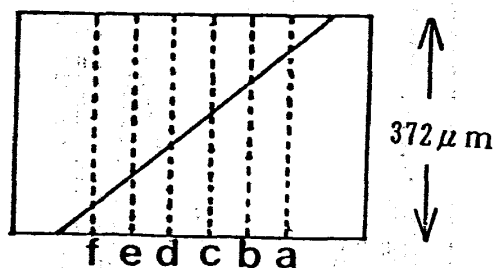
Table 4-03

MoK α_1 ($\lambda=0.709\text{\AA}$) の入射, Si(220) 反射を仮定したときの諸定数. 室温での値.
結晶中でのX線の吸収は考慮していない.

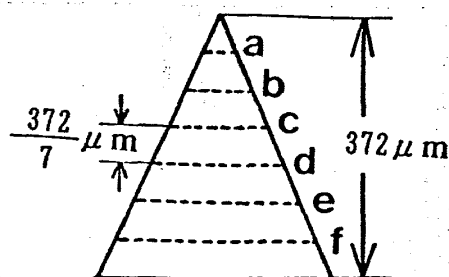
$$\tau = \frac{\cos \theta_B}{KC |\chi_h|} \quad \beta_o = \frac{2\pi KC |\chi_h|}{\sin 2\theta_B}$$



(a)



(b)

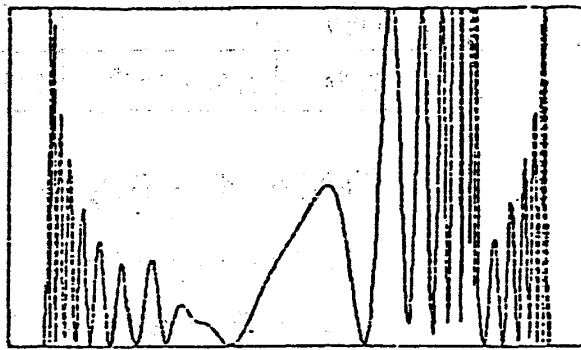
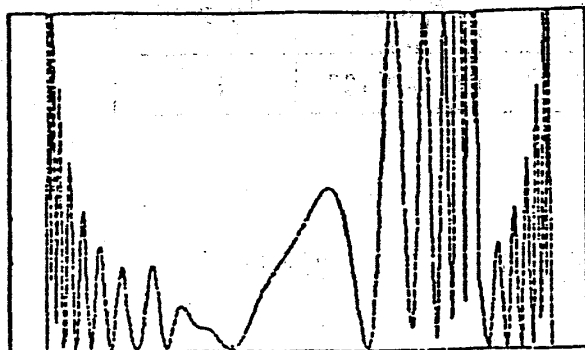


(c)

Fig. 4-09 (a) は、ボルマンファンの中の積層欠陥面を示す立体図。
(a) を真横 (x 方向) と正面 (y 方向) から見た図が、
それぞれ、(b) と (c)。

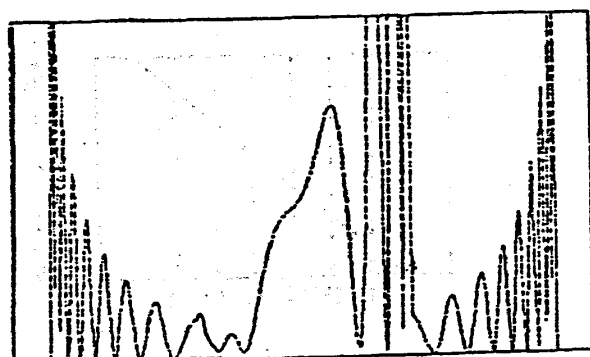
解析解

シミュレーション



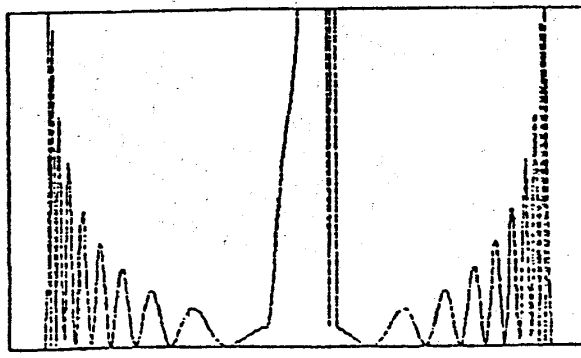
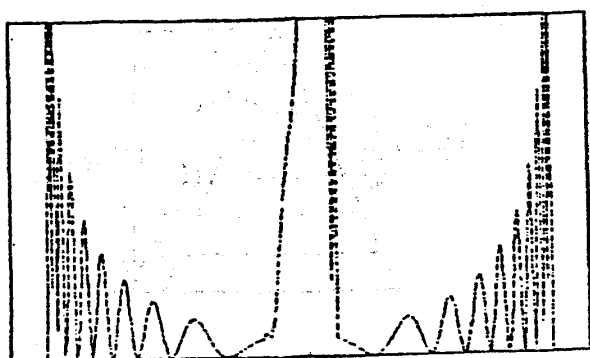
(a)

欠陥面の深さ : $d = \frac{1}{7} \cdot 372 \mu\text{m}$



(b)

欠陥面の深さ : $d = \frac{2}{7} \cdot 372 \mu\text{m}$



(c)

欠陥面の深さ : $d = \frac{3}{7} \cdot 372 \mu\text{m}$

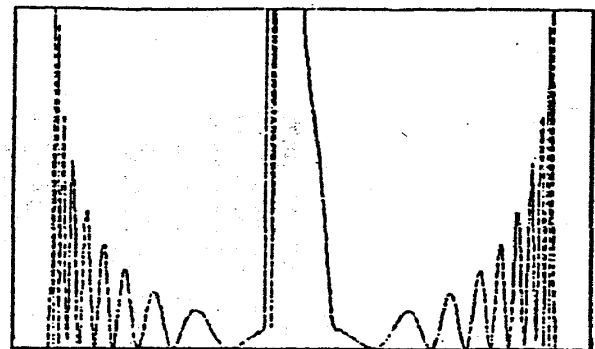
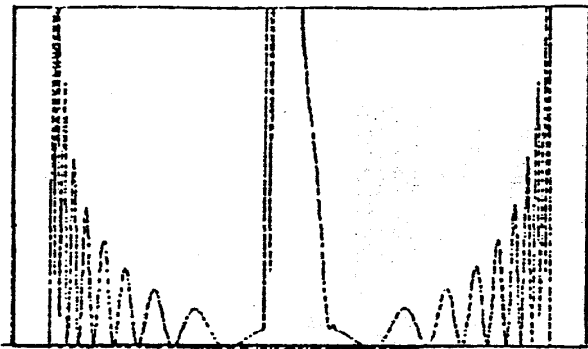
Fig. 4-10 積層欠陥を含んだ結晶に対する, セクション図形の回折強度.

左が解析解, 右がシミュレーション. $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$,

(a), (b), (c) は, Fig. 4-09 (b), (c) の a, b, c に対応.

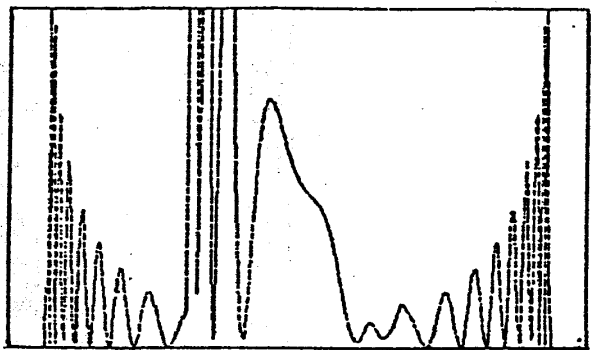
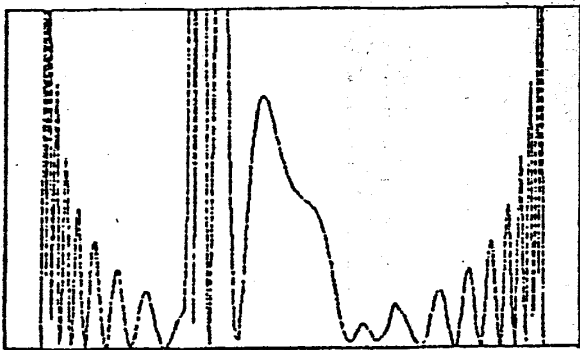
解析解

シミュレーション



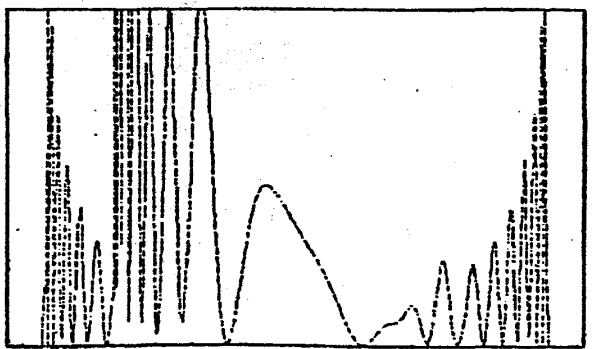
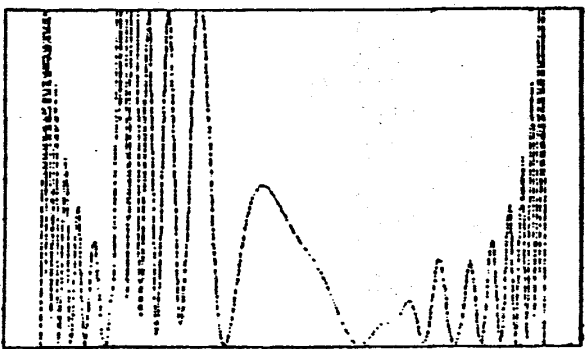
(d)

$$\text{欠陥面の深さ} : d = \frac{4}{7} \times 372 \mu\text{m}$$



(e)

$$\text{欠陥面の深さ} : d = \frac{5}{7} \times 372 \mu\text{m}$$



(f)

$$\text{欠陥面の深さ} : d = \frac{6}{7} \times 372 \mu\text{m}$$

Fig. 4-10 積層欠陥を含んだ結晶に対する、セクション図形の回折強度。

左が解析解。右がシミュレーション。 $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$,

(d), (e), (f) は, Fig. 4-09 (b), (c) の d, e, f に対応。

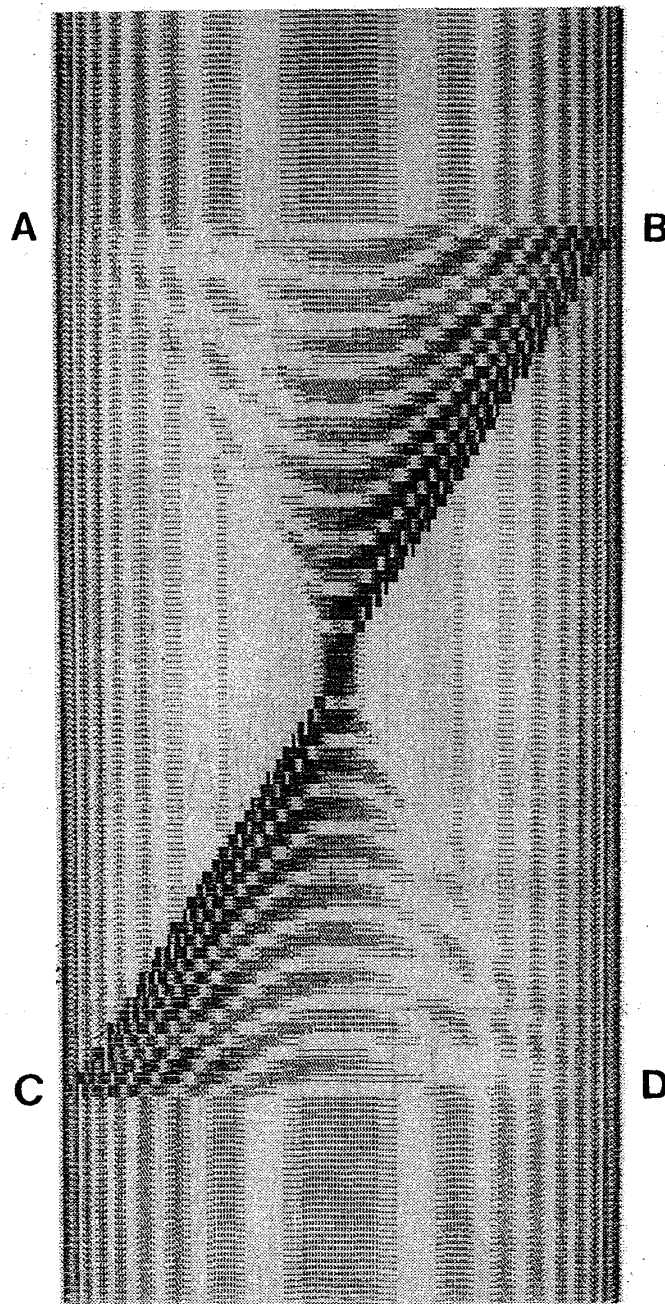


Fig. 4-11

積層欠陥を含んだ結晶に対する、シミュレーションによるセクション図形。
計算された回折強度を10段階に濃度表示している。

シミュレーション結果は、解析解とよく一致する。

シミュレーションで得られた“砂時計”の図形をFig. 4-11に示す。乾板に記録されるであろう回折強度を10段階に濃度表示している。

【4-3】 微小角粒界 (misorientation boundary) を含む結晶のセクション図形

微小角粒界を含む結晶に対しては、片川らが、彼等が「定留位相法」とよんでいる方法を数値的に行なうことにより、シミュレーション図形を与えている。¹⁾

シミュレーションをうらづける実験結果は、未だ得られていないようであるが、「定留位相法」は、【1-4】(Fig. 1-08)で紹介した、水晶の中の双晶や、前節【4-2】で述べた積層欠陥によるセクション図形を、うまく説明しているという実績がある。

高木-トウパンの式によるシミュレーション手法の検証手段の一つとして、この微小角粒界を含むケースを試みた。

【4-3-1】 微小角粒界 (misorientation boundary) とは

Fig. 4-12は、結晶中に、刃状転位 (edge dislocation) が等間隔に整列して“壁”をつくっている様子を示している。

この“壁”を境界として、左右で格子面が互いに $\Delta\theta$ だけ、傾いている。これを微小角粒界という。

転位のバーガスベクトルの大きさを b とし、転位の間隔を d とすると、粒界の傾き角、 $\Delta\theta$ は次のように与えられる。

$$\Delta\theta = b/d \quad (4-29)$$

【4-3-2】 微小角粒界を含んだ結晶に対する、シミュレーションの方法

ボルマンファンに対する、欠陥面 (微小角粒界) のはいり方は、積層欠陥の場合と同じく、Fig. 4-13に示すとおりである。図中 ABCD の部分に微小角粒界を反映した、特徴的な図形があらわれる。

本稿【4-2-3】で、積層欠陥を含むケースについてのシミュレーションの考え方を3つ示したが、微小角粒界に対してはこのうち3)の考え方が適用できる。

すなわち、欠陥面 (微小角粒界) の上下は完全結晶であるとみなし、欠陥面で波動場の“位相変調”があると考えられる。

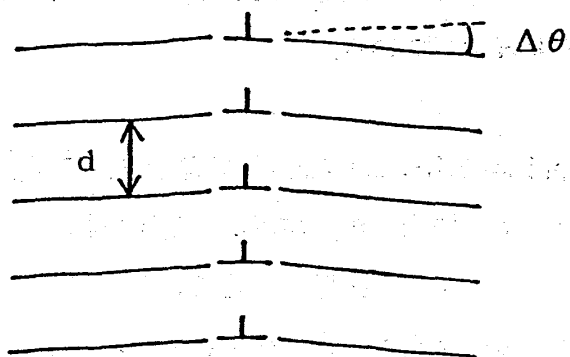


Fig. 4-12 微小角粒界

刃状転位が整列することにより微小角粒界が形成される。

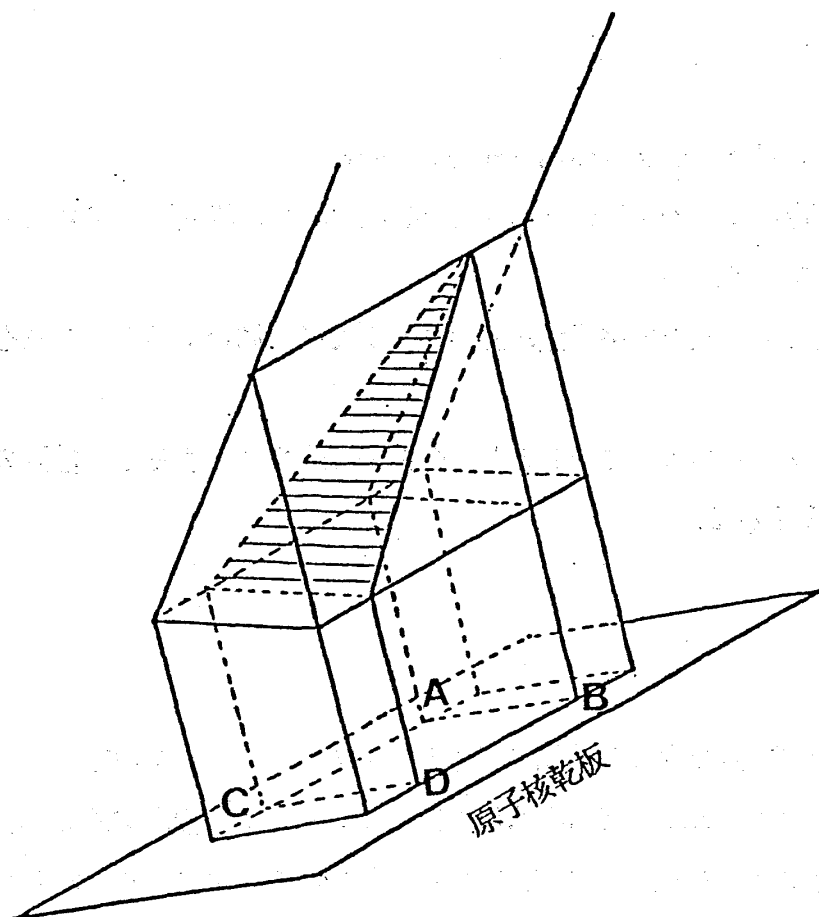


Fig. 4-13

ボルマンファンの中に、微小角粒界が入っていることを示す立体図。

乾板上のA B C Dの部分に、特徴的な図形が現われる。

高木-トウパンの式(3-02) (加藤によって導かれた形)は, Fig. 3-03の k_o , k_h を用いて, 結晶内波動場: $D(r)$ が次の形で表わされることを前提としている.

$$D(r) = D_o(r) \exp(-2\pi i k_o \cdot r) + D_h(r) \exp(-2\pi i k_h \cdot r) \quad (4-30)$$

上式(4-30)が欠陥より上(X線入射側)の部分の波動場を表わしているものとする, 欠陥より下(X線出射側)の部分の波動場: $D'(r)$ は, k_o 及び k_h をそれぞれ $\Delta\theta$ だけ回転させた波数ベクトル, k_o' 及び k_h' を用いて次のように表わされる.

$$\begin{aligned} D'(r) &= D_o'(r) \exp(-2\pi i k_o' \cdot r) \\ &\quad + D_h'(r) \exp(-2\pi i k_h' \cdot r) \\ &= D_o'(r) \exp(-2\pi i (k_o' - k_o) \cdot r) \\ &\quad \times \exp(-2\pi i k_o \cdot r) \\ &\quad + D_h'(r) \exp(-2\pi i (k_h' - k_h) \cdot r) \\ &\quad \times \exp(-2\pi i k_h \cdot r) \end{aligned} \quad (4-31)$$

(4-30)式の $D(r)$ と(4-31)式の $D'(r)$ は, $r = r_{MB}$ (r_{MB} は欠陥面上の位置ベクトル)で連続していなければならないから,

$$D_o'(r_{MB}) = D_o(r_{MB}) \exp(2\pi i (k_o' - k_o) \cdot r_{MB}) \quad (4-32-a)$$

$$D_h'(r_{MB}) = D_h(r_{MB}) \exp(2\pi i (k_h' - k_h) \cdot r_{MB}) \quad (4-32-b)$$

上式(4-32)が, 欠陥面における位相変換の式である.

すなわち, シミュレーションが欠陥面に達したところで, (4-32)式に従って位相変換を行ない, 再び同じ式によるシミュレーションを出射面まで行なえばよい.

微小角粒界を扱うには, ほかに方法がある.

最初に高木が導いた形の式(3-01)の β_h の項を使うのである.

式(3-01)で, 格子に歪みがない場合, すなわち, $\beta_h' = \beta_h$ とした場合の式を次に示す.

$$\frac{\partial D_o}{\partial s_o} = -i\pi KC \chi_{-h} D_h \quad (4-33-a)$$

$$\frac{\partial D_h}{\partial s_h} = -i\pi KC \chi_{+h} D_o + i2\pi K\beta_h D_h \quad (4-33-b)$$

β_h の定義は Fig. 3-03 参照

Fig. 4-14は、逆格子が逆格子原点 O を中心として $\Delta\theta$ (粒界の傾き角)だけ回転して、逆格子点 H が H' に移動した様子を示している。

H から k ($k = (1 + \chi_o/2)K$) の距離の軌跡: l_h^o は、H' から k の距離の軌跡: $l_h^{o'}$ に移動し、E は E' に移動する。

粒界面より上の部分での透過波、回折波の波数ベクトル k_o , k_h は、粒界面より下では、 k_o , $k_h + \Delta k_h$ ($\Delta k_h = HH'$) となる。

粒界の上下で、同じ波数ベクトル: k_o の透過波を考えることができるのは式 (4-33) (式 (3-01) の再掲) が、透過波、回折波の波数ベクトルに要求する条件が、式 (3-02) よりもゆるく、その起点が Fig. 4-14 の l_o^o 上にあればよいからである。

欠陥面 (粒界面) において、透過波については、“位相変調”はない。

回折波については、次式が成り立たなくてはならない。

$$\begin{aligned} D_h(\mathbf{r}_{MB}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_{MB}) \\ = D_h'(\mathbf{r}_{MB}) \exp(-2\pi i (\mathbf{k}_h + \Delta \mathbf{k}_h) \cdot \mathbf{r}_{MB}) \end{aligned} \quad (4-34)$$

したがって、 $D_h \rightarrow D_h'$ の“位相変調”は次式で与えられる。

$$D_h'(\mathbf{r}_{MB}) = D_h(\mathbf{r}_{MB}) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_{MB}) \quad (4-35)$$

Fig. 4-14において、 $\Delta k_h = HH'$ であるが、これは回折ベクトルに垂直である。

本研究で取り扱ったケースは、回折ベクトルに平行な欠陥面を想定しているので、上の (4-35) 式は、結局回折波についても“位相変調”を必要としないことを示している。

X線入射点から、欠陥面 (微小角粒界面) までは、式 (4-33) で、 $\beta_h = 0$ とした式を計算し、欠陥面より下では、Fig. 4-14 の図中に示すように、 $\beta_h = \Delta\theta \sin 2\theta_B$ とおいてシミュレーションを行なえばよい。

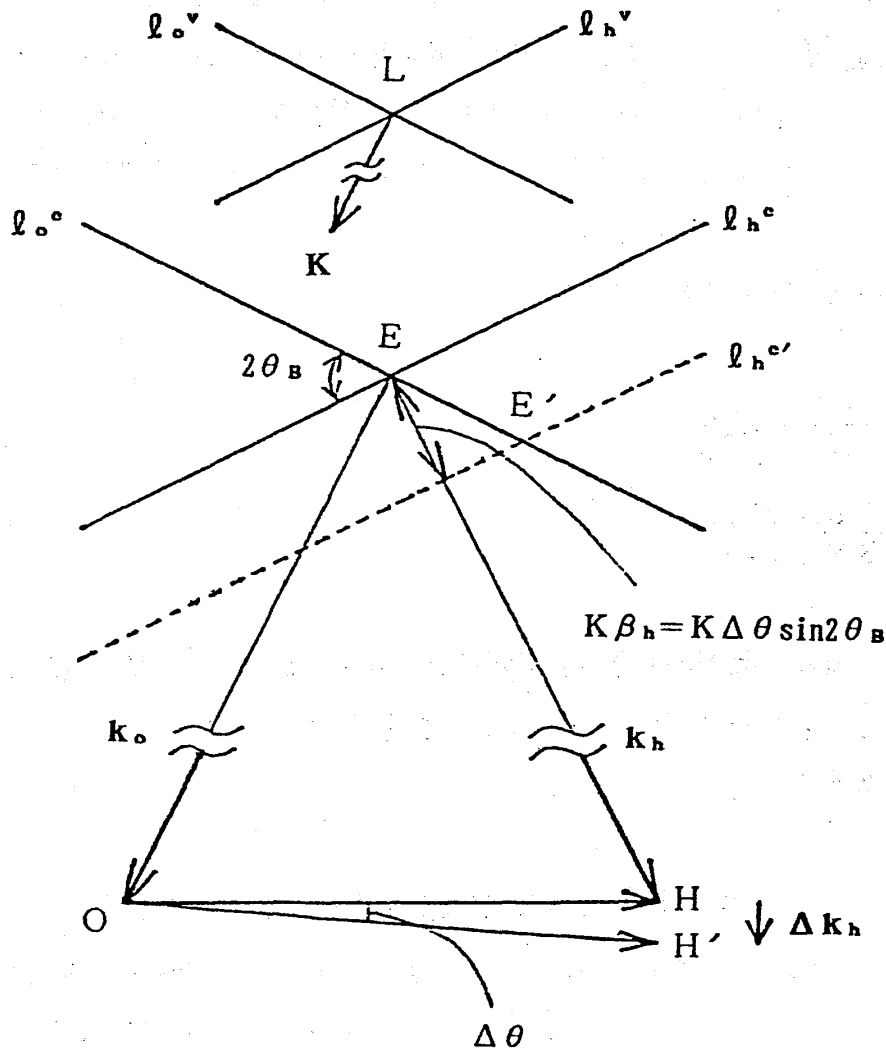


Fig. 4-14

微小角粒界を含んだ結晶に対するシミュレーションを、高木形の式(4-33)を用いて行なうための説明図。逆格子原点を中心に逆格子を $\Delta\theta$ 回転させると、逆格子点 H は、H' に、 l_h^c は $l_h^{c'}$ に、E は、E' にそれぞれ変換される。

また、 k_0 はそのまま、 k_h は $k_h + \Delta k_h$ になる。このとき、 $\beta_h = 0$ は、 $\beta_h = \Delta\theta \sin 2\theta_B$ となる。

【4-3-3】 微小角粒界を含む結晶に対するシミュレーション結果

比較対象となるべき「定留位相法」による計算結果は、数値データそのものが入手できたわけではなく、10段階の濃度表示をした、図形として与えられたものである。

ブラッグ反射の角度幅： ω_s に対して、粒界の傾き角： $\Delta\theta$ が $\Delta\theta/\omega_s = 1/8, 1/4, 1/2, 1$ の場合についてのシミュレーション結果が示されていた。¹⁾

結晶の厚さ： t は、消衰距離： τ に対して、ほぼ $t \sim 14\tau$ であることを与えられている図のペンデル縞の周期から読みとった。

尚、 ω_s と τ の表式は次のとおりである。

$$\omega_s = \frac{2C|\chi_h|}{\sin 2\theta_B} \quad (4-36)$$

$$\tau = \frac{\cos \theta_B}{KC|\chi_h|} \quad (4-37)$$

条件をそろえて行なった、高木-トウパンの式によるシミュレーション結果 (Fig. 4-16) を「定留位相法」によるもの¹⁾ (Fig. 4-15) と比較して、示す。

両者はよい一致をみている。

第5章 歪み中心を含む結晶に対するシミュレーション

本研究の目的は、本稿【1-3】 (Fig. 1-06) に示した、実験結果を説明することである。その為に3章に示したような、シミュレーション方法を工夫し、4章でその妥当性を検証した。

本章で、所期の目的である“目玉”のセクション図形に、シミュレーション結果をフィッティングさせた経緯を説明するわけで、文字どおり本稿の“目玉”である。

【5-1】 球対称な歪み場

本研究では、Si結晶を等方弾性体であると近似した。

無限の等方弾性体中に、1つの球状の歪み中心がある場合、それが周囲に及ぼす歪みは、球対称なものとなる筈である。

中心から r の距離における法線方向の変位を u 、とすると、線形弾性論から応力の釣り合いを考慮することにより、次のような微分方程式が導かれる。

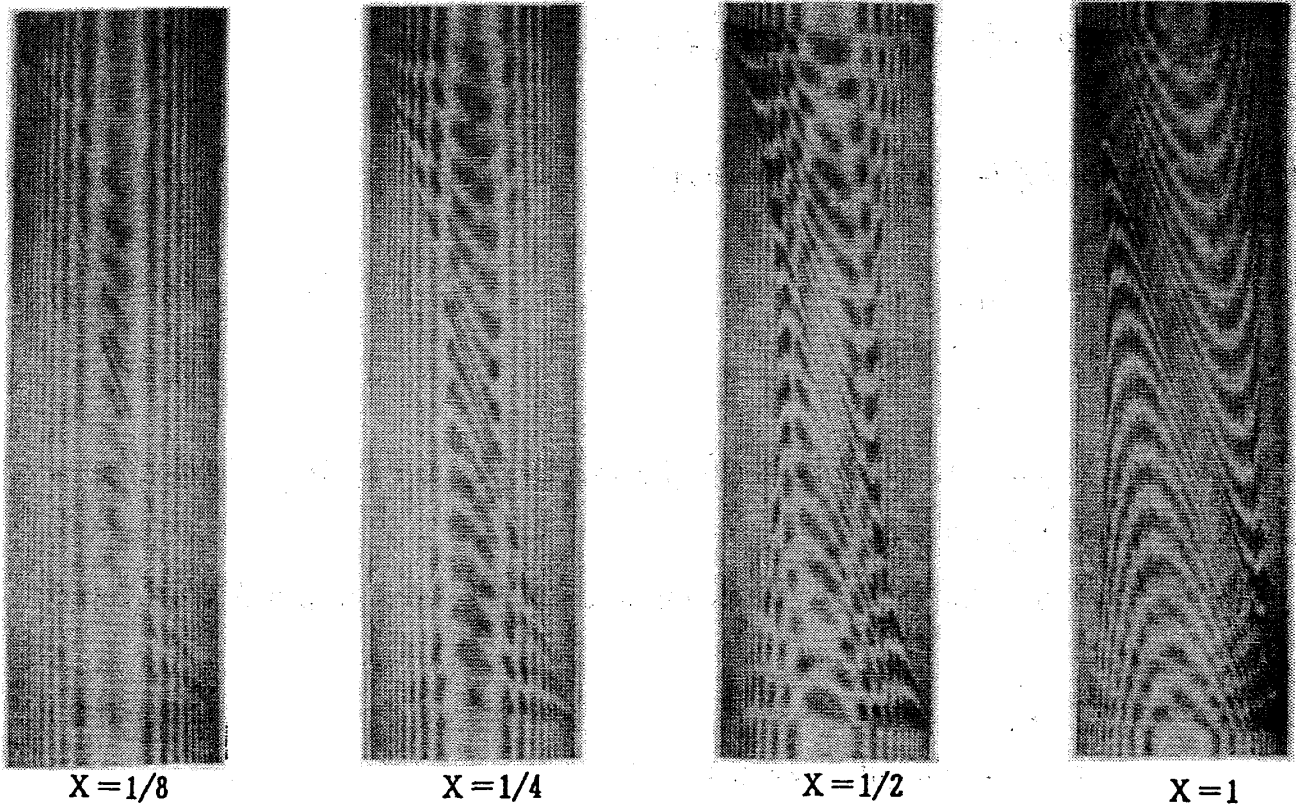


Fig. 4-15 微小角粒界のシミュレーション (定留位相法), $X = \Delta\theta / \omega_s$

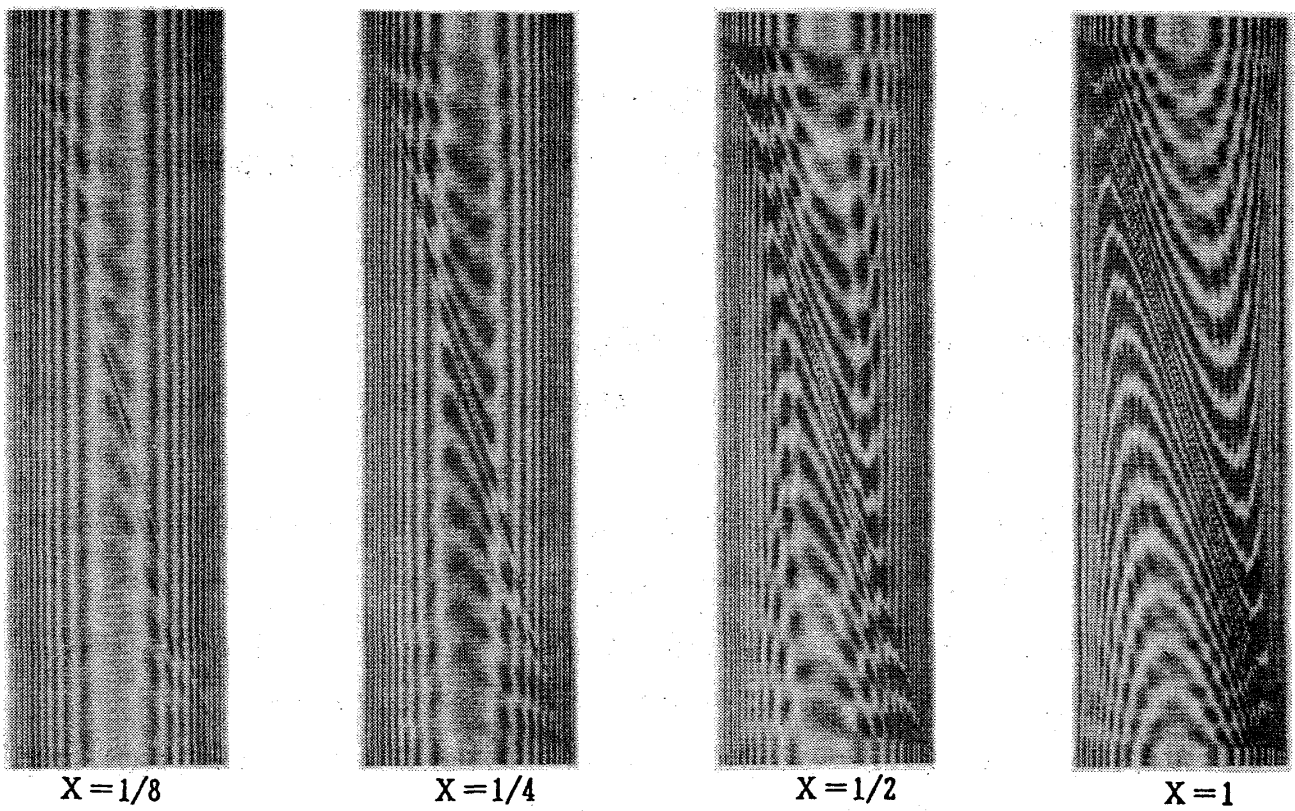


Fig. 4-16 微小角粒界のシミュレーション (高木-トウパンの式), $X = \Delta\theta / \omega_s$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + 2 \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - 2 \frac{1}{r^2} u = 0 \quad (5-01)$$

上式(5-01)の解は、次のように表わされる。

$$u = a r^{-2} + b r \quad (5-02)$$

a, b : 比例定数

上式(5-02)の $a r^{-2}$ の項が歪み中心による変位を与え、 $b r$ の項は、弾性体に加わっている静水圧による変位を与える。

静水圧は考慮する必要がないから、歪み中心による変位ベクトル： u は次式で与えられる。

$$u = a r^{-2} r_u \quad (5-03)$$

r_u : r 方向の単位ベクトル
a : 比例定数

歪み中心により、説明しようとしているセクション図形をあらためて、Fig. 5-01 (Fig. 1-06の再掲)に示す。

図の上部に観察される、“目玉”のような図形の乱れに注目している。式(5-03)を、格子変位として与えたシミュレーション結果が、この図形を再現すれば、結晶中に歪み中心が存在するといえるであろう。

【5-2】 歪み中心の位置と比例定数：a の特定

シミュレーションは、最初に、Fig. 5-01で最も著しい乱れを示している(14 14 0)反射について行なった。

球対称な歪み場の与え方には、自由度が3つある。すなわち、歪み中心の位置(結晶の深さ方向と横方向)と、式(5-03)における比例定数：a である。

最初はめくら減法に、3つのパラメータを変化させて、シミュレーション図形を出力させていたが、回数を重ねることにより、いくつかのことが経験的にわかってきた。

1) 歪み中心を、ボルマンファンの透過ビームラインの外側(Fig. 5-02の点C)に置くことにより、セクション図形に同心円があらわれる。

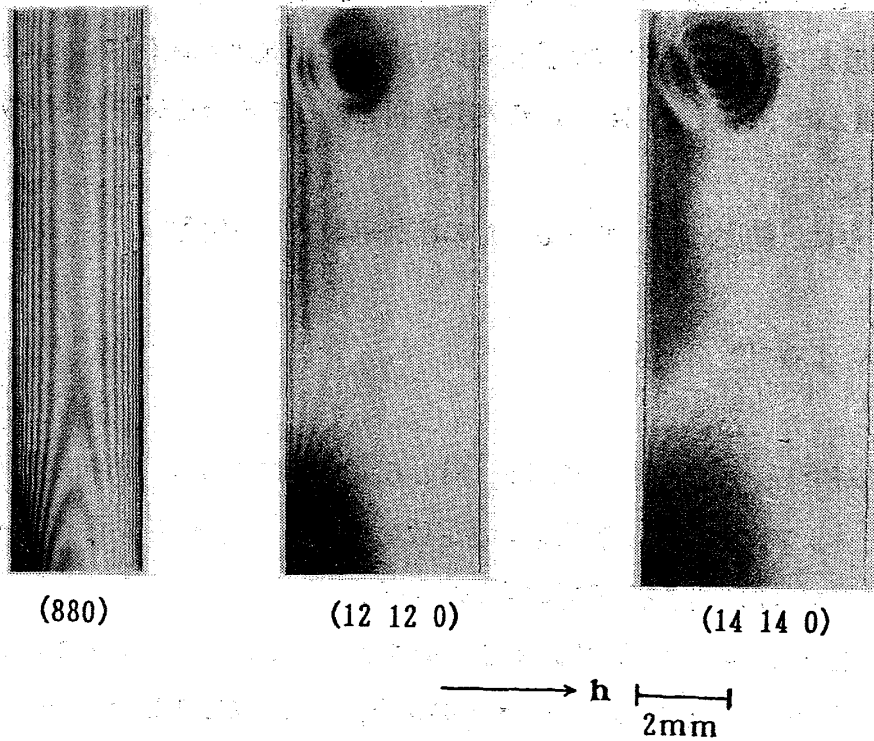


Fig. 5-01 図, 上部の乱れが, 歪み中心によるものであることがわかった.

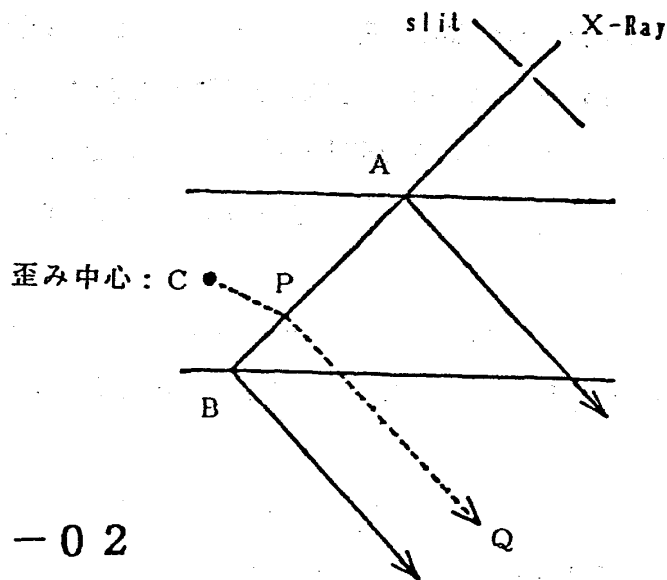


Fig. 5-02

ABのライン上で, $h \cdot u$ の内積が最大になる点 Pの回折方向への投影点 Qが, “目玉”の中心になることが, 経験的にわかった.

2) Fig. 5-02の ABのライン上で $\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}$ (\mathbf{h} : 回折ベクトル, \mathbf{u} : 格子変位ベクトル) の内積の値が最大になる点: P の回折方向への投影点: Qが同心円の中心になる。

3) Fig. 5-02の AB上で $\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}$ の内積が同じ値となる点の軌跡が回折方向へ投影されて同心円になる。

上のことをたよりに、結局、式 (5-03) の比例定数: a の値を

$$a = \pm 4 \times 10^{-18} \text{ (m}^3\text{)}$$

ボルマンファンに対する、歪み中心の位置を、Fig. 5-03に示すように特定した。

尚、シミュレーションに用いた、各反射の諸定数を Table 5-01に示す。このシミュレーションは、結晶中でのX線の吸収を考慮に入れている。

(14 14 0), (12 12 0), (8 8 0) 回折による、実験と、シミュレーションによる図形を、Fig. 5-04, 5-05, 5-06 に示す。各々の図で、左の図が比例定数: a を正の値, $a = +4 \times 10^{-18}$ としたシミュレーション結果、右の図が比例定数: a を負の値, $a = -4 \times 10^{-18}$ としたシミュレーション結果、中央の図が実験結果である。

Fig. 5-04 ((14 14 0)回折) では、実験図形に対して、シミュレーション図形は、同心円の位置、間隔、本数がよく一致する。また、実験図形で、同心円を横ぎって、斜めに白く抜けたラインが、シミュレーション図形では縦に走るラインとしてうまく再現されている。このようなラインが何故現われるのかは不明であるが、これが実験図形で斜めになっているのは、Fig. 5-01の下部に見られる 何らかの歪みの影響を受けている為と思われる。

Fig. 5-05 ((12 12 0)回折) では、“目玉”の位置および縦横の比率が実験とシミュレーションでうまく一致している。

Fig. 5-06 ((8 8 0)回折) では、実験、シミュレーションともに、大きな乱れは観察されないが、実験図形で、中央のペンデル縞にわずかにふくらみがある様子が、シミュレーションでも再現されている。

【5-3】 歪み中心のサイズの評価

前節で示した、実験結果とシミュレーション結果の一致は、FZ-Si結晶中に歪み中心が存在すると結論するに足るものであろう。

ただし、歪み中心の実体が何であるかは不明である。比例定数: a の値が正負いずれであっても、シミュレーション図形に大きな差異はないので、歪み中心がまわりの格子を膨張させて

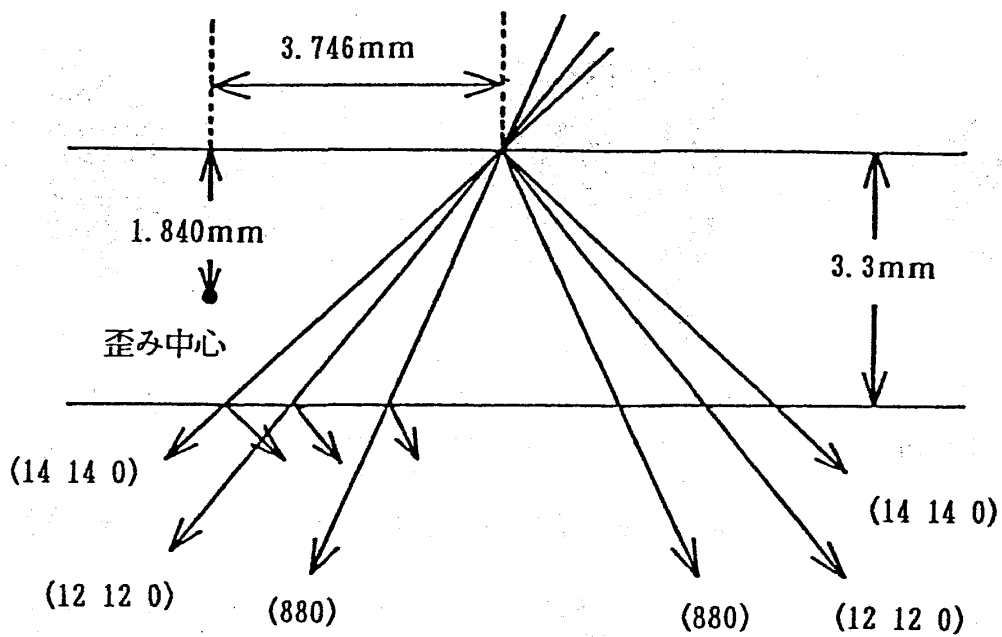


Fig. 5-03

シミュレーションと実験の比較により特定された、歪み中心の位置。

| | θ_B (deg) | $(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}$ | | 偏向因子 : C |
|---------|---------------------|----------------------------|------------------------|-------------|
| | | 実部 | 虚部 | |
| 8 8 0 | 24.62 | 1.09×10^{-7} | 9.09×10^{-10} | 1 |
| 12 12 0 | 38.68 | 3.54×10^{-8} | 4.84×10^{-10} | 1 |
| 14 14 0 | 46.81 | 2.09×10^{-8} | 3.21×10^{-10} | 1 |

Table 5-01

シミュレーションに用いた各反射の諸定数。室温での値。

吸収を考慮するため、 $(\chi_h \chi_{-h})^{1/2}$ が、虚部をもつ。

入射波の波長は、0.4Å。

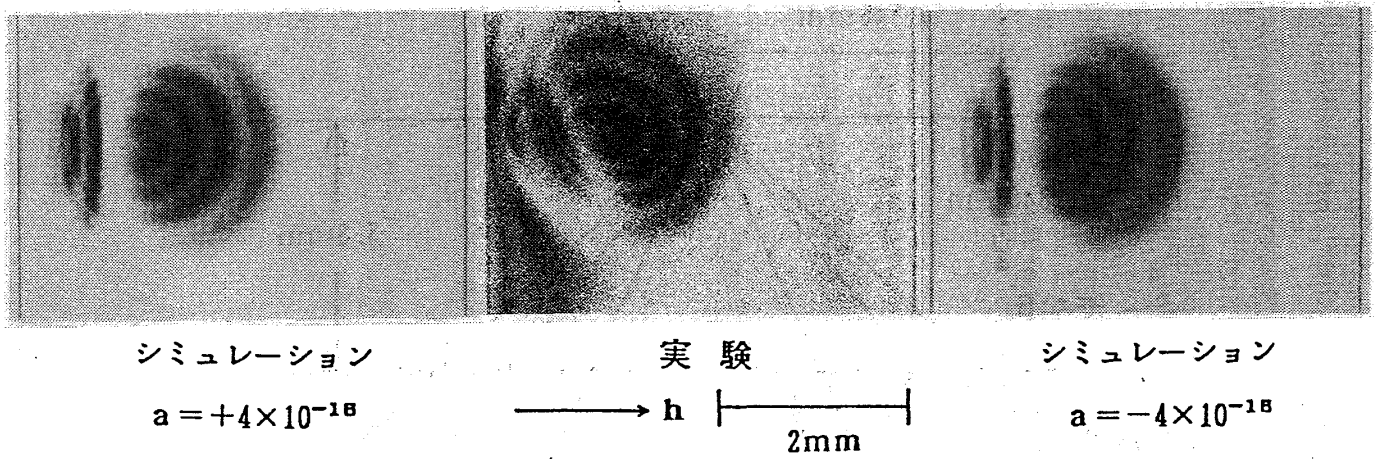


Fig. 5 - 0 4 (14 14 0)回折による, 実験図形 (中央) とシミュレーション図形 (左右)

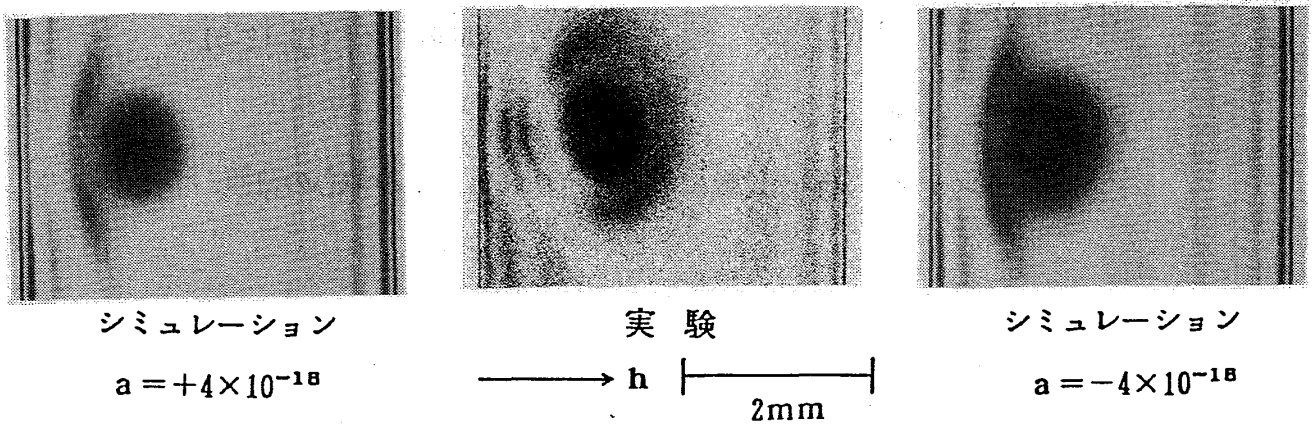


Fig. 5 - 0 5 (12 12 0)回折による, 実験図形 (中央) とシミュレーション図形 (左右)

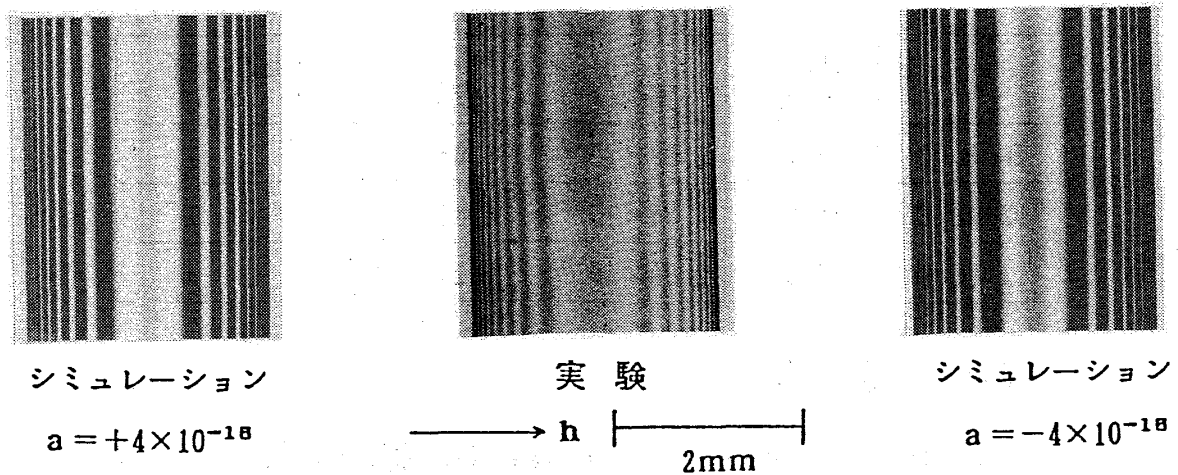


Fig. 5 - 0 6 (8 8 0)回折による, 実験図形 (中央) とシミュレーション図形 (左右)

いるのか、収縮させているのかもわからない。

しかし a の値 ($a = \pm 4 \times 10^{-18} \text{m}^3$) から、歪み中心が周囲の格子にどれだけの体積変化を及ぼしているかを評価することはできる。

歪み中心から距離: r の位置における格子変位を $u(r)$ とすると、体積変化 ΔV は、半径 r 、厚さ $u(r)$ の球殻の体積に相当する。すなわち、

$$\begin{aligned}\Delta V &= 4\pi r^2 u(r) \\ &= 4\pi r^2 a r^{-2} \\ &= 4\pi a\end{aligned}\tag{5-04}$$

上式 (5-04) に、 a の値、 $a = 4 \times 10^{-18} \text{m}^3$ を代入し、 ΔV を球の体積の式の形に表わすと、

$$\begin{aligned}\Delta V &= 4\pi (4 \times 10^{-18} \text{m}^3) \\ &= \frac{4}{3} \pi (1.06 \times 10^{-5} \text{m})^3\end{aligned}$$

となる。

すなわち、歪み中心によって、約 $10 \mu\text{m}$ の半径の球体に相当する体積が、そっくりなくなったり、増加したか、いずれかの状態にある、と評価できる。

半径 $\sim 10 \mu\text{m}$ という評価は、歪み中心のサイズそのものを示す値ではない。しかし、熱処理後の CZ-Si 結晶中の析出物のサイズとして報告されている値は、最大級でも μm オーダーであることを思えば、本研究の評価はかなり大きい。

しかも本研究の対象としたのは、CZ-Si よりはるかに完全度が高いとされてきた、高純度、高抵抗の FZ-Si である。

【5-4】 結晶表面による応力緩和（鏡像力）の効果

Fig. 5-07 は、半無限の導体（図の斜線部分）の近くに $+q$ の電荷を置いた様子を示している。

導体に表面電荷が誘起されるため、 $+q$ の電荷のまわりの電場は、球対称にならない。

導体の表面が等電位面であること、すなわち、導体の表面における電場は、表面の法線方向に向いている、という境界条件を考慮すれば、 $+q$ の周囲の電場は、導体表面に対して、 $+q$

と鏡像の位置にある $-q$ の電荷の作る仮想電場により修正されなければならない。これが鏡像力 (image force) の概念である。

鏡像力の概念は、表面における応力緩和を取り扱う手段として、弾性論にも導入されている。しかし弾性論における表面での応力緩和の問題は、上に述べた電磁気の場合ほど簡単ではない。

弾性体の表面では、垂直応力、剪断応力とも0にならなければならない。ところが、電磁気におけるような単純な“鏡像”を考慮するだけでは、垂直応力と剪断応力を、表面において同時に0とすることができないのである。

鏡像力を考慮するために、複雑な微分方程式とその境界条件を導いたが、本稿を執筆するまでに、ついにそれを解くことができなかった。

したがって、前節までに述べた歪み中心を想定したシミュレーションには、結晶表面における応力緩和が考慮されておらず、残念ながら本研究の欠所として残されたままになっている。

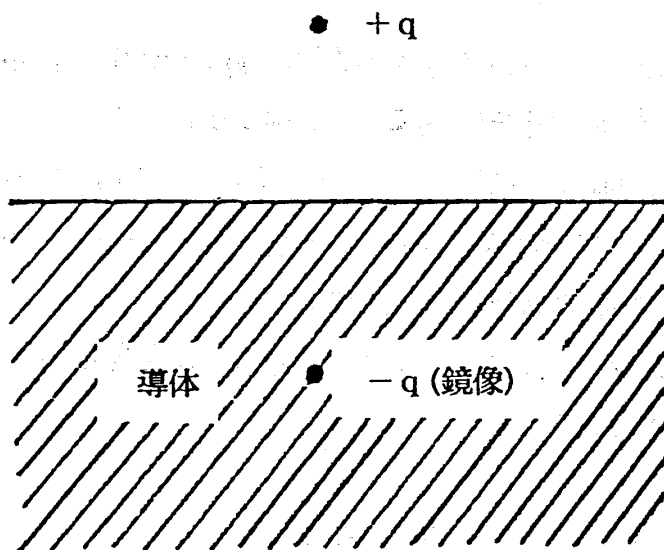


Fig. 5 - 0 7 鏡像力

総 括

- ・ セクショントポグラフィ図形を、高木-トウパンの式によるシミュレーションを行なうことにより求める方法を工夫した。
- ・ 上のシミュレーションを、完全結晶、積層欠陥や微小角粒界を含む結晶に対して行ない、実験との対応において実績のある、解析解、ないしは数値解と照合して、その妥当性を検証した。
- ・ シンクロトロン放射光を利用した、高次反射セクショントポグラフィに現われた乱れた図形を、結晶中に歪み中心の存在を仮定したシミュレーションを行なうことにより、説明することができた。
- ・ FZ-Si結晶中に存在する歪み中心は、半径約 $10\mu\text{m}$ の球体に相当する体積分、周囲の格子を膨張ないしは収縮させていると評価された。
- ・ 歪み中心を仮定した際、結晶表面による応力緩和を考慮に入れておらず、この問題が今後の課題として残されている。

以上

謝 辞

シンクロトロン放射光を利用した高次反射セクショントポグラフィに異常な図形が観察されたのは、1987年の秋のことです。試料結晶中の歪み中心を引っ掛けた可能性を指摘したのは、杉田 吉充教授と飯田 敏助手でした。両先生の指導のもとに、私が 高木-トウパンの式の勉強に取り組みはじめたのは、1988年の2月でした。

健康状態がすぐれず、無為な日々を送っていたそれまでの期間を、根気強く待っていただき、タイミングよくこの研究テーマを与えていただきました。

本研究を進めるにあたり、杉田、飯田 両先生には、直接のアドバイスをいただき、岡部俊夫先生には、常に有益な、ブレインストーミングの材料を提供していただきました。

修士課程の終了をひかえ、一応の研究成果をまとめようとしている今、指導者に恵まれたことを切に感じています。

また、本研究の材料となった実験結果は、竹野 博氏、矢合 康悦氏の手になるものです。両氏とともに机を並べていた2年半は快適なものでした。

最後に、本稿をワープロで打ってくれた、私の妹、沖津牧子さんに感謝します。

1989年 2月 筆者

参考文献

- 1) 加藤 範夫 : 「回折と散乱」 (1978)
- 2) N. Kato : J. Appl. Phys., 39, 2225 (1968)
- 3) N. Kato : Acta Cryst., A36, 763 (1980)
- 4) 杉山 弘 : 昭和61年度修士論文 (1987)
- 5) S. Iida, H. Sugiyama, Y. Sugita and H. Kawata : J. J. Appl. Phys., 27, 1081 (1988)
- 6) 竹野 博 : 昭和63年度修士論文 (1989)
- 7) A. Authier and Y. Epelboin
: Application of X-Ray Topographic Methods to Materials Science, P.145 (1983)
- 8) S. Takagi : Acta Cryst., 15, 1311 (1962)
- 9) D. Taupin : Bull. Soc. Fr. Min. Cryst., 87, 469 (1964)
- 10) N. Kato : Z. Naturforsch., 280, 604 (1973)