

X線の回折条件下における
波動場と放出電子の研究

高橋敏男

目 次

第 1 章	序 論	1
1-1	本研究の位置づけ	1
1-2	研究の目的および論文の概要	7
第 2 章	動力学的回折理論	12
2-1	はじめに	12
2-2	動力学的回折理論	12
2-2-1	基本方程式	12
2-2-2	2波近似	16
2-2-3	境界条件	18
2-2-4	ブラッグ・ケースの場合	19
2-2-4-1	結晶中の波動場	19
2-2-4-2	回折強度	21
2-2-5	分散面	24
2-3	2結晶法	35

第 3 章	実験装置	38
3-1	実験装置の概要	38
3-2	2結晶ディフラクトメータ	40
3-3	排気系	54
3-4	エネルギー分析器	55
第 4 章	Si 220 対称反射において放出される電子の入射角依存性	58
4-1	はじめに	58
4-2	実験手順	59
4-3	実験結果	62
4-4	考察	65
4-4-1	定性的(半定量的)な考察	65
4-4-2	定量的な考察	71
4-4-3	回折過程において放出される電子を測定する意義	79

第 5 章	Si 220 非対称反射において放出される光電子の入射角依存性	86
5-1	はじめに	86
5-2	実験結果	87
5-3	理論的考察	92
5-3-1	回折強度曲線	92
5-3-2	光電子収量の入射角依存性	95
5-4	非対称反射現象の 2, 3 の性質	99
5-4-1	波動場	99
5-4-2	動力学的吸収係数	105
5-4-3	ホロインテグレーション・ベクトル	107
第 6 章	中心対称性のない結晶 (GaP) から放出される光電子の入射角依存性	110
6-1	はじめに	110
6-2	実験結果	113
6-3	理論的考察	116

第 7 章	酸化膜シリコンから放出される 光電子の入射角依存性	124
7-1	はじめに	124
7-2	実験結果および定性的な考察	126
7-3	定量的な考察	130
7-4	第4章で得られた実験結果の再考 察	135
7-5	まとめ	138
第 8 章	検 討	139
8-1	はじめに	139
8-2	第4章で得られた理論式の検討	139
8-3	他の実験との比較検討	144
8-3-1	X線の回折過程において放出され る蛍光X線(ブラッグ・ケース)	144
8-3-1-1	実験結果	144
8-3-1-2	比較検討	146
8-3-2	電子線の回折過程において放出 される特性X線(ブラッグ・ケース)	148

8-3-2-1	実験結果	148
8-3-2-2	比較検討	150
8-3-3	X線の回折過程において散乱される コンプトン散乱X線, 熱散乱X線 (ブラック・ケース)	152
8-3-3-1	実験結果	152
8-3-3-2	比較検討	154
8-3-4	他の研究分野との関連	156
8-4	応用	161
8-4-1	不純物原子の位置決定	161
8-4-2	結晶表面第1層付近の構造決定	167
謝辞		169
参考文献		170

第 1 章 序 論

1-1 本研究の位置づけ

完全に近い単結晶による X 線の回折現象は動力学¹⁾的回折理論により説明される。この理論は、Darwin¹⁾(1914年)や Ewald²⁾(1916年)により独立に提唱されたのち、Laue³⁾(1931年)によりほぼ現在の形に体系化された。当時は、完全に近い単結晶が容易に得られなかったこともあり、2、3の例⁴⁾を除いて、あまり必要性はみとめられず、ほとんどの回折現象の説明には運動学的理論で十分であった。しかし、1960年代にはいり、シリコンやゲルマニウムなどの完全に近い単結晶が容易に得られるようになり、それらを用いて多くの回折実験がなされた。それらの解析には動力学的回折理論は不可欠であり、その必要性が再び見直され、現在にいたっている。

この動力学的回折理論の特徴は、回折強度曲線の

プロファイルや積分強度などの結晶外でのX線の波動場に関する知見のみならず、結晶内におけるX線の波動場に関する知見をも与えることである。前者については非常に多くの実験がなされ、理論とよく一致した結果が得られている。^{5~9)} 一方、後者の結晶内における波動場についても、古くから研究がなされている。たとえば、Bornmann^{x)}がX線の異常透過現象(ホルマン効果)を発見し、入射波と回折波の干渉効果により結晶中には吸収を受けやすい定在波と、吸収を受けにくい定在波の2種類の波が形成されていることを示したこと、あるいは、Kato-Lang¹⁰⁾がうなりあるいは振動現象を見出し(ペンデル縞)、回折波間、あるいは入射波間でも干渉が起こることを示したことなどである。また格子欠陥のある結晶など^{11~14)}については、結晶内の波動場の様子はトポグラフィを用いて詳しく研究されている。

ホルマン効果やペンデル縞は、回折されたX線自

身を観測しているため結晶中の波動場の様子は間接的にしか察することができない。ここで間接的というのは、結晶外でX線を観測すれば、結晶内での波動場を反映した結果は得られるが、結晶内での波動場そのものについての情報は得にくいという意味である。これに対して、単結晶表面から回折過程において放出される二次線（光電子、オージェ電子、蛍光X線、コンプトン散乱X線、熱散乱X線など）は、結晶内に形成されるX線の波動場と原子との相互作用の結果放出されるので、二次線の収量をしらべることにより回折過程で結晶中に形成されている波動場をより直接的にしらべられることが期待される。

このことを意識して Batterman¹⁵⁾ は、X線の回折過程で放出される蛍光X線の強度は、結晶中の波動場の変化を反映して、入射角に対して異常に変化することを示した。その後、安中、菊田、高良^{16, 17)} によりX線の回折過程で散乱されるコンプトン散乱X

線や熱散乱X線の場合にも同様な異常が見いだされた。これらの実験はブラッグケース（反射型）の回折条件を用いて行なわれたが、安中¹⁸⁾はX線のラウエケース（透過型）の回折条件を用いて結晶の表面あるいは裏面から放出される蛍光X線の強度にも異常が見いだされることを示した。

この種の最初の実験は、Knowles¹⁹⁾により中性子線の回折過程において行なわれた。中性子線を方解石 (CaCO_3) にブラッグ角の近傍の角度で入射したとき、Ca原子核から (n, γ) 反応により放出される γ -線の入射角依存性をしらべ異常を見いだした。一方、電子線の回折過程においてもボルマン効果と^{20~22)} 同じ異常透過現象が古くから知られている。

それと関連させて Duncumb²³⁾ が透過電子顕微鏡とX線マイクロアナライザーを組み合わせ、ラウエケースの回折条件において放出される特性X線の強度変化をしらべ、同様な異常を見いだした。この現象は、

さらに Hall²⁴⁾ や Cherns²⁵⁾ らにより詳しく研究された。また三宅ら²⁶⁾ は、電子線がブラッグケースの回折条件をみたすとき結晶から放出される特性X線の強度変化にも同様な異常を見出した。

このように入射線の回折過程において放出される二次線の収量の入射角依存性は、いろいろな入射線、二次線の組み合わせについてしらべられているが、そのうちのいずれもが入射線の結晶内における波動場の強度分布をしらべるのに適しているわけではない。というのは、結晶内における波動場の強度分布は深さとともに変化するため、検出する二次線の種類によつては深さ方向で異なるさまざまな波動場の強度分布を反映しているからである。このため、波動場と原子との相互作用というよりはむしろエネルギー保存則の観点から実験結果を説明している例もある。¹⁵⁾

このような状況のもとで、最近 Shchemel²⁷⁻²⁹⁾ ら²⁷⁾ や

著者ら³⁰⁻³⁸⁾により X 線の回折過程で放出される電子の収量の入射角依存性にも異常が見いだされた。

Shchemelv らは放出電子のエネルギーを分析せずにすべての電子を検出したのに対し、著者らはエネルギー分析器を用いて、内殻から放出される電子やオージェ電子について、それぞれの収量の入射角依存性をしらべた。その結果 X 線の回折過程において放出される電子の収量の入射角依存性には、結晶表面付近（放出電子の脱出深さ程度）に形成される波動場の強度分布を非常に忠実に反映した結果が得られることがわかった。一方、X 線の回折過程において放出される蛍光 X 線の強度の入射角依存性をしらべる方法においても不純物原子を表面近傍にのみ含むような試料の場合には、結晶表面付近の波動場の強度分布を反映した結果が、不純物原子から放出される蛍光 X 線の強度の入射角依存性にあらわれることがわかった。³⁹⁻⁴¹⁾ このため、X 線の回折過程で放

出される光電子, オージェ電子, 蛍光 X 線などの収量の入射角依存性をしらべる方法は, 結晶表面付近あるいは結晶表面第一層の構造をしらべる手段となる可能性があり着目されつつある。^{42~45)}

1-2 研究の目的および論文の概要

動力学的回折理論によると結晶中に形成される波動場は, ラウエケースの場合とブラッグケースの場合で少し異なる。ラウエケースの場合には, 1つの偏光成分に対して入射波および回折波の方向の波数のベクトルとほとんど同じ波数ベクトルをもつ部分波が2つずつ形成される。結晶中における波動場の強度分布は深さとともに微妙に変化し, 浅いところではこれらの部分波のうち入射波方向の波あるいは回折波方向の波どうしの干渉効果が顕著にあらわれる(ヘンデル縞)が, 深いところでは入射波方向と回折波方向の部分波どうしの干渉効果が顕著になり, 格子

面間隔と同じ周期をもつ定在波が形成される（ホルマン効果）。

これに対して、ブラッグケースの場合には、1つの偏光成分に対して入射波方向と回折波方向の部分波が1つずつ存在し、それらが干渉して格子間隔と同じ周期をもつ定在波を作る。この定在波と格子面との位相関係は、X線の入射角に対して急激に変化し、全反射領域の低角度側と高角度側とでは、2分の1周期分のずれを生ずる。また、この定在波の振幅は結晶表面からの深さとともに減衰するが、その減衰のしかたはX線の入射角に深く依存している。

このようにラウエケース、ブラッグケースいずれの場合でも、結晶中における波動場は一般に格子面間隔と同じ周期を保ちながらも深さ方向に対しても激しく変化する。このため回折過程において放出される2次線には、いろいろな深さのそれぞれ異なる波動場の情報が重ね合わされた形で含まれている。こう

この事情のためにこれまでなされてきた回折過程で放出される二次線の収量の入射角依存性をしらべる方法は、必ずしも結晶中における波動場の強度分布を実験的に確かめるのには適当でなかった。

本研究では、X線のブラッグケースの回折過程において放出される光電子やオーグメント電子の収量の入射角依存性には、結晶表面付近の波動場の強度分布が非常に忠実に反映されていることを示す。Si(220)面による対称反射の回折過程を用いる場合を旨に、今まで全く試みられていない非対称反射の回折過程を用いる場合、さらに中心対称性をもたないGaP単結晶などの回折過程を用いる場合についてこのことを示す。また、Si(220)面に酸化層を形成させた試料を用いて、この方法の応用を示唆する実験結果を示し、可能な応用について検討する。以下本論文の構成および概要について述べる。

第2章において、本論文の議論に必要な動力学的

回折理論の基礎的事項について述べる。第3章は、本研究のために設計・製作した真空2結晶デイクラクトメータを中心に、実験装置について述べる。第4章、第5章は本研究の中核をなすもので、第4章において、 $Si(220)$ 面による対称反射の回折過程において、結晶表面から放出される光電子やオーグエ電子の収量は、結晶表面付近($\sim 1000 \text{ \AA}$ 程)の原子の位置(格子面上)におけるX線の波動場の強さに比例することを、実験的および理論的に示す。第5章では、 $Si(220)$ 面を用いる非対称反射の回折過程においてもこのことが成り立つことを示す。特に、同じ結晶を用いて入射波と回折波の方向がそれぞれ逆向きであるような2つの非対称反射においては、結晶中に形成される波動場の違いを反映して、放出される光電子収量の入射角依存性に大きな差があらわれることを示す。第6章は、中心対称性をもたない結晶の場合でも第4章および第5章で得られた結果

と同じ結果が得られることを GaP を用いて示し、あわせて GaP {111} の極性を決定する。第7章では本研究で使用した X 線の回折過程で放出される電子の収量の入射角依存性をしらべる方法は、結晶表面付近の構造に関する研究に応用できるということを示唆する実験結果を示す。第8章では、本研究の実験結果を解釈するために第6章において提示された理論について検討を加え、その式は一般に回折過程において放出されるさまざまな二次線の収量の入射角依存性をも定量的に説明できることを示す。また、第7章で得られた結果をもとにし、本研究で使用された方法の応用について議論する。

第 2 章 動力学的回折理論

2-1 はじめに

動力学的回折理論については、すでに詳しい記述⁴⁶⁻⁵²⁾があるが、本論文の議論に欠くことができないので、Batterman and Cole⁵⁰⁾の解説に従って少し詳しく述べる。本論文の内容に即して主にブラッグケースの場合について、中心対称性をもたない結晶の場合でも成り立つような一般的な形式で述べる。

2-2 動力学的回折理論

2-2-1 基本方程式

Laué³⁾によると、動力学的回折理論とは結晶を構成原子と同じ周期で変化する誘電率 $K(\mathbf{r})$ をもつ連続体と考え、その中での電磁場の分布をマックスウェルの方程式から求める理論に帰着できる。 $K(\mathbf{r})$ は分極 P を用いて

$$K = 1 + P/\epsilon_0 E \quad (2-1)$$

とあらわされる。古典電磁気の理論にしたがうと

$$(P = -\frac{e^2}{m\pi\lambda^2} E)$$

$$K(r) = 1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 \lambda^2}{mc^2 \pi} \cdot \rho(r) \quad (2-2)$$

と与えられる。電子密度 $\rho(r)$ は格子の周期をもつため格子周期に関してフーリエ展開することができ、

逆格子ベクトル H を用いて

$$\rho(H) = \frac{1}{V} \sum_H F_H \exp(-i2\pi H \cdot r) \quad (2-3)$$

とあらわされる。ここで V は単位格子の体積、 F_H は結晶構造因子である。 F_H は単位格子を構成している原子の原子散乱因子 f_n を用いると

$$F_H = \sum_{\text{unitcell}} f_n \exp(i2\pi H \cdot r_n) \quad (2-4)$$

となる。吸収や異常分散の効果は f_n を形式的に複素数と考えることによりとりいれることができる。

$$F_H = \sum_{\text{unitcell}} (f_n^0 + \Delta f_n' + i\Delta f_n'') \exp(i2\pi H \cdot r_n) \exp(-M_n) \quad (2-5)$$

び与えられる。 $\exp(-M_m)$ は デバイ・ワラー 因子で 格子振動による影響をあらわす。ここで、

$$\Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \cdot \frac{\lambda^2}{\pi V} \quad (2-6)$$

で定義される Γ を用いると

$$\kappa(\mathbf{r}) = 1 - \Gamma \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp(-i2\pi\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}) \quad (2-7)$$

となる。

結晶内の電磁場を平面波で展開した

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \exp(i2\pi\nu t) \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{E}_{\mathbf{H}} \exp(-i2\pi\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r}) \quad (2-8a)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \exp(i2\pi\nu t) \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{H}_{\mathbf{H}} \exp(-i2\pi\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r}) \quad (2-8b)$$

の形で表わされると仮定する。ここで

$$\mathbf{K}_{\mathbf{H}} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{H} \quad (2-9)$$

である。(2-7), (2-8), (2-9) 式をマックスウェルの方
程式に代入し、 $(\mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{H}}) = 0$ の近似を用いると
次の基本方程式がみいだされなければならないことが
わかる。

$$\left[k^2(1 - \Gamma F_0) - (\mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{H}}) \right] \mathbf{E}_{\mathbf{H}} - k^2 \Gamma \sum_{\mathbf{P} \neq \mathbf{H}} F_{\mathbf{H}-\mathbf{P}} \mathbf{E}_{\mathbf{P}} = 0 \quad (2-10)$$

ここで k は真空中での波数 (λ^{-1}) である。吸収がある場合には、 K_H は一般に複素数で

$$K_H = K_H' - iK_H'' \quad (2-11)$$

であらわす。 K_H'' は結晶表面に垂直内向きのベクトルである。

ここで、回折条件が満たされないうちを考えると (2-10) 式より

$$K_0 \simeq k \left(1 - \frac{1}{2} \rho F_0 \right) \quad (2-12a)$$

$$= k \left(1 - \frac{1}{2} \rho F_0' \right) - i \frac{1}{2} k \rho F_0'' \quad (2-12b)$$

となる。このとき結晶中における X 線は屈折のために

$$k \left(1 - \frac{1}{2} \rho F_0' \right) \quad (2-13)$$

の大きさの波数を持ち、線吸収係数

$$\mu_0 = 4\pi |K_0''| = 2\pi k \rho F_0'' \quad (2-14)$$

で与えられる吸収をうける。

2-2-2 2波近似

(2-8)式の平面波のうち2つの波だけが強く励起されている場合には、(2-10)式は入射面(K_0' と K_H' を含む平面)に垂直な偏光成分(ρ -偏光成分)と入射面内に含まれる偏光成分(π -偏光成分)とに分け、独立に扱うことができる。 $E_0 = |E_0|$, $E_H = |E_H|$ とすると(2-10)式は次式のようになる。

$$\begin{cases} [k^2(1 - PF_0) - (K_0 \cdot K_0)] E_0 - k^2 P P F_H E_H = 0 \\ -k^2 P P F_H E_0 + [k^2(1 - PF_0) - (K_H \cdot K_H)] E_H = 0 \end{cases} \quad (2-15)$$

ここで P は偏光因子で、それぞれの偏光成分に対して

$$P = \begin{cases} 1 & (\rho\text{-偏光成分}) \\ \cos 2\theta_B & (\pi\text{-偏光成分}) \end{cases} \quad (2-16)$$

を与えられる。 θ_B は幾何学的に決まるブロッグ角である。(2-15)式の E_0 , E_H がnontrivialな解をもつためには、係数の行列式が零でなければならない。

$$\begin{vmatrix} k^2(1-\Gamma F_0) - (K_0 \cdot K_0) & -k^2 P \Gamma F_{\bar{H}} \\ -k^2 P F_H & k^2(1-\Gamma F_0) - (K_H \cdot K_H) \end{vmatrix} = 0 \quad (2-17)$$

ここで、 K_0, K_H のかわりに

$$\begin{cases} 2k\bar{\xi}_0 = (K_0 \cdot K_0) - k^2(1-\Gamma F_0) \\ 2k\bar{\xi}_H = (K_H \cdot K_H) - k^2(1-\Gamma F_0) \end{cases} \quad (2-18)$$

で定義される 2 つのパラメータ $\bar{\xi}_0, \bar{\xi}_H$ を導入すると、

(2-17) 式は、

$$\bar{\xi}_0 \bar{\xi}_H = \frac{1}{4} k^2 P^2 \Gamma^2 F_H F_{\bar{H}} \quad (2-19)$$

となる。 $|k| \simeq |K_0| \simeq |K_H|$ の近似を用いると (2-18) 式は

$$\begin{cases} \bar{\xi}_0 = |K_0| - k \left(1 - \frac{1}{2} \Gamma F_0\right) & (2-20a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{\xi}_H = |K_H| - k \left(1 - \frac{1}{2} \Gamma F_0\right) & (2-20b) \end{cases}$$

となり、 $\bar{\xi}_0, \bar{\xi}_H$ は結晶中で許される波数 $|K_0|, |K_H|$ の平均屈折率的で補正された結晶中の波数 ((2-12) 式)

からのずれをあらわすパラメータであることがわかる。

このとき E_H の E_0 に対する比は

$$\frac{E_H}{E_0} = - \frac{2\bar{\xi}_0}{k |P| \Gamma F_{\bar{H}}} = - \frac{k |P| \Gamma F_H}{2\bar{\xi}_H} \quad (2-21)$$

で与えられる。

2-2-3 境界条件

境界条件として X 線の入射角 θ および結晶表面の方位を与えればそのときの γ_0 , γ_H は定まり、 K_0 , K_H , E_H/E_0 の値も決定される。ここで結晶表面の方位をあらわすパラメータ (非対称度)

$$b = \gamma_0 / \gamma_H \quad (2-22)$$

を導入する。 γ_0 , γ_H はそれぞれ入射波および回折波の方向の結晶表面に垂直かつ内向き方向に対する方向余弦であり、ブラッグケースの場合には、結晶表面と格子面のなす角 α を用いてそれぞれ $\sin(\theta_B + \alpha)$, $-\sin(\theta_B - \alpha)$ であらわすことができる。但し α の符号は入射角がブラッグ角よりも大きい場合を正にとる。さらに入射角 θ のブラッグ角 θ_B からのずれ $\Delta\theta$ をあらわすパラメータとして

$$\eta = \frac{b \Delta \theta \sin 2\theta + \frac{1}{2} \rho F_0 (1-b)}{\rho |P| |b|^{\frac{1}{2}} [F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-23)$$

を導入すれば、 ξ_0 , ξ_H , F_H/E_0 はそれぞれ

$$\xi_0 = \frac{1}{2} k |P| |b|^{\frac{1}{2}} \rho [F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}} [\eta \pm (\eta^2 + b/|b|)^{\frac{1}{2}}] \quad (2-24)$$

$$\xi_H = \frac{1}{2} k |P| |b|^{\frac{1}{2}} \rho [F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}} [\eta \pm (\eta^2 + b/|b|)^{\frac{1}{2}}]^{-1} \quad (2-25)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_H}{E_0} &= - \frac{k |P|^{\frac{1}{2}} \rho [F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}} [\eta \pm (\eta^2 + b/|b|)^{\frac{1}{2}}]}{k \rho \rho F_{\bar{H}}} \\ &= - \frac{|P|}{\rho} \cdot |b|^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{[F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}}}{F_{\bar{H}}} [\eta \pm (\eta^2 + b/|b|)^{\frac{1}{2}}] \quad (2-26) \end{aligned}$$

で与えられる。

2-2-4 ブラッグケースの場合

2-2-4-1 結晶中の波動場

入射X線が回折条件をみたしているときの結晶中の任意の位置における波動場は(2-8a)式より求めることができる。2波近似のブラッグケースの場合には

$$E(r, \eta) = E_0 \exp(-i2\pi K_0 \cdot r) + E_H \exp(-i2\pi K_H \cdot r) \quad (2-27)$$

で与えられる。回折条件をあらわす η が与えられる
 は、結晶中の任意の位置 r における波動場の強さは
 それぞれの偏光成分に対して容易に求めることができる。 η の偏光成分の強度は、入射強度 $|E_0|^2$ で規格
 化すれば、

$$\begin{aligned} I_f(r, \eta) &= |E(r, \eta)|^2 / |E_0|^2 \\ &= \exp(-4\pi K_0'' \cdot r) \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r) \right|^2 \quad (2-28) \end{aligned}$$

となる。ここで $K_0'' = K_H''$ の関係を用いた。 K_0'' は結晶
 表面に垂直かつ内向きのベクトルで、(2-20a)式より

$$|K_0''| = \left[\frac{1}{2} k^2 \Gamma H_0'' - \zeta_0'' \right] / r_0 \quad (2-29)$$

で与えられる。なお、(2-28)式の第2因子を

$$\left\{ 1 + \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 + P 2 \operatorname{Re} \left(\frac{E_H}{E_0} \right) \right\}$$

とおけば、2つの偏光成分について一般的に成り立
 つ式となる。

指数関数である(2-28)式の第1因子はX線の結
 晶中における減衰をあらわす。 $4\pi |K_0''|$ は結晶表面に
 垂直かつ内向き方向の吸収係数を表わし、動力学的

吸収係数とよばれる。この動力的吸収係数 μ_3 は

(2-14), (2-24), (2-29) 式より

$$\mu_3(\eta) = \frac{\mu_0}{\gamma_0} \left[1 - |P||b|^{\frac{1}{2}} \int_m \left\{ \frac{(F_H F_{\bar{H}})^{\frac{1}{2}}}{F_0} \left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \right] \quad (2-30)$$

が与えられる。

一方、(2-28)式の第2因子は、回折に関与している格子面間隔を d_{hkl} とすれば、 $|H| = d_{hkl}^{-1}$ の関係があるので、格子面間隔と同じ周期をもつ定在波を意味し、その等位相面は格子面と平行である。また、定在波の節や腹と格子面との位相関係は E_H/E_0 によって決定され、回折条件 η の値に対して微妙に変化する。詳しいことは第4章で論じる。

2-2-4-2 回折強度

単位面積あたりのエネルギーに関して、入射波に対する回折波の強度は、(2-26)式より

$$\left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 = |b| \left| \frac{[F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}}}{F_{\bar{H}}} \left\{ \eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\} \right|^2 \quad (2-31)$$

で与えられる。ここで、X線の屈折率はほとんど1であるため結晶表面の境界においては $|E_H/E_0|^2$ の値は結晶の内外で等しいという近似を用いた。実際に必要となる量は、回折波の入射波に対する全エネルギーの比である。回折前後のビームの断面積を考慮して

$$\frac{P_H}{P_0} = \frac{\gamma_H}{\gamma_0} \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{[F_H F_{\bar{H}}]^{\frac{1}{2}}}{F_{\bar{H}}} \left\{ \eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\} \right|^2 \quad (2-32)$$

となる。

中心対称性のある結晶の場合には、原点を適当に選べば $F_H = F_{\bar{H}}$ となる。一般に $|F_H'| \gg |F_{\bar{H}}'|$ の関係があるので、 $\eta (= \eta' + i\eta'')$ は

$$\eta' = \frac{b \Delta \theta \sin 2\theta + \frac{1}{2}(1-b) \Gamma F_0'}{|P| |b|^{\frac{1}{2}} \Gamma F_H'} \quad , \quad (2-33)$$

$$\eta'' = -\frac{F_H''}{F_H'} \left(\eta' - \frac{\frac{1}{2}(1-b)}{|P| |b|^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{F_0''}{F_H'} \right) \quad (2-34)$$

と表わすことができる。さらに(2-26), (2-32)式は

それぞれ

$$\frac{E_H}{E_0} = -|b|^{\frac{1}{2}} \left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2-35)$$

$$\frac{P_H}{P_0} = \left| \eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right|^2 \quad (2-36)$$

となる。

2-2-5 分散面 (中心対称性のある吸収のない結晶の場合)

吸収のない結晶の場合には、(2-19)式の右辺 $\frac{1}{4}k^2 \cdot P^2 P'^2 F_H F_{\bar{H}}$ は実数となる。従って、 K_0 , K_H は逆格子点 $O(000)$ および $H(hkl)$ を中心とする半径が $k(1 - \frac{1}{2}PF_0)$ の球を漸近球とする双曲面を表わす。図2-1は、 K_0 と K_H を含む平面による分散面の切り口の漸

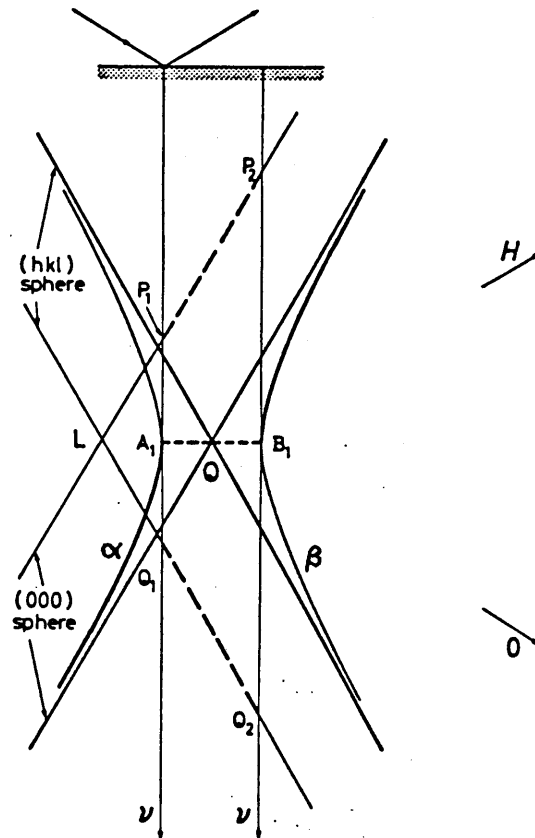


図2-1. 分散面のラウエ点付近の拡大図.

近線の交点 Q 付近を拡大して示したものである。また、真空中での波数 k を半径とする同様な球の紙面上の交点を L で示す。 L はラウエ点と呼ばれる(著者^{*)}によつては Q 点のことをラウエ点と呼ぶこともある)。 L 点に近い方の曲面を α -ブランチ、遠い方の曲面を β -ブランチと呼ぶ。 ϵ_0 , ϵ_H の値は、

(2-20)式からわかるように、 α -ブランチではそれぞれ正、 β -ブランチではそれぞれ負の値を持つ。

分散面上のある点が解として許される場合には、その点を始点として、逆格子点 $O(000)$ および $H(hkl)$ を終点とするベクトルが、それぞれ結晶中で許される波数ベクトル K_0 , K_H をあらわす。また、そのときの E_H/E_0 の値は一義的に決定される(2-21式)。

このように吸収がない場合には、境界条件に関係なく分散面が決まり、その面上の各点に対して K_0 , K_H , E_H/E_0 の値がそれぞれ一義的に決定される。境界条件とは、この分散面上のどの点が解として許さ

れるかを決めるものにすぎない。

境界条件は、(2-8)式で与えられる E, H と、結晶外における入射波、回折波の E, H とは、結晶表面においてその接線成分が連続であるというこにより与えられる。屈折率がほとんど1に近いため E, H の振幅の接線成分の連続性は無条件に成り立つ。従って、波数ベクトルの接線成分が等しくなければならぬ。図2-2は、このことを分散面上で図示したものである。まず、原点 O を終点とする入射波の真空中における波数ベクトルを引く。次に、その

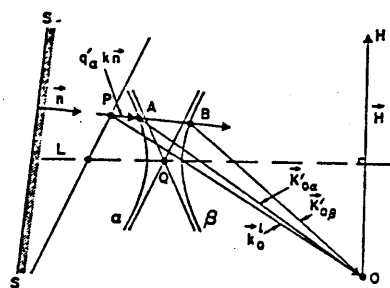


図2-2. 分散面と境界条件.⁵⁰⁾

ベクトルの始点を通り結晶表面に垂直な法線 (レ-法線) を引く。その法線と分散面との交点 (tie point) が、その境界条件のときに許される解を示す。分散面上の点が決まれば、そのときの結晶中における波数ベクトル K_0 , K_H および E_H/E_0 の値が一義的に定まるのは先に述べた通りである。このように、結晶表面の方位が決まっている場合に入射角をかえるということは、レ-法線の位置をかえるということにほかならない。それに従って、その条件のときに励起される分散面上の点が決まってくる。

ブロッグ、ケースの回折条件においては、一般にレ-法線は、 α -ブランチあるいは β -ブランチの分散面と2つの交点をもつか、あるいは2つのブランチの間を通り実空間では1つも交点をもたないかのいずれかである。図2-1は対称反射の場合の分散面を示したものである。入射角を変化させると、レ-法線が A_1 と B_1 の間を通るときには分散面と交点をもたない。レ-

かし、この領域で ϵ_0 , ϵ_H のとりうる値は、境界条件を指定すれば決定することが出来る。この領域では ϵ_0 , ϵ_H は一般に複素数となるが、それらの実数部 ϵ_0' , ϵ_H' で決まる点は図 2-1 上に示すことが出来る。対称反射の場合には、そのような点は図の A_1 と B_1 を直線で結ぶ線上 (図の破線) にのっている。この領域は (2-36) 式からわかるように $|M| \leq 1$ の領域に対応しており、そのとき P_H/P_0 の値は 1 となり入射 X 線が全反射することも容易にわかる。

ところで、分散面上のある点が励起されたとき結晶中におけるエネルギーの流れの方向は、古典電磁気の場合と同様にポインティングベクトルで与えられ、その方向は分散面に垂直である⁵³⁾ ということが知られている。このため、 ν -法線が α -ブランチあるいは β -ブランチの分散面と交わる 2 つの交点のうち 1 つはエネルギーの流れる方向が結晶表面より上向きになる。このことは結晶中に X 線源があることを意味

し、物理的に許されない。このような考察から、対称反射の場合に許される分散面上の点は、 α -ブランチの下半分および β -ブランチの上半分、すなわち、図2-1における太い実線上になければならない。

非対称反射の場合でもほぼ同様なことが成り立つ。図2-3, 図2-4は、それぞれ入射波と回折波の方向を逆にするような非対称度が b と b^{-1} の2つの非対称反射の場合について分散面を示したもので、それぞれ物理的に意味のある領域を太い実線で示してある。また、 A, B で結ばれる領域で入射 X 線は全反射することとは対称反射の場合と同じである。

ここで注意しなければならないことは、 α -ブランチあるいは β -ブランチ上の各点に対しては境界条件に関係なく $K_0, K_H, E_H/E_0$ の値は決定されるが、2つのブランチの間の領域では境界条件を決定しなければそれらの値も決定されないこと、さらに α -ブランチあるいは β -ブランチ上の点は必ずしも励起さ

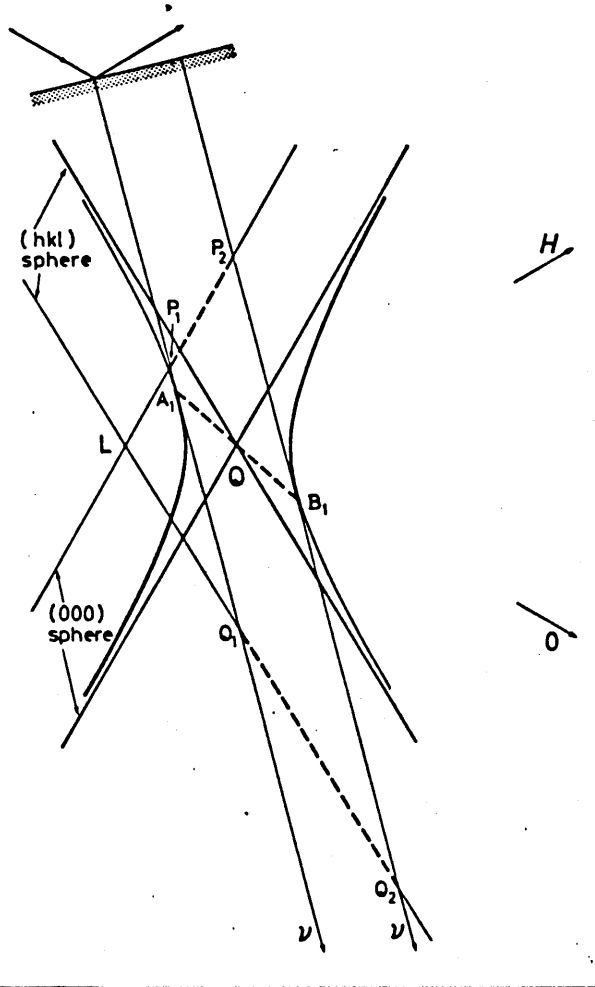


図2-3. 分散面とV-法線
($|b| > 1$ の場合)

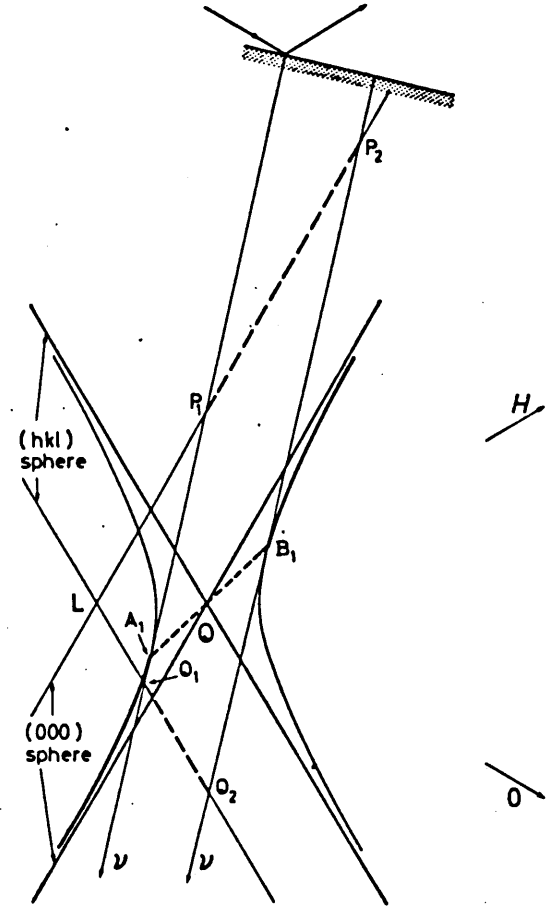


図2-4. 分散面とV-法線
($|b| < 1$ の場合)

れるとは限らないが、仮に励起されたとしてもその点が励起されているときの η の値は境界条件によって異なるということである。

図2-5は $\text{Si}(220)$ 面が $\text{CuK}\alpha$ 線の波長をもつX線に対して回折条件をみたしているとき、 α -ブランチおよび β -ブランチ上の各点に対して $|E_H/E_0|$ の値を模式的に示したものである。対称反射 ($b = -1.0$)と2つの非対称反射 ($b_I = -10.8$, $b_{II} = b_I^{-1}$)の場合について、全反射領域における $|E_H/E_0|$ の値も示してある。(2-35)式からわかるように $|E_H/E_0|$ の値の η の値に対する変化は、非対称度が $b_I = -10.8$ の場合、非対称度が $b_{II} = b_I^{-1}$ の場合に比べて、 $|b_{II}|^{\frac{1}{2}} / |b_I|^{\frac{1}{2}} = |b_I| = 10.8$ 倍だけ縦軸の値が大きいの。これに対して(2-36)式で与えられる回折強度 (P_H/P_0)の値は、非対称度 b に関係なく同じ η の値に対しては全く同じになる。すなわち回折強度曲線はよく知られた Darwin-Prins カーブになる。

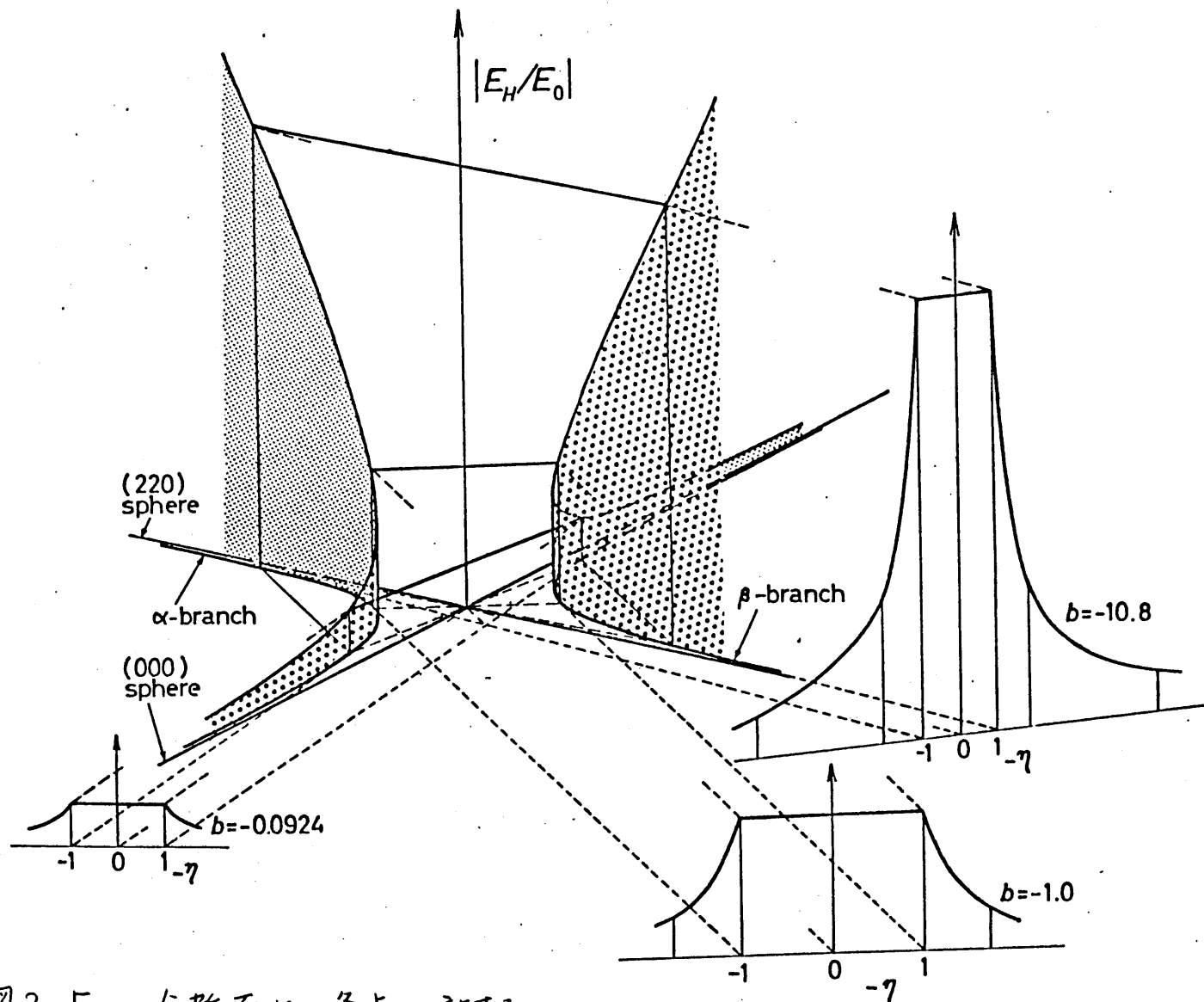


図2-5. 分散面上の各点に対する $|E_H/E_0|$ の値を示す模式図

吸収のある場合には、これらの性質は一部修正をうける。一般に非対称度が異なれば回折強度曲線のプロファイルも異なる。但し、非対称度が b と b' の関係にあるそれぞれ2つの非対称反射に関しては、 η' のスケールで見れば回折強度曲線のプロファイルは同じになる。またこの2つの非対称反射に関しては、同じ η' の値に対しては $|E_H/E_0|$ の値が b 倍だけ異なるといったことも吸収がない場合と同じである。詳しいことは第5章で検討する。

次に θ のスケールで見たい場合の回折強度曲線の性質を吸収のある結晶の場合について述べる。(2-23), (2-24) 式からもわかるように、X線が照射角 θ_0 で結晶に入射しているときには、回折波の射出角 θ_H は次式で与えられる。⁵⁴⁾

$$\theta_0 = \theta_B + (1 - b^{-1})A - B\eta |b|^{-\frac{1}{2}} \quad (2-37)$$

$$\theta_H = \theta_B + (1 - b)A - B\eta |b|^{\frac{1}{2}} \quad (2-38)$$

但し、

$$A = \frac{\Gamma |F_0|}{2 \sin 2\theta_B}, \quad B = \frac{P P |F_{H1}'|}{\sin 2\theta_B} \quad (2-39)$$

(2-37)式からわかるように、回折強度曲線の全反射領域に対応する角度は、 $|b|^{-\frac{1}{2}}$ に比例する。このことは、図2-3, 2-4において、 $\overline{P_1 P_2}$ が $|b|^{-\frac{1}{2}}$ に比例することを示す。一方、入射波の全反射領域に対応する回折波の角度広がり、(2-38)式からわかるように $|b|^{\frac{1}{2}}$ に比例する。このことは、図2-3, 2-4において $\overline{Q_1 Q_2}$ が $|b|^{\frac{1}{2}}$ に比例することをあらわす。

2-3 2結晶法

X線回折強度の測定には通常2あるいは3結晶ディフラクトメータが使用される。そのうち特に、2結晶ディフラクトメータにおいて、第1、第2結晶とも同じ格子面を用いる(+)、(-)平行配置は、波長による分散がなく回折強度が強いこと、角度分解能も比較的高いことなどの理由によりよく使用される(図2-6)。第1結晶がモノクロメータ、第2結晶が

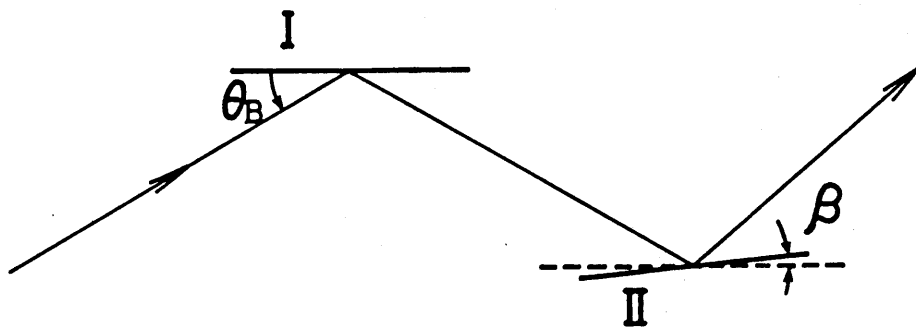


図2-6. 2結晶法における(+,-)平行配置.

試料である。ここでは2結晶法の(+)、(-)平行配置についてのみ説明⁴⁷⁾を加える。

モノクロメータに入射するX線の角度分布(α : 水平方向, ρ : 垂直方向)を $G(\alpha, \rho)$ 、スペクトル分布(λ_0 : 中心の波長)を $J(\lambda - \lambda_0)$ 、結晶の反射能((2-32)式)をそれぞれ $R_1(\Delta\theta)$, $R_2(\Delta\theta)$ とする。第1結晶は λ_0 に対するブラッグ条件をみたす角度に固定されているものとする。第2結晶の λ_0 に対するブラッグ角からの角度のずれを β とすると、回折強度は

$$I(\beta) = \iiint J(\lambda - \lambda_0) G(\alpha, \rho)$$

$$\cdot R_1\left(-\alpha - \frac{\rho^2}{2} \tan \theta_1, \lambda_0 - (\lambda - \lambda_0) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \lambda}\right)_{1, \lambda_0}\right) \quad (2-40)$$

$$\cdot R_2\left(-(\alpha + \beta) - \frac{\rho^2}{2} \tan \theta_2, \lambda_0 - (\lambda - \lambda_0) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \lambda}\right)_{2, \lambda_0}\right) d\lambda d\alpha d\rho$$

で与えられる。第1, 第2結晶とも同じ結晶の同じ格子面を用いる場合には,

$$\chi = -\alpha - \frac{\rho^2}{2} \tan \theta \lambda_0 - (\lambda - \lambda_0) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \lambda_0}\right)$$

とおくことにより、回折強度は

$$I(\beta) = c \int R_1(x) R_2(x-\beta) dx \quad (2-41)$$

で与えられる。

実際には、 σ -偏光および π -偏光成分の重ね合わせで与えられる。入射強度で規格化すると

$$I(\beta) = \frac{\int R_1^\sigma(\alpha) R_2^\sigma(\alpha-\beta) d\alpha + \int R_1^\pi(\alpha) R_2^\pi(\alpha-\beta) d\alpha}{\int R_1^\sigma(\alpha) d\alpha + \int R_1^\pi(\alpha) d\alpha} \quad (2-42)$$

となる。

第3章 実験装置

3-1 実験装置の概要

本研究では、X線の回折過程において放出される電子の収量の入射角依存性をしらべるために、図3-1に模式的に示すような装置を用いた。装置は真空2結晶ディフラクトメータ、X線および電子線の検出器系、X線発生装置から構成される。この装置の性能、特徴などを以下に記す。

1. 2結晶ディフラクトメータは、高真空中で動作可能なものを設計・製作した。特に、試料がある第2結晶の極微小回転機構には円筒のトーションを利用し、 $0.1''$ 以下の回転精度をもたせた。
2. 127° 静電偏向型の電子エネルギー分析器を設計・製作し、試料から放出される電子をエネルギー分析して測定できるようにした。
3. 微小な電子電流を検出するために、チャンネル

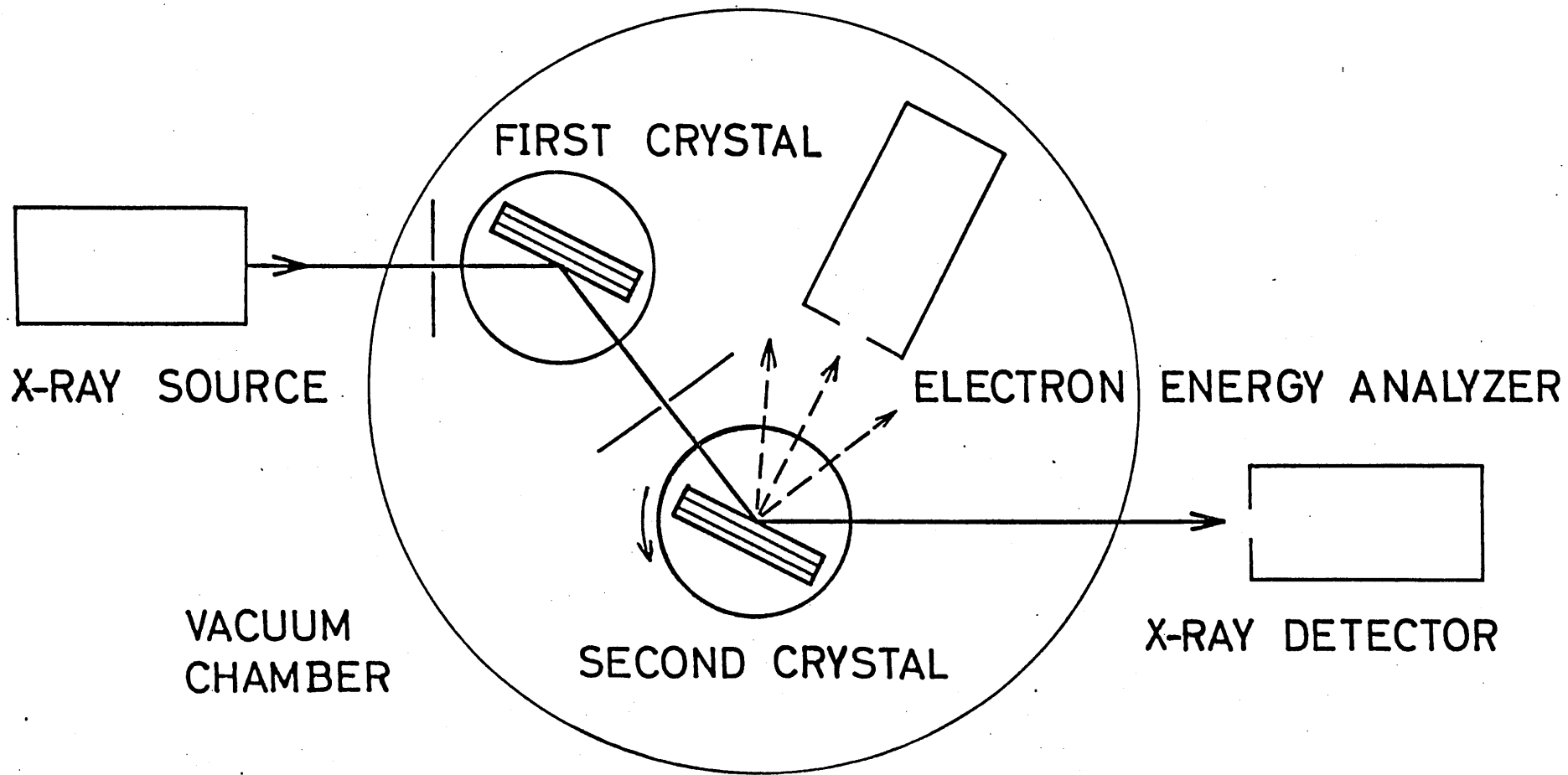


図3-1 実験装置の模式図.

- 型二次電子増倍管によるハルス計測法を用いた、
4. 二次電子増倍管を S/N 比の良い状態で使用する
ために、オイルフリーな高真空が得られるような
真空排気系を用いた。
 5. 信号強度を強くするために、X線源には回転対
陰極X線発生装置 (60kV, 200mA) を使用した。
 6. 測定の大部分を自動化し、測定精度の向上をよ
かった。

3-2 2結晶ディフラクトメータ

一般に、2結晶ディフラクトメータ^{55~60)}の各結晶のゴ
ニオメータに要求される駆動機構は、X線の入射角
をかえるための θ 軸回転機構、結晶の格子面を θ 軸
と平行にするための ω 軸回転機構および方位角
回転機構、結晶の任意の位置を θ 軸上に移動させる
ための平行移動機構などである。

本研究のために設計、製作された2結晶ディフラク

トメータ³⁴⁾のもつ機能を表 3-1 に示す。各機構の有無をそれぞれ○および×印で示す。◎印のものは、真空槽を排気したのちも大気側から操作可能な機構である。なお、方位角回転機構および平行移動機構のうち一つは、必要に応じてゴニオメータヘッドを工夫することによりその機能をもたせた。

この真空 2 結晶ティフラクトメータの特徴は、

1. 円筒のトーションを利用^{61~63)}して、高精度、高安定性のある極微小回転機構を第 2 結晶の回転軸に組みこんだ。
2. 真空槽の外から操作できる機構、大気側と真空

	第1結晶ゴニオメータ		第2結晶ゴニオメータ	
○軸粗回転・クランプ	○	○	○	○
◎軸微小回転・クランプ	◎	◎	◎	◎
◎軸極微小回転		×		◎
あおり角回転		○		◎
方位角回転		×		×
平行移動(X, Y)	○	×	○	×

表 3-1. 真空 2 結晶ティフラクトメータの機能

側の結合部分には、ルーズ、カップリングを用い、各操作後はあそばせておくことが可能な設計にした。このことにより、真空槽を排気したときに生ずるはずみかゴニオメータに伝わることを避けることができる。

3. デイフラクトメータが真空槽中に設置されていること。およびデイフラクトメータや真空槽には、スプリングなどの一部の部品を除いて同一の材質（ステンレス鋼 SUS 304）を用いたことなどのために、周囲の温度変化の影響を比較的うけにくい。などである。

図3-2に2結晶デイフラクトメータの平面図を示す。デイフラクトメータは直径450mmφ、高さ500mmの真空槽(V)の中に組み込まれている。第1結晶、第2結晶用のゴニオメータ(G1, G2)は、円形のベース・プレート(B)の上に設置されている。そのベース・プレートは真空槽の底板(厚さ15mm)と三本

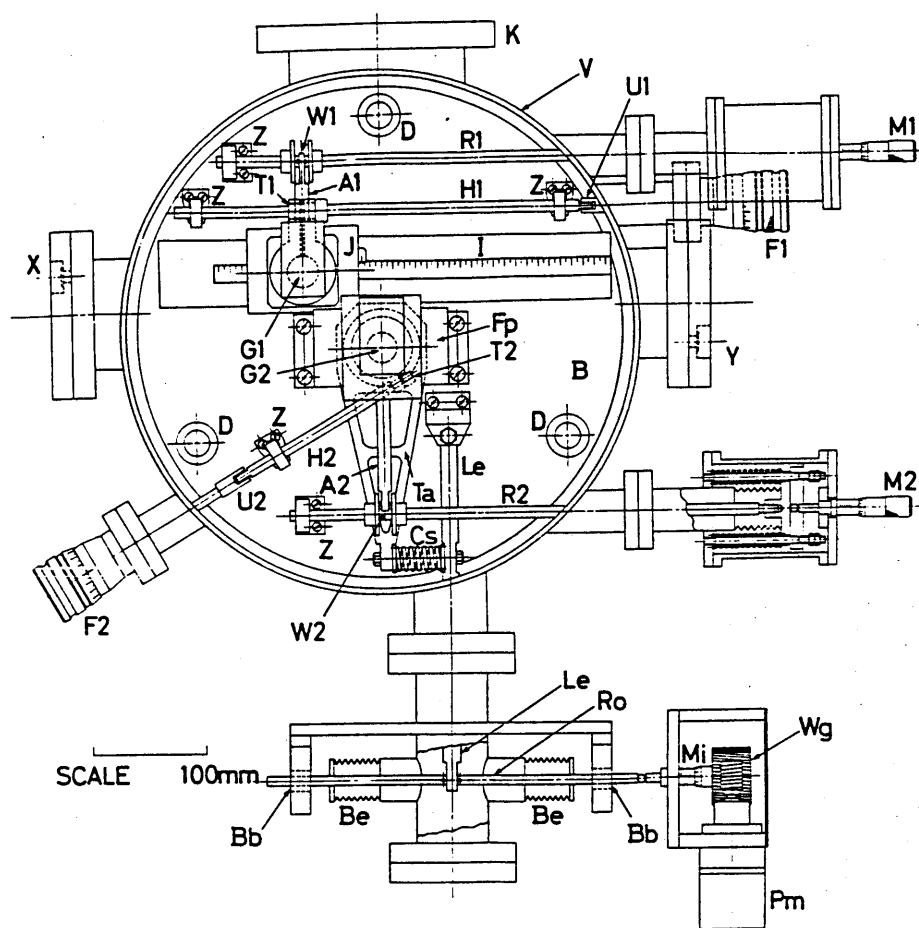


図3-2. 真空2結晶ディフракトメータの平面図.

の脚(D)でのみ接している。X線は厚さ $100\ \mu\text{m}$ のベリリウムの窓(X)を通過して真空槽の中にはいる。第1ゴニオメータは、レール(I)に沿って移動できるので、第1ゴニオメータを適当な位置に移動することにより、第1結晶で回折されたX線を固定された第2ゴニオメータ(G2)の回転軸上を通過させることができる。(+, -)平行配置の場合には第2結晶で回折したX線は、ベリリウムの窓(Y)を通過して真空槽の外へ出る。このディフракトメータでは $14^\circ \sim 78^\circ$ のブラッグ角に対して(+, -)平行配置が可能である。

図3-3に第1ゴニオメータの断面図を示す。ゴニオメータは架台(J)の上ののっており、その架台はレール(I)の上を平行移動することができる。第1ゴニオメータは ϕ 回転軸に関して2つの機構をもつ。それぞれ2つの同軸円筒のすり合わせを利用して、1つ(P1)は 360° の角度範囲で粗い回転が

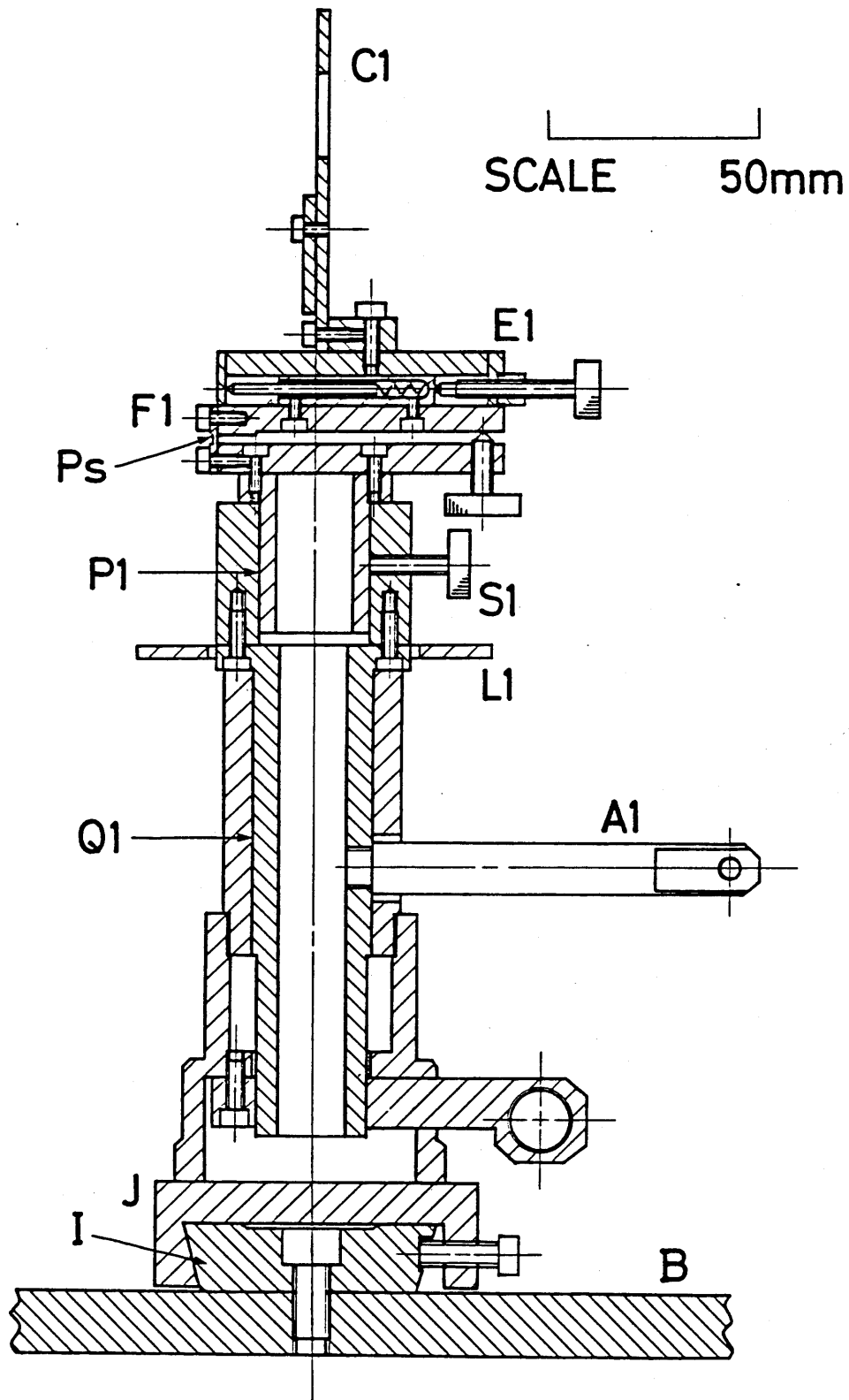


図3-3. 第1ゴニオメータの断面図.

可能な機構である。その回転軸のクランプはねじ(S1)を用いて行なう。他の1つ(Q1)は、約 10° の角度範囲で微小回転させるためのものである。丸棒(R1)を真空槽の外のマイクロメータヘッド(M1)で押すことにより、レバー(A1)を押し結晶を回転させる。回転軸から 100 mm 離れた位置で丸棒(R1)がレバー(A1)を押しているので、マイクロメータヘッド(M1)の $30\text{ }\mu\text{m}$ が1'の回転に対応している。これらを用いて第1結晶の調整が完了した後は、回転導入端子(F1)を用いてねじ(T1)を回転させることにより回転軸をクランプする。さらにカップリング(U1, W1)の部分を自由にする。丸棒(R1)、クランプ棒(H1)などはテフロンライナー入りのロッド・エンド・ベアリング(Z)で支えられている。なお、結晶の回転角は目盛板(L1)により読むことができる。以上のほかに、第1ゴニオメータは平行移動(E1)、およびあおり(F1)の機構を備えている。

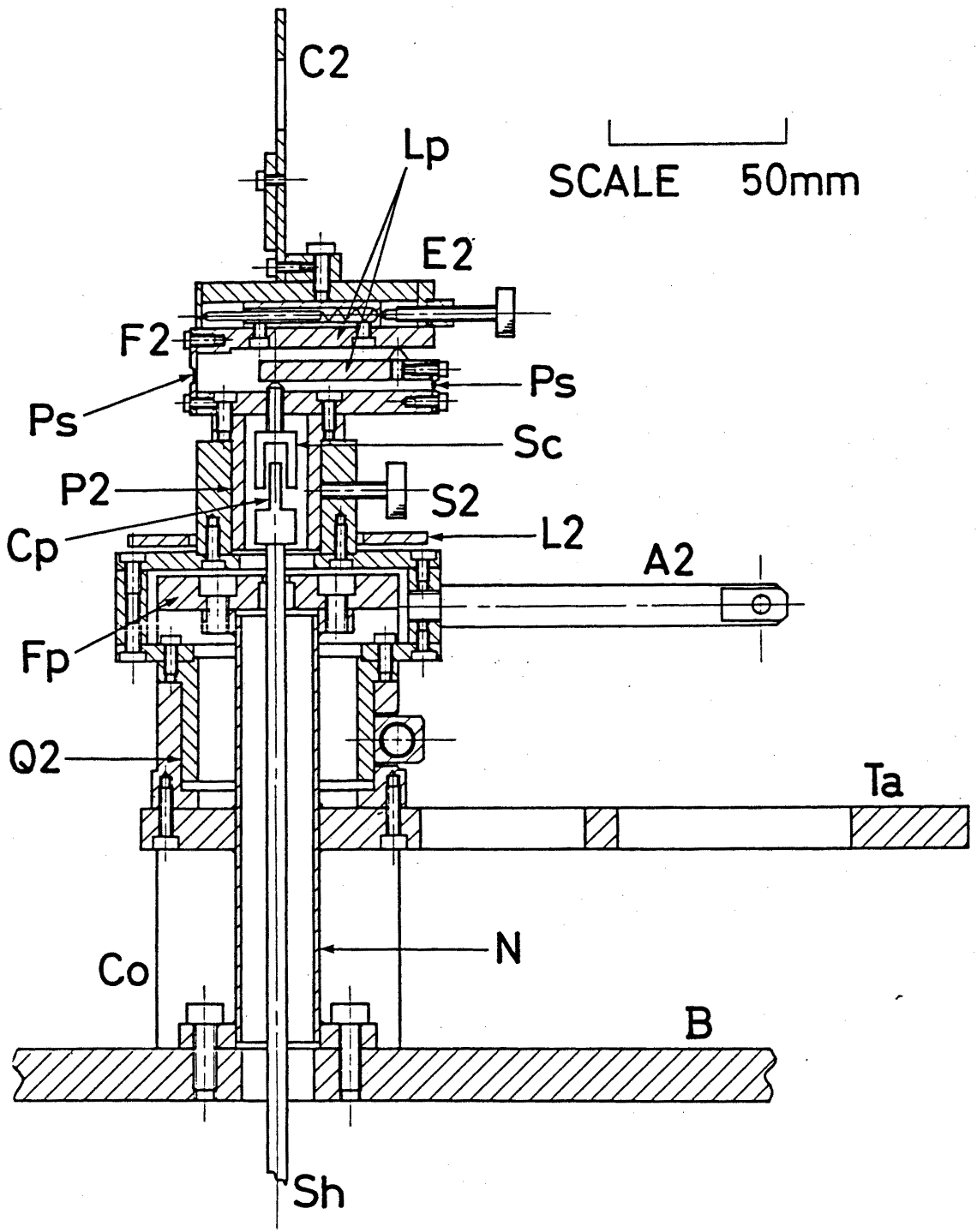


図3-4. 第2ゴニオメータの断面図.

図3-4に第2ゴニオメータの断面図を示す。数字の1, 2の付いた符号のものは、第1, 第2ゴニオメータでそれぞれ同じ働きをする。第2ゴニオメータは Ω 回転軸に関して3つの機構をもつ。それらのうち粗回転、微小回転のための2つの機構(P_2, Q_2)は、第1ゴニオメータと同じ機構である。この2つの Ω 軸回転機構を用いて第2結晶をブランク角に調整する。調整後は、カップリング(V_2, W_2)を解放しておく。次に3番目の Ω 軸回転機構を用いて、ブランク角の近傍で第2結晶を極微小回転させる。この極微小回転には円筒のトーシヨンを利用してゐる(図3-5)。

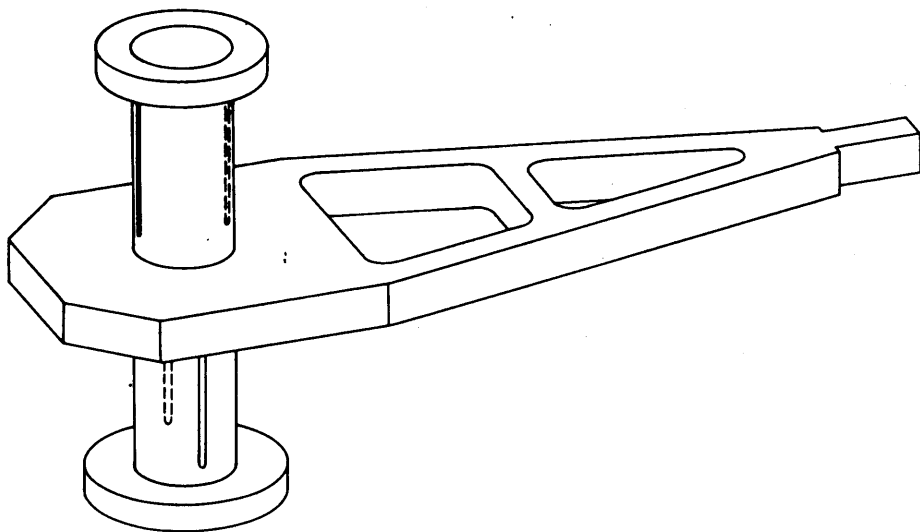


図3-5. 円筒とトーシヨンアーム.

その円筒の下端はベース・プレート(B)に固定され、上端は2本の支柱(Co)で支えられ平板(Fp)に固定されている。極微小回転は円筒の中央から伸びているトーションアーム(Ta)の一端を押すことにより生じたトーションを結晶に伝えることにより実現される。使用した円筒は高さか100mm, 外径、内径がそれぞれ25mm, 21mmである。

両端を固定された円筒の中央にトルクTを加えるとき⁶⁴⁾のねじれ角は

$$\phi = \frac{8}{D^4 - d^4} \cdot \frac{LT}{\pi G} \quad (3-1)$$

で与えられる。ここで、L、D、dはそれぞれ円筒の高さ、外径、内径である。Gは円筒に使用した材質の剛性率をあらわす。ステンレス鋼製で、L=100mm, D=25mm, d=21mm, G=7.5×10³ kg/mm²の場合には、100 kg mmのトルク、すなわち中心から200mmのところには0.5kgの力を加えると、第2結晶は3.6°

だけ回転する。

図3-5に示したように、円筒に軸方向のスロットをいれるとねじれやすくなる。円筒の軸方向に2本のスロットをいれた場合のねじれ角は⁶⁴⁾

$$\phi' = \frac{12}{(D+d)^3} \cdot \frac{LT}{\pi G} \quad (3-2)$$

で与えられる。スロットのはいっていない場合と同じ寸法の円筒に同じトルクを加えた場合には、ねじれ角は $6.0'$ となり、スロットのはいっている場合のねじれ角の約100倍になる。すなわち、中心から200mm離れたところに1.4gの力を加えると1"だけ回転する。

第2ゴニオメータは、第1ゴニオメータと同じく回転角目盛板(L2)を備えている。また、平行移動の機構は第1ゴニオメータのものと同じである(E2)。あおり角の回転には2重のてこを利用した精密な機構を用いた。ねじ(S_c)を真空槽の外から操作して

回転させることにより2枚のレバー・プレート(Lp)を押し上げてあおり角をかえる。シャフト(Sh)を1回転させるとあおり角は1'だけ変化する。調整が完了した後は、ねじ(Sc)とシャフト(Sh)の間のカップリングを解放しておく。

トーションアーム(Ta)をねじるには、レバー(Le)を利用して、円筒の中心から200mmのところをスプリング(Cs)を介して押す。レバー(Le)は丸棒(Ro)をマイクロメータヘッド(Mi)で押すことにより力か加えられる。マイクロメータヘッド(Mi)には、減速比 $1/50$ のウォームギヤを介してステッピングモータの回転を伝える。このマイクロメータヘッドには0.5mmピッチで直進式のものを使用し、ステッピングモータには1.8°/ハルスのもを用いた。丸棒(Ro)の両端は大気中でボールブッシュ(Bb)により支持されている。丸棒の両端の可動部にはそれぞれベロー(Be)を用いた。2つのベローを用いることにより、大気圧

の変動により生じる丸棒の変位を防ぐことができる。

マイクロメータ (Mic) の読みに対する第2結晶の回転角を較正すると、図3-6に示すような結果を得た。角度の読みには $0.2''$ 読みのオートユリメータを用いた。図に示すように約 $40''$ 以上の範囲にわたって非常に直線性のよい結果が得られた。ステッピングモータに 450 ハルス送るとマイクロメータヘッドが $22.5\mu\text{m}$ だけ進み、第2結晶は $0.1''$ 回転する。

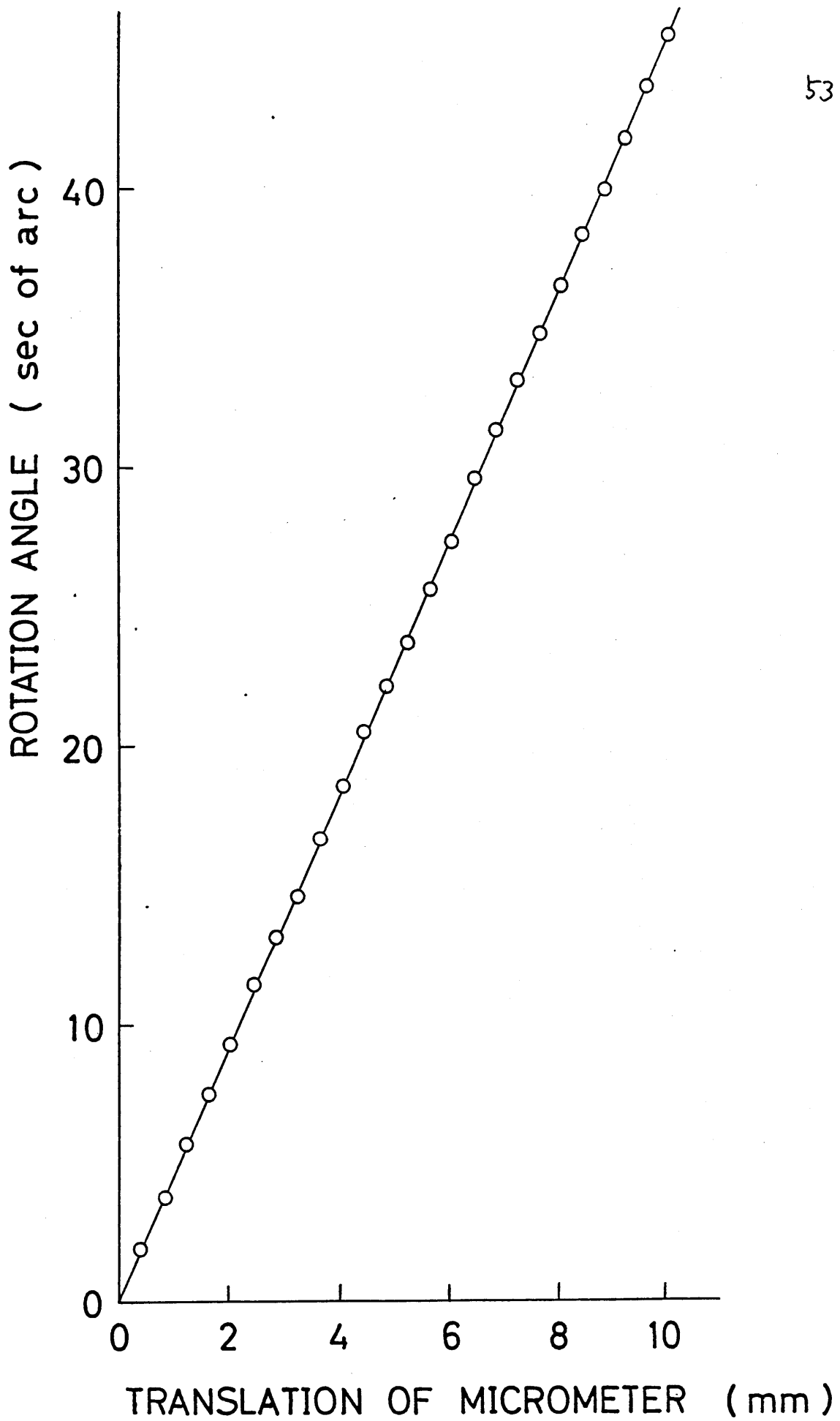


図3-6. 第2結晶の回転角の校正曲線.

3-3 排気系

本研究では、チャンネル型の二次電子増倍管を用いて微小な電子電流をパルス計測する。このため、二次電子増倍管を S/N 比のよい状態で使用するために、オイル・フリーな高真空が得られるような排気系を備えた。図3-7に排気系の模式図を示す。ロータリポンプ (R_p)、およびソーボイオンポンプ (S_o) を用いてあらかじめしたのち、排気速度 160 l/S のスパッタイオンポンプ (S_p) で排気するとベーキングなしで $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の圧力で平衡になる。さらに液体

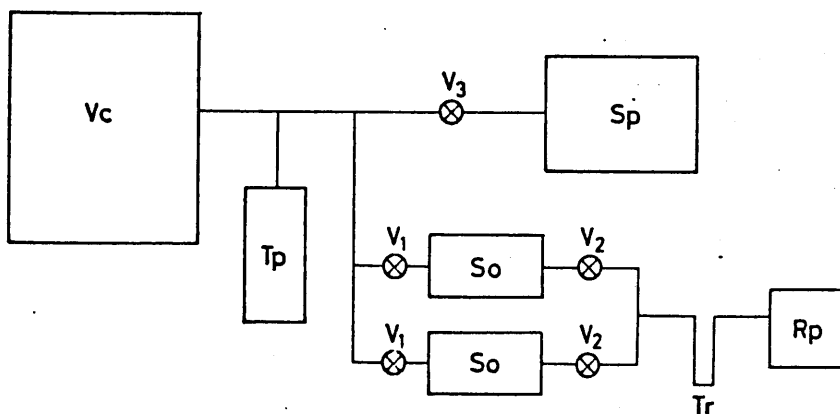


図3-7 排気系の模式図.

窒素温度のチタンゲッターポンプ (TP, 実効排気速度 800 l/s) で排気すると 2×10^{-8} Torr の圧力に達する。測定は主に 2×10^{-7} Torr の圧力で行なわれた。

3-4 エネルギー分析器

第2結晶から放出される電子をエネルギー分析するために、 127° 静電偏向型の電子エネルギー分析器^{65,66)} を設計・製作した。

中心軌道半径 R_0 。入口と出口のスリット幅をそれぞれ W_1, W_2 とする。入射電子がスリットに垂直方向からずれて入射する場合には、入射面 (円筒の軸に垂直な面) 内のずれを α , 入射面に垂直な面内でのずれを β とすると、底辺分解能は^{67,68)}

$$\frac{\Delta E_b}{E} = \frac{W_1 + W_2}{R_0} + \frac{4}{3} \alpha^2 + \beta^2 \quad (3-3)$$

で与えられる。 α, β が小さいときには半値幅分解能は上式の2分の1で与えられる。

内側・外側の円筒の半径をそれぞれ a, b とすると、
2つの円筒の間に印加される電圧 (V) に対する、その
時通過できる電子の運動エネルギー (eV) の比は一定
(analyzer constant) で⁶⁷⁾

$$2 \ln \frac{b}{a} \quad (3-4)$$

で与えられる。

本研究のために製作したエネルギー分析器におい
ては、 $a = 30 \text{ mm}$, $b = 38 \text{ mm}$, $W_1 = W_2 = 0.5 \text{ mm}$
とした。実験的に求めた半値幅分解能は 1.5% で、
(3-3)式の第1項の2分の1で与えられる値とより
一致を示した。

本研究では、スリットを接地し、2つの円筒に絶対
値が等しく極性の異なる電圧を印加する方法を用い
た。このときには、円筒に印加する電圧を走査する
ことにより放出電子のエネルギースペクトルを測定
することができる。なお、この方法により測定する
場合には、 $\Delta E/E$ が一定であるため、分析する電子

の運動エネルギー E に比例して ΔE も大きくなる。

第 4 章

Si 220 対称反射において放出される電子の入射角依存性

4-1 はじめに

本章では Si 220 対称反射の回折過程において、結晶表面から放出される光電子、オージエ電子などの収量は、X線の入射角に対して異常に変化することを示す。この変化を説明するために、動力学的回折理論に基づいた理論式を導き出し、その式を用いて計算した結果は実験結果と非常によく一致することを示す。このことから、X線の回折過程において放出される光電子などの収量は、結晶表面付近の格子面上における波動場の強さに比例するということを示す。結晶表面から放出されるさまざまな2次線のうち、特に光電子、オージエ電子などについてこのような結果が得られるのは、それらの放出電子の発生機構とともに、それらの放出電子の結晶中における吸収係数がX線の吸収係数と比べて非常に大きい

とこのことが本質的であることを示す。

4-2 実験手順

X線の回折過程で放出される電子の収量の入射角依存性をしらべるために、図3-1に示したような2結晶法の(+,-)平行配置を用いた。第1結晶・第2結晶とも、CuK α 線に対してSi220対称反射を用いた。それぞれの結晶には高純度無転位の単結晶を使用し、[#]1000のカーボランダムで仕上の研磨を行なったのち、HNO₃:HF = 5:1の混合液で数分間エッチングした。

測定に先立ち、第2結晶をブランク条件をみたさない角度に配置し、そのとき結晶から放出される電子のエネルギースペクトルを測定した(図4-1)。エネルギー分析器は結晶表面にほぼ垂直方向で、試料から70mm離れた位置に設置した。中央の大きなピークはSiのK殻から放出された光電子(以下

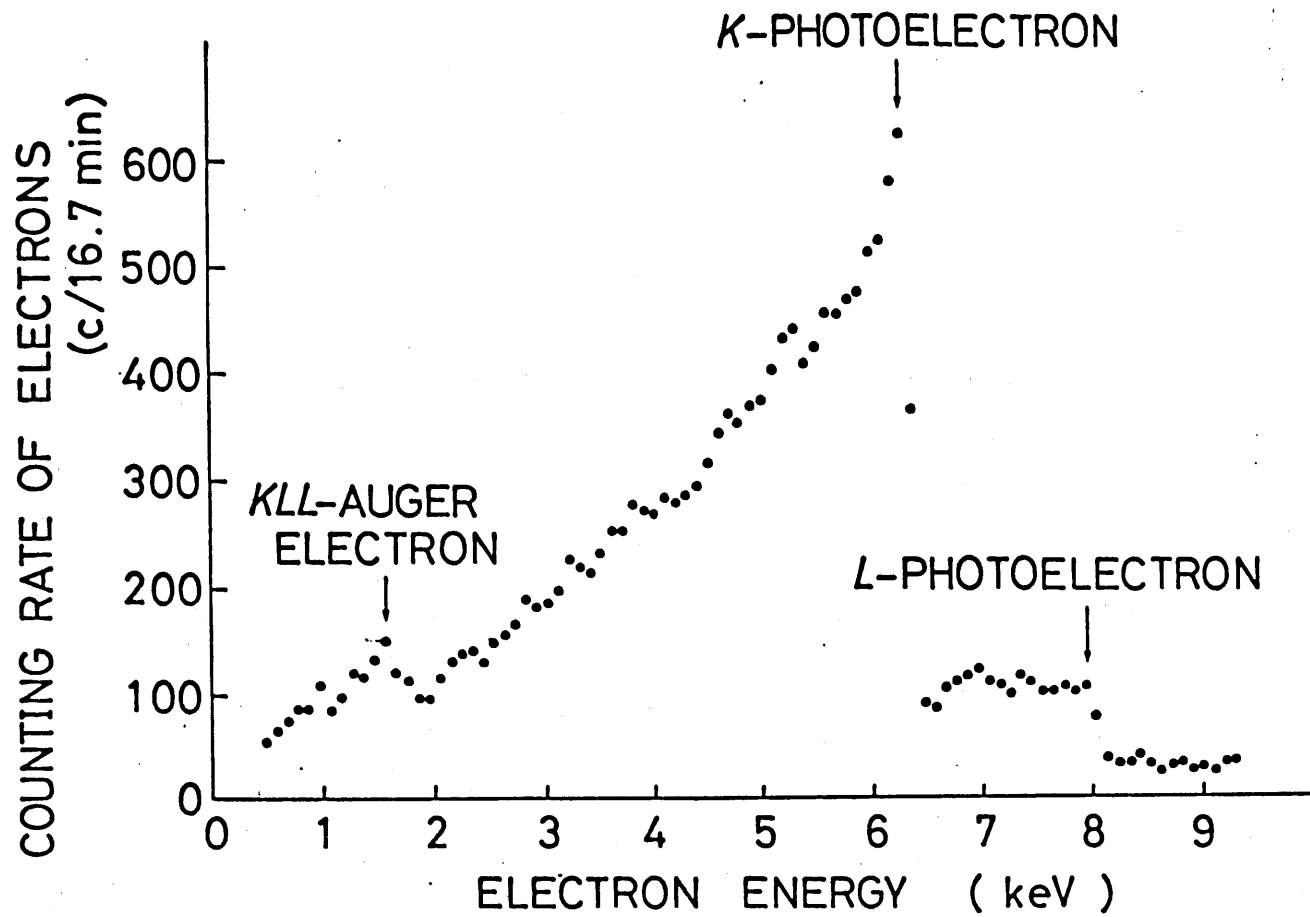


図4-1. Cu K α 線が回折条件をみたさないときSi(220)面から放出される電子のエネルギースペクトル.

K-光電子とよぶ)に対応し、そのエネルギーは、
6.2 keV である。低エネルギー側になだらかな尾を
引くのは、結晶中で放出された光電子が結晶表面に
達するまでに非弾性散乱によりエネルギー損失をう
けるからである。7.9 keV 付近のピークは Si の L 殻
から放出された光電子 (L-光電子) によるもので、
同じく低エネルギー側に尾を引いている。また、1.6
keV 付近にあらわれるピークは KLL オージエ電子に
よるものである。測定は非弾性散乱をうけずに結晶
表面から放出された電子 (図4-1の矢印に対応す
る電子) についで、その収量の入射角依存性をしら
べた。

4-3 実験結果

図4-2(a)および(b)は、エネルギー分析器の印加電圧を Si の K-光電子のピークの位置にあわせ、第2結晶をブラッグ角の近傍で回転させながら、X線の回折強度(図4-2(a))と非弾性散乱をうけずに結晶表面から放出されたK-光電子の収量(図4-2(b))を同時に測定した結果である。図4-2(a)に示された回折強度曲線のプロファイルは対称な形をしており、その半値幅は6.3秒で(2-42)式に基づく計算結果とよい一致を示した。

K-光電子の収量(図4-2(b))は、ブラッグ角の近傍で異常な変化を示した。その変化曲線の形は、ブラッグ角より低角度側で谷となり、高角度側でピークになる。図の破線はX線がブラッグ条件をみたさないときの普通の収量である。谷およびピークにおける収量は、それぞれ普通の収量の約0.7倍、約2倍である。また、ブラッグ角からはずれるにし

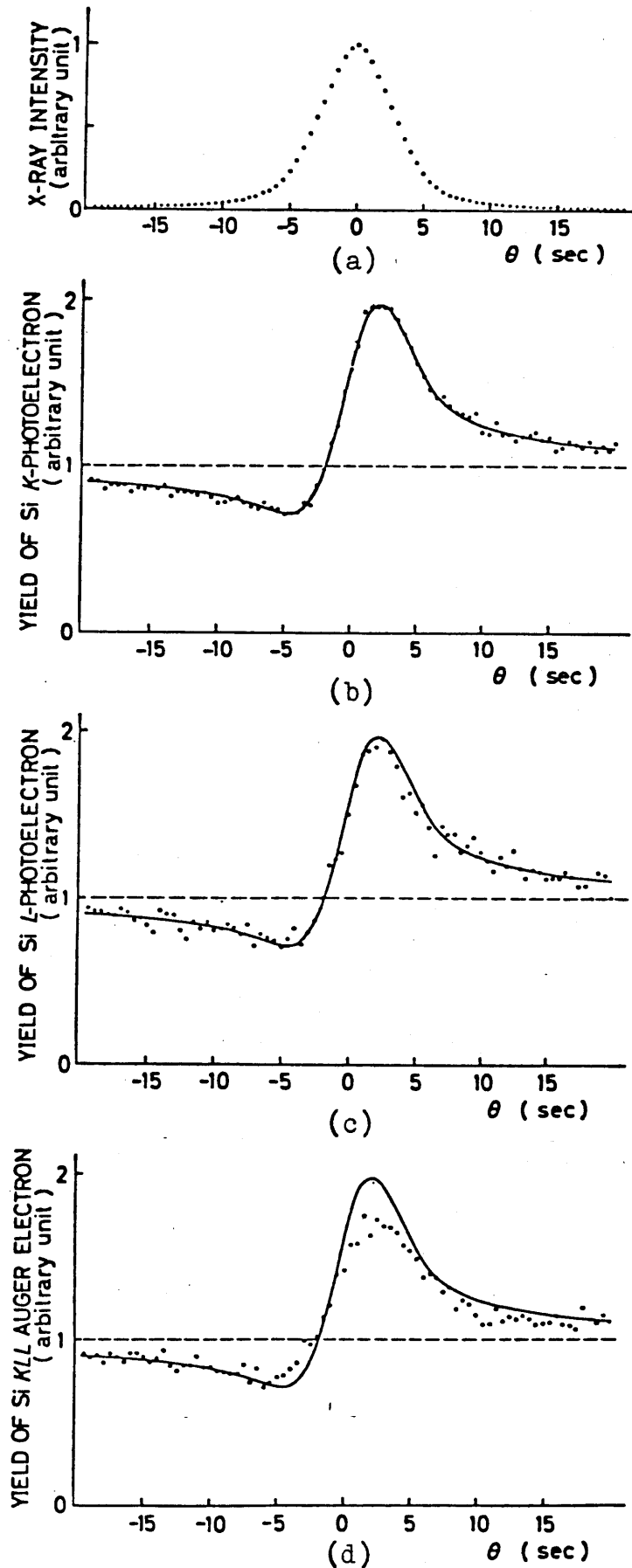


図4-2. X線の回折強度(a), 非弾性散乱をうけずに放出されたSiのK-光電子(b), L-光電子(c), KLLオージェ電子(d)の入射角依存性. 破線は回折条件をみたさないときに放出される電子の収量をあらわす.

たが、ブラッグ角の低角度側、高角度側とも、光電子収量は漸近的に普通の収量に近づく。なお、K-光電子収量の測定時間は1点につき26分で、図の破線は約2000カウントに相当する。

SiのL-光電子、およびKLLオージェ電子の収量の入射角依存性を同様にして測定した結果をそれぞれ図4-2(c), (d)に示す。L-光電子収量の入射角依存性は、K-光電子のそれとほとんど同じである。KLLオージェ電子の入射角依存性については、K-あるいはL-光電子の入射角依存性と少し異なる結果を得た。ブラッグ角の低角度側で谷、高角度側でピークとなるような変化を示すことにかわりはないが、ピークに対応する普通の収量の約1.7倍しかない。谷の深さもK-, L-光電子の場合に比べてやや浅くなり、谷になる角度はK-, L-光電子の場合に比べて少しブラッグ角の低角度側に移行していきうように思われる。

4-4 考察

4-4-1 定性的(半定量的)な考察

この節での議論は半定量的ではあるが、次節で明らかにするように実は定量的な議論にもなっている。

$\text{CuK}\alpha$ 線で励起された Si の K -光電子の Si 中における脱出深さは $100 \sim 150 \text{ \AA}$ ⁶⁹⁾ 程度であり、 K -光電子の吸収係数 (10^6 cm^{-1} , 脱出深さの逆数) は、 X 線の動力学的吸収係数 μ_x ($10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) に比べて非常に大きい。従って結晶中で励起された光電子のうち非弾性散乱をうけずに結晶表面に達するものは少なく、結晶表面付近で励起された光電子のみが、非弾性散乱をうけずに結晶表面に達することができる。ここで結晶表面付近という言葉は、結晶表面第1層から着目している電子の脱出深さの数倍～10倍程度までの深さを意味している。この程度の深さでは X 線はほとんど吸収をうけないので、波動場の強さは(2-28)式において第1因子を1で近似した

$$I_f(r, \eta) = \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r) \right|^2 \quad (4-1)$$

で与えられる。ここで E_H/E_0 は (2-35) 式で与えられる。

$$E_H/E_0 = - \left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right]$$

一方、 Si の内殻電子は原子核のまわりに集中的に分布していると考えられるので、内殻から放出される光電子の放出量は、原子(核)の位置における X 線の波動場の強さに比例すると考えられる。このため、非弾性散乱をうけずに表面に達することのできる光電子の収量は、結晶表面付近の原子の位置、すなわち格子面上における X 線の波動場の強さに比例すると考えられる。

ここです、(4-1) 式で与えられる結晶表面付近の波動場の強度分布について考察する。この式は 2-2-4-1 で述べたように、一般に格子面間隔と同じ周期をもつ定在波を意味している。その振幅お

よび格子面との位相関係は E_H/E_0 の値、すなわち回折条件 η' に依存してゐる。

図 4-3 は、X線が η' で規定されるようなある角度で入射してゐるとき、結晶表面付近の 2 つの隣りあった格子面の間の波動場の強度分布を示したものである。X線の全反射領域 ($|\eta'| \leq 1$) では定在波と格子面の位相関係は連続的に変化する。この領域では $-\eta'$ の値が増す (X線の照射角が大きくなる) につれて定在波は結晶の内部へ進むように移動する。 $-\eta'$ が -1 あるいは 1 ではそれぞれ格子面上に節あるいは腹をもつような定在波となる。全反射領域以外 ($|\eta'| > 1$) では格子面と定在波の位相関係は変化しない。 $-\eta' < -1$ では格子面上に節をもちながら定在波の振幅は、 $|\eta'|$ の値が大きくなるにしたがい小さくなる。一方、 $-\eta' > 1$ では、格子面上に腹をもちながら定在波の振幅は $|\eta'|$ の値が大きくなるにしたがい小さくなる。すなわち、回折条件からは

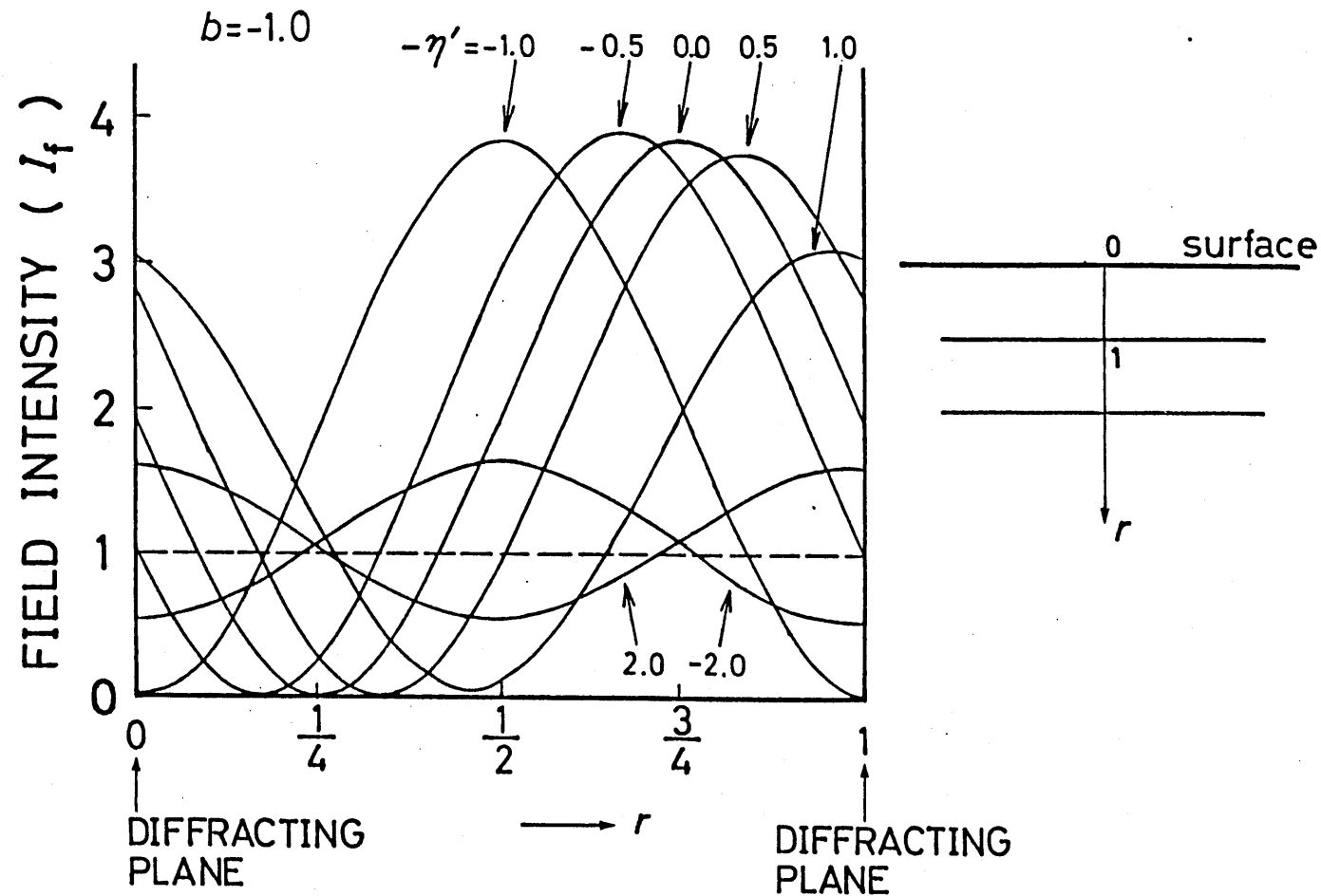


図4-3. X線がさまざまな回折条件 η' をみたすとき結晶表面付近の2つの隣りあつた格子面間の波動場の強度分布。

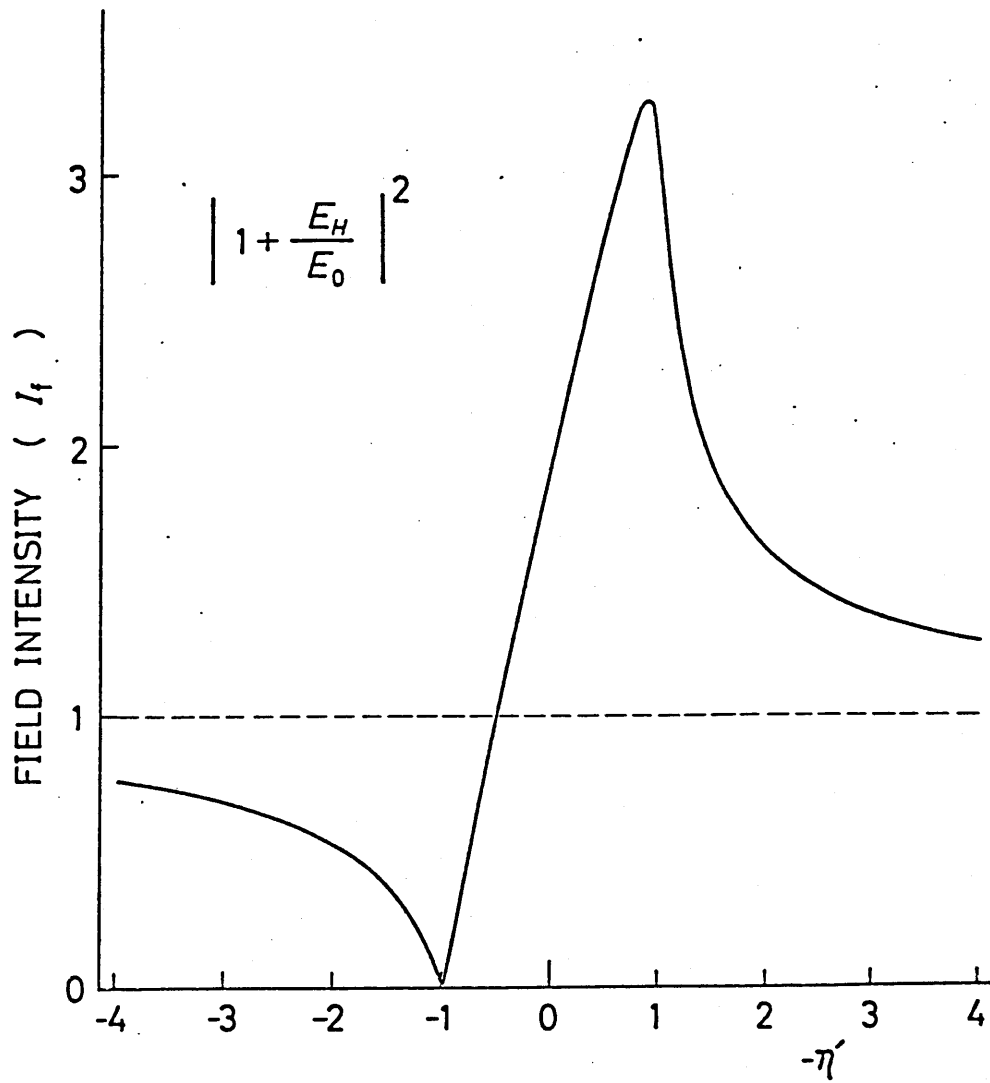


図4-4. 結晶表面付近の格子面上における
波動場の強さの入射角依存性。

ずれるにしたがい、波動場の強さは入射強度に漸近的に近づく。

先に述べたように、結晶表面から放出される光電子の収量は、結晶表面付近の格子面上における波動場の強さに比例すると考えられる。従って、光電子収量の入射角依存性は、図4-3の横軸の両端（格子面上）におけるX線の波動場の強さの η に対する変化を反映したものとなる。図4-4にその結果、すなわち(4-1)式において $\exp(-i2\pi H \cdot r) = 1$ と置いて、 η' に対する変化を計算した結果を示す。その変化曲線はブラッグ角の低角度側（ $-\eta' \simeq -1$ ）では、格子面上に節をもつ定在波ができることを反映して谷をもち、高角度側（ $-\eta' = 1$ ）では格子面上に腹をもつ定在波ができることを反映してピークをもつ。 $|\eta'| \leq 1$ の領域では、定在波と格子面との位相関係が連続的に変化することを反映して、直線的に変化する。 $|\eta'| > 1$ の領域では、定在波と格

子面の位相関係を保ちながら振幅が減衰していくことを反映して、漸近的に入射強度(1)に近づく。なお、図4-4に示した曲線のプロファイルには、 $|\eta'| \leq 1$ の領域で定在波と格子面との位相関係が変化していくときの符号が含まれていないことを注意しておく。すなわち、図4-3において、 $-\eta'$ の値の増加とともに、定在波が結晶の内側の方へ移動するか、表面の方へ移動するかについての情報は図4-4には含まれていない。以上の議論はし殻から放出される光電子やKL σ 電子についてもあてはまるものと思われる。

4-4-2 定量的な考察

結晶中のある位置 r でX線光子が光電子を励起する確率を、光電子放出が等方的であると仮定して $P(r)$ とする。さらに位置 r における光電子の放出量は、 r における波動場の強さ I_f ((2-28)式)と $P(r)$

との積に比例すると仮定する。結晶表面から深さ z のところで結晶表面に垂直方向から φ だけ傾いた方向に放出された光電子は、その結晶中での吸収係数を μ_e とすると、表面に達するまでに $\exp(-\mu_e z \sec \varphi)$ だけ減衰する。従って頂角が φ と $\varphi + d\varphi$ の2つの円錐で囲まれる方向に放出される光電子の収量は、

$$\begin{aligned}
 I_e(\eta) d\varphi &\propto \int I_f(r, \eta) P(r) \exp(-\mu_e z \sec \varphi) \frac{2\pi \sin \varphi}{4\pi} d\varphi dr \\
 &= \int \exp(-\mu_e z) \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r) \right|^2 P(r) \\
 &\quad \cdot \exp(-\mu_e z \sec \varphi) dr \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \quad (4-2)
 \end{aligned}$$

で与えられる。ここで結晶は無限に厚いとして、 r に関する積分は結晶の半空間について行なう。座標の原点は結晶表面第1層の原子の位置にとる。

K殻、L殻などの内殻の電子を励起する場合には、 $P(r)$ は原子の位置でのみデルタ関数的な値をもつと考えられる。無限に厚い結晶の場合には、

$P(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(r - nd_{hkl} \hat{z})$ とおくことができる。ここ

で \hat{z} は格子面に垂直内向きの単位ベクトルを示す。

一般に回折条件をみたしている場合には格子面に垂

直な成分だけを考えればよく、(4-2)式の積分は深さ

方向の1次元の積分に帰すことができる。このとき(4-

2)式は無限級数の和となる。 $\exp(-(\mu_z + \mu_e \sec \varphi) d_{hkl}) < 1$

の収束条件が成り立つので

$$I_e(\eta') d\varphi \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \frac{1}{1 - \exp[-(\mu_z + \mu_e \sec \varphi) d_{hkl}]} \cdot \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \quad (4-3)$$

となる。普通X線。および光電子などは格子面間隔

d_{hkl} の距離だけ進む間にほとんど吸収をうけるので

で $(\mu_z + \mu_e \sec \varphi) d_{hkl} \ll 1$ ので、(4-3)式は次

式で近似される、

$$I_e(\eta') d\varphi \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \frac{1}{\mu_z + \mu_e \sec \varphi} \cdot \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \quad (4-4)$$

X線が光電を励起する場合には、普通 $\mu_z \ll \mu_e \sec \varphi$ ⁶⁹⁻⁷¹⁾

の関係が成り立つ。従って(4-4)式は、

$$I_e(\varphi) d\varphi \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \cdot \frac{1}{4\mu e} \sin^2 \varphi d\varphi \quad (4-5)$$

で与えられる。従って、光電子などの収量は $\left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2$ すなわち結晶表面付近の格子面上における波動場の強さに比例する。このように 4-4-1 の議論は定量的にも成り立つことがわかる。従って、単色平行な X 線が入射したときの光電子などの収量の入射角依存性は図 4-3 で与えられる。

(4-3) ~ (4-5) 式は α -偏光成分について成り立つ式であるが、偏光因子 P ((2-16) 式) を用いて、 $\left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2$ の代りに $1 + \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 + 2P \operatorname{Re} \left(\frac{E_H}{E_0} \right)$ を用いれば、(4-3) ~ (4-5) 式は、 α -および π -偏光成分についてそれぞれ成り立つ。

図 3-1 に示されるような 2 結晶法の配置では、2 つの偏光成分のほかに、第 1 結晶で回折された X 線の角度広がりも考慮しなければならないことは、回折強度曲線 ((2-42) 式) の場合と同じである。

従って、測定される光電子などの収量の η' に対する変化は次式で与えられる。

$$I_e(\eta') = \frac{\int R_i^o(\alpha) I_e^o(\alpha - \eta') d\alpha + \int R_i^\pi(\alpha) I_e^\pi(\alpha - \eta') d\alpha}{\int R_i^o(\alpha) d\alpha + \int R_i^\pi(\alpha) d\alpha} \quad (4-6)$$

(4-6)式に対してシンフョンの積分公式を用いて数値計算した結果を図4-5に示す。図の破線は回折条件をみたさないときの普通の収量を示す。これは(4-6)式において、動力学的吸収係数 μ_B のかわりに普通の吸収係数 μ_0/γ_0 を用い、第2結晶からの回折波の振幅を零として計算した結果である。光電子収量の変化曲線は、図4-4に示された intrinsic な場合の変化曲線の特徴を保ち、ブラッグ角の低角度側で谷、高角度側でピークをもつ。ピークの値、谷の値は、それぞれ普通の値(図の破線)の2.0倍、0.7倍である。図4-2(b), (c), (d)における実線は、この計算結果を示したものである。横軸は、X線の

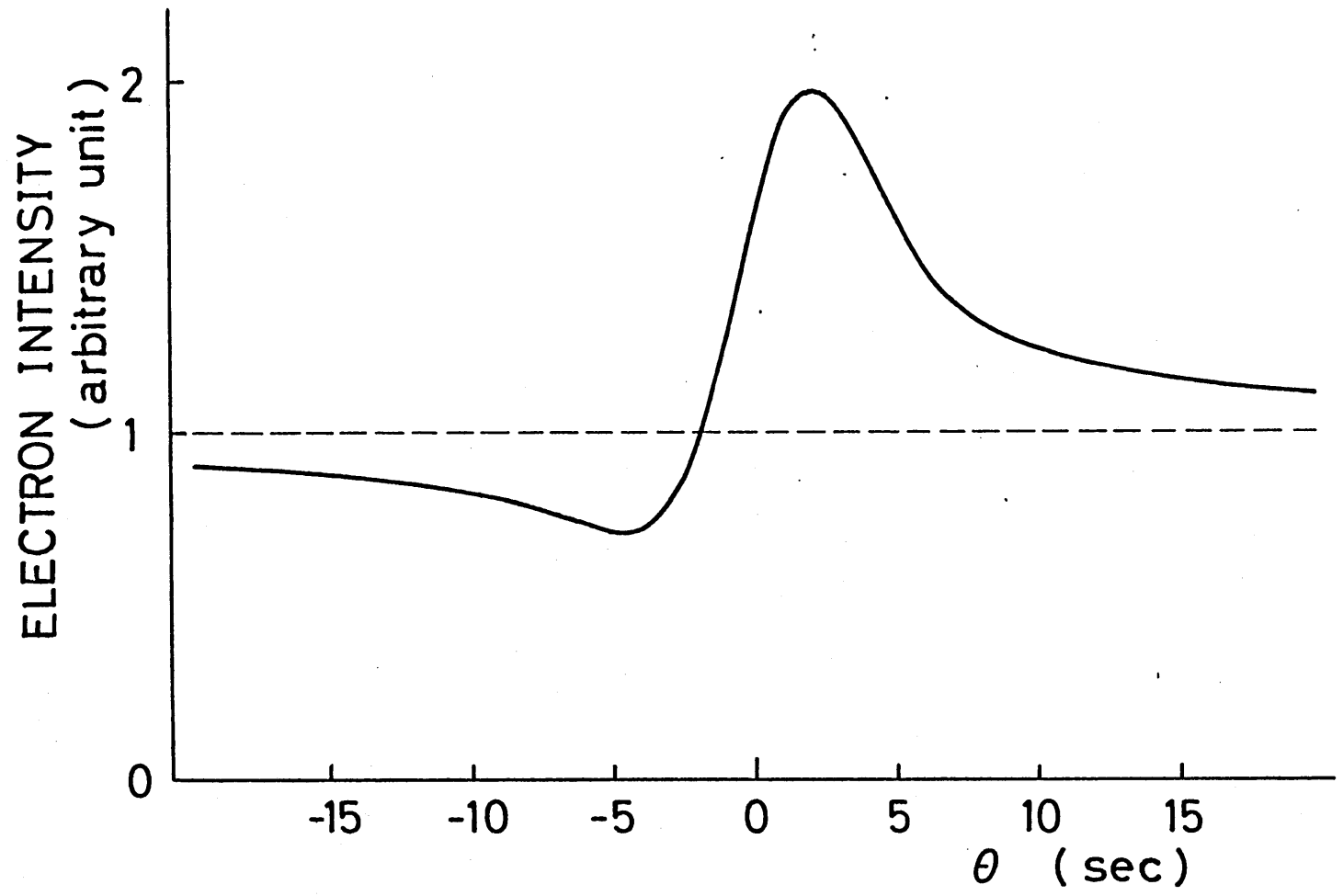


図4-5. Si 220 対称反射の回折過程において放出される電子収量の入射角依存性の計算結果。

回折強度が最大になる角度を基準に実験結果と計算結果を合わせた。縦軸は、回折条件から十分はずれた角度で測定された収量を、計算から求めた普通の収量と一致させた。

K-光電子およびL-光電子の収量の入射角依存性は、実験結果と計算結果で非常によい一致を示した。これに対して、KLLオージェ電子の場合には、実験結果は計算結果と少し異なる。これは、KLLオージェ電子の脱出深さは上記3種の電子のうちで最も浅いため、大気中で結晶表面に形成された酸化層の影響がオージェ電子収量の変化曲線にだけあらわれたものと思われる。この点に関しては第7章で詳しく論じる。

以下に数値計算のために用いた数値、条件などを記す。数値計算はシンフソンの積分公式を用い、0.1秒さざみで、ブランク角を中心に±30秒の範囲で積分した。原子散乱因子 f_0 の値は International Table²²⁾より求めた。異常分散項の実数部 $\Delta f'$ は Cromer^{23, 24)}の

テーブルより求め、異常分散項の虚数部 $\Delta f''$ は
Wagenfeldら^{75,76)}に従って、

$$\Gamma F_0'' = \frac{\lambda}{2\pi} N (\alpha^p + \alpha^q)$$

$$\Gamma F_H'' = \frac{\lambda}{2\pi} N (\alpha^p + \cos 2\theta_0 \alpha^q) \exp(-M)$$

の関係式から求めた。ここで N は単位体積あたりの
原子数、 α^p は、吸収断面積のうち、dipole, dipole-octupole
とコンプトン散乱を加えた項、 α^q は quadrupole 項
である。Cu K α および Si (220) 面の組み合わせに対
しては、

$$\Gamma F_0' = 0.151 \times 10^{-4}$$

$$\Gamma F_0'' = 0.351 \times 10^{-6}$$

$$\Gamma F_H' = 0.924 \times 10^{-5}$$

$$\Gamma F_H'' = 0.339 \times 10^{-6}$$

$$\mu_0 = 143.2 \text{ cm}^{-1}$$

となる。

4-4-3 回折過程において放出される電子を測定する意義

さて、これまでの考察で注意しなければならないことは、上述してきた定在波の性質は、(2-28)式の第2因子 $|1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r)|^2$ に帰因しているため、結晶付近に於いてのみ成り立つということである。一般に結晶中のある位置における波動場の強さを求めるには、(2-28)式の第1因子 $\exp(-\mu_z z)$ も考慮しなければならない。第1因子は μ_z ((2-30)式)を通して η' の値に依存している。図4-6に α -偏光した $\text{Cu K}\alpha$ 線が $\text{Si}(220)$ 面で対称反射の回折条件をみたすときの μ_z の値を示す。図の破線は、回折条件をみたさないときの結晶表面に垂直な方向の吸収係数を示す。図に示されたように $|\eta'| < 1$ では消衰効果のために μ_z の値は非常に大きくなる。

このような事情のために結晶中に形成される定在波の強度分布は、結晶表面からの深さとともに、そ

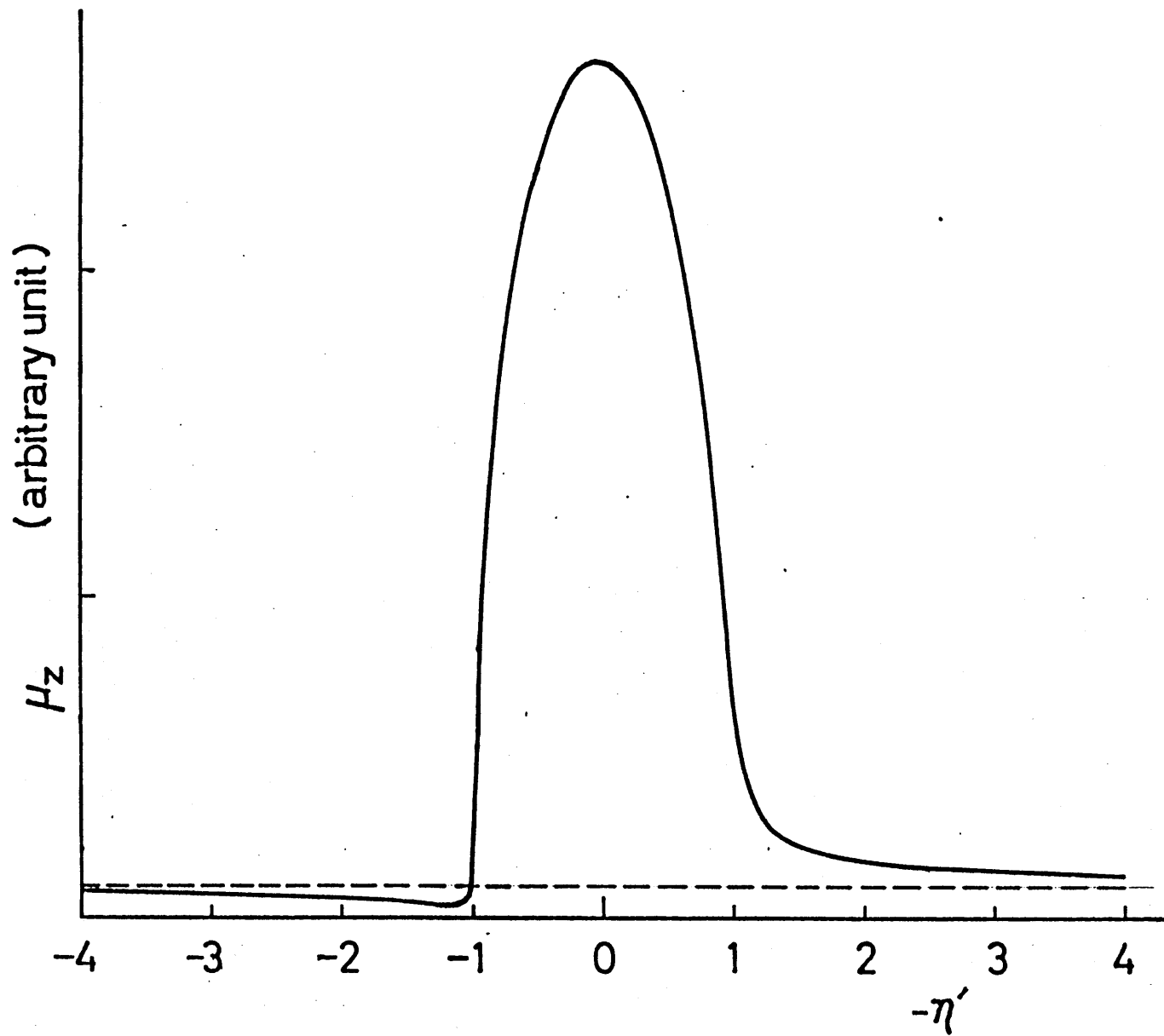


図4-6. 動力学的吸収係数の入射角依存性.
 破線は回折条件をみたさないときの普通の吸収係数.

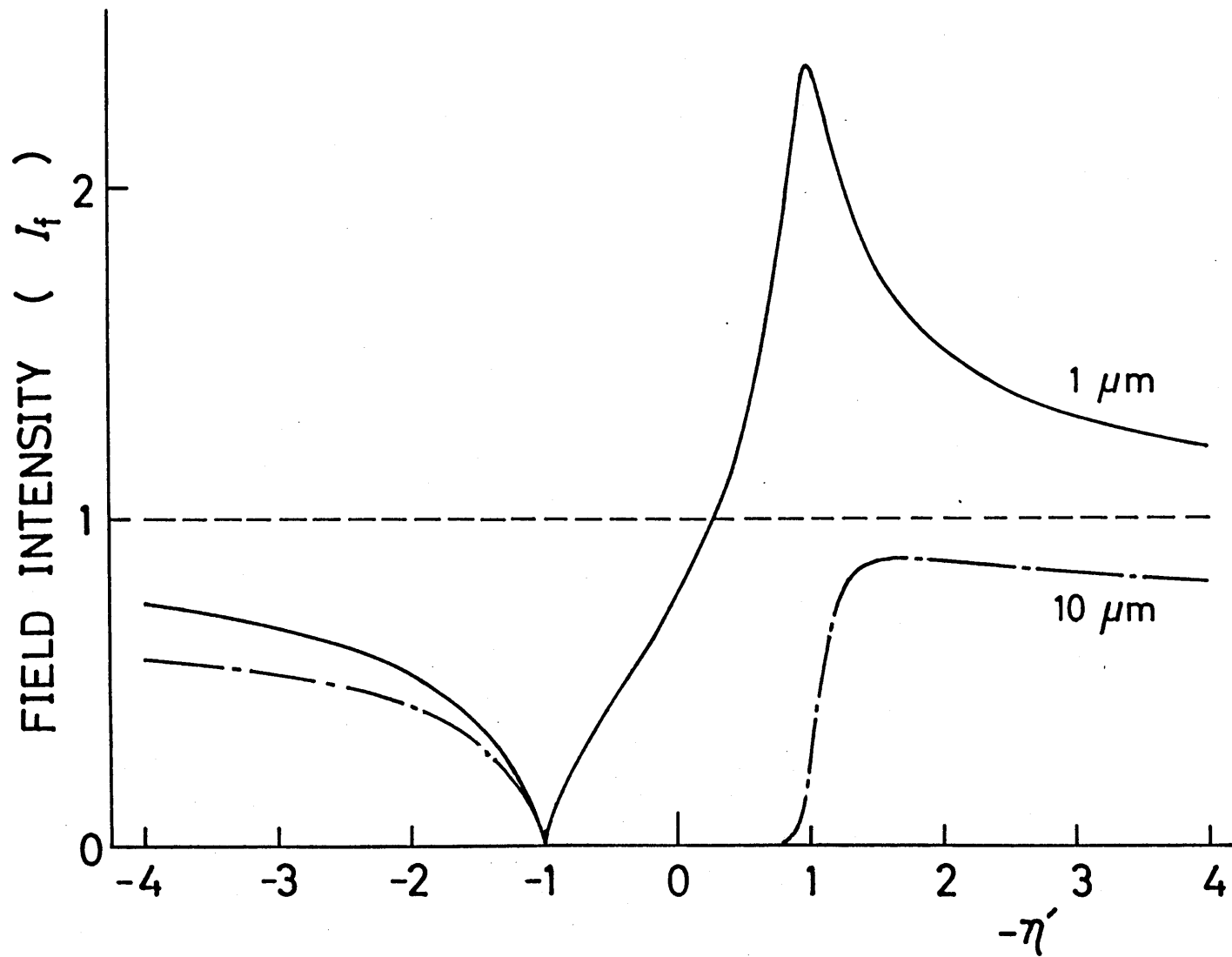


図4-7. 結晶表面から $1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ の深さの格子面上における波動場の強さの入射角依存性.

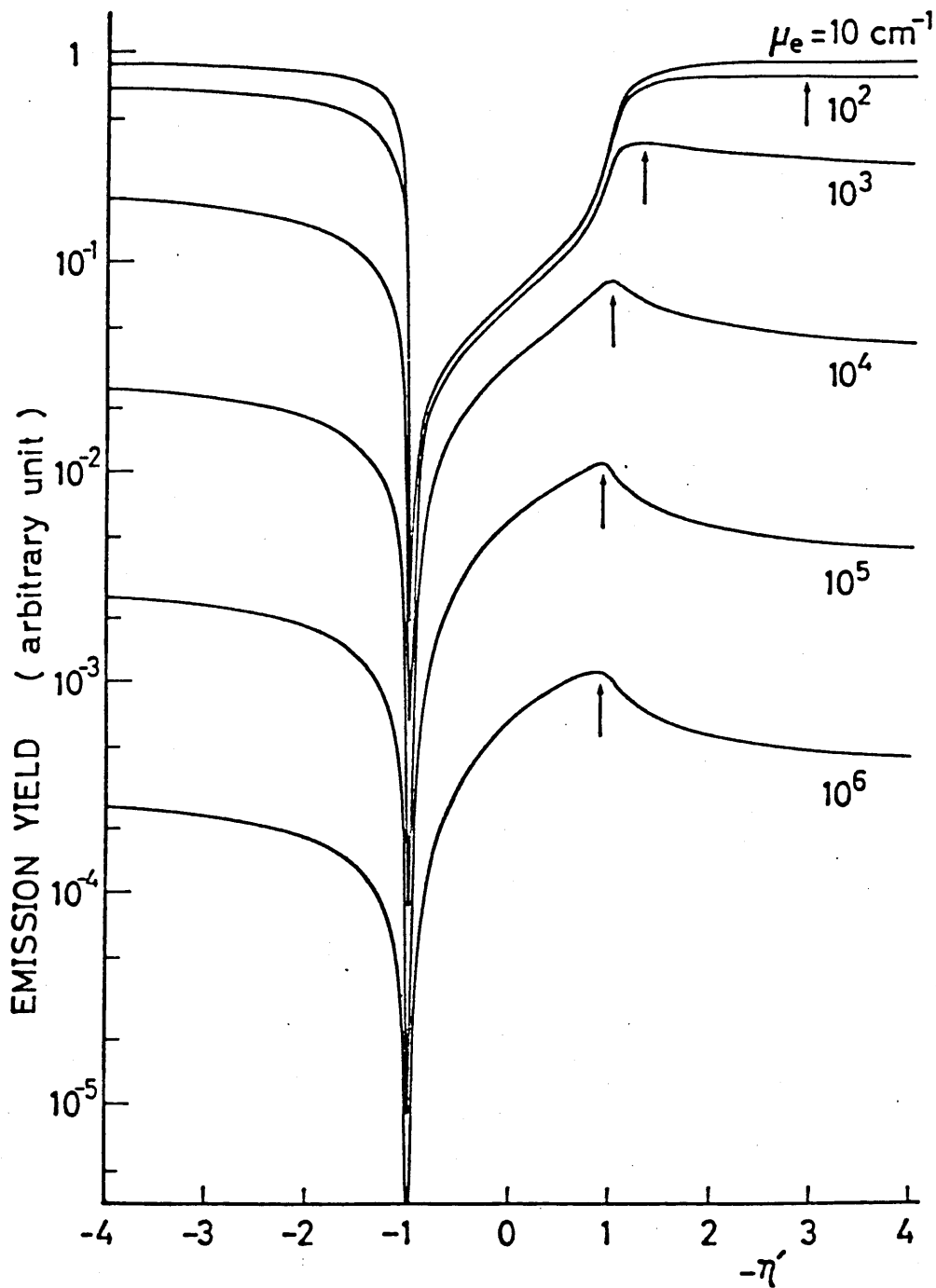


図4-8. $\text{Cu K}\alpha$ 線が $\text{Si}(220)$ 面で対称反射しているとき放出される2次線の入射角依存性の μ_e の値に対する変化. $\mu_e = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ に対する曲線は図4-4に相当する.

のときの回折条件 η' によっても大きく異なる。このため、ある深さの格子面における波動場の強さ η' に対する変化も、深さによって非常に異なる。結晶表面では図 4-4 に示されるような変化をしたものか、 $1\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ の深さの格子面上では、それぞれ図 4-7 に示すような変化をする。

従って、放出される 2 次線の線吸収係数が比較的小さい場合には、その 2 次線の入射角依存性は、いろいろな深さのそれぞれ異なる波動場の強度変化を反映して光電子の場合と比べて複雑な変化をすることが期待される。このことを (4-4) 式に基づいて考察してみる。

図 4-8 は単色平行で ρ -偏光した $\text{CuK}\alpha$ 線が Si (220) 面で対称反射の回折条件をみたしているとき、結晶表面に垂直な方向に放出される 2 次線の収量の入射角依存性をしらべるために、(4-4) 式をいろいろな μ_e の値に対して計算した結果である。 $\mu_e = 10^6$

cm^{-1} が図 4-4 に示した光電子の収量の入射角依存性に対応する。(4-4)式を便宜上次の3つの場合に分けて考える。

$$(I) \quad \mu_z \ll \mu_e \sec \varphi \text{ の場合} \quad I(\eta') \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 / \mu_e \sec \varphi \quad (4-7)$$

$$(II) \quad \mu_z \simeq \mu_e \sec \varphi \text{ の場合} \quad I(\eta') \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 / [\mu_z + \mu_e \sec \varphi] \quad (4-8)$$

$$(III) \quad \mu_z \gg \mu_e \sec \varphi \text{ の場合} \quad I(\eta') \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 / \mu_z \quad (4-9)$$

μ_z の値は η' の値にもよるが、 $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、 $\mu_e \gtrsim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ では (I) の条件が成り立つ。このときの収量の変化曲線のプロファイルは、 μ_e や検出方向 φ の値に依存しない。この場合は、2次線の収量は結晶表面第1層（あるいは結晶表面付近）の格子面上における波動場の強さに比例する。

$\mu_e \lesssim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ のときには (III) の条件が成り立つ。このときの収量の変化曲線のプロファイルも μ_e や φ の値に依存しない。この場合は、結晶で放出された

2次線はほとんど吸収されずに結晶表面に達することかできる場合に相当してゐる。エネルギー保存則からも理解されるように、このときの変化曲線のプロファイルは回折強度曲線を上下に折り返した形をしてゐる。

$10^2 \leq \mu_e \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ のときには、(4-4)式をそのまま取り扱わなければならぬ。このとき、収量の変化曲線のプロファイルは、 μ_e や φ の値によって大きく異なる。

このように回折過程において内殻励起に関連して放出される2次線の収量の入射角依存性は、入射線の吸収係数と2次線の吸収係数の大小関係によって大きく変化する。X線の回折過程において放出される光電子やオージエ電子の収量を測定する場合は(I)の条件が成り立つからこそ、それらの入射角依存性をしらべることにより、結晶表面付近の波動場の強度分布に関する情報が得られるのである。

第5章 Si 220非対称反射において放出される光電子の入射角依存性

5-1 はじめに

X線の非対称反射の回折現象の特徴は、その回折過程において、入射X線の角度広がり、は収束あるいは発散作用をうけるということである。このため、非対称反射はモノクロメータによく利用され、そのモノクロメータとしての性質はよく知られている。^{54, 77, 78)}

これに対し、本章では試料に非対称反射を用い、その回折過程で放出される光電子の入射角依存性をしらべる。図5-1に示すような入射波と回折波が互いに逆の関係にあるような2つの非対称反射（非対称

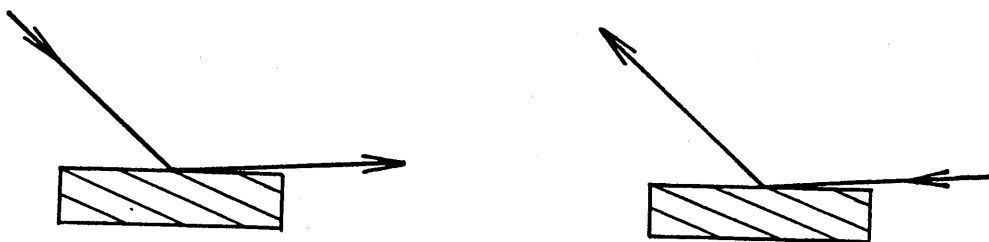


図5-1. 非対称度が b と b^{-1} の2つの非対称反射.

度が b と b') においては, intrinsic な回折強度曲線のプロファイルは, η' のスケールで見れば同じ形をしてゐる。しかし, そのとき結晶中に形成される波動場は2つの場合で大きく異なる。このことを反映して結晶表面から放出される光電子の収量の入射角依存性に大きな差があらわれることを $Si(220)$ 非対称反射を用いて示す。また, 動力学的吸収係数, ポインティングベクトルについても考察する。

5-2 実験結果

図 5-2 に示すような2結晶法の $(+, -)$ 平行配置において, 試料である第2結晶から放出される光電子の収量の入射角依存性をしらべた。モノクロメータである第1結晶には, 第4章の場合と同様に, $CuK\alpha$ 線に対する $Si(220)$ 対称反射を用いた。第2結晶には $Si(220)$ の面が結晶表面と 20° の角度を成す試料を用いた。図 5-2 の I の場合 (Case I) には, 照射角,

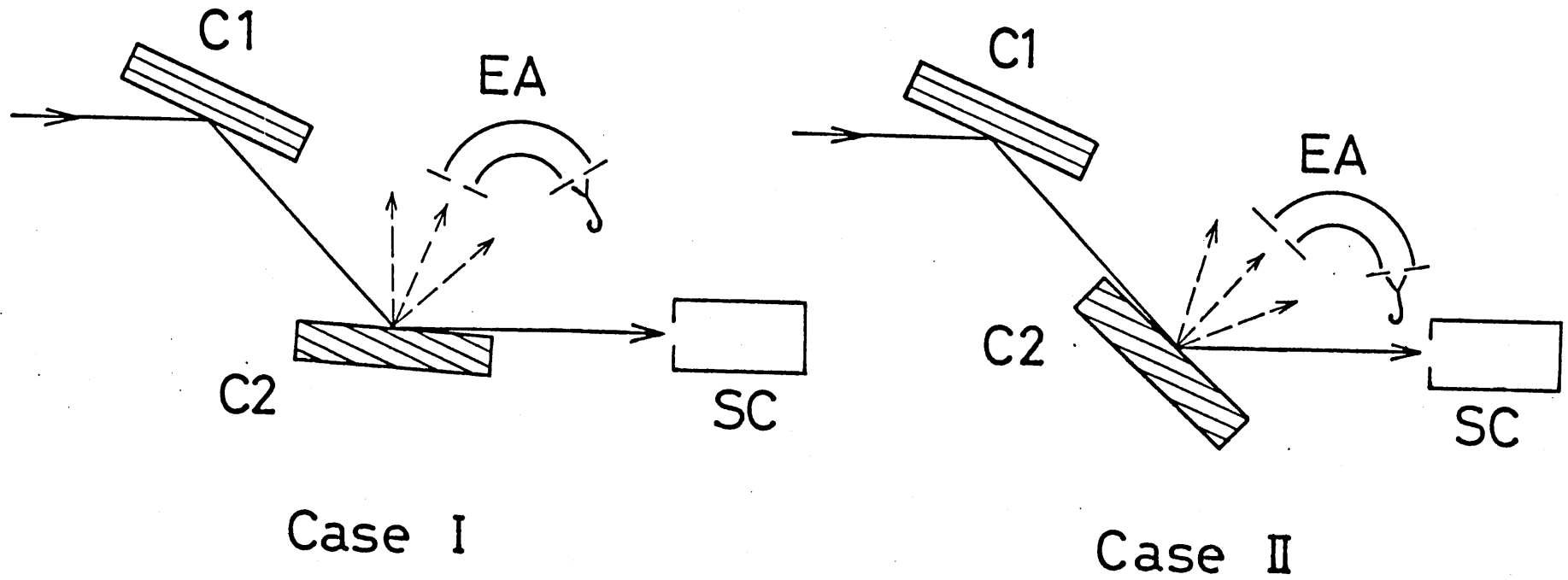
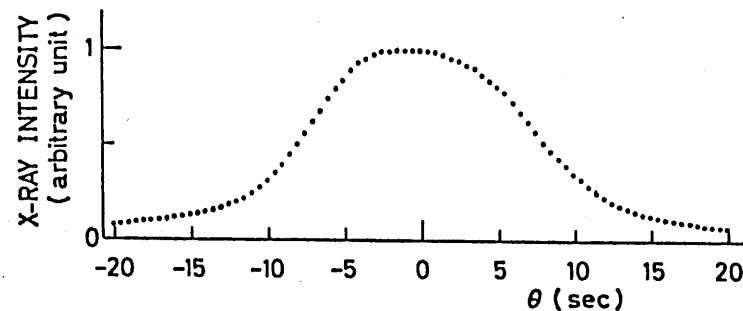
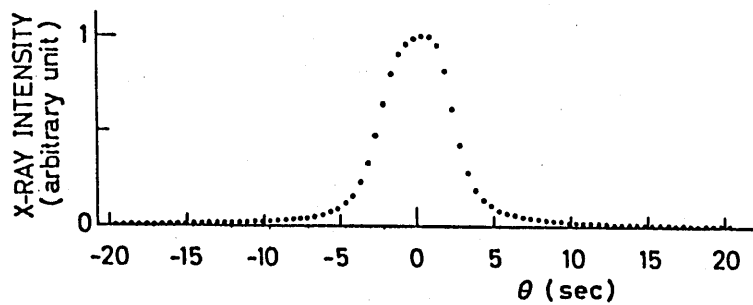
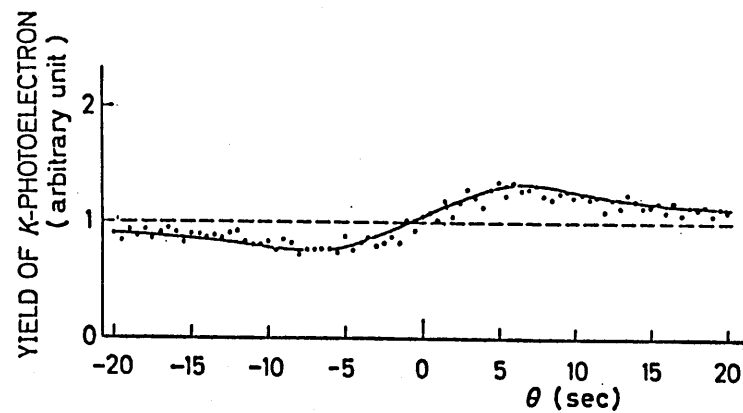
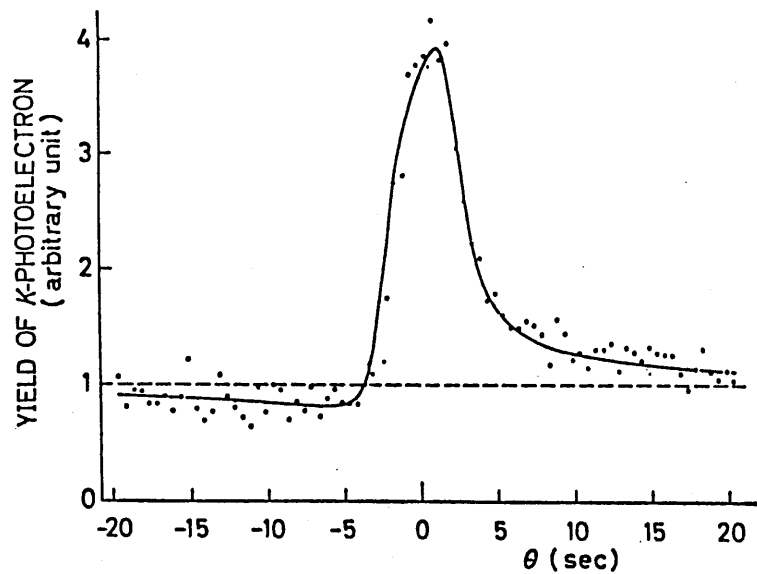


図5-2. 2つの実験配置の模式図.

射出角はそれぞれ 43.66° , 3.66° である。このとき非対称度は (2-22) 式より $b_I = -10.8$ となる。II の場合 (Case II) には、照射角、射出角はそれぞれ 3.66° , 43.66° となり、非対称度は $b_{II} = b_I^{-1} = -0.0924$ である。

第2結晶をブランク条件をみたすような角度に調整したとき、そこから放出される電子のエネルギースペクトルを測定するとほぼ図4-1と同じ結果を得た。放出電子の入射角依存性の測定は、非弾性散乱をうけずに結晶表面から放出される Si の K-光電子について行なわれた。図5-3(a), (b) に、それぞれ図5-2の I, II の配置を用いて測定された X線の回折強度曲線と Si の K-光電子収量の入射角依存性を示す。エネルギー分析器は便宜上、I の場合には結晶表面より約 20° 傾いた方向、II の場合にはほぼ表面に垂直な方向でそれぞれ試料から約 70mm 離れた位置に設置した。回折強度曲線のプロファイルは I, II の



(a)

(b)

図5-3. X線回折強度と SiのK-光電子の入射角依存性.
 (a), (b)はそれぞれ図5-2のI, IIの場合に対応.

場合とも非対称な形をしており、その半値幅はそれぞれ $5.2''$ 、 $16.9''$ であった。これらの値は(2-42)式を用いて計算された結果とよく一致している。横軸の原点は、回折強度曲線が最大値の半分の値をとる2つの角度の中央、すなわち、最も回折条件を強くみたすと思われる角度を基準に決定した。

K-光電子の収量は I、II の場合ともブランク角の高角度側でピーク、低角度側で谷をもつが、I の場合の収量の変化は II の場合の変化に比べて激しい。I の場合、ピークの値は、回折条件をみたさないときの普通の値(図の破線)の約4倍にもなる。谷の値は普通の値の約0.8倍である。II の場合には、ピーク値、谷の値はそれぞれ普通の値の1.3倍、0.75倍であり、変化は少ない。

5-3 理論的考察

5-3-1 回折強度曲線

非対称反射における E_H/E_0 の値は (2-35)式

$$\frac{E_H}{E_0} = -|b|^{1/2} \left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2} \right] \quad (5-1)$$

で与えられる。この式からわかるように E_H/E_0 の値は非対称度 b の値に依存している。図5-4は各々の値に対する $|E_H/E_0|$ の値を、I, II の非対称反射の場合および比較のために対称反射の場合について示したものである。吸収のない場合には、図2-5にも示されているように、同じ η の値に対して I の場合の $|E_H/E_0|$ の値は II の場合の値に比べて

$|b_{II}|^{1/2} / |b_I|^{1/2} = |b_{II}|$ 倍だけ大きい。吸収のある場合でもこのことは成り立つ。というのは、(2-33)式のある η' の値に対して (2-34)式の η'' の値は、I, II の場合で全く同じくなるからである。このため (5-1) 式の $\left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2} \right]$ の値は 2つの場合で等しい。

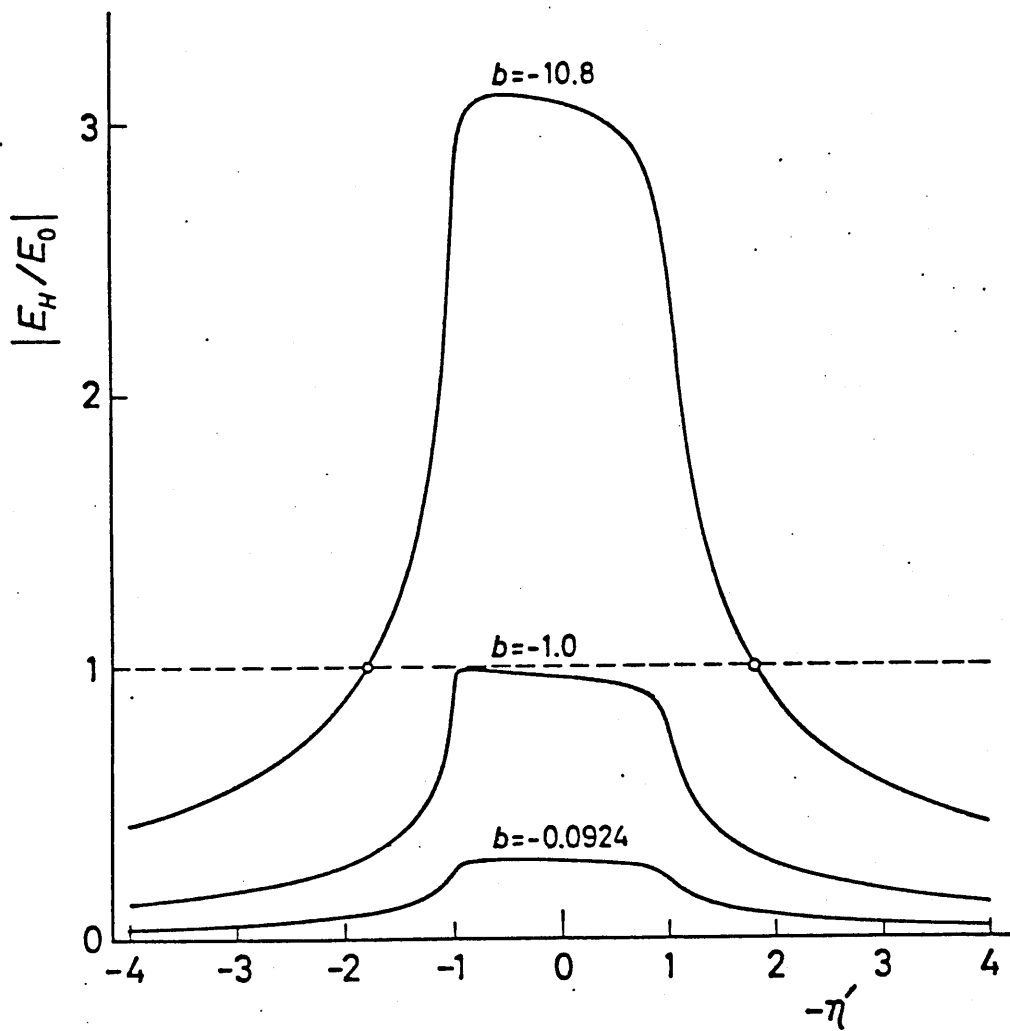


図 5-4. I, II の非対称反射の場合および対称反射の場合の $|E_H/E_0|$ の値の入射角依存性.

従って、単位面積あたりについて考える回折強度 $|E_H/E_0|^2$ は同じ μ' の値に対して、Iの場合とIIの場合の $|b_1|^2$ 倍だけ大きくなる。しかし、全エネルギーについて考えると(2-36)式で与えられる P_H/P_0 の値はI, IIの場合で全く同じになる。こういうわけで、 μ' スケールで見れば、2つの場合の回折強度曲線のプロファイルは全く同じになる。しかし、 θ のスケールで考えると、(2-37)式で与えられるように、Iの場合の回折強度曲線の半値幅はIIの場合の $1/b_1$ になる。

実際の測定は2結晶法の(+)、(-)平行配置を用いて行なわれるので、第1結晶で回折されたX線の角度広がりやを考慮しなければならない。Iの場合には、入射波の広がりの方が第2結晶自身による回折幅よりも広いため、測定される回折強度曲線のプロファイルは、intrinsicな回折強度曲線のプロファイルと比べてかなり変化する。これに対してIIの場合には、逆

の事情になっており、測定される回折強度曲線のプロファイルは、intrinsicな回折強度曲線のプロファイルをかなりよく反映している。(2-42)式を用い、2つの偏光成分を考慮して計算した回折強度曲線の半値幅は実験結果とよく一致している。

5-3-2 光電子収量の入射角依存性

非対称反射の回折過程で放出される光電子の収量の入射角依存性についても4-4-2の議論はほぼそのまま適用できる。座標の原点を表面を構成している原子の上にとると、結晶表面に垂直方向からよかって、 φ と $\varphi + d\varphi$ の頂角をもつ2つの円錐で囲まれた領域に放出される光電子の収量は、 ω -偏光成分に対して

$$I_e(\eta') d\varphi \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \frac{1}{1 - \exp[-(\mu_2 + \mu_0 \sec \varphi) d_{\text{HKL}} \cos \alpha]} \cdot \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \quad (5-2)$$

で与えられる。ここで α は格子面と結晶表面とのなす角度である。対称反射の場合と同じ近似。

$$(M_z + \mu_e \sec \varphi) d_{hkl} \ll 1, \quad M_z \ll \mu_e \sec \varphi$$

を用いると、(4-5)式と同じく

$$I_e(\eta') d\varphi \propto \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \cdot \frac{1}{4\mu_e} \sin 2\varphi d\varphi \quad (5-3)$$

となる。すなわち、非対称反射をおこなっているときの光電子の収量は、結晶表面付近の原子の位置(格子面上)における波動場の強さ

$$\left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \quad (5-4)$$

に比例する。

図5-5は、I, IIの非対称反射の場合について、(5-4)式の値を計算した結果である。比較のため対称反射の場合の結果も示してある。 E_H/E_0 の値は、同じ η' の値に対してはIの場合にIIの場合の $|h_z| = 10.8$ 倍である。従って、Iの場合の光電子収量の変化はIIの場合の変化に比べて激しい。

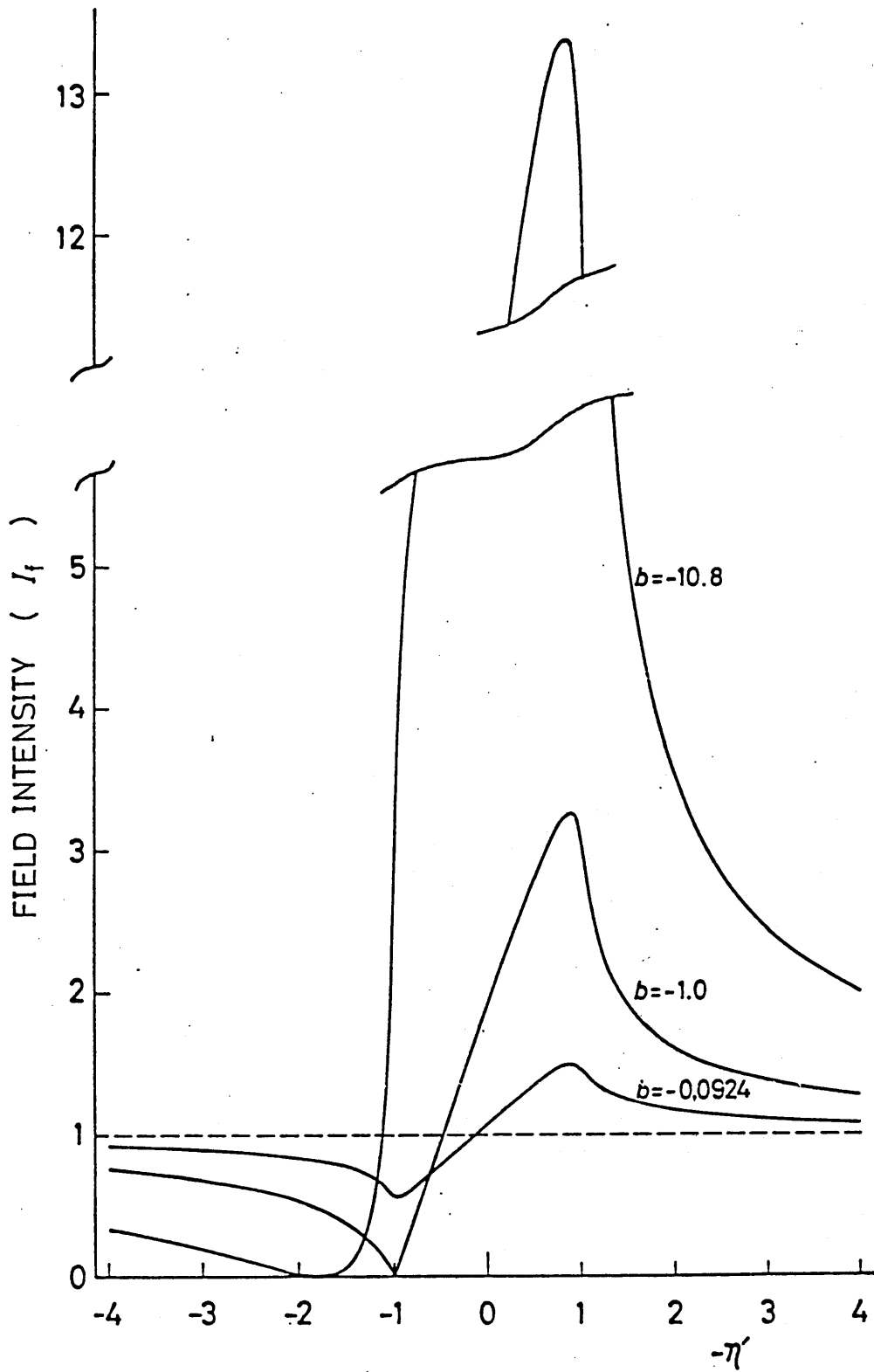


図 5-5. 結晶表面付近の格子面上における
波動場の強さの入射角依存性.

I の場合にはピークの値は普通の値（図5-5の破線）の約13倍にもなり、谷の値はほとんど零になる。これに対して、IIの場合には、ピーク値、谷の値はそれぞれ普通の値の約1.5倍、約0.55倍にしかならない。

図5-2に示すような実験配置では、回折強度曲線の場合と同様に、入射波の角度広がり、および2つの偏光成分を考慮しなければならぬ。図5-3(a)、(b)の実線は、これらのことを考慮して(5-3)式に基づいて数値計算した結果である。縦軸は、普通の収量（図の破線）を基準にして、理論曲線と実験値をあわせた。I、IIの場合とも理論と実験との一致はかなり良い。このことから、非対称反射の場合でも、放出光電子の収量は、結晶表面付近の格子面上での波動場の強さに比例することがわかる。

本実験では、強度の問題から、第1結晶に対称反射を用いたため、十分に角度広がり狭いビームを

試料に入射させることはできなかった。第一結晶にも非対称反射を用いるなどして、試料に入射するX線の角度広がりをも十分狭くすれば、もとintrinsicに近い光電子収量の入射角依存性や回折強度曲線が得られるはずである。その場合には、光電子収量の変化曲線の差は、図5-5に示されたようにI, IIの場合でさらに顕著になり、一方、回折強度曲線のプロファイルは η' のスケールで見れば同じになることが期待される。

5-4 非対称反射現象の2, 3の性質

5-4-1 波動場

非対称反射の回折過程において、結晶中に形成されている波動場は(2-28)式で与えられるが、その第1因子を1で近似できるような結晶表面付近の波動場の強さは、対称反射の場合と同様に、

$$I_f(r, \eta) = \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r) \right|^2 \quad (5-5)$$

で与えられる。但し E_H/E_0 は (5-1) 式で与えられる。

(5-5) 式に基づいて、I, II の場合 ($b_I = -10.8$, $b_{II} = -0.0924$) について、結晶中の波動場の強度分布を計算した結果を図 5-6 (a), (b) に示す。(対称反射の場合はずべて図 4-3 に示してある。) I, II の場合とも、全反射領域 ($|\eta| \leq 1$) では定在波と格子面との位相関係は連続的に変化する。 $-\eta' \simeq -1$ では格子面上に節をもつような定在波を形成し、 $-\eta' \simeq 1$ では格子面上に腹をもつような定在波を形成する。しかも、 $-\eta'$ の値が増すと結晶の内側へ定在波が移動する。全反射領域以外 ($|\eta| > 1$) では、定在波と格子面の位相関係は一定に保たれる。この領域では $|\eta|$ の増加とともに、定在波の振動成分は減衰し、その強度はしだいに入射強度に近づく。このような定在波と格子面との基本的な関係は対称反射の場合とほぼ同じで

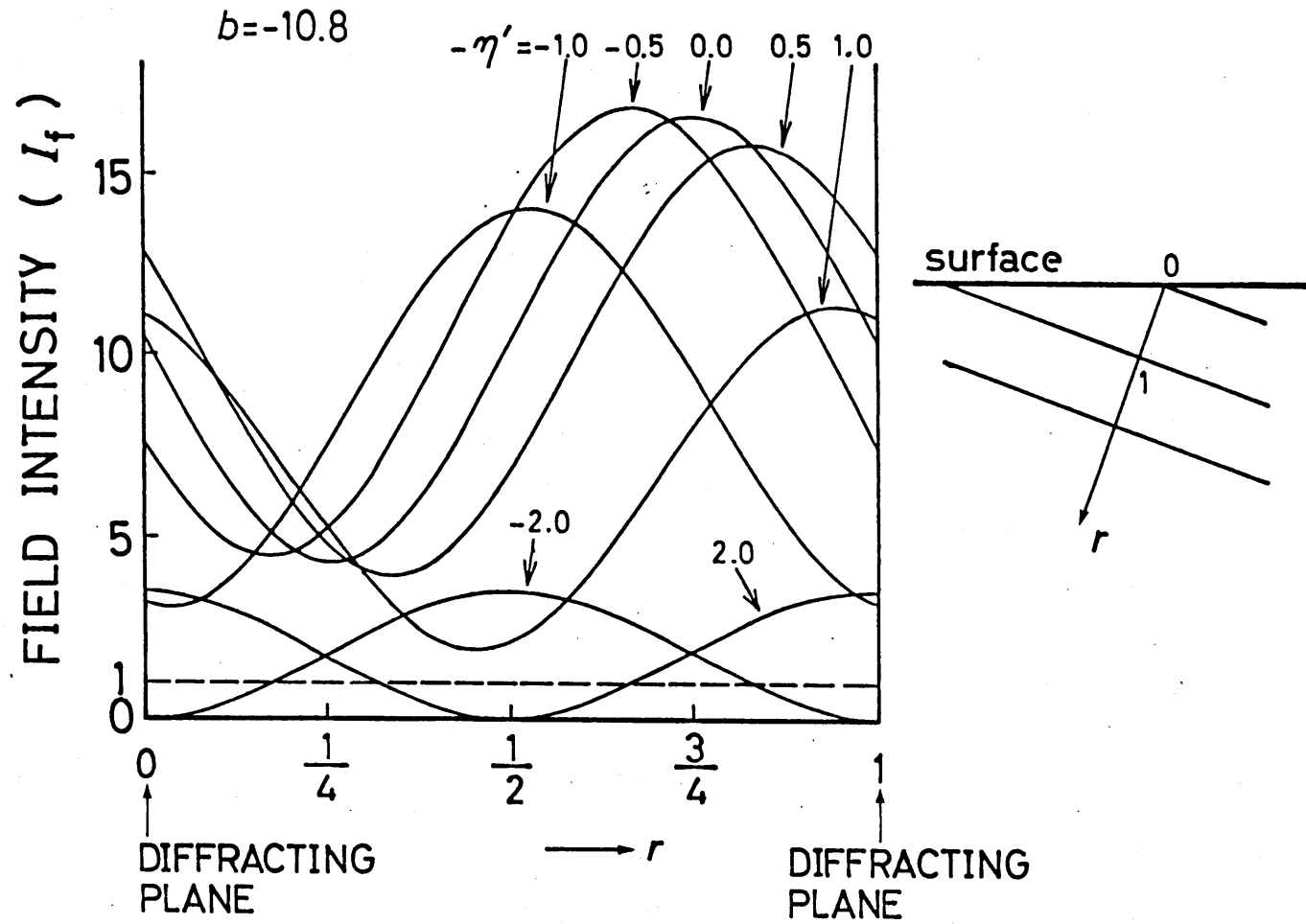


図5-6(a) X線がさまざまな回折条件 η' をみたすときに結晶表面付近に形成される定在波の強度分布 (I の非対称反射の場合)

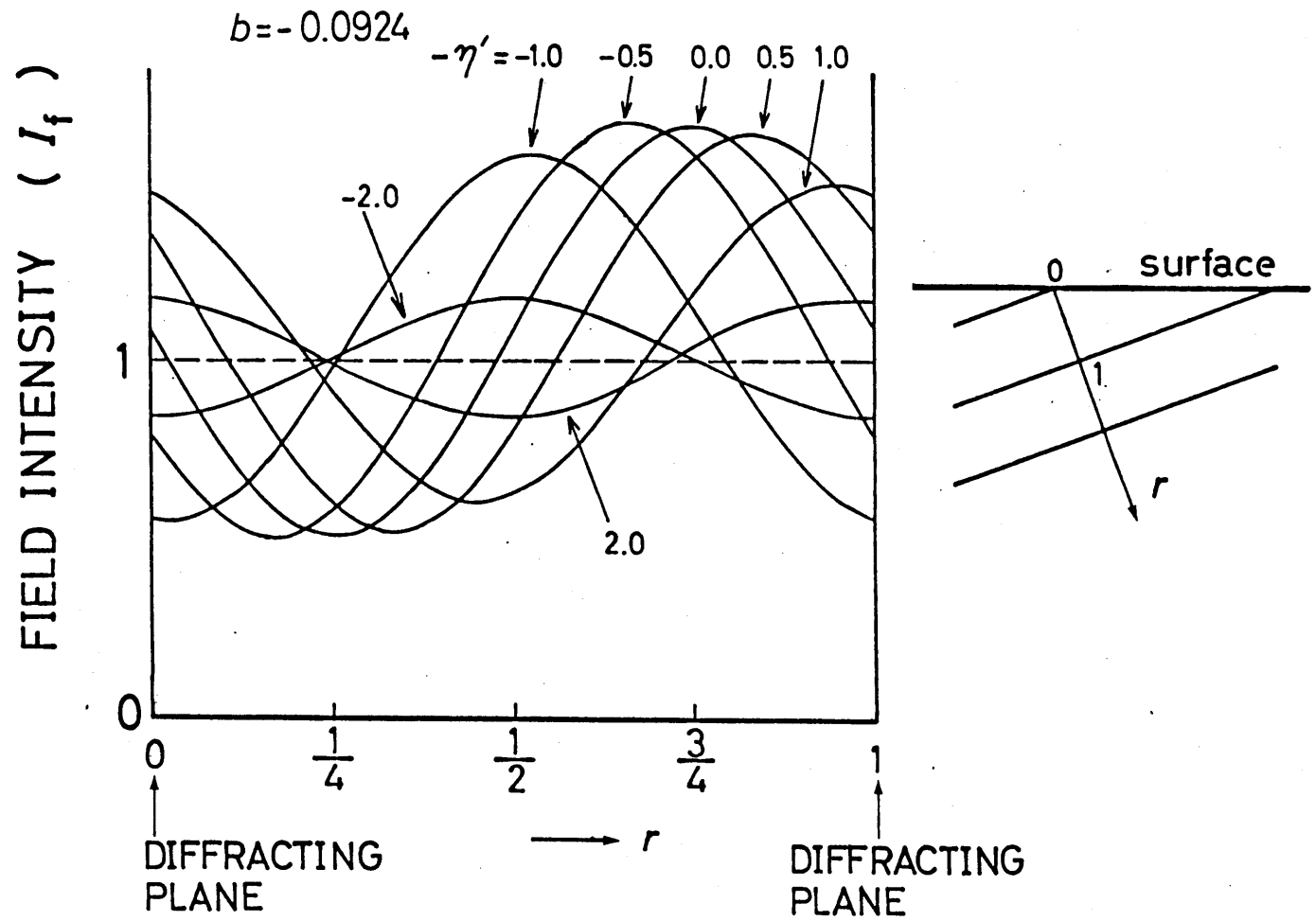


図5-6 (b) X線がさまざまな回折条件 η' をみたすときに結晶表面付近に形成される定在波の強度分布 (IIの非対称反射の場合)

ある。しかし、(5-1)式あるいは、図5-4からもわかるように $|E_H/E_0|$ の値は、非対称度 b の値に深く依存している。このことを反映して、定在波の振動成分の大きさは b の値によって非常に異なる。

I の場合 (図5-6(a)) の特徴は、全反射領域 ($|m| \leq 1$) では、波動場の強さは、結晶表面付近のどの位置でも入射 X 線の強度 ($|E_0|^2$) よりも強い、ということである。これは図5-4からもわかるように全反射領域では、I の場合の $|E_H/E_0|$ の値は 1 と比べて非常に大きいためである。(図5-7参照)。

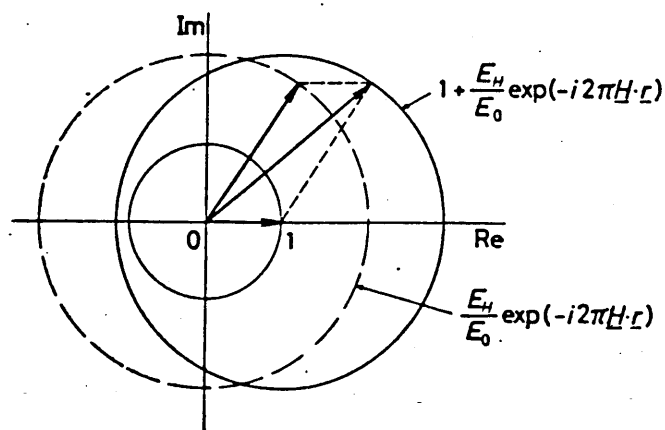


図5-7. $|1 + (E_H/E_0)\exp(-i2\pi H \cdot r)|$ の値の変化
($|E_H/E_0| > 1$ の場合)

また、I の場合には図 5-4 からわかるように $|E_H/E_0| = 1.0$ となるような η' の値が 2 つ存在する。この回折条件のときには、格子面間のある位置で定在波の強度はほとんど正確に零になる。

これに対して、II の場合 (図 5-6 (b)) の波動場の特徴は、全反射領域においても $|E_H/E_0|$ の値が 1 よりかなり小さいために定在波の振動成分はどの回折条件 η' に対しても少なく、波動場の強さは決して零に近い値をとらないという点である。

図 5-5 に示した変化は、図 5-6 (a), (b) における横軸の両端の位置 (格子面上) における波動場の強さの η' に対する変化に対応する。なお、図 5-5 には、定在波と格子面との位相関係が全反射領域で連続的に変化していくときの、変化していく方向に関する情報が含まれていないのは、対称反射の場合と同じである。

5-4-2 動力学的吸収係数

中心対称性のある結晶については、動力学的吸収係数は(2-30)式より

$$\mu_z(\eta) = \frac{\mu_0}{\gamma_0} - \mu_0 |\rho| \frac{1}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_H|}} \int_m \left\{ \frac{F_H}{F_0} (\eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}}) \right\} \quad (5-6)$$

となる。この式に基づいて、I, IIの場合 ($b_I = -10.8$, $b_{II} = -0.0924$) および、比較のために対称反射 ($b = -1.0$) の場合について計算した μ_z/μ_0 の値を図5-8に示す。(5-6)式の第1項は回折条件をみたさないときの結晶表面に垂直方向の吸収係数である。図5-8に、それぞれの場合に対応した値を破線で示してある。第2項が動力学的な効果による吸収(消衰効果)である。第2項は、I, IIの場合で、同じ η' の値に対しては等しくなる。すなわち、消衰効果は、I, IIの場合で全く同じである。従って図5-8に示したI, IIの場合の μ_z の値は $\left\{ \mu_0 / \sin(\theta_B - \alpha) - \mu_0 / \sin(\theta + \alpha) \right\}$ で与えられる定数だけ異なる。

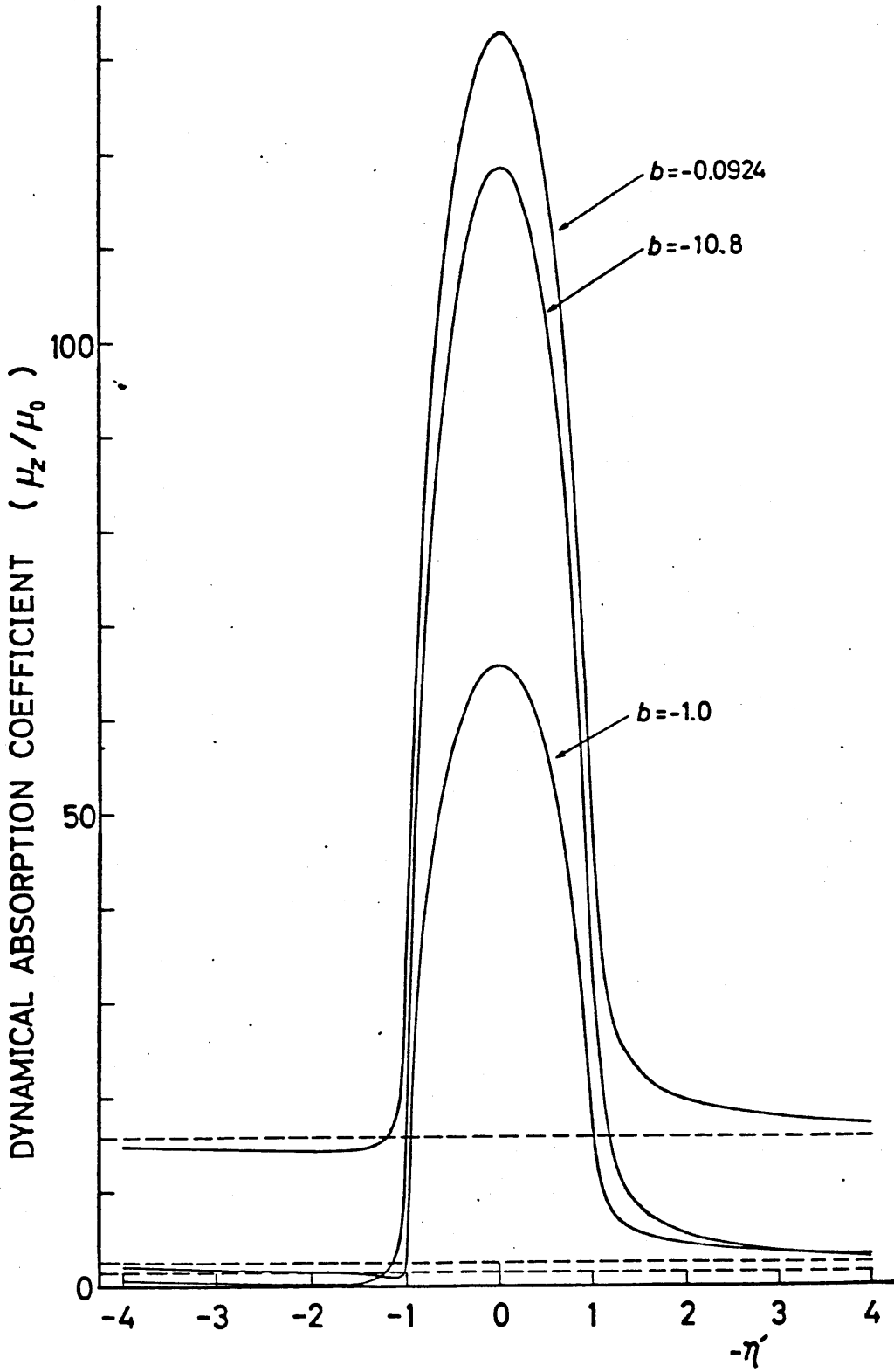


図 5-8. 動力学的吸収係数 μ_z/μ_0 の入射角依存性.

5-4-3 ホイニングベクトル

回折条件をみたしているときの結晶中におけるX線のエネルギーの流れは、ホイニングベクトルにより与えられる。分散面上のある点が励起されているときのホイニングベクトルの方向は、その分散面上の点において分散面に垂直な方向に一致する。⁵³⁾従って、ホイニングベクトルと格子面とのなす角 β は回折条件 η' とともに変化し

$$\tan\beta = \frac{|b| \left| \eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right|^2 - 1}{|b| \left| \eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right|^2 + 1} \tan\theta_B \quad (5-7)$$

で与えられる。^{79~81)}この式に基づき、I, IIの場合および比較のために対称反射の場合について計算した β の値を図5-9に示す。 β の符号は、格子面に垂直かつ結晶表面方向の単位ベクトルとホイニングベクトルとの内積で決まる符号に等しくとる。Iの場合で、回折条件を強くみたすときにはホイニングベクトルは格子面よりも上向きになる。これに對

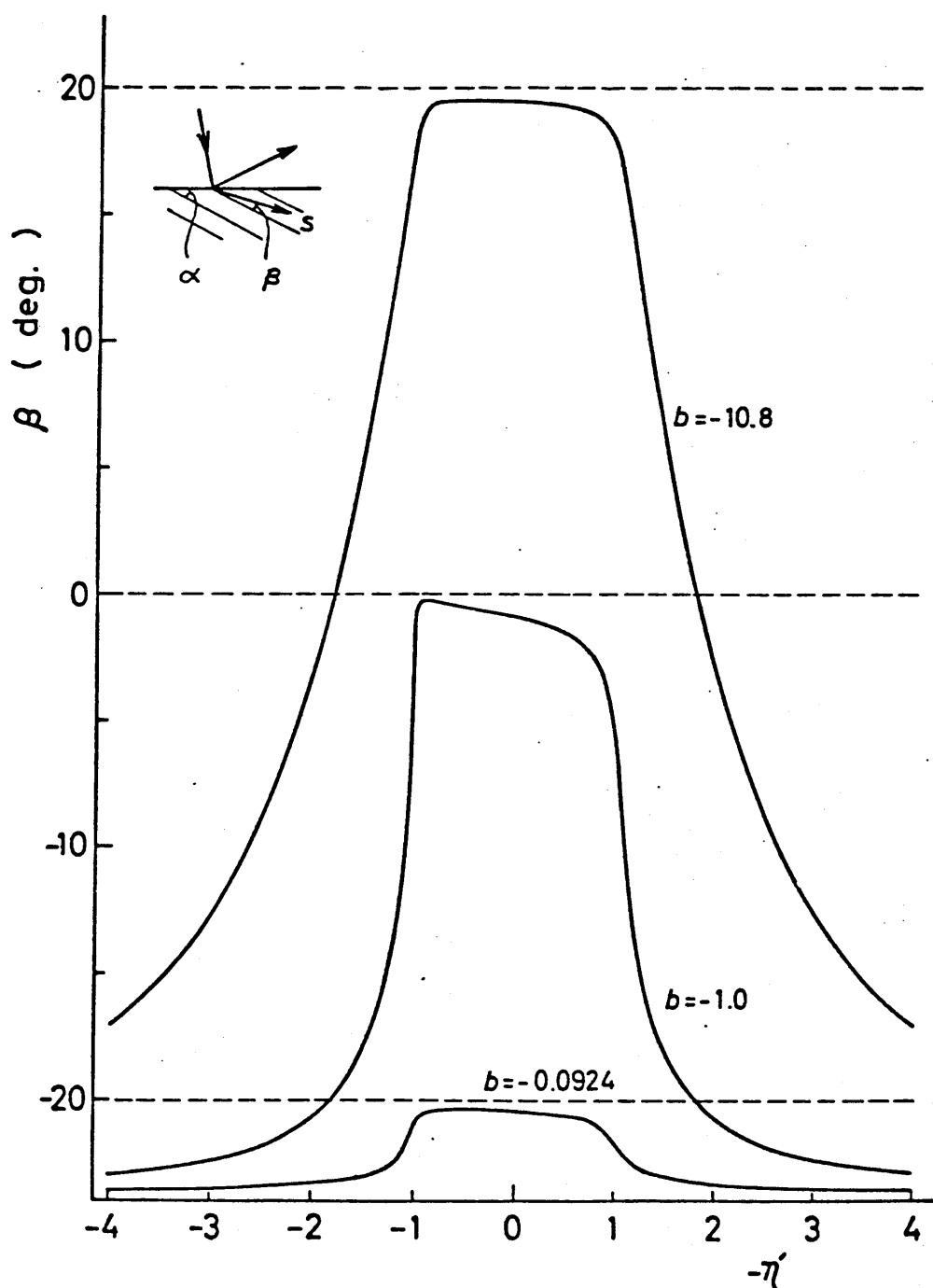


図5-9. ホインティング・ベクトルと格子面とのなす角の入射角依存性.

してⅡの場合には、ポインティングベクトルが格子面より上向きになることはない。このようにⅠ, Ⅱでポインティングベクトルの方向は非常に異なる。図5-9の破線はそれぞれの場合に結晶表面に平行な方向を示す。図からわかるように、回折条件を強く満たす場合には結晶表面にほぼ平行になる。なお、これらの性質は吸収がない場合の分散面、図2-3, 2-4, およびポインティングベクトルは分散面に垂直であるということから定性的に理解される。

第 6 章 中心対称性のない結晶 (GaP) から放出される光電子の入射角依存性

6-1 はじめに

第 4 章および第 5 章で扱ったのは、中心対称性のある結晶を用い、各原子で散乱された X 線の位相がすべてそろっている (in phase) 場合の回折現象である。この場合には、結晶表面近くなどの原子の位置でも波動場の強さは同じである。これに対して in phase ない回折現象、たとえば Si(111) 反射の場合には、図 6-1 の格子面 A 上の Si 原子と格子面 B 上の Si 原子とでは X 線の波動場の強さは異なる。従って、それ

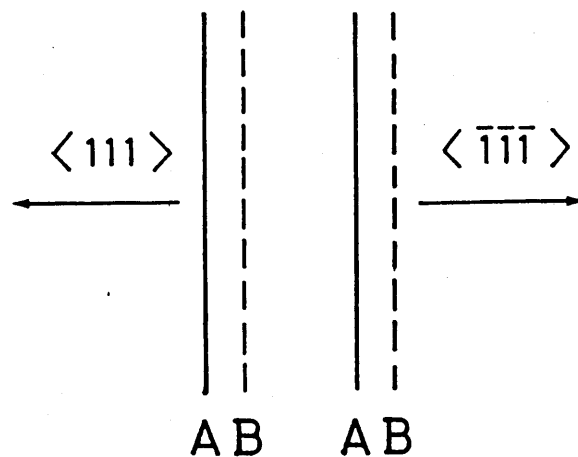


図 6-1. 閃亜鉛鉱型の構造をもつ結晶の {111} 面の模式図。

それぞれの格子面上の Si 原子から放出される電子の収量の入射角依存性に差がみられるはずである。しかし実際には 2 つ。格子面 A, B 上の Si 原子から放出される電子はエネルギー的に区別できず、実際に観測されるのは、2 つの格子面上の原子から放出される電子の入射角依存性を重ね合わせたものである。また、 $\{111\}$ 反射を用いても結晶の対称性から同じ結果しか得られな

い。これに対して、中心対称性のない結晶。たとえば GaP などの $\{111\}$ 面は、図 6-1 の格子面 A 上の原子と格子面 B 上の原子は異なる元素である。従って、それぞれの格子面上における波動場の強さの違いを反映して、Ga あるいは P 原子から放出される電子の収量の入射角依存性は互いに異なることが期待される。

一方、第 4 章、第 5 章で述べたように、一般に全反射領域では、結晶中に形成される X 線の定在波と

格子面との位相は連続的に変化し、全反射領域の両肩のところでは π だけ位相が異なる(図4-3, 図5-6(a), (b))。その際、位相の変化のしかたは、X線の照射角が大きくなる(θ が増加する)と、定在波が結晶の内側へ移動するような変化を示す。このため111反射を用いるか $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射を用いるかで結晶格子に対する定在波の位相の変化のしかたは異なる。このことを反映して、Gaを含む格子面上、あるいはPを含む格子面上における波動場の強さは、全反射領域では111反射と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射とは異なる。従って、GaあるいはP原子から放出される光電子などの収量の入射角依存性を、2つの反射面についてしらべることによりGaPの極性を決定することが期待される。

6-2 実験結果

実験は $\text{Cu K}\alpha$ 線に対して 2 結晶法の (+, -) 配置を用いて行なわれた。モノクロメータである第 1 結晶には GaP とほぼ同じ格子定数をもつ Si の 111 対称反射を用いた。試料には solution growth 法により成長させた GaP 単結晶を用い、その (111) 面 (Ga 原子が表面第 1 層を形成している面) あるいは ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面 (P 原子が表面第 1 層を形成している面) で対称反射させた。図 6-2 は試料が回折条件をみたさないときに (111) 面

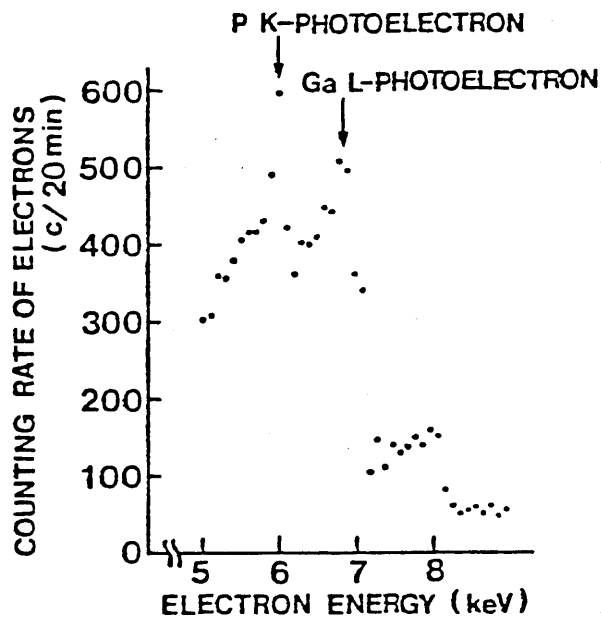


図 6-2. $\text{Cu K}\alpha$ 線が回折条件をみたさないとき GaP の (111) 面から放出される電子のエネルギー スペクトル。

から放出される電子のエネルギースペクトルである。

GaのL-光電子(6.8 keV), PのK-光電子(5.9 keV)

に対応するピークがみられる。それぞれのピークは

低エネルギー側になだらかな尾をひいている。(111)面

を用いたときにもほぼ同様な結果を得た。

測定は、2つの面について非弾性散乱をうけずに放出されたGaのL-光電子の収量とX線の回折強度の入射角依存性を同時に測定した(図6-3)。回折強度曲線のプロファイルは、動力学的回折理論から予想されるように、2つの場合でほとんど同じ形を示し、その半値幅もほぼ等しく111反射に対しては 16.2° 、111反射に対しては 17.0° であった。これに対してGaのL-光電子の収量の変化曲線は、ブラッグ角の低角度側で谷、高角度側でピークをもつという共通の特徴をもつものの、プロファイルに関しては2つの場合で大きな差を示した。

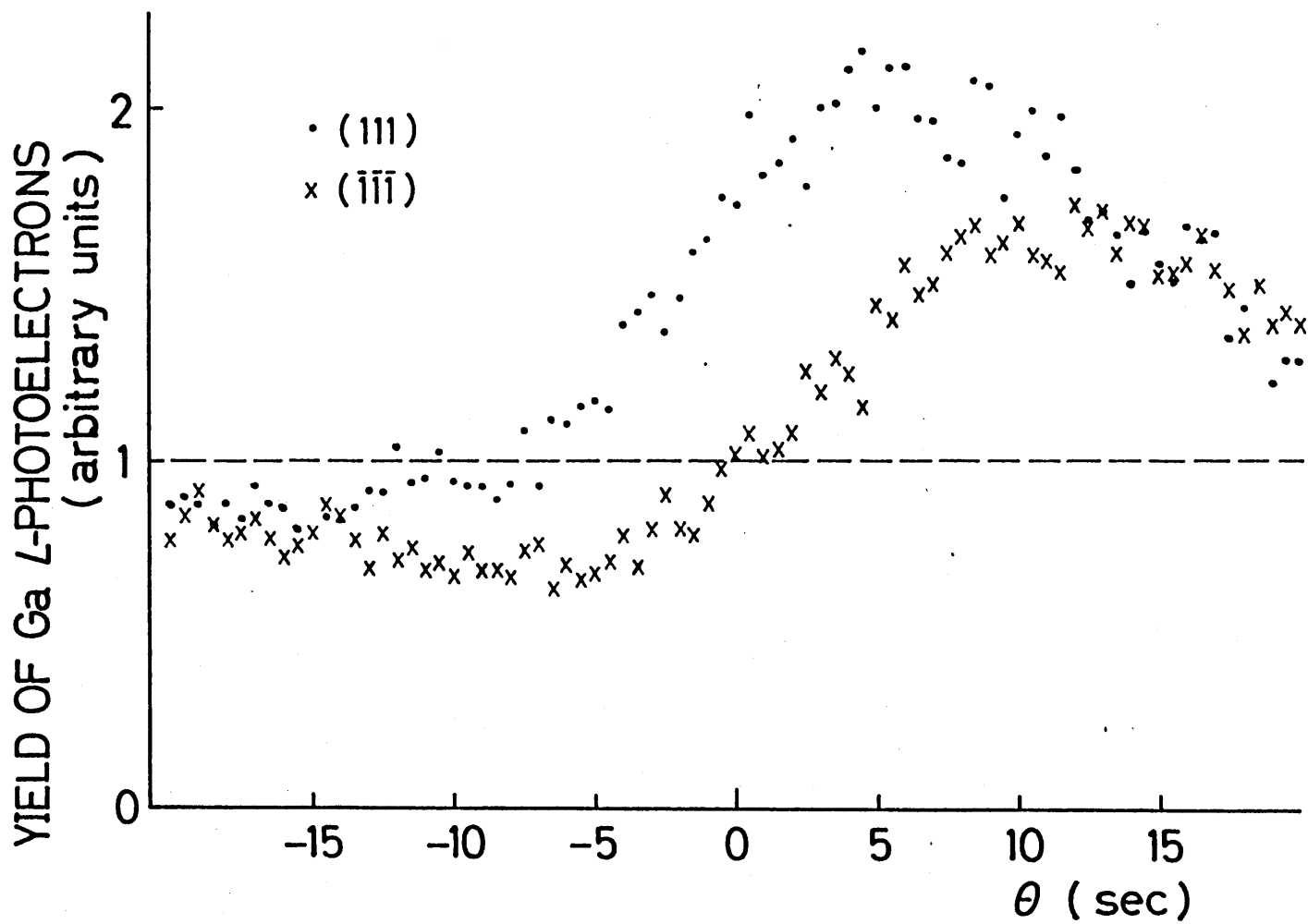


図6-3. CuK α 線がGaPの(111)面あるいは($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面を対称反射しているとき放出されるGaのL-光電子の入射角依存性.

6-3 理論的考察

中心対称性をもたない単結晶での偏光したX線が回折条件をみたしてゐるとき、結晶表面付近に形成される波動場の強さは、次式で与えられる。

$$I_f(r, \eta) = \left| 1 + \frac{E_H}{E_0} \exp(-i2\pi H \cdot r) \right|^2 \quad (6-1)$$

対称反射の場合には、 E_H の E_0 に対する比は

$$\frac{E_H}{E_0} = - \left(\frac{F_H}{F_{\bar{H}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\eta \pm (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right],$$

$$\eta = \frac{-\Delta \theta \sin 2\theta_B + \rho F_0}{|\rho| \rho \langle F_H F_{\bar{H}} \rangle^{\frac{1}{2}}},$$

であらわされる。座標の原点をGa原子の位置にとり、 $[111]$ 方向を原点のGa原子を始点とし、 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ の位置にあるP原子を終点とするベクトルで定義すると、 111 反射、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射の場合の構造因子はそれぞれ

$$F_{111} = 4 (f_{Ga} - i f_P),$$

$$F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 4 (f_{Ga} + i f_P),$$

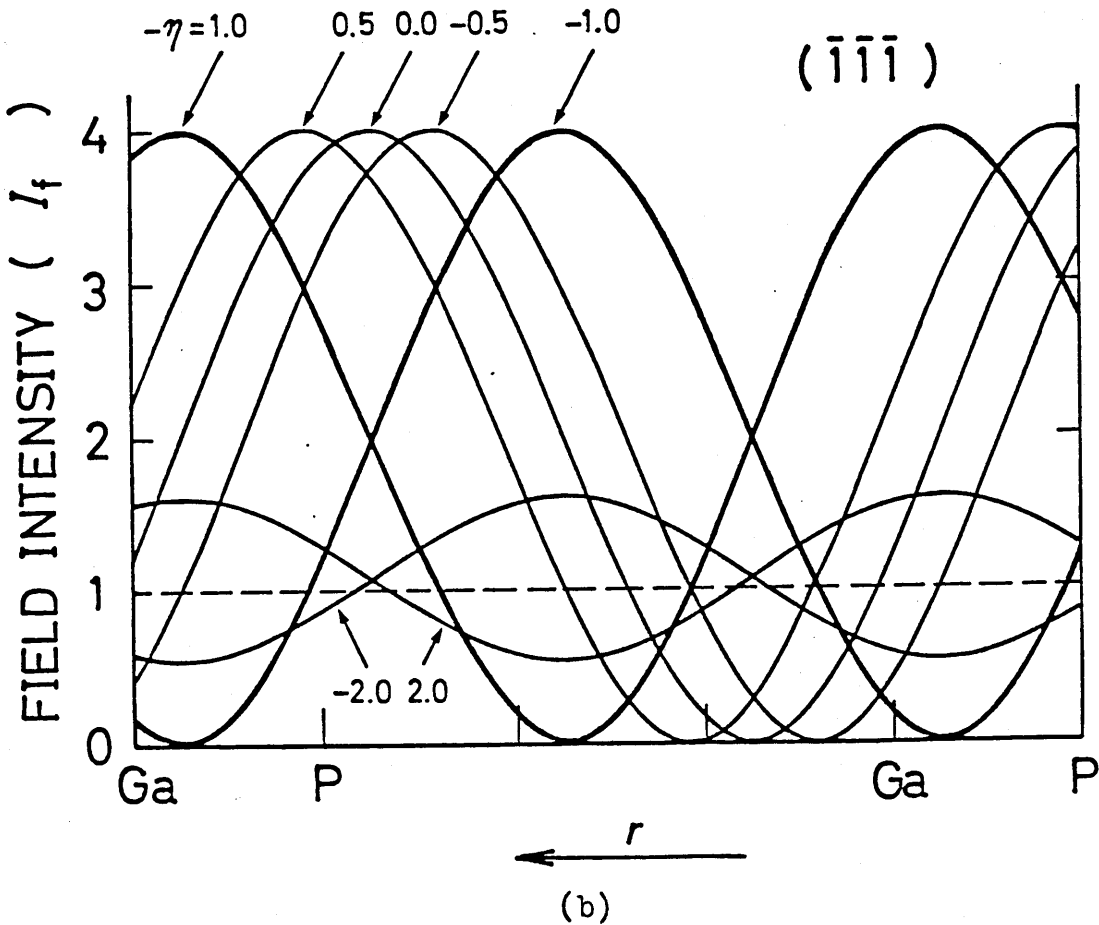
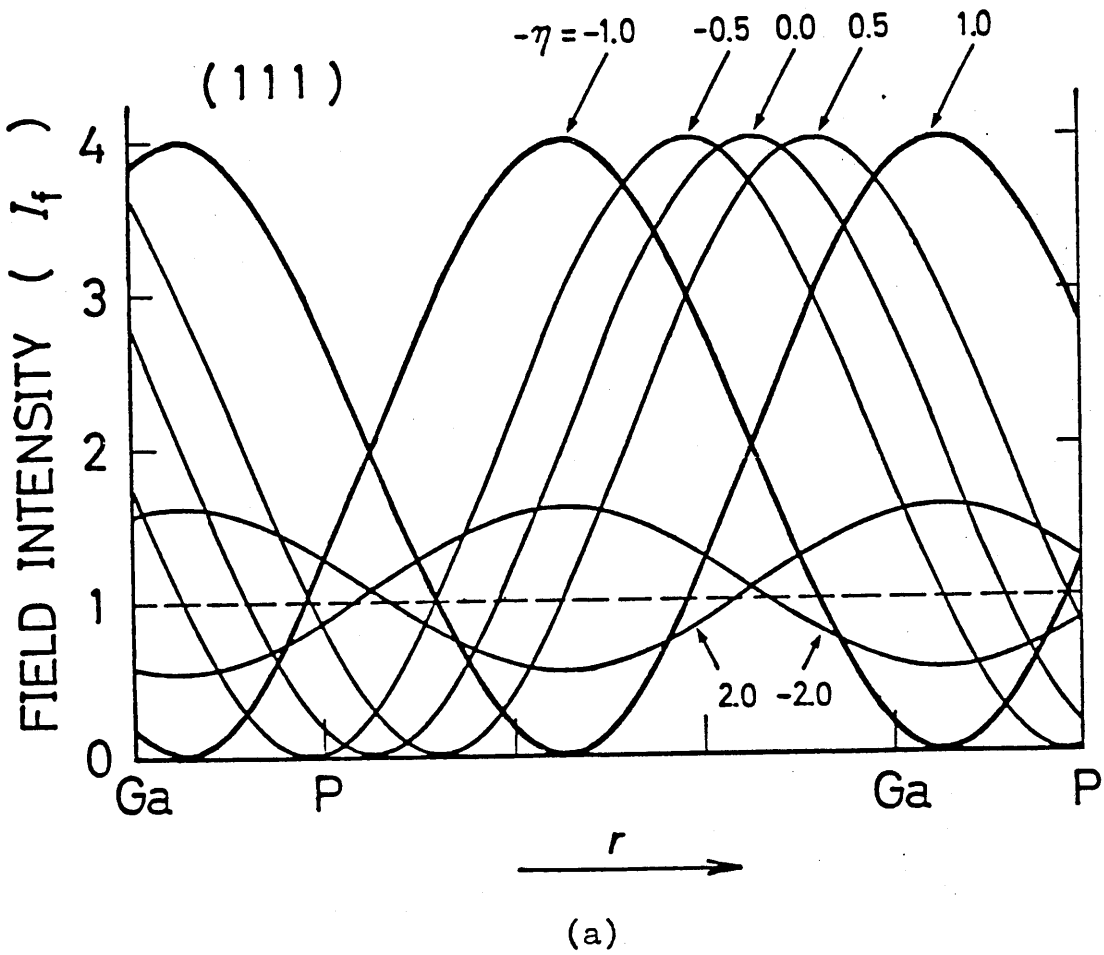


図6-4. (a), (b)はそれぞれCuK α 線がGaPの(111)面あるいは($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面で対称反射の回折条件をみたしているとき、結晶表面付近に形成される定在波の強度分布をあらわす。

となる。ここで f_{Ga} , f_P はそれぞれ Ga 原子, P 原子の原子散乱因子で次式で与えられる。

$$f_{Ga} = f_{Ga}^0 + \Delta f'_{Ga} + i \Delta f''_{Ga}$$

$$f_P = f_P^0 + \Delta f'_P + i \Delta f''_P$$

図 6-4 (a) は Cu K α 線が 111 対称反射の回折条件をみたしているときに結晶中に形成される定在波の強度分布を示したものである。但し、ここでは結晶による吸収は無視している。同様に $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 対称反射の回折条件をみたしているときに結晶中に形成される定在波の強度分布を図 6-4 (b) に示す。

全反射領域以外 ($|\eta| \geq 1$) では 2 つの反射に対して定在波の強度分布は全く同じである。 $-\eta = -1$ では、定在波は原子との相互作用が最も強くなるような位置に形成され、 $-\eta = 1$ では原子との相互作用が最も強くなるような位置に定在波が形成される。 $|\eta| \leq 1$ の全反射領域では、 $-\eta$ の値が増加すると

定在波は結晶の内側へ進むような挙動を示す。

これらのことを反映して、 111 反射と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射では Ga および P 原子の位置における波動場の強さの $-\pi$ に対する依存性は異なる (図 6-5, 6-6)。第 4 章, 第 5 章で論じてきたように結晶表面から放出される光電子の収量は、結晶表面付近の原子の位置における波動場の強さに比例すると考えられる。従って、図 6-5, 6-6 の変化曲線は、それぞれ Ga および P 原子から放出される光電子の収量の入射角依存性をあらわす。

本実験では、第 1 結晶に Si の 111 対称反射を用いているため完全な $(+, -)$ 平行配置の条件をみたしてはいないが、それに近い条件を満足している。(6-1) 式に基づいて 2 結晶法の $(+, -)$ 平行配置の場合の光電子収量の入射角依存性を計算した結果を図 6-7 に示す。計算結果は実験結果 (図 6-3) とよ一致を示している。

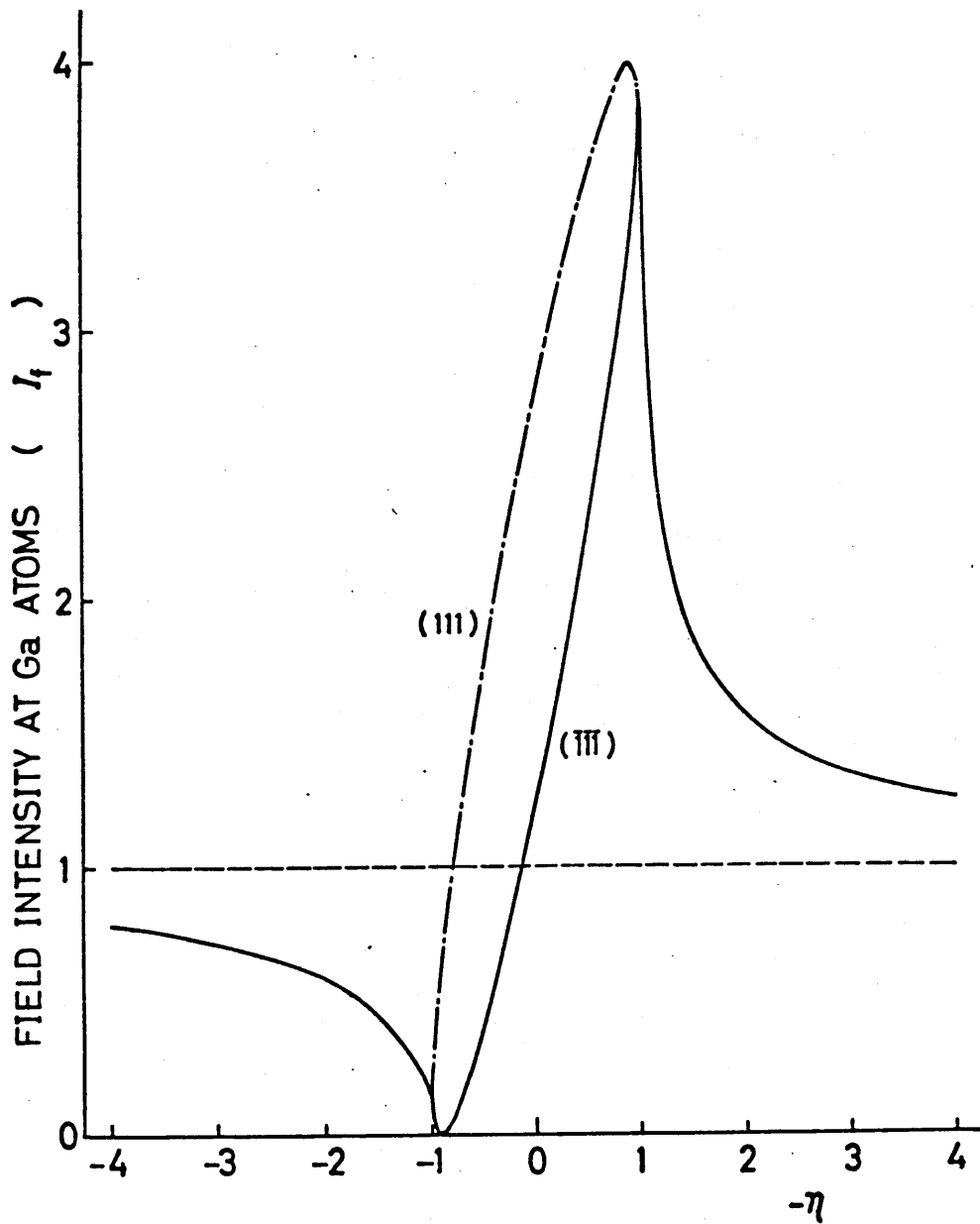


図6-5. Cu K α 線がGaPの(111)面あるいは $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面で対称反射しているとき形成される定在波の結晶表面付近のGa原子の位置における強度の入射角依存性。

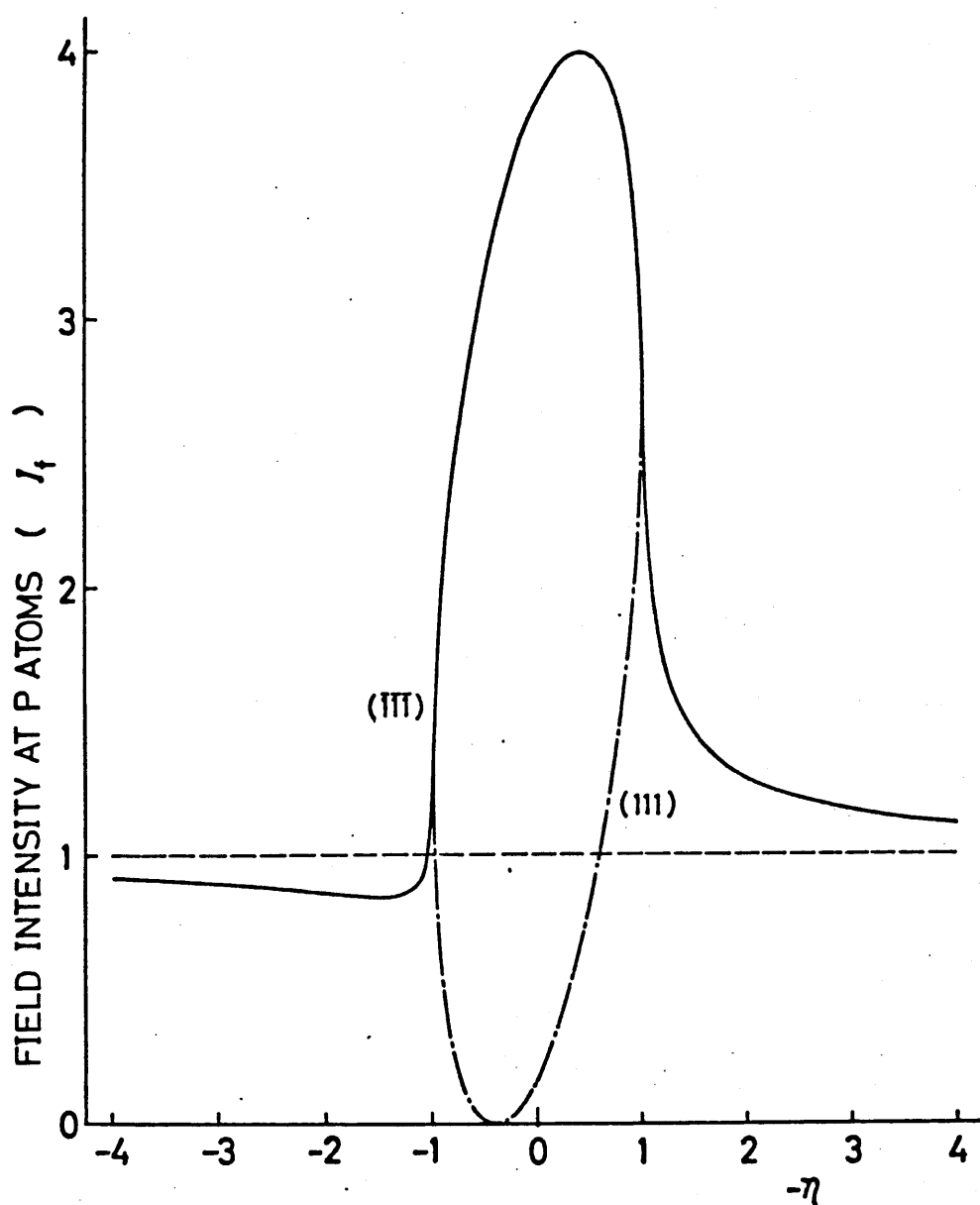


図 6-6. $\text{Cu K}\alpha$ 線が GaP の (111) 面あるいは (111) 面で対称反射しているとき形成される定在波の結晶表面付近の P 原子の位置における強度の入射角依存性.

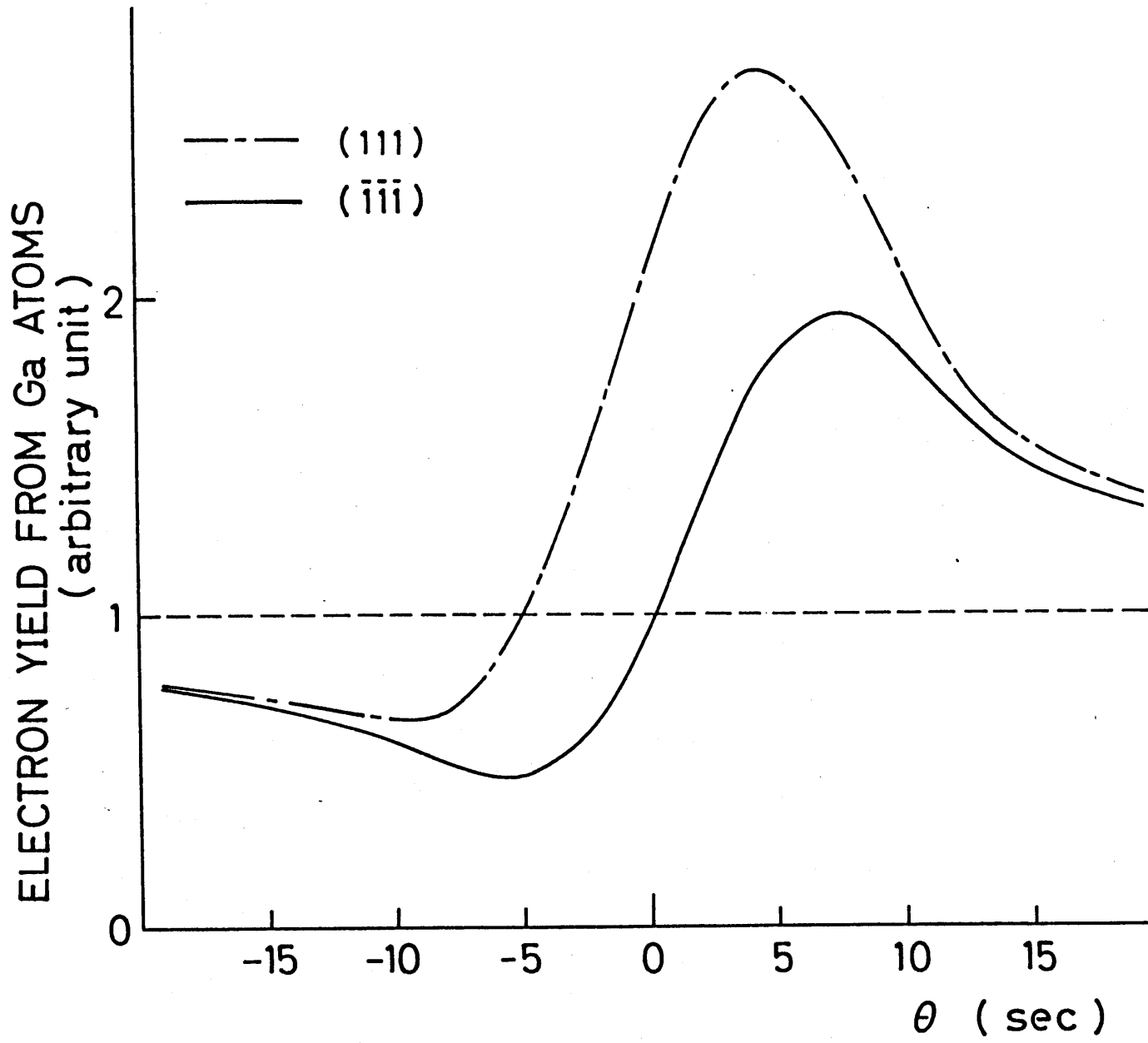


図6-7. GaのL-光電子収量の入射角依存性.

PのK-光電子については、図6-2からわかるように、そのエネルギースペクトルに、非弾性散乱によりエネルギー損失をうけたGaのL-光電子が含まれる。このためPのK-光電子収量の入射角依存性は、

図6-6から期待されるような顕著な差を示さなから、

極性結晶の極性は、X線の積分回折強度を測定することにより決定することもできる。⁽²⁾⁽³⁾ この方法は、結晶構成原子の吸収端近傍の波長では異常散乱因子 $\Delta f'$ 、 $\Delta f''$ が激しく変化することを利用している。これに対して、本研究で使用している方法は、結晶中に形成される定在波を利用して、特に吸収端近傍の波長を用いる必要はない。また、X線の回折過程で放出される蛍光X線の強度の入射角依存性からも、極性結晶の極性を決定することもできる。⁽⁴⁾

第 7 章 酸化膜シリコンから放出される 光電子の入射角依存性

7-1 はじめに

第 4 章において、 $\text{Si}(220)$ 面から放出される電子の入射角依存性に異常がみられることを示した。K-および L-光電子の収量の入射角依存性は動力学的回折理論に基づいた計算とより一致を示したが、KLL オージェ電子については、計算結果と実験結果の間にわずかな差がみられた。この 3 種類の電子の中では、KLL オージェ電子の脱出深さが最も浅く、大気中で Si 単結晶の表面に形成される酸化層の厚さと同程度である。このため、電子収量の入射角依存性に酸化層の影響があらわれたと考えられる。このことを確かめるために酸化層を積極的に形成させた試料を用いて酸化層の影響をしらべた。試料には (220) 面に酸化層をドライ酸化⁶⁾により 610 \AA 成長させた Si 単結晶を用い、第 4 章と同じ実験配置で K-光電子収量の入

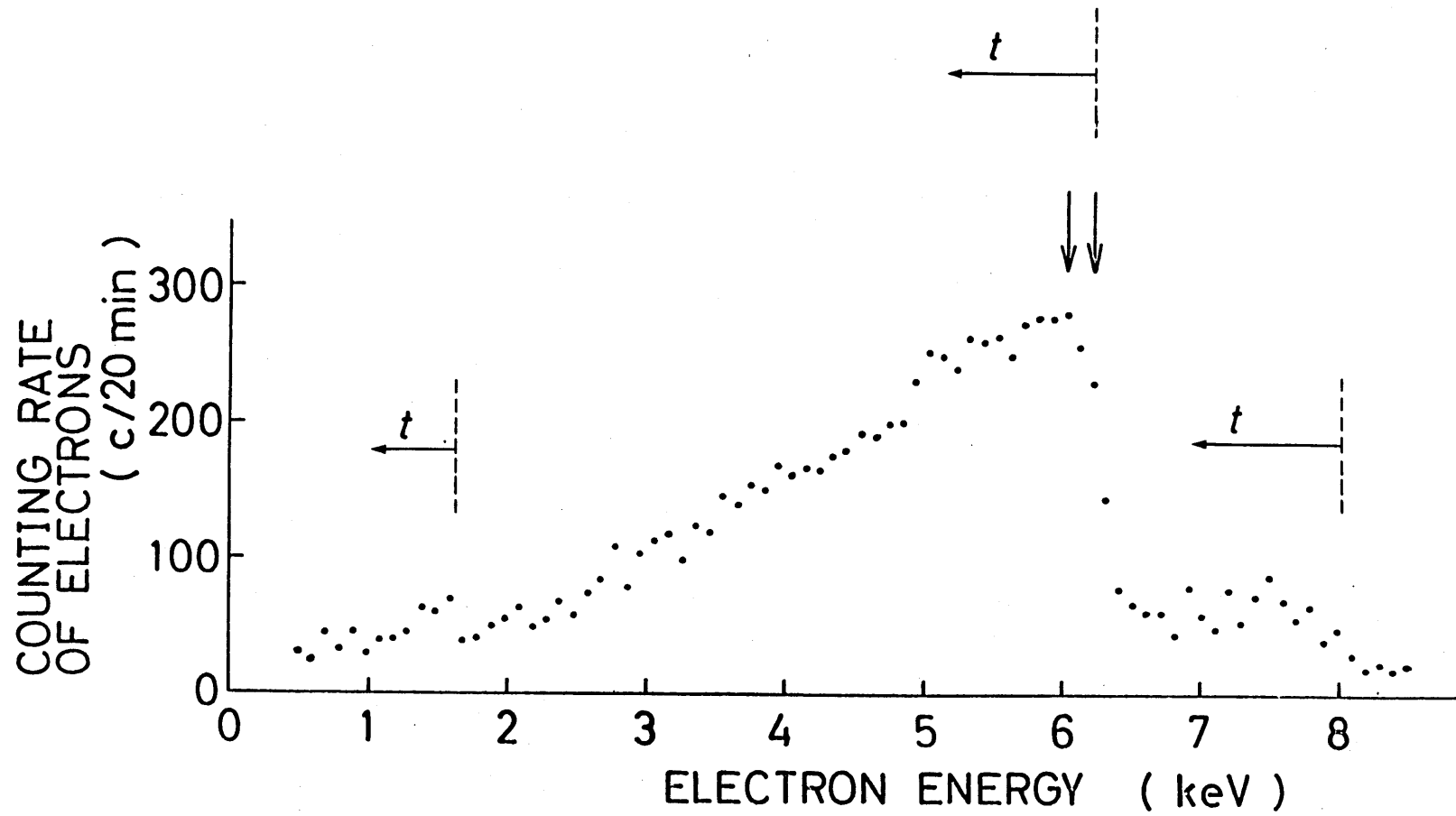


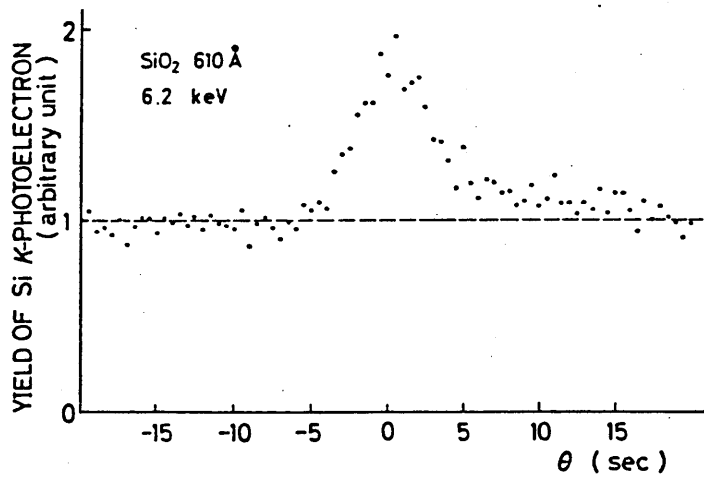
図7-1. 厚さ 610 \AA の酸化層を形成した $\text{Si}(220)$ 面から放出される電子のエネルギースペクトル。

射角依存性をしらべた。

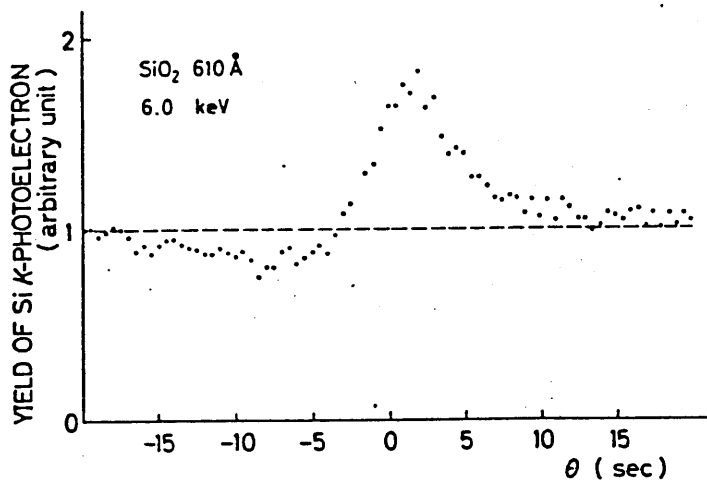
7-2 実験結果および定性的な考察

実験は、2結晶法の(+)、(-)平行配置において、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対して第1、第2結晶とも $\text{Si}220$ 対称反射を用いて行なわれ、試料である酸化層を形成して Si から放出される Si の K -光電子の収量と X 線の回折強度を同時に測定した。試料は 1000°C の dry O_2 雰囲気中で90分間加熱することにより作成された。エリフソメトリーによる測定から、そのとき形成された酸化層の厚さは 610\AA であった。

図7-1に入射 X 線($\text{CuK}\alpha$)が回折条件をみたさなうときに試料から放出される電子のエネルギースペクトルを示す。 Si の KLL オージェ電子、 K -光電子、 L -光電子のピークがみられ、それぞれ低エネルギー側になだらかな尾をひいている。図7-2は、 Si の K -光電子がエネルギー損失をほとんどうけずに放出



(a)



(b)

図 7-2. 非弾性散乱をうけて放出された Si の K-光電子(a), および非弾性散乱により約 200 eV のエネルギー損失をうけて放出された Si の K-光電子(b)の入射角依存性.

された電子 (6.2 keV) と約 200 eV のエネルギー損失をうけて放出された電子 (6.0 keV) について、それぞれの収量の X 線の入射角に対する依存性を測定した結果である。このときの X 線回折強度曲線の半値幅は、6.3 秒で酸化層のない Si 単結晶の場合 (第 4 章) に得られた値と同じである。

エネルギー損失をうけずに放出された光電子 (図 7-1(a)) とエネルギー損失をうけて放出された光電子 (図 7-2(b)) とで、明らかに入射角依存性に差がみられた。エネルギー損失をうけずに光電子の収量の変化曲線においては、谷はほとんどみられず、ピークはブラッグ角付近に形成される。一方、エネルギー損失をうけた光電子の収量の変化曲線は、ブラッグ角の低角度側に谷、高角度側にピークをもち、酸化層のない場合の変化曲線に似ている。

このような変化曲線のプロファイルの違いは次のように説明される。Si の K-光電子 (6.2 keV) の脱出

深さは $100 \sim 150 \text{ \AA}$ ⁶⁹⁾ であるため、エネルギー損失をうけない光電子のほとんどは酸化層を形成している Si 原子から放出されたものと思われる。酸化層はアモルファスな構造をもち、Si と SiO_2 の境界などを除けば ^{87,89)} 酸化層中の Si 原子はランダムに分布していると考えられる。このため、Si 原子と X 線の形成する定在波との位相関係もランダムであり、入射波と回折波の干渉効果は平均化される。その結果、酸化層中の Si 原子の位置における平均的な波動場の強さは、入射波と回折波の強度の和であらわされる。放出される光電子収量は、Si 原子の位置における波動場の強さに比例するので、光電子収量の変化曲線はブラッグ角でピークになり、谷をもたない。図 7-2 (a) の曲線はこれらの特徴を示している。

これに対して、約 200 eV のエネルギー損失をうけた Si の K-光電子 (6.0 keV) には、酸化層中の Si 原子から放出された光電子ばかりでなく、酸化層の下の

単結晶を構成している Si 原子から放出された光電子も含まれると思われる。図 7-2 (b) の変化曲線には、ブラッグ角の低角度側で谷、高角度側でピークをもつという Si 単結晶から放出された光電子収量の変化曲線の特徴がよくあらわれている。このことから、60 keV のエネルギーをもつ K-光電子は主に酸化層下の単結晶を構成している Si 原子から放出された光電子であることがわかる。

7-3 定量的な考察

結晶内で放出された電子は一般に結晶表面に達するまでに非弾性散乱によりエネルギー損失をうける。その際、エネルギー損失が大きい電子ほど深い所で励起されたものと考えることができる。従って、ある機構により放出された電子のエネルギースペクトルに着目すれば、その機構により放出された電子がうけるエネルギー損失量は、その電子が最初に放出

された深さをあらわす尺度を示すと考えられる(図7-1)と
 ここで、非弾性散乱を受けた電子の収量を計算する
 場合には、第4章で導入した吸収係数 μ_e の値を通
 常の吸収係数の値(脱出深さの逆数)よりも小さい
 と仮定する。すなわち非弾性散乱を受けた電子は通
 常の意味での脱出深さよりも深い「みかけの脱出深
 さ」をもつと考える。

一般に、X線が回折条件をみたす場合には、結晶
 中に定在波が形成されるが、表面に酸化層を形成し
 た結晶の場合にも、入射波と回折波の波面が重なり
 合、てゐる限り、酸化層中でも定在波は形成される。
 このとき結晶表面から深さ z の位置における波動場
 の強さは次式で与えられる。

$0 \leq z \leq t$ (酸化層中)

$$I_f(r, \eta) = |E_0|^2 e^{-\mu_n z} \left[1 + e^{-2\mu_n'(t-z)} \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 + 2Pe^{-\mu_n'(t-z)} \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_H}{E_0} e^{-i2\pi H \cdot r} \right\} \right],$$

(7-1)

$t \leq z$ (単結晶中)

$$I_f(r, \eta) = |E_0|^2 e^{-\mu_n t} \left[1 + \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_H}{E_0} e^{-i2\pi H r} \right\} \right] \quad (7-2)$$

ここで μ_n は X 線の酸化層中における表面に垂直方向の吸収係数、 t は酸化層の厚さをあらわす。

エネルギー損失をうけて結晶表面から放出される電子の収量は、その「みかけの脱出深さ (μ_e^{-1})」を用いれば

$$I_e(\eta) d\varphi \propto \int C I_f(r, \eta) P(r) \exp(-\mu_e z \sec \varphi) \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi dr \quad (7-3)$$

で与えられる。但し、 C は X 線の線吸収係数に対する Si 原子の奇子の割合を示すもので、酸化層中では 0.47、単結晶中では 1.0 である。また、 $I_f(r, \eta)$ は酸化層中では (7-1) 式、Si 単結晶中では (7-2) 式を用いる。

X 線が位置 r において電子を励起する確率 $P(r)$ は、酸化層中では位置によらず一定の値 (d_{hkl}^{-1}) をもち、単結晶中ではデルタ関数的な値をもつものと仮定す

る。この場合には (7-3) 式は容易に計算でき、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 I_e(\eta) d\varphi \propto & \frac{C}{d_{hkl}} \left[\frac{1 - \exp[-(\mu_n' + \mu_e \sec\varphi)t]}{\mu_n' + \mu_e \sec\varphi} \right. \\
 & + \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 \exp(-2\mu_n't) \frac{1 - \exp[-(-\mu_n' + \mu_e \sec\varphi)t]}{-\mu_n' + \mu_e \sec\varphi} \\
 & \left. + 2P \exp(-\mu_n't) \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_H}{E_0} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_e t \sec\varphi)}{\mu_e \sec\varphi - i \frac{2\pi}{d_{hkl}}} \right\} \right] \\
 & + \left[1 + \left| \frac{E_H}{E_0} \right|^2 + 2P \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_H}{E_0} \right\} \right] \cdot \frac{\exp[-(\mu_n' + \mu_e \sec\varphi)t]}{1 - \exp[-(\mu_n' + \mu_e \sec\varphi)t]} d_{hkl} \quad (7-4)
 \end{aligned}$$

上式において $t = 610 \text{ \AA}$ とし、さまざまに「みかけの脱出深さ」 μ_e^{-1} の値に対して、電子収量の変化曲線を計算した結果を図 7-3 に示す。「みかけの脱出深さ」の値が増すにつれてピークの値は大きくなり、ピーク的位置はブラッグ角の高角度側へ移動する。また、谷もしだいに顕著になる。これらの傾向は、図 7-2 に示した実験結果とよく一致している。

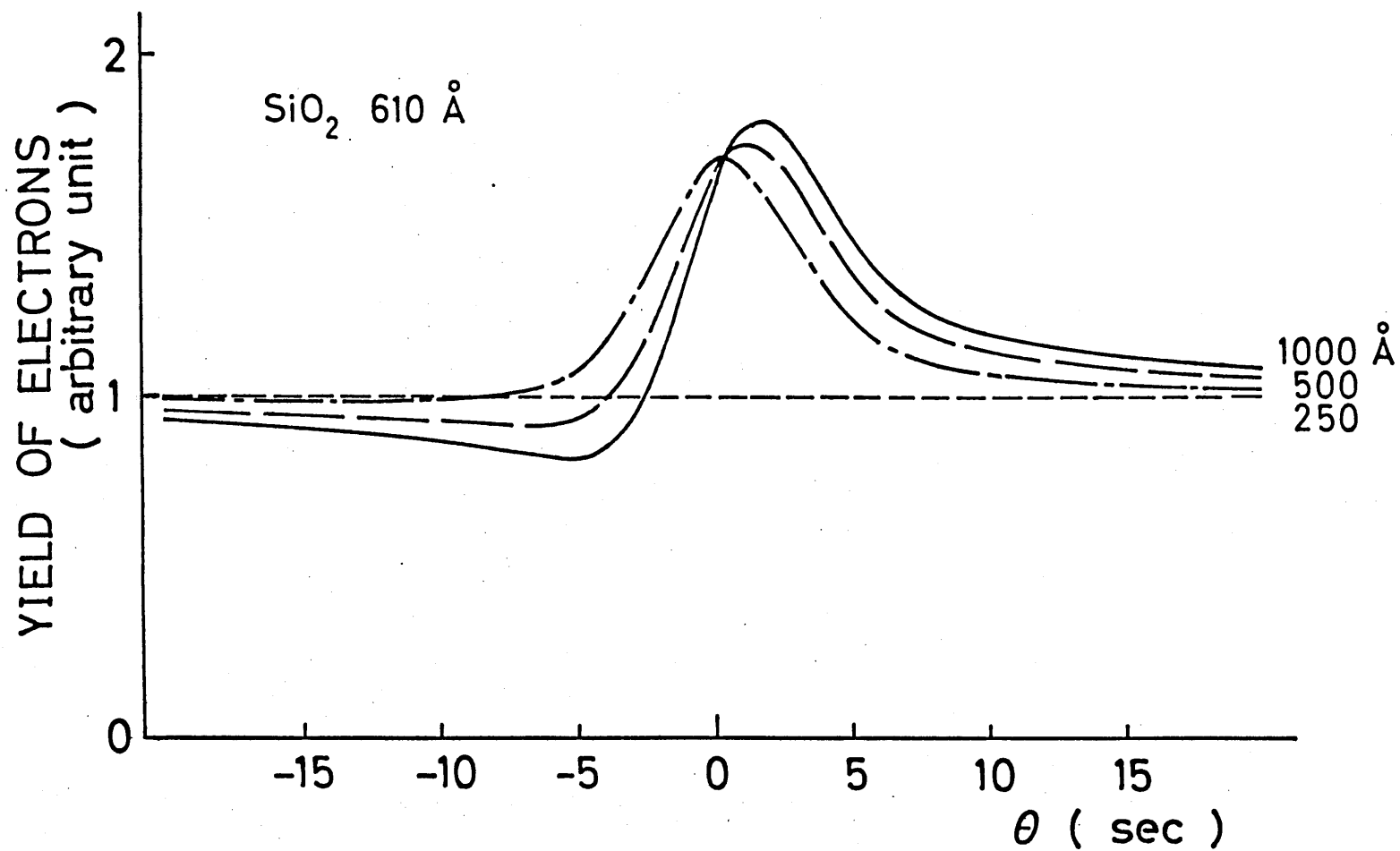


図7-3. 電子収量の入射角依存性の「みかけ」の脱出深さによる変化
(酸化層の厚さが 610 Å の場合).

7-4 第4章で得られた実験結果の再考察

第4章において Si(220)面から放出される電子収量の入射角依存性をしらべた。SiのK-あるいはL-光電子については実験結果と計算結果はよく一致するが、SiのKLLオージェ電子については2つの間にわずかな差がみられることを示した。第4章で用いた試料の表面には大気中で酸化層が形成され、その厚さは 30 \AA 程度があると思われる。⁹⁰⁾ この厚さの酸化膜シリコンに対して、(7-4)式を適用し、さまざまな「みかけの脱出深さ」に対して放出電子収量の変化曲線を求めた結果を図7-4に示す。「みかけの脱出深さ」が浅いときは、変化曲線のピークや谷はなまるが、「みかけの脱出深さ」が約 200 \AA よりも深くなると変化曲線のプロファイルは酸化層を考慮しないときの变化曲線のプロファイルとほぼ一致する。

SiのKLLオージェ電子の脱出深さは 48 \AA ⁶⁹⁾であるため電子収量の変化曲線のプロファイルは酸化層の影響

響をうけることを図7-4は示している。これに対して、SiのK-光電子(6.2 keV)あるいはL-光電子(7.9 keV)の脱出深さは100~150 Åであるため、変化曲線のプロファイルは酸化層の影響をうけにくい。

この実験で用いたエネルギー分析器の分解能 $\Delta E/E$ は1.5%で入射エネルギー E によらず一定である。このため放出電子の運動エネルギー E が高くなると、 ΔE は大きくなる。従って、K-光電子(6.2 keV)やL-光電子(7.9 keV)については、非弾性散乱をうけない電子に着目しても、非弾性散乱をうけた電子をかなり含むことになる。その結果、K-およびL-光電子の「みかけの脱出深さ」は深くなり、それらの電子収量の変化曲線に対する酸化層の影響はさらに少なくなり、ほとんど無視できるものと思われる。

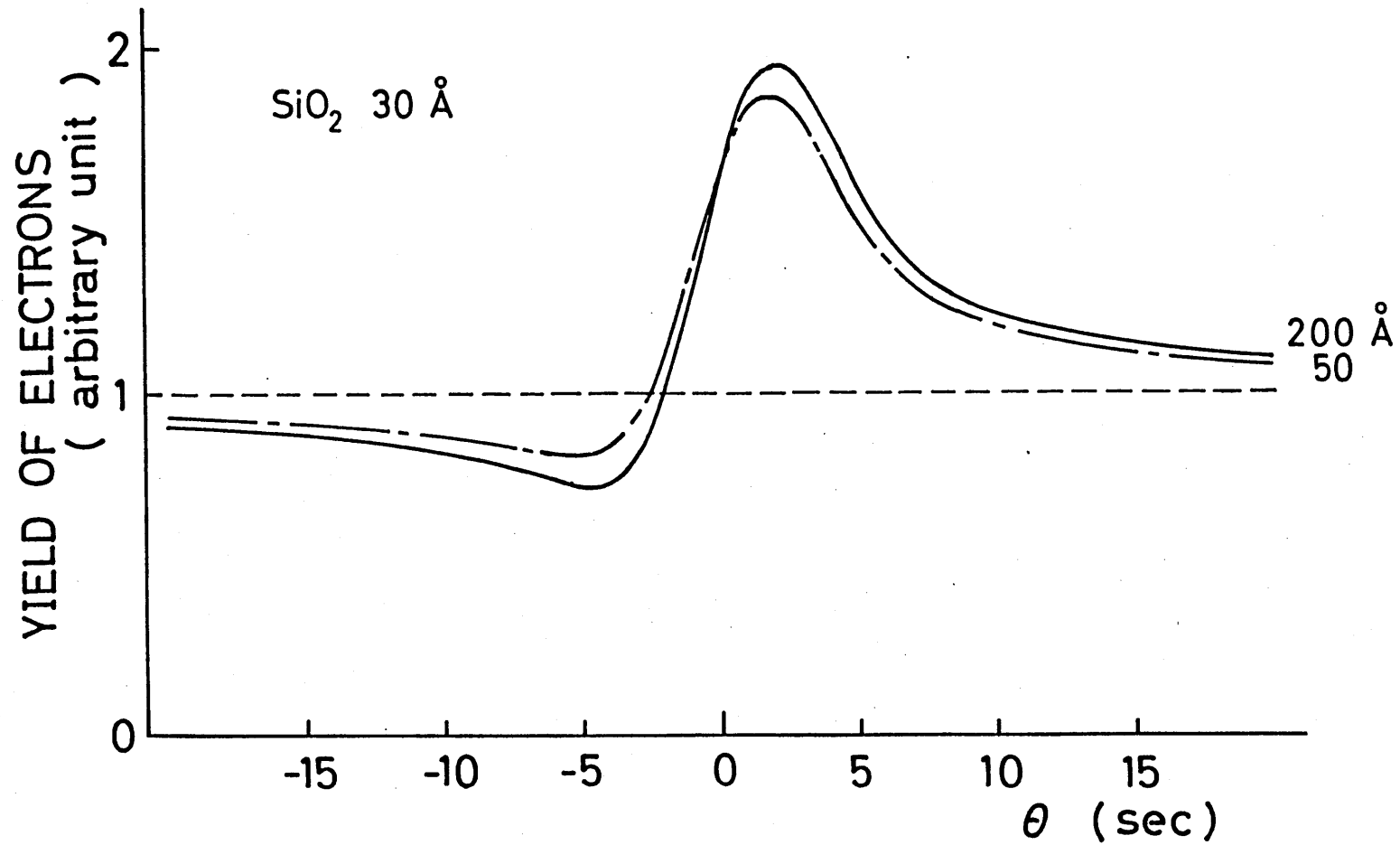


図7-4. 電子収量の入射角依存性の「みかけの脱出深さ」による変化
(酸化層の厚さが 30 Å の場合).

7-5 まとめ

本章で得られた結果は、結晶表面から放出される電子をエネルギー分析し、あるエネルギーをもつ電子の収量のX線の入射角に対する依存性をしらべることにより、その電子の発生源の深さにおける原子配列(結晶構造)に関する情報が得られることを示唆している。特に、エネルギー損失をうけない電子からは、その電子の脱出深さ程度の結晶表面付近の構造に関する情報が得られるものと思われる。

第 8 章 核 計

8-1 はじめに

前章までに論じてきたように、X線の回折過程において放出される光電子の収量は、現象論的な(4-2)式に基づいて計算した結果とよー一致を示した。本章では、最初に(4-2)式を吟味する。ついでこの式を用いて他の実験結果^{15, 16, 26)}の解釈を試み、その式の適用範囲をしらべる。最後に本研究で用いた方法の応用について論じる。

8-2 第4章で得られた理論式の核計

X線の回折過程で放出される光電子の収量は、

(4-2)式

$$I_e(\eta) d\eta \propto \int I_f(h, \eta) P(r) \exp(-\mu_e z \sec \varphi)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi d\varphi dr \quad (8-1)$$

で与えられる。この式において、 $P(r)$ は結晶中の位

置 r で X 線光子が光電子を励起する確率である。

今までみてきたように、 $P(r)$ は各原子の位置でのみデルタ関数的な値をもつと仮定して計算した結果は、実験結果と非常によく一致を示した。本節では、 $P(r)$ をデルタ関数とみなしてよく理由について考察する。

結晶を構成している原子は格子振動をしている。その振動の様子は格子力学の理論を用いて計算される。それによると、温度 T における原子の変位の格子面に直角方向の成分の二乗平均は、デバイ近似を用いると次式で与えられる。⁵¹⁾

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \frac{6h^2}{m_a \Theta_D} \left(\frac{1}{4} + \frac{\phi(x)}{x} \right) \quad (8-2)$$

ここで、 h , k , $m_a \Theta_D$ はそれぞれプランク定数、ボルツマン定数、原子の質量、デバイ温度である。 $\phi(x)$ はデバイ関数で、 $x = \Theta_D / T$ を用いて

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{z^3}{e^z - 1} dz$$

で与えられる。Si⁴⁺のデ바이温度は 543°K⁹¹⁾ であり、室温においては、 $\sqrt{u_2} = 0.075 \text{ \AA}$ となる。

一方、Si⁴⁺の電子分布は、水素型の波動関数を用いて Hartree-Fock の方法により計算されている。^{92, 93)}

動径方向の分布関数を $R(r)$ としたときの $P(\alpha|r) = rR(r)$ の値を表 8-1 に示す。⁹²⁾ $P(1s|r)$, $P(2s|r)$, $P(2p|r)$ は、それぞれ 1s, 2s, 2p 電子に対して計算された結果である。表に示された r の単位には

Table I.—Self-Consistent Field for Si⁴⁺.
(a) Normalised Core Wave Functions, $P(\alpha|r)$.†

r	$P(1s r)$	$P(2s r)$	$P(2p r)$	r	$P(1s r)$	$P(2s r)$	$P(2p r)$
0.00	0	0	0	0.6	0.021*	-1.246*	1.115
0.01	0.886*	0.229	0.007*	0.7	0.007	-1.083	0.968
0.02	1.542*	0.396	0.028*	0.8	0.002	-0.905	0.819
0.03	2.013	0.511*	0.060*	0.9	0.000*	-0.736	0.680
0.04	2.336*	0.584	0.100*	1.0	0	-0.586*	0.557
0.06	2.661*	0.629*	0.198*	1.2		-0.356*	0.361*
0.08	2.698	0.579	0.311	1.4		-0.209	0.227
0.10	2.566	0.467	0.429	1.6		-0.118*	0.139
0.12	2.347	0.317	0.547	1.8		-0.065*	0.083*
0.14	2.088	0.147	0.660	2.0		-0.035*	0.049*
0.16	1.823	-0.031	0.766*	2.2		-0.019	0.029
0.18	1.567	-0.208	0.864	2.4		-0.010	0.017
0.20	1.331	-0.377*	0.950*	2.6		-0.005*	0.009*
				2.8		-0.003	0.005*
0.25	0.854	-0.748	1.122*	3.0		-0.001*	0.003
0.30	0.528	-1.024*	1.231	3.2		-0.001	0.001*
0.35	0.319	-1.209	1.286	3.4		-0.000*	0.001
0.40	0.189	-1.313*	1.300	3.6		0	0.000*
				3.8			0.000*
0.5	0.064*	-1.349*	1.240	4.0			0

表 8-1. Si⁴⁺ に対する 1s, 2s, 2p 電子の動径方向の分布関数 ($P = rR(r)$).⁹²⁾ r は 原子単位.

原子単位 (0.529 \AA) が用いられている。この表に基づいて $|R(r)|^2$ の値も各電子について計算した結果を図 8-1 に示す。図の縦軸は、1S 電子については、その電子の $0.1r$ の位置における $|R(r)|^2$ の値で規格化されている。2S, 2p 電子に対しては、2S 電子の $0.1r$ の位置における $|R(r)|^2$ の値で規格化されている。図からもわかるように、1S, 2S 電子の電子密度の広がり、格子振動による原子の変位と比べて非常に狭い。2p 電子の電子密度は方向依存性をもつが、その密度の最も高い方向で考えても、2p 電子の分布密度の広がり、格子振動による変位と同程度である。このように内殻電子の電子密度の広がり、一般に格子振動による原子の変位と比べて小さいと考えられる。回折条件をみたす場合には、格子面に垂直な方向の電子密度が問題になるが、その場合でも上述した電子の分布密度の広がり、格子振動による原子の変位の関係はほぼ同じであ

ると考えられる。一方、格子振動の効果は、デバイ・フーラー因子(2-5)式)を通して(4-2)式においては考慮されている。このような理由により $P(k)$ はかなりよい近似でデルタ関数とみなすことができるものと思われる。

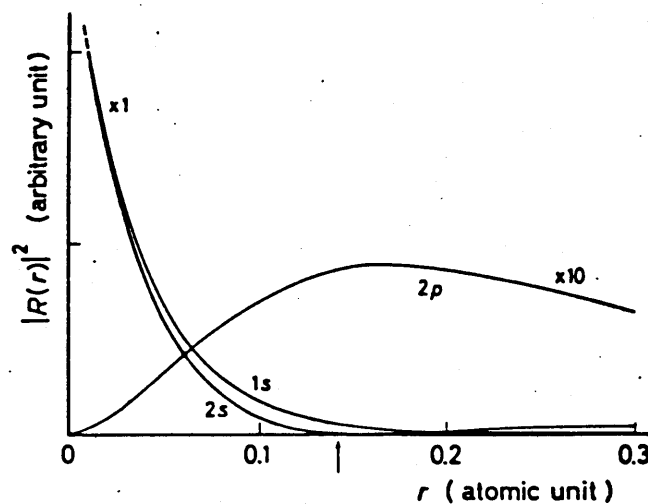


図8-1. Si^{4+} に対する動径方向の分布密度 $|R(r)|^2$.
矢印は格子振動による平均的な変位。

8-3 他の実験との比較検討

8-3-1 X線の回折過程で放出される蛍光X線（ブラッグケース）

8-3-1-1 実験結果

Batterman¹⁵⁾は、図8-2に示すような2結晶法の配置を用いて、 $\text{MoK}\alpha$ 線を $\text{Ge}(220)$ 面に入射させたとき結晶表面にほぼ垂直方向に放出される蛍光X線（ GeK 線）の強度の入射角依存性を測定した。図8-3に回折強度曲線と蛍光X線強度の変化曲線を示す。蛍光X線の強度はブラッグ角の付近で急激に減少する。ブラッグ角よりはずれるにしたがい、平均的な強度に近づくが、ブラッグ角の低角度側の強度は高角度側の強度より弱い。また、検出器を表面すれすれの方においた場合に得られた蛍光X線強度の入射角依存性を図8-4に示す。この場合の蛍光X線強度の変化曲線は、ブラッグ角の高角度側にピークをもつ。

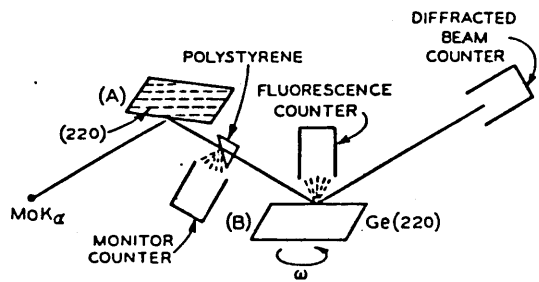


図 8-2. Batterman¹⁵⁾ が X 線の回折過程において放出される
 蛍光 X 線強度の入射角依存性をしらべるために
 用いた実験装置の模式図。

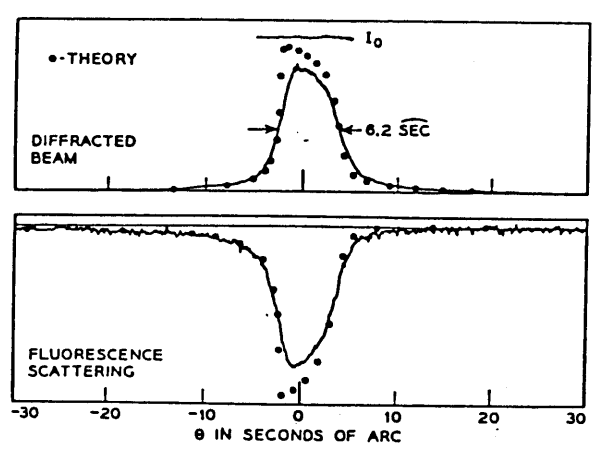


図 8-3. 回折 X 線と 蛍光 X 線の強度の入射角依存性。
 (検出器を結晶表面に垂直な方向に置いた場合)。

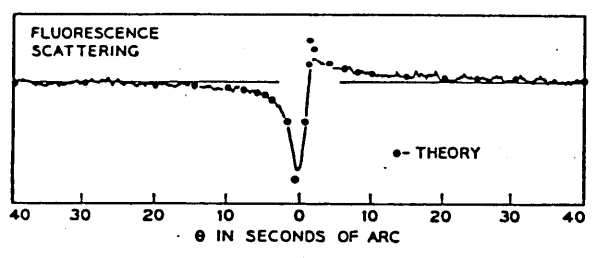


図 8-4. 回折 X 線と 蛍光 X 線の強度の入射角依存性。
 (検出器を結晶表面にすれすれの方向に置いた場合)。

8-3-1-2 比較検討

蛍光X線は、入射X線の内殻電子励起（光電吸収）にひき続いて放出されるため、 $P(\nu)$ をデルタ関数とみなすことができる。従って、結晶表面から放出される蛍光X線の強度は(4-4)式で与えられる。MoK α 線の吸収係数 μ_2 は $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、蛍光X線(GeK線)の線吸収係数は 10^2 cm^{-1} であり、(4-8)式あるいは(4-9)式の近似が成り立つ。

検出器を結晶表面に垂直方向に置いた場合には、(4-9)式すなわち、 $|1 + (E_H/E_0)|^2 / \mu_2$ の近似が成り立つ。実際、この式を用いて蛍光X線強度の入射角依存性を計算すると、Si単結晶の場合に図4-8に示したように、ほぼ回折強度曲線を上下に折り返した形になる。このことは次のように定性的に理解される。

X線の全吸収断面積にしめる光電吸収による吸収断面積の割合は非常に大きい。光電効果の起きた後、

ある確率 (fluorescence yield)⁹⁹⁾ で 蛍光 X 線が放出される。従って、結晶中で放出された蛍光 X 線の総放出量は、X 線が結晶中で吸収された量に比例すると考えられる。結晶中で放出された蛍光 X 線が結晶表面に達するまでに吸収をうけないと仮定すれば、蛍光 X 線強度の入射角依存性は、回折強度曲線を上下に折り返した形になる。

一方、検出器を結晶表面にすれすれ¹⁰⁰⁾ の方向においた場合には、 $\mu_0 \sec \varphi$ の値が大きくなり、蛍光 X 線強度の入射角依存性は (4-8) 式で与えられる。このときには (4-8) 式の分子のもフアック角の高角度側にピークを形成するという性質があらわれる (図 8-4)。

以上のように (4-4) 式は、X 線の回折過程において、K 殻、L 殻などの内殻に関して放出される蛍光 X 線の強度の入射角依存性をも説明できることかわかる。なお、Batterman¹⁵⁾ は、エネルギー保存則に基づいた現象論的な式を用いて説明している。

8-3-2 電子線の回折過程で放出される特性X線 (ブラッグ・ケース)

8-3-2-1 実験結果

三宅ら²⁶⁾は、電子線のブラッグ・ケースの回折過程において、 $ZnS(110)$ 面から放出される特性X線 ($ZnK\alpha$ 線) の強度の入射角依存性に異常がみられることを示した。

図8-5のBでは、 660° 対称反射が起きている。この角度の近傍で特性X線の強度は減少し、立ち下りの部分の強度は、ブラッグ角の低角度側で高角度側より強くなる。図のC、Dはそれぞれ非対称反射、同時反射の回折条件をみたしている場合なので、ここでは触れない。

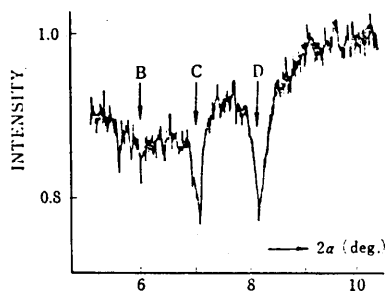


図8-5 電子線の回折過程において放出される特性X線の強度の入射角依存性.²⁶⁾

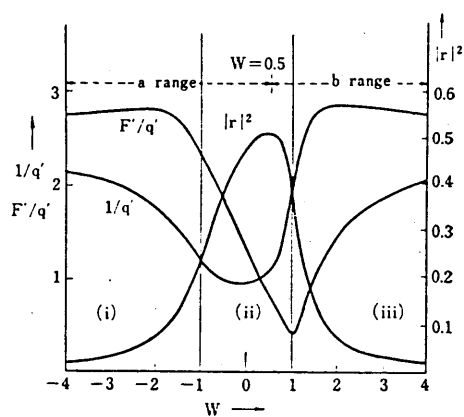


図8-6 電子線回折強度 ($|r|^2$), 動学的吸収係数の逆数 ($1/q'$), 特性X線強度 (F/q') の計算結果.²⁶⁾

8-3-2-2 比較検討

電子線の動力学的回折理論^{52, 96)}は、X線のそれとほぼ同様に扱われる。しかし、大きなちがいの一つは、電子線が結晶中に形成する定在波と格子面との関係は、X線の場合と比べて η' に関して逆になることである。このため特性X線の強度変化にあらわれる非対称性は、8-2-2-1 で論じた蛍光X線のそれと η' に関して逆になる。

特性X線は、電子線による内殻電子励起にひき続いて放出されるので、 $P(\psi)$ はデルタ関数とみなすことができ。このため特性X線の強度の入射角依存性も(4-4)式で与えられる。但し、この場合には入射電子の動力学吸収係数 μ_z は特性X線の線吸収係数 μ_e に比べて非常に大きい。ため(4-9)式、すなわち $|1 + (E_H/E_0)|^2 / \mu_z$ の近似が成り立つ。この結果は、三宅ら²⁶⁾が遷移確率を用いて量子論的に求めた近似式と同じである。図8-6に三宅ら²⁶⁾によ

る $|1 + (E_H/E_0)|^2/\mu_2$ (図では F'/g)、回折強度 ($|r|^2$)、 $1/\mu_2$ ($1/g'$) などの入射角依存性を示す。この結果は、特性 X 線の強度の入射角依存性にあらわれる非対称性の特徴をよく説明する。

入射線が X 線の場合には、光電吸収が主な吸収過程であった。これに対して、入射線が電子線の場合には、プラズマ励起、一電子励起、熱散漫散乱などの非弾性散乱により電子線はみかけの吸収を受ける。また、一電子励起である内殻電子励起による吸収断面積の全吸収断面積にしめる割合は小さい。このため、 $|1 + (E_H/E_0)|^2/\mu_2$ であらわされる入射角依存性は、回折強度曲線を上下に折り返した形にはならない。

8-3-3 X線の回折過程で散乱されるコンプトン
散乱X線、熱散乱X線(ブラック・ケース)

8-3-3-1 実験結果

安中ら¹⁶⁾は、2結晶法の平行配置を用いて、 $\text{CuK}\alpha$
線、あるいは $\text{MoK}\alpha$ 線を Si や Ge の単結晶に入射し
たとき、コンプトン散乱あるいは熱散乱されたX線の
の強度の入射角依存性に異常をみ出した。一例と
して、図8-7に $\text{CuK}\alpha$ 線を $\text{Si}(220)$ 面に対称反射
させたときの回折強度曲線(R)とコンプトン散乱
あるいは熱散乱されたX線の強度変化(D)を示す。
Dの曲線はブラック角の付近で谷をもち、ブラック
角の低角度側で小さなピークをもつ。この測定条件
のときは、コンプトン散乱X線と熱散乱X線を分離
して検出するのは困難であり、コンプトン散乱X線
の全体にしろる割合は $2/3$ である。

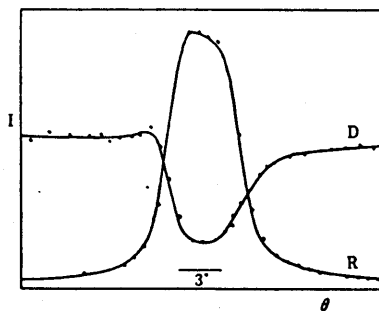


図8-7 X線の回折過程においてコンプトン散乱あるいは熱散乱されたX線の強度の入射角依存性。¹⁶⁾

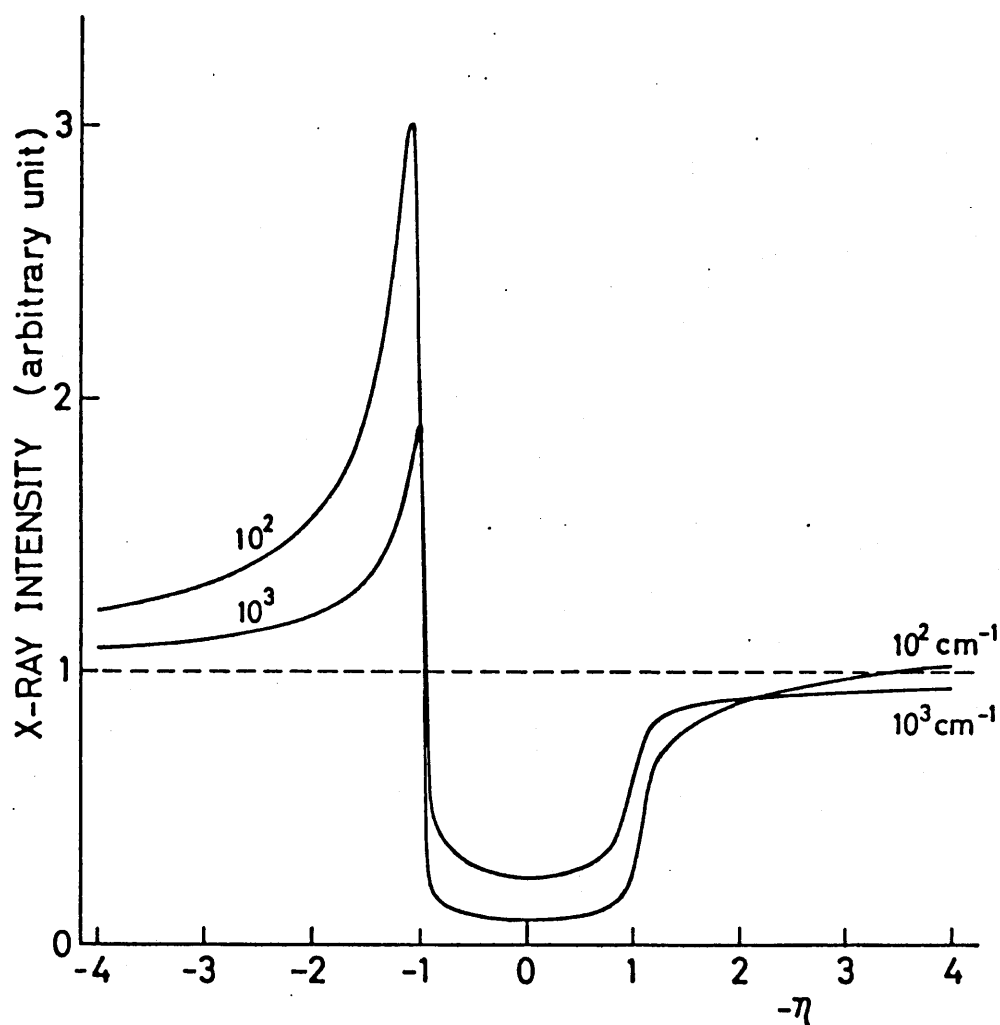


図8-8. (8-3)式を用いて計算されたコンプトン散乱X線強度の入射角依存性.

8-3-3-2 比較検討

コンプトン散乱X線は主に外殻電子により散乱されたX線である。そこで金属の自由電子の場合と同様に、コンプトン散乱に寄与する電子は結晶中に一様に分布していると仮定する。この場合には、コンプトン散乱X線の入射角依存性は(8-1)式において $P(\nu) = \text{constant}$ と考えることにより計算され、

$$I(\eta')d\varphi \propto \left[\left(1 + \left|\frac{E_H}{E_0}\right|^2\right) \frac{1}{\mu_3} + 2P \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_H}{E_0} \cdot \frac{1}{\mu_3 - 2\pi i} \right\} \right] \frac{1}{2} \sin\varphi d\varphi \quad (8-3)$$

で与えられる。但し、(8-1)式を用いたことにより、コンプトン散乱X線は等方的に散乱されると仮定している。

図8-8は、(8-3)式を用いて、Si(220)面でCuK α 線が対称反射の回折条件をみたしているときに、結晶表面に垂直方向に散乱されるコンプトンX線の強度の η' に対する変化を計算した結晶である。但し、

コンプトン散乱X線の線吸収係数 μ_e の値には、 10^2 cm^{-1} 、あるいは 10^3 cm^{-1} を用いた。ブラッグ角の低角度側にピークをもつという特徴がよくあらわれている。このことは、定性的には次のように説明される。

コンプトン散乱による吸収の断面積の全吸収断面積にしめる割合は小さい。従って、入射X線がコンプトン散乱される割合は、入射X線が光電吸収されてなくなるまで、あるいは回折されて結晶外に出ていくまでに通過する距離と、その経路に存在する散乱源の密度との積に比例すると考えられる。散乱に寄与する電子は結晶中にはほぼ一様に分布していると仮定し、さらにコンプトン散乱X線が表面に達するまでにうける吸収を無視すれば、検出されるコンプトン散乱X線の強度は、入射X線の侵入深さ、すなわち動力学的吸収係数 μ_e の逆数に比例する。 $|\eta'| > 1$ の領域では、入射X線はほぼ結晶中で吸収されてしまう。しかし、 $-\eta' < -1$ の領域では $-\eta' > 1$ の領

域に比べて動力学的吸収係数が小さく、X線は吸収されてはくなくなるまでに長い距離を通過できる。従って、コンプトン散乱X線の強度は、 $-\eta' < -1$ の方が $-\eta' > 1$ より強くなる。ブラッグ角の近傍 $|\eta| < 1$ では、X線は回折されてすぐ結晶外へ出ていくので、コンプトン散乱X線の強度は弱くなる。コンプトン散乱X線が表面に達するまでにうける吸収を考慮しても、これらの特徴は保存される。

§-4-3 その他の研究分野との関連

X線がラウエ・ケースの回折条件をみたす場合にも、結晶から放出される蛍光X線の強度は入射角に対して異常に変化することが知られている。¹⁸⁾ その強度変化はエネルギー保存則に基づいた現象論的式を用いて十分説明されるが、¹⁸⁾ (4-2)式において I_f に X線がラウエ・ケースの回折条件をみたす場合の波動場の強さをあらわす式を用いても十分説明されるも

のと思われる。実際 (4-2) 式に基づいて計算された結果は、安中の得た実験結果¹⁴⁾をよく説明する。

電子線カウエーケースの回折条件をみたす場合には、結晶から放出される特性X線の強度変化に異常がみい出されており、^{23~25, 95)} (4-2) 式とほぼ同様な式を用いて十分説明されている。最近、Ludigら⁹⁷⁾は、2元素からなる単結晶 PbI_2 を用いて、そこから放出される $PbL\beta$ 線と $IK\alpha$ 線の強度の比が電子線の入射角に対して異常に変化することを示している。

一方、電子線の回折過程において放出される2次電子^{98~106)} やオージェ電子¹⁰⁷⁾ の収量の入射角依存性にも異常がみい出されている。また、入射電子線がプラズマ損失をうけることにより決定される平均自由行程も入射角に対して異常に変化することが知られている。^{108~109)}

回折現象とは少し異なるが、¹¹⁰⁾ フォトンなどのイオンが単結晶の結晶軸に沿って進むときには異常に透過しやすくなるチャネリング現象^{111~112)} X線、電子

線などの異常透過現象と対比してよく説明される。

たとえば、プロトンがチャネリング現象を起しているときには、プロトンと原子核あるいは原子との相互作用は弱くなる。その結果、 (p, γ) 反応により放出される γ -線^{113~116)}、 (p, n) 反応により放出される中性子線¹¹⁷⁾、核反応により放出される電子や陽電子¹¹⁸⁾、さらに特性 X 線^{119~121)} などの強度はプロトンの入射角に対して異常に変化する。

以上の研究は、入射線が回折現象あるいはチャネリング現象を起しているときに放出されるさまざまな二次線の強度の入射角依存性を研究対象としている。これとは別に、入射線が回折条件をみたすみたださなにかにかかわらず、結晶中で放出された二次線自身が回折条件をみたすために、二次線の強度が放出角に対して異常に変化することが知られている。

X 線や電子線などを単結晶に入射させたときに観測される コッセル線³⁾、菊池線、菊池帯¹²²⁾ などは、そ

の例であり、それら自身が明暗のコントラストをもつ。このコントラストは、本研究で光電子収量の入射角依存性に観測された谷とピークがもつコントラストと本質的に同じものであり、それらは互いに相反の関係にある。光子を入射したときに観測されるコッセル線の明暗のコントラストから GaP の極性を決定した例もある。^{123~125)} また、X線を入射したときに放出される光電子¹²⁶⁾ や、電子線を入射したときに放出されるオージエ電子¹²⁷⁾ の収量も放出角に対して依存性をもつ。

また、光子などのイオンのチャネリングの過程において、結晶中で散乱された光子などは、結晶軸の方向には進むことができず、その方向での散乱強度が減少するブロッキング現象^{128~130)} もよく知られてゐる。チャネリング現象が入射線の回折現象と対比されたのと同様、ブロッキング現象に伴ってみられる明暗のコントラストは、コッセル線や菊

地線などにみられるコントラストと対比させられる。

なお、中性子照射などにより放射化された単結晶中の元素から放出される電子や陽電子の収量にもブロッキング効果に起因した角度依存性が観測されてい

る。
^{131~134)}

8-4 応用

8-4-1 不純物原子の位置の決定

X線の回折過程において内殻から放出される光電子、オージェ電子などの収量は、それらを放出する原子の位置における波動場の強さに比例する。不純物原子を含む単結晶の場合には、不純物原子から放出される光電子などの収量は、その不純物原子の位置における波動場の強さに比例すると考えられる。従って、不純物原子から放出される光電子などの収量の入射角依存性は、対称反射の場合には図4-3などからも推察されるように、その不純物原子の位置に特有な変化を示す。たとえば、図4-3に示されている格子面と格子面の間での $1/4$ 、 $1/2$ 、 $3/4$ の位置、あるいは格子面上の位置における波動場の強さの θ に対する依存性を図8-9に示す。図からわかるように、不純物原子の格子面に関して垂直な方向の位置は、不純物原子から放出される電子の収量の変化曲線のフロ

ファイルから決定できるものと思われる。

不純物原子の位置を3次元的に決定するためには、3つの独立な格子面に対して、電子収量の入射角依存性をしらべる必要がある。このためには、非対称反射も用いる必要がある。非対称反射の場合にも、図5-6(a), (b) からわかるように、その不純物原

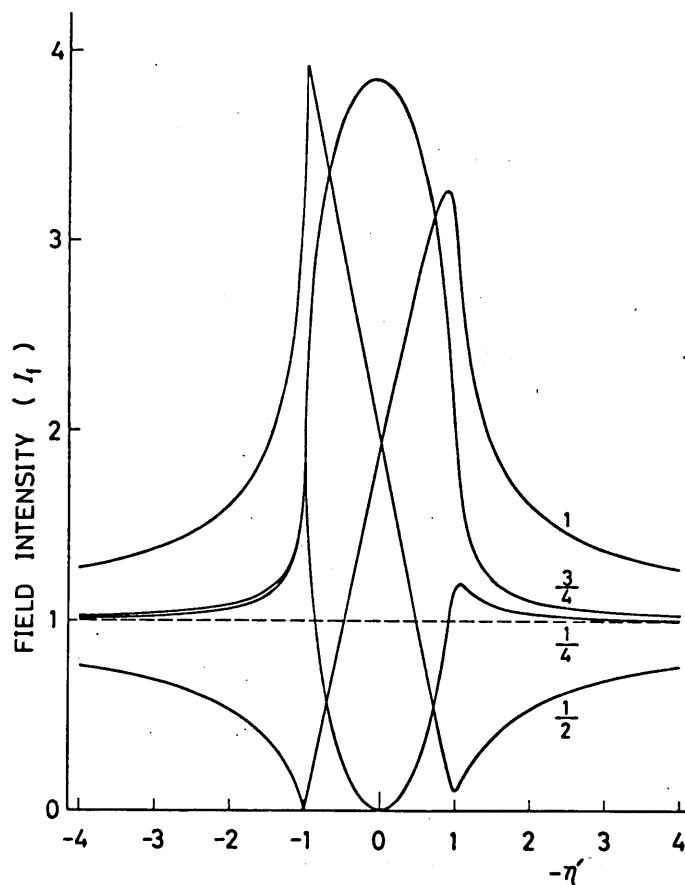
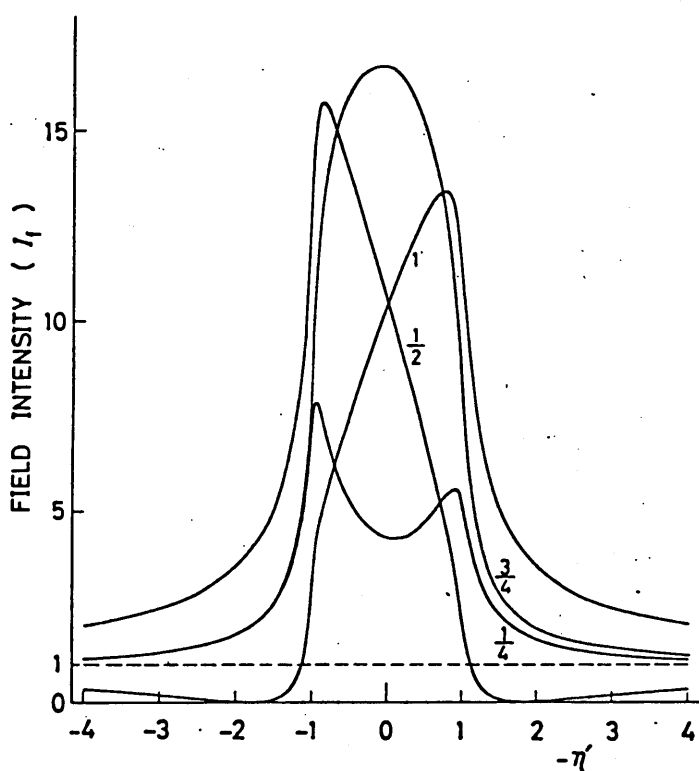
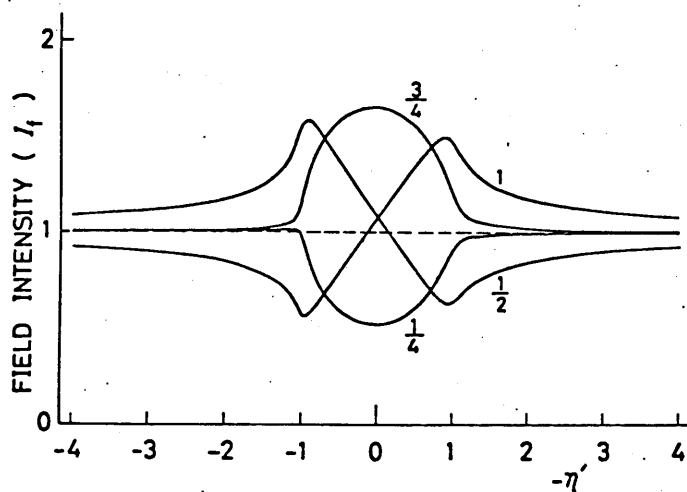


図8-9. $\text{CuK}\alpha$ 線が $\text{Si} 220$ 対称反射の回折条件をみたすとき、結晶表面付近の格子面上(1), あるいは格子面間の $1/4, 1/2, 3/4$ の位置における波動場の強さの入射角依存性。(図4-3 参照)



(a)



(b)

図 8-10. (a), (b) はそれぞれ $\text{Cu K}\alpha$ 線が $\text{Si}(220)$ 面で第 5 章の I, II の非対称反射の回折条件をみたすとき、結晶表面付近の格子面上 (1), あるいは格子面間の $1/4, 1/2, 3/4$ の位置における波動場の強さの入射角依存性。(図 5-6 (a), (b) 参照)。

子の位置に対応して電子収量の入射角依存性は特有な変化を示す。図5-6 (a), (b) に示された格子面間。あるいは格子面上の各位置における波動場の強さの θ に対する変化を図8-10 (a), (b) に示す。この場合にも不純物原子から放出される電子の収量の変化曲線は、その不純物原子の位置に特有な変化を示す。このように、波動場の変化を利用するこの方法を対称反射、および非対称反射の場合に適用することにより、不純物原子の位置を3次元的に決定することが出来るものと思われる。

このことはX線の回折過程で放出される蛍光X線についても適用することが出来る。但し、試料としては結晶表面付近（X線の消衰距離に比べて浅い所）にのみ不純物原子を含むような結晶に限定される。というのは、不純物原子が消衰距離と比べて深い所まで分布していると、不純物原子の位置にかかわらず消衰効果のため全反射領域では不純物原子から放

出される蛍光X線の強度は減少する。³⁹⁾ このため不純物原子の格子面に垂直方向に関する位置に応じて1μm²の領域にあらわれる蛍光X線強度の特異な変化はなまされてしまい、不純物原子の位置分解能は悪くなる。⁴⁰⁾ 実際、上述したような条件をみたす試料を用いて、Si単結晶中のAs原子の位置を決定した例もある。^{40,41)}

X線の回折過程において放出される電子の収量の入射角依存性から不純物原子の位置を決定するためには、不純物原子から放出される電子と、母体結晶を構成している原子から放出される電子とをエネルギー的に区別する必要がある。放出電子のエネルギースペクトルにおいて、不純物原子から放出された電子のピークよりも高エネルギー側に母体結晶を構成している原子から放出された電子のピークがある場合には、そのピークを形成している電子でエネルギー損失を受けたものがバックグラウンドとなる。一

般に、不純物原子の内殻準位が母体結晶を構成している原子の内殻準位と比べて浅い場合には、光電子収量の入射角依存性をしらべる方が有利であり、逆に深い場合にはオージェ電子収量の入射角依存性をしらべる方が有利になる。

単結晶中における不純物原子の位置を決定する問題は、フロントンなどのイオンのチャネリング現象を利用して詳しく研究されている。¹³⁵⁻¹⁴⁰⁾ これに対して、本研究で使用した方法は、母体結晶を構成している原子、あるいは不純物原子の吸収端近傍の波長のX線を使うことにより、S/N比や感度を上げて不純物原子を検出することができるので、今後有用になるものと思われる。

8-4-2 結晶表面第1層付近の構造決定

前節の議論は、結晶表面付近の結晶内についての議論であるが、これと同じ議論は結晶表面の第1層の近傍についても適用できるものと思われる。従って、

I. 結晶表面第1層付近の構造に関する情報

II. 結晶表面に吸着した原子・分子の構造に関する情報

などを得ることが期待される。

Iの情報を得るためには、表面第1層から放出される電子と、それより下の層から放出される電子とを区別する必要がある。結晶を構成している原子の吸収端近傍の波長のX線を用いることにより、脱出深さが数Åの光電子(約100 eV)を励起することからできるのでこのことは実現できるものと思われる。

II. については前節の議論がそのまま成り立つと思われる。この場合には、着目している原子・分子が結晶表面付近にしか存在しないので、光電子やオ-

シエ電子のほかに蛍光X線を利用することも可能である。

謝 辞

この研究に対し御理解を示され、絶えず御指導と御激励をいただいた辻 泰 教授に深く感謝申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、あらゆる面で御指導と御助言をいただいた菊田惺志 助教授には厚くお礼申し上げます。

実験装置の製作にあたり、御協力いただいた福留 理一氏（超材料研究所）、また実験結果の解釈にあたり御討論をいただいた安中正一 教授（東京商船大）に感謝申し上げます。

実験の遂行途上、試料の作成に御尽力下さった岸野正剛、高野幸男（日立中研）両氏にはお礼申し上げます。また、試料の成形に御便宜をはかってくださった中山 貫氏（計量研）にはお礼申し上げます。

また、日頃絶えまぬ御助言、御協力をいただいた辻、菊田両研究室の皆様にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) C. G. Darwin: Phil. Mag. 27 (1914) 315, 675; *ibid.* 43 (1922) 800.
- 2) P. P. Ewald: Ann. Phys. 49 (1916) 1, 117; *ibid.* 54 (1917) 519.
- 3) M. v. Laue: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 10 (1931) 133.
- 4) G. Borrmann: Phys. Z. 42 (1940) 157; Z. Phys. 127 (1950) 297; Naturwiss. 38 (1951) 330; Z. Krist. 106 (1954) 2.
- 5) P. B. Hirsch: Acta cryst. 5 (1952) 176.
- 6) G. Brogren and Ö. Adell: Ark. f. Fys. 8 (1954) 97, 401.
- 7) M. Renninger: Acta cryst. 8 (1955) 597.
- 8) K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 589.
- 9) S. Kikuta: Phys. Status solidi (b) 45 (1971) 333.
- 10) N. Kato and A. R. Lang: Acta cryst. 12 (1959) 287.
- 11) U. Bonse and E. Kappler: Z. Naturforsch. 13a (1958) 348.
- 12) G. Borrmann, W. Hartwig and H. Irmer: Z. Naturforsch. 13a (1958) 423.
- 13) A. R. Lang: Acta cryst. 12 (1959) 249.
- 14) A. Authier and A. R. Lang: Phys. Status solidi 27 (1964) 77.
- 15) B. W. Batterman: Appl. Phys. Letters 1 (1962) 68; Phys. Rev. 133 (1964) A759.
- 16) S. Annaka, S. Kikuta and K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1559.
- 17) S. Annaka: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1332.
- 18) S. Annaka: J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 372.
- 19) J. W. Knowles: Acta cryst. 9 (1956) 61.
- 20) G. Honjo: J. Phys. Soc. Japan 8 (1953) 776.
- 21) G. Honjo and K. Mihama: J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 184.
- 22) K. Kohra and H. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1119.
- 23) P. Duncumb: Phil. Mag. 7 (1962) 2101.
- 24) C. R. Hall: Proc. Roy. Soc. A295 (1966) 140.
- 25) D. Cherns and A. Howie: Z. Naturforsch. 28a (1973) 565.
- 26) S. Miyake, K. Hayakawa and R. Miida: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 670; Acta cryst. A24 (1968) 182.
- 27) V. N. Shchemelev, M. V. Kruglov and V. P. Pronin: Sov. Phys. Solid State 12 (1971) 2005.
- 28) V. N. Shchemelev and M. V. Kruglov: Sov. Phys. Solid State 14 (1973) 2988.

- 29) V. N. Shchemelev and M. V. Kruglov: *Sov. Phys. Solid State* 16 (1974) 924.
- 30) 菊田惺志, 高橋敏男, 辻泰, 福留理一: *生産研究* 26 (1974) 386.
- 31) S. Kikuta, T. Takahashi and Y. Tuzi: *Phys. Letters* 50A (1975) 453.
- 32) S. Kikuta, T. Takahashi and Y. Tuzi: *Acta cryst.* A31 (1975) Supplement 224.
- 33) T. Takahashi and S. Kikuta: *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977) 1433.
- 34) S. Kikuta, T. Takahashi, Y. Tuzi and R. Fukudome: *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977) 1576.
- 35)
- 36) S. Kikuta and T. Takahashi: *Japan. J. Appl. Phys.* 17 (1978) Supplement 17-2 357.
- 37) T. Takahashi and S. Kikuta: to be published to *J. Phys. Soc. Japan*.
- 38) T. Takahashi and S. Kikuta: to be published to *J. Phys. Soc. Japan*.
- 39) B. W. Batterman: *Phys. Rev. Letters* 22 (1967) 703.
- 40) J. A. Golovchenko, B. W. Batterman and W. L. Brown: *Phys. Rev.* B10 (1974) 4239.
- 41) S. K. Andersen, J. A. Golovchenko and G. Mair: *Phys. Rev. Letters* 37 (1976) 1141.
- 42) A. M. Afanas'yev, V. E. Baturin, R. M. Imamov, M. V. Koval'chuk, E. K. Kov'yev, V. G. Kohn and S. A. Semiletov: *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces (Vienna, 1977)* 2209.
- 43) M. V. Kruglov, V. N. Shchemelev and G. G. Kareva: *Phys. Status solidi (a)* 46 (1978) 343.
- 44) A. M. Afanas'yev and V. G. Kohn: *Sov. Phy. JETP* 74 (1978)
- 45) T. Takahashi and S. Kikuta: to be published to *J. Phys. Soc. Japan*.
- 46) W. H. Zachariasen: *Theory of X-ray diffraction in crystals* (John Wiley, New York, 1945)
- 47) 高良和武: *X線結晶学(下卷)*, 仁田勇編 (丸善, 1961)
- 48) M. v. Laue: *Röntgenstrahl-Interferenzen* (Akademische Verlag, Frankfurt, 1960)
- 49) R. W. James: *Solid State Phys.* 15 (1963) 55.

- 50) B. W. Batterman and H. Cole: *Rev. mod. Phys.* 36 (1964) 681.
- 51) 三宅静雄: X線の回折 (朝倉書店, 1969).
- 52) 三宅静雄: *固体物理* 8 (1973) No. 9 ~ 9 (1974) No. 6.
- 53) N. Kato: *Acta cryst.* 11 (1958) 885.
- 54) S. Kikuta and K. Kohra: *J. Phys. Soc. Japan* 29 (1970) 1322.
- 55) J. W. M. Dumond and A. Hoyt: *Phys. Rev.* 36 (1930) 1702.
- 56) A. H. Compton: *Rev. Sci. Instrum.* 2 (1931) 365.
- 57) P. A. Ross: *Rev. Sci. Instrum.* 3 (1932) 253.
- 58) L. G. Parratt: *Phys. Rev.* 41 (1932) 553.
- 59) H. P. Hanson and R. Economy: *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 420.
- 60) R. D. Deslattes: *Rev. Sci. Instrum.* 38 (1967) 616, 815.
- 61) C. G. Shull, K. W. Billman and F. A. Wedgwood: *Phys. Rev.* 153 (1967) 1415.
- 62) K. Nakayama and M. Morimura: reported at Annual meeting of the Japan Society of Applied Physics held at Nagoya, October 1973.
- 63) 中山貫: *応用物理* 43 (1974) 257.
- 64) S. Timoshenko: *Strength of Materials* (Van Nostrand, Princeton, 1955), 3rd ed., Part 1, p. 288; Part 2, p. 247.
- 65) A. L. Hughes and V. Rojansky: *Phys. Rev.* 34 (1929) 284.
- 66) A. L. Hughes and J. H. McMillen: *Phys. Rev.* 34 (1929) 291.
- 67) K. D. Sevier: *Low energy electron spectroscopy* (John Wiley, New York, 1972)
- 68) 鈴木洋, 勝谷一義: *日本物理学会誌* 28 (1973) 705.
- 69) M. Klasson, A. Berndtsson, J. Hedman, R. Nilsson, R. Nyholm and C. Nordling: *J. Electron Spectrosc.* 3 (1974) 427.
- 70) C. J. Powell: *Surface Sci.* 44 (1974) 29.
- 71) I. Lindau and W. E. Spicer: *J. Electron Spectrosc.* 3 (1974) 409.
- 72) *International tables for X-ray crystallography, Vol. III* (Kynoch Press, Birmingham, England, 1968).
- 73) D. T. Cromer: *Acta cryst.* 18 (1965) 17.
- 74) D. T. Cromer and J. B. Mann: *Acta cryst.* A24 (1968) 321.
- 75) H. Wagenfeld: *Phys. Rev.* 144 (1966) 216.
- 76) A. J. Guttmann and H. Wagenfeld: *Acta cryst.* 22 (1976) 334.
- 77) K. Kohra and S. Kikuta: *Acta cryst.* A24 (1968) 200.

- 78) S. Kikuta: J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 222, 1136.
- 79) H. Wagnér: Z. Phys. 146 (1956) 127.
- 80) U. Bonse: Z. Phys. 177 (1964) 385.
- 81) U. Bonse and M. Hart: Z. Phys. 194 (1966) 1.
- 82) E. P. Warekois and P. H. Metzger: J. Appl. Phys. 30 (1959) 860.
- 83) H. Cole and N. R. Stemple: J. Appl. Phys. 33 (1962) 2227.
- 84) S. Hosoya and T. Fukamachi: J. Appl. Cryst. 6 (1973) 396.
- 85) P. Trucano: Phys. Rev. B13 (1976) 252
- 86) G. A. Haas and H. F. Gray: J. Appl. Phys. 46 (1975) 3885.
- 87) T. W. Sigmon, W. K. Chu, E. Lugujjo and J. W. Mayer: Appl. Phys. Letters 24 (1974) 105.
- 88) J. S. Johannessen, W. E. Spicer and Y. E. Strausser: J. Appl. Phys. Letters 27 (1975) 452; J. Appl. Phys. 47 (1976) 3028.
- 89) J. Blanc, C. J. Buiochi, M. S. Abrahams and W. E. Ham: Appl. Phys. Letters 30 (1977) 120.
- 90) 高野幸男: 私信.
- 91) B. W. Batterman: Phys. Rev. 127 (1962) 690.
- 92) J. McDougall: Proc. Roy. Soc. A133 (1932) 550.
- 93) W. H. Hartree and D. R. Hartree: Phys. Rev. 60 (1941) 857.
- 94) W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. V. Rao: Rev. mod. Phys. 44 (1972) 716.
- 95) P. B. Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan: Phil. Mag. 7 (1962) 2095.
- 96) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron microscopy of thin crystals (Butterworth, London, 1965).
- 97) W. Ludig and H. Niedrig: Phys. Letters 61A (1977) 201.
- 98) A. B. Laponsky and N. R. Whetten: Phys. Rev. Letters 3 (1959) 510.
- 99) A. J. Dekker: Phys. Rev. Letters 4 (1960) 55.
- 100) A. B. Laponsky and N. R. Whetten: Phys. Rev. 120 (1960) 801.
- 101) R. W. Soshea and A. J. Dekker: Phys. Rev. 121 (1961) 1362.
- 102) P. W. Palmberg: J. Appl. Phys. 38 (1967) 2137.
- 103) A. R. Shul'man, V. V. Korablev and Y. A. Morozov: Sov. Phys. Solid State 10 (1968) 1246, 1512; *ibid.* 12 (1970) 586.

- 104) R. M. Stern and H. Taub: Phys. Rev. Letters 20 (1968) 1340.
- 105) H. Taub, R. M. Stern and V. F. Dvoryankin: Phys. Status solidi 33 (1969) 573.
- 106) H. Sella and G. Kuhnle: Z. angew. Phys. 29 (1970) 254.
- 107) T. W. Rusch, J. P. Bertino and W. P. Ellis: Appl. Phys. Letters 23 (1973) 359.
- 108) K. Ishida, M. Manmani and K. Tanaka: J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 1362.
- 109) J. Pyrlík and H. Raether: Phys. Letters 63A (1977) 355.
- 110) H. A. Fowler and C. Erginsory: Phys. Letters 24A (1967) 390.
- 111) M. T. Robinson and O. S. Oen: Appl. Phys. Letters 2 (1963) 30.
- 112) R. S. Nelson and M. W. Thompson: Phil. Mag. 8 (1963) 1677.
- 113) J. Lindhard: Phys. Letters 12 (1964) 126.
- 114) E. Bøgh, J. A. Davies and K. O. Nielson: Phys. Letters 12 (1964) 129.
- 115) J. U. Andersen, J. A. Davies, K. O. Nielson and S. L. Andersen: Nuc. Instrum. Meth. 38 (1965) 210.
- 116) E. Bøgh and U. Uggerhøj: Nuc. Instrum. Meth. 38 (1965) 216.
- 117) M. W. Thompson: Phys. Rev. Letters 13 (1964) 756.
- 118) R. E. DeWames and W. F. Hall: Acta cryst. A24 (1968) 206.
- 119) W. Brandt, J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley and H. P. Smith Jr.: Phys. Rev. Letters 14 (1965) 42.
- 120) J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley and H. P. Smith Jr.: Phys. Rev. 148 (1966) 413; *ibid.* 163 (1967) 81.
- 121) H. Tittel, C. Varelas and F. Bell: Phys. Letters 60A (1977) 151.
- 122) S. Kikuchi: Proc. Imp. Acad. Japan 4 (1928) 271.
- 123) G. Haan, R. Flaggmeyer, V. Geist, A. Mende and D. Lehmann: Exper. Tech. Phys. 20 (1972) 67.
- 124) V. Geist and R. Flaggmeyer: Phys. Status solidi (a)26 (1974) K1.
- 125) V. Geist, R. Flaggmeyer, D. Stephen and H. J. Ullrich: Phys. Status solidi (a)40 (1977) 113.
- 126) K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn and E. Olson: Physica Scripta 1 (1970) 272.
- 127) C. C. Chang: Appl. Phys. Letters 31 (1977) 304.
- 128) A. F. Tulinov, V. S. Kulikauskas and M. M. Malov: Phys. Letters 18 (1965) 304.

- 129) A. F. Tulinov: Sov. Phys. Doklady 10 (1965) 463; DAN SSSR 162 (1965) 546.
- 130) R. S. Nelson Phil. Mag. 75 (1967) 845.
- 131) G. Astner, I. Bergström, B. Domeij, J. Eriksson and A. Persson: Phys. Letters 14 (1965) 308.
- 132) E. Uggerhøj: Phys. Letters 22 (1966) 382.
- 133) E. Uggerhøj and J. U. Andersen: Can. J. Phys. 46 (1968) 543.
- 134) P. N. Tomlinson and A. Howie: Phys. Letters 27A (1968) 491.
- 135) L. Eriksson, J. A. Davies and J. Denhartog, J. W. Mayer, O. J. Marsh and R. Markarious: Appl. Phys. Letters 10 (1967) 323.
- 136) J. A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson and J. W. Mayer: Can. J. Phys. 45 (1967) 4053.
- 137) J. W. Mayer, J. A. Davies and L. Eriksson: Appl. Phys. Letters 11 (1967) 365.
- 138) J. A. Davies, L. Eriksson and J. W. Mayer: Appl. Phys. Letters 12 (1968) 255.
- 139) J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux and J. A. Davies: Can. J. Phys. 46 (1968) 663.
- 140) L. Eriksson, J. A. Davies, N. G. E. Johansson and J. W. Mayer: J. Appl. Phys. 40 (1969) 842.