

X線・中性子反射率法の基礎



反射率法の原理

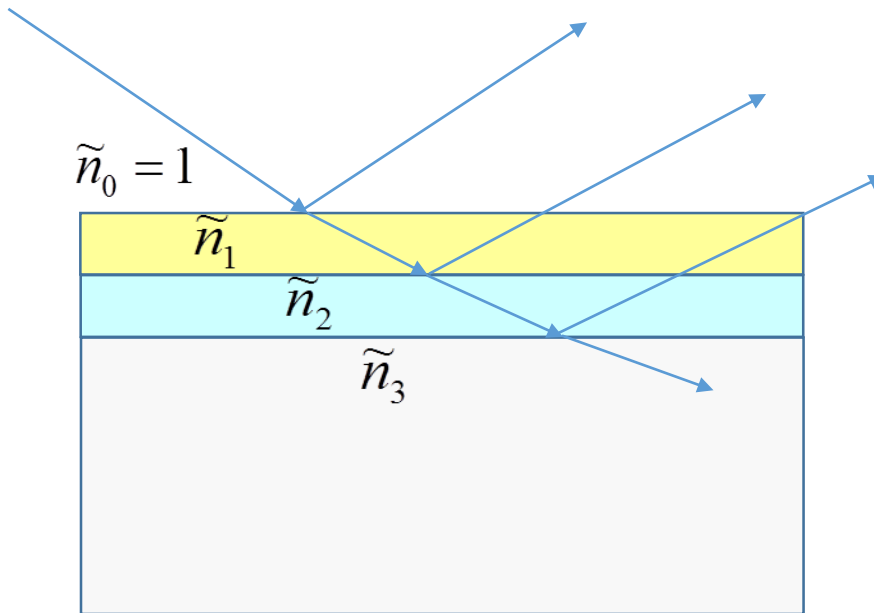
- 反射率と散乱長
- X線の散乱
- 中性子の散乱

反射率測定

- 反射率測定の基礎
- 反射率解析の基礎
- 特殊な反射率解析

反射率法の原理

波長の反射や透過は光学現象であり、膜の「屈折率」が分かれば、フレネルおよびスネルの式から厳密に計算できる。
これらの関係式は、波長の連続の式である。



フレネルの式 (E_{\perp})

$$\tilde{r}_{ij}^F = \frac{\tilde{n}_i \sin \alpha_i - \tilde{n}_j \sin \alpha_j}{\tilde{n}_i \sin \alpha_i + \tilde{n}_j \sin \alpha_j}$$

$$\tilde{t}_{ij}^F = \frac{2\tilde{n}_i \sin \alpha_i}{\tilde{n}_i \sin \alpha_i + \tilde{n}_j \sin \alpha_j}$$

スネルの式

$$\tilde{n}_i \cos \alpha_i = \tilde{n}_j \cos \alpha_j$$

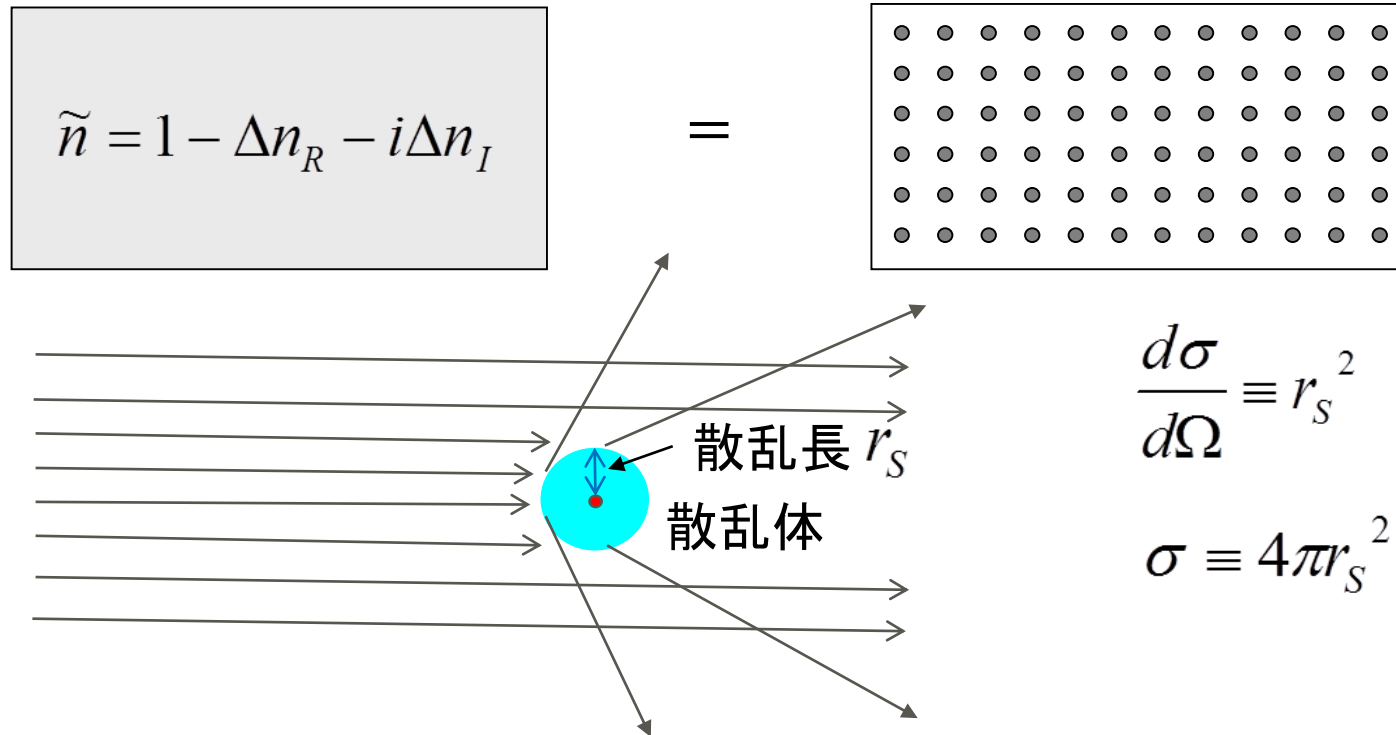
反射率法は試料の深さ方向の屈折率の変化を測定できる。
原子の秩序性(結晶構造など)は必要としない。
→液体やアモルファスの評価が可能。

反射率と散乱長

屈折率はミクロな散乱体からの寄与により決まる

マクロ

ミクロ



- **散乱長**: 散乱強度に比例した球状ポテンシャルの半径 (物質固有)
- **散乱長密度**: 散乱長に散乱体の分布密度を掛けたもの (密度はパラメータ)

散乱長を用いると、X線と中性子の反射率は、ほぼ同じ計算式が使える。

X線の散乱

●弾性散乱: Thomson散乱
(双極子輻射: 干渉性)

Thomson散乱長
(電子の散乱長)

$$r_e : 2.82 \times 10^{-5} (\text{\AA})$$

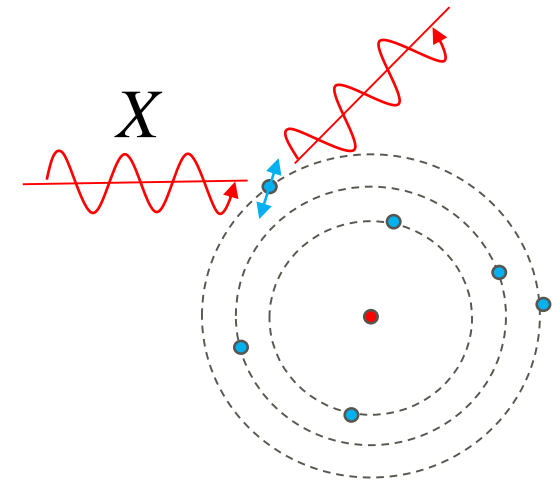
●非弾性散乱: 光電効果、
Compton散乱、核共鳴散乱
など(非干渉性)

X線は主に核外
電子により散乱

$$\sigma_{Tomson} = (8\pi / 3) r_e^2 = 0.665 \text{ barn } (10^{-8} \text{ \AA}^2)$$

散乱長密度 $\rho_e r_e$ ρ_e : 電子数密度

原子散乱因子には原子の吸収端で
構造(異常分散)がある。



電子数密度と原子散乱因子

原子散乱因子: 1原子あたりの有効散乱電子数 [1][2]

$$f = f_0(q) + f' + if'' \equiv f_1 + if_2 \quad f_0(q) \approx Z \quad \boxed{f_1 \approx Z + f'}$$

電子数密度 $\rho_e = \rho_A f = (N_A / A) \rho_M \cdot f$ ρ_A : 原子数密度
 ρ_M : 試料密度 (g / cm^3)

$$n = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \frac{N_A}{A} \underline{f_1 \rho_M} + i \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \frac{N_A}{A} \underline{f_2 \rho_M} \equiv 1 - \delta + i\beta$$

化合物 $\frac{r_e \lambda^2 N_A}{\pi} \underline{\rho_M} \left(\frac{\sum_i w_i f_{1,2,i}}{\sum_i w_i A} \right)$ モル比 w_i フィッティング
パラメータ

Niの計算例: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ $\rho_M = 8.9 g / cm^3$

$$f_1 = 25.00 \quad f_2 = 0.524 \quad \delta = 2.428 \times 10^{-5} \quad \beta = 5.09 \times 10^{-7}$$

原子散乱因子には原子の吸収端付近で異常分散がある。

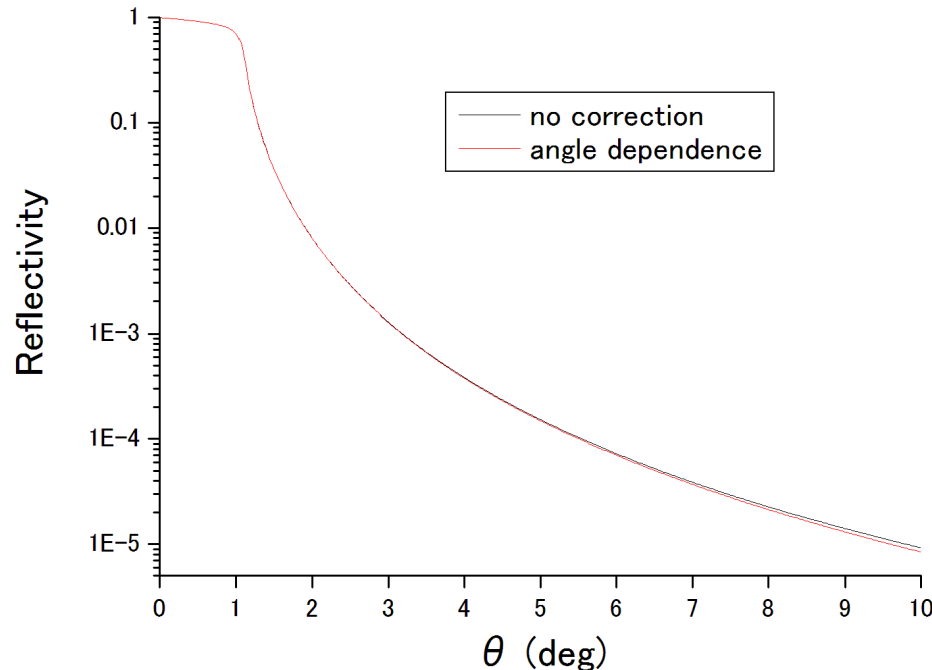
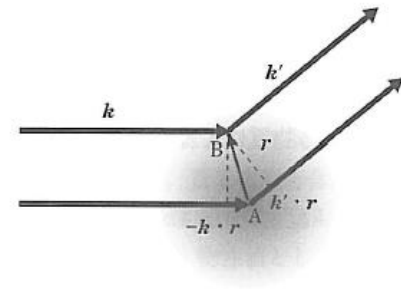
[1]http://henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html (LBL)

[2]<http://lipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html> (佐々木研)

電子は原子の周りに分布しているため、 f_0 には散乱角依存性がある [3]

$$f_0(\vec{q}) = \int_V \rho_e(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

しかし、反射率のような前方散乱では
その効果は小さいため無視することができる。



散乱因子の角度依存性ありとなしの場合で計算したW膜の反射率

中性子とは

ドブロイ波で波動性がある

核子、質量 $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (cf. 電子 $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

$$\lambda = h / p \quad p = m v \quad E = 1/2 m v^2$$

速度：群速度

$$v[m/s] = \sqrt{\frac{2E[J]}{m_n[kg]}} = 13832 \sqrt{E[eV]}$$

運動エネルギーと波長

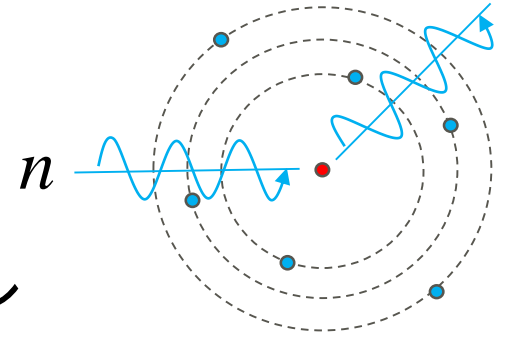
$$E[eV] = 0.0818 / \lambda^2 [A^\circ]^2$$

低運動エネルギー：
長波長であり
(干渉、回折)利用
波長 1～5 Å

超冷中性子 (ultra cold neutrons)	$E < \text{数}100 \text{ neV}$	
冷中性子 (cold neutrons)	$E < 0.026 \text{ eV}$	$\lambda > 1.77 \text{ Å}$
熱中性子 (thermal neutrons)	$0.001 < E < 0.01 \text{ eV}$	
熱外中性子 (epithermal neutrons)	$0.1 < E < 10^2 \text{ eV}$	
低速中性子 (slow neutrons)	$0.1 < E < 10^3 \text{ eV}$	
中速中性子 (intermediate neutrons)	$1 < E < 500 \text{ keV}$	
高速中性子 (fast neutrons)	$0.5 < E < 20 \text{ MeV}$	
超高速中性子 (ultrafast neutrons)	$20 \text{ MeV} < E$	

中性子の散乱

中性子は電荷0のため、電子や原子核との電荷散乱はなく、主に原子核のポテンシャルにより散乱される。



●弾性散乱(干渉性核散乱) $b = b_c - ib_c''$

コヒーレント散乱長 b_c [fm] ($10^{-5} \text{ \AA}^\circ$)

コヒーレント吸収断面積 $\sigma_{abs} (= \frac{4\pi}{k} b_c'')$ [barn] ($10^{-8} \text{ \AA}^{\circ 2}$)

注: $1/k$ は $1/v$ 則による。 注: 核散乱長には散乱角依存性は無い。(点状)

●非弾性散乱: 吸収、同位体、スピンなど

インコヒーレント散乱長 b_i

インコヒーレント散乱断面積 $\sigma_i (= 4\pi b_i^2)$

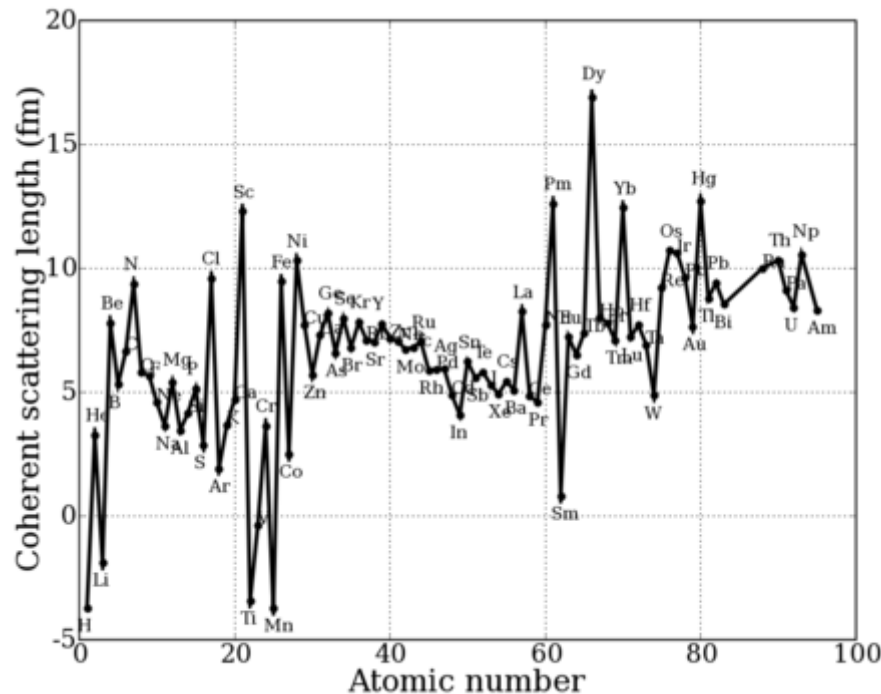
全散乱断面積 $\sigma_s (= \sigma_c + \sigma_i)$

回折、反射率などでは
干渉性散乱長を利用

熱・冷中性子領域では散乱長
はエネルギーに依らない

中性子の散乱長と散乱断面積

散乱長・断面積は中性子と原子核との相互作用で大きく変わる
→ 元素、同位体で異なる（コントラストが大きい）



[1] Neutron data booklet, ILL, 2003)

[2] <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>

中性子の散乱長・散乱長密度計算

波動 Schrodinger eq.
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + V \varphi = E \varphi$$

光学ポテンシャル $V = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho_A b_c$ ρ_A : 原子数密度
 $\rho_A = (N_A / A) \rho_M$

屈折率 $n^2 = 1 - \frac{V}{E}$

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{N_A b_c}{A} \underline{\rho_M} + i \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{N_A}{A} \frac{\sigma_{abs}}{2\lambda} \underline{\rho_M}$$

フィッティング
パラメータ

化合物 $\frac{b_c}{A} \rightarrow \frac{\sum_i w_i b_{c,i}}{\sum_i w_i A_i}$ $\frac{\sigma_{abs}}{A} \rightarrow \frac{\sum_i w_i \sigma_{abs}}{\sum_i w_i A_i}$ モル比 w_i

核散乱長密度: Feの例

$b_c = 9.45[fm]$ $\sigma_{abs} = 2.56[barn]$ $\rho_M = 7.87[g / cm^3]$

$b_c \rho_A = sld_re = 8.02 \times 10^{-6}[A^{\circ-2}]$ $b_c'' \rho_A = sld_im = 7.05 \times 10^{-10}[A^{\circ-2}]$

磁性

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_e}$$

ボア磁子: 磁気双極子モーメントの単位
電子一個の磁気双極子モーメント $\mu_e \cong -\mu_B$

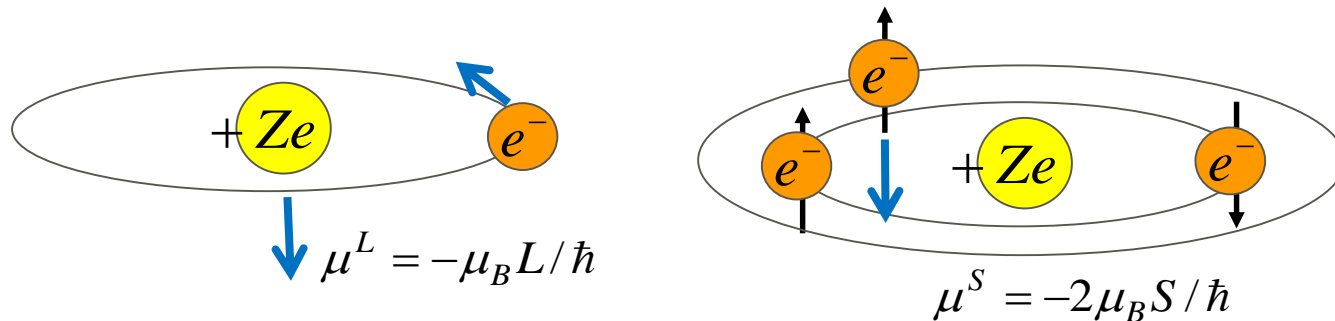
$$\mu_N = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_p}$$

核磁子: 核子の磁気双極子モーメントの単位
中性子の磁気双極子モーメント $\mu_n = -\gamma\mu_N$ 磁気回転比 $\gamma = 1.913$

$\mu_N = \mu_B / 1836$ 電子の磁気モーメントの寄与のほうが核子よりも大きい。

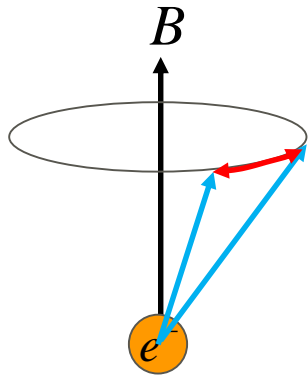
原子の磁性

1. 電流(電子の流れ)により発生(電磁気)
2. 電子の軌道運動やスピンによって発生(量子力学)



原子全体の磁気モーメントは、通常、軌道電子がペアになり打ち消され、
不対電子(磁性電子)の寄与により決まる。3d軌道や4f軌道の不対電子
のスピン磁気モーメントにより磁性が発生する。

X線による電子の磁気散乱



- 電子はスピンを持つため、X線磁場により磁気双極子輻射を行う。
- スピンを揃えたX線(光子)を利用
光子のスピンは1なので、通常、角運動量は1,0,-1を持つが、質量が0なので0の状態は無い。角運動量1,-1の状態をヘリシティ+, -の状態と呼び、円偏光X線に対応する。

$$f = (\varepsilon_f^* \cdot \varepsilon_i)(f'_{ch} + if''_{ch}) - i(\varepsilon_f^* \times \varepsilon_i) \cdot \vec{m}(f'_{mag} + if''_{mag})$$

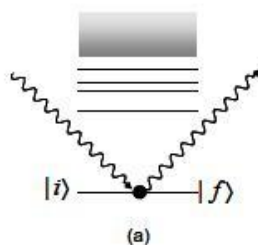
ε_i : 入射偏光ベクトル

ε_f : 出射偏光ベクトル

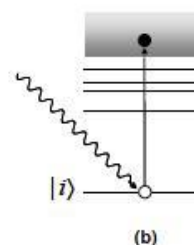
- ヘリシティを反転させると $(\varepsilon_f^* \times \varepsilon_i)$ の符号が逆転する。
差分強度: 磁気円二色性(MCD)

X線共鳴磁気散乱 (Advanced topics)

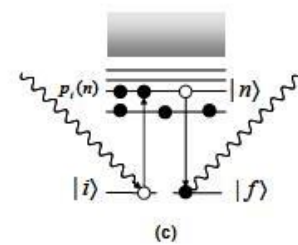
- 散乱効果を大きくするため、X線エネルギーを試料原子の吸収端に設定する(元素選択性)



散乱



吸収(XAS)



共鳴散乱

- 共鳴状態の原子散乱因子の求め方
Kramers-Kronigの関係を利用

$$XAS : f''_{ch} \rightarrow f'_{ch}$$

$$MCD / 2 : f''_m \rightarrow f'_m$$

●実験

磁性試料にヘリシティ+、-の円偏向X線を入射し、反射率を測定。実験から求めた f_{ch}, f_m を用いて \bar{m} を得る。

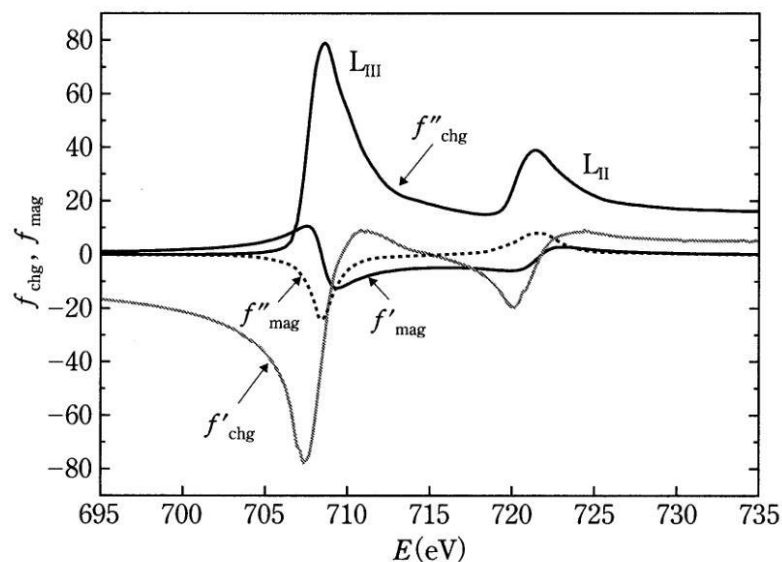


Fig: Fe-L吸収端

中性子の磁気散乱

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m_p} \rho_A b_c - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \left| +\frac{1}{2} \right\rangle : |+\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \right\rangle : |-\rangle$$

中性子ビーム: $\vec{\mu} = \gamma\mu_N \vec{\sigma}$

スピノル Pauli スピン行列 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$

磁性体: $\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M}_{//} \approx \mu_0 \vec{M}_{//} \quad M_{//} = s\mu_B \rho_A$

s: Net spin amplitude

偏極中性子と磁気散乱長

スピンの向きが揃ったビームにより磁性を分析

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m_p} \rho_A b_c - \gamma\mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{M} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_p} \rho_A (b_c \pm \frac{m_p}{2\pi\hbar^2} \gamma\mu_N \mu_B s)$$

$$\equiv \frac{2\pi\hbar^2}{m_p} \rho_A (b_c \pm b_m) \quad (\text{スピンと磁化が平行/反平行の場合})$$

b_m : 磁気散乱長 $b_m = \underline{s} \cdot c$

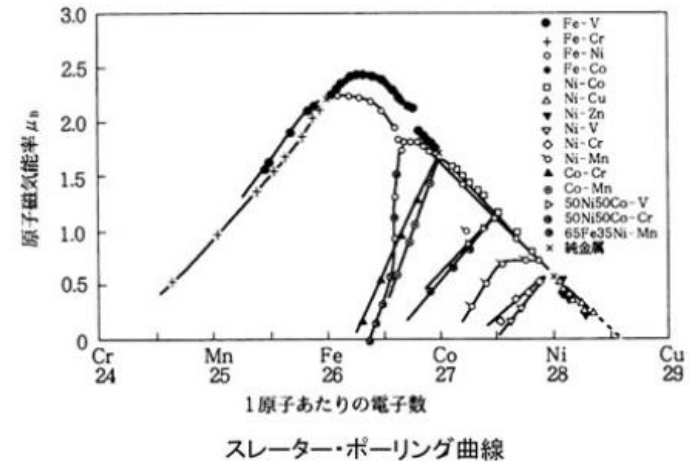
$$c = \frac{m_p}{2\pi\hbar^2} \gamma\mu_N \mu_B = \frac{\gamma}{2} r_e = 0.2695 \times 10^{-4} [A^\circ]$$

注: 磁気散乱長には散乱角依存性がある。(電子雲)

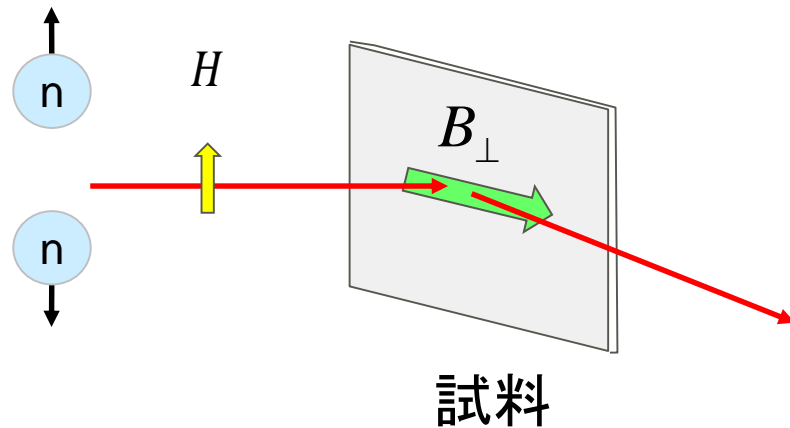
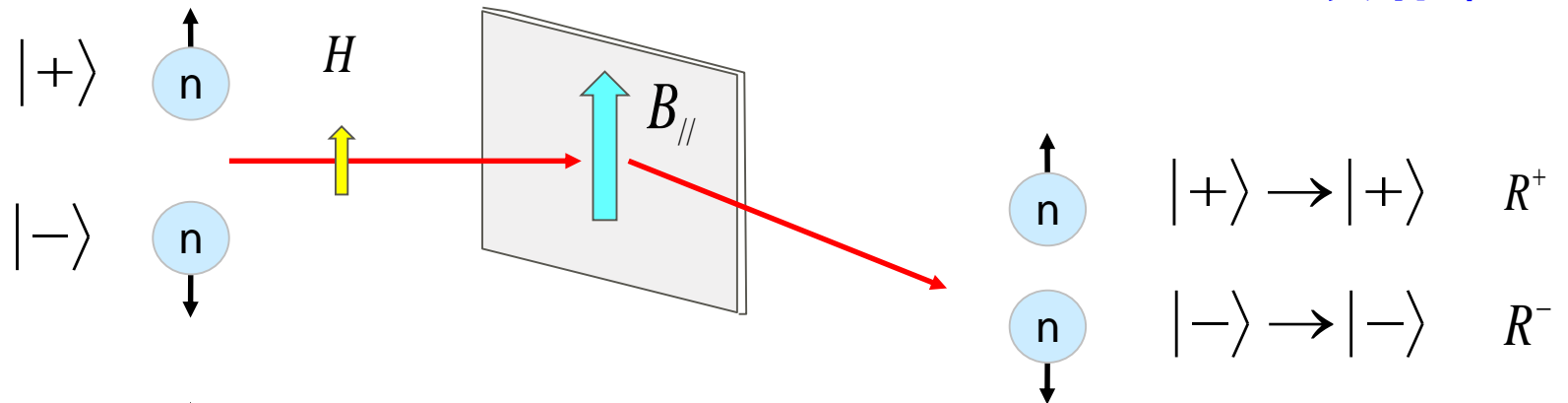
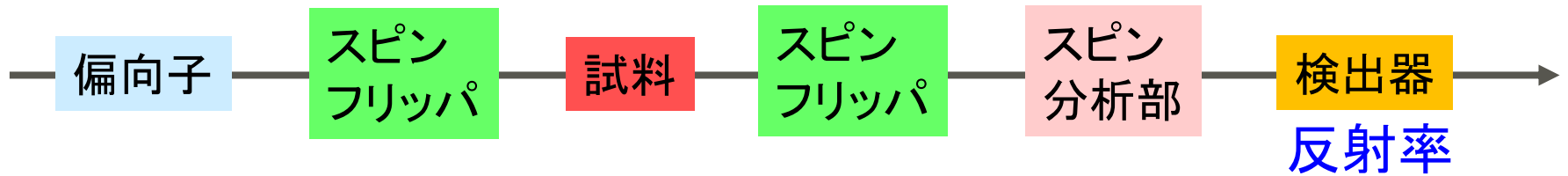
磁気散乱長密度: Fe の例

$$\underline{s} = 2.2 \quad b_m = s \cdot c = 5.929 \times 10^{-5} [A^\circ] \quad b_m \rho_A = sld_{-m} = 5.032 \times 10^{-6} [A^\circ{}^2]$$

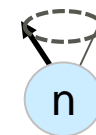
フィッティング・パラメータ



偏極中性子反射率測定



(Advanced topics)



ラーモア歳差

$$\varphi_+ |+\rangle + \varphi_- |-\rangle$$

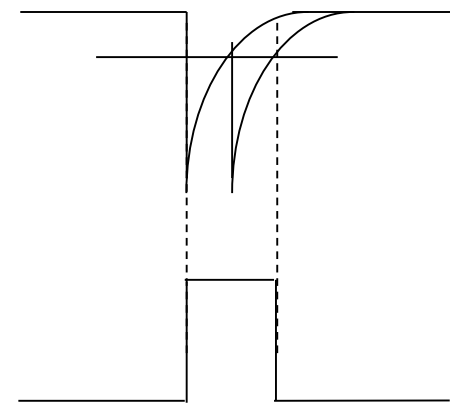
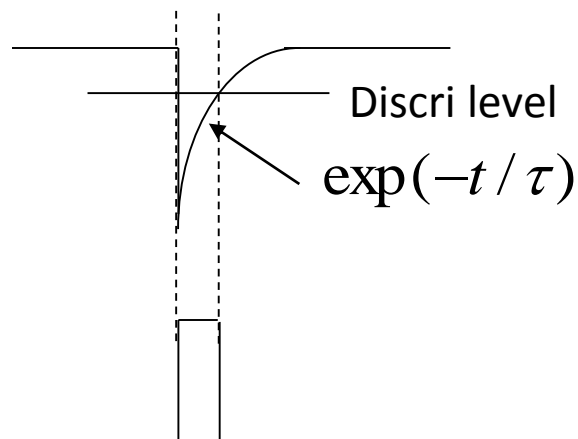


スピンフリップ成分

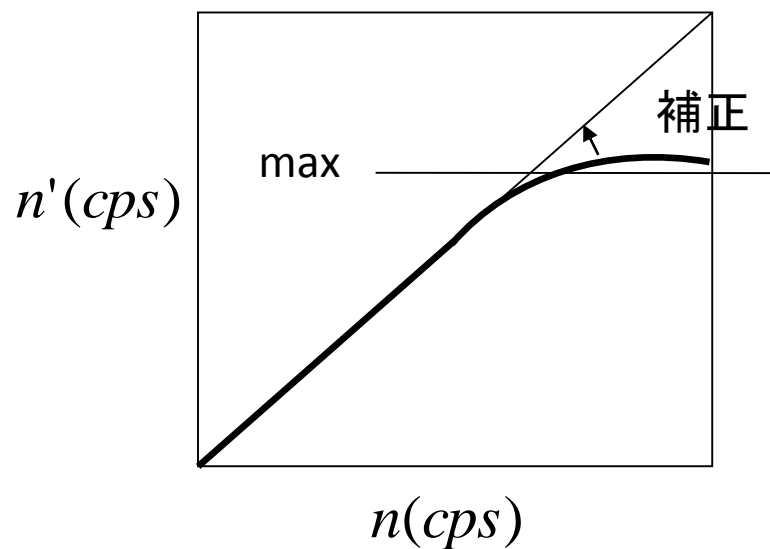
$$R^{++} \quad R^{+-} \quad R^{-+} \quad R^{--}$$

反射率測定の基本

数え落とし補正



数え落とし

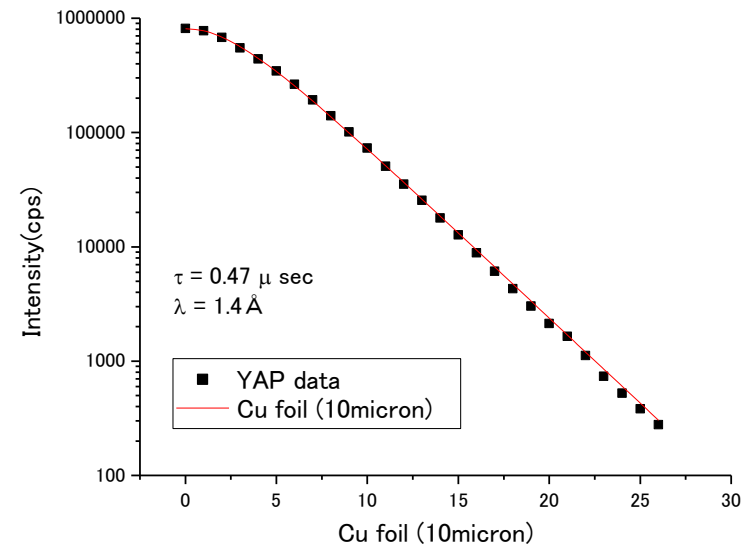
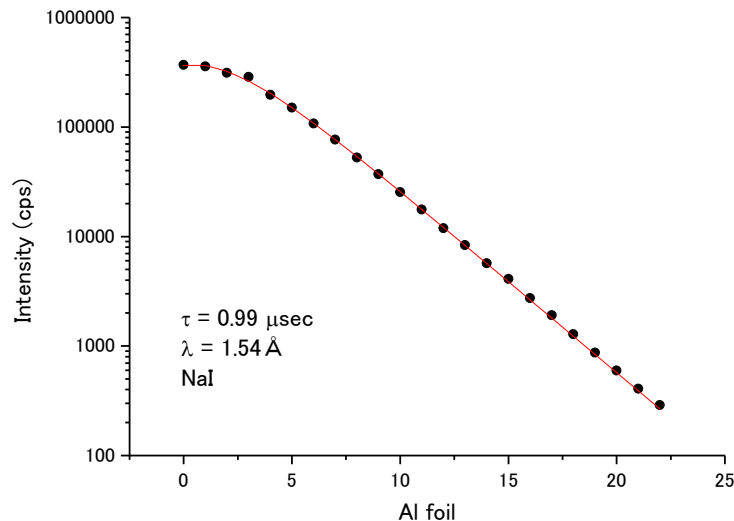


検出器

max

市販シンチレーション検出器	～10万cps
装置付属シンチレーション検出器	～20万cps
YAP検出器	～数百万cps
MCP	
Photo diode	定量測定には不向き
Ion chamber	定量測定には不向き

検出器時定数 τ の測定



- (1) Alフォイルなどの枚数を変え、X線透過強度を測定する。
- (2) 得られた測定値を窒息型の数え落としの式でフィットし τ を決定する。

減衰率: $A = e^{-\mu t}$ t : フォイル厚さ

$I_n = I_0 \cdot A^n$ n : フォイル枚数

$I_n' = I_n \exp(-I_n \tau)$ 窒息型

フィットパラメータ I_0, A, τ

$$I' = I \cdot \exp(-I \cdot \tau)$$

補正 $I' \rightarrow I$

陰関数なので、陽に解けない

(1) 繰り返し代入法

(2) テーブル値補間法

測定データの連結

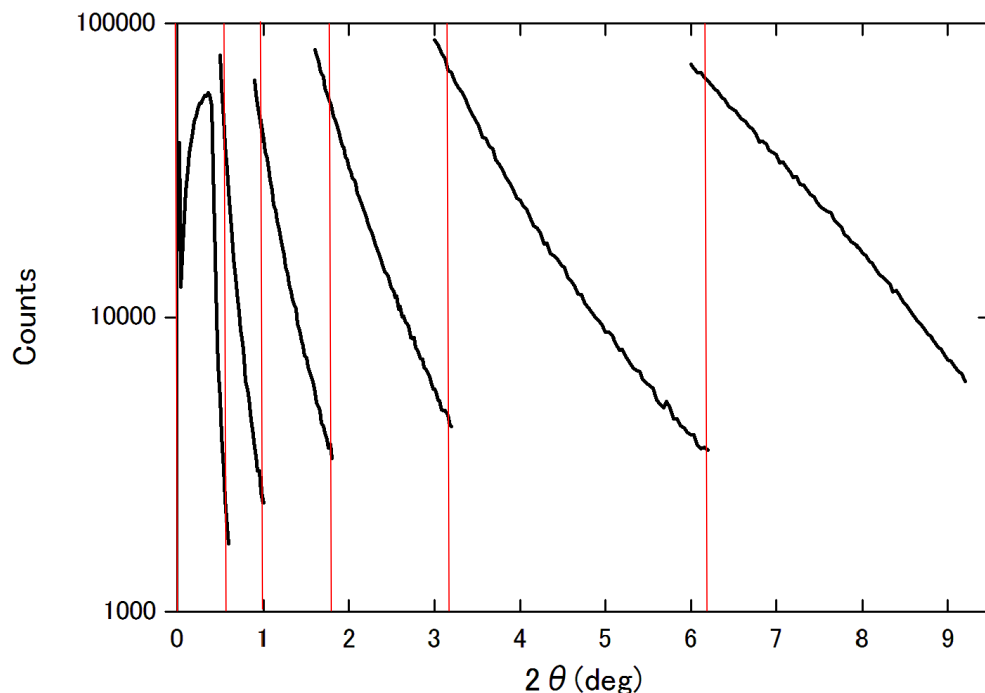
(1) アッテネータ減衰率換算法

既知のアッテネータ減衰率でデータ校正

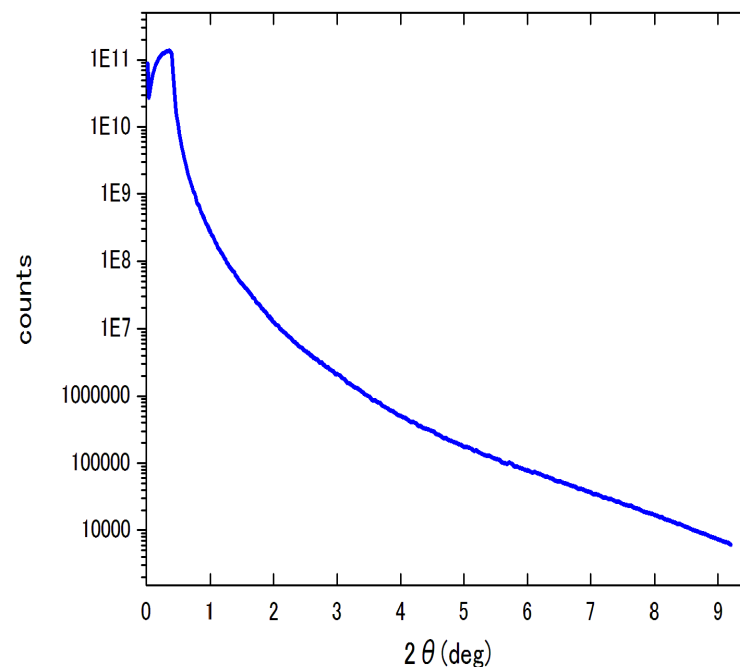
(2) データオーバーラップ法

オーバーラップ領域の強度が一致するように連結

分割測定(アッテネータ利用)



連結結果



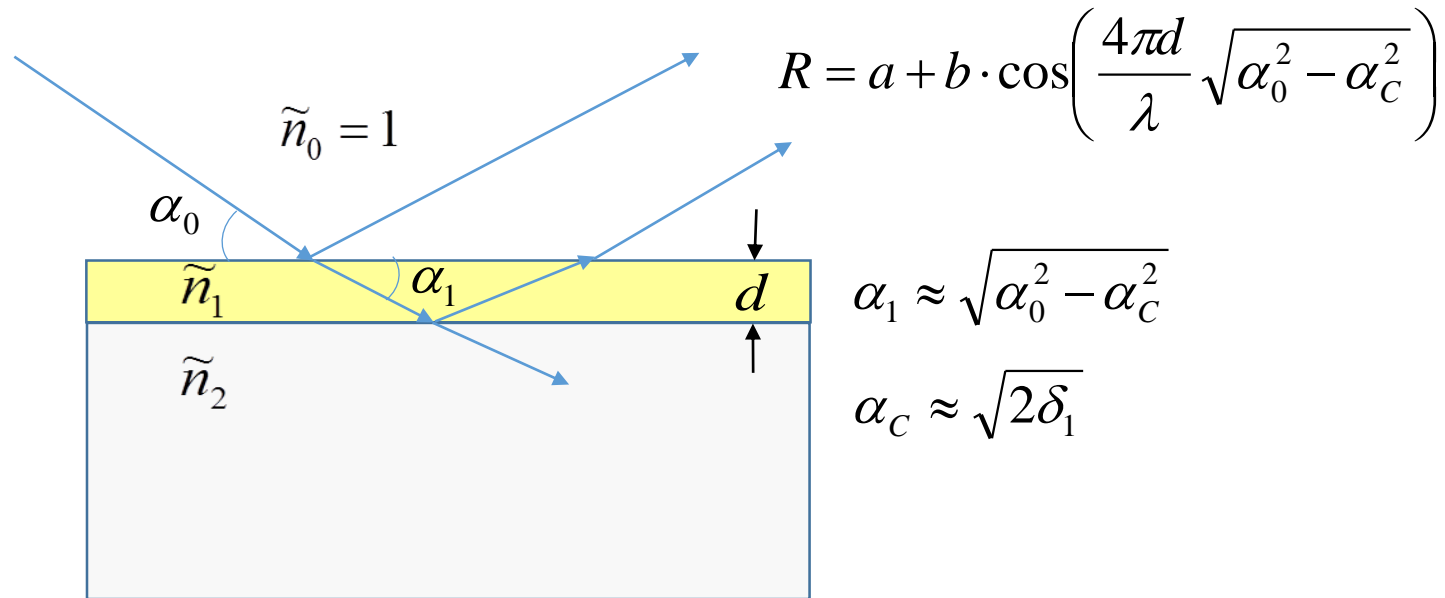
分割条件: (最大) 数え落としが少ない角度 (最小) 統計的ばらつきが少ないカウント数

検出器前スリットは、
入射スリットより広めにする。
(本物を切らないように。
切ると補正は困難。)

試料チャッキング(静電、
真空)は、強すぎると試料が
たわむので弱めが良い。

反射率解析の基礎

フーリエ膜厚評価法

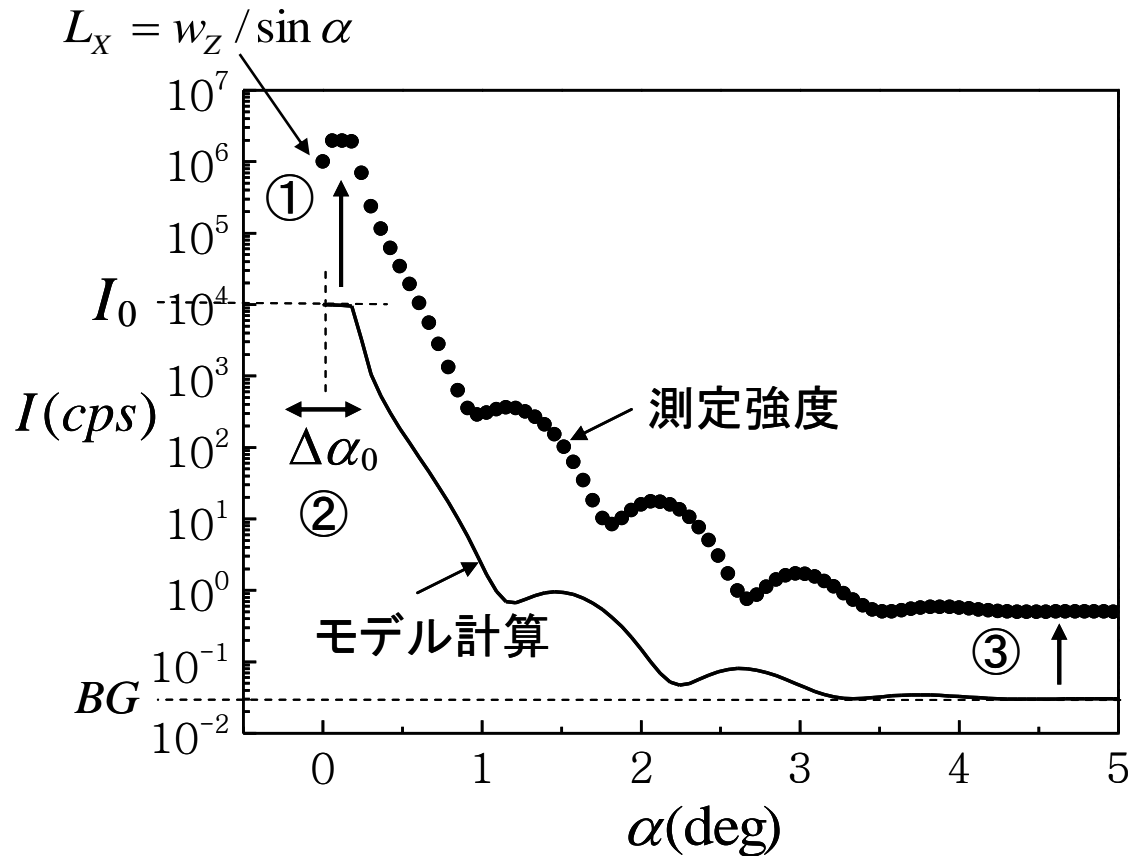


R を $\sqrt{\alpha_0^2 - \alpha_c^2}$ でフーリエ変換すると膜厚 d が得られる。

フーリエ変換には窓関数を利用することが多い

(注意) 多層膜では、膜厚の組み合わせの位置にもピークが出る。

反射強度の規格化



$$I(\alpha) = I_0 \cdot R(\alpha) + BG(\alpha)$$

入射強度は、フィットパラメータの一つ

モデルフィット

[フィッティングの目的]

各薄膜層の密度、膜厚、界面ラフネスなどの深さ分布を求める

[なぜフィットが必要か]

- ①測定数値から直接結果が得られないため(実測値は散乱振幅の絶対値)
- ②目的パラメータより多くの測定値数を使うことで、パラメータの精度を上げる

最小二乗法(重回帰分析)

[なぜ二乗なのか]

- 誤差を正規分布とみなすため
- 三乗以上では解が単一ではない
(最小二乗法とは解の近傍の誤差を二次式で近似し、最適値を求める方法)

[なぜ初期値が必要で、その選び方が重要なのか]

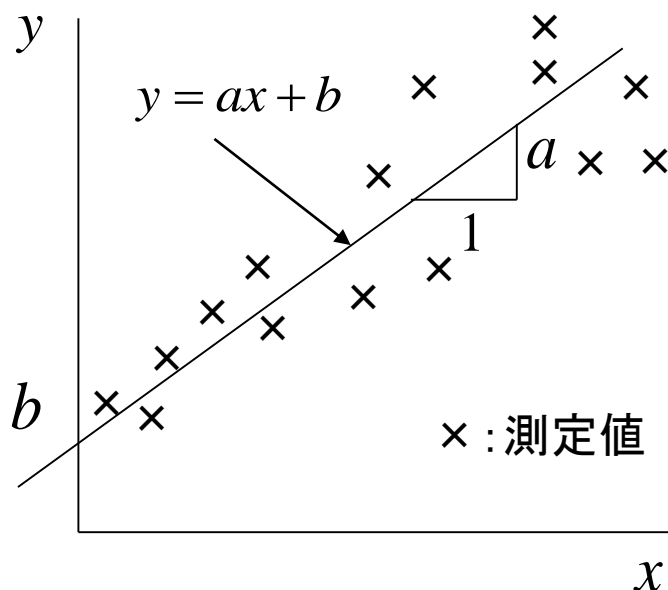
最小二乗法

(1) 線形(比例、直線式)の場合

$$y = ax + b$$

$$\chi^2 = \{y_1 - (ax_1 + b)\}^2 + \{y_2 - (ax_2 + b)\}^2 + \dots$$

$$= \sum_{i=1}^n \{y_i - (ax_i + b)\}^2$$



誤差関数 χ^2 を最小にするパラメータ a, b を求める。

$$\partial \chi^2 / \partial a = -2 \sum_i x_i (y_i - ax_i - b) = 0$$

$$\partial \chi^2 / \partial b = -2 \sum_i (y_i - ax_i - b) = 0$$

この連立方程式を解くと

$$a = (n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / \delta$$

$$b = (\sum x_i^2 \sum y_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i) / \delta$$

$$\delta = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$$

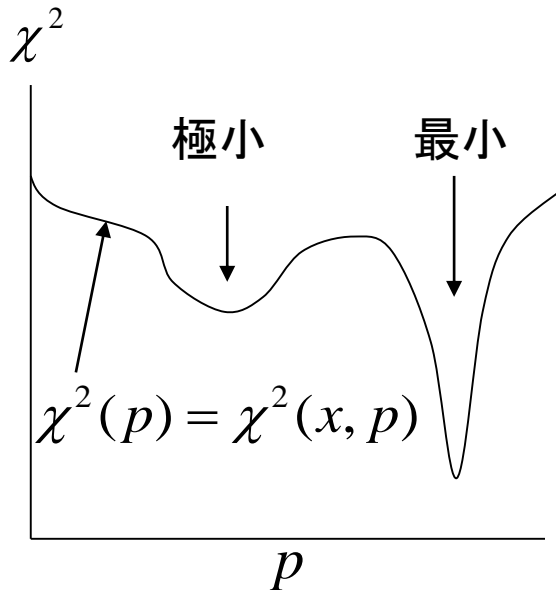
と解ける。

行列表示では

$$y = [H]x \quad x = ([H]^t [H])^{-1} y$$

(2) 非線形(直線以外)最適化

例: 反射率 $R(\alpha) = |r(\alpha, \rho, d, \sigma)|^2$
陽に解けない



χ^2 が解の近傍で滑らかな場合、
近似的に最小二乗法を使う

初期値の近傍を差分し線形化

$$f(x) = f(x, p)$$

$$f(x, p_0 + \Delta p) = f(x, p_0) + (\partial f / \partial p)_{p_0} \cdot \Delta p$$

$$\Delta f \equiv f(x, p_0 + \Delta p) - f(x, p_0)$$

$$C(p_0) \equiv (\partial f / \partial p)_{p_0}$$

$$\Delta f = C \cdot \Delta p \quad \text{線形連立方程式}$$

ただし、

- 繰り返し計算が必要
- 初期値 p_0 が必要
- 解の近くから出発することが必要
(例: 干渉振動の数が近い膜厚など)

(3) 最小点を探す方法

- 最小点に近い(正しい)初期値を選ぶ

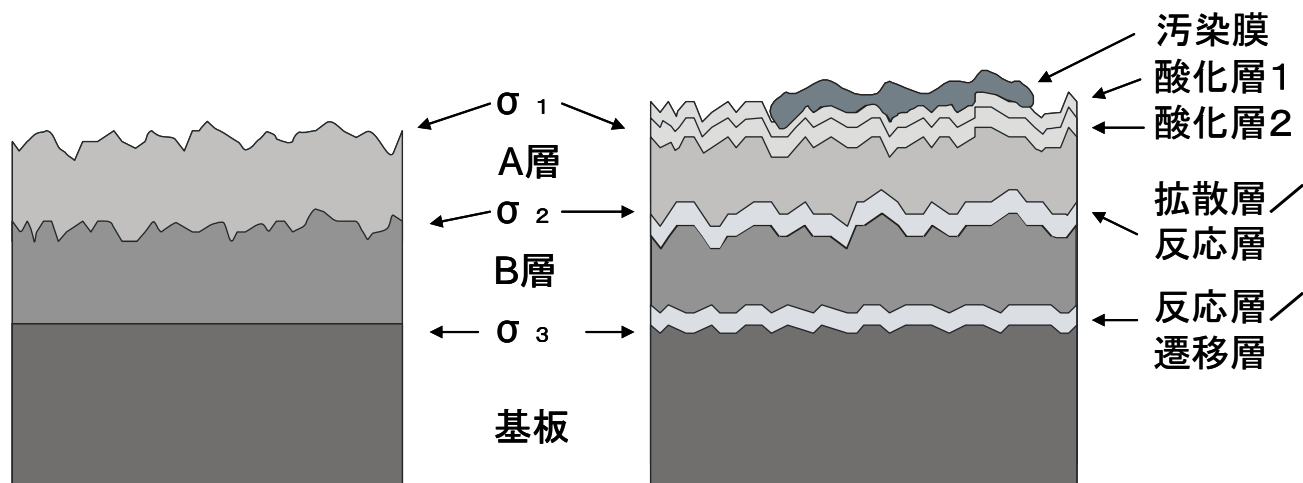
- 正しいパラメータ範囲に制限 → MPFITなど
 $\rho > 0, t > 0$
<https://www.physics.wisc.edu/~craigm/idl/cmpfit.html>

- アルゴリズムを工夫
遺伝的アルゴリズムなど

(4) データとフィットとの一致が悪い場合

- 表面層、界面層の追加など、モデル構造を変えてみる。

実際の試料構造

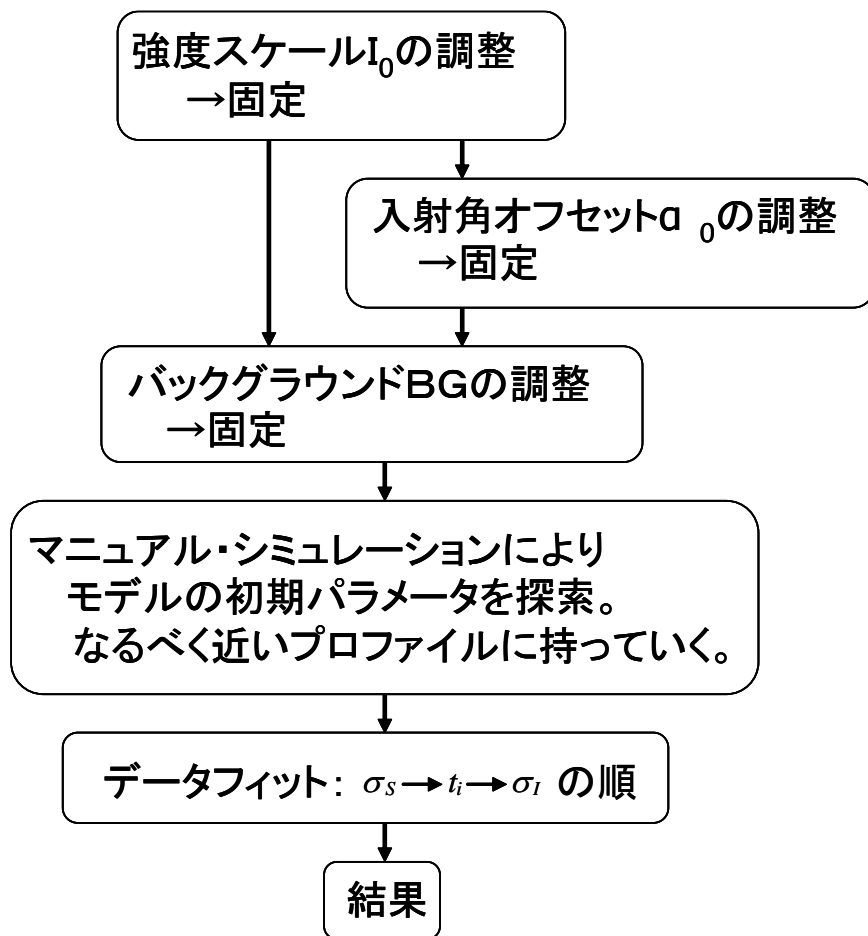


(a) 想定構造

(b) 実際の構造

実際の試料構造は、想定した構造より複雑

データフィッティングの手順



注意点

反射率は干渉パターンなので、非線形性が強く、フィットには注意と経験が必要。

プロファイルに敏感でないパラメータは固定する。(例)界面ラフネス

フィットパラメータの数は絞る。同種の層が複数ある場合パラメータは一致させる。

密度は以前の結果からはじめる。
無ければバルク値を使う。
薄膜の密度はバルクより高いことは少ない。

薄膜の密度が基板より低い場合、基板が良いリファレンスになる。(Si基板など)

キャップ層は低密度が好ましい。

特殊な反射率解析

差分反射率法

基板からの反射率

理想基板からの反射率は単純に計算でき、Fresnel反射率と呼ばれる。

$$R_F(\theta) = |r_F(\theta)|^2 = \left| \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \right|^2 \approx \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2$$

実際の基板にはラフネスがあるため、反射率は以下ようになる。

$$R_{sub}(\theta) = R_F(\theta) \cdot \exp(-q^2 \sigma^2)$$

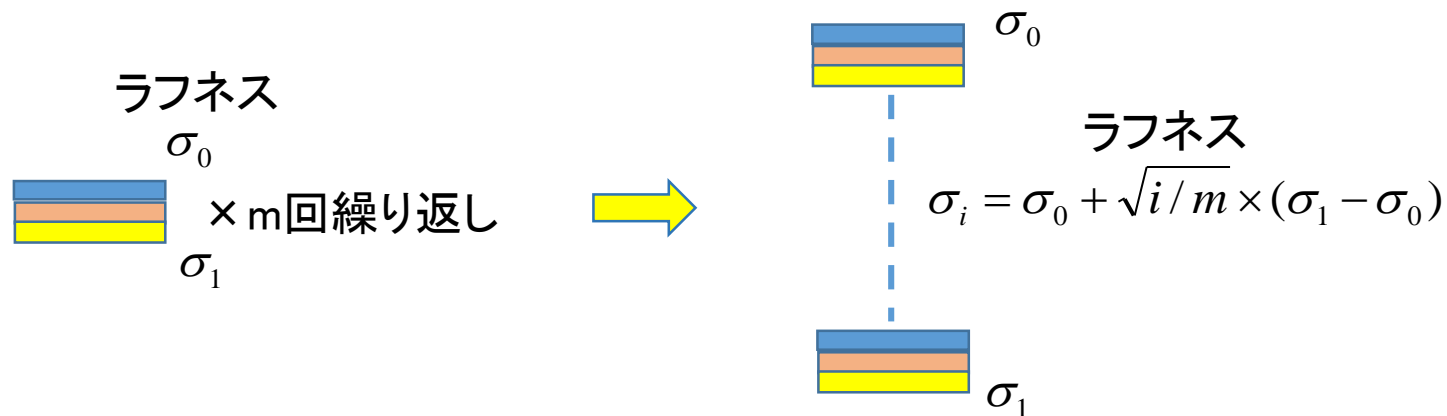
シリコン基板上の薄い酸化膜やLB膜では、基板からの寄与を引き算すると、膜からの寄与が明確にできる場合がある。これを差分反射率と呼ぶ。
ここで、基板反射率のラフネスには、試料表面のラフネスを用いるのがミソであり、差分反射率は、データ解析中にも表示できる。

$$\log \Delta R(\theta) = \log(R(\theta) / R'_{sub}(\theta)) = \log R(\theta) - \log R'_{sub}(\theta)$$

超格子膜の解析

パラメータの拘束と、ラフネスの伝播

測定試料において、同じ層構造が周期的に繰り返される「多層構造」になったものがある。これらを解析するために、AXRefでは、ユニット構造と繰り返し周期数によるモデル入力を可能にし、同種の層ではパラメータを拘束できる（同じにする）オプションを用意している。また、ユニット構造は同じでも、通常、成膜中に界面ラフネスは順次増大することがある。（ラフネスの伝播）これに対応するため、周期の最初と最後のラフネスに比例して界面ラフネスを変化させるオプション(sigjoin)も用意した。



マルチ・コントラスト法

測定試料が同じでも、測定条件により散乱長を変えることができる。
(波長、ビームの種類、試料周りの環境など)
異なった条件で測定した複数の反射率を同時に解析することで、
解析結果の精度・信頼性を向上させることができる。

例: スピン・磁化平行配置で反射率測定した場合の散乱長は以下に比例する。

$$\underline{\rho_M(b_c + b_m)} \quad \text{パラメータ}$$

この反射率を解析した場合には $\rho_M(b_c + b_m)$ が同じとなる複数の解 ρ_M と b_m が存在する。ここで、反平行配置で測定すると散乱長は以下に変わる。

$$\rho_M(b_c - b_m)$$

二つの条件で測定した反射率を同時に解析することで正しい ρ_M と b_m を得ることができる。