



展 TENBO 望

半導体結晶中の格子ひずみによる X線横すべり現象



香村 芳樹
Kohmura Yoshiki
(独)理化学研究所

1 はじめに

X線科学は現代科学になくてはならない一大分野である。歴史的に重要なステップとなったのは、以下の2つの手法の開発だったと思われる。1つ目が、X線吸収を用いたレントゲン法の発明である。ヴィルヘルム・レントゲンが1895年にX線を発明した後、自らと夫人の手の指のX線透過像を撮影に成功して以来、レントゲン法は医学や産業、セキュリティの分野で利用されており、その有用性は広く知られている。2つ目が、X線回折を利用した結晶構造解析の開発である。1958年にジョン・ケンドリューらがミオグロビンの原子レベルでの三次元構造解析に成功して以来、現代の生命科学や、物質科学になくてはならない手法となっている。

前記の2つの手法では、どちらも、X線ビームを試料に直接当てて、試料の情報を含んだ画像を検出器で取得する。近年、放射光を用いた高度なX線科学が進展をしており、放射光実験では、試料にX線ビームを直接当てず、X線ビームの性質を向上させるためX線光学素子を入れてから試料に当てるのが常套手段となっている。X線ビームの性質とは、X線ビームの

単色度、輝度、角度広がりなどを指す。単色度の向上、角度の広がり低減のために、Si単結晶によるブラッグ反射(回折)が使われ、また、輝度の向上のためにフレネルゾーンプレートと呼ばれるX線回折を使った集光素子が広く使われている。X線光学素子には、X線回折の原理を応用した物が多い。

近年になって、X線回折による効果で、短波長ほど光学応答が巨大化する新しいX線光学現象が起きることが予言された^{1,2)}。澤田らのこの理論では、X線はひずんだ結晶中を通過することで横すべりを起こし、その横すべり量は波長の2乗に反比例するとしている¹⁾。横すべり量は、結晶の格子ひずみ量を10万倍ほど拡大した巨大な量となり、10 nmレベルの結晶格子ひずみによって、mmレベルのX線の横すべりが生じる。筆者らは、2008年に、西播磨にあるSPring-8の放射光X線を使って、この現象の実証実験を開始した。そして、様々な半導体結晶で“X線横すべり現象”を観察することに成功した³⁻⁵⁾。この“X線横すべり現象”を利用すれば、結晶試料中の格子ひずみ形成技術を用いて新しいX線光学素子を開発できると考えられる。以下では、“X線横すべり現象”の特性、観察された光学現象について解説し、近

未来の応用展開について考察する。

2 “X線横すべり現象”の特性

X線光学素子には格子ひずみなしの完全結晶が好まれる。その中で、Si結晶は、不純物の濃度や、欠陥の削減が進み、無ひずみで大きな材料が入手可能である。一方、内部に格子ひずみを含んだ結晶によるX線回折では、無ひずみ結晶では起きない不思議な現象が生じるため、古来多くの研究者が解明を試みてきた。様々な動力学的回折理論が構築され、現象の理解が進んできた⁶⁻¹¹⁾。本稿では、澤田らのベリ-曲率の概念を用いた理論を使って解説する。X線の波束を、粒子のように取扱い、運動方程式を解くことによって、ひずみ結晶中のX線伝播を考える^{1,2)}。最初に簡単に完全結晶中のX線伝搬の様子を解説する。次に、ひずみ結晶中の場合を述べる。従来からひずんだ結晶中ではX線軌道が曲がる現象が知られているが¹²⁾、ベリ-曲率を用いた理論では、数値計算の助けなしに、X線軌道の曲がりを理解できるという長所がある。

完全結晶では、原子が周期的に配列している。ある波長のX線を結晶に入射すると、X線が透過する場合と、反射する場合がある。結晶中のX線の伝播では、エネルギーと波数の関係が重要で、透過する場合には実線の関係がある[図1(a)参照]。反射する場合には、ブラッグの式を満たす入射角(ブラッグ角)でX線を入射すると、通常、1~10秒角のオーダーの角度幅(W)で、ブラッグ反射が起こる。X線横すべり現象は、X線の入射角をブラッグ条件からわずかにずらした際、透過X線が起こす現象である[図

1(b)参照]。

次に、結晶に格子ひずみが加わった場合を考える[図1(c)]。同時に、X線入射角がブラッグ角からずれ、かつ、ずれ角がWよりも小さい場合[図1(b)]を考える。この際のX線の横すべり量Tを具体的に見積もる。Tは、格子ひずみ量uに比例し、 δ (真空中と結晶中の屈折率の差)に反比例する^{1,2)}。本研究で使用したSi(400)結晶に0.08nmのX線を照射する場合、 $1/\delta \approx 4.6 \times 10^5$ で、 $T/u \approx 8.6 \times 10^4$ となる^{1,2)}。X線が格子ひずみ量10nmの結晶を通ると、1mm程度の巨大な横すべりが生じる。X線横すべりが生じる方向は、逆格子ベクトル方向、つまり、結晶面の法線方向である[図1(d)]。

X線の横すべり量は、W程度の角度スケールで入射角に依存する。湾曲した結晶面にX線を照射すると、格子面に対するX線の入射角 θ とブラッグ角 θ_B との関係が異なるビームが同時に当たる。この結果、図2のように、3種類の現象が生じる。X線横すべりはブラッグ条件

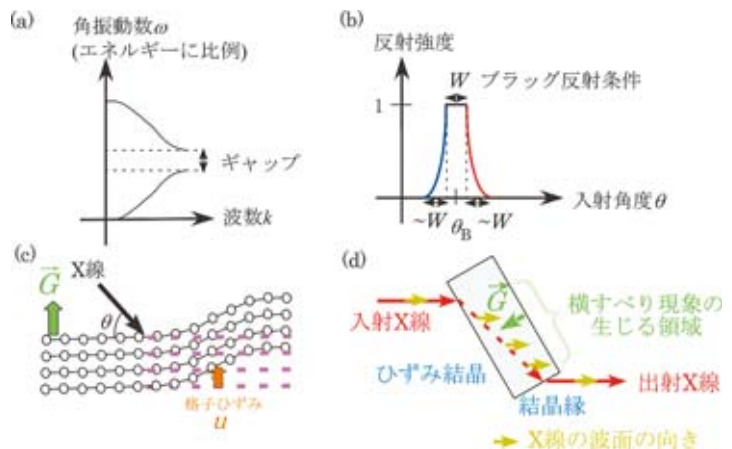


図1 “X線横すべり”が生じるための条件と“X線横すべり現象”の模式図 (a) 完全結晶中でX線が透過する条件を実線で示す。“ギャップ”ではX線はブラッグ反射を起こす。(b) X線入射角に対する反射強度プロファイル。ブラッグ反射条件から僅かにずれた、赤と青の領域でX線横すべりが起きる。(c) ひずみ結晶の模式図。ひずみ結晶中でX線横すべりが起きる。格子ひずみ量uを矢印で示す。 \vec{G} は逆格子ベクトル。(d) X線横すべり現象の模式図。X線横すべりが起きる際、X線の波面の向きは変化しない

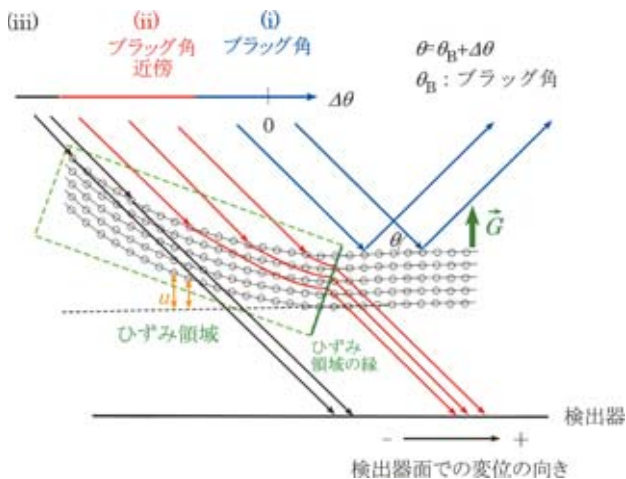


図2 “X線横すべり現象”の入射角依存性

X線はひずみ領域を通過する際に横すべりする。入射側から見て格子面が凹面に湾曲しているなら、入射角ごとに異なる軌道を取る。(i) ブラッグ角で入射したX線 ($\Delta\theta=0$, 青線) は、全反射する。(ii) ブラッグ角近傍、少し低角側に入射したX線 ($-W < \Delta\theta < 0$, 赤線) は、横すべりする。(iii) ブラッグ角から大きく外れたX線は ($\Delta\theta \ll -W$, 黒線), 直進する

表1 “X線すべり現象”の向き

X線の横すべりは、入射角のブラッグ角からのオフセット角、結晶面の凹凸に依存し、二方向に生じる。表中の \vec{G} は、逆格子ベクトル(結晶面の法線方向を向く, 図2参照)

結晶面形状	凹面	凸面
オフセット角		
$\Delta\theta < 0$	$+\vec{G}$	$-\vec{G}$
$\Delta\theta > 0$	$-\vec{G}$	$+\vec{G}$

近傍以外では小さく、その向きは、入射角のブラッグ角からのオフセット角 ($\Delta\theta (= \theta - \theta_B)$) や結晶面の凹凸で逆転する性質がある(表1参照)。

3 湾曲結晶による“X線横すべり現象”の実証実験

3章と4章では、格子ひずみを有した結晶を、水平方向からブラッグ角程度傾け、波長0.08 nmのX線を照射し、透過X線の像を観察した

[図3(a)参照]。実験には、SPring-8の理研ビームライン(BL29XUL, BL19LXU)を利用した。両ビームラインともに結晶分光器を用いて放射光ビームから波長の領域が狭いX線ビームを取り出している。X線横すべり現象を実証するため、厚み0.1 mm、大きさ14 mm×11 mmのSi単結晶を用いた。この結晶の対角の2点をワックスでホルダーに固定し、ゆるやかに湾曲させた。フィゾー干渉計で試料表面の高さ分布を測定したところ、5 mm当たり200 nmの格子ひずみが生じていることが分かった。

X線の入射角をブラッグ角から大きく外した場合には、横すべりは観察されなかった[図3(b)の(i)の線]。一方、結晶に対するX線の入射角をブラッグ角(約18度)近傍に合わせた

ところ、横すべりを起こしたX線が結晶の縁まで到達した[図3(b)の(ii)の線を参照]。X線は、入射X線に対し、ブラッグ角程度約18度曲がり、結晶面に沿って伝わった。その後、結晶表面と直交する結晶縁から、入射方向とほぼ平行に出射した。結晶縁での結晶表面からの出射角は約72度で、通常の屈折現象では説明できない方向に出射している。横すべりによる検出器面上での移動量は1.5 mm程度だが、結晶への入射角を考慮すると、距離5 mmも結晶表面に沿って伝わっている³⁾。この移動量は、澤田らの理論式から予言される値の1/4程度で、結晶の厚み0.1 mmと比べて桁違いに大きい。

角度アナライザー結晶を置き、結晶縁に達したX線ビームの出射角分布を計測した結果、1秒角程度の小さな角度発散を有するビームが出射されていることが分かった。これまでX線を集光する導波管、例えば、極細のガラスキャピラリー内面の全反射を利用したX線導波管が開発されてきた。しかし、これらのX線導

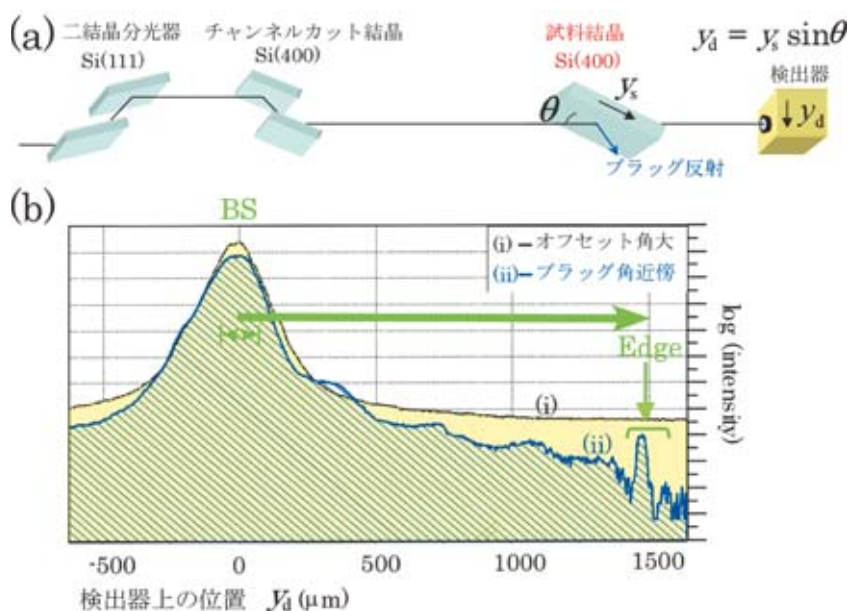


図3 ひずみ Si 結晶を用いた実験

(a) 実験セットアップの模式図。(b) X線透過像上のX線透過位置から結晶縁に沿った一次元強度プロファイル。(i) ブラッグ角からのオフセット角が大きい場合, (ii) ブラッグ角近傍での像から得た二通りの強度プロファイルを示す。(ii) の強度プロファイルでは, 1.5 mmのピーク位置のずれ(緑の矢印), 横すべりが観察された

波管では, 下流でX線ビームが広がり, 奥行き方向にも試料の位置合わせが必要であり, 操作性が悪かった。X線横すべりを用いた導波管は, 奥行き方向の試料位置に制約がないという優れた特徴を持つ。

4 ヘテロエピタキシャル結晶によるX線ビーム分岐現象

3章では, 結晶を湾曲させ格子ひずみを与えた。しかし, この方法では格子ひずみ制御の精度は上げにくく, 再現性の良い実験を行うことは困難である。X線ビームを自由自在に制御するには, 再現性良く結晶格子ひずみを生成する方法を開発しないとならない。そこで, 次のステップとして, 筆者らは“ヘテロエピタキシャル結晶”, つまり, 2つの異なる原子からなる結晶の界面付近に生じる格子ひずみに着目し

た。東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 深津晋教授から, Si基板結晶上にGeを蒸着させた試料を提供していただいた。Ge結晶の方がSi結晶よりも格子間距離が大きい。Geの層数が4層を越すと, Geの結晶は平坦な結晶面を保てず, 表面に島状構造(量子ドット)が生じる。4層のGeを蒸着した試料の提供を受けた。この試料表面のGe分布を原子間力顕微鏡で観察したところ, 量子ドットの間隔は, 1 μm以下だということが分かった。同程度の空間スケールで格子ひずみが生じていると推察できる [図4 (a) 参照]。

このSi結晶を水平方向からブラッグ角程度傾けX線を照射したところ, 非常に興味深い結果が得られた。入射X線方向を挟んで, X線ビームが上下の2方向に分岐し, X線検出器面に2つのスポットを形成したのである [図4 (b) 参照]。また, X線が結晶に斜めに入射し

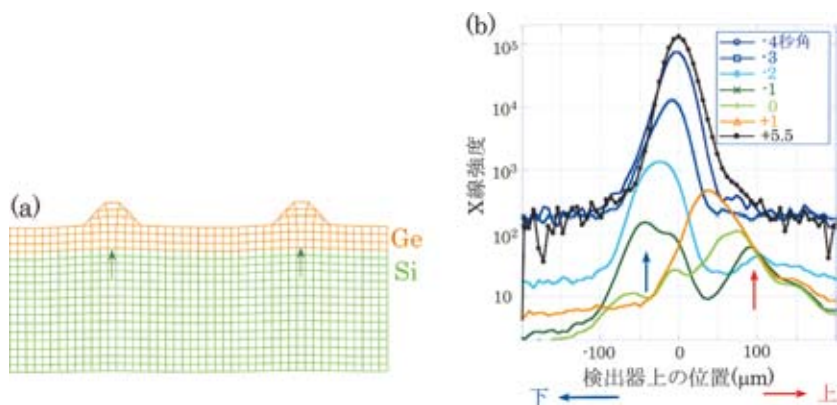


図4 Ge量子ドットの模式図と測定されたX線強度プロファイルの角度依存性
 (a) 量子ドット直下のSi結晶格子面は、上方向に盛り上がり、大きい格子ひずみが生じる¹³⁾(矢印を参照)。(b) 結晶を透過するX線強度プロファイルの角度依存性。ブラッグ角から大きくずれた条件では、強度プロファイル中央に単一ピークが観察された。ブラッグ角近傍では(オフセット角: -1秒角)、ピークが上下に分かれた

ている効果を考慮すると、分岐したピーク間の距離は、結晶に沿って0.45 mm程度となっていることが分かった。この距離は、前述の量子ドットの間隔(1 μm以下)と比べると二桁以上も大きい。

この結果は、以下のように解釈できる。図4(a)に示したように、量子ドット近傍では格子不整合により、下地のSi結晶面が盛り上がり、上向きに凸面をなす格子ひずみが生じる。量子ドットは1 μm以下の間隔で並んでおり、格子ひずみも繰り返されている。このため、結晶面のうねりが生じている。2章の表1では、ブラッグ角からのオフセット角や結晶面の凹凸と、X線横すべりの向きとの対応関係を示した。上向きに凸面をなす面に対し、ブラッグ角より低角側でX線が入射した場合と、高角側でX線が入射した場合とは、2つのお互いに反対方向への横すべりが起きる[図5(a)参照]。

GeとSiの格子不整合は大きいので、量子ドットによる格子ひずみはSi基板結晶のかなり深い所まで及ぶ。このため、斜入射で試料を透過するX線が、格子ひずみの影響を何度も受け、数百μmの距離だけX線横すべりを起こす。同時に、お互いに反対方向への横すべりも

観察された。一度片方に横すべりを始めたX線は、同じ符号のオフセット角を持った結晶面を通り、同方向への横すべりを繰り返し受け、多数の量子ドットを波乗りのように飛び移ったはずである[図5(b)参照]⁵⁾。基板結晶の十分な深さにX線が到達すると、格子ひずみが小さくなる。格子ひずみの影響がなくなれば、横すべりが起きず(図2参照)、X線は入射波面の向き、つまり、入射方向に平行に伝播する。

二方向へのX線横すべり現象は、ほかのSi/Geのヘテロエピタキシャル結晶、例えば、Si上にGeの傾斜層が蒸着された試料の場合でも、観察されている。X線横すべり現象を詳細に解析すれば、半導体格子ひずみを計測する新しい技術を確認することが可能と考えられる。また、新しいX線軌道制御方法、新たな光学素子の開発にも役立つであろうと期待できる。

5 今後の応用展開

横すべり現象は、結晶中の格子ひずみをマクロなX線の位置ずれとして観察することを可能にする。筆者らは、この現象を利用し、物質科学及びX線光学へ応用していきたい。物質

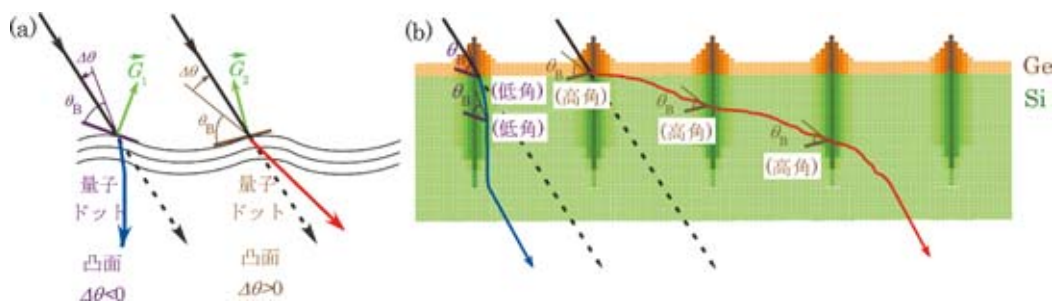


図5 二方向へのビーム分岐が生じるメカニズム

(a) 結晶面のうねりにより、お互いに反対方向への横すべりを起こす成分が生じる。(b) 厚いSi結晶基板で観察される現象。丸い点は、SiとGe原子、色の濃さは、それぞれの原子の格子ひずみの大きさを表す。黒の点線は、X線横すべりが生じない場合のX線軌道を示す

科学においては、高度な次世代半導体デバイス中における界面格子ひずみの可視化に役立てたい。格子ひずみは半導体中の電子移動度の向上に不可欠なため、可視化できると、デバイスの特性改善がスムーズに行えると考えられる。実デバイスの基板には、微細なヘテロ構造が形成されており、様々な空間スケールで格子ひずみを計測する手法が必要である。筆者らのX線横すべりを利用した計測法は、格子ひずみの大きさ、角度分布を計測する新たな手法であり、次世代半導体デバイス開発に役立つツールとなるはずである。X線光学においては、X線軌道を自由に操ることができる光学素子を開発したい。このため、精密かつフレキシブルな格子ひずみの制御が必要である。ひずみの精密制御法として、応力を用いた手法、結晶界面や、不純物を導入した結晶による方法などが精力的に開発されている。これらの最先端技術を格子ひずみ制御に取り入れ、多様なX線光学素子を開発していきたい。

参考文献

- 1) Sawada, K., Murakami, S., and Nagaosa, N., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 154802-1-154802-4 (2006)
- 2) 澤田桂, 放射光, **20**, 367-374 (2007)
- 3) Kohmura, Y., Sawada, K., and Ishikawa, T., *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 244801-1-244801-4 (2010)
- 4) 香村芳樹, 澤田桂, 石川哲也, 放射光, **24**, 152-157 (2011)
- 5) Kohmura, Y., Sawada, K., Fukatsu, S., and Ishikawa, T., *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 057402-1-057402-4 (2013)
- 6) Taupin, D., *Acta Crystallogr.*, **23**, 25-35 (1967)
- 7) Takagi, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26**, 1239-1253 (1969)
- 8) Kato, N., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**, 1785-1791 (1963); *ibid*, **19**, 67-77 (1964)
- 9) Gronkowski, J. and Malgrange, C., *Acta Cryst.*, **A40**, 507-514 (1984)
- 10) Authier, A., *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*, Oxford University Press (2001)
- 11) Yan, H., *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 322-331 (2007)
- 12) Malgrange, C., *Textbook of International Summer School on X-ray Dynamical Theory and Topography*, Limoges, France (1975)
- 13) Brunner, K., *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 27-72 (2002)