

結晶とX線回折(実践編)

名古屋大学 工学研究科 田淵雅夫

1. はじめに

半導体デバイス等の作製の際には、基板となる結晶の上に、所望の性質を持った結晶層を成長し、その層を利用することが多く行なわれる。この時、基板上に成長した結晶を評価する方法の一つとして、X線回折測定が用いられる。

ここでは、X線回折測定の対象として、この「基板結晶上にエピタキシャル成長した結晶」を想定し、どのように評価ができるのかを中心に話を進める。以降の話の中で、具体的な例には半導体結晶挙げているが、内容的には、「逆格子空間中のX線強度分布をどのように探るか、そこからどのような情報を引き出せるのか」を述べているので、他の結晶性の材料に関しても同様の手法と考え方はすぐに応用が可能である。

2. エピタキシャル成長した結晶の評価(シングルヘテロ構造)

エピタキシャル成長とは、基板となる結晶から何らかの影響を受け、成長する結晶の成長方位や結晶形などが揃う現象を言う。一般的には、もっと狭義の意味で、基板結晶と同一の結晶構造を持った結晶が、基板結晶と同一の方位関係に成長する現象を言う。この場合には、基板結晶が高品質の単結晶であれば、成長した結晶はそれを引き継ぎ、やはり高品質の単結晶となることが期待される。

エピタキシャル成長の場合、基板となる結晶と同種の結晶を成長することもあるが、基板結晶と成長する結晶は異なっても良い。基板結晶上に同一の結晶をエピタキシャル成長することをホモエピタキシャル成長と呼び、異なる結晶をエピタキシャル成長することをヘテロ(異種)エピタキシャル成長と呼ぶ(図1)。ヘテロエピタキシャル成長を行なった結晶に対してX線回折測定を行なうことで、成長した結晶の方位がどの程度そろっている

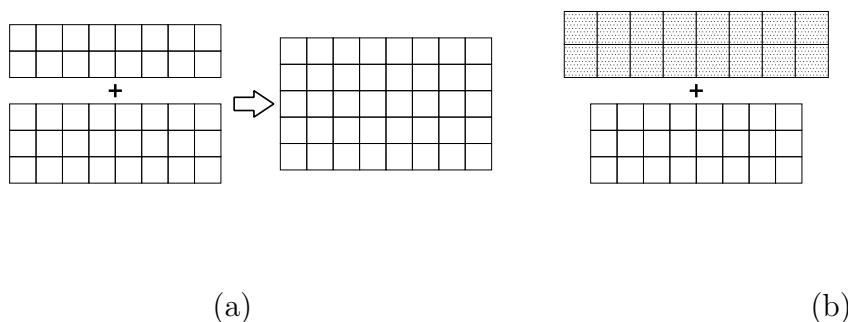


図1: 基板結晶の上に、(a) 同一の結晶をエピタキシャル成長することをホモエピタキシャル成長と呼び、(b) 異種の結晶を成長することをヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。ヘテロエピタキシャル成長では、結晶の種類や格子定数の違いから格子変形や欠陥の発生などが起こる可能性がある。

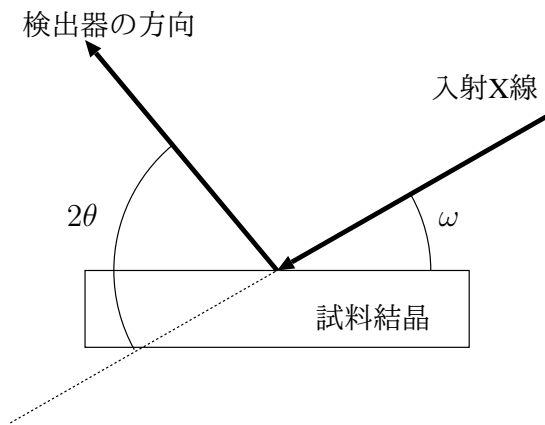


図 2: 角度 ω は入射 X 線の試料表面への照角、 2θ は入射 X の方向と、検出器の方向の成す角を意味する

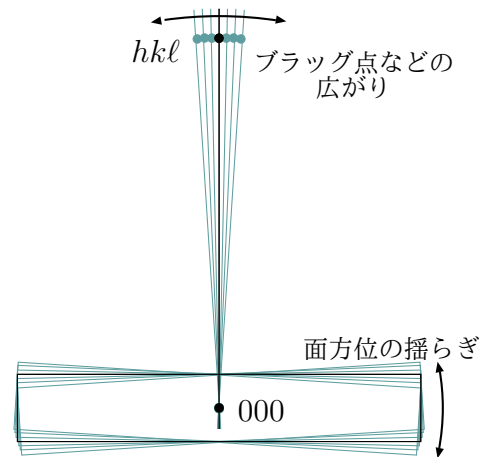


図 3: 面方位に揺らぎのある結晶からの回折は、原点を中心とした球面方向に広がる。

か、結晶中にどの程度ひずみが存在するか、格子欠陥などが発生していないかなど、成長した結晶に関する重要な情報が得られる。基板結晶と成長結晶が同種の結晶である場合でも、X 線回折測定は成長層の結晶性を判断する一つの指標となる。

以下本文中においては、図 2 に示すように、入射 X 線と結晶表面の間の角を ω 、入射 X の方向と、検出器の方向の成す角を 2θ と呼ぶ。また、X 線回折の測定装置としては、最低限この二つの角度を変化させる自由度を持つものを想定する。これは典型的には、 θ - 2θ ゴニオメータのように、試料回転と同期して X 線検出器を回転する機構を持つ装置であるが、そうでなくても、例えば、固定された試料を中心に、X 線源と検出器が独立に回転する機構を持った様な装置でも良い。また現在では、より多くの回転や並進の自由度を持つ装置も多いが、基本的な考え方は、ここでの議論と変わらない。

2-1. 結晶の方位揺らぎの評価

現実の結晶では、一つの結晶の中に、少しずつ面方位の異なった領域が存在することがある。例えば、成長した結晶中に格子欠陥があって、部分的に格子が変形している場合や、結晶がわずかに方位の異なる微小な領域の集まりになっている場合 (この様な結晶はモザイク結晶と呼ばれる)、あるいは、成長層と基板との間の格子定数の違いのため、結晶全体が湾曲している場合などが考えられる。この様な結晶からの回折は、逆格子空間中では原点を中心とした球面方向に広がりを持つことになる (図 3)。従って、この球面方向の広がりを測定すれば、面方位の揺らぎの度合を測定できる。

そのためには、入射 X 線の方向と検出器の位置を固定して、試料結晶のみを回転させれば良い。言い換えると、 2θ を固定し ω だけを変化させて回折測定を行う。こうすることで、図 4 に示すように、逆格子空間で原点を中心とした球面上の回折強度分布を測定できる。この様な測定は通常、ロッキングカーブ測定と呼ばれ、測定された回折ピークの幅が面方位の揺らぎの度合に比例する。

現在の半導体デバイス作製に使われる Si や GaAs などの基板結晶は高品質で、ロッキングカーブ測定を行なうと、ピークの半値幅は、数秒から数十秒程度になる。従って、Si/Si や GaAs/GaAs などのホモエピタキシャル成長した結晶の評価として X 線回折測定を行

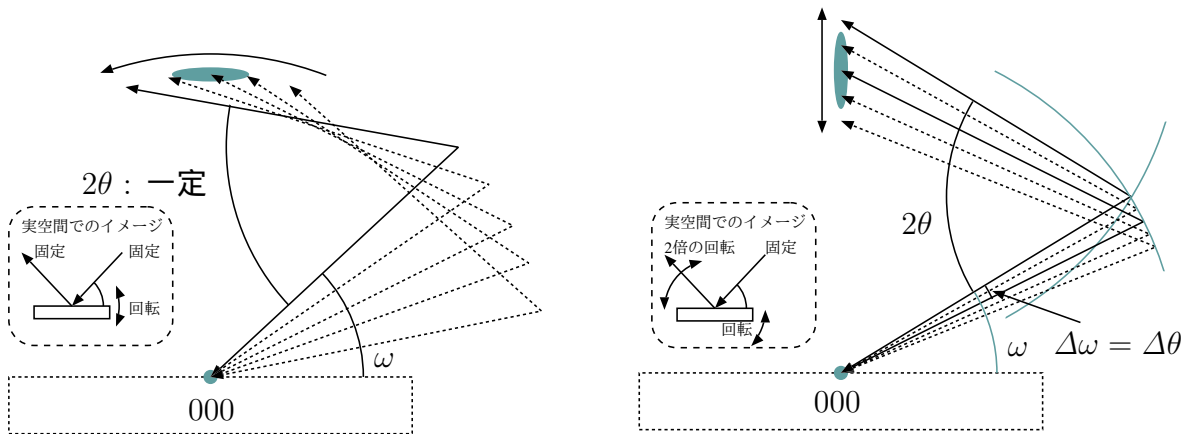


図 4: 2θ を一定に保ち、 ω のみを変化する (例えば結晶のみを回転する) ことで、逆格子空間中で、原点を中心とした球面上をスキャンすることができる。

図 5: $\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように ω 、 θ を変化する (結晶を回転した角度の二倍の角度検出器を動かす) ことで逆格子空間中で、原点を中心とした半径方向のスキャンを行なうことができる。

ない、成長した結晶による変化分を捉えるためには、これに応じて数秒あるいは数十秒よりも高い精度で測定を行なう必要がある。一方で、格子不整合のあるヘテロエピタキシャル成長の場合には、格子不整合に起因して界面で転位などの欠陥が発生する。その度合によっては、成長結晶のピークの半値幅は大きく広がり、100 秒程度から 1000 秒にも及ぶこともある。

2-2. 成長層の組成と歪みの評価

結晶の面方位の揺らぎは、逆格子空間中では、原点を中心とした球面上のブラッグ点の広がりとして観測された。これに対して、結晶の面間隔の変化は、逆格子空間中では半径 (動径) 方向の変化として観察される。この変化を観察するためには、 ω - 2θ (あるいは θ - 2θ) 測定と呼ばれる測定を行なう。具体的には、入射 X 線に対して試料結晶を回転する時、検

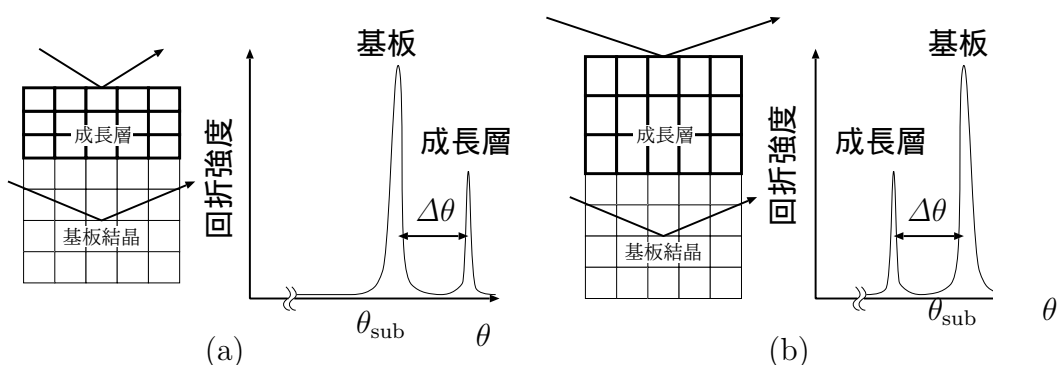


図 6: ω - 2θ 測定を行ない、基板結晶からの回折ピーク的位置を基準に、成長した結晶の回折ピーク的位置を調べることで面間隔の変化が測定できる。(a) 基板結晶よりも面間隔が小さければ高角側に、(b) 基板結晶よりも面間隔が大きければ低角側に、ピークが観察される。

出器をその二倍の角度動かして測定を行なう。この操作を行なうことで、図5に示すように、 $\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように、 ω と θ を変化することになり、逆格子空間中を半径方向に走査することができる。

ここで、基板となる結晶上に成長した薄膜結晶を考える。成長した結晶の膜厚が基板結晶の厚さに対して小さければ、薄膜結晶が成長したことによる基板結晶の変形は無視できるほど小さいと仮定できる。さらに、測定する結晶の面が、基板結晶の面と平行な場合には、図6に示すように、基板結晶の回折を基準に、薄膜結晶からの回折を測定することで、薄膜結晶の面間隔を測定できる。

すなわち、基板結晶の面間隔 d_{sub} の面からの回折角 θ_{sub} は、入射 X 線の波長を知っていれば (例えば Cu-K α_1 なら 1.5405Å) あらかじめ計算できるので、成長した結晶の面間隔 d_{epi} は、測定された角度差 $\Delta\theta$ を使って、

$$d_{\text{epi}} = \frac{\sin \theta_{\text{sub}}}{\sin(\theta_{\text{sub}} + \Delta\theta)} \cdot d_{\text{sub}} \quad (1)$$

と計算できる。

(1) 対称反射と非対称反射

X 線回折測定を行なう際、結晶の表面に平行な面による回折を測定するなら、結晶の表面に対する X 線の入射角と反射角は等しくなる。このような回折のことを対称反射と呼ぶ。一方、結晶の表面に平行でない面による回折を測定する場合、入射 X 線と反射 X 線は回折を起こした面に対して対象になるので、結晶の表面に対しては、X 線の入射角と反射角が異なる。このような回折のことを、非対称反射と呼ぶ。

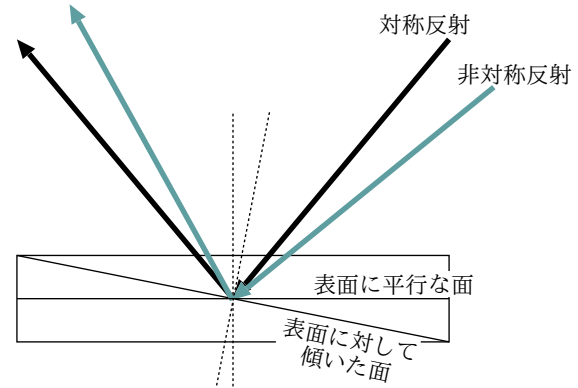


図7: 結晶表面に平行な面での反射は対称反射に、結晶表面に平行でない面での反射は非対称反射 (結晶表面に対する入射角と反射角が違う) になる。

(2) 非対称反射の測定

対称反射の測定によって基板結晶表面に垂直な方向の面間隔/格子定数が求められる。これに加えて非対称反射の測定を行ない、表面に対して傾いた面の面間隔が測定できれば、計算によって表面に平行な方向の格子定数なども求めることができる。

前節では、基板結晶と成長結晶の面が平行な場合、成長した結晶の面間隔は、基板結晶の回折ピークを基準にして比較的簡単に求められると述べた。これに対して、非対称反射の場合、面間隔の決定はもう少し複雑になる。これは、非対称反射の場合、基板結晶で回折を起こす面と、成長した結晶で回折を起こす面が、一般には、平行にならないからである。このため、 ω - 2θ 測定で得られた角度差には、面間隔の違いによる回折角の違い以外に、基板結晶と成長した結晶の面の傾きの違いが加わることになる。

この例として、図8に格子定数の異なる結晶が、

- (a) 基板に拘束されて強く歪んで成長した場合、
- (c) 全く歪まずに成長した場合、

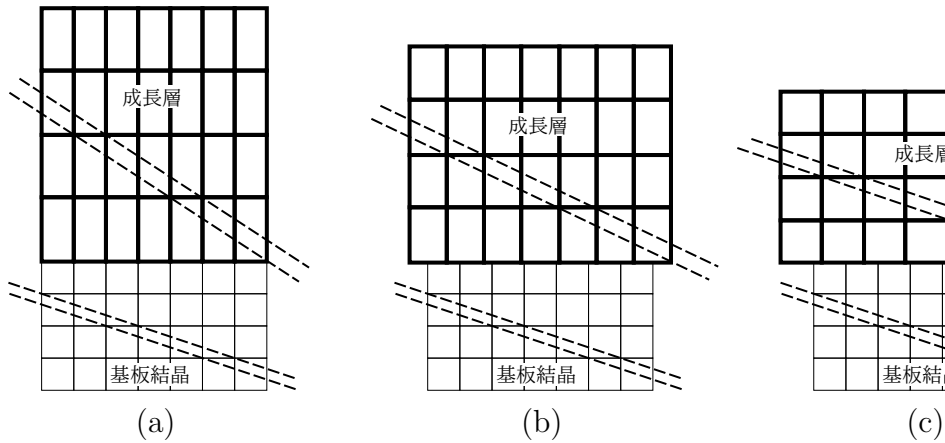


図 8: 基板結晶の上に、格子定数の異なる結晶が、(a) 格子欠陥無しに成長し大きく歪んだ場合、(b) 部分的に歪みが緩和した場合、(c) 完全に格子緩和した場合。それぞれの場合で、成長した結晶の面間隔が異なるだけでなく、面の傾きが異なる。

(b) その中間の場合、

で面間隔と面の傾きが異なる様子を示した。

少し定量的に、格子定数 6 \AA の立方晶の基板結晶の上に、無歪みのときの格子定数が 6.06 \AA (格子定数差 1%) の立方晶の結晶が成長した場合を考えてみる。図 8-(a) に示した様な、界面での格子欠陥が全く発生しない状況では、成長した結晶の横方向の格子定数 (a) は基板結晶と同じ 6 \AA にり、その分縦方向に歪んで正方晶となる (図 9)。例として、成長する結晶のポアソン比 ν が $1/3$ だとすると、垂直方向の格子定数は

$$c = 6.0 + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} (6.06 - 6) = 6.12 \text{ \AA}$$

となる。この様に歪んだ結晶の、例えば、(115) 面の回折の測定を行なうことを考えてみる。Cu-K α_1 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) の X 線で測定するとすると、(115) 面の回折角は基板で 41.84° 、成長層で 40.92° となり、その差は約 0.9° ある¹。これに対し、(115) 面の (001) 面に対する傾きは、基板結晶では 15.79° 、成長層では 16.09° となり、その差は約 0.3° になる²。回折角で 0.9° の差に対して、面の傾きの差 0.3° は無視し難く、測定の際にはこれを考慮に入れる必要がある。

この様に、基板結晶と成長結晶で面の傾きが異なる試料の ω - 2θ 測定を行なうことを考える。測定の開始時点では、図 10-(b) に示したように、入射 X 線と検出器の方向を調整

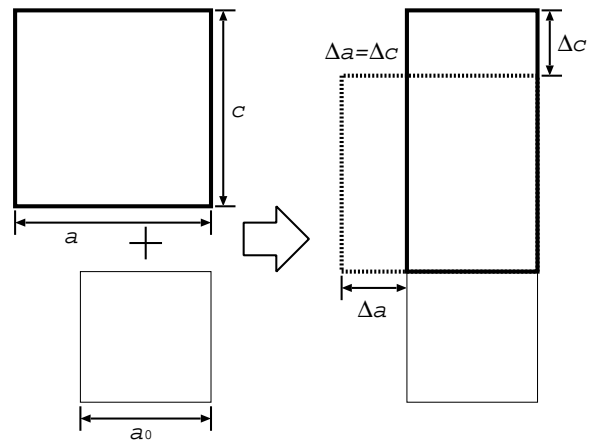


図 9: $\nu = 1/3$ なら、基板結晶に拘束されて成長した結晶の縦方向の歪みと横方向の歪みは同じ大きさになる。

¹(115) 面の面間隔の求め方は 2-2 節に詳しく述べるが、基板では 1.155 \AA 、歪んで成長した層では 1.176 \AA となる。 $2d \sin \theta = \lambda$ を使うと、この面間隔から回折角が求まる。

²結晶が立方晶の場合、面の間の角度は面方位のベクトルをそのまま用いて $\cos \theta = \frac{[115] \cdot [001]}{(|[115]| |[001]|)}$ と計算して良い。正方晶の場合でも、 a, c 軸方向の格子定数が違うことを考慮して、式中の 1 を $1/6.0$ 、5 を $5/6.12$ で置き換えれば面の間の角度が計算できる。

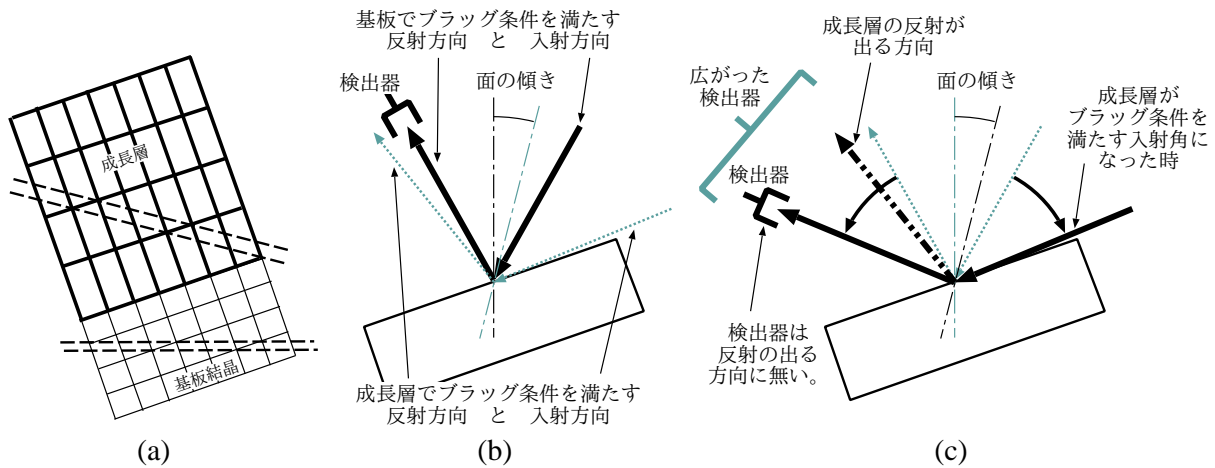


図 10: (a) 非対称反射では、基板結晶と成長結晶の面方位が異なるため、(b) 基板結晶のブラッグ回折を基準にして、(c) $\omega-2\theta$ 測定を行なう ($\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように ω, θ を変化すると、成長した結晶のブラッグ回折は測定できない (もしくは検出範囲を広げる必要がある)。

して、基板結晶からの非対称反射が測定されるような配置をとることにする。この配置から $\omega-2\theta$ 測定を始め、成長した結晶がブラッグ条件を満たすような X 線の入射角になった時、図 10-(c) に示すように、検出器は反射 X 線が出る方向には無い ($\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように測定するため)。

同じことを逆格子空間中で考えてみる。図 11 に示すように、測定の開始時点では $\triangle OAP$ ができて、基板結晶の回折を捉えている (AO が入射方向、AP が検出器の方向)。ところがこの状態から、厳密な $\omega-2\theta$ 測定を行なうと、成長した結晶の回折点 Q は直線 \overline{OP} の延長上にはない (成長結晶の面が基板結晶の面に対して傾いている) ので、成長した結晶からの回折は測定されない。

従って、点 Q (成長した結晶のブラッグ回折) を測定するためには、検出器側のスリットを広げる必要がある。検出器側のスリットを広げることは、反射 X 線ベクトル k_r の角度が多少異なっても検出することを意味するので、結晶と検出器の角度を決めた時、ラウエ球上の一点ではなく、ある程度の範囲を検出することになる。

この様に検出器側の制限を緩めた状態で、 k_i, k_r の作る三角形が、 $\triangle OAP$ から $\triangle OA'Q'$ と変化するように $\omega-2\theta$ 測定を行なうと、 k_r が点 Q' に至った時 (図 10-(c) の状態)、広がった検出範囲 (図 11 では実線の円弧で示した) に点 Q が乗るため、成長した結晶からの回折が観察される。すなわち、回折

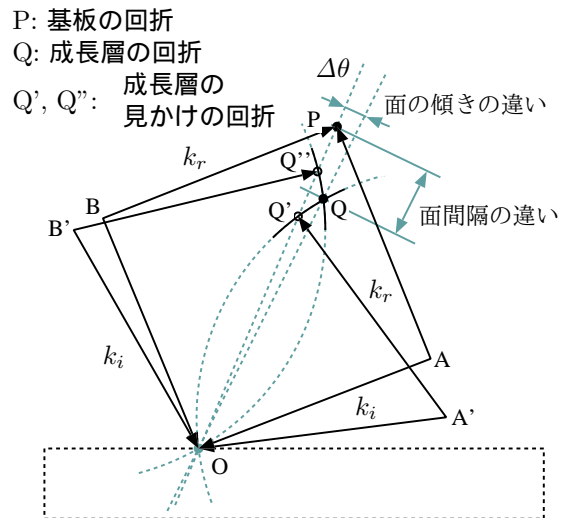


図 11: 一般に、成長層の回折点 Q は、基板の回折点 P と原点 O を結んだ直線上には乗らない。このため、 \overline{OP} に沿った $\omega-2\theta$ 測定を行なうと、X を試料に対して低角から入射するか、高角から入射するかに応じて、Q' あるいは Q'' の位置に Q があるように見える。

点 Q はあたかも点 Q' に見える。実際の測定を行えば、図 12 の様に、点 Q' に相当する角度にピークが観察される。

以上の説明でわかるように、この測定だけでは、真の回折点 Q が、逆格子空間内のどの位置にあるのかはわからない。言い替えると、図 12 で基板と成長層のピークの角度差のどれだけが回折角 (面間隔) の変化によるもので、どれだけが面の角度差によるものかはわからない。

そこで、真の回折点 Q の位置に対して、実際の回折が観察される Q' の様な位置は、測定時の結晶の配置を変えると変化することを利用する。例えば図 11 で、 ΔOAP の測定を行なう時と X 線の入射方向と測定方向を入れ換える。具体的には、図 12 の挿入図のように、入射 X 線に対して、結晶の向きを逆にすることになる。この時、図 11 の中では、 ΔOBP が描けるので、やはり回折点 P が測定される。しかし、この配置を起点にして ω - 2θ 測定を行なうと、今度は k_r が点 Q' に至った時ではなく、点 Q'' に至った時に回折点 Q がラウエ球に乗る。この点 Q'' の位置は点 Q' の位置とは明らかに異なる。この様に配置を変えた二回の測定を行なうと、図形的に言えば回折点 Q の位置は、円弧 QQ' と円弧 QQ'' の交点として求まる。

数式的に考えると、真の回折点 Q の回折角 $\theta_Q = \frac{1}{2}\angle QA'O (= \frac{1}{2}\angle QB'O)$ と、見かけの回折角 $\theta_{Q'} = \frac{1}{2}\angle Q'A'O$ (あるいは $\theta_{Q''} = \frac{1}{2}\angle Q''B'O$) との角度差は、図 11 で「面の傾きの違い」と記した $\Delta\theta$ の 2 倍に等しい (円周角と中心角の関係、但し、点 A, B が点 P, Q, O の作る平面上にある時)。すなわち、 $\theta_Q = \theta_{Q'} + 2\Delta\theta = \theta_{Q''} - 2\Delta\theta$ である。したがって、 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \frac{1}{4}\{\theta_{Q''} - \theta_{Q'}\}$ と求められる。従って、真の反射角 θ_Q は

$$\theta_Q = \theta_{Q'} + 2\Delta\theta = \frac{1}{2}\{\theta_{Q'} + \theta_{Q''}\} \quad (2)$$

すなわち、 θ_Q は $\theta_{Q'}$ と $\theta_{Q''}$ の平均値に等しい (図 12 に現れた成長層のピーク位置二つを平均すれば良い)。

対称反射の時と同様に、基板の回折点 P の回折角 θ_P を基準に回折点 Q の回折角 θ_Q を求めるには、測定される $\theta_{Q'}$ 、 $\theta_{Q''}$ と θ_P の角度差 $\Delta\theta_{PQ'}$ 、 $\Delta\theta_{PQ''}$ を用いて、

$$\theta_Q = \frac{1}{2}\{\theta_{Q''} + \theta_{Q'}\} \quad (3)$$

$$= \theta_P + \frac{1}{2}\{\Delta\theta_{PQ''} + \Delta\theta_{PQ'}\} \quad (4)$$

を計算すれば良い。 $\frac{1}{2}\{\Delta\theta_{PQ''} + \Delta\theta_{PQ'}\} = \overline{\Delta\theta_{PQ}}$ という記号を使えば、式 1 と同じ形で、

$$d_{\text{epi}} = \frac{\sin \theta_P}{\sin(\theta_P + \overline{\Delta\theta_{PQ}})} \cdot d_{\text{sub}} \quad (5)$$

の様に、成長層中の面間隔を求めることができる。

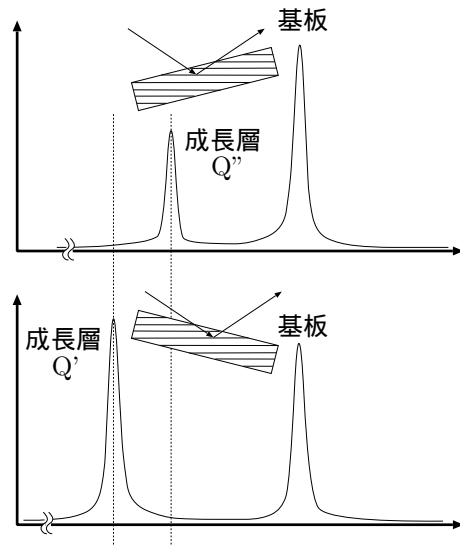


図 12: 基板結晶と成長した結晶の面が傾いている場合、非対称反射の位置は、入射 X 線の方向と反射を測定する方向を入れ換えて測定すると、異なって見える。(低角入射では表面に近い層の回折が相対的に強くなる。)

(3) ひずみと組成の分離

基板結晶上に、基板結晶から何らかの拘束を受けながら成長する結晶に関して、結晶の一つの面の面間隔を測定するだけでは、その本来の(無歪みの時の)格子定数を知ることはできない。なぜなら測定された面間隔の変化のどれだけが、成長した結晶の格子定数の変化に由来していて、どれだけが基板結晶に拘束されることによる歪みに由来しているかがわからないからである。これに対して、互いに並行でない複数の面の面間隔を測定すれば、成長した結晶がどれだけ歪んでいるかを知ることができ、無歪みの状態の格子定数を推測することもできる。

こうした目的のために、先に述べたような対称反射、非対称反射の測定が行なわれることが多い。例として、GaAs(001)基板上に InGaAs の結晶 (GaAs と InAs の混晶) を成長することを考える。無歪みの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の格子定数 ($a_{\text{InGaAs}}(x)$) は In 組成 x に応じて、GaAs の格子定数 (a_{GaAs}) から InAs の格子定数 (a_{InAs}) まで直線的に変化することが知られている (ベガードの法則)、すなわち

$$a_{\text{InGaAs}}(x) = xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}} \quad (6)$$

となる。従って、InGaAs の格子定数がわかれば逆に、その組成 x を決定することができる (図 13)。

基板表面の面内方向にある結晶軸を a, b 、垂直方向の結晶軸を c 軸にとると、先に述べたように、GaAs 基板結晶上に成長した InGaAs 層の c 軸方向の面間隔は、例えば (004) 面の回折を測定し、(004) 面の面間隔 (d_{004}) を調べることで、すぐに決定できる。しかし、この面間隔から、直ちに a_{InGaAs} を決めることはできない。なぜなら、基板の GaAs 結晶上に成長した InGaAs 結晶層が、図 8 に示す (a) ~ (c) のどの状態にあるかがわからないからである。しかしこの時、例えば (115) 面の回折測定を行なって d_{115} が決まれば、格子定数 a ($=b$ と仮定)、 c を決めることができる。なぜなら、

$$d_{004} = \frac{1}{4}c \quad (7)$$

$$d_{115} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{a^2} + \frac{25}{c^2}}} \quad (8)$$

なので、

$$c = 4d_{004} \quad (9)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2d_{115}^2} - \frac{25}{32d_{004}^2}}} \quad (10)$$

となる³。

³格子定数の違う基板結晶上に成長した立方晶の結晶は、歪んで正方晶になる。正方晶の (hkl) 面の面間隔は、 $d_{hkl} = 1/\sqrt{(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2}$ である。

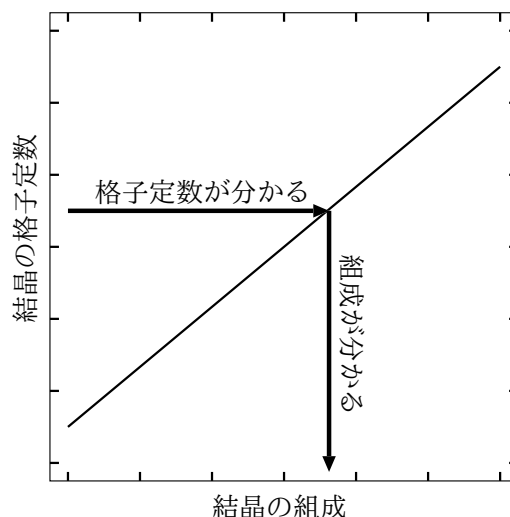


図 13: 多くの合金/半導体混晶の結晶では、結晶の組成と結晶の格子定数は比例関係にあるので、X線回折測定で格子定数を決めることは、結晶の組成を決めることにもなる。

ここで、 $c = a$ であれば、無歪みの状態 (図 8 の (c) の状態) だと考えられるので、式 6 を使って直ちに、

$$x = \frac{a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{GaAs}}}{a_{\text{InAs}} - a_{\text{GaAs}}} \quad (11)$$

から、成長した InGaAs 結晶層の In 組成を決定することができる。

$c \neq a$ であれば、弾性係数を考慮して無歪みの状態の格子定数を計算する必要がある。成長した結晶のポアソン比 $\nu (= c_{12}/\{c_{11} + c_{12}\})$ がわかっているならば、無歪みの時の格子定数 a_0 と測定された a 、 c および、差 $\Delta a = a - a_0$ の関係は、

$$c - a = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \Delta a \quad (12)$$

なので、無歪みの時の a_0 を計算でき組成を決定する事ができる。多くの半導体結晶の場合 ν は $1/3$ に近いので、簡単に計算したい場合、 $\Delta a = (c - a)/2$ と考えても比較的良い近似となる。

(4) 逆格子空間 (k 空間) マッピング

これまでは、逆格子空間 (k 空間) 中を一次元的に (円弧上、あるいは直線上を) スキャンすることで得られる情報と、その解釈の仕方を考えてきた。もし、逆格子空間中を二次元的、あるいは三次元的にスキャンすることができれば、更に多くの情報を得ることができ、また多くの場合、得られた結果をより簡単に解釈することができる。

この様な逆格子空間のマップを得る最も簡単な方法は、結晶の後方に X 線に感光するフィルムのような物を置き、回折像の写真を直接撮影してしまうことである。付録の中で示す図 19 は、IP (imaging plate) と呼ばれる一種のフィルムを使用して撮影した逆格子空間マッピングの例にもなっている。

しかしここでは、これまで述べてきたような ω 、 θ の回転の自由度のある装置で、X 線検出器を使って逆格子空間のマッピングを得ることを考える。

これまで述べてきたことの繰り返しになるが、図 14 にも示すように、結晶の角度だけを変化させる (ω だけを変化させる) ロッキングカーブ測定を行なうことで、逆格子空間中の円弧上のスキャンができ、また $\Delta\omega = \Delta\theta$ となるように ω 、 θ を操作し、 $\omega - 2\theta$ 測定を行なうことで、逆格子空間中を半径方向にスキャンすることができる。従って、両者を組み合わせれば、逆格子空間中を二次元的にスキャンすることが可能となる。この様な測定を行なうことを逆格子空間マッピングを行なうという。具体的な方法の一つとしては、 2θ をある値に固定して、ロッキングカーブ測定を行なった後、 2θ を少しだけ変化させて、再びロッキングカーブ測定を行なうことを繰り返すことになる (図 15)。

前節で一次元的な走査で、非対称反射の測定を行なう際には、 k_r の方向の不確定性をわざと大きくする必要があると述べた。しかし、逆格子空間マッピングの様な測定を行な

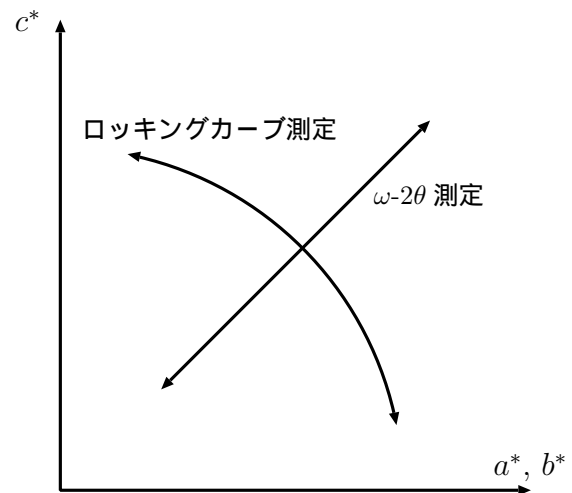


図 14: $\omega - 2\theta$ 測定では、逆格子空間中で原点を中心とした半径方向の、ロッキングカーブ測定では、原点を中心とした円弧の方向の走査ができる。

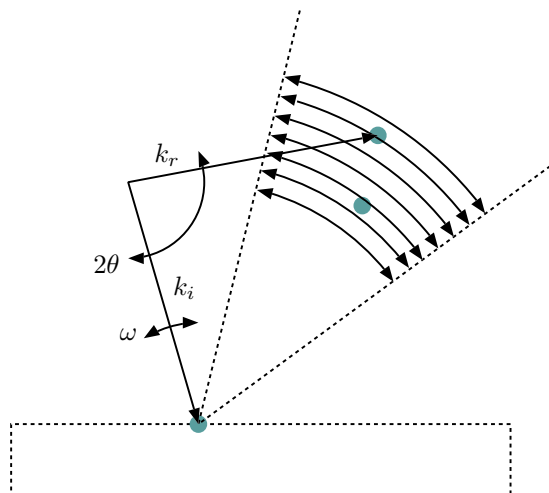


図 15: 2θ を少しずつ変化させながら、 ω を振る (あるいはその逆の) 測定を行なうことで、逆格子空間中を二次元的に走査することができる。

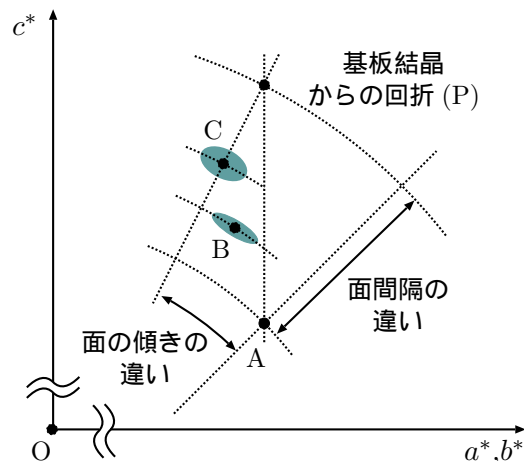


図 16: 逆格子空間のマッピングをとることで、成長した結晶に関する多くの情報を一度に得ることができる。A ~ C の回折は図 8 の (a) ~ (c) に対応する。

う際には、測定の分解能を上げるため、 k_i 、 k_r の方向や大きさ (波長) に関する不確定性はなるべく小さい方がよい。この目的のために、入射 X 線側には複数結晶の分光器、検出器側には分析結晶などを入れて、X 線の波長や並行性を上げた測定ができるように工夫される。

一旦逆格子空間のマッピング測定を行なってしまえば、歪みのある結晶からの非対称反射などに関しても、面の傾きや面間隔が直接測定できる。例えば、図 16 で、成長した結晶からの回折ピークが A の位置に観察されれば、それは成長した結晶が基板結晶に完全に拘束され、面内方向の格子定数が基板結晶と同じになっていることを意味する (k_a , k_b 方向の位置が等しいことは、格子定数 a , c が等しいことを意味する)。一方、C の位置 (原点 O と基板からの回折点 P を結ぶ直線上) に回折ピークが観察されれば、それは (基板結晶と成長した結晶が同じ結晶系だとして)、成長した結晶が無歪みの状態にあることを意味する。また、A ~ C のいずれの場合にしても、逆格子空間中で原点からの回折点までの距離は面間隔に反比例しているので、面間隔も直接計算することができる。さらに、ピーク周りの回折強度の分布にも意味がある。図 8-(a) の様な状態は理想的には格子欠陥が存在しないので、面間隔や面方位の揺らぎが小さく、対応する回折ピーク A も小さな点として観察できる。これに対して、図 8-(b) や (c) の状態では、格子欠陥が発生するため、面間隔や面方位に揺らぎが生じるので、回折ピーク B や C はある程度の範囲に広がって観察されることになる。

この他にも、成長した結晶が、基板結晶と異なった方位に成長した場合や、成長した結晶中に部分的に格子定数などの異なる結晶が混在した場合など、逆格子空間中の一次元的な走査を行っていたのでは、どのような現象が起こっているのか判断が難しいような場合でも、いくつかの逆格子点の周りで逆格子空間マッピングを行なうと、結晶の状態を明確に知る事ができる。

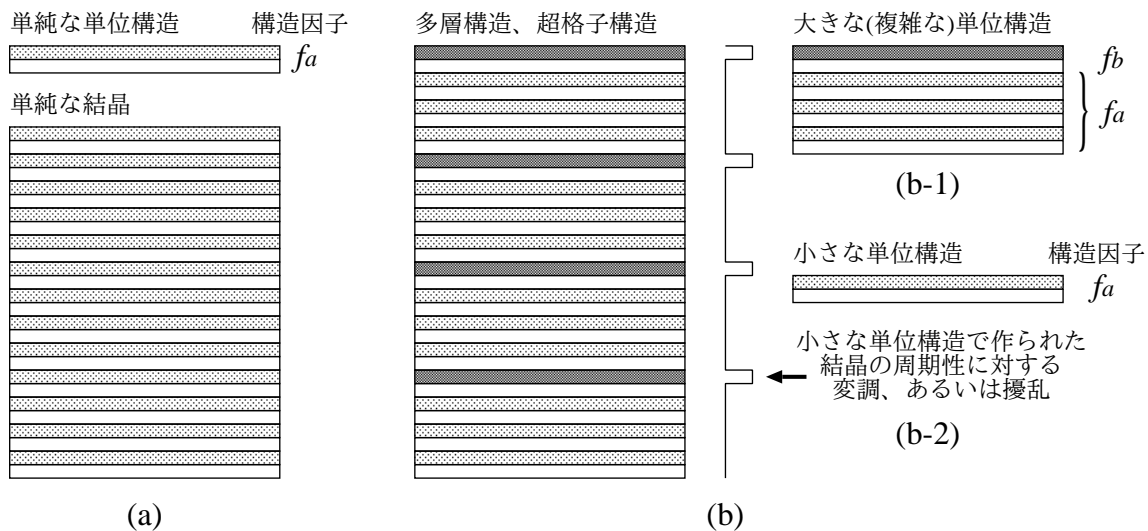


図 17: (a) 単純な結晶構造に対して、(b) 多層構造 (超格子構造) からの X 線回折を考える時、(b-1) 大きな単位格子が配列した構造だと考えても、(b-2) 単純な結晶構造に変調 (擾乱) が生じた構造だと考えても理解できる。

3. 多層構造 (超格子構造) の評価

X 線回折測定は種類の異なる結晶の薄膜を交互に積層して作製される超格子構造や、多重量子井戸 (multi quantum well: MQW) 構造の評価にも使用される。この場合には、結晶の組成や面方位の揺らぎ以外に、層厚さや界面の状態などが X 線回折測定により調べられる。

3-1. 構造因子と形状因子

結晶からの回折は、単位構造が整列して繰り返し現れる事に起因して起こる。多層構造や超格子構造を作製した場合、図 17-(b) に示すように、結晶本来の単位構造よりも大きな単位で繰り返しが起こる。この場合、大きな周期を単位周期とみなしても (b-1)、あるいは、本来の結晶構造に対する変調とみなしても (b-2)、どちらでも、多層構造や超格子構造からの回折 (以下では一括して超格子回折と呼ぶ) は理解できる。

図 18 に、多層構造あるいは超格子構造を有する試料で観察される典型的な回折スペクトルの模式図を示した。図では基板結晶の (004) 回折の周りを測定しているものとし、図 17-(b) で示したような、4 倍の長周期構造ができていると考える。超格子回折が逆格子空間中で等間隔に現れる事は、大きな周期を単位構造と考えると容易に理解できる。なぜなら、元の結晶の周期構造の整数倍に近い大きさの単位構造が存在し、逆格子空間中では、その大きさの逆数の周期で逆格子点が存在するからである。従って、全ての超格子回折点は大きな単位格子を考えた時の整数次の逆格子点に相当する。この時、0 次の超格子回折を、成長した多層構造全体からの (004) 回折だとみなして計算すると、(本当は、成長した結晶の (0016) 面の回折) 大きな単位構造の周期の $1/4(4/16)$ の数字を得る事になる。これはすなわち、大きな単位構造に含まれる 4 つの小さな単位構造の平均の格子定数である。

この様な見方をした時、超格子回折間の回折強度の違いは、大きな単位構造の構造因子で説明できる。極端な場合として、図 17 に描いた大きな単位構造が、実は、同じ小さな

単位構造4つでできていた場合、それは、図17-(a)の単純な結晶と同じものになる。この時の構造因子は自動的に ℓ が4の倍数以外(図の中では(0016)以外)の時は0になる。

$$f = f_a \sum_{m=0}^4 \exp 2\pi i \left(\frac{m}{4} \cdot \ell \right) = \begin{cases} 4f_a & : \ell = 4n (n \text{ は整数}) \\ 0 & : \ell \neq 4n (\ell, n \text{ は整数}) \end{cases} \quad (13)$$

実際の多層構造や超格子構造では、0次の超格子回折に比べて小さくはなるものの、 ± 1 次、 ± 2 次の回折が観察される。これは、大きな単位構造中の小さな単位構造は同じものではないので、上の式で f_a が Σ の中に入り、

$$f = \sum_{m=0}^4 f_m \exp 2\pi i (m/4 \cdot \ell) \quad (14)$$

の形になり、完全には打ち消し合わなくなるからである。

3-2. 周期、組成と界面の乱れ

多層構造や超格子構造を持つ試料に対して、 ω - 2θ 測定を行ない図18のようなスペクトルを得る事で、超格子回折の間隔から、多層構造の一層の厚さすなわち長周期が求まり、0次の回折の位置から、平均の面間隔が求まる事はすでに述べたとおりである。平均の面間隔が求めれば、ベーガードの法則を用いて平均の組成を求める事ができる。

大きな単位構造の平均の組成ではなく、大きな単位構造を構成する各層の組成は、大きな単位構造の構造因子に反映される。すなわち、0次、 ± 1 次、 ± 2 次...の超格子回折の強度比を調べる事で、大きな単位構造中の組成分布に関する情報を得る事ができる。

例えば、図17(b-1)に示したような $f_0 = f_1 = f_2 = f_a$ 、 $f_3 = f_b$ という単位構造を作製したはずが、界面が乱れて組成に広がりが生じ、 $f_0 = f_1 = f_a$ 、 $f_3 \simeq f_2 = f'_b$ という構造

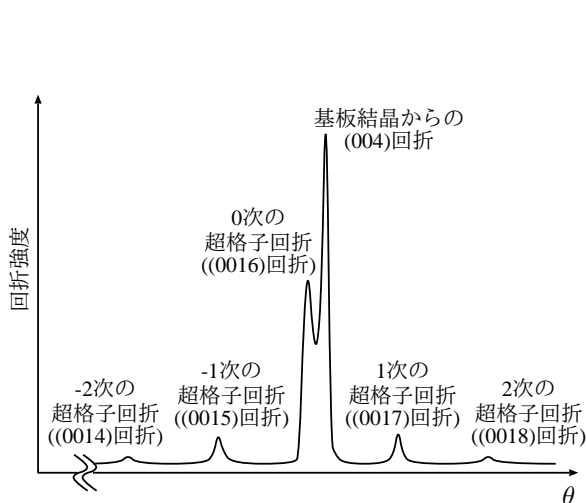


図18: 多層構造、超格子構造を有する試料からの回折強度を模式的に示す。多層構造からの回折は、0次の回折を中心に、逆格子空間中で見て等間隔になるように配列する。

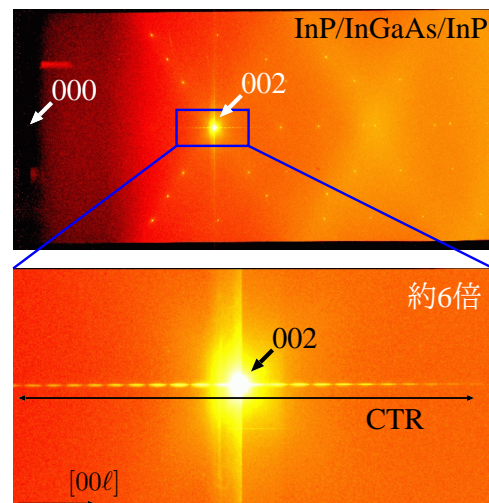


図19: 典型的なX線CTR散乱強度分布の例として、InP/InGaAs/InP構造の試料のInP 002ブラッグ点周りに観察されるCTR散乱強度分布を示す。002ブラッグ点から水平方向に伸びる強度分布がX線CTR散乱である。

になってしまったとする。この時、式 14 を考えると、 $l = 4n + 2$ の時 (すなわち ± 2 次の超格子回折) 回折は非常に小さくなる。このような関係は、層の数によって変化するが、その都度簡単な計算を行えば、界面の乱れなどによる組成分布の影響がどの様に現れるかは、比較的簡単に調べる事ができる。

ここでは詳しく述べないが、より一般的な構造の中で組成分布がある時、超格子回折の強度比がどの様になるかは、むしろ (b-2) の様な考え方をして、変調を表す (複素) 関数⁴ のフーリエ変換 (形状因子) の形を求める方が、計算を機械的に行なえるため、取扱が容易になる。付録で述べる X 線 CTR 散乱測定は、このような考え方を押し進め、形状因子の解析から結晶中の非周期的な構造の精密な解析を行なおうとする方法である。

付録: ヘテロ界面の詳細な評価 (X 線 CTR 散乱測定)

X 線回折測定の応用として、一つの回折ピークの周りの散乱 X 線強度を精密に測定する X 線 CTR 散乱測定が挙げられる。

CTR とは Crystal Truncation Rod の略で、現実に存在する結晶は有限の大きさしかないために生じる回折点の広がりを意味する。図 19 に、InP (002) ブラッグ点周りに観察される典型的な X 線 CTR 散乱強度分布を示す。

CTR 散乱スペクトルにどのような情報が含まれるかを考えてみよう。図 20 に示すように、X 線回折の元になる結晶中の電子分布 $n(\mathbf{r})$ は、格子点の位置に立つディラックのデルタ関数列 $d(\mathbf{r})$ と、それに畳み込まれる単位格子内の電子分布 $u(\mathbf{r})$ (単位格子の範囲外では 0)、結晶の存在範囲を表す関数 $f(\mathbf{r})$ (結晶の範囲外では 0) を使って、

$$n(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \times \{d(\mathbf{r}) \otimes u(\mathbf{r})\} \quad (15)$$

と書ける (\otimes は畳み込み積分を表す)。

従って、 d 、 u 、 f のフーリエ変換を $D(\mathbf{k})$ 、 $U(\mathbf{k})$ 、 $F(\mathbf{k})$ とすると、 n のフーリエ変換 $N(\mathbf{k})$ は、

$$N(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}) \otimes \{D(\mathbf{k}) \times U(\mathbf{k})\} \quad (16)$$

と書ける。ここで、 D は逆格子点の位置に立つディラック関数列になる。この時、 u のフーリエ変換 U は、構造因子と呼ばれ、逆格子空間内を大きく見渡した時、場所ごとでの D の大きさ (回折の強さ) を決めるものとみなす事ができる。これに対して、 F は結晶の外形をフーリエ変換したもので、 f が実空間で広がっているため、 F は逆格子空間内の狭い範囲で値を持つ。従って、 F が D に畳み込まれる事で、結晶の外形に関する情報は、逆格子点周りの狭い範囲の回折強度分布に反映される事になる。 F には、結晶の外形に限らず、場所によって結晶を構成する原子の種類や位置の変化の様な、結晶に関する非周期的な変動の効果一般を押し込める事ができる。従って、一つの逆格子点の周りの回折強度分布 F (CTR 散乱強度分布) を詳しく調

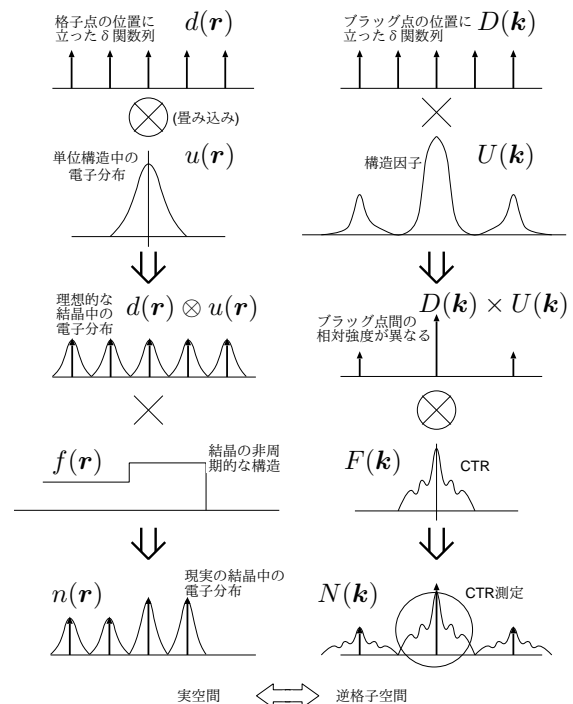


図 20: CTR 散乱 (ブラッグ点近傍の散乱) 強度分布は、結晶中の非周期的な構造 $f(\mathbf{r})$ のフーリエ変換 $F(\mathbf{k})$ に対応する。

⁴異常散乱が起こっていないければ、場所による原子の種類の違いは、散乱される X 線の強度のみを変化させるので、複素関数の絶対値でこれを表すことができる。さらに原子位置が変化している場合は、散乱される X 線の位相が変化するので、複素関数の位相でこれを表すことができる。

べれば、結晶の非周期的な構造を明らかにできる、というのが X 線 CTR 散乱測定の基本な考え方である。

しかし、実際に X 線 CTR 散乱を測定し、定量的な解析を行なうには更にいくつかの作業が必要である。例えば、X 線散乱強度分布が結晶中の電子分布のフーリエ変換とみなせるのは、一回散乱近似が成立している時だけである⁵。また、現実の結晶中の原子(電子分布)は熱振動その他の理由で乱れているので、X 線散乱強度分布には熱振動や乱れに起因した散漫散乱も重畳してくる。これらの事を考慮して、一回散乱近似の使えなくなるプラグ点近傍を解析範囲から除く。また、逆格子空間のマッピングをとると、逆格子空間中で穏やかに変化する散漫散乱の成分を区別して除去できるので、X 線 CTR 散乱測定は結晶の界面構造などを定量的に解析できる手法となる。その詳細をここに記述する余地はないが、参考文献の節にも示したように、ヘテロ成長した薄膜半導体結晶に関して、原子層単位での組成分布などの解析例がある。

参考文献

- X 線回折全般および X 線回折測定を結晶の評価に用いることに関しては多くの教科書がある。例として：
 1. 日本金属学会編：回折結晶学 (丸善、東京 1981).
 2. 加藤範夫著：X 線回折と構造評価 (朝倉書店、東京 1995).
 3. カリティ(B.D. Cullity) 著：X 線回折要論 (アグネ、東京 1961).
- ここで述べたように X 線回折測定によって結晶の評価を行なう背景を理解するために、結晶成長の基礎を述べた教科書として、あるいは測定対象の典型的な例として挙げた化合物半導体材料の基礎を述べた教科書として：
 1. 西永頌編著：結晶成長の基礎 (培風館、東京 1997).
 2. 赤崎勇編著：III-V 族化合物半導体 (培風館、東京 1994).
- X 線 CTR 散乱測定の基礎と、これを化合物半導体の測定に用いた実例として：
 1. I.K. Robinson, Phys. Rev. B, **33** 3830 (1986).
 2. I.K. Robinson, and D.J. Tweet, Rep. Prog. Phys. **55** 599 (1992).
 3. 高田昌樹：応用物理 **71** 453 (2002).
 4. 竹田美和、田淵雅夫：応用物理 **71** 535 (2002).

⁵位置 r にある原子の散乱因子 f_r あるいは、位置 r の電子密度 $n(r)$ を使って、散乱振幅が $F(k) = \sum f_r \exp -ik \cdot r = \int n(r) \exp -ik \cdot r dr$ と書けるなら、この式はそのまま $F(k)$ が f_r 、 $n(r)$ のフーリエ変換であることを示している。しかし、この式が成立するのは X 線が結晶中で一度しか反射されないときだけである。