



日本原子力研究開発機構機関リポジトリ
Japan Atomic Energy Agency Institutional Repository

Title	放射光その場 X 線回折による半導体成長機構の解明
Author(s)	高橋 正光
Citation	日本結晶成長学会誌, 42(3), p.201-209
Text Version	出版社版
URL	https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?5054570
DOI,NAID	https://doi.org/10.19009/jjacg.42.3_201 https://ci.nii.ac.jp/naid/110010006392
Right	日本結晶成長学会 本文データは学協会の許諾に基づき CiNii から複製したものである

総合報告

放射光その場 X 線回折による半導体成長機構の解明

高橋正光^{1*}

Study of Semiconductor Growth Mechanism using in Situ Synchrotron X-ray Diffraction

Masamitsu Takahasi^{1*}

An experimental approach to crystal growth dynamics using synchrotron X-ray diffraction is discussed. In the study of crystal growth, analysis of imperfect crystals lacking three-dimensional periodicity is inevitably required. Every real crystal has surfaces, at which the periodicity in the surface normal direction is lost. Defects generated in epitaxial films result in the diffuse scattering around the Bragg peaks. Quantum structures having a finite size yield extended diffraction that gives information about the size, shape and internal strains of the crystal. Although such diffuse scattering is much weaker than the bulk Bragg diffraction, recent development of the synchrotron light source has enabled the in situ measurement of it during crystal growth. In this article, studies on surface structures, evolution of defects in growing films and the growth of nanostructures under molecular-beam epitaxy conditions are presented as well as a brief overview of the instrumentation.

1. はじめに

分子線エピタキシー(MBE)による薄膜やナノ構造成長のさいの高い構造制御性を可能にしているのは、高速反射電子回折(RHEED)に代表されるモニター技術によるところが大きい。RHEED は表面再構成構造および表面ラフネスの評価に有効なだけでなく、一原子層の成長ごとに反射強度が増減する RHEED 振動を利用することによって、原子層単位以下の膜厚制御を可能にする^{1,2)}。しかしながら、近年、量子細線や量子ドットなど、膜厚やラフネスといった量だけでは構造的特徴をとらえきれない立体的な低次元構造の成長がさかんにおこなわれるようになってきている。これらの成長をモニターし、制御するためには、より多くの情報を与えるその場測定手段が必要である。大気圧に近い材料ガス雰囲気中で成長がおこなわれる有機金属化学気相成長(MOCVD)では、RHEED がそもそも使えないので、試料環境を選ばないその場測定手段への期待はいつそう強いものがある。

X 線回折は、角度分解能が高く、解析の定量性に優れるなどの利点を有し、試料評価の手段としては、その有用性が広く認識されている。その反面、散乱強度が弱い

ためにその場測定が困難であるという弱点があった。しかし、著しく強度の大きなシンクロトロン放射光の出現は、その事情を大きく変えた。シンクロトロン放射光は、光速近くまで加速された電子が磁場で曲げられたときに発生する光であり、赤外線から X 線にわたる幅広いエネルギー領域をカバーする研究用・分析用の光源として、基礎研究ばかりでなく産業分野の研究開発にも広く使われている。結晶成長のその場測定にも、X 線回折の利点は発揮され、国内外において多くの研究がおこなわれるようになっていく。

X 線回折というと、ラウエ法やブラッグ反射などで思い浮かべられるように、結晶の三次元周期性から生じる回折ピークを測定するものというイメージがあるかもしれない。しかし、結晶成長の舞台となる基板表面や、成長の対象であるナノ構造は、むしろ三次元周期性が途切れている構造である。あるいは、結晶欠陥など、本当に調べたい構造は、三次元周期性の乱れである場合が多い。このような周期性の乱れは、回折ピークとしてではなく、その周囲に広がった強度分布として観測される。このような X 線強度分布の解析は、結晶欠陥や^{3,4)}、ナノ構造内のひずみ・形状など^{4,6)}を調べるために広く用いられてき

¹ 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

¹ Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Hyogo 679-5148

* Corresponding author (E-mail: mtaka@spring8.or.jp)

た。これらは回折ピークにくらべて微弱なものであるが、現在の強力なシンクロトロン放射光は、それらのその場測定も可能にしている。さらに、逆格子空間内の強度分布は、コヒーレント X 線と数値的な位相回復アルゴリズムの組み合わせによって、実空間像に変換可能であることも、近年示されている⁷⁻¹²⁾。これは潜在的には、電子顕微鏡のような情報を X 線回折によって得られる可能性を意味しており、環境を選ばず、その場測定に適したプローブである X 線の特長を考えると、それが実現した場合の利点は非常に大きい。

本稿ではまず、逆格子空間内の X 線強度分布がもたらす情報について簡単に整理した後、結晶成長中のその場測定を可能にする実験装置について述べる。続いて、放射光 X 線を用いたその場測定に基づく結晶成長機構の研究例として、成長の出発点である基板表面の構造解析、成長中の二次元核のダイナミクス、ヘテロエピタキシャル膜の欠陥形成と緩和過程、ナノ構造成長について述べていきたい。

2. X 線回折強度分布

X 線回折では、試料に入射する X 線の方向を表す単位ベクトル s_0 と試料から観測者へ向かう方向を表す単位ベクトル s をいろいろに変えて、 $Q = (2\pi/\lambda)(s - s_0)$ で決まる散乱ベクトルに対応する X 線の散乱強度を測定する。散乱ベクトル Q の指す点が逆格子空間であり、X 線回折測定とはすなわち、逆格子空間内の散乱強度の分布を測定するというのである。

バルク結晶の X 線回折では、単位胞の単位格子ベクトル a , b , c の方向の三次元周期性を反映し、逆格子空間内の X 線回折強度は、Fig. 1 (a) に示したように、格子上のいわゆるブラッグ点に集中する。バルク結晶の構造解析では、ブラッグ点に対応する逆格子点の強度だけを離散的に測定していくわけである。

これに対して、単結晶膜のような二次元周期性を持つ散乱体からの回折は、膜に垂直な方向に周期性が存在せず、 a , b 方向の周期性しか存在しないことから、Fig. 1 (b) に示すようなロッド状の強度分布となる。これを逆格子ロッドと呼ぶことがある。ところで、現実には、完全な三次元結晶というものは存在しない。実在の結晶は、必ず表面を持っており、そこで表面垂直方向の周期性が途切れるからである。この意味で、表面を持つ現実の結晶は、二次元結晶であり、膜と同様、ロッド状の回折強度分布を生じさせる。このような散乱は「Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱」と呼ばれ、これに沿った回折強度分布は、ブラッグ点に相当する位置での非常に大きな強度から、隣り合うブラッグ点の間、すなわちアンチ・ブラッグ点まで、6 桁～10 桁以上におよぶ変化を示す¹³⁾。CTR 散乱は、ブラッグ反射近傍以外では微弱な散乱であるが、確定した位相を持った干渉性の散乱である。その強度分布は、原子レベルでの表面構造に非常に

敏感であり、表面の原子配列や表面粗さ、表面のひずみなどの解析に用いられる。

一次元の量子細線では、基板表面に垂直方向の周期性のみが存在することから、Fig. 1 (c) のように、ブラッグ点の周囲に広がった円盤状の強度分布となる。さらにゼロ次元の量子ドットでは、ブラッグ点の周りに大きく広がった強度分布が生じる (Fig. 1 (d))。

このように、散乱体が低次元化していくと、ある特定の逆格子点の強度だけではなく、逆格子空間内の強度分布を連続的に測定する必要が生じる。これは、測定すべきデータ量が増えることを意味し、結晶成長中のその場測定により高度な技術が要求されることにつながっている。中でも、データ取得の効率を高める上で、X 線 CCD などの二次元検出器の果たす役割が大きい。

3. 実験装置

3.1 分子線エピタキシー

X 線による表面構造の研究を目的として、X 線回折計と超高真空槽を組み合わせる試みは、1980 年代に始められ¹⁴⁻¹⁷⁾、その後、複数の放射光施設で、同様の装置が製作され、表面に数原子層の異種原子・分子を吸着させる研究や、その延長として Si 上の Ge の成長などが調べられた^{18,19)}。しかしながら、当時の放射光光源は、現在か

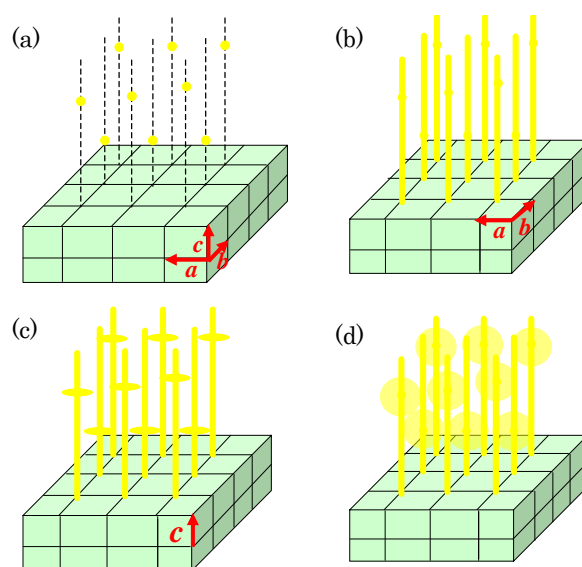


Fig. 1 X-ray intensity distributions for different sample structures. (a) Three-dimensional bulk generates discrete Bragg reflections. (b) Two-dimensional layer generates Bragg rods. (c) One-dimensional nanowires normal to the substrate surface generates disk-like scattering. (d) Zero-dimensional quantum dots generates ball-like scattering.

ら見ると強度が 3 桁以上弱かったので、成長中のその場測定はほとんど現実的ではなく、何週間ものビームタイムを使って、X線回折データを集め、ひとつの表面構造を決定するというスタイルであった。そのためもあって、試料作製のための超高真空槽は、蒸着源も一つか二つ程度しか備えておらず、MBE 装置としては機能的にも性能的にもかなり制限されたものとなっていた。ヨーロッパの大型放射光施設 ESRF および日本の大型放射光施設 SPring-8 では、この延長上で、清浄表面や吸着系の研究を目的とした表面 X 線回折装置が導入され、活発に研究がおこなわれている^{20,21)}。

一方、筆者らは、SPring-8 で本格的な III-V 族半導体 MBE を備えた X 線回折装置を製作し、GaAs をはじめとする III-V 族化合物半導体の結晶成長のその場測定をおこない、原子レベルでの結晶成長機構の解明に取り組んできた^{22,23)}。Fig. 2 に装置の模式図を示す。試料マニピュレーターは、MBE 装置の一部というよりはむしろ X 線回折計のほうに固定されており、 η 軸により面内回転する。試料に対する X 線の入射角は、X 線回折計に積載された MBE 装置全体を μ 軸によって回転させることによって制御する。MBE 真空槽の一部には、X 線に対する透過率が高い金属である Be でできた薄板 (厚さ 0.8 mm) が 2 箇所に取り付けられており、放射光ビームラインから得られる入射 X 線と、試料で回折された X 線がそれぞれ通過する。回折 X 線を測定する X 線検出器は、 δ 軸、 ν 軸によって、それぞれ試料面内方向、試料垂直方向に回転させることができる。つごう 4 つの回転軸を組み合わせて、単結晶構造解析によく使われる四軸回折計と同様に、広い逆格子空間領域にアクセスすることが可能である。成長時も試料位置は回折計の回転中心と一致しており、成長中のその場 X 線測定を可能にしている。

MBE 装置は、成長・解析室と基板導入用のロードロックの 2 室構成である。成長・解析室には、Ga, In など用

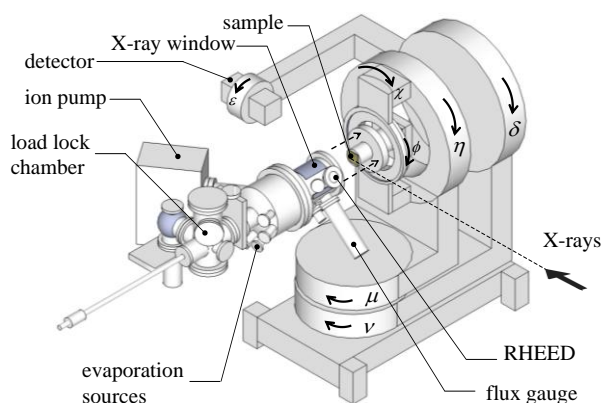


Fig. 2 Schematic of X-ray diffractometer integrated with a molecular-beam epitaxy chamber at beamline 11XU, SPring-8.

に 4 本のクヌーセンサーと、ヒ素用に 1 本のバルブドセル (るつぼ容量 200 cc) が備えられている。ヒ素系の成長では、固体ソース MBE といえども成長室内は 10^{-3} Pa 程度のかかなり高い蒸気圧に達する。1 回や 2 回ならともかく、長時間成長を繰り返すうちに、X 線窓にヒ素が蒸着されてしまうのではないかとというのが、製作前の最大の心配事であり、Be の内側に沿うようにグラファイトのシートを設置するなどの工夫もしてみた。しかし幸いなことに、これまで 10 年以上にわたる 1000 枚以上の成長の間には、X 線窓へのヒ素の吸着の影響は確認されていない。

筆者らの装置は、2002 年ごろに稼動しはじめたが、ほぼ同時期に、偶然にも、ドイツの放射光施設 BESSY で、Paul-Drude 研究所のグループによって、非常によく似た装置が製作されていた²⁴⁾。装置論文の受理日が筆者らの装置では 2002 年 3 月 28 日、BESSY の装置で 2002 年 8 月 26 日なので、ほとんど同時進行であったにもかかわらず、お互いの存在を知ったのは、2002 年 9 月の MBE 国際会議の場においてであった。両方の装置は、仕様についてはほぼ同等である。ただし、BESSY から得られる X 線は、SPring-8 に比べ 3 桁以上弱く、その場測定や X 線の集光性能については、SPring-8 に大きな優位性がある。

ごく最近、ドイツのカールスルーエ研究所のグループが、その場 X 線回折測定用の III-V 族半導体 MBE を製作した²⁵⁾。この装置は、非常にコンパクトな設計になっており、いろいろな放射光施設に持ち込んでその場測定ができるのが特長である。筆者らのもとでも、新しい動きとして、2014 年に RF プラズマ支援窒化物 MBE を製作し、運用を始めたところである。放射光ビームラインおよび X 線回折計は、従来のヒ素系 MBE と共通に使い、交換しながら両方の材料系の実験ができるようになっている。このように、MBE のその場 X 線回折測定は、いま新たな展開を見せつつある。

3.2 有機金属化学気相成長

超高真空中で成長がおこなわれる MBE と異なり、MOCVD は、大気圧に近い材料ガス雰囲気中で成長がおこなわれる。そのため、MBE で一般的な電子回折をモニ

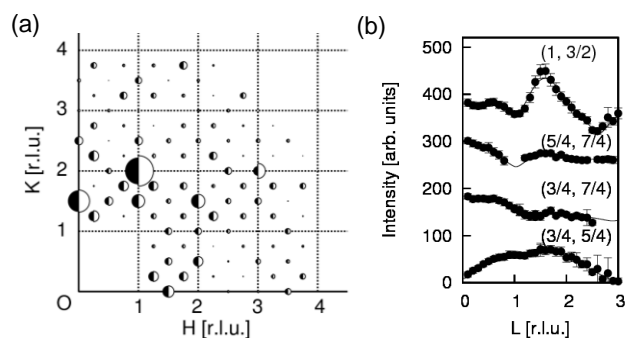


Fig. 3 X-ray diffraction from GaAs(001)-c(4x4). (a) inplane diffraction pattern. (b) intensity distribution along (H, K) rods.

ターとして使うことができず、透過力の高い X 線を成長モニターとして利用することに大きな利点がある。

スタンフォード大学のシンクロトロン放射光施設 SSRL では、この利点に着目し、1980 年代後半から ZnSe などの MOCVD 過程のその場 X 線測定が行われていた^{26,27)}。1996 年にアルゴンヌ国立研究所に大型の放射光施設である Advanced Photon Source (APS) が完成すると、GaN など窒化物半導体の MOCVD 条件下の表面再構成構造²⁸⁾やペロブスカイト酸化物の MOCVD のその場 X 線回折研究²⁹⁾が進められるようになった。日本の SPring-8 でも、NTT のグループによってリン系の MOCVD のその場 X 線測定の研究が進められた^{30,31)}。

成長機構の精密な解明には、微弱な回折強度まで測定する必要があり、シンクロトロン放射光が必須であるが、限定された配置の X 線反射率法や X 線回折法に特化すれば、市販の X 線発生装置を光源として用いる成長モニターも十分可能である^{32,33)}。ビームタイムに拘束される放射光は、多くの試行錯誤が必要な結晶成長にとって使いづらい面があることは否めず、RHEED と同じような感覚で使える実験室線源を使った X 線回折モニターは有用性が高い。

4. X 線を用いた結晶成長機構の解明

4.1 成長表面の解析

4.1.1 表面原子配列の決定

言うまでもなく結晶成長は表面で進行する現象である。半導体表面では、表面で原子間の結合が切断されてきたダングリングボンドを解消するために、表面の原子がバルク結晶と異なる配列をする表面再構成構造を形成することがよく知られている。ある結晶がどのような表面再構成構造を示すかは、自明なことではなく、たとえば半導体デバイスの成長では代表的な存在である GaAs(001) 表面をとってみても、温度などの成長条件に応じて、驚くほど多彩なバリエーションを示す^{34,35)}。したがって、結晶成長機構を原子レベルで解明する第一歩は、基板表面の原子配列を決定することである。放射光 X 線回折による構造決定の流れ GaAs(001) 表面の c(4x4) 構造を例に紹介する³⁶⁾。

Fig. 3(a)は、エネルギー10 keV (波長 0.124 nm) の X 線を用いて測定した二次元の X 線回折強度を示す。横軸・縦軸の H, K は、入射 X 線に対する結晶の方位角や散乱方向によって決まる回折指数を表している。分数の H, K の位置では、表面再構成構造からの寄与だけが測定される。これに対して、H, K がともに整数の位置は、CTR 散乱に対応するもので、バルクからの寄与と表面再構成構造からの寄与が両方含まれている。白の半円は、X 線回折強度の測定値に比例する面積で描かれている。黒の半円は、最適化された原子配列に基づく計算値で、測定値と非常によく一致していることがわかる。試料表面に対する入射角および回折 X 線の取り出し角は、 0.23° と

いう小さな値に固定されており、散乱ベクトルはほとんど面内成分しか持たない。したがって、この測定からは、表面構造を面内に投影した構造が決定される。一方、基板垂直方向の原子座標も含めた三次元的な構造決定のためには、散乱ベクトルが有限の垂直成分を持つような測定も必要である。それは、逆格子ロッドに沿った強度分布を測定することによって実現される。いくつかの (H, K) で表される逆格子ロッドの測定結果を Fig. 3(b)に示す。これらの測定結果を再現するような原子配列のモデルを仮定し、原子位置を最適化することによって GaAs(001)-c(4x4) 表面再構成構造が決定でき、原子座標は、第一原理計算による結果ともよく一致した³⁷⁾。

実は、上述した解析だけでは、原子配列の骨格は精密に決定されるが、どの原子が Ga でどの原子が As かという点にあいまいさが残る。X 線の原子による散乱断面積は、原子のまわりの電子数すなわち原子番号に比例する。したがって原子番号がそれぞれ 31 と 33 の Ga と As に対しては、各位置を占める原子の種類をどのように仮定するかにかかわらず、測定結果と計算結果は同程度によく一致してしまう。原子核の電荷で散乱される電子の回折でも同様である。そこで筆者らは、波長を任意に選択できるシンクロトロン放射光の利点を生かし、複数のエネルギーの X 線を用いた解析をおこなった³⁶⁾。X 線のエネルギーがある原子の内殻電子のエネルギーと一致する場合、X 線と内殻電子が共鳴的に相互作用する結果、当該原子の散乱断面積が大きく変化することがよく知られている。これが X 線の異常散乱と呼ばれる現象である。Ga に対して異常散乱を起こすようなエネルギーの X 線は、Ga に対しては散乱断面積が大きく変化するが、As に対しては散乱断面積がほぼ一定である。このことを利用して、GaAs(001)-c(4x4) 表面第一層を形成する原子のうち、半分の原子がガリウムとなっている GaAs(001)-c(4x4) α モデル³⁸⁾が証明された。

ここで紹介した表面構造解析は、構造モデルをあらかじめ仮定し、原子座標をフィッティングパラメーターとして最適化するという、いわば伝統的な方法である。しかし近年、回折強度データからモデルフリーで構造を導く直接法³⁹⁻⁴¹⁾や CTR ホログラフィー法^{42,43)}などの発展が著しく、表面構造解析の客観性や確実性が飛躍的に向上している。界面の原子配列も表面の場合と似た方法で決定することも可能である。

4.1.2 成長核のダイナミクス

シンクロトロン放射光は、結晶構造の精密な測定だけでなく、結晶成長中の動的な現象を調べる上でも有用である。層状成長が進行している途中の表面は、二次元核に部分的に覆われた状態になっている。このときのアンチ・ブラッグ点での X 線回折強度を考えてみる。

完全に平坦な表面を持つ結晶のアンチ・ブラッグ点での X 線散乱振幅は、一原子層からの散乱振幅を F とすると、 $F/2$ で与えられる。また、隣り合った原子層からの散乱振幅は、 π だけ位相が異なる。したがって、表面に新

たに 1 枚の原子面が付け加わったときの散乱振幅は、 $F' = F/2 - F = -F/2$ となって、符号がちょうど反転する。よって、二次元核の被覆率を(とすると、全体からの回折強度は、

$$I \propto |(1-\theta)F + \theta F'|^2 = |(1-\theta)F - \theta F|^2 \quad (1)$$

である。成長前の($\theta=0$ のときの回折強度は $I = |F|^2$ であるが、二次元核の被覆率が増加するにしたがって回折強度は減少し、 $\theta=0.5$ のときにゼロになる。それから回折強度は増加に転じ、 $\theta=1$ で初めの値 $I = |F|^2$ に回復する。それ以降、2 層目、3 層目の成長のともない、同様の回折強度の増減が繰り返される。すなわち、アンチ・ブラッグ点の X 線回折強度は、一原子層の成長と同じ周期で振動する。Fig. 4 は GaAs(001) 上の GaAs 成長時の (1,1,0.05) 逆格子点の X 線回折強度の測定例である⁴⁴⁾。

これは RHEED 振動と類似しているが、RHEED 振動の説明としてよく言われているような、ステップ密度の増減とは関係がなく、二次元核の被覆率のみで表される強度振動である。多重散乱の影響が大きく、また、散漫散乱と干渉性の散乱が区別しにくい電子線に対して、X 線散乱では、一回散乱の近似が有効である点が、結果の解釈の明瞭さに役立っている例である。

二次元核の被覆率は、アンチ・ブラッグ点の回折強度に反映することを示したが、その回折ピークの幅から、二次元核の平均サイズを推定することができる。Fig. 5 (a)は、GaAs(001) 表面に 0.5 原子層の GaAs を成長させた後、成長を中断している間の (1,1,0.05) 逆格子点での X 線回折プロファイルの時間変化である。中断直後の GaAs 二次元核は平均サイズが小さく、時間とともにオストワルトライプニングとして知られる核成長過程によって、平均サイズがしだいに大きくなっていく。それにとともに、X 線回折のピーク幅が狭くなっていく様子が見える。このプロファイルから求めた二次元核の平均サイズの時

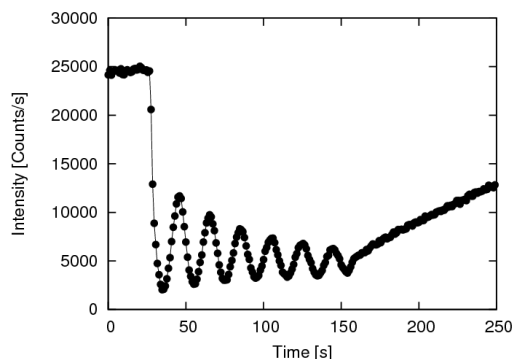


Fig. 4 Oscillation of X-ray diffraction intensity at (1,1,0.05) during homoepitaxial growth of GaAs(001).

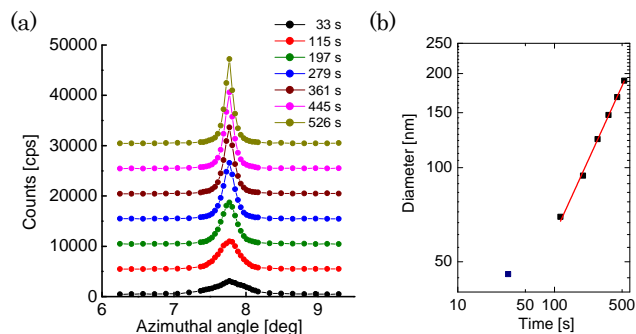


Fig. 5 (a) change of X-ray peak profile at (1,1,0.05) during the growth interruption of GaAs. (b) The diameter of two-dimensional nuclei follows t^n with $n = 0.68$.

間変化をプロットしたものが Fig. 5(b)である。オストワルトライプニングの理論によれば、核の平均サイズは時間のべきとして $R_0 \propto t^n$ のように表され、成長過程が供給律速または拡散律速のとき、それぞれ $n=1/2$ または $n=1/3$ になることが予測されている。ところが、GaAs の二次元核については、 $n=0.68$ 程度となり、オストワルトライプニングに従わない挙動を示している。Braun らは、他の種類の III-V 族半導体についても同様の測定をおこなっている。その結果によれば、InAs, GaSb ではべき指数は $1/3 < n < 1/2$ の範囲にあるが、GaAs については $n=1$ という非オストワルトライプニング的核成長が報告されており⁴⁵⁾、今後の検討が必要である。

4.2 膜構造の解析

X 線逆格子マッピングは、結晶の欠陥やひずみを評価する方法として広く用いられている反面、典型的には数時間以上の長い測定時間を必要とするのが通常であった。これではもちろん、結晶成長中のその場測定には用いることができない。筆者らは、シンクロトロン放射光により得られる大強度 X 線と、二次元 X 線検出器を用いることで、この欠点を克服し、InGaAs/GaAs(001) 成長のその場測定を実施してきた^{46,47)}。

二次元検出器の 1 枚の画面には、逆格子空間内のある断面が記録される。ここで、任意の軸、たとえば試料表面の法線まわりの軸をステップスキャンしながら複数の画面を測定し、合成すれば、三次元的な逆格子空間内の強度分布を構成することができる。この方法により、測定する逆格子空間の範囲にもよるが、数%の格子不整合度を持つそれぞれの結晶のブラッグピークを含む領域については、1~2 分程度の測定時間で逆格子マッピングを測定することが可能になった。しかも、通常の逆格子マッピングは X 線回折強度をある平面に投影した二次元強度分布を測定するのに対し、本ビームラインでは三次元的な強度分布を測定することができ、情報量が飛躍的に多くなっている。InGaAs/GaN の MOCVD 成長について

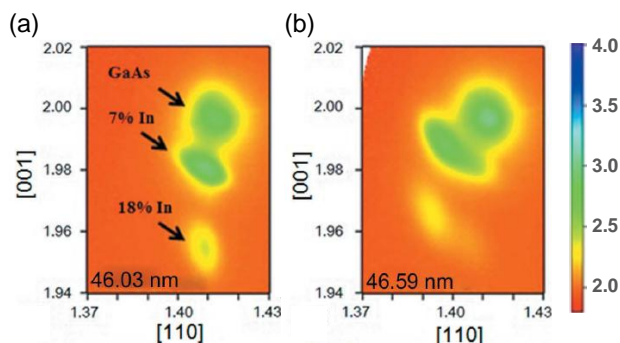


Fig. 6 High-speed reciprocal space mapping during the growth of InGaAs multilayers on GaAs(001).

も、同じような測定がおこなわれ、InGaAs の組成分離の様子が調べられている⁴⁸⁾。

しかしながら、格子緩和の詳細を明らかにするためには、もっと速い測定が必要である。実は、逆格子マッピング測定において、測定時間を律速しているのは、1枚の画像あたりの測定時間ではなく、測定のステップごとの回折計の回転時間である。そこで、ステップスキャンのかわりに、一定速度で軸を回転させ、検出器を連続的にコマ撮りすることによって複数の画像を得る新しい測定方式を開発した⁴⁹⁾。その結果、測定のオーバーヘッドは劇的に減少し、同じ範囲の三次元逆格子マッピングが10秒以下の時間で測定できるようになった。

組成の異なる InGaAs 膜を GaAs(001) 基板上に成長させた時の時分割逆格子マッピングの結果を Fig. 6 に示した。はじめに In 組成 7% の InGaAs 膜を 200 nm 成長させ、その上に In 組成 18% の InGaAs を 50 nm 成長させているときの測定結果である。二層目の InGaAs ははじめ、部分緩和をおこなっている一層目の InGaAs に格子整合して成長している (Fig. 6 (a))。二層目の膜厚が 46.59 nm になったとき、二層目の InGaAs 膜は格子緩和を起すが、これと同時に、100 nm の厚さの一層目の InGaAs も追加の格子緩和を起すことが Fig. 6 (b) のように明瞭に観測された。膜厚にして 0.5 nm, 2 原子層程度の間の出来事である。

このような現象は、成長後の試料評価によって、見出すことは非常に困難である。1 層目がいつ追加で緩和したかは、その場測定でなければわからないからである。結晶成長機構の解明のためのその場測定の重要性を端的に物語る例である。

4.3 ナノ構造の解析

4.3.1 量子ドットの三次元解析

量子ドットは、三次元的な構造体であるため、二次元膜と違って、膜厚という量だけでは十分に特徴をとらえることができない。そのため、放射光を用いた三次元的強度分布の測定手法が非常に有効な対象である。本節では、Stranski-Krastanov 成長によって GaAs(001) 基板

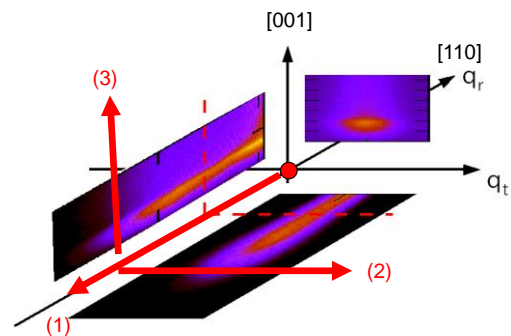


Fig. 7 X-ray diffraction from InAs/GaAs(001) quantum dots. Intensity distribution around 220 GaAs is shown. (1) radial scan (2) transverse scan (3) vertical scan.

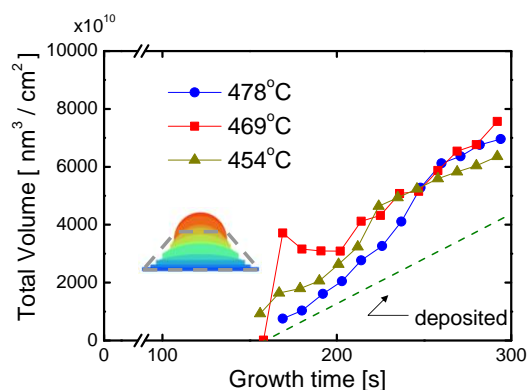


Fig. 8 Evolution of the total volume of InAs/GaAs(001) quantum dots grown at different temperatures.

上に自己形成する InAs 量子ドットの形状およびその内部での格子定数分布の時間変化を高速三次元逆格子マッピングでその場測定した例を紹介する⁵⁰⁾。

量子ドットはいずれの方向にも完全な周期性を持たない構造であるので、それからの X 線回折強度は三次元的な広がりを持つ。Fig. 7 は、InAs/GaAs(001) 量子ドットからの 220 逆格子点近傍での X 線回折強度分布を示したものである。このような強度分布のうち、(a)動径方向の分布は、量子ドット内部の格子定数分布を表す。一方、(b)横断方向の強度分布は、量子ドットの直径に関する情報を与える。さらに、(c)表面垂直方向の強度分布からは、量子ドットの高さを求めることができる。これらを総合すると、量子ドットの形状および内部の格子定数分布が得られる。このような測定を 10 秒ごとにおこない、直径と高さの時間変化を測定することができた。

直径と高さがわかれば、量子ドットの 1 個あたりの体積を計算でき、これに量子ドットの面密度を乗じれば、量子ドット全体の体積がわかる。X 線回折で面密度を測

定することはできないので、成長後におこなった原子間力顕微鏡 (AFM) で見積もった面密度が成長中も一定であると仮定して、量子ドット全体の体積の時間変化をプロットすると、Fig. 8 のようになった。成長温度 450°C から 480°C の間で、量子ドット密度は 7 倍程度変化する。しかし、量子ドット全体の体積として規格化してみると、量子ドット成長の様子はほぼ同一とみなせることがわかった。また、量子ドットの体積は、供給された InAs の量よりも 30% 程度多く、ぬれ層や基板からの物質供給があることを示している。

4.3.2 ナノワイヤ

融解した金属液滴を触媒として用いる Vapor-liquid-solid (VLS) 成長による半導体ナノワイヤの成長は、Wagner&Ellis に始まり⁵¹⁾、Hiruma らによる III-V 族半導体ナノワイヤの作製によって注目された⁵²⁾。さらに近年、ナノワイヤの材料となる元素以外の触媒を使わなくても、ナノワイヤの成長が可能な自己触媒成長が見いだされ^{53,54)}、研究が盛んになっている。

GaAs や InAs はバルクの状態では閃亜鉛型の結晶構造が再安定であるが、ナノワイヤとして成長させると、ウルツ鉱構造を含む構造多形を示すことが知られている。これは成長方向の [111] 軸のまわりに 60 度回転した積層欠陥が入ることによって生成するものであり、結晶成長の観点からは、単一な相を得られるように制御が必要である。逆に、積極的に規則正しく積層欠陥を導入することで、閃亜鉛型 GaAs とウルツ鉱型 GaAs が交互に積層した超格子構造のような新規構造を作製することも可能になる。

X 線は結晶構造の同定に適していることから、成長後の量子細線の評価とともに、成長中のその場測定もおこ

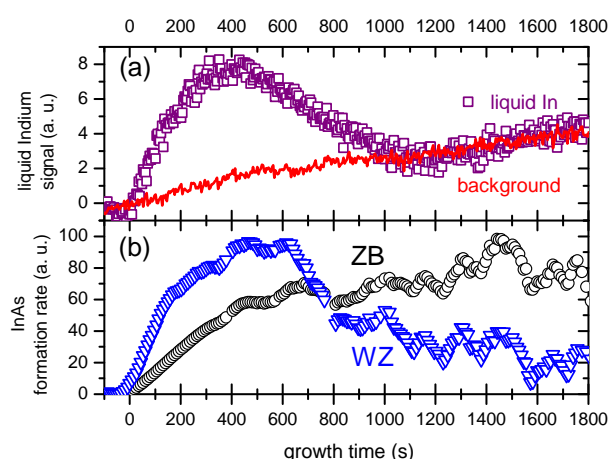


Fig. 9 (a) Evolution of the liquid indium signal during nanowire growth, showing a maximum 440 s after opening the In shutter at $t = 0$ s. (b) Growth rates of ZB and WZ materials, showing a good correlation with the liquid In signal.

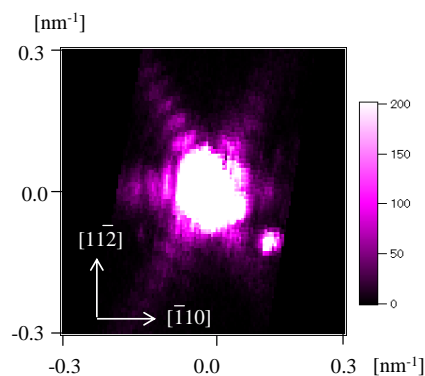


Fig. 10 X-ray diffraction from a single InAs nanowire in UHV.

なわれている。ここでは、最近の InAs 量子細線成長のその場測定の研究について紹介する。

異種金属を触媒として用いない自己触媒 GaAs ナノワイヤの成長では、Ga 液滴がナノワイヤ線の先端に存在し、GaAs 成長の触媒として機能しているとされている。クエンチした GaAs ナノワイヤの走査電子顕微鏡 (SEM) 像には、ナノワイヤ先端に球状の構造が確認でき、Ga 液滴の存在を示している⁵³⁾。ところが、自己触媒成長させた InAs ナノワイヤの先端部には、それに相当する構造が見られず、平坦な形状をしている⁵⁴⁾。このことから、InAs ナノワイヤが In 液滴を触媒とする VLS 成長なのか、液滴を欠く VS 成長なのかがはっきりしていなかった。また、これらの成長様式と、構造多形との相関を示唆する実験も報告されていた⁵⁵⁾。そこで筆者らは、その場 X 線回折で閃亜鉛型構造とウルツ鉱構造の同定をおこなうとともに、液体 In からの散乱もその場測定することで、両者の相関を明らかにするための実験をおこなった⁵⁶⁾。

Fig. 9 (a)は、液体 In からの散乱強度の成長時間依存性を示している。これに対して、閃亜鉛型・ウルツ鉱構造 InAs からの回折強度の時間微分すなわち各結晶相の成長速度の時間変化を求めて比較してみると、Fig. 9 (b)のように、ウルツ鉱構造 InAs の成長速度と、液体 In の量にははっきりした相関があることが確認された。

この結果から、InAs ナノワイヤの次のような成長機構が明らかとなった。はじめは In 液滴がナノワイヤ先端に存在し、全体としては As リッチな条件で成長がおこなわれていながら、局所的には In リッチな成長となっており、ウルツ鉱構造の InAs が主として成長する。やがて In 液滴が消費されると、局所的にも As リッチな成長となって閃亜鉛型構造や積層欠陥を多く含む InAs ナノワイヤが成長する。

4.4 マイクロビームの利用

典型的な放射光 X 線のビームサイズは、試料位置で 0.1 mm 程度である。しかしながら、近年、放射光を作り出す加速器技術の進歩によって、光源サイズが小さくなり、

適切な X 線集光光学系を使用することによって、マイクロメートルからナノメートルのビームサイズの X 線を作製することができるようになってきた。これらの集光 X 線は、ナノ構造はもちろんのこと、欠陥など不均一性を含む試料の評価に有力な手法となる。

筆者らは、集光 X 線を用いて、単一のナノ構造や欠陥のその場測定を進めている⁵⁷⁾。X 線の集光には、可視光のフレネルレンズの X 線版であるフレネルゾーンプレートを用い、水平・垂直方向ともに $1\mu\text{m}$ 程度の半値幅が得られている。X 線の集光サイズは、光源から集光デバイスまでの距離が遠くなるほど、また、集光デバイスから集光位置までの距離が短くなるほど小さくなる。その場測定の場合、試料が MBE 真空槽内に存在することから、試料までの距離をあまり近づけることができないという制約がある。そのため、現在の SPring-8 の光源サイズおよびビームライン長では、この程度が集光サイズの限界である。

Fig. 10 は、Si(111) 基板上に成長させた InAs ナノワイヤの 111 反射を集光 X 線によって測定した例である。量子細線が側面のファセットで囲まれた六角形の断面を持っていることを反映して、 60° の方向にフリンジが見えている。これはフラウンフォーファー回折によるフリンジで、単一のナノワイヤからの回折を観測している証拠である。

今後、成長中の試料への応用を進めるにあたっては、試料および光学系の安定性を高める必要がある。また、安定性に対する要求を緩和し、応用範囲を広げるために、高効率の集光を可能にする光源サイズのより小さな放射光の開発が期待される。

5. むすび

放射光 X 線回折を用いたその場測定による結晶成長機構解明の取り組みについて述べた。結晶成長の研究では、本質的に、何らかの意味での結晶の不完全性を対象とすることになるため、いわゆる回折ピークだけでなく、逆格子空間内を広く見渡すことが重要である。本稿では固体ソース MBE に関する内容が多くなったが、X 線は試料まわりの環境に左右されないもので、ここで述べた手法は、ほぼそのまま MOCVD にも適用可能である。気相からの結晶成長にも、他にパルスレーザー蒸着法 (PLD) があり、また、融液からの液相エピタキシー (LPE) や、水溶液中での電気めっきなど、試料周りの環境がもっと異なると考えられる結晶成長法が存在する。X 線回折の手法は、もちろんこれらにも活用の道がありうる。シンクロトロン放射光の分野で発達が著しい最新の測定技術が、結晶成長に幅広く応用されることが期待される。

謝辞

論文の多くの共著者の方々に対し、日頃の実験や議論に深く感謝する。本研究の一部は科学研究費補助金基盤

研究 (B) (22360010) により行われた。

参考文献

- 1) J. J. Harris, B. A. Joyce, and P. J. Dobson: *Surf. Sci.*, **103** (1981) L90
- 2) C. E. C. Wood: *Surf. Sci.*, **108** (1981) L441
- 3) T. R. Welberry: *Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder*, (Oxford Science Publications, 2004)
- 4) U. Pietsch, V. Holý, and T. Baumbach: *High-Resolution X-Ray Scattering*, (Springer, 2004)
- 5) M. Schmidbauer: *X-Ray Diffuse Scattering from Self-Organized Mesoscopic Semiconductor Structures*, (Springer, 2004)
- 6) J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer: *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 725
- 7) J. Miao, P. charalambous, J. Kirz, and D. Sayre: *Nature*, **400** (1999) 342
- 8) I. A. Vatanants, I. K. Robinson, J. D. Onken, M. A. Pfeifer, G. J. Williams, F. Pfeiffer, T. H. Metzger, Z. Zhong, and G. Bauer: *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 245302
- 9) I. K. Robinson and R. Harder: *Nat. Mater.*, **8** (2009) 291
- 10) A. Biermanns, A. Davydok, H. Paetzelt, A. Diaz, V. Gottschalch, T. H. Metzger, and U. Pietsch: *J. Synchrotron Rad.*, **16** (2009) 796
- 11) A. Diaz, C. Mocuta, J. stangl, B. Mandl, C. David, J. Vila-Comamala, V. Chamard, T. H. Metzger, and G. Bauer: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 125324
- 12) V. Favre-Nicolin, J. Eymery, R. Koester, and P. Gentile: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 195401
- 13) I. K. Robinson: *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 3830
- 14) S. Brennan and P. Eisenberger: *Nucl. Instr. Methods A*, **222** (1984) 164
- 15) P. H. Fuoss and I. K. Robinson: *Nucl. Instr. Methods A*: **222** (1984) 171
- 16) E. Vlieg, A. Van't Ent, A. P. De Jongh, H. Neerings, and J. F. van der Veen: *Nucl. Instr. Methods A*, **262** (1987) 522
- 17) R. W. Johnson and W. L. Johnson: *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988) 2568
- 18) D. Gibbs, B. M. Ocko, D. M. Zehner, and S. G. J. Mochrie: *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 7330.
- 19) M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X. W. Zhang, and M. Ando: *Surf. Sci.*, **357-358** (1996) 78
- 20) S. Ferrer and F. Comin: *Rev. Sci. Instrum.*, **66** (1995) 1674
- 21) O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki,

- T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, N. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito, and M. Takahasi: *Surf. Rev. Lett.*, **10** (2003) 543
- 22) M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto, and J. Mizuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6247
- 23) M. Takahasi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82** (2013) 021011
- 24) B. Jenichen, W. Braun, V. Kaganer, A. G. Shtukenberg, L. Däweritz, C.-G. Schulz, and K. H. Ploog: *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 1267
- 25) T. Slobodskyy, P. Schroth, D. Grigoriev, A. A. Minkevich, D. Z. Hu, D. M. Schaadt, and T. Baumbach: *Rev. Sci. Instrum.*, **83** (2012) 105112
- 26) S. Brennan, P. H. Fuoss, J. L. Kahn, and D. W. Kisker: *Nucl. Instrum. Methods A*, **291** (1990) 86
- 27) P. H. Fuoss, D. W. Kisker, G. B. Stephenson, and S. Brennan: *Mater. Sci. Eng. B*, **30** (1995) 99
- 28) A. Munkholm, G. B. Stephenson, J. A. Eastman, C. Thompson, P. Fini, J. S. Speck, O. Auciello, P. H. Fuoss, and S. P. DenBaars: *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 741
- 29) M. V. Ramana Murty, S. K. Streiffer, G. B. Stephenson, J. A. Eastman, G.-R. Bai, A. Munkholm, O. Auciello, and C. Thompson: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 1809
- 30) T. Kawamura, Y. Watanabe, Y. Utsumi, K. Uwai, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka, and S. Fujikawa: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 996
- 31) S. Fujikawa, T. Kawamura, S. Bhunia, Y. Watanabe, K. Tokushima, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, and J. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) L144
- 32) D. Iida, Y. Kondo, M. Sowa, T. Sugiyama, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki: *Phys. Status Solidi RRL*, **7** (2013) 211
- 33) G. Ju, Y. Honda, M. Tabuchi, Y. Takeda, and H. Amano: *J. Appl. Phys.*, **115** (2014) 094906
- 34) V. P. LaBella, M. R. Krause, Z. Ding, and P. M. Thibado: *Surf. Sci. Rep.*, **60** (2005) 1
- 35) A. Ohtake: *Surf. Sci. Rep.*, **63** (2008) 295
- 36) M. Takahasi and J. Mizuki: *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 055506
- 37) M. Takahasi, P. Kratzer, E. Penev, and J. Mizuki: *Surf. Sci.*, **600** (2006) 4099
- 38) A. Ohtake, P. Kocán, J. Nakamura, A. Natori, and N. Koguchi: *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 236105
- 39) X. Torrelles, J. Rius, F. Boscherini, S. Heun, B. H. Mueller, S. Ferrer, J. Alvarez, and C. Miravittles: *Phys. Rev. B*, **57** (1998) R4281
- 40) L. D. Marks: *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 2771
- 41) D. K. Saldin, R. J. Harder, H. Vogler, W. Moritz, and I. K. Robinson: *Comput. Phys. Commun.*, **137** (2001) 12
- 42) T. Takahashi, K. Sumitani, and S. Kusano: *Surf. Sci.*, **493** (2001) 36
- 43) K. Sumitani, T. Takahashi, S. Nakatani, A. Nojima, O. Sakata, Y. Yoda, S. Koh, T. Irisawa, and Y. Shiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L189
- 44) M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto, and J. Mizuki: *J. Cryst. Growth*, **251** (2003) 51
- 45) W. Braun, V. M. Kaganer, B. Jenichen, D. Satapathy, X. Guo, B. P. Tinkham, and K. H. Ploog: *J. Cryst. Growth* **278** (2005) 449
- 46) T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, J.-H. Lee, M. Takahasi, S. Fujikawa, K. Arafune, I. Kamiya, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi: *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 085501
- 47) H. Suzuki, T. Sasaki, A. Sai, Y. Ohshita, I. Kamiya, M. Yamaguchi, M. Takahasi and S. Fujikawa: *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 041906
- 48) M.-I. Richard, M. J. Highland, T. T. Fister, A. Munkholm, J. Mei, S. K. Streiffer, C. Thompson, P. H. Fuoss, and G. B. Stephenson: *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 051911
- 49) W. Hu, H. Suzuki, T. Sasaki, M. Kozu, and M. Takahasi: *J. Appl. Crystallogr.*, **45** (2012) 1046
- 50) M. Takahasi: *J. Cryst. Growth*, **401** (2014) 372
- 51) R. S. Wagner and W. C. Ellis: *Appl. Phys. Lett.*, **4** (1964) 89
- 52) K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, and M. Koguchi: *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 447
- 53) A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, and J. R. Morante: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (1998) 063112
- 54) B. Mandl, J. Stangl, T. Mårtensson, A. Mikkelsen, J. Eriksson, L. S. Karlsson, G. Bauer, L. Samuelson, and W. Seifert: *Nano Lett.*, **6** (2006) 1817
- 55) E. Dimakis, J. Lhnemann, U. Jahn, S. Breuer, M. Hilse, L. Geelhaar, and H. Riechert: *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011) 4001
- 56) A. Biermanns, E. Dimakis, A. Davydok, T. Sasaki, L. Geelhaar, M. Takahasi, and U. Pietsch: *Nano Lett.*, **14** (2014) 6878
- 57) W. Hu, M. Takahasi, M. Kozu, and Yuka Nakata: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **425** (2013) 202010

(2015年7月24日受理)