

蛍光 X線ホログラフィーによる SiGe バルク結晶の構造評価

林 好一^a, 高橋 幸生^b, 松原 英一郎^a, 米永 一郎^a^a東北大学金属材料研究所, ^b東北大学大学院工学研究科

背景: SiGe 結晶は Si と Ge の組成比を変えることで格子定数とバンドギャップを制御できる特徴を有するため, 近年注目されている半導体材料である. 組成による格子定数の変化は, 従来, X 線回折により調べられ, ベガード則にほぼ従うことが明らかにされている. 一方, XAFS により結晶の局所構造も調べられ, 原子配列はランダムであるが, 結合はいわゆる擬ポーリング型の構造であること, すなわち半導体に特有の共有結合とは異なり, 最隣接原子の結合ボンドの結合距離とともに結合角も組成に依存して変化することが見い出された. さらに, フランスのグループによってこの結晶がガラス様の熱伝導特性を示すことが明らかにされた. この結晶が結晶とガラスとの構造特性を併せ持つ材料であることを想起させる. したがって, これらの X 線回折, XAFS, 熱伝導の結果を矛盾なく説明できる原子配列のモデルを導出することが緊急の課題となっている.

蛍光 X 線ホログラフィーは, 3 次元的に原子配列を決定することができる新しい局所構造解析法である. また, XAFS に比べると第 4-6 近接の遠方の原子まで見えるという利点もあり, より大きな空間での原子配列の決定は行いやすい. このため, X 線回折や XAFS で見えなかった構造が評価できる可能性がある. また本研究では, 単に原子像を得るだけではなく, Si と Ge の濃度比を変えた場合の局所的な原子配列の変化を解析することである. 本研究を遂行することによって, これまで明確にされていなかった Si と Ge の遠方の原子を含めた詳細な配列構造, 及びその規則・不規則に関する情報など, 材料開発に関する新たな知見を与えられると考えられる.

実験: 本実験で用いた試料は, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$,

$\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ である. エネルギーは, 14.5–17.5 keV (0.25 keV steps) であり, $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ (0.3° steps), $0^\circ \leq \theta_1 \leq 76^\circ$ (1° step), $\theta_2 = 45^\circ$ の条件で Ge の周りの環境構造のホログラムの測定を行った. 合計 13 のホログラムを記録している. 14.5 keV で記録された $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 及び $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ のホログラムパターンを図 1(a), (b) に示す. $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ の X 線定在波線は, $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ のものと比べるとやや不明瞭であることが分かる. また, 表示してはいないが, $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ の X 線定在波線も純粋な Ge のものに比べると若干弱い. これは, Si と Ge がランダムに固溶しているが故に, 中間組成の結晶ほど, Ge 原子が格子中の特定の位置(サイト)から, ずれていることが考えられる.

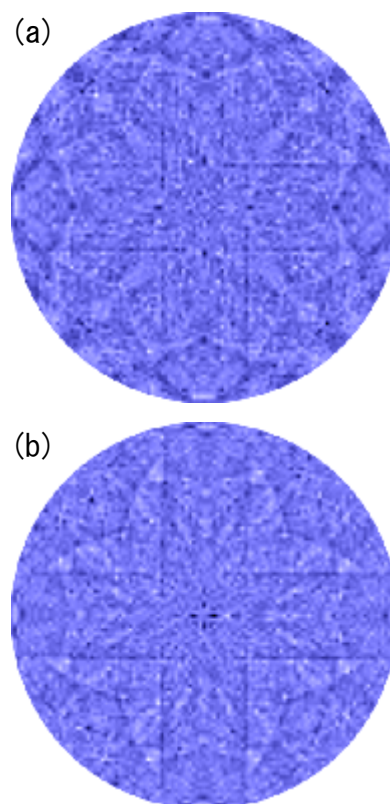


図 1 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (a)及び $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (b)のホログラムパターン.

結果および考察: 図 2(a), (b)に, 各々13 パターンのホログラムから再生された $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 及び $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ の(001)面の原子像を示す. どちらの再生像も $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 原子は表示されているが, 100 原子に関しては, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ のものしか明瞭に観測されない. また, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 原子に関しては, 両試料においても, 中心側に尾を引いているのが分かり, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ の方がより顕著である. この $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 原子に関して, 動径方向に強度プロットを行ったものを図 3 に示す. 図 3 には, 比較のために過去の実験課題にて行った, $\text{Si}_{0.999}\text{Ge}_{0.001}$, $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$, Ge のホログラムパターンから得られた原子像についても表示した. (実験は, BL47XU で行っているが, 記録したエネルギーは同じである.)

図より, Ge の濃度が増すにつれ, ピーク位置が右にシフトしていることが分かる. これは,

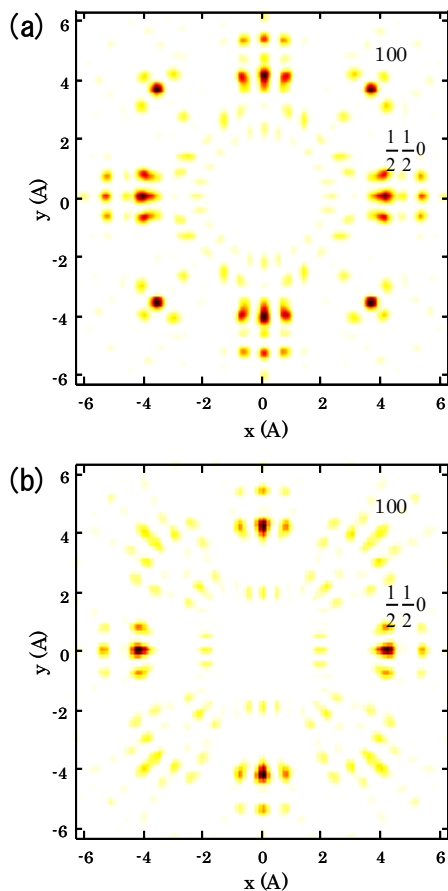


図 2 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (a)及び $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (b)の(001)面の原子像.

ベガード則に従い, 徐々に格子定数が変化することを考慮すれば当然のように思える. しかしながら, 純粋な Si と Ge の格子定数の差は 4% であることを考えると, 本来の距離差は $0.16\text{\AA}$ である. ここで現れる差は $0.5\text{\AA}$ であるために, 約 3 倍程度, 予測より大きな変化を示している.

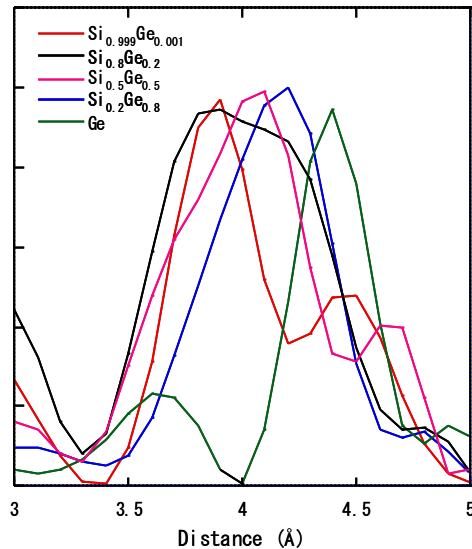


図 3 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (a)及び $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (b)の(001)面の原子像.

結論および今後の予定: 過去の Spring-8 での研究課題も含めて, 一連の濃度比の SiGe バルク単結晶のホログラム測定を行ってきた. 合成した単結晶が良質なこともあり, 非常に質の良いホログラムパターンを得ることができ, 原子像も鮮明に再生できた. 組成を変化させた際の $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 原子の位置が, その格子定数の変化より, 大きく変化する現象を見出した. 理由に関しては, 現在, 考察中である.

研究成果

[1] K. Hayashi, Y. Takahashi, E. Matsubara and I. Yonenaga, The 52nd Annual Denver X-Ray Conference. Aural presentation.