

分子線エピタキシ・薄膜X線回折複合装置による

Ge/Si(001)ナノドット形成と組成・歪のその場測定

***In situ* observation of formation, composition, and strain of Ge/Si(001) nano dots by molecular-beam epitaxy and thin-film X-ray diffraction combined system**

花田 貴^a、隅谷和嗣^b、坂田修身^b、Ryan Buckmaster^a、八百隆文^a

Takashi Hanada^a, Kazushi Sumitani^b, Osami Sakata^b, Ryan Buckmaster^a, Takafumi Yao^a

^a東北大学、^b高輝度光科学研究センター

^aTohoku University, ^bJASRI

格子不整合により自己形成する Ge/Si(001)ドットの形成過程を BL13XU の高輝度 X 線回折によってその場観測した。成長温度を上げるとドットからの 440 面内反射のピーク位置は Si 基板からの 440 反射の位置に近づいていくため、高温では基板の Si 原子がドット内に拡散していくと考えられる。Si 原子がドットに取り込まれていることは 331 反射の逆空間強度マップの測定によって確認された。

In situ observation of growth process during molecular-beam epitaxy (MBE) of Ge/Si(001) dots was carried out using ultra-brilliant X-ray diffraction at BL13XU. It is suggested that Si atoms diffuse into the dots remarkably at higher growth temperature because the peak position of the in-plane 440 reflection intensity from the dots approaches to that from Si substrate with increasing growth temperature. Si incorporation into dot is confirmed by the reciprocal map measurements of 331 reflection.

背景と研究目的

Si(001)基板上に Ge を数原子層成長させるとき、界面に転位が無く原子配列がコヒーレントに成長した Ge 層は、Ge が Si より 4%格子定数が大きいため(001)面内で圧縮されている。このような格子不整合に由来する歪エネルギーは Ge 層の厚さに比例して増加する。従って Ge 層がある程度厚くなると表面に凹凸を形成することによる表面積と表面エネルギーの増加より、面内方向に自由空間ができ

ることによる歪エネルギーの減少のほうが大きくなり、Ge ナノドットが自然形成される。Ge 層がさらに厚くなると、界面にミスフィット転位を形成するエネルギーより、転位により緩和される歪エネルギーの方が大きくなり、界面の原子配列がコヒーレントではなくなる。

一般に格子不整合に誘起されるドットの自己形成の際には基板の元素がドット内に拡散して歪みを小さくすることで歪エネルギーを小さくすると考えられている。ドットの電

子状態はドットのサイズと形状だけでなく組成分布に影響される。サイズと形状は各種の近接場顕微鏡や電子顕微鏡などで測定出来るが、組成分布の測定は難しい。さらに、回折により格子間隔が測定できても、組成が分からないと歪と歪エネルギーを見積もることが出来ない。

本研究ではドットの組成と歪の分布をX線回折でその場測定することを目的として実験を行った。これまでの自己形成ドットのX線回折実験と比較した本研究の大きな特徴は、成長チャンバーに試料を置いたままのその場測定であるため表面の酸化膜や汚染に影響されないドットの構造解析ができる点にある。さらに、成長過程での実時間測定も可能である。

実験

全反射臨界角付近の微小角入射により表面にあるドットに対する感度を高くし、ドット形成後の440、220面内反射と331反射の逆空間強度マッピングと、ドット形成過程での440反射の実時間測定を行った。実験ではBL13XUハッチ3に設置されている超高真空分子線エピタキシー(MBE)汎用チャンバーと6軸X線回折計の複合装置を使用した。超高真空中で抵抗加熱によりSi(001)を清浄化した後、780 Kから910 Kに保ったSi基板上にGeをk-cellから1ML/min程度の速度で蒸着した。

結果、および、考察

Fig. 1はSi(001)基板の面内440逆格子点付近の[110]軸に沿ったhh0回折強度の、基板温度780、830、910 Kで成長したGe膜厚によ

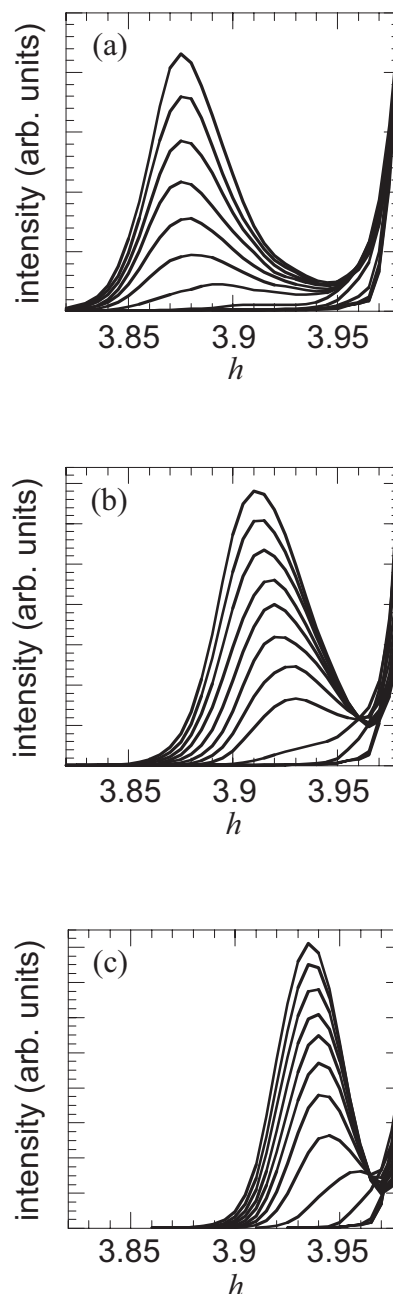


Fig.1 Development of grazing-incidence in-plane diffraction intensity of $h h 0$ from Ge dots on Si(001) at intervals of about 1 ML upto 12 ML. Growth temperatures are 780 K (a), 830 K (b), and 910 K (c), respectively.

る変化を示す。0 MLから約12 MLまで1 ML間隔で測定されているが、0、1、2 MLの範囲ではGeは面内の格子をSiに整合させた濡れ層として成長するためSi基板と同じ位置にピークを持ち、これらの曲線は重なっている。3 ML以降、表面に凹凸ができはじめGeの格子定数に向かって面内方向の格子緩和が始ま

る。バルク Ge の格子定数は Si より 4.0% 大きい
ため、Ge が完全に格子緩和すると $h = 3.84$
に回折ピークが現れることになる。

ドットと基板の間に転位が生じないとき、
ドットの底部は格子緩和の度合いが小さく、
上層ほど格子緩和が大きくなる。そのため
ドットのアスペクト比（高さ／底面径）の増
加に伴ってドット内の平均格子緩和が進行す
る¹⁾。Fig. 1 では約 6 ML までドットのアスペ
クト比が次第に増加し Ge の成長に伴うサブ
ピークの位置が $h = 3.84$ に向かってシフトし、
それ以降ドット形状の変化は遅くなって、
ドットサイズが増加することを示唆する。

Fig. 1 より、最終的なドットの平均面内格
子間隔は成長温度が高いほど Si 基板に近く
なっていることが分かるが、ドットの Si 組成
が大きいのか、歪が大きいのか、この測定だ
けでは分からない。Ge-K 吸収端での異常分散
を利用して Ge 組成を決めるために、入射 X
線のエネルギーを変えて測定する方法が行わ
れており²⁾、今回の実験でも試みたが、定量
的な強度の比較が必要なことに加え、異常分
散が非常にシャープなエネルギー依存性をも
つことから、この方法での組成の決定には誤
差が入り易いと思われる。

今回、新しい方法として微小角入射での
331 反射のマッピングを行いドットの(001)面
内と基板表面垂直の 2 つの方向の平均格子間
隔を測定し、組成と歪みの両方を見積もった。
Fig. 2 は 910 K で成長した Ge ドットの 331 反
射のマップである。ドットからのピークの
[331]方向（破線に平行）の広がり場所はよ
る面間隔の分布の広がりにより、それに垂直
な方向の広がりにはドットの格子面の
mosaicity によると考えられる。図中の破線は

歪みのない $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ の 331 反射の位置($0 < x < 1$)
を示し、実線は Si 基板上で面内圧縮歪を
受けている $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ の $x=0, 0.2, 0.4, 0.6,$
 0.8 での 331 反射の位置を示している。こ
こで、垂直方向の歪は $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (001)面薄膜の
ポアソン比から見積もった。Fig. 2 のドット
からの 331 ピーク位置の観測より、この成長
条件での Ge ドットの平均 Si 組成は約 30%と
見積もられる。

ドットからの反射のピーク位置は全反射
臨界角付近の入射角度によって変化する。こ
れは全反射臨界角付近では入射 X 線の視射角
が微小になるほど表面敏感になり、ドットの
頂上付近のより格子緩和した領域に対する感
度が上がるためである。Ge を成長する前の清
浄 Si 表面からの 440 面内反射強度の X 線視

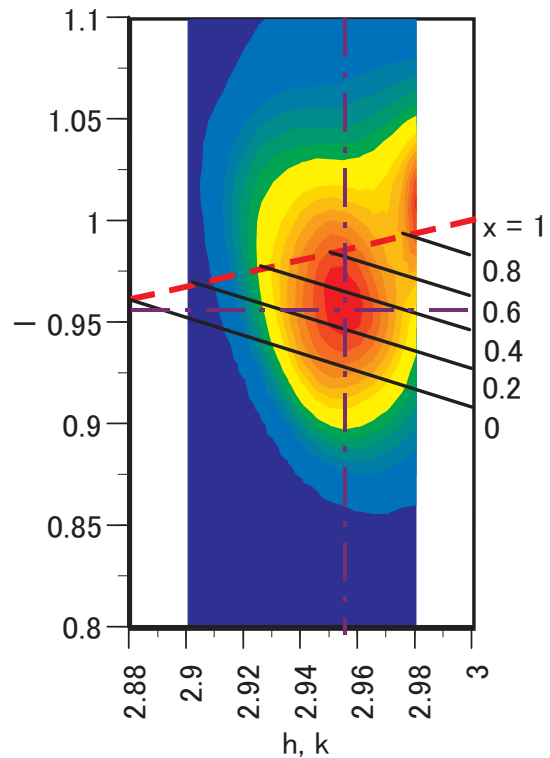


Fig.2 Reciprocal space map of grazing-incidence 331
diffraction intensity from Ge dots grown on Si(001)
at 910 K. The dashed line indicates the expected trace
of peak position of free-standing $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (001)
films for $0 < x < 1$. The solid lines indicates peak
position of compressed $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (001) film, where
 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6,$ and 0.8 .

射角依存性のピーク位置を、測定に使用した X 線のエネルギー (11.002 KeV) での Si の全反射臨界角 0.16° として視射角を補正すると、Fig. 1 と Fig. 2 の入射 X 線の視射角は 0.07° である。Ge 連続膜は Si より電子密度が大きく、全反射臨界角も大きい。しかし、ドットになると特に頂上付近は面内方向の平均電子密度が小さくなり、Si 基板より全反射臨界角が小さくなる。このため 0.07° のような小さい視射角にすることでドットからの反射強度が Si 基板からの強度に比べ相対的に大きくなり、ドットの構造を高感度で検出できるようになる。

今後の課題

今後、回折強度の計算との比較によりドット内の組成と歪みの分布を定量的に調べる計画である。応用上は Ge ドットの上に Si を成長させ埋め込まれた Ge ドットが重要であり、このようなドットの形成過程と組成・構造についてもその場測定を行うことが望まれる。

参考文献

- 1) T. Hanada, H. Totsuka and T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **40** (2001) 1878.
- 2) R. Magalhaes-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, and R. Stan Williams, Phys. Rev. B **66** (2002) 245312.

キーワード

・ポアソン比

薄膜の面内方向の歪と面垂直方向の歪の比で、一方の歪が決められたとき他方の歪がこの比で与えられると弾性エネルギーが最小になる。

・全反射臨界角

物質中での X 線の屈折率が 1 よりわずかに小さいために、真空から物質に入射する X 線の視射角がある臨界角まで小さくなると屈折波の進行方向が表面に平行になり (屈折率の虚部を無視すると) これより小さい角度では反射率が 1 になる。この角度を全反射臨界角といい、物質の電子密度の平方根にほぼ比例する。