

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2007 ~ 2009  
 課題番号： 19560030  
 研究課題名 (和文) X線強度ゆらぎ分光法による結晶成長ダイナミクス

研究課題名 (英文) X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Study of Crystal Growth Dynamics

研究代表者  
 高橋 正光 (TAKAHASHI MASAMITSU)  
 独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
 研究者番号： 00354986

## 研究成果の概要 (和文)：

本研究では、X線強度ゆらぎ分光法を用い、分子線エピタキシー成長中に見られる動的現象を解析した。実験は、放射光施設SPring-8のビームラインBL11XUにおいて、分子線エピタキシー結晶成長装置と一体化したX線回折計を用い、化合物半導体単結晶薄膜を成長させながら、試料基板からのX線反射をCCD検出器を用いて測定した。その結果、コヒーレントX線による反射に特有のスペックルパターンの時間変化を通じて、結晶成長にともなう表面構造の変化をとらえることに成功した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Dynamics of molecular beam epitaxy has been investigated by X-ray photon correlation spectroscopy. Experiments were performed at the BL11XU synchrotron beamline at SPring-8 using a X-ray diffractometer integrated with a molecular-beam epitaxy chamber. The reflected X-rays were measured with a charge-coupled device camera while compound semiconductors were being grown. Through the temporal changes of speckle patterns characteristic of coherent diffraction, evolution of the surface structures during crystal growth was successfully observed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：X線回折・表面物理学・結晶工学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：分子線エピタキシー・コヒーレントX線・その場測定

## 1. 研究開始当初の背景

強度ゆらぎ分光法は、もともと、レーザー光源を用いた可視光領域で発展した手法で、

比較的低い振動数でゆらぐ散乱体のミクロンスケールのダイナミクスを研究するために用いられてきた。この手法に本質的なのは、

平行性の高い、空間コヒーレンスの長い光を使うことである。コヒーレンス度の低いビーム（ビームサイズ  $\gg$  コヒーレンス長）を用いて、平均構造としては一定の、局所的な構造ゆらぎを示す対象を測定した場合は、ビーム内の互いにコヒーレントでない成分間でゆらぎが平均化されてしまうため、散乱強度は時間的に一定のみである。一方、コヒーレントビーム（ビームサイズ  $\approx$  コヒーレンス長）で測定した場合には、構造ゆらぎに応じた散乱光の時間的変動が観測される。近年、世界各地で第三代放射光施設が建設され、コヒーレンス度の高いX線ビームを得られるようになるにしたがい、X線領域でも強度ゆらぎ分光が可能になり、合金の原子スケールでの不均一構造のゆらぎや水の表面張力波の研究などがおこなわれている。

申請者らは、化合物半導体の製膜装置をシンクロトロン放射光ビームライン（SPring-8・BL11XU）に設置し、その場放射光X線回折の手法を用いて、結晶成長中の表面構造や表面粗さの変化、ナノ結晶成長の時分割測定に成果を上げてきた。この装置と、放射光施設SPring-8から得られるX線のコヒーレンスとを十分活用すれば、結晶成長中のX線強度ゆらぎ分光測定をおこなうことができる。

結晶表面における強度ゆらぎ分光の海外における先行研究として、低速電子線回折を用いた先駆的な仕事（Temporal LEED spectroscopy, TLS）がある。しかし、結晶成長のダイナミクス研究にX線強度ゆらぎ分光を応用した例は報告されていなかった。

## 2. 研究の目的

表面の構造変化のダイナミクスは、結晶成長を理解する基礎として重要である。結晶成長中に進行する表面ダイナミクスには、質的に異なる二タイプがあり得る。ひとつは、吸着原子の被覆率や、島の密度が時間とともに増えたり減ったりするような変化である。このような、平均構造が全体として移り変わっていくタイプのダイナミクスをここでは「遷移型ダイナミクス」と呼ぶことにする。このような変化は、たとえば電子線・X線の反射率の変化を時分割測定することで、これまでも比較的よく研究されてきた。これに対して、平均構造としては一定であっても、局所的な構造がゆらいでいるような質的に異なる別のタイプのダイナミクスを考えることが可能であり、これを「ゆらぎ型ダイナミクス」と呼ぶことにする。ゆらぎの種類およびその時間スケールを明らかにすることは、結晶成長研究に新しい観点をもたらし、結晶成長技術の可能性を広げると期待できる。このような重要性にもかかわらず、「ゆらぎ型ダイナミクス」は、それを検出できる方法がなかったため、従来はほとんど研究の対象になっ

ていなかった。

そこで本研究では、第三代放射光X線を用いたX線回折法・強度ゆらぎ分光法を用い、化合物半導体の分子線エピタキシー成長中に見られる動的現象を解析することをねらいとした。とくに、結晶成長時に進行し、結晶成長に本質的な影響を及ぼしているステップ端や島の形状のゆらぎなどナノスケールでの「ゆらぎ型ダイナミクス」現象を実験的に明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

実験は、放射光施設 SPring-8 のビームライン BL11XU において、分子線エピタキシー結晶成長装置と一体化した X 線回折計を用いておこなった。図 1 に実験配置の模式図を示す。アンジュレータからの放射光 X 線は液体窒素冷却の Si (111) に結晶モノクロメータで分光し、0.1378nm の波長を取り出して用いた。X 線はさらに 2 枚の Rh コート平面ミラーで全反射させ、高調波成分を除去している。光源の大きさは  $600\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  で、ここから 66.7m の距離に設置した直径 10 ミクロンのピンホールでコヒーレント成分を切り出した。ピンホールから試料までの距離は 200mm で、近接場条件を十分に満たすようにした。試料には InSb (001) 面基板を用い、InSb をホモエピタキシャル成長させながら、試料基板からの X 線反射強度の二次元分布をピクセルサイズ  $28.8\ \mu\text{m}$  の電荷結合素子 (CCD) 検出器を用いて測定した。試料から検出器までの距離は 1400mm で、検出器の画角は約  $1^\circ$  をカバーしている。基板表面に対する X 線の入射角は  $0.609^\circ$  とした。InSb の成長レートは 0.1ML/s である。CCD の露光時間は 4 秒で、これに 0.5 秒のデータ読み出し時間を加えた 4.5 秒がフレームレートとなる。

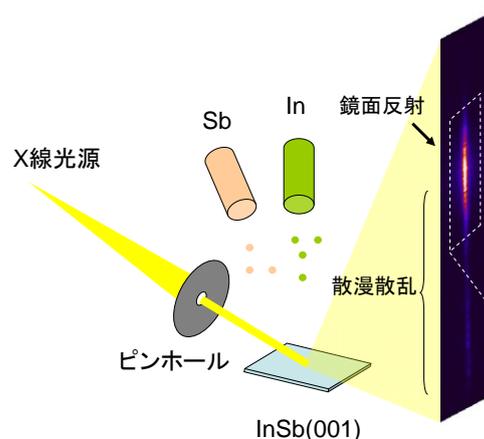


図 1 実験配置の模式図。

#### 4. 研究成果

図2は一連の連続測定のうち、いちばん最初のフレームの散漫散乱プロファイルである。縦軸は、散乱ベクトルの面内成分のうち、X線ビーム進行方向に沿った

$$\Delta q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \beta) \quad (1)$$

を表し、横軸はそれと直交する成分に対応する。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ はそれぞれX線の入射角および出射角である。ここに示した CCD 画像の1ピクセルは角度にして0.00118度に対応する。

測定されたプロファイルは、平均的には表面ラフネスの面内方向の相関長を反映したブロードな散漫散乱を示している(図2左)が、一部を拡大した図2の右の図には、粒状のスペックル散乱が確認できる。露光時間4秒の画像でこのようなスペックル散乱が明瞭に観察されることは、0.5MLの成長によって、本測定の対象になっている2.5ミクロン以上のスケールの表面構造はほとんど変化していないことを示している。

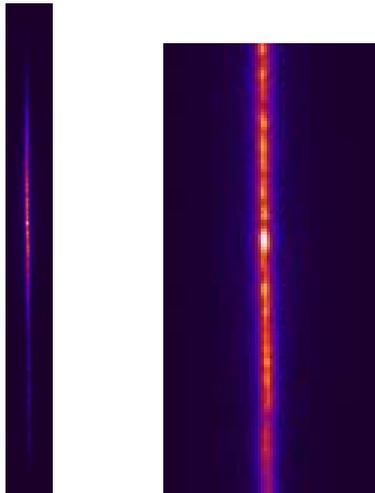


図2 InSb(001)からの散漫散乱プロファイルの例。(左)測定範囲全体(72×815ピクセル)。(右)鏡面反射付近の拡大。

図3は散漫散乱プロファイルのInSb成長中の時間変化を示したものである。測定された散漫散乱強度には、顕著なゆらぎが認められる。このゆらぎは、統計的なポアソンノイズではなく、コヒーレント散乱に特有なスペックルパターンに対応するものである。成長が進行するにつれ、散漫散乱の幅は狭くなっていき、基板表面のテラス幅が増加していることを示している。

本測定で求められた時間的に変化するプロファイルに対して、スペックル散乱に由来

するゆらぎ成分を以下の式で定義する。

$$D(q, t) = \frac{I(q, t) - \langle I(q, t) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle} \quad (2)$$

ここで、 $I(q, t)$ は測定された強度、 $\langle I(q, t) \rangle$ は、インコヒーレントなX線ビームを用いた場合に測定されるであろう平均的なプロファイルである。ただし、系が時間変化しているため、平均プロファイルを実際に測定することは不可能である。そこで本研究では、スペックル散乱の幅よりも十分に大きい、隣接した40ピクセルの強度を $\Delta q_x$ について平均することによって、平均的プロファイルを推定した。

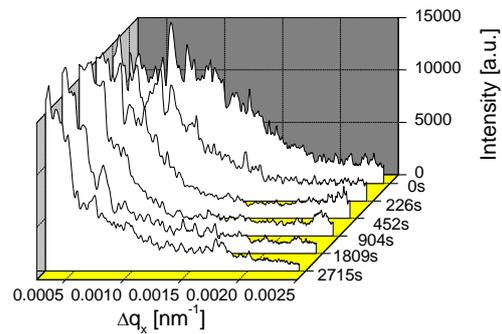


図3 InSb 成長中の散漫散乱プロファイルの時間変化

図4は、このようにして求めたゆらぎ成分の時間変化を示したものである。縦軸は連続的に測定した CCD 画像のフレーム数を表している。横軸は散乱ベクトルの面内成分 $\Delta q_x$ を CCD 画像のピクセル数を単位に表している。このデータから、成長開始直後のフレームでは強度のゆらぎが大きいこと、および、成長が進行するにつれ、しだいにゆらぎが小さくなっていくことが目視によっても容易に確認できる。

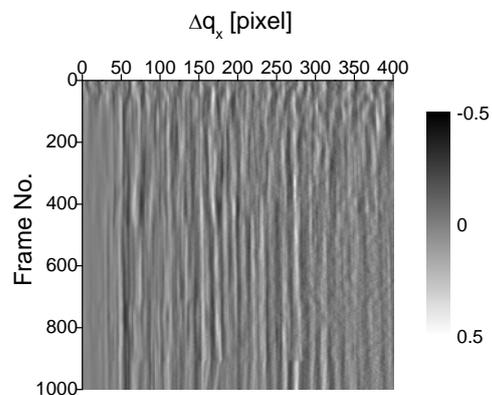


図4 強度ゆらぎ成分の時間変化。

ゆらぎの時間発展を定量的に評価するために、本研究では、次の式で定義される two-time correlation 関数を用いた解析をおこなった。

$$C(q, t_1, t_2) = \langle D(q, t_1) D(q, t_2) \rangle \quad (3)$$

ここで、右辺の平均は、同一とみなせる  $q$  についておこなう。今回の測定で得られたデータの場合、two-time correlation 関数に明瞭な  $q$  依存性は確認されなかった。そこで、統計精度を向上させるため、 $\Delta q=90$  ピクセルから 390 ピクセルまでの範囲の  $q$  について平均をとることで  $C(q, t_1, t_2)$  を計算した。 $C(q, t_1, t_2)$  は、より自然な変数  $t_0=(t_1+t_2)/2$  と  $\Delta t=(t_2-t_1)$  を用いて表すことができる。このように変数変換したとき、ある時刻  $t_0$  に対して、 $\Delta t$  方向の  $C(q, t_1, t_2)$  の幅がゆらぎの相関時間  $\tau$  を与える。

この方法でゆらぎの相関時間の時間発展を求めた結果を図 4 に示す。図の直線は、フィッティングではなく、目安として引いたものである。これと比較すると、成長時間が 3000 秒以下の範囲では、相関時間は、時間とともにほぼ線形に増加していることがわかる。相関時間に約 500 秒の周期をもつ振動成分がのっているのは、二結晶分光器などビームライン光学系の不安定性に由来するノイズと推測される。ゆらぎの相関時間が時間に比例する挙動は、三次元結晶粒の成長に関する過去の研究でも報告されており、二次元の結晶成長中の構造ゆらぎについても適用される普遍的なスケール則の存在の可能性を示している。3000 秒以降の挙動については、将来の検討課題である。

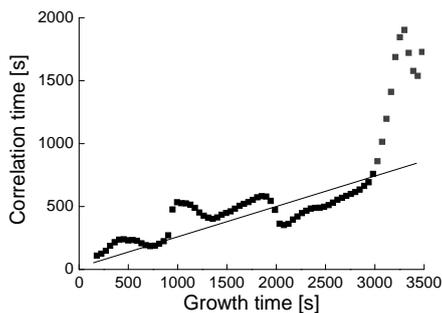


図 5 強度ゆらぎの相関の時間発展。

まとめとして、X 線強度ゆらぎ分光の手法を用いて、分子線エピタキシャル成長中に、基板表面が平坦化し、テラス幅が拡大していくさいの構造ゆらぎの時間構造を初めて測定した。ゆらぎの相関時間は、成長時間とともにほぼ線形に増加する挙動を示した。これ

により、従来の手法では対象にできなかった結晶成長中の「ゆらぎ型ダイナミクス」を研究する道を開くことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋正光 (TAKAHASHI MASAMITSU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：00354986