

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360010

研究課題名(和文) エピタキシャル成長その場マイクロX線回折による単一ナノ構造解析と均一性制御

研究課題名(英文) in situ micro-beam X-ray diffraction from epitaxially grown single nanostructures

研究代表者

高橋 正光 (Takahasi, Masamitu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：00354986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノ構造の自己形成過程において、構造の不均一性を生じさせるメカニズムを明らかにするため、単結晶薄膜成長中のX線回折測定用の放射光ビームラインにおいて、径1ミクロンのX線集光を実現する光学系を製作した。本装置を用いて、半導体量子細線・パターン加工したシリコン基板上のガリウムヒ素マイクロ結晶・インジウムガリウム薄膜中の結晶欠陥などの微小構造の局所的な構造をその場X線回折測定し、半導体ナノ構造の制御につながる知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Structural inhomogeneity is one of the issues in the self-organization of semiconductor nanostructures. To clarify the mechanism of structural inhomogeneity, we have developed an X-ray optics allowing for one-micron-focusing of X-rays at a synchrotron beamline designed for in situ X-ray diffraction during molecular-beam epitaxy. Through investigation of individual structures of semiconductor nanowires, micrometer-sized crystals of gallium arsenide grown on patterned silicon substrates and dislocations of indium gallium arsenide films by micro-beam X-ray diffraction under in situ conditions, we have obtained knowledge useful for the control of semiconductor nanostructures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：マイクロX線回折 ナノ構造 エピタキシャル成長

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ空間内でのエピタキシャル成長であるナノエピタキシーは、ナノデバイスのボトムアップ作製手法として大きな期待が寄せられている。ナノエピタキシーにおいて、積年の課題であり、解決が迫られている問題は、ナノ構造の不均一性である。マクロ的には同じ成長条件でありながら、個々のナノ構造どうしにはなぜゆらぎが生じるのか。それに答えることは、ボトムアップ手法で不均一性の問題をどこまで克服できるのかを明らかにすると同時に、成長技術の発展の有益な指針となる。

申請者らは、放射光施設 SPring-8 において、世界的にみても非常にユニークな分子線エピタキシー真空槽と X 線回折計とを一体化した装置を開発し、その場 X 線回折により、量子ドット成長過程の詳細な解析に取り組んできた。分子線エピタキシャル成長中の X 線回折は、Paul Drude Institute のグループにより、ドイツの放射光施設 BESSY でもおこなわれているが、SPring-8 の X 線は、BESSY に比べ 1000 倍以上強い。この強力な X 線を活用し、InAs 量子ドットの形成をはじめ、GaAs キャップ層への埋め込み過程、多層量子ドット成長における量子ドットの形状・大きさ・格子定数分布のその場・実時間測定に取り組んできた。断面透過型電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡に対し、X 線回折による量子ドットの構造解析は、非破壊かつ成長中のその場測定である点に特色がある。

しかしながら、従来の X 線回折法では、X 線のビームサイズが 0.1mm 角程度であるため、得られた結果はおよそ 1 億個の量子ドットのアンサンブル平均であった。すなわち、それぞれのナノ構造が十分に均一であることが仮定されていた。ところが、現実には個々のナノ構造どうしにはゆらぎが存在する。不均一性も含めたナノエピタキシーの精密な議論と機構解明のためには、個々のナノ構造にフォーカスしたその場測定をおこなうことが不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究が目標とするのは、ナノ構造の均一性制御である。そのために、これまで開発してきた分子線エピタキシャル成長その場 X 線回折測定システム[M. Takahashi et al., Jpn J. Appl. Phys. 41, 6247 (2002)]を土台として、単一ナノ構造その場 X 線回折を実現し、ナノエピタキシーにおける個々の構造の形成メカニズムを解明する。SPring-8 のような第三世代の放射光施設においては、現在、1 ミクロン以下のマイクロ X 線ビームを得ることが可能になっている。本研究では、第一に、このようなマイクロ X 線ビームを用いたその場 X 線回折を可能にする装置を開発し、単一ナノ構造の測定手法を確立する。第二に、これを量子細線など実際の半導体微細構造試料に適用し、ナノ構造形成メカニズムの解

明をめざす。

### 3. 研究の方法

実験は、放射光施設 SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL11XU において開発した分子線エピタキシー (MBE) / X 線回折複合装置を用いておこなった。MBE 成長させた試料を、大気中に取り出すことなくその場で X 線回折測定に付することが可能である。1  $\mu\text{m}$  の空間分解能での測定をおこなうために、MBE その場測定用 X 線マイクロビーム装置を製作し、MBE 装置・X 線回折装置と組み合わせさせた。

### 4. 研究成果

#### 4. 1 その場測定用 X 線マイクロビーム光学系の構築と評価

研究の必須要素である X 線マイクロビーム装置を新規に設計・製作した。X 線の理論的な集光性能とともに、現実的な製作の可能性および現有設備である分子線エピタキシー (MBE) / X 線回折複合装置との組み合わせの可能性を検討した結果をふまえ、キノホルム型ゾーンプレートの製作をおこなった。図 1 にゾーンプレートの電子顕微鏡写真および模式図を示す。ゾーンプレートは、SiC 薄膜上に厚さ 0、1.5、3.1  $\mu\text{m}$  の Ta の同心円状パターンをリソグラフィ加工することで作製された。ゾーン数は 19 個、最外郭の直径は 110  $\mu\text{m}$  である。ゾーンプレートより 23.5mm 上流に設置された  $\phi 40 \mu\text{m}$  のピンホールを仮想光源とし、波長 0.13nm の X 線を用いたとき、超高真空槽内の 650mm 下流の点に 1  $\mu\text{m}$  の像を結ぶように設計されている。集光点から 200mm の位置には径 35  $\mu\text{m}$  のピンホールを設置し、高次の回折をカットしている。

径 0.3mm の金ワイヤを散乱体として用い、集光ビームサイズを測定した結果を図 2 に示す。水平方向、垂直方向にそれぞれ 1.17  $\mu\text{m}$ 、1.38  $\mu\text{m}$  の集光が実現されていることが確認された。

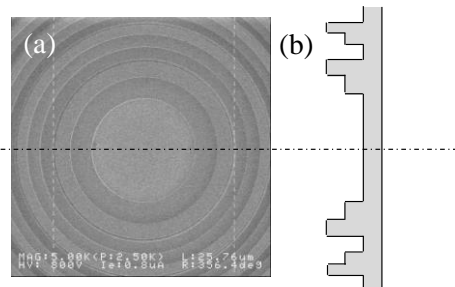


図 1 (a) その場測定用 X 線ゾーンプレートの走査型電子顕微鏡写真。(b) 断面の模式図。

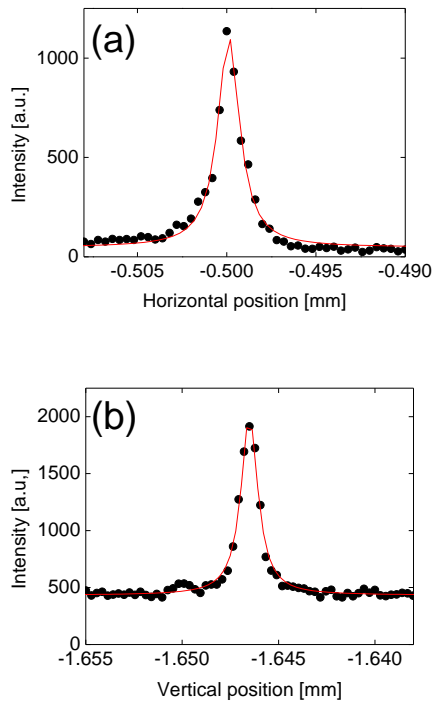


図2 超高真空中における集光 X 線のビームサイズの測定結果。(a) 水平方向。(b) 垂直方向。

#### 4. 2 単一量子細線の X 線回折

InAs などの III-V 族化合物半導体は、バルクの状態では閃亜鉛鉱型の結晶構造をとるが、量子細線の状態では、ウルツ鉱構造がまじった構造多形を示すことが知られている。量子細線の構造均一化に向け、集光 X 線光学系を用いて、単一の InAs 量子細線からの X 線回折を測定した。厚さ 30nm の SiO<sub>x</sub> 膜で覆われた Si(111) に約 5 μm の間隔で φ 100-200nm のパターンを加工した基板に、InAs 量子細線を自己触媒成長させた。

この試料を面内方向にスキャンしながら InAs 111 反射の強度を測定することで、量子細線の位置を特定した。111 反射の周囲の X 線回折強度分布を測定した結果を図 5 に示す。六回対称の干渉パターンは、量子細線が <110> ファセットに囲まれた正六角形の断面を有していることを反映したフラウンホーファー回折によるもので、単一の量子細線からの回折を測定できていることを示している。回折パターンからは、量子細線の直径が 157nm と見積もられ、走査型電子顕微鏡による観察結果ともよい一致を示している。

単一の量子細線のその場 X 線回折を測定する技術が確立されたことにより、個々の量子細線ごとの構造のばらつきを評価およびその制御につながると期待できる。

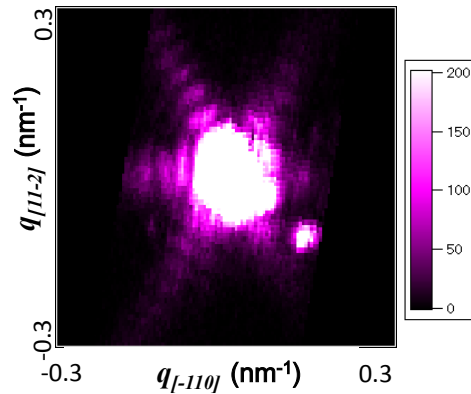


図3 単一の InAs 量子細線からの X 線回折パターン。

#### 4. 3 パターン基板上的 GaAs 成長

Si 上の GaAs 成長は、光・電子集積回路や太陽電池などへの応用に対する期待が寄せられている。しかし、結晶構造や格子定数の違いから、結晶性の高い GaAs を得ることが困難である。近年、ミクロンサイズのピラー状の構造を加工した Si(001) 基板上に転位密度のきわめて少ない Ge 膜を成長させること

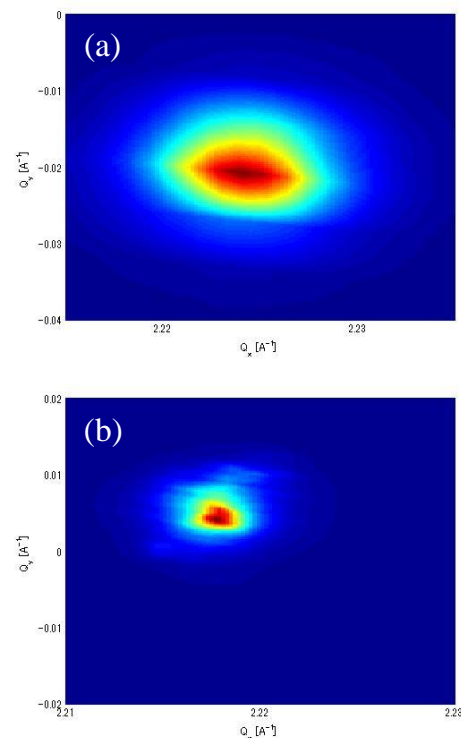


図4 ピラー状に加工した Si(001) 上 GaAs の 202 回折点付近の X 線回折パターン。(a) X 線ビームサイズ 0.5×0.5mm<sup>2</sup>。ピラーのサイズは、高さ 8 μm×底面 5×5 μm<sup>2</sup>。GaAs の成長量は膜換算で 2.74 μm に相当。(b) X 線ビームサイズ 1×1 mm<sup>2</sup>。ピラーのサイズは、高さ 8 μm×底面 2×2 μm<sup>2</sup>。GaAs の成長量は膜換算で 4 μm 相当。

ができることが示され[C. V. Falub et al., Science 335, 1330 (2012)], この手法が GaAs にも有効であることが報告された。ピラー加工された基板上に成長させた GaAs 中の転位の挙動を調べるため、マイクロ X 線回折によるその場測定をおこなった。

図 4(a)に示すように、mm サイズの X 線を使った場合は、非常に多数の欠陥の平均密度に対応する広がりをもった回折ピークが得られる。これに対し、 $1\mu\text{m}$  サイズの X 線による測定では、回折プロファイル中に微細構造が見られ、照射領域内の少数の結晶欠陥の構造を反映した結果となっている。基板内の場所ごとの構造の違いを評価できることが示された。

#### 4. 4 薄膜中の転位の局所的観測

GaAs 上に成長させた InGaAs 膜は、ある臨界膜厚で欠陥を発生させることにより格子緩和をおこす。欠陥に由来する不均一構造の評価のために、マイクロ X 線回折をおこなった。

厚さ 93nm の  $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{As}$  膜を GaAs(001) 上に成長させて試料とした。図 5 に示すように、 $1\mu\text{m}$  サイズの X 線による回折測定では、回折プロファイル中に微細構造が見られた。これは、照射領域内の少数の結晶欠陥の構造を反映したものである。微細構造は、X 線の照射位置に応じて、顕著な違いを示している。このように、マイクロ X 線回折により、基板内の場所による欠陥の構造の違いを評価することが可能である。

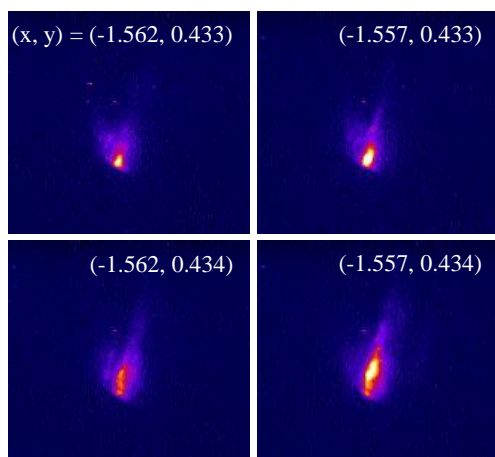


図 5 InGaAs/GaAs(001)の 202 回折点付近の X 線回折パターン。試料上で X 線の当たる位置を変えると、格子欠陥の分布を反映して、回折プロファイルが変化する。(x,y)の単位は mm。

#### 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 6 件)

1. M. Takahasi, Quantitative monitoring of InAs quantum dot growth using X-ray diffraction, J. Cryst. Growth, in press, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.11.012
2. M. Takahasi, Y. Nakata, H. Suzuki, K. Ikeda, M. Koza, W. Hu and Y. Ohshita, In situ three-dimensional X-ray reciprocal-space mapping of GaAs epitaxial films on Si(001), J. Cryst. Growth 378 (2013) 34, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.119
3. W. Hu, M. Takahasi, M. Koza and Y. Nakata, X-ray micro-beam focusing system for in situ investigation of single nanowire during MBE growth, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 425, 20210 (2013), DOI: 10.1088/1742-6596/425/20/20210
4. W. Hu, H. Suzuki, T. Sasaki, M. Koza and M. Takahasi, High-speed three-dimensional reciprocal-space mapping during molecular beam epitaxy growth of InGaAs, J. Appl. Cryst., Vol. 45, 1046-1053 (2012), DOI: 10.1107/S0021889812036175
5. P. Krogstrup, M. H. Madsen, W. Hu, M. Koza, Y. Nakata, J. Nygard, M. Takahasi and R. Feidenhans' l, In-situ x-ray characterization of wurtzite formation in GaAs nanowire, Appl. Phys. Lett., Vol. 100, 093103 (2012), DOI: 10.1063/1.3688489
6. M. Takahasi and S. Fujikawa, Structural Changes Caused by Quenching of InAs/GaAs(001) Quantum Dots, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, 04DH06 (2011)、査読有、DOI: 10.1143/JJAP.50.04DH06

[学会発表] (計 21 件)

1. 佐々木拓生、出来亮太、仲田侑加、高橋正光、Au 触媒 InGaAs ナノワイヤのその場 XRD/SAXS 測定、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院大学
2. 仲田侑加、佐々木拓生、出来亮太、高橋正光、Si(111)上の InAs エピタキシャル成長における界面構造の評価、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院大学
3. M. Takahasi, In Situ X-Ray Diffraction Studies on III-V Semiconductor

- Nanowires, 4th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Lake Arrowhead, USA, Sep. 29-Oct. 4, 2013
4. M. Takahasi, M. Kozu and W. Hu, Ordered layers in AuGa droplets in contact with GaAs(111)B substrate, MRS-JSAP Joint Symposia, Kyotanabe, Japan, Sep. 16-20, 2013
  5. M. Takahasi, In-situ monitoring of molecular-beam epitaxial growth of zero-, one-, and two-dimensional structures using synchrotron X-ray diffraction, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17, Warsaw, Poland, Aug. 11-16, 2013
  6. M. Takahasi, M. Kozu, W. Hu and Y. Nakata, X-ray diffraction from polytypes in Au-assisted GaAs nanowires, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, 2013年05月21日, Kobe, Japan
  7. 高橋正光, 神津美和, Hu Wen, 仲田侑加, Au 触媒 GaAs ナノワイヤにおける構造多形の成長速度依存性、第 60 回応用物理学学会春季学術講演会、2013年03月29日、神奈川工科大学
  8. 神津美和, Hu Wen, 仲田侑加, 高橋正光, GaAs ナノワイヤ成長中断時の結晶構造変化、第 60 回応用物理学学会春季学術講演会、2013年03月29日、神奈川工科大学
  9. M. Takahasi, Y. Nakata, H. Suzuki, K. Ikeda, W. Hu, M. Kozu and Y. Ohshita, In Situ X-ray Diffraction Study of GaAs Growth on Si, 40th Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces, 2013年01月21日, Waikoloa, USA
  10. 仲田侑加, 鈴木秀俊, 池田和磨, Hu Wen, 神津美和, 高橋正光, 大下祥雄, Si(001)上の GaAs 成長のその場 X 線回折, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012年09月14日, 松山大学
  11. M. Takahasi, Y. Nakata, H. Suzuki, K. Ikeda, M. Kozu, W. Hu and Y. Ohshita, Three-dimensional X-ray reciprocal-space mapping of GaAs epitaxial films on Si(001), The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012年09月27日, Nara, Japan
  12. W. Hu, M. Takahasi, M. Kozu and Y. Nakata, Characterization of self-assisted InAs nanowire on Si substrate during MBE growth using in-situ X-ray diffraction, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012年09月25日, Nara, Japan
  13. M. Kozu, W. Hu, Y. Nakata and M. Takahasi, In-situ X-ray diffraction during Au-assisted growth of GaAs nanowires, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012年09月24日, Nara, Japan
  14. W. Hu, M. Takahasi, M. Kozu and Y. Nakata, X-ray micro-beam focusing system for in situ investigation of single nanowire during MBE growth, 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, 2012年07月11日, Lyon, France
  15. 高橋正光, 放射光を用いたナノひずみのその場測定と制御 (招待講演)、2012年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、早稲田大学
  16. 神津美和, Hu Wen, 高橋正光, GaAs ナノワイヤの結晶構造変化のその場 X 線回折測定、2012年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012年3月16日、早稲田大学
  17. W. Hu, H. Suzuki, T. Sasaki, M. Kozu, M. Takahasi, High-speed three-dimensional reciprocal-space mapping during MBE growth of InGaAs, International conference on Solid State Devices and Materials 2011, 2011年9月29日、名古屋
  18. 高橋正光, Hu Wen, 神津美和, 佐々木拓生, 大下祥男, 鈴木秀俊, Crystal growth dynamics studied using in situ X-ray diffraction: Zero-, one- and two-dimensional structures, 3rd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, 2011年9月14日、Traunkirchen, Austria
  19. 神津美和, Hu Wen, 高橋正光, 放射光 X 線回折による GaAs ナノワイヤ成長のその場観察、2011年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011年8月31日、山形大学
  20. Hu Wen, 高橋正光, 神津美和, 鈴木秀俊, 佐々木拓生, High time-resolution three-dimensional reciprocal-space mapping during MBE growth of InGaAs, 2011年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011年8月31日、山形大学
  21. M. Takahasi, Structure changes caused by quenching of InAs/GaAs(001) quantum dots, International Conference on solid State Devices and Materials, 2010年9月24日, 東京

[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 (TAKAHASI, Masamitsu)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研  
究センター・研究主幹  
研究者番号: 00354986

### (2) 連携研究者

胡 雯 (Hu, Wen)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研  
究センター・博士研究員

神津 美和 (KOZU, Miwa)  
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科・大  
学院生

佐々木 拓生 (SASAKI, Takuo)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研  
究センター・任期付研究員

仲田 侑加 (NAKATA, Yuka)  
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科・大  
学院生